

Frank Benner

Herstellung, Charakterisierung und Modellierung dünner
aluminium(III)-oxidbasierter Passivierungsschichten für
Anwendungen in der Photovoltaik

Beiträge aus der Elektrotechnik

Frank Benner

**Herstellung, Charakterisierung und Modellierung dünner
aluminium(III)-oxidbasierter Passivierungsschichten für
Anwendungen in der Photovoltaik**

 VOGT

Dresden 2016

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available on the Internet at <http://dnb.dnb.de>.

Die vorliegende Arbeit wurde unter dem Titel „Herstellung, Charakterisierung und Modellierung dünner aluminium(III)-oxidbasierter Passivierungsschichten für Anwendungen in der Photovoltaik“ am 24. März als Dissertation an der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität Dresden verteidigt.

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. M. Schröter (Technische Universität Dresden)

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. T. Mikolajick (Technische Universität Dresden)

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. R. Scheer (Martin–Luther–Universität
Halle–Wittenberg)

3. Gutachter: Dr. rer. nat. K. Dornich (Freiberg Instruments GmbH)

Tag der Einreichung: 29. September 2014

Tag der Verteidigung: 24. März 2015

© Jörg Vogt Verlag 2016

Alle Rechte vorbehalten. All rights reserved.

ISBN 978-3-95947-000-1

Jörg Vogt Verlag
Niederwaldstr. 36
01277 Dresden
Germany

Phone: +49-(0)351-31403921

Telefax: +49-(0)351-31403918

e-mail: info@vogtverlag.de

Internet : www.vogtverlag.de

*„Ich habe gelernt, dass der Weg des
Fortschritts weder kurz noch
unbeschwerlich ist.“*

MARIE SKŁODOWSKA CURIE
(1867–1934)

Abstract

High-efficiency solar cells rely on excellent passivation of the surface to ensure minimal recombination losses. In the last decade, Al_2O_3 became the material of choice for p -type Si in the photovoltaic industry. A remarkable surface passivation with effective minority carrier lifetimes close to the AUGER-limit was demonstrated with different deposition techniques. The excellent passivation effect of Al_2O_3 is attributed to two effects: Firstly, recombination centers at the Si– SiO_2 interface get chemically passivated when hydrogen, for instance from the Al_2O_3 layer, saturates dangling bonds. Secondly, Al_2O_3 presents an outstanding level of field effect passivation due to its high concentration of intrinsic negative charges close to the SiO_2 interface. The generated electrical field effectively repels electrons from surface recombination centers. Negative charges in Al_2O_3 are generally termed fixed charges. However, Al_2O_3 incorporates a high density of trap sites, too, that can be occupied by electrons. It was shown that the negative charge density in Al_2O_3 passivation layers depends on the electrical field and on the illumination intensity.

The goal of this work is to systematically investigate dielectric passivation layer stacks for application on Si solar cells. The SiO_2 interface quality and thickness plays a major role in this context, enabling or inhibiting carrier tunneling. Since the electron transport is a function of the oxide thickness, the balance between charge trapping and retention is achieved with approximately 2 nm of SiO_2 . Additionally, four relevant Al_2O_3 deposition techniques are compared: atomic layer deposition, sputtering, spray pyrolysis and spin-on coating, whereas the former is predominant. Using its flexibility, laminates comprising of Al_2O_3 and TiO_2 , HfO_2 or SiO_2 with subnanometer layers are compared. Although the latter do not show decreased surface recombination, nanolaminates with TiO_2 and HfO_2 contribute to the passivation. Their physical properties are described with a dynamic growth model that considers initial and steady-state growth rates for the involved metal oxides. Thin films with 0.2 % TiO_2 or 7 % HfO_2 are superior to conventional Al_2O_3 layers. In both cases, the modification of the field effect prevails the chemical effect, that is, however, virtually unchanged on a very high level with a density of interface traps of $5 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ and below. The density of charges in both systems is changed via modifying either the polarity of intrinsic fixed charges or the ability of trapping charges within the layers. The observations of electron tunneling are explained by means of a mathematical model, describing a charging front, which moves through the dielectric layer.

Kurzzusammenfassung

Hocheffiziente Solarzellen beruhen auf der exzellenten Oberflächenpassivierung, die minimale Rekombinationsverluste gewährleistet. Innerhalb des letzten Jahrzehnts wurde Al_2O_3 in der Photovoltaikindustrie zum bevorzugten Material für p -leitendes Si. Unterschiedliche Abscheidetechnologien erreichten Passivierungen mit effektiven Minoritätsladungsträgerlebensdauern nahe der AUGER-Grenze. Die ausgezeichnete Passivierungswirkung von Al_2O_3 wird zwei Effekten zugeschrieben: Einerseits werden Si-SiO₂-grenzflächennahe Rekombinationszentren passiviert, wenn Wasserstoff, beispielsweise aus der Al_2O_3 -Schicht, offene Bindungen absättigt. Bedingt durch die hohe Konzentration intrinsischer negativer Ladungen an der SiO₂-Grenzfläche weist Al_2O_3 andererseits einen charakteristischen Feldeffekt auf. Das resultierende elektrische Feld hält Elektronen von Oberflächenrekombinationszentren fern. Negative Ladungen im Al_2O_3 werden generell als fest bezeichnet. Allerdings hat Al_2O_3 zusätzlich eine hohe Dichte an Haftstellen, die von Elektronen besetzt werden können. Die Dichte negativer Ladungen im Al_2O_3 -Passivierungsschichten hängt vom elektrischen Feld und der Bestrahlungsintensität ab.

Ziel dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung dielektrischer Passivierungsschichtstapel für die Anwendung auf Si-Solarzellen. Der Qualität und Dicke der SiO₂-Grenzschicht kommt in diesem Kontext eine besondere Rolle zu, da sie Ladungsträgertunneln ermöglicht. Der Elektronentransport ist eine Funktion der Oxiddicke und das Optimum zwischen Ladungseinfang und -haltung liegt bei etwa 2 nm SiO₂. Vier relevante Al_2O_3 -Abscheidetechnologien werden untersucht: Atomlagenabscheidung, Kathodenzerstäubung, Sprühpyrolyse und Rotationsbeschichtung, wobei die erstgenannte dominiert. Es werden Nanolamine verglichen, die aus Al_2O_3 und TiO₂, HfO₂ oder SiO₂ mit subnanometerdicken Zwischenschichten bestehen. Während letztgenannte die Oberflächenrekombination nicht vermindern, beeinflussen TiO₂- und HfO₂-Nanolamine die Passivierungswirkung. Ein dynamisches Wachstumsmodell, das initiale und stationäre Wachstumsraten der beteiligten Metalloxide berücksichtigt, beschreibt die physikalischen Parameter. Schichtsysteme mit 0,2 % TiO₂ oder 7 % HfO₂ sind konventionellen Al_2O_3 -Schichten überlegen. In beiden Fällen überwiegt die veränderte Feldeffekt- der chemischen Passivierung, die mit einer Grenzflächenzustandsdichte von maximal $5 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ unverändert auf hohem Niveau verbleibt. Die Ladungsdichte beider Schichtsysteme wird entweder über die Änderung ihrer Polarität der festen Ladungen oder der Fähigkeit zum Ladungseinfang bestimmt. Das Tunneln von Elektronen wird durch ein mathematisches Modell erklärt, das eine bewegliche Ladungsfront innerhalb der Oxidschicht beschreibt.

Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	IV
Kurzzusammenfassung.....	V
Formelzeichen- und Symbolverzeichnis.....	XI
Abkürzungsverzeichnis.....	XIII
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation.....	2
1.2 Zielsetzung.....	2
1.3 Vorgehen.....	3
1.4 Aufbau der Arbeit.....	3
2 Theoretische Grundlagen.....	5
2.1 Grundlagen zu Solarzellen.....	5
2.1.1 Historischer Abriss.....	5
2.1.2 Siliciumgrundmaterial für Solarzellen.....	6
2.1.3 Aufbau von Siliciumsolarzellen.....	7
2.2 Passivierung von Solarzellen.....	8
2.2.1 Rekombination und Ladungsträgerlebensdauer.....	9
2.2.2 Oberflächenpassivierungskonzepte.....	15
2.3 Materialeigenschaften.....	17
2.3.1 Siliciumdioxid.....	17
2.3.2 Aluminium(III)-oxid.....	18
2.3.3 Titan(IV)-oxid.....	22
2.3.4 Hafnium(IV)-oxid.....	23
2.3.5 Übersicht wichtiger Materialparameter.....	23
3 Experimentelle Durchführung und Probenherstellung.....	25
3.1 Probenvorbehandlung.....	25
3.1.1 Reinigung.....	25
3.1.2 Nasschemische Oxidation.....	27
3.1.3 Thermische Oxidation.....	28
3.2 Technologien zum Wachstum dünner Schichten.....	31
3.2.1 Atomlagenabscheidung.....	31
3.2.2 Kathodenzerstäubung.....	35
3.2.3 Chemische Lösungsmittelabscheidungen.....	36

3.3	Thermische Behandlung nach der Abscheidung.....	38
3.3.1	Stickstofftemperung.....	38
3.3.2	Formiergastemperung.....	39
3.4	Abscheidung der Kontaktelektroden.....	40
4	Probencharakterisierung.....	43
4.1	Physikalische Analysemethoden.....	43
4.1.1	Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer.....	43
4.1.2	Bestimmung der Ladungen im Oxidstapel.....	46
4.1.3	Transmissionselektronenmikroskop.....	54
4.2	Optische Analysemethoden.....	55
4.2.1	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie.....	55
4.2.2	Spektroskopische Ellipsometrie.....	55
4.2.3	Rauheitsmessung.....	56
4.3	Analysemethoden mit Röntgenstrahlen.....	56
4.3.1	Röntgenbeugung.....	56
4.3.2	Röntgenreflektometrie.....	57
4.4	Analysemethoden mit Ionenstrahlen.....	57
4.4.1	Rutherford-Rückstreu-spektrometrie.....	57
4.4.2	Elastische Rückstredetektionsanalyse.....	58
4.4.3	Sekundärionenmassenspektroskopie.....	58
4.5	Chemische Analysemethoden.....	58
4.5.1	Gasphasenzersetzung.....	59
4.5.2	Atomabsorptionsspektrometrie.....	59
5	Präsentation und Diskussion der Ergebnisse.....	61
5.1	Übersicht aller untersuchten Proben.....	61
5.2	Betrachtung von Aluminium(III)-oxidpassivierungsschichten.....	62
5.2.1	Wirkung der Passivierungsschichten.....	62
5.2.2	Variation der ALD-Abscheideparameter.....	66
5.2.3	Mechanische Belastungen.....	76
5.2.4	Auflistung der wichtigsten Abscheideparameter.....	79
5.2.5	Thermische Nachbehandlung.....	80
5.3	Beeinflussung der Silicium–Siliciumdioxidgrenzfläche.....	81
5.3.1	Grenzflächenbildung durch nasschemische Verfahren.....	82
5.3.2	Grenzflächenbildung durch thermische Oxidation.....	83
5.3.3	Ladungseinfang durch die Siliciumdioxidgrenzschicht.....	89

5.4	Dotierung der Aluminium(III)-oxidpassivierungsschichten.....	94
5.4.1	Beschreibung des Mischschichtwachstums.....	94
5.4.2	Aluminium(III)-oxidmischschichten mit Titan.....	97
5.4.3	Aluminium(III)-oxidmischschichten mit Hafnium.....	110
5.5	Vergleich zwischen Cz- und FZ-Si-Wafern.....	115
5.5.1	Undotierte Aluminium(III)-oxidschichten.....	115
5.5.2	Aluminium(III)-oxidmischschichten mit Titan.....	116
5.5.3	Aluminium(III)-oxidmischschichten mit Silicium.....	117
5.5.4	Fazit des Grundmaterialvergleichs.....	118
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	119
A	Anhang.....	123
A.1	Atomlagenabscheidung am Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik.....	123
A.2	Aluminium(III)-oxidmischschichten mit Titan.....	124
A.3	Aluminium(III)-oxidmischschichten mit Hafnium.....	126
A.4	Grenzflächenbildung durch Atomlagenabscheidung.....	128
A.5	Analytische Lösung zur Wachstumsratenbestimmung.....	129
A.6	Skriptquellcode in Visual Basic for Applications zur Wachstumsratenbestimmung....	132
	Literaturverzeichnis.....	133
	Abbildungsverzeichnis.....	153
	Tabellenverzeichnis.....	159
B	Publikationsliste.....	161
B.1	Zeitschriften.....	161
B.2	Konferenzbände.....	161
B.3	eingeladene Vorträge.....	162
B.4	Konferenzvorträge.....	162
B.5	weitere Veröffentlichungen.....	165
C	Danksagung.....	167
D	Curriculum Vitæ.....	169

Formelzeichen- und Symbolverzeichnis

α	Absorptionsgrad	f	Frequenz
δ	Haftstellendichte	g	Zustandsdichte
ϵ	Einfang- und Emissionsrate	\hbar	reduziertes PLANCKSches Wirkungsquantum
ε	Permittivität	i	laufende Variable
θ	Winkel	k_B	BOLTZMANN-Konstante
λ	Wellenlänge	l	Länge
μ	Beweglichkeit	m	Masse
ν	Geschwindigkeit	n	Elektronenkonzentration
	<i>hiervon abweichend:</i>	p	Löcherkonzentration
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	q	Ladung
ρ	Massendichte	r	zyklennormierte Wachstumsrate (Abk. GPC)
ϱ	spezifischer Widerstand	t	Zeit
σ	Wirkungsquerschnitt	x	Tiefe
ζ	Leitfähigkeit	B	Rekombinationskoeffizient
τ	Ladungsträgerlebensdauer (Abk. LTLD)	C	Kapazität
φ	Austrittspotential	D	Diffusionskonstante
χ	Elektronenaffinitätspotential		<i>hiervon abweichend:</i>
ψ	Austrittspotentialdifferenz	D_{it}	energienormierte Grenzflächenzustandsdichte
Δ	Phasenunterschied	E	Energie
E	elektrisches Feld	G	Generationsrate
Φ	elektrisches Potential	I	Intensität
Ψ	Amplitudenverhältnis	N	Dotierstoffkonzentration
c	Stoffmengenkonzentration	P	Wahrscheinlichkeit
d	Dicke		

Formelzeichen- und Symbolverzeichnis

Q	flächennormierte Ladungsdichte	T	Temperatur
R	Rekombinationsrate	U	elektrische Spannung
S	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (Abk. ORG)	V	Volumen

Abkürzungsverzeichnis

3DMAS	Tris[dimethylamino]silan ($\text{SiH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$)	FIB	focused ion beam (<i>engl.</i> Ionenfeinstrahl)
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie	FKM	Fluorkautschuk
ALD	atomic layer deposition (<i>engl.</i> Atomlagenabscheidung)	FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
BSF	back surface field (<i>engl.</i> Rückseitenfeld)	FZ	Floatzone process (<i>engl.</i> Zonenschmelzverfahren)
c	crystalline (<i>engl.</i> kristallin; speziell zur Kenntlichmachung des spezifischen Siliciumgrundmaterials)	GI	grazing incidence (<i>engl.</i> streifen-der Einfall)
CMOS	complementary metal oxide semiconductor (<i>engl.</i> komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter)	GPC	growth rate per cycle (<i>engl.</i> zyklennormierte Wachstumsrate, <i>r</i>)
CMP	chemical-mechanical polishing (<i>engl.</i> chemisch-mechanisches Polieren)	hf	Hochfrequenz
CSD	chemical solution deposition (<i>engl.</i> chemische Lösungsabscheidung)	HI	Hochinjektion
CVD	chemical vapor deposition (<i>engl.</i> chemische Gasphasenabscheidung)	HL	Halbleiter
Cz	Czochralski process (Tiegelziehverfahren nach J. Czochralski)	HRTEM	high resolution transmission electron microscopy (<i>engl.</i> hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie)
DI	deionisiert	HV	Hochvakuum (10^{-3} – 10^{-7} mbar)
ERDA	elastic recoil detection analysis (<i>engl.</i> elastische Rückstredetektionsanalyse)	IHM	Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik
FG	Formiergas (90 % N_2 : 10 % H_2)	LB	Leitungsband
		LID	lichtinduzierte Degradierung
		LTLD	Ladungsträgerlebensdauer (τ)
		Me	Metall
		MBE	molecular beam epitaxy (<i>engl.</i> Molekularstrahlepitaxie)

MDP	microwave detected photoconductivity (<i>engl.</i> mikrowellendetektierte Photoleitfähigkeit)	QSSPC	quasi steady-state photoconductivity (<i>engl.</i> quasistationäre Photoleitfähigkeit)
MOS	Metal–oxide–semiconductor (<i>engl.</i> Metall–Oxid–Halbleiter)	RBS	Rutherford backscattering spectrometry (<i>engl.</i> Rutherford-Rückstreuungsspektrometrie)
nf	Niederfrequenz		
NI	Niederinjektion	RT	Raumtemperatur ($T = 20\text{ °C} \approx 293\text{ K}$)
ORG	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (S)	RTP	rapid thermal processing (<i>engl.</i> schnelle thermische Prozessierung)
PCD	photoconductance decay (<i>engl.</i> Photoleitfähigkeitsabfall)	SE	spektroskopische Ellipsometrie
PDA	post-deposition anneal (<i>engl.</i> Temperung nach der Abscheidung)	sg	solar grade (<i>engl.</i> Güteklasse für Solarsilicium)
PE	plasma-enhanced (<i>engl.</i> plasmaunterstützt)	SHG	second harmonic generation (<i>engl.</i> Frequenzverdopplung)
PEEK	Polyetheretherketon ($[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4]_n$)	SONOS	Silicium–(Silicium-)Oxid–(Silicium-)Nitrid–(Silicium-)Oxid–Silicium
PERC	passivated emitter and rear cell (<i>engl.</i> Zelle mit passiviertem Emitter und passivierter Rückseite)	SRH	Shockley–Read–Hall (nach W.B. SHOCKLEY, W.T. READ und S.R. HALL)
PP	Polypropylen ($[\text{C}_3\text{H}_6]_n$)	STEM	scanning transmission electron microscopy (<i>engl.</i> Rastertransmissionselektronenmikroskop)
PPD	post-program–discharge (<i>engl.</i> Entladung nach vorangegangener Aufladung)	TANOS	Titannitrid–Aluminiumoxid–(Silicium-)Nitrid–(Silicium-)Oxid–Silicium
PTFE	Polytetrafluorethylen ($[\text{C}_2\text{F}_4]_n$)	TEM	transmission electron microscopy (<i>engl.</i> Transmissionselektronenmikroskopie)
PVD	physical vapor deposition (<i>engl.</i> physikalische Gasphasenabscheidung)		
QCM	quartz crystal microbalance (<i>engl.</i> Quarzkristallmikrowaage)		

TEMAH	Tetrakis[ethylmethylamino]-hafnium ($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)]_4$)	UHV	Ultrahochvakuum (10^{-7} – 10^{-12} mbar)
TMA	Trimethylaluminium ($\text{Al}[\text{C}_2\text{H}_5]_3$)	VB	Valenzband
TTIP	Titantetraisopropoxid ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)]_4$)	VPD	vapor phase decomposition (<i>engl.</i> Gasphasenzersetzung)
ToF-SIMS	time-of-flight secondary ion mass spectrometry (<i>engl.</i> Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie)	XRD	X-ray diffraction (<i>engl.</i> Röntgenbeugung)
TSCIS	trap spectroscopy by charge injection and sensing (<i>engl.</i> Störstellen-spektroskopie durch Ladungs-injektion und -messung)	XRR	X-ray reflectometry (<i>engl.</i> Röntgenreflektometrie)

1 Einleitung

Alle Nationen befinden sich stetig in einem Spannungsfeld zwischen ökonomischen und ökologischen Ansprüchen zur Sicherung der Energieversorgung. Im Zuge voranschreitender Industrialisierung, die insbesondere den Entwicklungs- und Schwellenländern hilft sich zu entwickeln, wird Energie zu einem knappen Wirtschaftsgut. Hierzu steht ihre Verteilung im Fokus der öffentlichen Meinungsbildung. Dabei sind die bisher angewandten Strategien zur Lösung der Energiefrage vielfältig: Zum Einen kommen fossile Energieträger zum Einsatz. Auf dem Gebiet der Bundesrepublik Deutschland existieren Kohlevorkommen, die größtenteils im Tagebau ausgebeutet werden. Zum Anderen wurde die Kernkraft über einige Jahrzehnte als saubere Alternative zur Kohleverbrennung angesehen. Als Folge des Waldsterbens der achtziger und neunziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts, aufgrund der starken Emission giftiger und klimaschädlicher Abgase, und der ungeklärten Lager-situation für radioaktiv strahlenden Sondermüll wird diskutiert, ob Kohle- und Kernkraftwerke eine nachhaltige Lösung der Versorgungsfrage darstellen. Andere Energieträger wie Erdöl und Erdgas bergen ebenfalls Gefahrenpotential. Die oftmals in politisch instabilen Ländern geförderten Stoffe sind und waren in den vergangenen Jahrzehnten Anlass diverser Konfliktsituationen. Andere Förderkonzepte, zum Beispiel auf Bohrinseln oder das heftig umstrittene Fracking, gelten zum jetzigen Zeitpunkt nicht als belastbare Lösungen.

Alternative Energieträger bieten oftmals die Möglichkeit unabhängig und dezentral zu wirken. Sie werden im allgemeinen Sprachgebrauch als »*erneuerbare Energien*« bezeichnet, da sie in den üblicherweise betrachteten Zeiträumen unbegrenzt verfügbar sind. Unter ihnen werden Wind- und Wasserkraft, nachwachsende Rohstoffe, Erdwärme und die Strahlungsenergie der Sonne zusammengefasst. Bei dem Letztgenannten ist neben der Solarthermie, bei der Wärme gewonnen wird, Photovoltaik die Methode, die ihr Potential aus der direkten Umwandlung der Energie des Sonnenlichts in elektrische Energie bezieht. Solarzellen auf Siliciumbasis nehmen bei terrestrischen Anwendungen als kommerziell verbreitetstes Konzept eine herausragende Stellung ein. Nach ihrer Produktion arbeiten sie emissionsfrei, weder Rußpartikel noch Treibhausgase fallen während ihres Betriebes an. Zum jetzigen Zeitpunkt liegt der Erzeugungspreis mittels Solarenergie erzeugten Stroms in Deutschland über dem anderer Energien und belastet die Verbraucher. Demzufolge wird von der Forschung erwartet diesen Wettbewerbsnachteil auszugleichen, um Strom aus Photovoltaik preiswerter anzubieten. Diese Arbeit soll, durch das Aufzeigen neuer Möglichkeiten zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit von Solarzellen, einen Anreiz zur weiteren Etablierung dieser Technologie leisten.

1.1 Motivation

Die Entwicklung der Solarzellentechnologie hat seit ihrem Anfang eine rasante Entwicklung genommen. Der Umwandlungswirkungsgrad der derzeit besten, kommerziell verfügbaren Solarzelle auf Basis kristallinen Siliciums liegt bei 24,7 % [1].¹ Der als SHOCKLEY–QUEISSER–Grenze bezeichnete, theoretisch mögliche Wirkungsgrads von rund 31 % wird dennoch nach wie vor weit unterschritten [2]. Insbesondere das auf der Erde verfügbare Lichtspektrum der Sonne bestimmt diesen Wert. Verluste durch Ladungsträgerrekombination, durch Lichtreflexion an Grenz- und Oberflächen, sowie elektrische Verluste durch Übergangs- und Leitungswiderstände legen den realen Umwandlungswirkungsgrad einer Solarzelle fest. Diese Vorgänge beschäftigen sowohl die Hersteller als auch gewerbliche und private Nutzer von Solarmodulen gleichermaßen. Einerseits stehen ökonomische Überlegungen im Vordergrund: Durch Optimierung des Herstellungsprozesses bei gleichzeitig geringen Investitionskosten kann eine höhere Gewinnmarge erzielt werden. Andererseits erwarten die Betreiber der Solaranlagen einen hohen Ertrag der überbauten Fläche, insbesondere bei Dachkonstruktionen. Aus diesem Grund werden Solarzellen stetig weiterentwickelt und optimiert. Eine Möglichkeit zur Reduzierung der Materialkosten bei gleichzeitiger Effizienzsteigerung der Solarzellen ist die stetige Senkung der Waferdicke. Der Einfluss an der Zelloberfläche ablaufender Prozesse in Bezug auf das Zellvolumen nimmt somit immer weiter zu. Folglich ist die optimierte Passivierung der Siliciumoberfläche zur Minimierung der Ladungsträgerrekombination ein Ansatz zur Erhöhung des Umwandlungswirkungsgrades hocheffizienter Solarzellen.

1.2 Zielsetzung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung dielektrischer Passivierungsschichten für die Anwendung in Solarzellen mit passiviertem Emitter und passivierter Rückseite² und deren Eignung zur Maximierung ihrer Stromausbeute. Es werden Herstellungsverfahren dielektrischer Passivierungsschichten systematisch untersucht und vergleichend gegenübergestellt und dafür eine Teststruktur etabliert und zur Messung der Vergleichsgrößen herangezogen. Es handelt sich dabei einerseits um die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit, die nach der Messung der effektiven Ladungsträgerlebensdauer berechnet wird. Auf der anderen Seite steht die Auswertung elektrischer Charakteristika der Schichten und die Ableitung möglicher Wirkungsmechanismen im Fokus dieser Arbeit. Zum Ende können die geeignetsten Prozesse benannt und die grundlegenden Wirkmechanismen abgeleitet und verallgemeinert werden. Aus diesen Ergebnissen folgend wird eine Empfehlung für zukünftige Forschungsansätze ausgesprochen.

¹ Es handelt sich hierbei um eine sogenannte HIT-Zelle mit einem $p-i-n$ -Heteroübergang.

² *engl.* passivated emitter and rear cell (PERC)

1.3 Vorgehen

Vorbereitend auf die Etablierung eines Referenzprozesses zur Aluminium(III)-oxidabscheidung werden relevante Parameter variiert und, durch Gegenüberstellung verschiedener Abscheidungsverfahren, Alternativen zu etablierten Methoden geprüft. Zudem findet ein Vergleich der Grundmaterialien und der Vor- und Nachbehandlungstechniken, hier insbesondere die thermische und chemische Oxidation, sowie die Temperung, statt. Im Mittelpunkt steht die Analyse wirksamer Passivierungsmechanismen oxidischer Schichten und Schichtstapel. Deren Eigenschaften verändern sich systematisch durch gezieltes Einbringen weiterer Oxide, insbesondere solcher der vierwertigen Elemente Titan und Hafnium. Es besteht hierdurch die Möglichkeit Funktionsprinzipien einzelner Passivierungseffekte abzuleiten. Zur Beschreibung ablaufender Prozesse werden die wirkenden Mechanismen extrahiert und mittels mathematischer Modelle dargestellt. Aus diesen Ergebnissen wird abschließend eine Empfehlung zur Optimierung der Passivierungseigenschaften eines Materialsystems formuliert.

1.4 Aufbau der Arbeit

Im Folgenden sind die Inhalte der einzelnen Kapitel zusammengefasst. Das zweite Kapitel liefert einen Überblick der zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen. Ausgehend vom Solarzellenwirkungsprinzip werden Verlustmechanismen eingeführt und die Passivierungsmechanismen der Siliciumoberfläche erklärt. Es folgt eine Übersicht möglicher Passivierungsmaterialien und die Vorstellung verwendeter Oxide. Das dritte Kapitel geht auf die Probenherstellung ein, wobei insbesondere verschiedene Vor- und Nachbehandlungstechniken und die Herstellung der finalen Messstruktur eine Rolle spielen. Die Erläuterung physikalischer, elektrischer, optischer und chemischer Analysemethoden, sowie jener mit Röntgen- und Ionenstrahlen zur Probencharakterisierung befindet sich in Kapitel vier, womit alle zum Verständnis der im fünften Kapitel vorgestellten Ergebnisse benötigten Grundlagen dargestellt sind. Dort wird, ausgehend von einer Analyse verschiedener Dünnschichtabscheidemethoden, die Wirkung der Parametervariationen auf die Passivierungseigenschaften vorgestellt. Die Siliciumdioxidgrenzfläche und die Ausbildung der Aluminiumoxidpassivierungsschicht liegen im Fokus der Untersuchung. Am Ende dieses Kapitels steht die Betrachtung bisher neuartiger Passivierungsschichtstapel auf Basis der Oxide von Aluminium, Titan und Hafnium. Darauf aufbauend findet die Diskussion mathematischer Modelle statt, welche die experimentellen Ergebnisse abbilden und somit zum tieferen Verständnis der wirkenden Mechanismen bei der Oberflächenpassivierung beitragen. Im siebenten Kapitel wird ein Resümee gezogen und ein Ausblick für weiterführende Forschungsansätze gegeben.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden alle relevante Grundlagen erläutert, die für das Verständnis der vorgestellten Arbeit und deren Ergebnisse notwendig sind. Auf die vollumfängliche Abbildung der Theorie wird jedoch verzichtet. Umfassende Recherchen können mithilfe der Fach- und Lehrbücher wie M.A. GREEN [3]–[6], P. WÜRFEL [7], A. GÖTZBERGER [8], [9], X. WANG [10], C. KITTEL [11], D.K. SCHRODER [12] und S.M. SZE [13] erfolgen.

2.1 Grundlagen zu Solarzellen

2.1.1 Historischer Abriss

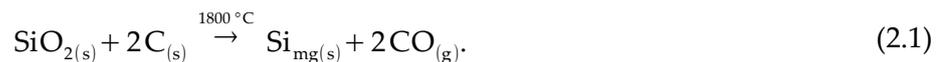
Unter dem Begriff »*photoelektrischer Effekt*« werden physikalische Phänomene zusammengefasst, bei denen ein Elektron im Valenzband aus dessen Bindung gelöst und unter Photonenabsorption in einen Zustand höherer Energie angehoben wird. 1839 beobachteten A.E. und A.C. BECQUEREL erstmals eine lichtabhängige Spannung zwischen zwei Elektroden [14]. Weiterführende Untersuchungen zum äußeren photoelektrischen Effekt unternahmten H.R. HERTZ 1887 [15] und W.L.F. HALLWACHS 1888 [16], [17]. Sie wiesen nach, dass die Bestrahlung von Metalloberflächen mit Licht die Herauslösung von Elektronen zur Folge hat. Eine quantenmechanische Deutung gelang A. EINSTEIN im Jahr 1905 [18] unter Zuhilfenahme der von M.K.E.L. PLANCK vorgeschlagenen Lichtquanten [19]. Für photovoltaische Anwendungen kommt der innere photoelektrische Effekt zum Tragen. Nach der Absorption von Licht ausreichend hoher Energie werden dabei negativ geladene Leitungselektronen und positiv geladene Defektelektronen³ erzeugt, die frei im Halbleiterkristall diffundieren können. Wird ein Elektronen–Loch-Paar vor dessen Rekombination (siehe Kapitel 2.2.1) beispielsweise an einer Bandverbiegung getrennt, können die Ladungsträger über einen externen Stromkreis abgeführt und zur Stromerzeugung genutzt werden. Typischerweise findet die Ladungsträgertrennung an einem *p–n*-Übergang statt, der in den 1940er Jahren von R.S. OHL vorgestellt wurde und zu Patenten für erste Solarzellen führte [20], [21]. Weiterführende Arbeiten wurden 1948 von J. BARDEEN und W.H. BRATTAIN [22] und 1949 von W.B. SHOCKLEY vorgelegt [23]. Die erste Solarzelle aus kristallinem Silicium (Si) mit einem Wirkungsgrad von 6 % stellten D.M. CHAPIN, C.S. FULLER und G.L. PEARSON im Jahr 1954 vor [24]. Das zugrundeliegende Konzept wird bis zum heutigen Tag untersucht und im Hinblick auf den Zellwirkungsgrad stetig verbessert.

³ Für »*Defektelektronen*« hat sich im allgemeinen Sprachgebrauch der Begriff »*Löcher*« durchgesetzt und wird im Folgenden verwendet.

2.1.2 Siliciumgrundmaterial für Solarzellen

Für die Umwandlung von Licht in elektrische Energie ist das Vorhandensein einer Bandlücke essentiell. In Metallen (Me), also Materialien mit überlappendem Valenz- (VB) und Leitungsband (LB), werden deutlich mehr Photonen absorbiert als in Halbleitern (HL). Allerdings thermalisiert die von angeregten Elektronen abgegebene Energie sehr schnell und steht somit zur Stromerzeugung nicht zur Verfügung. Die Bandlücke der Halbleiter verhindert hingegen eine schnelle Thermalisierung, da angeregte Elektronen bei ihrer Rückkehr ins VB aufgrund fehlender erlaubter Zustände die Energiedifferenz zwischen LB und VB komplett abgeben müssen. Die Zeit, in der sich die Elektronen im LB befinden reicht aus, um eine Ladungsträgertrennung zu vollziehen und sie dadurch nutzbar zu machen. Kleine Photonenenergien können hingegen im Halbleiter nicht zur Anregung eines Elektrons verwendet werden, d. h. dass er für große Wellenlängen transparent ist.

Es werden ebenfalls Solarzellen beispielsweise auf Basis der Verbindungshalbleiter Galliumarsenid (GaAs) und Indiumgalliumphosphid (InGaP) kommerziell angeboten und dennoch dominiert Si als Solarzellengrundmaterial weiterhin den Weltmarkt. Als zweithäufigstes Element der Erdkruste ist es in seiner oxidierten Form einfach und günstig verfügbar. Obwohl die genannten Alternativen höhere Wirkungsgrade erzielen, kann dies deren Kostennachteil gegenüber Si-basierten Solarzellen für terrestrische Anwendungen nicht ausgleichen. Bis Si-Scheiben⁴ zur Verfügung stehen, sind eine Vielzahl industriell angewandter Verfahren notwendig. Ausgehend vom Siliciumdioxid (SiO₂), welches mit Kohlenstoff (C) reagiert, entsteht metallurgisches Rohsilicium (Si_{mg})⁵ durch Reduktion nach der Reaktionsgleichung:



Dieses etwa 98 % reine Si-Material wird anschließend mit Chlorwasserstoff (HCl) zu Trichlorsilan (HSiCl₃) umgesetzt, mittels fraktionierter Destillation gereinigt und in der Umkehrreaktion als Solarsilicium (Si_{sg})⁶ abgeschieden:



Man nutzt Si_{sg} bereits in dieser Reinheit zur Solarzellenherstellung. Dazu wird es erneut aufgeschmolzen und Blöcke mit großen Kristalliten im Blockguss- oder BRIDGMAN-Verfahren hergestellt. Danach erfolgt das Bandsägen in kleine Blöcke, den sogenannten Bricks. Für Solarzellen aus monokristallinem Si-Material und zur Waferherstellung für mikroelektronische Anwendun-

4 »Si-Scheiben« werden im Deutschen ebenfalls mit dem engl. Begriff »Si-Wafer« bezeichnet und so im Folgenden genannt.

5 engl. metallurgical grade silicon (Rohsilicium)

6 engl. solar grade silicon (Solarzellensilicium)

gen (Si_{eg})⁷ wird Si zur Entfernung von Verunreinigungen weiteren Reinigungsschritten unterzogen. Im Tiegelzieh- oder CZOCHRALSKI-Verfahren (Cz) wird ein hochreiner Si-Impfkristall partiell in die Si-Schmelze getaucht und sich stetig drehend aus dieser gezogen. Ausgehend von diesem Impfkristall wächst entsprechend dessen Orientierung eine einkristalline Cz-Si-Säule. Dieses Material enthält nur noch geringe Verunreinigungskonzentrationen, da Fremdstoffe überwiegend in der Schmelze verbleiben [25]. Ist eine noch höhere Reinheit gewünscht, wird die Cz-Si-Säule nochmals lokal aufgeschmolzen. Bei dem als Zonenschmelzverfahren⁸ bezeichneten Prozess schiebt eine den Stab umgebende, ringförmige Induktionsheizung die Schmelz- und Kristallisationsfront der Länge nach durch die Säule. Verunreinigungen werden dabei in der Schmelze mitgeführt und das rekristallisierte Material wird als FZ-Si⁹ bezeichnet. In beiden Materialien, Cz-Si und FZ-Si, wird eine gerade Kante zur Kenntlichmachung der Kristallorientierung¹⁰ geschliffen.

Zur Einstellung der Leitfähigkeit (ζ) des Si werden gezielt Dotierstoffe in das Material eingebracht. Für p -leitendes Si verwendet man typischerweise Bor (B), für n -leitendes Si in den meisten Fällen Phosphor (P), wobei sich ein Störstellenniveau knapp unterhalb des LB (p -leitend) oder knapp oberhalb des VB (n -leitend) bildet. Die sich dadurch einstellenden Dotierstoffkonzentrationen werden als Akzeptoren- (N_A) und Donatordichte (N_D) bezeichnet. Im p -leitenden Si sind Elektronen und im n -leitenden Si sind Löcher Minoritätsladungsträger.

2.1.3 Aufbau von Siliciumsolarzellen

Eine typische Solarzelle besteht im einfachsten Fall aus einer dotierten Si-Basis und einem dazu invers dotierten Si-Emitter, zwischen denen sich ein p - n -Übergang ausbildet. Photogenerierte Ladungsträgerpaare werden dort getrennt und können im Anschluss über die Vorder- und Rückseitenanschlüsse an den externen Stromkreis abgeführt werden. Um Rekombinationen an der Zelloberfläche (siehe Kapitel 2.2.1) zu vermindern, wird diese passiviert. Auf die Zellrückseite wird dafür beispielsweise eine Aluminiumpaste aufgedruckt und gesintert, wobei sich ein hochdotierter p^+ -leitender Bereich ausbildet. Dieser verursacht eine Bandverbiegung und hält Elektronen von der Rückseite fern. Eine solche Passivierung nennt man Rückseitenfeld.¹¹ Auf der sonnenzugewandten Zellvorderseite muss die Passivierungsschicht eine zusätzliche Anforderung erfüllen. Sie soll für große Bereiche, der im Sonnenspektrum enthaltenen Wellenlängen,

7 *engl.* electronic grade silicon (Halbleitersilicium)

8 *engl.* float zone process

9 Eine deutsche Entsprechung für die Abkürzung »FZ-Si« für im »Zonenschmelzverfahren hergestelltes Si« wird nicht verwendet.

10 Die »Kante« wird im Deutschen ebenfalls üblicherweise mit dem aus dem Englischen stammenden Begriff »Flat« bezeichnet.

11 *engl.* back surface field (BSF)

transparent sein und zusätzlich Reflexionen minimieren. Diese, als Antireflexionsschicht¹² bezeichnete, Passivierungsschicht vergrößert durch ihren an das Si angepassten und sich graduell vergrößernden Brechungsindex den in die Solarzelle transmittierten Anteil des Sonnenlichts. Für diese Vorderseitenpassivierungsschicht wird vorrangig hydrogenisiertes Siliciumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$) verwendet.

Vorder- und Rückseitenpassivierungsschichten haben aus zweierlei Gründen Optimierungsbedarf. $\text{SiN}_x\text{:H}$ eignet sich insbesondere zur effektiven Passivierung von n -leitenden Schichten, jedoch gibt es Bestrebungen, die Zellbasis n - und den Emitter p -leitend zu gestalten. Als Vorderseitenpassivierungsschicht kann $\text{SiN}_x\text{:H}$ allein in diesem Fall nicht eingesetzt werden. Außerdem beruht die Rückseitenpassivierung hocheffizienter Solarzellen mit konventionellem p -leitendem Emitter zumeist auf dielektrischen Passivierungsschichten. Ein Beispiel für ein solches Zellschema ist die bereits erwähnte und in Abbildung 2-1 skizzierte PERC-Solarzelle. Auf der Zellrückseite wird anstatt gesinterten Aluminiums (Al) eine Oxidschicht verwendet und der vollflächig gedruckte Rückseitenkontakt zumeist mittels eines Lasers lokal an die Basis angeschlossen. Andere Zellkonzepte wie durchgeführte Kontakte, lokal diffundierte Emitter usw. besitzen ebenfalls ein großes Anwendungsfeld für dielektrische Passivierungsschichten.

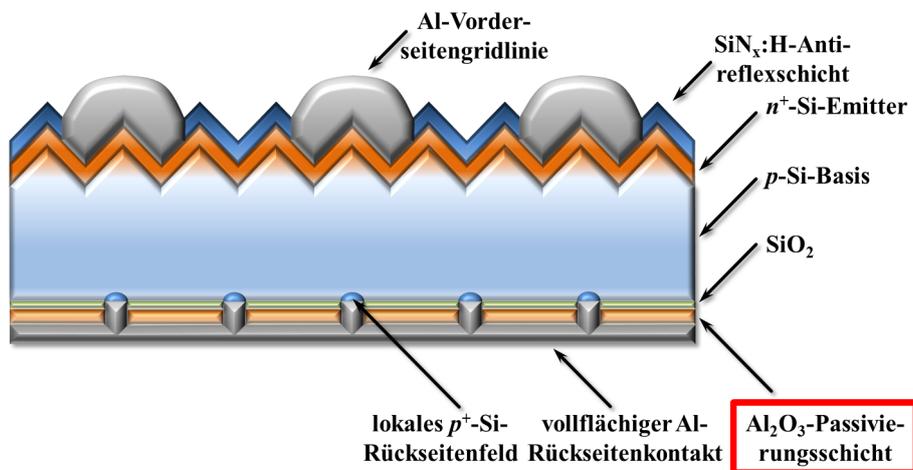


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau einer PERC-Solarzelle.

2.2 Passivierung von Solarzellen

Die Solarzelleneffizienz wird durch optische¹³ und elektrische Verlustmechanismen geschmälert. Letztere können ihrerseits nochmals in sogenannte OHMSche¹⁴ und in durch Ladungsträgerrekombination hervorgerufene Verluste eingeteilt werden. Die vorliegende Arbeit beschränkt

¹² engl. anti reflection coating

¹³ »Optische Verluste« werden durch Abschattungen hervorgerufen und minimieren die aktive Zellfläche.

¹⁴ »OHMSche Verluste« sind insbesondere Widerstandsverluste, die in der Zelle und den Kontakten und beim Übergang zwischen beiden auftreten.

sich auf die Beschreibung der dominierenden Rekombinationsmechanismen, die bei H. GÖBEL [26], sowie R.K. AHRENKIEL und M.S. LUNDSTROM [27] umfassend erläutert werden.

2.2.1 Rekombination und Ladungsträgerlebensdauer

Im idealen Halbleiter sind freie Ladungsträger als Elektronen (n_0) oder Löcher (p_0) vorhanden. Im thermodynamischen Gleichgewicht¹⁵ ist die intrinsische Ladungsträgerdichte (n_i):

$$n_i = n_0 = p_0 \text{ [28]}. \quad (2.3)$$

Sie ist abhängig von der Temperatur (T) und für Si bei 300 K geben A.B. SPROUL und M.A. GREEN einen Wert von $n_{i,\text{Si}}(T=300 \text{ K}) = 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ an [29]. Nach dem Massenwirkungsgesetz kann

$$n_i^2 = n_0 p_0 = g_{\text{LB}} g_{\text{VB}} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

geschrieben werden [30]. Die Variablen bezeichnen die Zustandsdichten im VB (g_{VB}) und im LB (g_{LB}), den Bandabstand zwischen VB und LB (E_g) und die BOLTZMANN-Konstante (k_B). Zusätzliche Ladungsträger können durch einen Injektionsstrom oder wie bereits beschrieben durch optische Anregung in den Halbleiter eingebracht werden. Als Folge des inneren lichtelektrischen Effekts [31] werden bei Bestrahlung des Wafers zusätzliche Elektronen–Loch–Paare, sogenannte Überschussladungsträger, generiert. Die Erzeugung der Überschusselektronen (Δn) und -löcher (Δp) erfolgt immer *paarweise*, sodass für die Überschussladungsträgerdichten¹⁶ zu einem diskreten Zeitpunkt gilt:

$$\Delta n = \Delta p. \quad (2.5)$$

Die Gesamtladungsträgerdichten ergeben sich als Elektronenkonzentration (n) zu:

$$n = n_0 + \Delta n \quad (2.6)$$

und als Löcherkonzentration (p) zu:

$$p = p_0 + \Delta p. \quad (2.7)$$

Aus den Gl. (2.3) und (2.5)–(2.7) folgt für ideale Halbleiter:

$$n = p. \quad (2.8)$$

Überschussladungsträger bewirken demzufolge einen Ungleichgewichtszustand im Halbleiter:

$$n^2 > n_i^2. \quad (2.9)$$

¹⁵ Im »thermodynamischen Gleichgewicht« entspricht die Ladungsträgergeneration der -rekombination.

¹⁶ Bei »photogenerierten freien Ladungsträgern« wird in diesem Zusammenhang zumeist von der »Injektionsdichte« gesprochen.

Zur Wiederherstellung des Gleichgewichtszustands rekombinieren die Überschussladungsträger und geben ihre Energie vollständig an andere Ladungsträger oder an das Kristallgitter ab. Somit stehen sie nicht mehr für die Stromerzeugung durch Abführung über einen externen Stromkreis zur Verfügung. Bei gleichmäßiger Elektronen–Loch–Paar-Generation liefert die Kontinuitätsgleichung für die zeitabhängige (t) Überschussladungsträgerdichte im Halbleitervolumen mit der Generations- (G) und Rekombinationsrate (R):

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = G - R \quad [13]. \quad (2.10)$$

Die Zeit die vergeht, bis ein Minoritäts- und ein Majoritätsladungsträger miteinander rekombinieren, wird als Ladungsträgerlebensdauer (LTL) bezeichnet. Sie ist stark von der Überschussladungsträgerdichte und der Dotierstoffdichte im Halbleiter abhängig. Die LTL (τ) wird allgemein als Verhältnis der Überschussladungsträgerdichte und der optischen Generationsrate im Gleichgewichtszustand mit $G \gg d\Delta n / dt$ als

$$\tau := \frac{\Delta n}{G} \quad (2.11)$$

definiert [32]. Jedem Rekombinationsprozess wird eine Rekombinationsrate zugeordnet, die unter Gleichgewichtsbedingungen identisch mit der Generationsrate ist [Vgl. Gl. (2.10)]:

$$R := \frac{\Delta n}{\tau}. \quad (2.12)$$

Nach R.N. HALL beträgt die Rekombinationswahrscheinlichkeit (P_R):

$$P_R = \frac{R}{n_i^2} \quad [33]. \quad (2.13)$$

Alle im Halbleitervolumen stattfindenden Rekombinationsprozesse bedingen eine akkumulierte Volumenladungsträgerlebensdauer der Minoritäten (τ_{vol}). Diese ist von den Rekombinationsmechanismen an der Probenoberfläche zu unterscheiden, welche die LTL an ihr (τ_{OF}) bestimmen. Unter Anwendungen der Gl. (2.5)–(2.12) ergibt sich die effektive LTL (τ_{eff}) zu:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{vol}}} + \frac{1}{\tau_{\text{OF}}} = \frac{G - d\Delta n / dt}{\Delta n} \quad [12]. \quad (2.14)$$

Weiterführende Studien zu einzelnen Rekombinationsprozessen wurden beispielsweise von S.W. GLUNZ [34] und J. SCHMIDT [35] veröffentlicht. Die Messung der effektiven LTL wird im Kapitel 4.1.1 erklärt. Im Folgenden werden die relevanten, jeweils voneinander unabhängig und gleichzeitig ablaufenden, Rekombinationsmechanismen kurz eingeführt.

Strahlende Rekombination

Der als *strahlende* – oder *direkte* – *Rekombination* bezeichnete intrinsische Prozess ist invers zur Ladungsträgergeneration bei Lichtabsorption. Elektronen aus dem LB rekombinieren spontan mit Löchern aus dem VB unter Abgabe ihrer Energie als Photonen (E_{phot}), wobei stets $E_{\text{phot}} \geq E_g$ gilt. Unter Gleichgewichtsbedingungen [Gl. (2.3) und (2.4)] muss die Rekombinationsrate der strahlenden Rekombination (R_{rad}) proportional zur Elektronen- und Löcherkonzentration und zur Rekombinationsrate [Gl. (2.12)] sein [28] und ergibt sich aus den Gl. (2.13) und (2.15) zu:

$$R_{\text{rad}} = \frac{np}{n_i^2} R = \frac{np}{n_i^2} P_R n_i^2. \quad (2.15)$$

Nach H. SCHLANGENOTTO *et al.* lassen sich die Gl. (2.8) und (2.15) mit der Rekombinationswahrscheinlichkeit als zugehörigen ladungsträgerdichteunabhängigen Rekombinationskoeffizienten [$P_R = B_{\text{rad}}$, Vgl. Gl. (2.13)] zu

$$R_{\text{rad}} = B_{\text{rad}} np \quad (2.16)$$

vereinfachen [36]. Dem strahlenden Rekombinationsprozess wird die Minoritätsladungsträgerlebensdauer τ_{rad} ¹⁷ zugeordnet und ergibt sich aus den Gl. (2.12) und (2.16), sowie den Gl. (2.3), sowie (2.5)–(2.8) als Randbedingungen wie folgt:

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{B_{\text{rad}} \cdot (n_0 + p_0 + \Delta n)} [28]. \quad (2.17)$$

Im Si ist der Ablauf dieses Prozesses durch die indirekte Bandlücke unwahrscheinlich, da ein zusätzliches Phonon zur Impulserhaltung benötigt wird. Berechnungen zufolge liegt B_{rad} für Si bei 300 K in der Größenordnung von $10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [36]. Durch strahlende Rekombination verursachte Verluste blieben daher in der vorliegenden Arbeit weitestgehend unbeachtet.

AUGER-Rekombination

In Arbeiten von L. MEITNER [37] und P.V. AUGER [38] wurde der als *AUGER-Rekombination* bezeichnete intrinsische Prozess zuerst beschrieben. Angeregte Elektronen rekombinieren mit Löchern aus dem VB und geben die freiwerdende Energie an andere Ladungsträger ab. Diese sekundär angeregten Teilchen verlieren ihre Energie wiederum unter Phononenabgabe ans Kristallgitter. Da an diesem Prozess drei Teilchen beteiligt sind, findet dieser Mechanismus zumeist nur im Ungleichgewichtszustand oder in hochdotierten Halbleitern ($N_{A/D} \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [39]) bei hoher

¹⁷ Der typischerweise in der Literatur verwendete Index »rad« steht für das engl. Adjektiv »radiative« und bezeichnet im Deutschen »strahlend«.

Ladungsträgerkonzentration im VB und LB statt, zudem muss die Impulserhaltung erfüllt sein. Die Rekombinationsrate der AUGER-Rekombination (R_{Aug}) lässt sich mit

$$R_{\text{Aug}} = B_{\text{Aug,eeh}} n^2 p + B_{\text{Aug,ehh}} n p^2 \quad (2.18)$$

beschreiben [40]. Die AUGER-Rekombinationskoeffizienten sind voneinander verschieden, je nachdem ob der Dreiteilchenprozess mit zwei Elektronen und einem Loch ($B_{\text{Aug,eeh}}$) oder einem Elektron und zwei Löchern ($B_{\text{Aug,ehh}}$) stattfindet. Zudem ist der AUGER-Rekombinationskoeffizient ambipolar und für p - ($B_{\text{Aug,p}}$) und n -leitende ($B_{\text{Aug,n}}$) Halbleiter unterschiedlich. Es gilt:

$$B_{\text{Aug}} = B_{\text{Aug,p}} + B_{\text{Aug,n}} \quad [40]. \quad (2.19)$$

R.K. AHRENKIEL gibt einen Wert von $B_{\text{Aug}} = 10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ an [39]. Die AUGER-Rekombinationskoeffizienten sind von der Ladungsträgerdichte und somit von den Diffusionskonstanten für Elektronen (D_n) und Löcher (D_p) abhängig. Diese wiederum sind eine Funktion der Temperatur und der Dotierstoffdichte. Im p -leitenden Si gilt bei 300 K und einer Akzeptordichte von $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$: $D_n \approx 26,9 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $D_p \approx 10,7 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.¹⁸ Für die unterschiedlichen Injektionsbedingungen ergeben sich idealisierte AUGER-Ladungsträgerlebensdauern ($\tau_{\text{Aug,NI}}$ und $\tau_{\text{Aug,HI}}$) für Nieder- (NI, $\Delta n \ll N_{\text{A/D}}$) und Hochinjektion (HI, $\Delta n \gg N_{\text{A/D}}$) mit:

$$\tau_{\text{Aug,NI}} = \frac{1}{B_{\text{Aug,p/n}} N_{\text{A/D}}^2} \quad (2.20)$$

und

$$\tau_{\text{Aug,HI}} = \frac{1}{B_{\text{Aug}} \Delta n^2} \quad [41]. \quad (2.21)$$

Störstellenrekombination

Störstellen sind beispielsweise durch Fremdatome, Versetzungen usw. hervorgerufene Kristalldefekte und bilden besetzbare Energieniveaus, sogenannte Störstellenniveaus, in der Bandlücke des Halbleiters. Elektronen aus dem LB werden von Störstellen in der Bandlücke eingefangen und rekombinieren anschließend mit Löchern aus dem VB. Ihre Energie geben sie dabei als Phononen ans Kristallgitter ab und erfüllen somit die Impulserhaltung, wobei $E_{\text{phon}} < E_g$ gilt. Dieser zweistufige Rekombinationsprozess wurde von W.B. SHOCKLEY und W.T. READ [42], sowie S.R. HALL [43] beschrieben und trägt daher den Namen *SHOCKLEY-READ-HALL-Rekombination* (SRH). Die Störstellenanzahl, ihre energetische Lage in der Bandlücke und ihre Wirkungsquerschnitte für Elektronen (σ_n) und Löcher (σ_p), die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit sind,

¹⁸ Für n -leitendes Si mit $N_D = 4,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gilt analog $D_p \approx 11,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $D_n \approx 32,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

mit der Ladungsträger eingefangen werden, haben Einfluss auf diesen Rekombinationsprozess. Er wird am stärksten, je größer die Wirkungsquerschnitte sind und je näher die Störstellenniveaus an der Bandlückenmitte liegen [44]. Mit der SRH-Statistik [45] wird die SRH-Rekombinationsrate (R_{SRH}) über folgende Gleichung beschrieben:

$$R_{\text{SRH}} = \frac{\sigma_n \sigma_p v_{\text{th}} \delta (pn - n_i^2)}{\sigma_n \left(n + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{k_B T}\right) \right) + \sigma_p \left(p + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{k_B T}\right) \right)} [13]. \quad (2.22)$$

Neben den Wirkungsquerschnitten werden die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger (v_{th}), die Haftstellendichte (δ) und das Störstellenniveau (E_t) verwendet. E_i bezeichnet die intrinsische FERMI-Energie (E_f) mit $E_i \approx E_g / 2$. In Si-Wafern mit einer Dotierstoffdichte von etwa 10^{17} cm^{-3} und besonders für Solarzellenmaterial aus Si_{sg} oder Cz-Si dominiert die SRH-Rekombination gegenüber anderen Rekombinationsmechanismen. Dieser Rekombinationsmechanismus kann beim Einsatz hochqualitativen FZ-Si aufgrund geringerer Störstellendichte fast vollständig unterdrückt werden. Unter Hochinjektionsbedingungen wird die SRH-Ladungsträgerlebensdauer (τ_{SRH}) vereinfacht dargestellt als:

$$\tau_{\text{SRH}} = \frac{\sigma_n + \sigma_p}{\sigma_n \sigma_p \delta v_{\text{th}}} [13]. \quad (2.23)$$

Oberflächenrekombination

Infolge des abrupten Abbruchs der Gitterperiodizität an der Halbleiteroberfläche gibt es dort eine besonders hohe Störstellendichte. Freie Bindungen werden überwiegend mit Fremdatomen abgesättigt oder bleiben als offene Bindungen¹⁹ bestehen. Beides erzeugt eine Vielzahl Energieniveaus in der Bandlücke, über die Ladungsträger aus dem VB und LB rekombinieren können. Somit stellt die *Oberflächenrekombination* eine Sonderform der Störstellenrekombination dar. Alle Rekombinationszentren befinden sich in diesem Fall in einem dünnen, den Halbleiter vollständig umschließenden aktiven Bereich, der durch die aktive Dicke (d_{aktiv}) beschrieben wird. Die Oberflächenzustände werden vereinfachend von einem Störstellenniveau bei E_t repräsentiert [46]. Die zugehörige, aus Gl. (2.22) extrahierte, Beschreibung der Oberflächenrekombinationsrate (R_{OF}) für die jeweiligen Minoritätsladungsträger lautet:

$$R_{\text{OF}} = \frac{2}{d_{\text{aktiv}}} \cdot \frac{\sigma_{p/n} \delta_{\text{OF}} v_{\text{th}} \Delta n_{\text{OF}}}{1 + \frac{2 n_i}{N_{\text{A/D}}} \cosh \frac{E_t - E_i}{k_B T}} [27]. \quad (2.24)$$

¹⁹ engl. dangling bonds

Die Variablen werden analog zu denen des SRH-Rekombinationsmechanismus verwendet: δ_{OF} ist die Haftstellendichte und Δn_{OF} die Überschussladungsträgerdichte an der Halbleiteroberfläche. Mithilfe der Gl. (2.24) ist die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG, S) definiert und wird verallgemeinernd mit der Waferdicke (d_{Wafer}) beschrieben als:

$$S := \frac{R_{\text{OF}} d_{\text{Wafer}}}{2 \Delta n}. \quad (2.25)$$

Da eine Oberflächenpassivierung nur in Ausnahmefällen völlig homogen ist und sich insbesondere auf der Probenober- und -unterseite unterscheidet, ist die Berechnung der LTLD an der Oberfläche (τ_{OF}) aufwändig [47]. Unter den Annahmen, dass die Passivierung *keinen* Gradienten aufweist und $D = D_n = D_p$ gilt, wird die Oberfläche-LTLD mit 5 % Genauigkeit geschrieben als:

$$\tau_{\text{OF}} \simeq \frac{d_{\text{Wafer}}}{2S} + \frac{1}{D} \cdot \left(\frac{d_{\text{Wafer}}}{\pi} \right)^2 [48]. \quad (2.26)$$

Die effektive LTLD ergibt sich aus der Kombination der Einzelladungsträgerlebensdauern [Gl. (2.17), (2.20), (2.21), (2.23) und (2.26)] nach der folgenden allgemeinen Formel:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Aug}}} + \frac{1}{\tau_{\text{OF}}}. \quad (2.27)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{vol}}}$$

Zusammenfassend sind in Abbildung 2-2 alle vorgestellten Rekombinationsmechanismen schematisch dargestellt. Mithilfe injektionsabhängiger Messungen können Volumen- und Oberflächenrekombinationsmechanismen getrennt werden [49]. Zwischen der effektiven LTLD und der mittleren freien Weglänge, die Ladungsträger im Halbleitervolumen zurücklegen und die als effektive Diffusionslänge ($l_{\text{Diff,eff}}$) bezeichnet wird, besteht folgender Zusammenhang:

$$l_{\text{Diff,eff}} = \sqrt{D \cdot \tau_{\text{eff}}} \quad (2.28)$$

Ist die effektive Diffusionslänge geringer als die Waferdicke, rekombinieren die Elektronen-Loch-Paare hauptsächlich im Wafervolumen, da nur wenige die Oberfläche erreichen. Ist sie groß genug, rekombinieren Ladungsträger gleichwohl an der Oberfläche. Darin liegt begründet, dass sehr dünne Wafer beidseitig homogen passiviert sein müssen. In der vorliegenden Arbeit wurden Proben grundsätzlich so ebenmäßig wie möglich passiviert. Unter der Annahme einer vollständig gleichförmigen Passivierung beider Waferseiten lässt sich die effektive ORG (S_{eff}) vereinfachend schreiben als:

$$S_{\text{eff}} = \frac{d_{\text{Wafer}}}{2} \cdot \left(\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - \frac{1}{\tau_{\text{vol}}} \right) \quad (2.29)$$

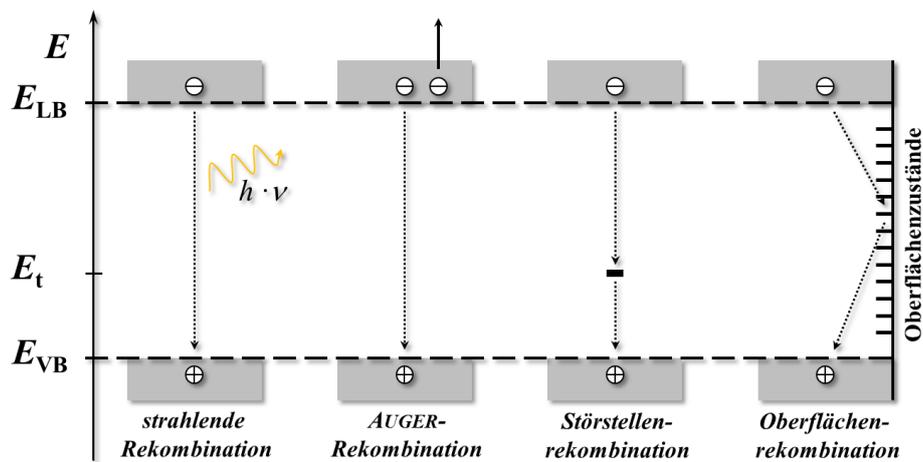


Abbildung 2-2: Rekombinationsmechanismen im *p*-leitenden Si am Bändermodell.

Unter der Annahme, dass qualitativ hochwertiges FZ-Si verwendet wird, gilt $\tau_{\text{eff}} \ll \tau_{\text{vol}}$. Da τ_{vol} dann gegen τ_{Aug} strebt, werden sämtliche Rekombinationsverluste bei Niedereinjektion der Oberfläche zugeschrieben. Die maximale effektive ORG ($S_{\text{max,eff}}$) ergibt sich zu

$$S_{\text{eff,max}} = \frac{d_{\text{Wafer}}}{2\tau_{\text{eff}}}, \quad (2.30)$$

mit $S_{\text{eff,max}} < S_{\text{max}} \equiv v_{\text{th}}$. Unpassivierte Si-Oberflächen weisen ORG von mehr als $10^6 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ auf, gute Passivierungen zeichnen sich dagegen mit Werten von deutlich unter $10 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ aus. Wegen der deutlich verbesserten Vergleichbarkeit der ORG wurde in der vorliegenden Arbeit nahezu ausschließlich FZ-Si verwendet. In Kapitel 5.5 wird Cz- und FZ-Si vergleichend gegenübergestellt. Ausführliche Abhandlungen zu den Rekombinationsmechanismen können unter anderem bei A.G. ABERLE [50] und S.W. GLUNZ [51] nachgelesen werden.

2.2.2 Oberflächenpassivierungskonzepte

Im Folgenden werden die zur Oberflächenpassivierung beitragenden Effekte erläutert. Ladungsträger, die an eine unpassivierte Waferoberfläche diffundieren, finden dort im Allgemeinen eine hohe Störstellendichte vor und rekombinieren entsprechend schneller als im Volumen. Bedeutende Rekombinationszentren an der Halbleiteroberfläche sind einerseits durch den Abbruch der Kristallstruktur bedingte ungesättigte Bindungen und andererseits Verunreinigungen. Durch die Reinigung der Oberfläche wird die Bildung zusätzlicher, durch Fremdatome verursachter, Rekombinationspfade vermieden. Dies wird in Kapitel 3.1.1 näher erläutert.

Chemische Passivierung

Die Absättigung offener Bindungen an der Si-Oberfläche kann beispielsweise durch chemische (siehe Kapitel 3.1.2 und 5.3.1) oder thermische Oxidation (siehe Kapitel 3.1.3 und 5.3.2) erfolgen. SiO_2 wächst auf Si aufgrund der ähnlichen Gitterparameter vergleichsweise defektarm auf. Eine andere Möglichkeit bietet atomarer Wasserstoff (H), der eine offene Si-Bindung sättigt. Die Stabilität der Siliciumhydridbindung (Si–H) ist ihrerseits mit der Anwesenheit einer sehr dünnen (1–2 nm) SiO_2 -Grenzschicht verknüpft. Sie muss zum einen die Diffusion der H-Atome an ungesättigte Si-Bindungen ermöglichen und zum anderen ein Aufbrechen dieser Bindungen und die damit verbundene Effusion der H-Atome effektiv verhindern. Während der Temperung in Formiergas²⁰ (FG) bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C diffundiert H, durch die erhöhten Temperaturen begünstigt, zu offenen Grenzflächenzuständen und sättigt diese ab (siehe Kapitel 3.3.2). Die Wasserstoffdiffusion war jedoch Gegenstand kontroverser Diskussionen. Es wurde spekuliert, dass Al_2O_3 -Schichten bei niedrigen Temperaturen um 400 °C eine Diffusionsbarriere für H-Atome darstellen und die Schichteigenschaften allein durch eine FG-Temperung kaum verändert werden können [52]. Allerdings steht diesem Postulat der Konsens gegenüber, dass reale, mittels Atomlagenabscheidung²¹ abgeschiedene Al_2O_3 -Schichten ihrerseits als H-Quelle dienen, da beispielsweise Hydroxygruppen (–OH) durch unvollständige Reaktionen zurückbleiben (siehe Kapitel 3.2.1). Es wird vermutet, dass diese O–H-Bindungen während der Temperung aufbrechen und H-Atome zur Grenzfläche diffundieren [53]–[56]. Al_2O_3 stellt somit in diesem Fall keine effektive Diffusionsbarriere für H-Atome dar.

Feldeffektpassivierung

Die zweite Möglichkeit, um zu vermeiden, dass Ladungsträger an der Si-Oberfläche rekombinieren, ist diese am Erreichen der oberflächennahen Störstellen zu hindern. Durch eine große Menge intrinsischer Ladungen nahe der Si-Oberfläche sollen Ladungsträger von der Grenzfläche ferngehalten werden, indem durch elektrische Felder hervorgerufene Abstoßungskräfte wirken. B. HOEX *et al.* postulierten, dass sich die ORG proportional zur inversen quadratischen Ladungsdichte verhält [53]. Eine Möglichkeit Ladungsträger von der Oberfläche fernzuhalten ist deren Abstoßung durch *gleichartige* Ladungen. Dabei wird im Halbleiter eine Akkumulationsschicht ausgebildet und ein annähernd minoritätsladungsträgerfreier Bereich direkt unterhalb der Oberfläche geschaffen. Jedoch ist ebenfalls der umgekehrte Fall möglich, bei dem Ladungsträger durch Ladungen *entgegengesetzter* Polarität angezogen werden. Dabei entsteht

²⁰ Diese spezielle Temperung wird üblicherweise als »*post-deposition anneal*« (engl., PDA) bezeichnet.

²¹ engl. atomic layer deposition (ALD)

ein mit Minoritätsladungsträgern überbevölkerter Bereich direkt unterhalb der Oberfläche. Zwar würde dadurch die Oberflächenrekombination kurzfristig stark begünstigt, jedoch langfristig eine stabile Rekombinationsrate erreicht. Sobald die Elektronen- und Löcherdichten stark voneinander verschieden sind, wird die Rekombination unterdrückt. Die Ausprägung der Feldeffektpassivierung ist sehr stark materialabhängig. Daher werden die relevanten Mechanismen für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien im folgenden Kapitel 2.3 diskutiert.

2.3 Materialeigenschaften

2.3.1 Siliciumdioxid

In der Mikroelektronik spielt SiO_2 als einzig stabile Oxidphase des Si eine wichtige Rolle. Da anderen Halbleitern wie Ge oder GaAs ein stabiles natives Oxid fehlt, trug (thermisch gewachsenes) SiO_2 erst zur dominanten Stellung des Si als Material für die Halbleiterindustrie bei. Von besonderer Wichtigkeit sind die große Bandlücke des SiO_2 ($E_g = 8,9 \text{ eV}$), der hohe spezifische Widerstand ($\rho = 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$) und die Durchschlagsfestigkeit²² ($E_d = 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$). Die Nutzbarkeit des SiO_2 wird einzig durch dessen geringe relative Permittivität ($\epsilon_r = 3,9$) eingeschränkt [57]. Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft ist die, bereits weiter oben erwähnte, sehr geringe Zustandsdichte an der Si– SiO_2 -Grenzfläche von etwa $10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ [58]. Trotz des nur wenig ausgeprägten Feldeffekts, der durch die geringe Dichte fester Ladungen von etwa $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [59] bedingt ist, konnten ORG von unter $10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ nachgewiesen werden [60]. Dies ist auf eine sehr gute chemische Passivierung zurückzuführen, die durch Eindiffusion von H-Atomen nochmals verbessert werden kann.

SiO_2 wird auf Si-Wafern zumeist thermisch entweder in trockenem Sauerstoff (siehe Kapitel 3.1.3) oder nass in Wasserdampf ($\text{H}_2\text{O}_{(g)}$) bei Temperaturen von über $850 \text{ }^\circ\text{C}$ gewachsen. Der letztgenannte Prozess erreicht deutlich höhere Wachstumsraten. Mit der plasmaunterstützten²³ chemischen Gasphasenabscheidung²⁴ bietet sich die Möglichkeit ein Niedertemperaturoxid abzuscheiden [61]. Auf nasschemischem Weg können Oxide gewachsen werden, die mit einer typischen Dicke im Nanometerbereich deutlich dünner als thermische Oxide sind. Dazu zählen insbesondere Schichten, die mithilfe oxidierender Lösungen aus Salpetersäure (HNO_3), Chlorwasserstoff (HCl), Schwefelsäure (H_2SO_4) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) hergestellt werden [62]. Diese Verfahren wurden in dieser Arbeit untersucht und werden im Kapitel 3.1.2 erläutert.

22 Die »Durchschlagfestigkeit« wird ebenfalls als »Durchbruchfeldstärke« bezeichnet.

23 engl. plasma-enhanced (PE)

24 engl. chemical vapor deposition (CVD)

2.3.2 Aluminium(III)-oxid

Aluminium(III)-oxid (Al_2O_3)²⁵ ist eines der bestuntersuchten Materialien im Bereich der Mikroelektronik. Dabei spielen vor allem die große Bandlücke ($E_g = 8,7 \text{ eV}$), die große Austrittsarbeit ($q\psi = 2,8 \text{ eV}$ im Fall des undotierten Si) und die geringe Leckstromdichte in der Größenordnung von etwa $1 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ eine wichtige Rolle [63].

In den letzten Jahren wurde Al_2O_3 zum bevorzugten Material zur Oberflächenpassivierung von p -leitendem c -Si in der Photovoltaik. Mehrere Arbeitsgruppen beobachteten exzellente Oberflächenpassivierungen nahe der AUGER-Grenze²⁶ (siehe Kapitel 2.2.1) mit $\tau_{\text{eff}} > 3 \text{ ms}$ ($S_{\text{max,eff}} \leq 5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) [62], [64]–[66]. Die Rekombination an Al_2O_3 -passivierten Oberflächen gegenüber der Rekombination im Si_{sg} -Volumen ist bei diesen Werten vernachlässigbar gering. Die Abscheidung dieser qualitativ hochwertigen Al_2O_3 -Dünnschichten wurde mittels unterschiedlicher Methoden wie PECVD und ALD realisiert [53], [64], [66]. Die herausragenden Passivierungseigenschaften des Al_2O_3 werden zwei Effekten zugeschrieben [64]. Einerseits dient die Schicht als H-Quelle und garantiert in Verbindung mit der SiO_2 -Grenzschicht eine effektive chemische Passivierung der Rekombinationszentren an der c -Si-Oberfläche. Andererseits erreicht Al_2O_3 eine starke Feldeffektpassivierung und es wurden Dichten negativer Ladungen im Bereich von 10^{12} bis 10^{13} cm^{-2} mittels Koronaentladungs²⁷ [67], Frequenzverdopplungs²⁸ [68] und $C(U)$ -Methoden [69] gemessen. Mehrere Forschungsgruppen schlossen aus ihren Ergebnissen, dass die festen negativen Ladungen sehr dünner Al_2O_3 -Schichten in einem Bereich liegen, der nur

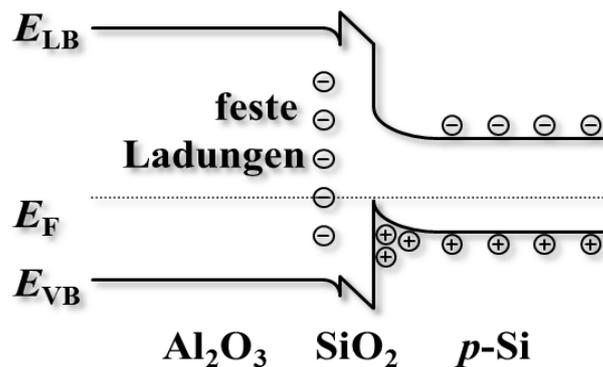


Abbildung 2-3: Schematischer Bandverlauf einer p -Si-SiO₂-Al₂O₃-Struktur. Die festen negativen Ladungen im Al₂O₃ liegen nahe des SiO₂. Die feldinduzierte Bandverbiegung hält Elektronen von der Si-SiO₂-Grenzfläche fern.

²⁵ Trotz möglicher Stöchiometrieabweichungen in den Schichten spricht man vereinfachend von Al_2O_3 , ohne das tatsächliche Atomverhältnis genau zu kennen.

²⁶ LTLD, bei der die AUGER-Rekombination über alle anderen Rekombinationsmechanismen dominiert.

²⁷ engl. corona discharge

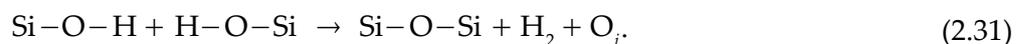
²⁸ engl. second harmonic generation (SHG)

wenige Nanometer von der Grenzfläche entfernt ist [70], [71]. In Abbildung 2-3 wird der resultierende Bandverlauf einer Si–SiO₂–Al₂O₃-Struktur mit festen negativen Ladungen und deren Wirkung auf Elektronen schematisch dargestellt. Der Herkunft der festen Ladungen konnte bisher nicht abschließend geklärt werden. Daher werden im Folgenden die unterschiedlichen Erklärungsansätze zur Herkunft der Ladungen erläutert.

Ladungsbildung durch Stöchiometrieabweichungen

Im Gegensatz zur thermischen Oxidation von Si, bei der die Oxidationsfront im Grundmaterial immer weiter vordringt und nur wenige Defekte erzeugt werden, sind Abweichungen von der idealen Stöchiometrie bei der Abscheidung dielektrischer Schichten wahrscheinlicher. Dies sind insbesondere Fehlstellen und interstitielle Sauerstoff- (O) oder Aluminiumatome (Al), die geladene Punktdefekte [72] und H-induzierte Defekte hervorrufen [73]. Sowohl Aluminiumvakanz (V_{Al}) als V_{Al}^{3-} , als auch interstitieller Sauerstoff (O_i) als O_i^{2-} können stabil sein [74], [75].

Oft wird angeführt, dass technologiebestimmte Abweichungen von der optimalen Stöchiometrie, also vom O–zu–Al–Verhältnis, ursächlich für die Entstehung fester Ladungen in Oxiden ist. F. WERNER *et al.* vertreten dazu die Ansicht, dass mittels thermischer ALD hergestellte Passivierungsschichten eine inhomogene Verteilung der festen Ladungen in den ersten Al₂O₃-Monolagen aufweisen. Dies begründeten sie mit der These, dass die funktionalen Gruppen an der SiO₂-Oberfläche die Präkursormoleküle nicht optimal adsorbieren. So reagieren sie innerhalb der ersten ALD-Zyklen nur unvollständig, wodurch ein hoher O-Überschuss begründet wird. Während der sich anschließenden Temperung ordnen sich die Atombindungen strukturell um und es kommt zur Bildung einer hohen Dichte fester negativer Ladungen [71]. Dies stimmt mit der Beobachtung B. HOEX *et al.* überein, dass die Anzahl der direkt nach der Abscheidung durch unvollständige Reaktionen vorhandenen O–H-Bindungen nach einer Temperung zugunsten der Si–O- und Al–O-Bindungen stark vermindert werden [53]. Die bei dieser Reaktion freiwerdenden H-Atome tragen zur chemischen Passivierung bei (siehe Kapitel 2.2.2). Ein weiterführender Ansatz wurde von V. NAUMANN *et al.* diskutiert, wonach Hydroxygruppen (–OH) an der Si-Oberfläche ein konformes Al₂O₃-Wachstum behindern und es stattdessen während der Schichtabscheidung des ersten Nanometers zum Inselwachstum mit erhöhter O-Konzentration kommt. Begründet wird dies mit der Entstehung interstitieller O-Atome an der Grenzfläche durch folgende Reaktion, bei der unter H-Abgabe das grenzflächennahe Si oxidiert wird:



Während der abschließenden Temperung relaxieren die Materialien und es entsteht eine O-reiche und damit mit festen negativen Ladungen angereicherte Grenzschicht [76].

Dipolbildung

Die Ladungsbildung durch Dipolbildung kann besonders gut an Schichtstapeln erklärt werden. Bei Dielektrikumsschichten ist dabei nicht die Elektronegativität der einzelnen Stoffe, beispielsweise SiO_2 und Al_2O_3 , sondern der Flächendichteunterschied von O-Atomen ausschlaggebend für die Entstehung der Dipole. Nach K. KITA und A. TORIUMI verschieben sich Atome vom Material mit der höheren, zum Material mit der niedrigen O-Konzentration, was wiederum die Richtung der Dipole bestimmt. Si–O–Al-Dipole werden an der Grenzfläche geformt, wobei der negative Ladungsschwerpunkt zum Si-Vollmaterial zeigt [77]. In Abbildung 2-4 wird dieser Mechanismus veranschaulicht, wobei die grünen Kugeln die O-Atome repräsentieren. Im linken Teil wird die Flächendichte der O-Atome im SiO_2 (unten blau) und im Al_2O_3 (oben rot) schematisch dargestellt. Diese ist für Al_2O_3 im Vergleich zu SiO_2 höher. Während der Ausbildung der SiO_2 – Al_2O_3 -Grenzfläche (mittlerer Teil) verändert sich die Position der O-Atome so, dass die Struktur weniger verspannt ist. Durch die geringere O-Flächendichte im SiO_2 werden die Atome in diese Richtung verschoben. Im rechten Teil ist skizziert, dass die Verschiebung des negativ geladenen O-Ions in Richtung des SiO_2 eine positiv geladene O-Fehlstelle (V_{O}^+) im Al_2O_3 hinterlässt.

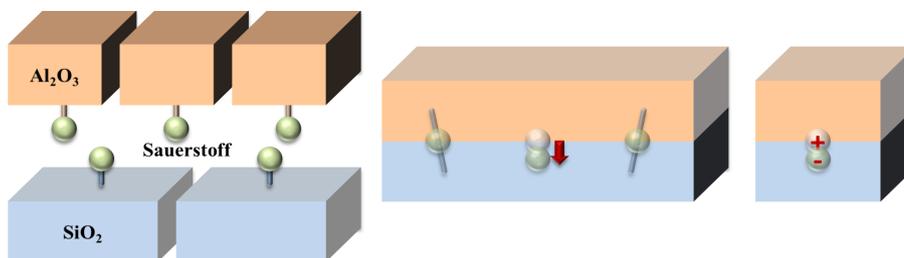


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der durch unterschiedliche O-Konzentration hervorgerufenen Dipolbildung an der SiO_2 – Al_2O_3 -Grenzfläche (nach [77]).

S. JAKSCHIK *et al.* haben Dipole und deren Wirkung auf Passivierungsschichten weiter untersucht und diskutiert [78]. Demnach kommen sie weit wahrscheinlicher als andere Mechanismen als Ursache für die Bandverbiegung im Bereich der Grenzflächen zwischen Si, SiO_2 und Al_2O_3 in Betracht, die ihrerseits als Potentialbarriere für Elektronen dient (siehe Abbildung 2-3). Um den gewünschten Effekt nochmals zu verstärken, wurde vorgeschlagen, die SiO_2 -Grenzschicht bei gleichbleibender Grenzflächenzustandsdichte auf möglichst wenige Monolagen zu verringern. Eine diesen Anforderungen entsprechende Solarzelle mit dem Namen »TopCON« wurde von F. FELDMANN *et al.* am Fraunhofer ISE untersucht [79].

Koordination des Aluminiums

Im Kristallgitter und speziell an der $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche verhält sich Al amphoter. Es kann sowohl sechs-²⁹ (AlO_6), als auch vierfach³⁰ (AlO_4) koordiniert sein. Benachbarte Al-Atome sind jeweils einfach an ein O-Atom gebunden, wodurch sich keine Nettoladung für $\text{AlO}_{6/2}$ - und eine einfach negative Ladung für $\text{AlO}_{4/2}$ -Gruppen begründet. Dreifach positiv geladene Al^{3+} -Ionen werden auf Zwischengitterplätzen eingebaut und liegen im Verhältnis $\text{Al}^{3+} : \text{AlO}_{4/2}^- = 1 : 3$ vor. Damit gleichen sich die in den Schichten auftretenden Ladungen selbst aus [80]. Al_2O_3 erscheint nach außen elektrisch neutral und es kommt zu keiner feldinduzierten Bandverbiegung. Eine schematische Darstellung eines solchen Kristallgitters nach G. LUCOVSKY ist in Abbildung 2-5 skizziert. Nahe der SiO_2 -Grenzfläche kann es zu einer thermisch angeregten Umordnung kommen, wobei Al im Anschluss vorzugsweise tetraedrisch koordiniert vorliegt [81]. Die von A. LAADES *et al.* geführten Untersuchungen dieses Systems zeigen, dass verschiedene Temperungsparameter zur Verringerung der AlO_6 -Anteile zugunsten des AlO_4 führen. Der Nachweis wurde anhand einer Analyse der Al–O-Streckschwingungen mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FT-IR) erbracht. Diese Beobachtung geht wiederum mit einer Verstärkung der Dichte negativer Ladungen im Bereich der $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche einher [82].

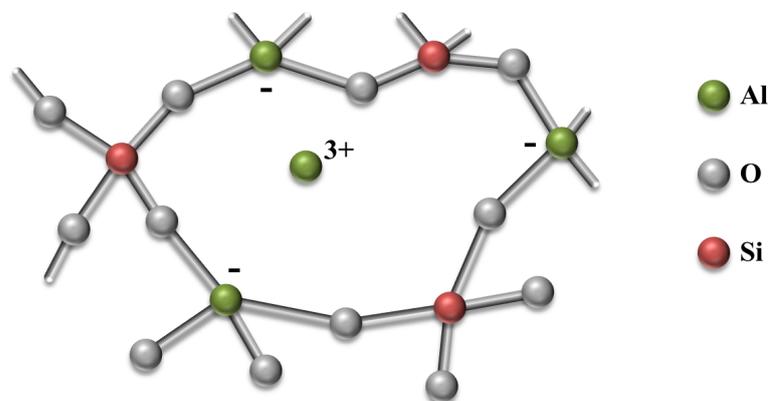


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Ladungsbildung durch veränderte Koordination des Al (nach [80]).

Andere Ursachen der Ladungsbildung um Aluminium(III)-oxid

Da im Bereich photovoltaischer Anwendungen »mobile« Ladungen regelmäßig einen vernachlässigbar kleinen Einfluss haben, werden alle im Al_2O_3 vorkommenden Ladungen vereinfachend als »fest« bezeichnet. Viele Beobachtungen legen allerdings nahe, dass zumindest ein Teil

29 Man spricht in diesem Fall von einer »oktaedrischen Koordination« des Al.

30 Man spricht in diesem Fall von einer »tetraedrischen Koordination« des Al.

dieser Ladungen durchaus »variant« ist. Es ist bekannt, dass Al_2O_3 eine hohe Haftstellendichte aufweist und, bedingt durch die Lage der Al-Vakanzen und interstitiellen O-Atome unterhalb der Bandlückenmitte [75], Elektronen einfängt [83]. J.J.H. GIELIS *et al.* beobachteten einen kontinuierlichen Anstieg der Dichte negativer Ladungen während SHG-Messungen, welchen die Autoren mit photoneninduziertem Ladungseinfang vom Si ins Al_2O_3 erklären [84]. Dieser Prozess ist zumindest teilweise reversibel und die Ladungen verlassen die Haftstellen, sobald die Beleuchtung der Probe beendet wird. Eine entscheidende Rolle spielen O-Vakanzen, die den Ladungseinfang und -transport ermöglichen [85]. Die bei Koronaentladungsmessungen auftretenden Hysteresen der Kennlinien werden einer Ladungsinjektion ins Al_2O_3 mit einem Ladungsdichteäquivalent im Bereich von 10^{12} cm^{-2} zugeordnet [86].

2.3.3 Titan(IV)-oxid

Im Gegensatz zum Al_2O_3 wird Titan(IV)-oxid (TiO_2) bisher nur vereinzelt als Passivierungsschicht eingesetzt. Dessen Stärken liegen insbesondere im Bereich der Anwendung als Material für Memristoren [87] und als Elektrode für Farbstoffsolarzellen [88], jedoch weisen die Schichten hohe Leckströme auf [89]. TiO_2 wurde von G. DINGEMANS und W.M.M. KESSELS mittels ALD abgeschieden und auf dessen Eignung als Oberflächenpassivierungsschicht hin untersucht. Die ermittelten ORG waren allerdings vergleichsweise schlecht und lagen bei etwa $780 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Besonders die bei TiO_2 -Schichten auftretenden hohen Grenzflächenzustandsdichten [90], welche möglicherweise durch einen niedrigen H-Gehalt und dadurch gehemmte chemische Passivierung hervorgerufen werden, gelten als Grund für hohe ORG. Die energienormierte Grenzflächenzustandsdichte im ALD- TiO_2 liegt im Mittel bei $10^{12} \text{ eV}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ und die Dichte fester negativer Ladungen wird mit etwa 10^{12} cm^{-2} beziffert [91]. TiO_2 kann in Mischschichten zusammen mit Al_2O_3 eine bessere Wirkung entfalten, was insbesondere auf dessen Fähigkeit beruht die Al-Koordination im amorphen Al_2O_3 zu beeinflussen. Im Al_2O_3 wird bei Anwesenheit von TiO_2 die tetraedrische Al-Koordination stabilisiert [92]. Wie bereits im vorangegangenen Unterkapitel beschrieben, verschiebt sich dadurch das Gleichgewicht der positiven und negativen Ladungen im Gitterverbund und es bildet sich eine negative Nettoladung aus. Auf diesem Gebiet waren die Arbeitsgruppen um G. AGOSTINELLI und P. VITANOV aktiv, die sogenannte pseudobinäre Legierungen aus beiden Materialien als $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ herstellten. Zur Schichtabscheidung kam die Sol-Gel-Technologie (siehe Kapitel 3.2.3) zur Anwendung und es wurden ORG im Bereich zwischen 680 und $850 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ erreicht [92]–[95].

2.3.4 Hafnium(IV)-oxid

Hafnium(IV)-oxid (HfO_2) besitzt als Gatedielektrikum in der komplementären Metall–Oxid–Halbleiter³¹-Technologie aufgrund seiner im Vergleich zum SiO_2 größeren relativen Permittivität ($\epsilon_r = 25$) [96] und der geringen Leckstromanfälligkeit ein breites Anwendungsfeld. Die ternäre Verbindung Hafniumsilikat (HfSi_xO_y) zeichnet sich durch ihre hohe thermische Stabilität und geringe Leckstromdichte aus [97]. Passivierungsschichten aus HfO_2 führen zu LTLD im Bereich einer Millisekunde [90]. Mehrere Forschungsgruppen wiesen allerdings nach, dass Schichten aus reinem HfO_2 zur Bildung fester positiver Ladungen neigen [98], [99], was nicht zur gewünschten Feldeffektpassivierung auf p -leitendem Si führt. Das Vorkommen positiver Ladungen wird durch die Existenz ursprünglich elektrisch neutraler O-Vakanzen begründet, denen ein oder zwei Elektronen entzogen werden. Dieser Prozess ist im HfO_2 nach A.S. FOSTER *et al.* wahrscheinlich und führt zu dreifach koordinierten, positiven Vakanzen [100]. In Verbindung mit Al, bei der ähnlich wie beim TiO_2 eine pseudobinäre Legierung als $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ entsteht, kommt es nahe der SiO_2 – HfO_2 -Grenzfläche zu einer Al-Anreicherung. Dies hat eine starke Verringerung der O-Konzentration in diesem Bereich zu Folge. Der Einfluss der Dipole an der Grenzfläche würde steigen, falls O-Atome für die Abschirmung der Dipole an der Grenzfläche verantwortlich sein sollten, wie es von O. SHARIA *et al.* postuliert wurde [101].

2.3.5 Übersicht wichtiger Materialparameter

In Tabelle 2-1 werden relevante Eigenschaften der verwendeten Materialien Si, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 und HfO_2 zusammengefasst, welche für die weiteren Untersuchungen notwendig waren.

Tabelle 2-1: Wichtige Parameter verwendeter Materialien nach [12], [13], [96], [171], [223], [224].

Parameter	Zeichen	Si	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	HfO_2
relative Permittivität [1]	ϵ_r	11,7	3,9	9	~80	25
Bandlücke [eV]	E_g	1,17	8,9	8,7	3,5	5,7
Austrittsarbeitsdifferenz zum undotierten Si [eV]	$q\psi$	—	3,2	2,8	1,2	1,5
Massendichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	ρ	2,3	2,3	3,0–3,3	4,2	8,0–9,2

31 *engl.* complementary metal oxide semiconductor (CMOS)