



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Untersuchung neuartiger SiN_x -Antireflexschichten für Siliziumsolarzellen

Ausgeführt am
Atominstitut
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Ao.Univ.Prof.Dr. Johann Summhammer

durch
Yannick Wimmer

Sautergasse 28/9
1170 Wien

Wien, im Mai 2012

Inhaltsverzeichnis

Abstract	1
Einleitung	2
1 Grundlagen	4
1.1 Vielstrahlinterferenz und Antireflexschichten	4
1.1.1 Vielstrahlinterferenz an planparallelen Grenzschichten	4
1.1.2 Aufbau von Antireflexschichten	5
1.2 Rekombination und Passivierung	8
1.2.1 Oberflächen- und Bulkrekombination	8
1.2.2 Oberflächen- und Bulkpassivierung	10
1.3 PECVD Beschichtung	11
1.4 Quantum Dots	12
1.4.1 Multiple exciton generation in quantum dots	13
1.4.2 Frequenzverschiebung in quantum dots	13
1.4.3 Herstellung von Schichten mit quantum dots	14
2 Glattätzen der Substratoberfläche	15
3 Probenübersicht und Probennummerierung	16
4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen	18
4.1 REM Untersuchung	18
4.1.1 REM-Präparation	18
4.1.2 REM-Ergebnisse	18
4.2 TEM Untersuchung	19
4.2.1 TEM Präparation	19
4.2.2 Ergebnisse der TEM Untersuchung	22
4.2.3 EELS Untersuchungen	26
5 Lebensdauer der Ladungsträger vor und nach dem Temperaturschritt	31
5.1 Messung der Lebensdauern	32
5.2 Ergebnisse der Lebensdauerermessungen	33
5.3 Lebensdauerverbesserung und Feuerungstemperaturen	36
5.4 Weitere Messungen mit texturierten Wafern	37
6 Spektroskopische Untersuchungen	39
6.1 Interpolation	41
6.1.1 Periodizität in den Spektren	41
6.1.2 Glättung der Kurven	42
6.2 Untersuchung eines möglichen Monochromatorfehlers des Spektrometers . .	44
6.3 Vergleichsmessungen mit einem anderen Spektrometer	45

6.4	Vergleich der Reflexionsspektren vor und nach dem Temperaturschritt . . .	48
6.5	Kurvenfitting mit dem Programm Film Wizard	50
6.5.1	Das Programm Film Wizard	50
6.5.2	$n(\lambda)$, $k(\lambda)$ und $\frac{N}{Si}$ Werte für SiN_x Schichten	50
6.5.3	Methode	54
6.5.4	Ergebnisse der Untersuchungen mit Film Wizard	58
6.5.5	Zusammenhang von Schichtdicke und Partialdruck von SiH_4	59
7	Optimale Schichtdicke bei realen Einstrahlungsbedingungen	61
7.1	Das AM1,5 Spektrum	61
7.2	Internal Quantum Efficiency	62
7.3	Berechnung der optimalen Schichtdicken	62
7.4	Ergebnisse für Zellen in Luftumgebung	65
7.4.1	Einschichtsysteme	65
7.4.2	Zweischichtsysteme	67
7.5	Die Solarzelle im Modul	70
7.6	Ergebnisse für Zellen im Modul	71
7.6.1	Einschichtsysteme	71
7.6.2	Zweischichtsysteme	72
	Zusammenfassung	75
	Conclusio und Ausblick	76
	Anhang	78
A	Aufbau des Perkin-Elmer 552 Double-Beam UV-Visible Spektrometers	78
B	Programm intpol.c	79
C	Programm diffTip.c	81
	Literatur	84

Abstract (deutsch)

Antireflexbeschichtungen (ARCs) auf Solarzellen werden eingesetzt, um deren Wirkungsgrad zu verbessern. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit ARCs aus wasserstoffhaltigem Siliziumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$), welche mit plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) auf multikristallinem Silizium erzeugt wurden. Es wurden zahlreiche Einstellungen der Beschichtungsanlage getestet, Einschichtsysteme und Zweischichtsysteme. Die so entstandenen Schichten wurden im Spektrometer, im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und teilweise auch mit electron energy loss spectroscopy (EELS) untersucht. Die aufgenommenen Reflexionsspektren wurden im Programm Film Wizard mit theoretischen Kurven verglichen, um die Schichtzusammensetzungen zu bestimmen. Um die Oberflächenpassivierung durch diese Schichten zu charakterisieren, wurden auch Messungen der Ladungsträgerlebensdauer durchgeführt. Dazu wurden jeweils die Werte vor- und nach dem „Kontaktfeuern“ (einem Heißtemperaturschritt im Produktionsprozess von Solarzellen) verglichen. Abschließend wurde theoretisch analysiert und berechnet, mit welchen der erzeugbaren Schichten und Schichtsystemen bei realen Einstrahlungsbedingungen die meisten einfallenden Photonen genützt werden könnten.

Es zeigte sich, dass die Schichtdickenbestimmung im TEM sehr gut funktioniert, wenngleich die zusätzlichen EELS Untersuchungen keine physikalisch sinnvollen N/Si Verhältnisse ergaben. Die Ergebnisse zeigten weiters, dass die Bestimmung der Schichtzusammensetzungen über das Reflexionsspektrum teilweise problematisch ist, da die tatsächlichen Kurven nicht immer vollständig erklärt werden können. Eine Umrechnung der so bestimmten Werte auf ein N/Si Verhältnis gestaltete sich noch schwieriger, da die Literatur sich beim Zusammenhang zwischen Brechungsindex und N/Si Verhältnis nicht einig ist.

Was die Messung der Ladungsträgerlebensdauer betrifft, so konnte gezeigt werden, dass stickstoffreichere Schichten tendenziell unempfindlicher gegen Hochtemperaturschritte sind. Für einige Beschichtungsarten konnten durch den Feuerungsprozess sehr hohe Steigerungen der Lebensdauer erzielt werden, insbesondere bei einem Gasflussverhältnis NH_3/SiH_4 von 2:1. Die theoretischen Berechnungen versprechen eine mögliche Wirkungsgradsteigerung der Solarzellen bei Verwendung bestimmter Zweischichtsysteme. Viel versprechend ist hierbei, dass die guten Berechnungsergebnisse für Schichtarten erzielt wurden, bei denen auch hohe Lebensdauersteigerungen gemessen werden konnten.

Abstract (english)

Anti-reflex coatings (ARCs) on solar cells are used to increase their efficiency. In this thesis ARCs made of hydrogenous silicon nitride ($\text{SiN}_x\text{:H}$) grown by plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) on multicrystalline silicon were investigated. Many different settings of the PECVD system were tested, manufacturing single- and double layer ARCs. These layers were examined in a spectrometer, a transmission electron microscope (TEM) and partially by electron energy loss spectroscopy (EELS). The recorded reflection spectra were compared with calculated curves from the thin-film program Film Wizard in order

to determine the composition of the layers. Carrier-lifetime measurements were taken to characterize the surface passivation. Therefore measurements before and after the “contact-firing” (a high temperature step in solar cell production) were compared. Furthermore it was analyzed and calculated which producible layers, or combination of layers, would give best results on theoretically usable photons under real illumination conditions.

It turned out that thickness measurements in TEM worked well, although the additional EELS analysis did not show trustworthy N/Si ratios. Furthermore the determination of the layer composition via the reflection spectra is partly problematic because the actual curves can not always be fully explained. A derivation of the determined values to N/Si ratios is even more difficult, because literature does not agree on this subject.

Concerning the carrier lifetime measurements, it could be shown that nitrogen-rich layers tend to be less sensitive to high temperature steps. Some sorts of layers achieved very high improvement of carrier lifetime after the firing step, especially for a gasflow-ratio NH_3/SiH_4 of 2:1. The theoretical calculations promise possible increase of efficiency of the solar cells using certain double layers. Here it was very promising, that good calculation results could be obtained by layers that have also shown high improvement in carrier lifetime.

Einleitung

Siliziumsolarzellen können nur einen Bruchteil der auf ihre Oberfläche auftreffenden Strahlungsenergie in Strom umwandeln. Dies hat mehrere Gründe, so wird z.B. ein kleiner Teil der auftreffenden Strahlung schon an der Oberfläche reflektiert. Die Strahlung, die tatsächlich in die Zelle eindringt, enthält einen Teil, dessen Energie zu klein ist, um Ladungsträger ins Leitungsband zu heben. Ein anderer Teil der Strahlung hat wiederum sehr viel Energie. Ladungsträger, die von diesem Teil des Spektrums weit über die Bandlücke angeregt werden, müssen viel Energie thermisch, also über Phononen, abgeben. Diese thermisch abgegebene Energie ist natürlich nicht für die Stromgewinnung nutzbar und stellt einen sehr großen Teil der Verluste in einer Solarzelle dar. Letztendlich können leider auch nicht alle angeregten Ladungsträger zur Stromgeneration beitragen, da viele von ihnen bereits vorher wieder rekombinieren. Diese Rekombination kann auf fundamentalen physikalischen Effekten beruhen, die im allgemeinen nicht geändert werden können, aber auch auf anderen Rekombinationsvorgängen, gegen die man bei der Produktion von Solarzellen sehr wohl vorgehen kann. Hier ist vor allem die Rekombination an Störstellen, an der Oberfläche oder im Substrat anzuführen.[1]

Diese Arbeit widmet sich jenen Verlusten, die man mit dem Aufbringen einer Antireflexschicht (ARC) bekämpfen kann. An die ARC werden heute viele Anforderungen gestellt. Im Idealfall soll sie nicht nur, wie ihr Name bereits verrät, aufgrund ihres Brechungsindex und ihrer Dicke die Reflexion der Oberfläche minimieren. Zusätzlich erhofft man sich auch eine Passivierung der Oberfläche des Wafers, darunter versteht man das Absättigen von Bindungen und Störstellen, an denen Minoritätsladungsträger leicht rekombinieren, was die Effizienz senkt. Ebenso sollte durch die ARC eine Passivierung der Defekte im Bulk-Material des Wafers erreicht werden. In den letzten Jahren wird zusätzlich noch

mit Nanokristallen, die sich in der ARC bilden können, experimentiert. In diesen sogenannten "quantum dots" kann es leichter zu Mehrfachanregung (ein Photon regt mehrere Elektronen an) kommen. Außerdem bewirken sie eine Frequenzverschiebung hin zum niederfrequenten Bereich, in dem der Wirkungsgrad der Anregung besser ist. Mit Hilfe von Nanokristallen kann der hochfrequente, energiereiche Teil des Spektrums besser genutzt werden. Zuguterletzt sollte die ARC Beschichtungsmethode auch noch kostengünstig sein. Es hat sich gezeigt, dass insbesondere für die Volumspassivierung die Präsenz von Wasserstoff in der ARC sehr wichtig ist, da dieser während des sogenannten "Feuerns" der Frontkontakte (einem Heißtemperaturschritt) in das Bulk-Material eindiffundieren und dort die Defekte absättigen kann. Aus diesem Grund wurde bei den meisten Herstellern die früher verwendete Titanoxid oder Siliziumdioxid ARC, die keinen Wasserstoff enthielt, durch Siliziumnitrid ersetzt. Auch der, im Vergleich zu SiO_2 , höhere Brechungsindex von $\text{SiN}_x\text{:H}$ Schichten ist von Vorteil.[2]

Diese Arbeit beschäftigt sich mit $\text{SiN}_x\text{:H}$ Schichten mit verschiedensten Verhältnissen von Si zu N, die bei der Firma Falconcell hergestellt wurden. Es wurden die Zusammenhänge zwischen verschiedenen Einstellungen der Plasma-Beschichtungsanlage mit den erzeugten Schichten gesucht. Diese wurden elektronenmikroskopisch und spektroskopisch untersucht. Um die Passivierungseigenschaften zu charakterisieren, wurden auch Ladungsträger-Lebensdauermessungen und Untersuchungen zu verschiedenen Einstellungen des Feuerungsofens durchgeführt. Schließlich wurden noch rechnerisch die idealen Schichtdicken für die erzeugbaren Beschichtungen bei realen Einstrahlungsverhältnissen bestimmt. Da es hier einen Unterschied macht, ob die Solarzelle in Luftumgebung oder eingebettet in einem fertigen Modul betrachtet wird, wurden für beide Fälle Berechnungen angestellt.

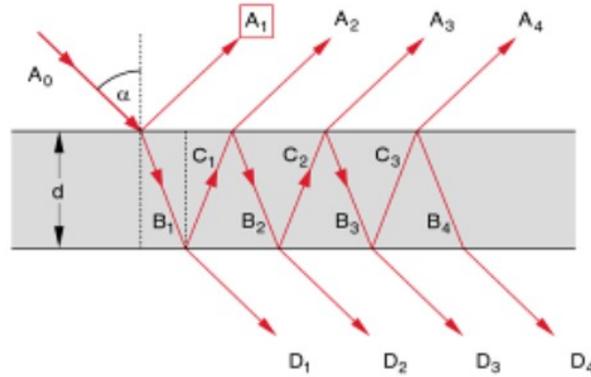


Abbildung 1: Interferenz an planparallelen Grenzschichten aus [3]

1 Grundlagen

1.1 Vielstrahlinterferenz und Antireflexschichten

1.1.1 Vielstrahlinterferenz an planparallelen Grenzschichten

Die theoretische Behandlung von optisch dünnen Schichten birgt die Schwierigkeit, dass man nicht davon ausgehen kann, dass die Strahlen nur jeweils einmal an den Oberflächen der Schicht bzw. des Bulk-Materials reflektiert werden. Vielmehr muss berücksichtigt werden, dass in der dünnen Schicht, aufgrund sehr geringer Absorption, der Strahl auch nahezu beliebig oft hin- und herreflektiert werden kann, wobei natürlich auch jedes Mal ein gewisser Anteil transmittiert wird (siehe Abb. 1). Diese Vielstrahlinterferenz an planparallelen Grenzschichten ist ein bekanntes physikalisches Problem und soll hier nochmals diskutiert werden, da es die Grundlage für das Verstehen der Antireflexbeschichtungen bildet.

Die einfallende Welle $\vec{E} = \vec{A}_0 \cdot e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$ wird an der Oberfläche in eine transmittierte und eine reflektierte Teilwelle aufgespalten, wobei bei einer Reflektivität R der Oberfläche die Amplituden der reflektierten Wellen $A_1 = A_0 \cdot \sqrt{R}$ bzw. der transmittierten Welle $B_1 = A_0 \cdot \sqrt{1 - R}$ betragen müssen, wenn man die Absorption vernachlässigt.

Analog zu dieser Überlegung lassen sich alle weiteren Teilwellen berechnen. Betrachten wir die Teilwellen, aus denen sich der reflektierte Strahl zusammensetzt, so ergibt sich für die Amplituden:

$$\begin{aligned}
 |A_1| &= \sqrt{R}|A_0| \\
 |A_2| &= \sqrt{1 - R}|C_1| = (1 - R)\sqrt{R}|A_0| \\
 |A_3| &= \sqrt{1 - R}|C_2| = (1 - R) \cdot R^{\frac{3}{2}}|A_0| \\
 |A_4| &= \sqrt{1 - R}|C_3| = (1 - R) \cdot R^{\frac{5}{2}}|A_0| \\
 &\dots
 \end{aligned} \tag{1}$$

Für $i \geq 2$ ergibt sich somit folgender einfacher Zusammenhang:

$$|A_{i+1}| = R \cdot |A_i| \tag{2}$$

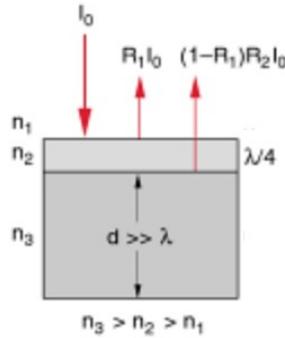


Abbildung 2: Einschicht ARC aus [3]

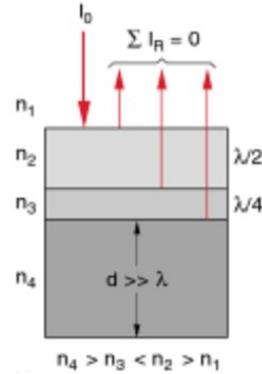


Abbildung 3: Zweischicht ARC aus [3]

Das Reflexionsvermögen errechnet sich hierbei aus dem optischen Brechungsindex n der Schichten:

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (3)$$

Weiters kann gezeigt werden, dass zwischen benachbarten Teilwellen der Wegunterschied jeweils

$$\Delta s = 2nd \cdot \cos(\beta) = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2(\alpha)} \quad (4)$$

beträgt. Dies führt zu einer Phasendifferenz $\Delta\varphi$ zwischen den beiden Teilwellen:

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{\Delta s}{\lambda} + \delta\varphi \quad (5)$$

Der Faktor $\delta\varphi$ wurde hier eingeführt, um eventuelle Phasensprünge bei der Reflexion zu berücksichtigen. Prinzipiell müsste unterschieden werden, ob der \vec{E} Vektor senkrecht oder parallel zur Einfallsebene steht, bzw. ein schräg einfallender Strahl müsste in eine senkrechte Komponente (\vec{E}_s) und eine parallele Komponente (\vec{E}_p) aufgespalten werden, da die Bedingungen für Phasensprünge für \vec{E}_s und \vec{E}_p unterschiedlich sind. Die Zusammenhänge können aus den Fresnel-Formeln hergeleitet werden, darauf wird hier aber verzichtet, da im Weiteren nur der Fall des senkrechten Einfalls betrachtet werden soll.

Für den senkrechten Einfall gilt bei Reflexion am optisch dichteren Medium $\delta\varphi = \pi$ und am optisch dünneren Medium $\delta\varphi = 0$. Im Falle der in Abb. 1 gezeigten planparallelen Grenzschichten würde dies für alle A_i und A_{i+1} für $i \geq 2$ immer eine Phasendifferenz von $\Delta\varphi = 2\pi \frac{\Delta s}{\lambda}$ bedeuten.

Dieses einfache Ergebnis kann jedoch nicht allgemein für die ARCs übernommen werden, da hier unter der Schicht das nochmals optisch dichtere Substrat liegt, falls nicht überhaupt ein Mehrschichtsystem vorliegt.[3]

1.1.2 Aufbau von Antireflexschichten

Mit den oben erläuterten Zusammenhängen können Schichtsysteme konstruiert werden, die darauf abzielen, durch konstruktive bzw. destruktive Interferenz die Reflexion zu ma-

ximieren bzw. zu minimieren. Dadurch entsteht ein dielektrischer Spiegel oder eine Antireflexschicht.

Wir betrachten wieder senkrechten Einfall und zunächst ein Antireflex- Einschichtsystem, wie in Abb. 2 dargestellt:

Für die Brechungsindizes bei den in dieser Arbeit betrachteten Einschichtsystemen gilt immer $n_1 < n_2 < n_3$ für die Medien 1:Luft, 2:ARC und 3:Substrat. Daher erfahren sowohl die an der Oberfläche als auch die am Substrat reflektierten Wellen einen Phasensprung von π .

Das theoretischen Reflexionsvermögen ergibt sich in diesem Fall analog zu (3):

$$R_1 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad R_2 = \left(\frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \right)^2 \quad (6)$$

Für destruktive Interferenz muss der Wegunterschied zwischen den Teilwellen

$$\Delta s = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda_1 \cdot \frac{1}{n_2} \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (7)$$

betragen. Die jeweils nächste Welle hat die Schichtdicke dabei zweimal öfters durchlaufen, daher folgt für die Schichtdicke $d = \frac{\Delta s}{2}$, oder:

$$d = \frac{2m + 1}{4} \frac{\lambda_1}{n_2} \quad (8)$$

λ_1 steht hier für die Wellenlänge im Medium n_1 , also Luft. Für $m = 0$ ergibt sich das bekannte Ergebnis einer " $\frac{\lambda}{4}$ -Schicht".

Da die Intensitäten bzw. die Amplituden der Teilwellen von Welle zu Welle abnehmen, löschen sich die Wellen im Allgemeinen natürlich nicht völlig aus. Man kann jedoch den Brechungsindex der Schicht dahingehend optimieren:

Die Amplituden können analog zum vorhergehenden Abschnitt der planparallelen Grenzschichten angesetzt werden, aufgrund der unterschiedlichen Reflektivitäten (vgl. Glg. (6)) ergeben sich leicht unterschiedliche Gleichungen, als in (1):

$$\begin{aligned} |A_1| &= \sqrt{R_1}|A_0| \\ |A_2| &= (1 - R_1)\sqrt{R_2}|A_0| \\ |A_3| &= (1 - R_1)R_2\sqrt{R_1}|A_0| \\ |A_4| &= (1 - R_1)R_2^{\frac{3}{2}}R_1|A_0| \\ |A_5| &= (1 - R_1)R_2^2R_1^{\frac{3}{2}}R_1|A_0| \\ &\dots \end{aligned} \quad (9)$$

Summiert man über alle Amplituden, so kann durch Umformen und Verwendung der geometrischen Summenformel gezeigt werden, dass gilt:

$$\sum_{i=1}^{\infty} A_i = A_0 \left(\frac{\sqrt{R_1} - \sqrt{R_2}}{1 - \sqrt{R_1}R_2} \right) \quad (10)$$

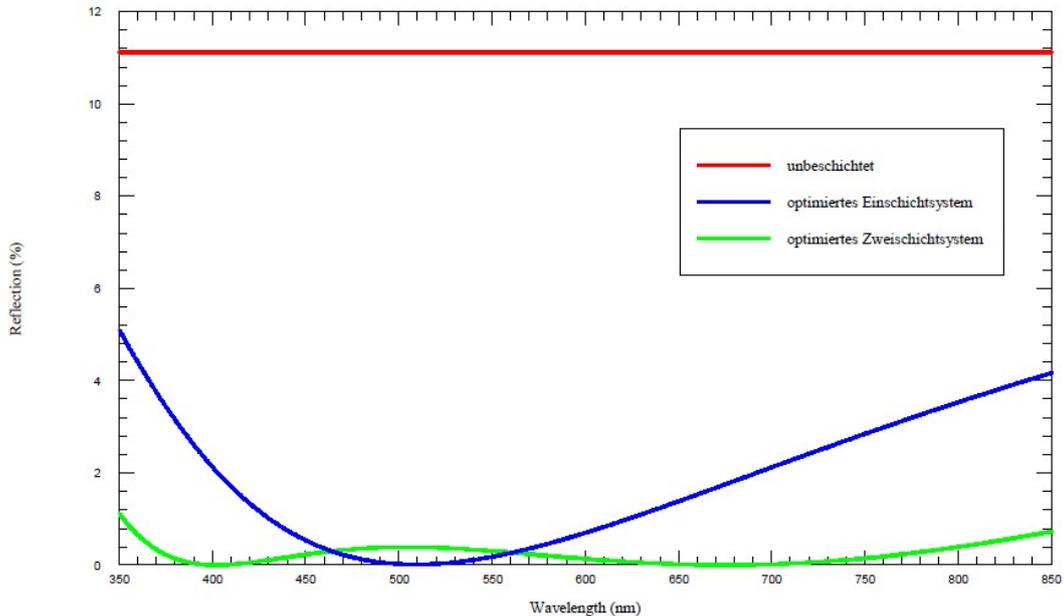


Abbildung 4: Berechnete Reflektivitäten der Antireflexbeschichtungen aus Abb.2 und 3 für ein Substrat mit $n = 2,0$

Dieser Ausdruck wird minimal für $\sqrt{R_1} = \sqrt{R_2}$. Unter Verwendung von (6) kann man diese Bedingung auf

$$n_2 = \sqrt{n_1 n_3} \quad (11)$$

umformen.[3]

Es gilt jedoch zu bedenken, dass die Gleichungen (8) und (11) nur für eine bestimmte Wellenlänge λ gelten. Für alle anderen Wellenlängen kann keine vollständige destruktive Interferenz stattfinden! Um den Effekt trotzdem über einen größeren Spektralbereich gut nutzen zu können, kann man aber mehrere Schichten kombinieren. In Abb. 3 ist z.B. ein Zweischichtsystem dargestellt, beim Entspiegeln von Brillen sind auch fünf Schichten und mehr keine Seltenheit mehr. Weiters gilt es zu berücksichtigen, dass die Brechungsindizes normalerweise nicht über den gesamten interessanten Spektralbereich konstant sind, sondern vielmehr eine Abhängigkeit $n(\lambda)$ zeigen und auch der Absorptionskoeffizient $k(\lambda)$ nicht immer vernachlässigt werden kann.

Die Berechnung wird also schnell sehr aufwändig, daher gibt es speziell dafür entwickelte Programme. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Programm, Film Wizard, (siehe Abschn. 6.5) wurde Abb. 4 erstellt, die den Effekt der hier theoretisch besprochenen ARCs für ein einfaches Substrat mit $n = 2,0$, und für dieses Substrat optimale ARCs (beide mit wellenlängenunabhängigem Brechungsindex) darstellt.

1.2 Rekombination und Passivierung

1.2.1 Oberflächen- und Bulkrekombination

Im thermischen Gleichgewicht gilt für die Konzentration der Elektronen (n) und Löcher (p) [cm^{-3}] in einem dotierten Halbleiter:

$$n \cdot p = n_i^2 \quad (12)$$

Hier bezeichnet n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte. Darunter versteht man die Konzentration der Elektronen bzw. Löcher im reinen, nicht dotierten Halbleiter, für den im thermischen Gleichgewicht immer $n = p = n_i$ gilt. In einem p-dotierten Bereich (meist Bulk-Material) herrscht ein Überschuss an Löchern, daher spricht man von p als Majoritätsladungsträgerdichte und von n als Minoritätsladungsträgerdichte. Im n-dotierten Bereich ist dies genau umgekehrt.

Werden nun z.B. durch Absorption von Photonen zusätzliche (extrinsische) Ladungsträger angeregt, also z.B. Elektronen im p-dotierten Bulk-Material, so können diese eine gewisse mittlere Lebensdauer τ im Leitungsband verbringen, bevor sie wieder rekombinieren. Nimmt man für diese sogenannten Überschussladungsträger eine konstante Dichte Δn an (z.B. bei konstanten Beleuchtungsverhältnissen), so kann man τ wie folgt anschreiben:

$$\tau = \frac{\Delta n}{R} \quad (13)$$

R ist die Rekombinationsrate der Ladungsträger, sie wird im Folgenden ausführlicher diskutiert. Die mittlere Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ist eine wichtige Größe für einen dotierten Halbleiter. Je größer die Lebensdauer, desto größer ist auch die Diffusionslänge. In einer auf einem p-n-Übergang basierenden Solarzelle ist damit auch die Wahrscheinlichkeit größer, dass das Elektron oder das Loch die Raumladungszonen des p-n-Übergangs erreicht und zur Stromgewinnung beitragen kann. Der Ladungsträgertransport erfolgt in den elektrisch neutralen Zonen des Halbleiters im Wesentlichen über Diffusion, die durch die Brownsche Bewegung beschrieben wird. Eine charakteristische Größe dafür ist die Diffusivität:

$$D = \mu \frac{kT}{q} \quad (14)$$

Der Faktor μ wird Mobilität genannt und beträgt in Silizium für typische Dotierkonzentrationen etwa $1350 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ für Elektronen und $480 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ für Löcher.[4] Die Diffusionslänge bei einer mittleren Lebensdauer τ der Ladungsträger ergibt sich mit diesem Parameter zu:

$$L = \sqrt{\tau \cdot D} \quad (15)$$

Die Überlegungen zur Größe τ beinhalten allerdings bis jetzt noch keine Überlegungen zu Rekombinationen an Störstellen im Bulk-Material oder an der Oberfläche. Meist wird daher in diesem Zusammenhang von der "effektiven Lebensdauer" gesprochen, darunter versteht man die Lebensdauer, die sich ergibt, wenn man alle Möglichkeiten der Rekombination in Betracht zieht. Diese sind:

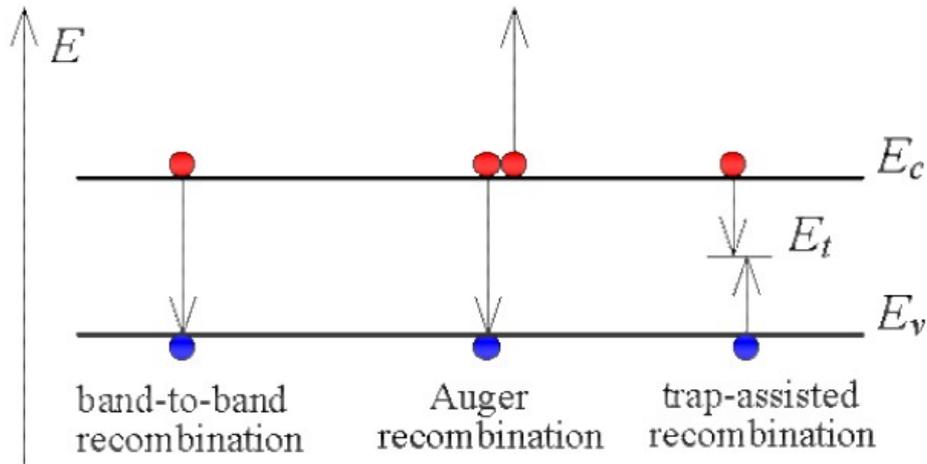


Abbildung 5: Rekombinationsmöglichkeiten aus [5]

- Auger Rekombination
- Strahlungsrekombination (band-to-band recombination)
- Rekombination an Defekten im Bulk-Material
- Rekombination an Defekten an der Oberfläche

Hierbei wird zwischen intrinsischen (Effekt existiert auch im hochreinen Material) und extrinsischen Prozessen (Effekt benötigt ein defektgeneriertes Energieniveau zwischen Leitungs- und Valenzband) unterschieden. Auger- und Strahlungsrekombination sind intrinsische Effekte (siehe Abb.5).

Defektinduzierte Rekombination wird von der Shockley-Read-Hall Theorie beschrieben. Mit der Defektdichte ρ_{Def} , der thermischen Geschwindigkeit von Ladungsträgern v_{th} ($\approx 200 \frac{km}{s}$ [4]) und dem Einfangquerschnitt für Elektronen σ_n bzw. Löcher σ_p [cm^2] kann man die eine fundamentale Rekombinationsgeschwindigkeit definieren:

$$\begin{aligned} S_{n0} &= v_{th} \cdot \rho_{Def} \cdot \sigma_n \\ S_{p0} &= v_{th} \cdot \rho_{Def} \cdot \sigma_p \end{aligned} \quad (16)$$

Damit lässt sich die Rekombinationsrate laut Shockley-Read-Hall Theorie wie folgt anschreiben:

$$R = \frac{n \cdot p - n_i^2}{\frac{n+n_1}{S_{p0}} + \frac{p+p_1}{S_{n0}}} \quad (17)$$

Hier sind $n_1 = n_i \cdot e^{\frac{E_t - E_F}{kT}}$ und $p_1 = n_i \cdot e^{\frac{E_F - E_t}{kT}}$ (E_F ist die Fermi Energie). Je nachdem, ob man nun in diese Gleichung die Oberflächenparameter (z.B. Oberflächendefektdichte) oder die Volumensparameter (z.B. Defektdichte im Volumen) einsetzt, erhält man die jeweiligen Rekombinationsraten für die Oberfläche [$cm^{-2}s^{-1}$] oder für das Volumen [$cm^{-3}s^{-1}$].

Aufgrund der vielen möglichen Rekombinationsarten, die oft auch gar nicht getrennt voneinander gemessen werden können, wird meist von der "effektiven Lebensdauer" gesprochen. Sie ist die Lebensdauer, die alle Rekombinationseffekte berücksichtigt. Eine oft angeführte Näherung für die effektive Lebensdauer in einem Wafer mit Dicke d ist:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_V} + \left[\frac{d}{2S} + \frac{1}{D} \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 \right]^{-1} \quad (18)$$

D ist hier die Diffusivität aus (14) und τ_V die Lebensdauer für die Minoritätsladungsträger im Volumen laut (13), berechnet mit einem R für das Volumen laut (17). Der Faktor S ist hier definiert als $S = \frac{R_S}{\Delta n}$, wobei sich R_S analog zu R berechnet, nur für die Oberfläche mit den jeweiligen Parametern. Die Shockley-Read-Hall Theorie funktioniert allerdings nur für Defekte mit fixem Energieniveau, es ist aber bekannt, dass sich die Defektenergie beim Einfangen eines Ladungsträgers ändern kann. Diese sogenannte "defect configuration interaction" wird in Abb. 6 beschrieben. Im Gegensatz zur Shockley-Read-Hall Theorie, die die höchsten Rekombinationsraten für Energieniveaus in der Mitte der Bandlücke aufweist, hat diese Übergangsart die höchsten Raten bei Energieniveaus ganz am Rande der Bandlücke.

Eine weitere Rekombinationsmöglichkeit ist die "excitonic Auger recombination", ein Prozess, der ein fixes Energieniveau in der Bandlücke benötigt. Er funktioniert ähnlich wie die Auger-Rekombination, mit dem Unterschied, dass bei Rekombination ein Elektron seine Energie an ein Loch abgibt oder umgekehrt. Es muss jedoch hinzugefügt werden, dass für diesen Effekt bisher noch wenig experimentelle Beweise vorliegen.[1][6][4]

1.2.2 Oberflächen- und Bulkpassivierung

Neben Fremdatomen gehören lose Bindungen, sogenannte "dangling bonds", zu den häufigsten Störstellen im Halbleiter. Solche losen Bindungen sollten im perfekten Halbleiterkristall (mit Ausnahme der Dotieratome) nicht vorkommen. An der Oberfläche hat ein perfekter Kristall jedoch definitionsgemäß nur dangling bonds, die auch bei Beschichtung des Wafers nicht vollständig abgesättigt werden. An der Grenzschicht zwischen Wafer und Beschichtung gibt es daher eine sehr hohe Oberflächenrekombinationsrate R_S . An der Rückseite des Wafers bekämpft man dieses Problem üblicherweise mit einem back surface field, das die Ladungsträger wieder zurück und somit in Richtung des p-n Übergangs wirft. An der Vorderseite ist dies nicht möglich, daher wird versucht die losen Bindungen so gut wie möglich abzusättigen. Dies wird "Passivierung" genannt. Viele Arbeiten zu diesem Thema haben gezeigt, dass Wasserstoff aufgrund seiner hohen Diffusivität in Silizium sehr gut dafür geeignet ist. Es wird angenommen, dass während des "Feuerns" der Frontkontakte, einem kurzen Hochtemperaturschritt, der Wasserstoff sehr weit im Material diffundieren kann und viele der dangling bonds abzusättigen vermag.[1][6][7]

Die Solarzellenindustrie ist daher seit einiger Zeit zu wasserstoffreichen ARCs wie z.B. $\text{SiN}_x\text{:H}$ übergegangen. Durch die hohe Diffusivität erhoffte man sich auch positive Effekte auf die Bulk-Lebensdauer, da auch hier Defekte von Wasserstoff auf die selbe Art abgesättigt werden können. H. Dekkers verwendete in seiner Arbeit $\text{SiN}_x\text{:H}$ und deuterierte $\text{SiN}_x\text{:D}$

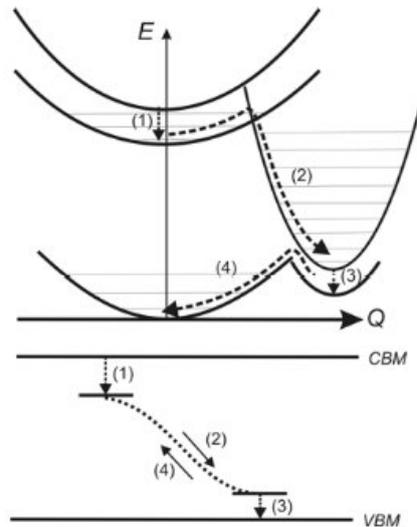


Abbildung 6: Rekombination eines Elektrons laut defect configuration interaction aus: [1] Q ist hier eine allgemeine Koordinate für die Defektbeschaffenheit. Einfangen eines Elektrons über einen vergleichsweise kleinen Energieübergang (1); Relaxierung des geladenen Defekts (2); Rekombination des Elektrons ins Valenzband (3); Relaxierung des ungeladenen Defekts in die Ausgangslage (4)

ARCs, um die Diffusion in das Bulk-Material zu untersuchen. Es stellte sich aber heraus, dass die Konzentration der tatsächlich eindiffundierten Atome unter dem Detektionslimit der verwendeten Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) war. Eine Volumspassivierung durch wasserstoffreiche Schichten findet also, wenn überhaupt, nur im sehr kleinen Ausmaß statt. [1][8]

1.3 PECVD Beschichtung

Die Abkürzung PECVD steht für "plasma enhanced chemical vapor deposition", ein chemisches Verfahren, um dünne Schichten auf ein Substrat abzuscheiden. Dies geschieht bei diesem Verfahren bei einem sehr geringen Druck von $\approx 0,3\text{-}3\text{mbar}$ bzw. $\approx 200\text{-}2000\text{mTorr}$. Im Gegensatz zur chemical vapor deposition (CVD), die normalerweise bei Temperaturen von $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ betrieben wird, benötigt das plasmaunterstützte PECVD Verfahren weitaus geringere Temperaturen von 400°C und darunter. Da dem Gas durch das Plasma Energie zugeführt wird, können bereits bei viel geringerer Temperatur die Gasmoleküle dissoziiert, in Radikale gespalten und/oder in angeregte Zustände übergeführt werden. Da hohe Temperaturschritte dafür bekannt sind, bei der Solarzellenherstellung Probleme (Einbruch der Ladungsträgerlebensdauer, Verluste im back surface field) zu verursachen, ist diese geringere Temperatur ein entscheidender Vorteil. Auch bilden sich bei PECVD nach dem Abkühlen geringere mechanische Spannungen aus als beim herkömmlichen CVD

Verfahren.[6][9]

PECVD wird daher in der Halbleiterindustrie häufig eingesetzt, um Schichten aus amorphen Silizium, Siliziumnitrid, Siliziumoxid oder auch Siliziumcarbid zu erzeugen. Da an dem Prozess jedoch auch immer sehr viel Wasserstoff beteiligt ist (bei Siliziumnitrid z.B. sind die beteiligten Gase SiH_4 und NH_3), ist auch immer ein gewisser Anteil an Wasserstoff in den entstehenden Schichten zu finden. Es entstehen also eigentlich Si:H , $\text{SiN}_x\text{:H}$, $\text{SiO}_x\text{:H}$ und $\text{SiC}_x\text{:H}$ Schichten. Dies ist durchaus beabsichtigt und erwünscht, da Wasserstoff sehr gute Passivierungseigenschaften zugeschrieben werden (siehe Abschn. 1.2.2).

Bei den PECVD Anlagen wird zwischen Direkt- und Remoteplasmaanlagen unterschieden. Bei Remoteplasmaanlagen wird das Plasma in einem separaten, isolierten Teil der Beschichtungskammer erzeugt und erst dann zu den Substraten transportiert. Bei Direktplasmaanlagen brennt das Plasma direkt am Ort der Substrate, durch sehr energiereiche Ionen können die Substrate dabei jedoch theoretisch beschädigt werden.

Die Beschichtungen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, wurden in der low-frequency industrial PECVD Anlage der Firma Falconcell hergestellt. Es handelt sich dabei um die Anlage E2000 HT von Centrotherm AG. In Abb. 7 ist eine schematische Darstellung eines solchen Systems zu sehen. Bei dieser Anlage werden in eine elektrisch beheizte Quarzröhre ($l=2\text{m}$ $\text{Ø}=30\text{ cm}$) mit den Wafern beladene Graphitboote eingeführt. Bei den meisten industriellen Anlagen, so auch bei der in dieser Arbeit verwendeten, stehen die Wafer aber im Gegensatz zu Abb. 7 vertikal in der Anlage. Das Plasma brennt bei diesem System zwischen den Platten des Graphitboots, es handelt sich also um eine Direktplasmaanlage.

[6][2][1]

Für die Beschichtungen wurden folgende Einstellungen verwendet:

- Frequenz 40 kHz
- Plasmaleistungsdichte $\approx 173\text{ mWcm}^{-2}$ (Einstellung 6kW)
bzw. $\approx 29\text{ mWcm}^{-2}$ (Einstellung 1kW)
- Temperatur 300°C bzw. 450°C (siehe Tab. 1)
- Druck 500-1500mTorr (siehe Tab. 1)
- Gasflüsse von NH_3 und SiH_4 laut Tab. 1

1.4 Quantum Dots

In Silizium können von jedem einfallenden Photon, nimmt man Einfachanregung an, nur die 1,12 eV der Bandlücke (bzw. 1,07eV der reduzierten Bandlücke im Bor dotierten Material) genutzt werden (vgl. Abschn. 7.4). Ein neuer Ansatz, um das einfallende Spektrum besser nutzen zu können, sind Nanokristalle von nur wenigen nm Größe, sogenannte "quantum dots" (QDs), die bereits in großer Zahl in den ARCs erzeugt werden können. Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass in diesen QDs auch mehrere Ladungsträger

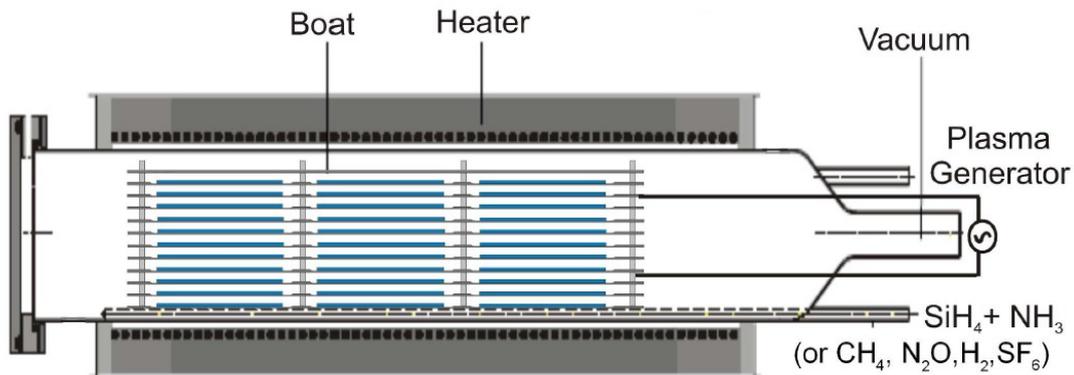


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Beschichtungsanlage aus [6]

von einem Photon angeregt werden können ("multiple exciton generation" (MEG)). Somit eröffnet sich die Möglichkeit, Photonen mit einer Energie größer zweimal der Bandlücke $E > 2E_G$ besser nutzen zu können. Weiters sind die QDs für Photolumineszenz bekannt, deren Maximum im roten Bereich des sichtbaren Spektrums liegt. Mit ihrer Hilfe kann also eine Frequenzverschiebung hin zum niedrigerfrequenten Bereich erreicht werden. [10]

1.4.1 Multiple exciton generation in quantum dots

MEG ist nicht notwendigerweise an QDs gebunden, sondern findet prinzipiell auch ohne diese statt. Sie funktioniert jedoch nur über den Umweg der Stoßionisation. Das heißt, dass zuerst ein Ladungsträger von einem hochenergetischen Photon angeregt wird und dann über einen Stoß noch mindestens einen weiteren Ladungsträger ins Leitungsband hebt, ehe er durch Relaxation über Phononen bereits zu viel Energie abgegeben hat. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich und somit selten, da der Gesamtimpuls bei jedem Teilschritt erhalten bleiben muss.

In einem QD ist ein Ladungsträger aber örtlich sehr stark lokalisiert, wodurch aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation der Impuls nur sehr schlecht bestimmt ist, zusätzlich ist die Relaxationsrate durch Phononenemission in QDs viel geringer. Dadurch wird der oben beschriebene Prozess in einem QD um ein Vielfaches wahrscheinlicher. [10]

1.4.2 Frequenzverschiebung in quantum dots

Aufgrund der kleinen Struktur eines QDs teilt sich sowohl das Leitungs- als auch das Valenzband in viele Energieniveaus auf. Ein Ladungsträger, der von einem hochenergetischen Photon weit gehoben wird, kann über mehrere Energieniveaus wieder rekombinieren, wobei wieder Photonen emittiert werden. Auch wenn durch diesen Prozess eher selten tatsächlich aus einem blauen Photon zwei rote ($E_{Ph} > E_G$) generiert werden, reicht es schon, wenn zumindest ein rotes zwischen ca. 400 und 900 nm generiert wird. Dieses Photon kann von einer Solarzelle besser genutzt werden als das ursprüngliche blaue (vgl. Abschn. 7.2).

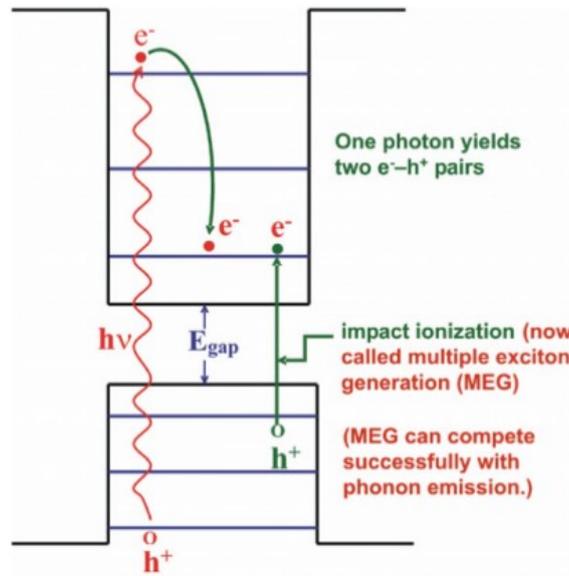


Abbildung 8: zur MEG in Quantum Dots aus [10]

Dieser Effekt wird Photolumineszenz genannt. Ihre Intensitätskurve kann sich über weite Energiebereiche erstrecken. Entscheidend für die Effizienzsteigerung ist, wo der Peak dieser Verteilung liegt. Dies hängt typischerweise von der Größe der QDs ab, wie Park et al. in ihrer Arbeit[11] zeigen konnten.

Ding et al. zeigen in ihrem Paper [12] mittels Simulation, dass der Gutteil der Wirkungsgradverbesserung durch QDs durch die Frequenzverschiebung bewirkt wird, MEG trägt laut ihren Ergebnissen nur zu einem viel kleineren Teil bei.

1.4.3 Herstellung von Schichten mit quantum dots

Die Herstellung von QDs enthaltenden Schichten ist in den letzten Jahren Gegenstand exzessiver Forschung. Mittlerweile können solche Schichten mit verschiedenster Zusammensetzung z.B. SiN_x [13], SiO_x [14] oder SiC_x [15] hergestellt werden. Die Gemeinsamkeiten der hier aufgeführten Arbeiten ist die Verwendung einer remote-PECVD Anlage und anschließende, vergleichsweise lange, Hochtemperaturschritte ("annealing"). So wurden die SiN_x Schichten 30min 1100°C ausgesetzt, die SiO_x Schichten sogar 1h 1000°C . An einer $\text{Si}_{0.8}\text{C}_{0.2}$ Schicht wurde von P. Löper et al. annealing von je 30 min bei verschiedenen Temperaturen zwischen 800°C und 1100°C vorgenommen.

Für die SiN_x Schichten zeigte sich, dass neben diesen Parametern vor allem auch das N/Si Verhältnis eine entscheidende Rolle spielt.[13]

2 Glattätzen der Substratoberfläche

Die Oberfläche eines Solarzellen-Wafers sollte eigentlich keine hohe Reflektivität aufweisen, mit der Antireflexschicht (ARC) sollte sie sogar so gering wie möglich werden. Damit die Reflexionsspektren der Wafer mit ARC untersucht werden können, muss aber eine gute Reflexivität des Substrats gewährleistet sein. Um dies zu erreichen, mussten die Wafer mit einem Gemisch aus Salpetersäure (HNO_3) 65% und Flußsäure (HF) 40% glattgeätzt werden. Je nach Anteil der Flußsäure variierte die Ätzzeit zwischen mehr als einer Stunde und nur wenigen Minuten. Verschiedene Mischverhältnisse wurden getestet, wobei sich jenes mit einem Verhältnis $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 3:1$ als das zielführendste erwies.

In einem äußeren Kühlbecken wurden ein Behälter mit dem Säuregemisch und zwei Behälter mit destilliertem Wasser, zum Reinigen der geätzten Wafer, aufgestellt. Die Behälter fassen jeweils ca. 1300ml. Aufgrund der sehr hohen Ätzrate erhitzt sich das Säuregemisch um rund 10°C pro geätztem Wafer. Da es aber äußerst zeitaufwändig ist, das neuerliche Abkühlen des Säuregemischs abzuwarten, muss berücksichtigt werden, dass die Ätzrate eine exponentielle Funktion der Temperatur ist und sich somit die Ätzzeit von 5 min bei 25°C auf nur etwas mehr als 1 min bei 65°C verkürzt. Die Wafer verlieren dabei charakteristischerweise $1/3$ ihres Gewichts, was einer Abätzung von $\approx 80\mu\text{m}$ bzw. $\approx 40\mu\text{m}$ pro Seite entspricht. In einem Gemisch aus ca. 950ml HNO_3 (65%) und ca. 320ml HF(40%) konnten so jeweils 6-7 Wafer glattgeätzt werden, bevor es erneuert werden musste. Das beste Resultat wurde dabei jeweils beim 4. Wafer erzielt, bei dem die Temperatur während des Ätzevorgangs von ca. 65°C auf ca. 75°C stieg, die genauen Konzentrationen von HF und HNO_3 dafür sind leider unbekannt, da zuvor jeweils bereits 3 Wafer abgeätzt worden waren. Sollte genug Säure zur Verfügung stehen, empfiehlt es sich bereits nach dem 4. Wafer den Vorgang abubrechen, da sich in weiterer Folge das Säuregemisch auf über 80°C erhitzt und für die restlichen Wafer dort einpendeln wird. Hier muss sehr vorsichtig agiert werden, da das Säuregemisch aufgrund von starker Gasbildung zu brodeln beginnt und Verätzungen mit Flußsäure sehr gefährlich sind. Zusätzlich tritt starke Rauchentwicklung auf. Auch die entstehenden Flurgase sind sehr giftig. Grundsätzlich können jedoch mit einem solchen Gemisch bis zu 7 Wafer glattgeätzt werden. Ab dem 5. Wafer beginnt die Ätzrate allerdings beträchtlich zu sinken. Die erzielten Reflektivitäten konnten aus Zeitmangel nicht vor der Beschichtung vermessen werden, jedoch waren die erzielten Reflektivitäten zwar deutlich besser als bei den ungeätzten Wafern, jedoch öfters nicht homogen über den ganzen Wafer und vor allem von Wafer zu Wafer sehr unterschiedlich. Die unbekannt Grundreflektivität des Substrats war somit eine weitere Variable, die bei der Analyse der Spektren berücksichtigt werden musste.

Nr.	NH ₃ [sccm]	SiH ₄ [sccm]	Absch.- zeit [s]	T [°C]	Druck [mTorr]	Leistung [kW]	Anmerkung
1	2000	1000	50	450	1500	6	2-Schichtprozess
	2000	200	500	450	1500	6	
2	2000	1000	580	300	1500	1	
3	2000	600	580	300	500	6	
4	2000	600	580	300	1500	6	
5	2000	1000	500?	300	1500	6	Rezeptabbruch
6	2000	600	580	300	1000	6	
7	3000	600	580	300	1500	6	
8	1000	1000	50	450	1500	6	Rezeptabbruch
9	1000	600	180	300	1500	6	Rezeptabbruch
10	6000	600	580	300	1500	6	
11	1000	500	100	450	1500	6	
12	1000	1000	100	450	1500	6	nur texturierte Wafer
13	1000	1000	580	450	1500	6	
14	1000	1000	80	300	1500	6	
15	1000	600	400	300	1500	6	2-Schichtprozess
	2000	600	580	300	1500	6	nur texturierte Wafer
ref	6000	600	580	450	1500	6	Standardprozess

Tabelle 1: Übersicht über die erzeugten Schichten

3 Probenübersicht und Probennummerierung

Bei Falconcell wurden von Dr. Gustav Otto Wafer mit einer Reihe unterschiedlicher Beschichtungen hergestellt. Insgesamt umfasste die Serie 16 verschiedene Einstellungen der Beschichtungsanlage, darunter zwei Zweischichtprozesse (Nr.1 und 15) und der, bei Falconcell üblicherweise verwendete, Standardprozess (ref).

Tab. 1 bietet eine Übersicht über alle hergestellten Beschichtungen. Die Waferdicke wurde über die Masse der Wafer und ihre Fläche bestimmt. Mit der bekannten Dichte von Silizium von $2,33 \frac{g}{cm^3}$ [16] kann so die Dicke der Wafer auf $\approx 240\mu m$ für die texturierten bzw. $\approx 160\mu m$ für die Wafer mit abgeätzter Oberfläche errechnet werden.

Probennummerierung

Pro Beschichtungsart wurden mehrere Wafer produziert, darunter meist zwei mit geätztem Substrat. Die Proben wurden von Prof. Summhammer mittels Laserschneidgerät in kleine quadratische Stücke mit einer Seitenlänge von ca. 4 cm zerteilt. Die Beschichtungen 12 und 15 lagen nur auf texturierten Wafern vor und konnten somit keiner spektroskopischen Untersuchung unterzogen werden. Von den restlichen Proben wurden je 8 Stücke pro Beschichtung ausgewählt. Da jeweils 2 Wafer vorlagen, je 4 vom ersten (A) und 4 vom

zweiten (B).

Der vollständige Probenname besteht aus:

1. Beschichtung (Prozessnummer)
2. A oder B für den Wafer (falls von verschiedenen Wafern Stücke entnommen wurden)
3. fortlaufende Nummer für die Stücke dieses Wafers (falls nötig)
4. ein Suffix T1 oder T2, falls die Probe einen der beiden Temperaturschritte erlebt hat

Beispiel: 6B3 ist Probenstück Nummer 3 vom zweiten Wafer mit der Beschichtung Nr.6, 6B3T1 das selbe Stück nach dem Temperaturschritt T1. 12_3 ist das dritte Stück von Wafer 12, hier wurden keine unterschiedlichen Wafer untersucht, da bei texturierten Wafern kein Spektrum aufgenommen werden konnte.

Die geätzten Proben der Referenzbeschichtung wurden händisch zerteilt, sind daher nicht quadratisch und haben auch eine andere Nomenklatur erhalten:

1. ref (für Referenzbeschichtung)
2. fortlaufende Nummer des Wafers(1-5)
3. ein M oder R, je nachdem, ob das Stück von der Mitte oder dem Rand stammt
4. falls mehrere Stücke vorhanden sind, eine fortlaufende Nummer
5. ein Suffix T1 oder T2, falls die Probe einen der beiden Temperaturschritte erlebt hat

Beispiel: ref3R2 ist Randstück Nummer 2 vom dritten Wafer mit Referenzbeschichtung, ref3MT2 das Mittelstück vom selben Wafer, welches Temperaturschritt T2 erlebt hat. Von der Referenzbeschichtung wurden jedoch auch texturierte Wafer produziert und untersucht: ref4 bzw. ref5, die ebenfalls mit dem Laser zerteilt wurden. Es wird bei den betreffenden Kapiteln aber auch jeweils darauf hingewiesen, dass z.B. ref4_2 eine texturierte Oberfläche hat.

4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Charakterisierung der Schichten mit dem Programm Film Wizard (siehe Abschn. 6.5) gestaltet sich schwierig, da im Wesentlichen vier Variablen unbekannt sind. Neben dem Brechungsindex $n(\lambda)$ und dem Absorptionskoeffizienten $k(\lambda)$, die mittels dieses Programms bestimmt werden sollen, ist die Oberflächenrauigkeit, die für die Absolutwerte der Reflektivität $R(\lambda)$ verantwortlich zeichnet, unbekannt. Da aber auch über die Dicke nicht sehr exakte Aussagen getroffen werden können (lediglich die Farbe der Schicht ermöglicht eine ungefähre Abschätzung), wurden einige elektronenmikroskopische Untersuchungen vorgenommen. Diese Untersuchungen wurden bei der Universitären Service-Einrichtung für Transmissionselektronenmikroskopie (USTEM) der TU Wien, mit freundlicher Unterstützung von Dr. Michael Stöger-Pollach und Jakob Gruber, durchgeführt.

4.1 REM Untersuchung

Die ursprüngliche Idee war, eine Vermessung aller Schichtdicken (je ein Probestück pro Wafer) im Rasterelektronenmikroskop (REM) vorzunehmen, da die Präparation hierfür nicht sehr aufwendig ist.

4.1.1 REM-Präparation

Für eine Querschnittprobe im REM können mehrere Probenstücke gleichzeitig in einen Kunstharzzylinder (Durchmesser 25mm) eingebettet werden. Das durchsichtige Harz härtet einige Stunden lang aus, danach wird der gesamte Zylinder abgeschliffen. Dies erledigt ein Halbautomat, nur das Wechseln der Schleifpapiere auf immer feinere Körnungen erfolgt per Hand. Das Ergebnis sind mehrere REM-fertige Querschnitte pro Zylinder, was auch Zeit beim Ein- und Ausschleusen im REM spart.

4.1.2 REM-Ergebnisse

Die Untersuchungen wurden an einem FEI IFEGSEM Quanta 200 durchgeführt, sie führten jedoch zu keinem auswertbaren Ergebnis. Der Wärmeausdehnungskoeffizient des Silizium und des Harzes ist offenbar sehr unterschiedlich. Das Harz erwärmt sich während des Aushärtens, die Proben mit ihm. Beim Abkühlen ziehen sich die Probenstücke offenbar viel stärker zusammen als das Harz, was dazu führt, dass zwischen Probenoberfläche und Harz Hohlräume entstehen (siehe Abb.9). Teilweise führt dies sogar zum Bruch der Probe. Dies allein ist jedoch nicht der Grund für den Fehlschlag, da trotz dieser Probleme genügend zu untersuchende Stellen übrig blieben.

Das wirklich gravierende Problem ist, dass der Kontrast zwischen Silizium und Siliziumnitrid im REM nicht sichtbar ist und mit den zur Verfügung stehenden Mitteln (z.B. verschiedene Detektoren) nicht sichtbar gemacht werden konnte. Da die Schichten somit nicht vom Substrat unterschieden werden konnten, war die Vermessung völlig unmöglich.

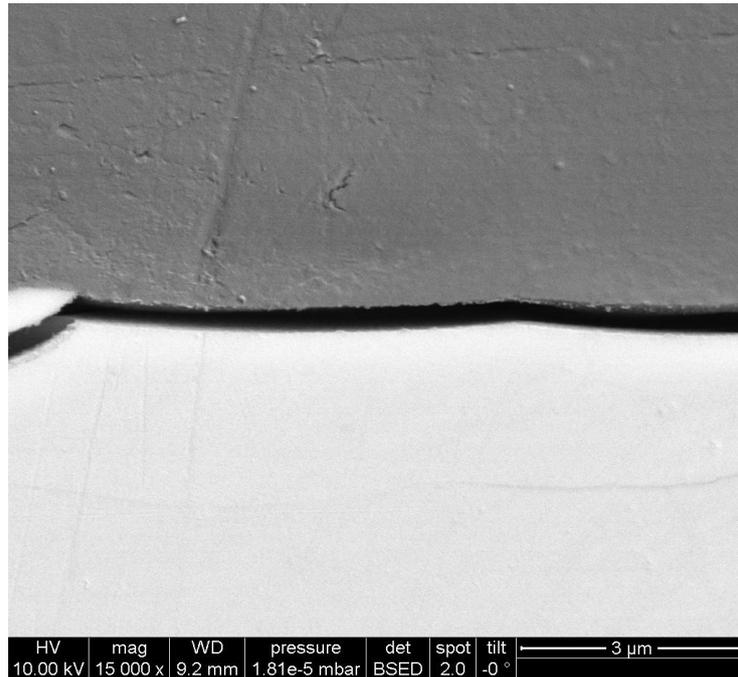


Abbildung 9: REM Aufnahme der Probe 8A

4.2 TEM Untersuchung

Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist der Kontrast zwischen Silizium und Siliziumnitrid sehr stark, daher wurden als Ersatz für die REM Messungen einige TEM Messungen durchgeführt. Da die Präparation für des TEM jedoch um ein Vielfaches aufwändiger ist, musste eine Auswahl getroffen werden. Entscheidender Vorteil des TEMs ist aber die höhere Genauigkeit und die Möglichkeit, eventuell auch die verschiedenen Schichten der Zweischichtsysteme vermessen zu können. Weiters steht im TEM auch die electron energy loss spectroscopy (EELS) zur Verfügung, mit der die Schichtzusammensetzungen quantifiziert werden können.

Folgende Proben wurden untersucht:

Beschichtungen auf glattgeätztem Substrat:

1A 1AT1 1B 3B 4A 4AT1 4B 13A 13B

Beschichtungen auf texturiertem Substrat:

15A ref4 ref4T1 ref5

4.2.1 TEM Präparation

Auch für das TEM wurden Querschnittsproben hergestellt, damit diese aber von einem Elektronenstrahl durchstrahlt werden können, müssen sie an der zu untersuchenden Stelle jedenfalls unter 200nm dünn sein, besser jedoch noch viel dünner. Zu diesem Zweck wurde

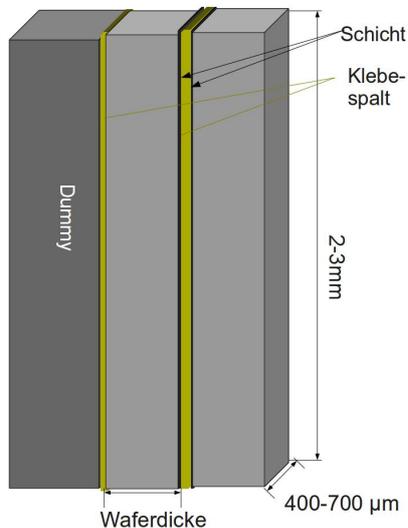


Abbildung 10: Probe nach dem Sägen

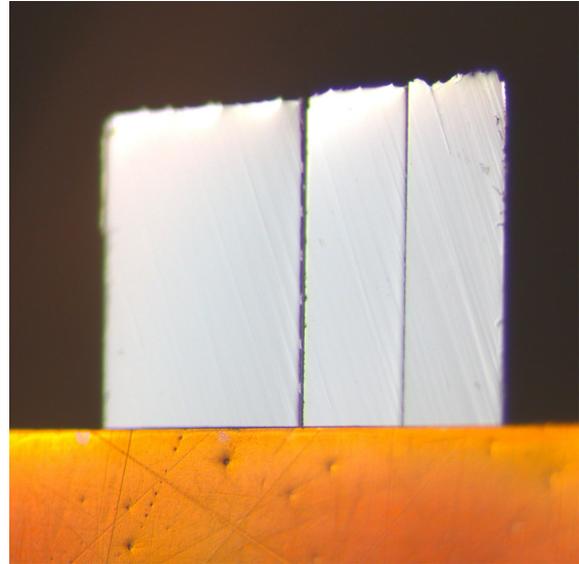


Abbildung 11: Fertige TEM Probe auf dem Kupferring

die Keilschliffpräparation gewählt, eine Methode, bei der ein Keil mit Öffnungswinkel ca. 1° geschliffen wird. Im Idealfall ist die Probe dann an der Kante bereits so dünn, dass keine weiteren Maßnahmen (z.B. Ionenmühle) mehr nötig sind. An einem 200keV Gerät, wie in dieser Arbeit verwendet, beträgt die De-Broglie-Wellenlänge der Elektronen 2.51 pm, dies ist jedoch nicht die Auflösungsgrenze des Mikroskops. Aufgrund von Linsenfehlern und der Probendicke liegt diese normalerweise bei wenigen nm.

Die wichtigsten Präparationsschritte im Überblick:

- Brechen der Probenstücke in ca. 2-3mm dicke Stücke. Keinesfalls mehr, da die Probenhalterringe für das TEM einen Außendurchmesser von 3mm haben.
- 2 ungefähr gleich große Stücke werden zunächst in Ethanol gereinigt und dann an der zu untersuchenden Fläche mit Zweikomponentenkleber zusammengeklebt. Dies schützt die zu untersuchende Stelle ("Sandwichpräparation"). Ist der Wafer sehr dünn, empfiehlt es sich noch ein zusätzliches Stück Silizium, einen sogenannten "Dummy" der selben Größe darauf zu kleben, um das gesamte Probestück noch etwas dicker zu machen. Dies erleichtert erheblich des Handling während der Präparation. Der Kleber muss anschließend einige Zeit unter Hitze aushärten.
- Mit einer Drahtsäge werden ca. 400-700 μm breite Scheibchen abgeschnitten. Die Drahtsäge zieht dabei Schleifmittel über die Probe, bis sich der Draht durch das Material geschnitten hat.

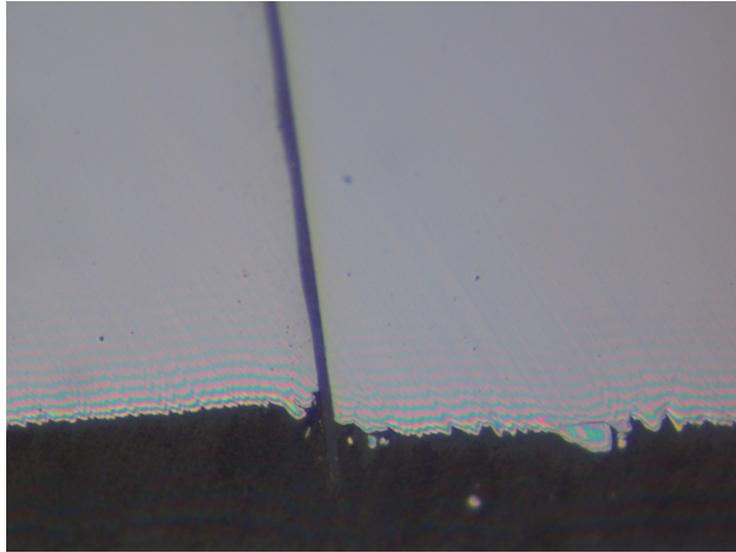


Abbildung 12: Interferenzmuster an der Kante des TEM Keils im Lichtmikroskop In der Mitte sind der Klebspalt und überstehende Reste des Klebers zu sehen

- Die Probe sieht nun aus wie in Abb. 10. Der eigentliche Keilschliff erfolgt nun mit dem Gerät Multipröp der Firma ALLIED. Es besitzt spezielle Glashalter, auf die die Probe mit Spezialwachs aufgeklebt werden kann. Das Spezialwachs ist durchsichtig, wird bei ca. 150°C flüssig und ist außerdem in Aceton löslich.
- Zuerst muss eine Seite poliert werden. Auch Kratzer, die nur einige μm tief sind, würden bei der angestrebten Keildicke bereits durch die gesamte Probendicke verlaufen. Dazu wird mit immer feinerer Körnung geschliffen, das Resultat wird im Lichtmikroskop kontrolliert.
- Die Probe wird auf dem Glashalter gewendet und die Schleifebene des Multipröp um ca. 1° verkippt, um den Keil zu erhalten. Es wird wieder mit kleiner werdender Körnung geschliffen. Das Ergebnis und die verbleibende Dicke wird dabei laufend im Lichtmikroskop kontrolliert.
- Wenn im Lichtmikroskop deutliche Interferenzmuster zu erkennen sind (Abb. 12), ist der Keil dünn genug. Sind auch keine größeren Kratzer zu erkennen, wird die Probe vorsichtig in Aceton abgelöst und mit Zweikomponentenkleber auf einen TEM Ring aufgeklebt. Im vorliegenden Fall wurden Kupferringe verwendet, die innen rechteckig ausgeschnitten sind. Der Kleber sollte wieder einige Zeit aushärten. Abb. 11 zeigt eine fertige TEM-Probe im Lichtmikroskop bei geringer Vergrößerung.
- Sind die Interferenzmuster so ausgeprägt wie in Abb. 12, so ist keine nachträgliche Dünnung in einer Ionenmühle erforderlich. Natürlich würde dies die Qualität noch steigern.

In dieser Arbeit wurde auf das Nachdünnen in der Ionenmühle verzichtet, für die vorgenommenen Untersuchungen war die Qualität ausreichend. Zusätzlich ist das Präparieren ohnehin schon ein hoher Zeitaufwand, pro Probe müssen auch geübte Präparateure mindestens drei Stunden veranschlagen. Ausnahme bildet die Probe 4B, die beim Aushärten auf dem TEM Ring verrutschte. Hier musste mit einer Ionenmühle nachgearbeitet werden.

4.2.2 Ergebnisse der TEM Untersuchung

Für die Untersuchungen wurde das FEI Tecnai G² T20 der USTEM Gruppe verwendet, ein 200keV Gerät mit LaB₆ Kathode. An den meisten präparierten Proben waren geeignete Stellen vorhanden, um Aufnahmen zu machen und Messungen vorzunehmen. Die Aufnahmen wurden mit der Software Digital Micrograph 3.11 der Firma Gatan Inc. ausgewertet. Zu beachten ist hierbei, dass bei relativ dicken Probestellen eine Verkippung der zu untersuchenden Stelle zu einem falschen Messergebnis der Schichtdicke führen könnte, da nur die zweidimensionale Projektion des Objekts aufgenommen werden kann. Für die gemessene Dicke D' gilt:

$$D' = D \cdot \cos\alpha + h \cdot \sin\alpha \quad (19)$$

Hier ist D die tatsächliche Schichtdicke, h die Höhe der Probe (Probendicke) an der durchleuchteten Stelle und α der Verkippungswinkel.

Für die hier zu erwartenden, sehr kleinen, Verkippungswinkel gilt $\cos(\alpha) \approx 1$ und $\sin(\alpha) \approx \alpha$, also ebenfalls sehr klein. Somit kann für kleine Winkel sogar $D' \approx D$ angenommen werden, der zu erwartende Fehler ist jedenfalls vernachlässigbar klein.

Einschichtsysteme:

Die Abb. 13 - 18 zeigen einige TEM Aufnahmen, auf denen die Schichtdicke bereits vermessen wurde. Auf allen Abbildungen ist das Substrat jeweils rechts bzw. unten zu sehen und die wesentlich hellere Klebeschicht links bzw. oben. Es ist zu beachten, dass an den vermessenen Stellen überall noch Klebereste zu sehen sind. Nur so kann sichergestellt werden, dass auf dieser Stelle präparationsbedingt nicht auch bereits ein Teil der Beschichtung abgetragen wurde. Bei Probe 4AT1 konnte keine solche Stelle gefunden werden. Aus diesem Grund kann für diese Probe keine zuverlässige Schichtdickenmessung angegeben werden.

Wie in den Bildern und auch in nachstehender Tabelle zu erkennen ist, ist die Dickenmessung mittels TEM nicht so genau wie erhofft. Vor allem bei dicken Probenstellen ist der genaue Rand der Schicht schwierig auszumachen und kann somit zu einem erheblichen Fehler führen. Die Software Digital Micrograph 3.11 bietet eine Histogramm-Funktion, die über einen zu definierenden Bereich die mittlere Helligkeit der Pixel ermittelt. Natürlich ist hier am Rand ein deutlicher Anstieg der Helligkeit zu erkennen. Trotzdem ist die genaue Begrenzung manchmal schwierig und führt zu ungenauen Ergebnissen.

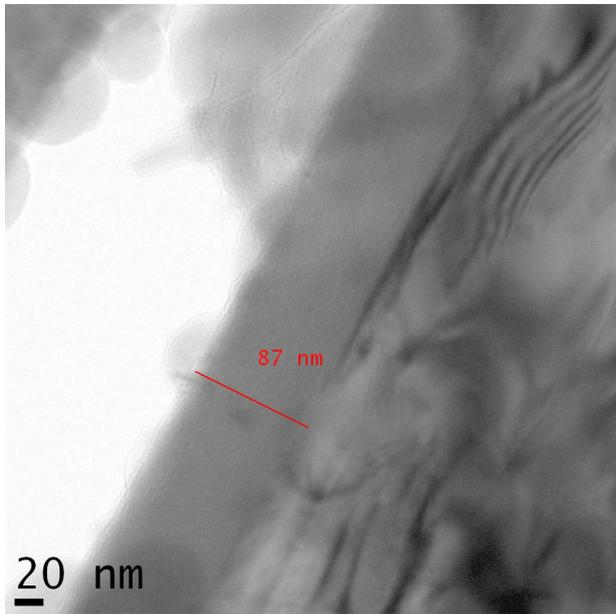


Abbildung 13: 4A

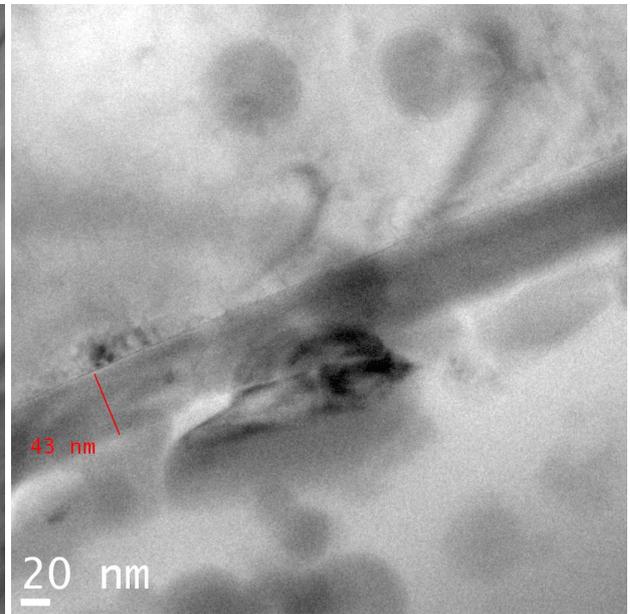


Abbildung 14: 10B

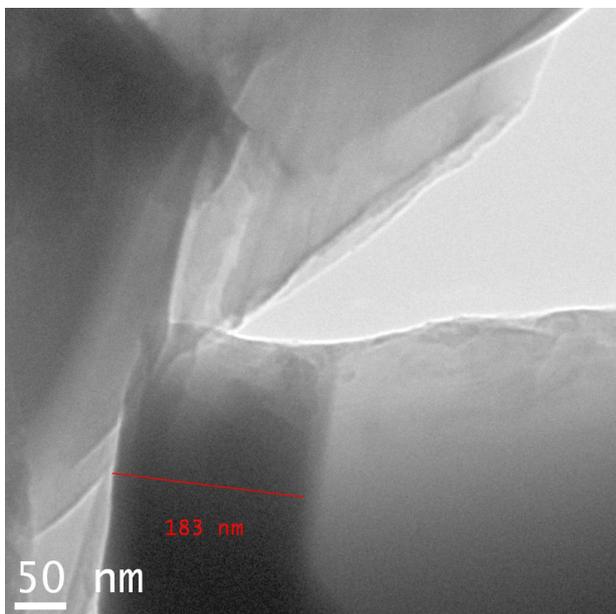


Abbildung 15: 13B

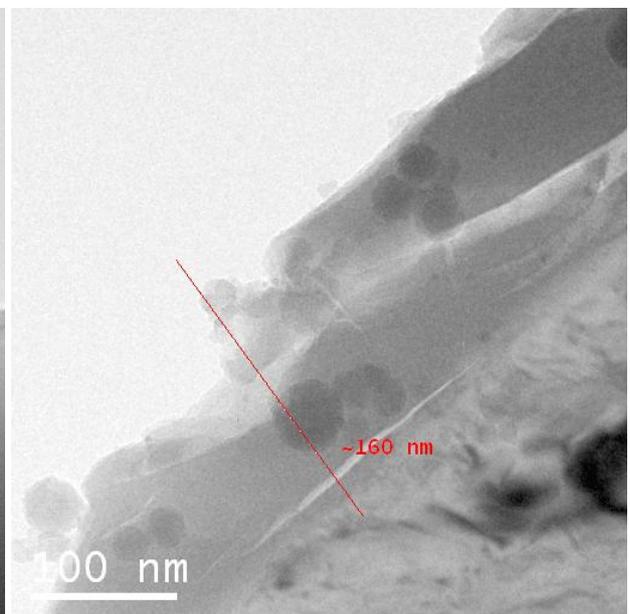


Abbildung 16: 13AT1

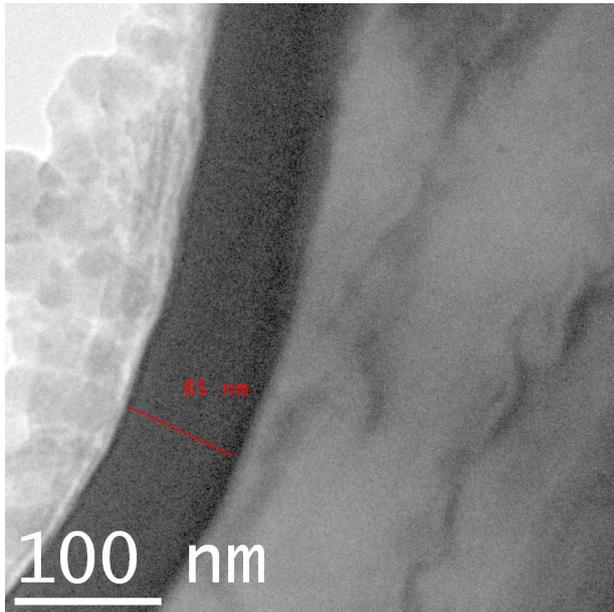


Abbildung 17: ref5

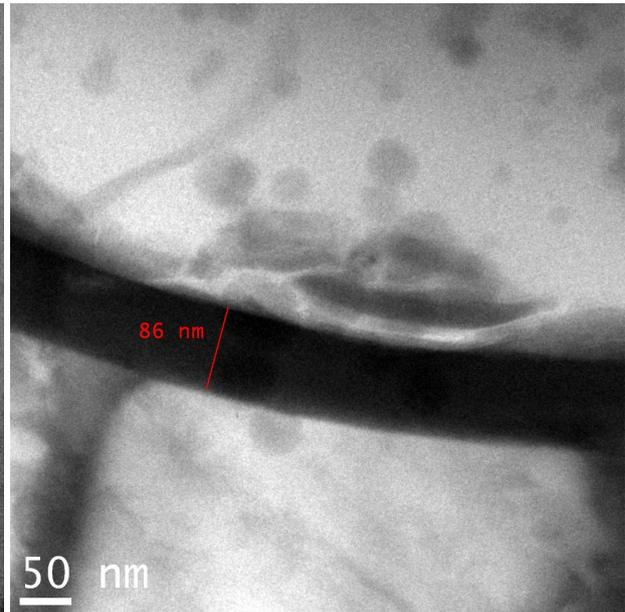


Abbildung 18: ref4T1

Folgende Schichtdicken wurden im TEM ermittelt:

Probe	3B	4A	4B	10A	10B	13A	13B	15A	ref4	ref5
D' [nm]	≈50	≈87	≈69	≈40	≈43	≈162	≈183	≈95	≈95	≈85

Probe	10BT1	13AT1	ref4T1
D' [nm]	≈45	≈160	≈86

Klar ersichtlich ist, dass sich durch den Temperaturschritt keine merkliche Änderung im Aussehen oder der Dicke der Schicht ergibt. Ob sich die Zusammensetzung ändert, kann im TEM nicht beurteilt werden, sofern nicht Methoden wie z.B: EELS eingesetzt werden. Aus Zeit- und Kostengründen konnten jedoch nur wenige der Proben mit EELS untersucht werden (siehe Abschn. 4.2.3). Diese Ergebnisse sollten ohnehin auch aus den Spektren ersichtlich sein (siehe Abschn. 6). Bei Proben, an denen gleiche Schichten von zwei verschiedenen Wafern untersucht wurden, sind die ermittelten Schichtdicken sehr ähnlich, was allerdings aufgrund des normalerweise sehr stabilen Beschichtungsverfahrens nicht anders zu erwarten war. Für die Probe 4B (siehe Abb. 19) trifft dies nicht zu, allerdings musste diese Probe aufgrund von Präparationsschwierigkeiten mit der Ionenmühle nachbearbeitet werden. Dabei wurde mittig ein Loch erzeugt, an dessen Rändern dünne Probenstellen entstanden. Es ist jedoch zu vermuten, dass an den zu untersuchenden Stellen der leichter abzutragende Kleber bereits verschwunden war und somit auch Teile der Beschichtung abgetragen wurden. Die dünne Schicht, die auf Abb. 19 auf der ARC zu sehen ist, ist somit wahrscheinlich kein Kleber, sondern Redeposition, also in der Ionenmühle abgetragenes Material, das sich an anderer Stelle wieder angelagert hat.

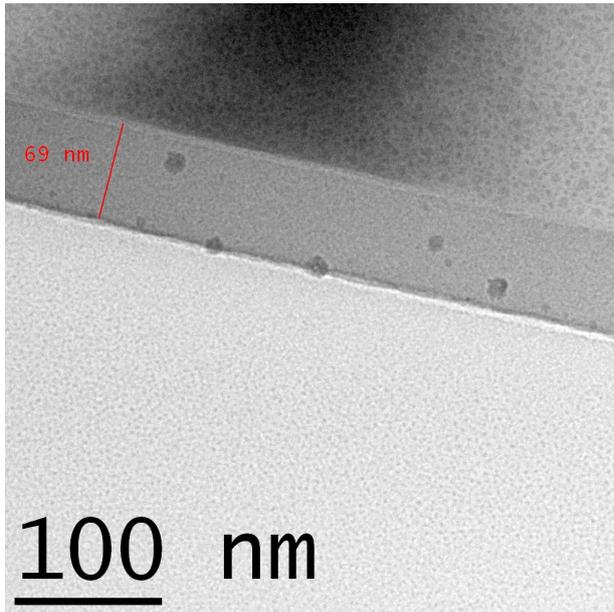


Abbildung 19: 4B

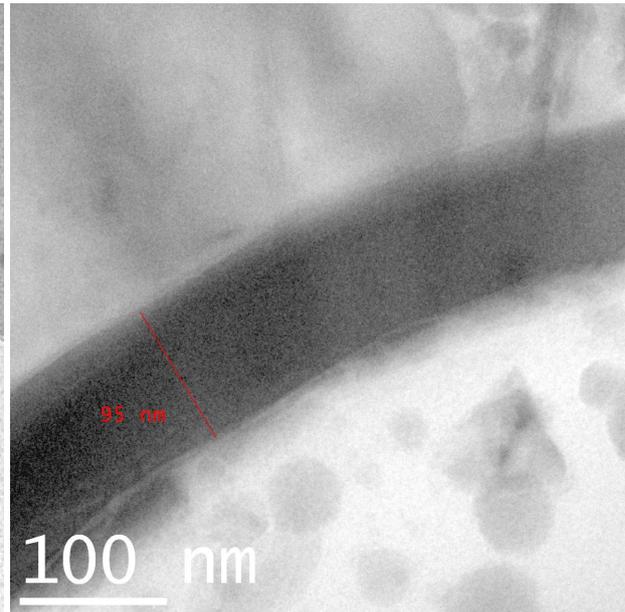


Abbildung 20: 15A

Auch wenn eine exakte Vermessung der Schichten im TEM nicht möglich war, so war es trotzdem sehr wichtig und hilfreich, einen sehr guten Näherungswert zu kennen. Mit diesen Werten konnte für die im TEM vermessenen Proben im Programm Film Wizard gearbeitet und getestet werden. Diese Erfahrungswerte waren schlussendlich unerlässlich, um die Spektren der Proben, die nicht im TEM untersucht wurden, charakterisieren zu können. Wie aus den Aufnahmen der Proben nach dem Temperaturschritt ersichtlich ist, konnten keine Hinweise auf quantum dots gefunden werden, obwohl, wie sich in Abschn. 5 gezeigt hat, die Temperaturen bei diesen T-Schritten wohl etwas höher waren und auch etwas länger gehalten wurden als beim Standard-Feuerungsprozess bei Falconcell. Allerdings ist das Kontaktfeuern, das die Probe typischerweise nur wenige Sekunden auf hoher Temperatur hält, höchstwahrscheinlich zu kurz, um solche Strukturen zu generieren. In allen Arbeiten in Abschn. 1.4 wurden die Schichten mindestens 30min einer so hohen Temperatur ausgesetzt, sodass im Prinzip die Bedingungen zur Erzeugung von QDs gegeben waren.

Zweischichtsysteme:

Die Beschichtungen 1 und 15 sind Zweischichtprozesse, die Proben 1A, 1AT1, 1B und 15A wurden im TEM untersucht. Bei Probe 15A (Abb.20) ist nicht zu erkennen, dass es sich um ein Zweischichtsystem handelt, die beiden Schichten haben sich offenbar sehr gut miteinander verbunden und erscheinen im TEM so nur mehr als eine Schicht. Dass die verschiedenen Schichten nicht aufgelöst werden können, ist doch überraschend, da aufgrund der Einstellungen bei der Beschichtung (vgl. Tab. 1) sehr verschiedene Schichtzusammensetzungen entstanden sein müssten. Dies könnte aber auch an der relativ dicken Probenstelle liegen.

Bei den texturierten Wafern konnten aber keine dünneren Probenstellen gefunden werden, da aufgrund der Texturierung der Klebespalt etwas dicker ausgefallen ist und sich somit nicht ganz an der Spitze, sondern erst etwas weiter hinten am Probenkeil gut zu untersuchende Stellen ergaben.

Bei Probe 1 sind deutlich zwei verschiedene Schichten zu sehen (Abb. 21 und 22), dass diese jedoch fast exakt die selbe Dicke aufweisen, ist aufgrund der Beschichtungszeiten (vgl. Abschn. 3) sehr überraschend, zu erwarten wäre ein Dickenverhältnis von ca. 1:10. Es wäre jedoch denkbar, dass es während des Beschichtungsvorgangs der zweiten Schicht der Proben 1 zu einer Unregelmäßigkeit gekommen ist, dann wäre die erste dünne Schicht die Linie, die die Schicht in den Aufnahmen 21 rechts bzw. 22 unten gegen das Substrat begrenzt. Ihre Dicke mit $4 \pm 1 \text{ nm}$ wäre auch eher in der aufgrund der Beschichtungszeiten zu erwartenden Größenordnung. Diese Schicht ist in Abb. 24 in Hochvergrößerung zu sehen. In dieser Aufnahme sind bereits die Netzebenen des Silizium-Substrats erkennbar, welche sich jedoch, klar ersichtlich auch über die gesamte betreffende dünne Schicht erstrecken. Eine SiN_x Schicht ist aber typischerweise amorph. Das kristalline Si-Bulk-Material kann der Schicht zwar über einige Atomlagen hinweg eine Gitterkonstante aufzwingen, bei einer Gitterkonstante von Silizium von $5,43 \text{ \AA}$ [16] müsste dies aber über ca. 30-40 Atomlagen geschehen, was sehr unrealistisch erscheint.

Es ist bekannt, dass selbst in der sehr kurzen Zeit zwischen dem Ätzen und dem Beschichten (im Normalfall nur wenige Minuten) das Silizium an der Oberfläche oxidiert. Lelièvre et al. haben mit Photoelektronenspektroskopie gezeigt, dass sich dadurch beim Beschichtungsvorgang typischerweise eine Siliziumoxynitridschicht $\text{SiO}_x\text{N}_y < 2 \text{ nm}$ an der Grenzfläche von Substrat und Beschichtung ausbildet.[17] Da bei den hier untersuchten Schichten zwischen dem Ätzen und dem Beschichtungsvorgang sogar ein bis zwei Tage liegen, ist mit der Präsenz einer solchen Schicht jedenfalls zu rechnen.

Nach dem Temperaturschritt hat sich die Beschichtung von 1A merklich geändert, es scheinen nun bereits vier Schichten mit ähnlicher Dicke vorzuliegen (Abb. 23). Diese Schichtstruktur war über die gesamte Länge des durchstrahlbaren Bereichs dieser Probe zu beobachten. Aus den späteren spektroskopischen Untersuchungen ist zu vermuten, dass während des Temperaturschritts Stickstoff aus der Beschichtung wegdiffundiert. Offenbar gab es während des Temperaturschritts hier einigen Austausch zwischen den Schichten. Eine genaue Charakterisierung dieses Schichtsystems kann allerdings nur mittels EELS erreicht werden (siehe Abschn. 4.2.3).

4.2.3 EELS Untersuchungen

Von insgesamt fünf Proben wurden zusätzlich zu den TEM Bildern auch EELS Spektren aufgenommen. Die Untersuchung und Auswertung nahm Dr. Stöger-Pollach vor, dazu wurde das andere TEM der USTEM Einrichtung verwendet, welches im Wesentlichen das gleiche Modell, aber mit Feldemissionsquelle ist. Die Feldemissionsquelle hat den Vorteil, dass der Strahl noch besser fokussiert werden kann, was bei solch dünnen Schichten wichtig ist.

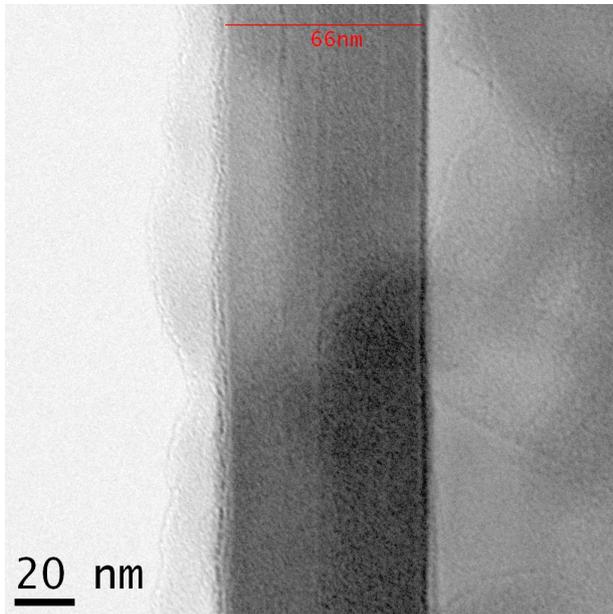


Abbildung 21: 1A

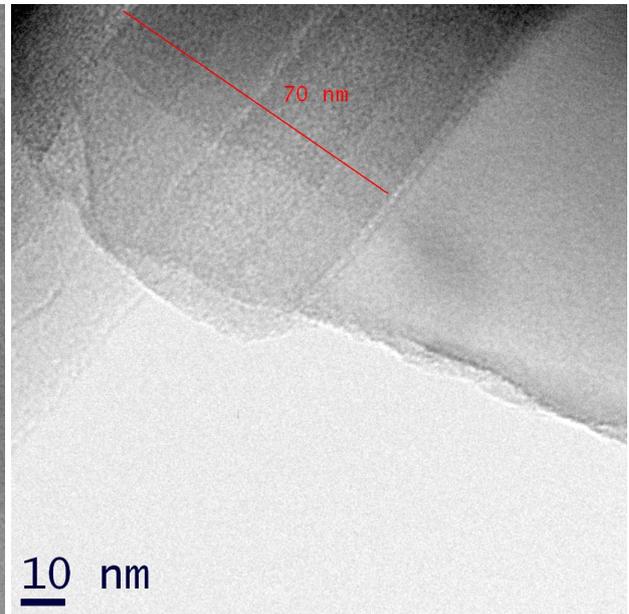


Abbildung 22: 1B

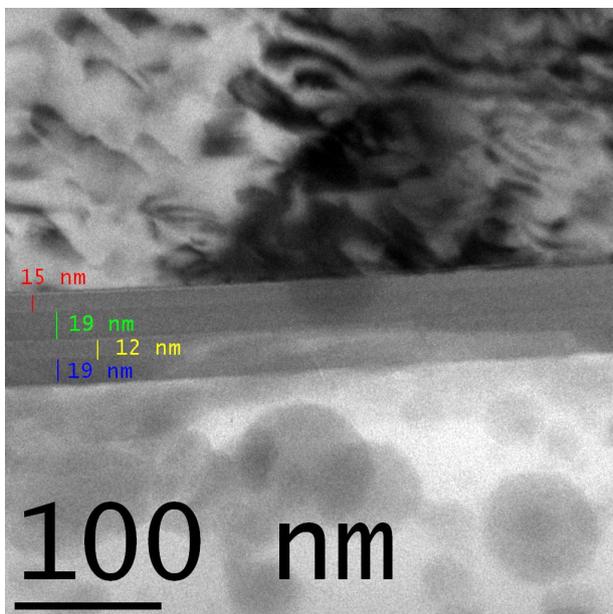


Abbildung 23: 1AT1

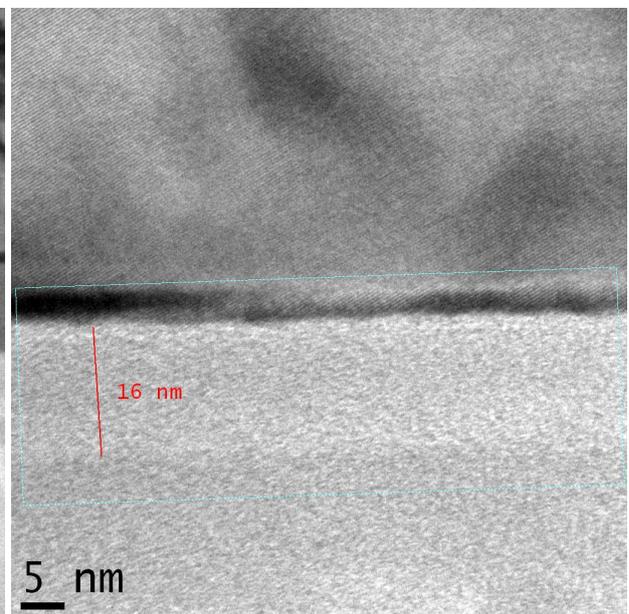


Abbildung 24: Netzebenen bei 1AT1

Einschichtsysteme

Von den Proben mit Einfachbeschichtung wurden drei mit sehr unterschiedlichen Prozessparametern ausgewählt. Die folgende Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen, die leider nicht so befriedigend waren wie erhofft.

Probe	N[%]	Si[%]	mögliche $\frac{N}{Si}$	mittl. $\frac{N}{Si}$
4A	67,29 ± 8,4	32,77 ± 4,1	1,69 - 2,52	2,06
13A	35,82 ± 4,5	64,18 ± 8,0	0,45 - 0,68	0,56
ref5	80,60 ± 10,5	19,40 ± 2,5	3,39 - 5,09	4,16

Zwar zeigen die Schichtzusammensetzungen alle die erwartete Tendenz, dass bei höherem Stickstofffluss in der Beschichtungsanlage auch eine stickstoffreichere Schicht entsteht (vgl. Tab. 1), auch ein $\frac{N}{Si}$ von $\approx 0,56$ für die Probe 13A ist durchaus realistisch und zu erwarten. Die Werte für die stickstoffreicheren Schichten muten allerdings etwas seltsam an, da man für eine Schicht mit 80% Stickstoffgehalt nicht wirklich annehmen kann, dass diese noch fest ist, auch Luft hat einen Stickstoffanteil von ca. 78%. Ein so hohes $\frac{N}{Si}$ Verhältnis liegt auch völlig außerhalb der Werte, die man aufgrund der eingestellten Gasflüsse für diese oder vergleichbare Beschichtungsanlagen erwarten würde (vgl. Abschn. 6.5.2).

Der Wert $\frac{N}{Si}$ ist gleichzeitig auch der charakteristische Koeffizient x in der Schichtzusammensetzung $SiN_x:H$. Man würde eigentlich erwarten, dass er zwischen 0 (reines Si) und 1,33 (reines Si_3N_4) liegen müsste.

Ein weiterer Versuch, die $\frac{N}{Si}$ Werte zu bestimmen, wird in Abschn. 6.5.2 unternommen. Da sich die Literatur beim Zusammenhang des Brechungsindex n mit dem $\frac{N}{Si}$ jedoch nicht einig ist, gestaltet sich dieser ebenfalls schwierig. Die Hoffnung, diese Aufgabe durch EELS Ergebnisse zu erleichtern, hat sich jedenfalls nicht erfüllt.

Zweischichtsysteme

Bei den EELS Untersuchungen der Zweischichtsysteme wurde der Fokus ganz auf die Proben 1A und 1AT1 gelegt, da diese sowohl vor als auch nach dem Temperaturschritt unerwartete Schichtzusammensetzungen im TEM gezeigt haben (siehe Abb. 21, 23 und 24). Dazu wurden mit dem Scanning-TEM (STEM) Modus entlang einer senkrechten Linie von der Oberfläche bis ins Bulk-Material ca. 30 EELS Spektren aufgenommen. Dies ergibt ein Tiefenprofil der Schicht, wobei in der vorliegenden Untersuchung nur die drei wichtigsten Elemente Stickstoff, Silizium und Sauerstoff quantifiziert wurden. Vor allem für den STEM-Modus ist die Verwendung des Geräts mit Feldemissionsquelle sinnvoll, da hier viel bessere Ortsauflösung zu erwarten ist.

Für die gemessenen Prozentwerte gilt leider das Gleiche wie im vorhergehenden Abschnitt: Ein Stickstoffanteil von ca. 80 % kann nicht ernst genommen werden, daher kann uns diese Untersuchung nur eine Idee liefern, in welchem Schichtteil mehr oder weniger eines bestimmten Elements vorhanden ist. Den Absolutwerten sollte jedenfalls nicht vertraut werden.

Bei den Abb. 25 und 26 muss jeweils bedacht werden, dass die Schichtoberfläche nicht bei 0nm liegt, da der Scan natürlich außerhalb der Probe begonnen hat. Am deutlichsten ist das in Abb. 25 zu sehen, hier ist die Probenoberfläche bei 10nm zu finden, in Abb. 26 schon etwas früher, bei ca. 5nm. Es fällt auf, dass der Eindruck zweier ungefähr gleich dicker Schichten in Abb. 21 nicht getäuscht hat, es dürfte ungefähr bei der Hälfte der Beschichtungszeit der zweiten Schicht zu Unregelmäßigkeiten gekommen sein, was zu einem siliziumreicheren Zwischenbereich geführt hat. Wahrscheinlich konnte der Massenstrom einer der beiden Gase nicht immer korrekt gehalten werden, in diesem Fall wahrscheinlich der SiH_4 Massenstrom, der mit 200sccm so niedrig liegt wie bei keiner anderen Beschichtung. Dr. Otto hat einen solchen Verdacht, den NH_3 Massenstrom von 1000sccm bei vielen Proben betreffend, bereits beim Beschichten geäußert. Es ist zu empfehlen, künftige Beschichtungsversuche mit höherem Gesamtgasfluss zu unternehmen. Auch war die Beschichtungszeit der Zwischenschicht bei Probe 1 relativ kurz. Beim Aufbringen der Deckschicht wird Anfangs wieder ein Teil der Zwischenschicht abgetragen. Ist diese aber so dünn wie hier, ist es vorstellbar, dass diese fast oder sogar gänzlich verschwindet. Sowohl im TEM Bild als auch im EELS Profil ist von dieser Zwischenschicht jedenfalls nichts zu sehen. Die Oxidation der Oberfläche ist im EELS Profil auch zweifelsfrei festzustellen. Die ersten Nanometer der Schicht scheinen überhaupt nur aus SiO_x zu bestehen, erst dann setzt das Stickstoffsignal ein. An der Oberfläche des Bulk-Materials ist ebenfalls deutlich ein Sauerstoffsignal sichtbar, während das Stickstoffsignal ab 76nm (\cong 66nm Tiefe) rasch verschwindet. Es ist also zu vermuten, dass es sich bei der dünnen Trennschicht zwischen Beschichtung und Bulk tatsächlich um eine SiO_x Schicht (mit etwas Stickstoffeintrag) handelt.

In Abb. 26 ist, vergleicht man dieses Profil mit Abb. 23, die Abfolge von Schichten mit verschiedenen Stickstoff- und Siliziumkonzentrationen zu sehen. Die dunkleren Schichten erweisen sich dabei als die stickstoffreicheren. Klar zu erkennen ist, dass sich die unterschiedlichen Konzentrationen beim Feuern etwas ausgleichen, was hier zu einer Art Vierschichtsystem geführt hat. Interessant ist auch der hintere Teil des Profils, ab ca. 55 nm (\cong 50nm Tiefe). Hier befinden wir uns bereits im Bildbereich von Abb. 24. Auf die letzte, in der TEM Aufnahme sehr helle Schicht, folgen im Profil zwei sehr sauerstoffreiche Bereiche, die jedoch klar voneinander getrennt sind. Nimmt man an, dass die sauerstoffreichen Gebiete im TEM Bild sehr dunkel erschienen, so ist vorstellbar, dass dieser Scan eine Situation wie in Abb. 24 rechts abbildet. Hier folgt nach dem Übergang sehr bald wieder ein dunkler Fleck. Ein hier durchgelegtes Helligkeitsprofil ergibt Abb.27. Diese Abbildung ist ein 15 Pixel breites Profil in ca. 7nm Abstand vom rechten Rand von Abb.24. Das Profil erstreckt sich über die gesamte Bildhöhe, wobei bei 0nm die Bildunterkante liegt. Die SiO_x -Zwischenschicht liegt hier bei ca. 35nm, danach ist deutlich zu erkennen, dass ein sehr heller, und danach wiederum ein dunklerer Bereich folgt. Nimmt man an, dass die dunkleren Bereiche sauerstoffreicher sind, würde sich bei einem EELS-Scan dieses Profils wahrscheinlich ein ähnlicher Verlauf der Sauerstoffkonzentration wie in Abb. 26 ergeben. Vergleicht man die beiden Profile, so sieht es aus, als ob nach dem Temperaturschritt viel mehr Sauerstoff vorhanden wäre, es muss allerdings nochmals davor gewarnt werden, die Absolutwerte vergleichen zu wollen. Aufgrund der Ergebnisse für das Stickstoff- zu Silizi-

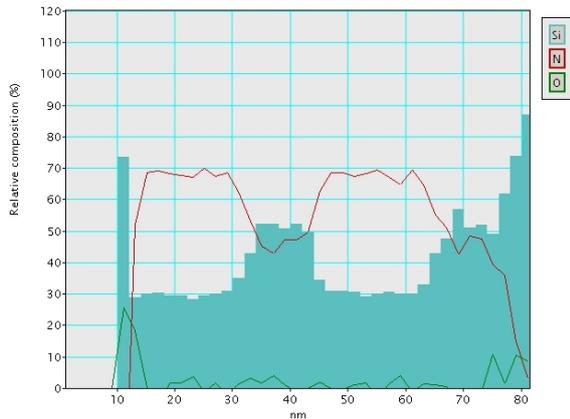


Abbildung 25: EELS-Profil der Probe 1A (vgl. Abb. 21)

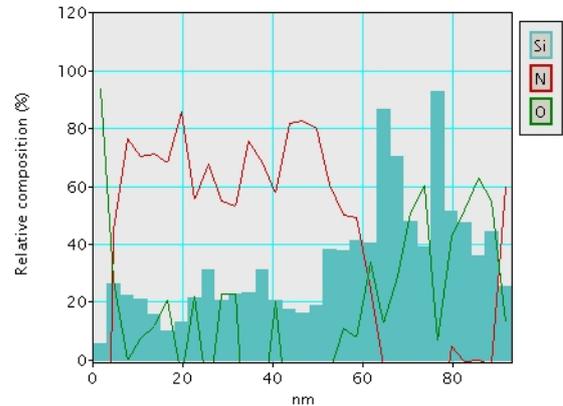


Abbildung 26: EELS-Profil der Probe 1AT1 (vgl. Abb. 23 bzw. 24)

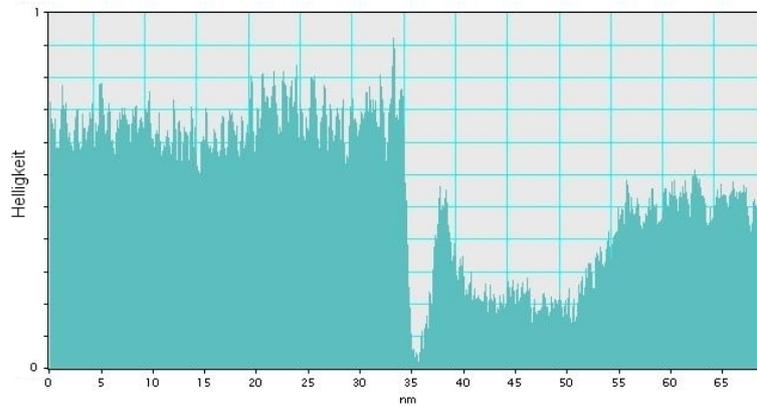


Abbildung 27: Helligkeitsprofil über die gesamte Höhe von Abb. 24, aufgenommen ca. 7nm vom rechten Bildrand entfernt, die Bildunterkante liegt bei 0nm. Helligkeit 0 $\hat{=}$ schwarz, 1 $\hat{=}$ weiß

umverhältnis sollte auch diesen Absolutwerten nicht blind vertraut werden. Ebenfalls noch zu erwähnen ist, dass das Stickstoffsignal ganz am Ende des aufgenommenen Spektrums, also bereits einige nm im Bulk-Material wieder ansteigt. Es scheint also Stickstoff aus der Schicht beim Feuern in das Bulk-Material einzudiffundieren, ein Befund, der aufgrund der Ergebnisse von Itoh et al. [18] zur Stickstoffdiffusion in Silizium, durchaus vorstellbar ist. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den Ergebnissen aus Abschn. 6, wo festgestellt wurde, dass sich die Spektren nach dem Feuern hin zu siliziumreicheren Schichten verschieben. Es ist aber anzunehmen, dass der Großteil des verschwindenden Stickstoffs beim Feuern an der Oberfläche ausgast.

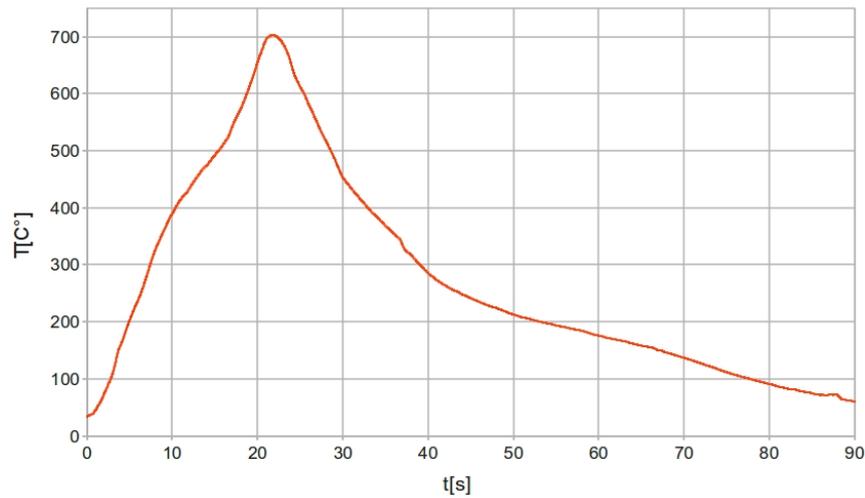


Abbildung 28: typisches Temperaturprofil während des Feuerungsprozesses

5 Lebensdauer der Ladungsträger vor und nach dem Temperaturschritt

Unter dem Begriff "Lebensdauer" versteht sich in diesem Fall die Zeit von der Generation eines freien Ladungsträgers im Material bis zu dessen Verschwinden z.B. durch Rekombination an Störstellen. (vgl. Abschn. 1.2.1)

H. Dekkers beschreibt in seiner Dissertation die positiven Effekte von Wasserstoffdiffusion aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ Schicht in das Bulk-Material. Die im Beschichtungsprozess verwendeten Gase SiH_4 und NH_3 führen dazu, dass sich auch einiges an Wasserstoff in der Beschichtung befindet. Da beim sogenannten "Feuern" der Frontkontakte, dem Temperaturschritt, bei dem sich die Frontkontakte in, aber nicht durch die n-dotierte Schicht fressen sollen, ein sehr großer Temperaturschritt vollzogen wird, diffundiert dieser Wasserstoff auch in das Bulk-Material und kann sich dort mit Störstellen verbinden. Diese stellen somit keine Fallen für die Ladungsträger mehr dar. [1]

Der verwendete Feuerungs-ofen besitzt sechs Zonen, deren Temperatur separat eingestellt werden kann, außerdem kann die Geschwindigkeit des Fördergitters, auf dem die Proben durch den Ofen transportiert werden, festgelegt werden. Abb. 28 zeigt das Temperaturprofil eines mit einem Messfühler versehenen Wafers, der diesen Ofen mit einer Geschwindigkeit von 500 cm/min durchlaufen hat¹. Die Temperaturzonen waren bei dieser Messung folgendermaßen eingestellt:

Zone	1	2	3	4	5	6
T[°C]	550	600	600	700	800	850

Bei den vorliegenden Proben musste aufgrund von Problemen mit der Lampe in Sek-

¹Quelle: Falconcell

tor 4 eine leicht abgeänderte Einstellungen des Feuerungsofen benützt werden:

Zone	1	2	3	4	5	6
T[°C]	125	550	600	520	600	900

Es wurde mit zwei verschiedenen Geschwindigkeiten des Fördergitters gearbeitet, bei Temperaturschritt T1 mit 500 cm/min, bei Temperaturschritt T2 mit 250 cm/min. Bei T2 ist somit zu erwarten, dass die Proben nicht nur länger auf einer hohen Temperatur gehalten wurden, sondern auch eine etwas höhere Spitztemperatur erreicht haben.

5.1 Messung der Lebensdauern

Für die Messungen wurde das Gerät WCT-120 der Firma Sinton Consulting, Inc. verwendet. Die Funktionsweise dieses Systems basiert auf der "steady-state illumination" Methode, die im Wesentlichen von R. Sinton für die Lebensdauerermessung eingeführt wurde. Die physikalischen Grundlagen für dieses Verfahren sind sehr ähnlich zu Abschn. 1.2.1 und sollen hier kurz erläutert werden:

Bei konstanter Beleuchtung ("steady-state illumination") ist die Photonengenerationsdichte J_{Ph} gleich der Rekombinationsdichte, wobei hier beide als Stromdichte angesetzt werden:

$$J_{Ph} = J_{rec} \quad (20)$$

Wobei J_{Ph} auch mit aus Abschn. 1.2.1 bekannten Größen wie folgt angeschrieben werden kann:

$$J_{Ph} = \Delta n \cdot q \frac{d}{\tau_{eff}} \quad (21)$$

Dies ist eigentlich nur eine andere Formulierung von Glg. (13).

Die von den Überschussladungsträgern hervorgerufene zusätzliche Leitfähigkeit ist gegeben durch

$$\sigma_L = q \cdot \Delta n \cdot d(\mu_n + \mu_p) \quad (22)$$

Aus diesen beiden Gleichungen lässt sich nun

$$\tau_{eff} = \frac{\sigma_L}{J_{Ph}(\mu_n + \mu_p)} \quad (23)$$

ableiten. Die Größen μ_n und μ_p sind für die meisten Halbleiter bekannt und J_{Ph} kann aus der Bestrahlungsstärke und der Waferbeschaffenheit abgeschätzt bzw. ebenfalls in der Literatur nachgeschlagen werden. Es reicht die Messung der sich durch die Beleuchtung ändernden Leitfähigkeit, um die Lebensdauer τ_{eff} bestimmen zu können.[19]

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 29 skizziert. Die Probe wird von einer Blitzlichtlampe einige Millisekunden (Dauer einstellbar) beleuchtet. Da dies um ein Vielfaches länger ist als die zu ermittelnde mittlere effektive Lebensdauer, ist dies für die Ladungsträger wie eine konstante Beleuchtung (quasi steady-state illumination). Unter der Probe, aber von ihr elektrisch isoliert, befindet sich eine Spule, die Teil eines elektronischen Schwingkreises

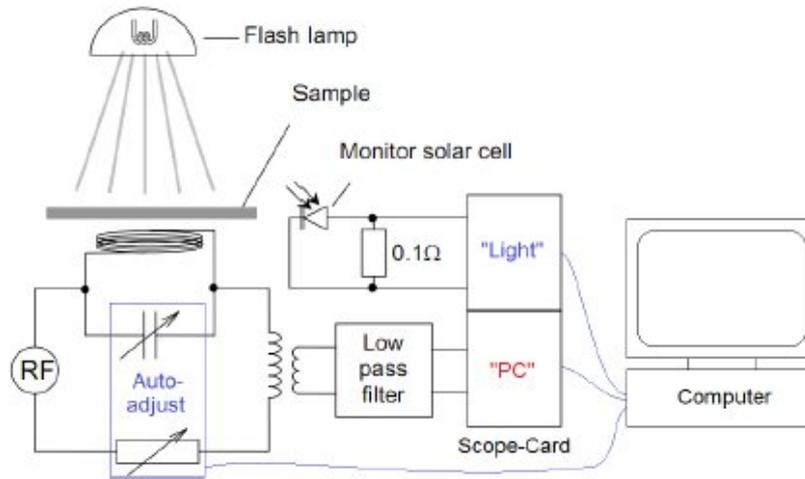


Abbildung 29: Skizze des Aufbaus des Sinton WCT-120c aus [6]

ist. Die durch die Beleuchtung in der Probe generierten Ströme induzieren in der Spule Gegenströme, welche durch eine automatische Nachjustierung des Schwingkreises bestimmt werden können.

Die im Vergleich zu τ_{eff} langsam abfallende Intensität der Beleuchtung wird vom Gerät auch immer mitgemessen, somit werden Daten für viele verschiedene Beleuchtungsstärken aufgezeichnet. Mit Hilfe der oben beschriebenen Formeln lassen sich schließlich die Ladungsträgerdichten und Lebensdauern berechnen. Sowohl die Messung als auch die Auswertung erfolgen über eine auf Microsoft-Excel basierende Software. Für jede Messung werden einige Graphen mit dem zeitlichen Verlauf der Lichtintensität, Ladungsträgerdichte, open-Circuit Spannung und Lebensdauer angezeigt.

Um einen exakten Wert für die Lebensdauer zu erhalten, müssen noch einige zusätzliche Werte wie die Fläche des Wafers, sein spezifischer Widerstand, die Minoritätsladungsträgerdichte und eine optische Konstante bekannt sein. Letztere hängt von der Dicke des Wafers und vom Brechungsindex des Materials ab. [6] [20]

Da im Wesentlichen nur die Änderung der Lebensdauer nach dem Temperaturschritt von Interesse ist, reicht es völlig aus, die Minoritätsladungsträgerdichte, den spezifischen Widerstand und die optische Konstante zu schätzen, sofern für die Auswertung jeweils dieselben Werte verwendet werden. In dieser Arbeit wurden die Lebensdauern unmittelbar vor und unmittelbar nach dem Temperaturschritt bestimmt, somit können andere Einflüsse auf dieses Vergleichsergebnis so gut wie ausgeschlossen werden.

5.2 Ergebnisse der Lebensdauermessungen

In den Diagrammen in Abb. 30 und 31 sind die Ergebnisse dieser Vergleichsmessung dargestellt, die Balken zeigen dabei jeweils den Quotienten der beiden gemessenen Lebensdauern $\frac{\tau_{nach}}{\tau_{vor}}$, vor und nach dem Temperaturschritt. Die strichlierte Linie markiert den Mittelwert.



Abbildung 30: Effekt des Feuerungsprozesses T1 auf die Lebensdauer

Für eine ganze Reihe von Proben war die Messung einer Lebensdauer nach dem Temperaturschritt nicht mehr möglich, die Lebensdauern nach dem Prozess waren schlichtweg zu gering. Für die Produktion von Solarzellen wären solche Wafer unbrauchbar.

Dies trifft auf folgende Proben zu:

Temperaturschritt T1:		Temperaturschritt T2:		
4A3T1	11B2T1	2A1T2	9A2T2	13B4T2
8A2T1	13B2T1	2B3T2	9B2T2	14A2T2
8B2T1	14B3T1	5A2T2	11A4T2	14B2T2
9B4T1		5B1T2	11B3T2	ref3R4T2
		8A1T2	13A3T2	
		8B1T2	13B1T2	

Beim Schritt T1 wurden also 20% der Proben unbrauchbar, bei Schritt T2 waren es sogar 53%!

Aufgrund der anderen Temperaturverteilung, der sehr kleinen Probenstücke und der fehlenden Rückseitenmetallisierung, die einen Teil der Strahlung reflektieren würde, ist zu vermuten, dass im vorliegenden Fall die Temperaturkurve stärker ansteigt als in Abb. 28 und somit auch noch etwas höher steigt. Beim Temperaturschritt T2 ist dies, aufgrund der

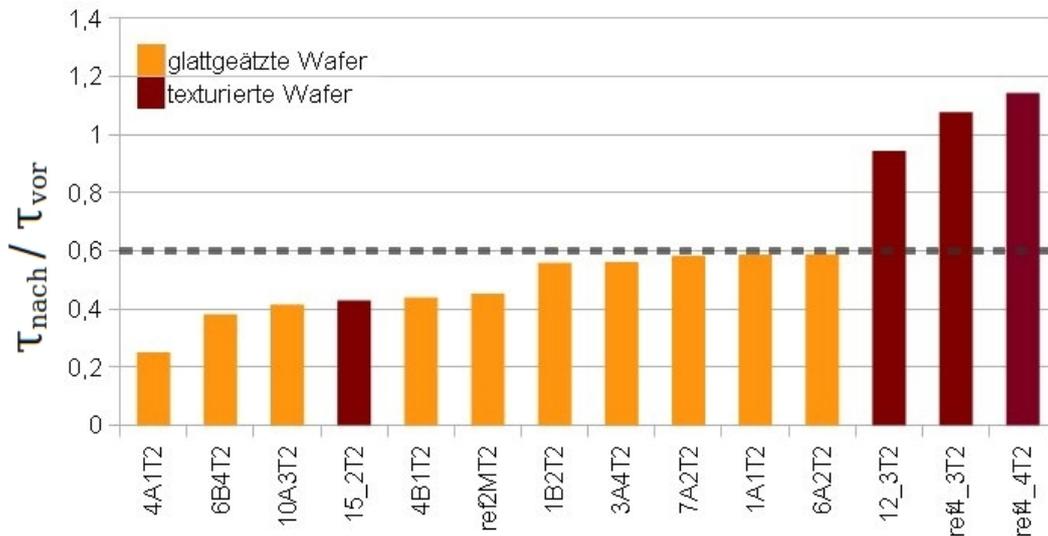


Abbildung 31: Effekt des Feuerungsprozesses T2 auf die Lebensdauer

langsameren Bandgeschwindigkeit, sicherlich noch stärker ausgeprägt, außerdem ist zu vermuten, dass hier die Proben vergleichsweise lange auf hoher Temperatur gehalten werden. Grundsätzlich ist zu beobachten, dass wider Erwarten, die Lebensdauer durch die Temperaturbehandlung im Mittel stark sinkt. So liegt der Mittelwert nach dem Schritt T1 nur bei 87% der ursprünglichen Lebensdauer, bei Proben, die den Temperaturschritt T2 erlebt haben, gar nur bei 60%. Auffallend ist jedoch, dass die Ergebnisse für die texturierten Wafer durchwegs besser sind, hier ist für T1 sogar eine Steigerung der Lebensdauer auf im Schnitt 120% zu beobachten, für T2 liegt der Wert mit 90% auch deutlich über dem Schnitt. Weiters sind unter den oben aufgeführten unbrauchbaren Proben keine texturierten zu finden.

Es gilt jedoch zu bedenken, dass die texturierten Wafer noch ihre ursprüngliche Dicke haben, während die geätzten Wafer 1/3 ihrer Masse beim Ätzen verloren haben. Bei den texturierten Wafern muss also um die Hälfte mehr Material erhitzt werden, es liegt daher nahe, dass sie während des Prozesses vergleichsweise etwas kürzer auf sehr hoher Temperatur gehalten wurden. Zusätzlich haben die texturierten Proben, zumindest bei Schritt T1, höchstwahrscheinlich keine so hohe Spitztemperatur erreicht wie die dünneren, geätzten Proben.

Bei einer langsameren Bandgeschwindigkeit sollte sich allerdings der Einfluss der unterschiedlichen Probenmassen reduzieren, da angenommen werden kann, dass von allen Proben eine sehr hohe Temperatur erreicht und auch einige Sekunden lang gehalten wurde. Doch auch hier schneiden die texturierten Wafer deutlich besser ab. Offenbar ist nach

dem Ätzprozess die Oberfläche der Wafer nicht sehr rein gewesen. Solche Verunreinigungen führen zu stark erhöhten Oberflächenrekombinationsraten. Diffundieren sie auch ins Bulk-Material ein, schaffen sie dort auch neue Störstellen, anstatt andere zu passivieren. Es muss noch erwähnt werden, dass sich die Absolutwerte der gemessenen Lebensdauern, die aus Abb. 30 und 31 nicht ersichtlich sind, zwischen den texturierten Wafern und den geätzten Wafern sehr stark unterscheiden. So war die durchschnittliche gemessene Lebensdauer für texturierte Wafer bei gleichem Messaufbau fast dreimal höher. Bei diesem Messergebnis muss jedoch unbedingt bedacht werden, dass die Lichteinkopplung in das Material bei diesen Wafern auch viel besser ist, da das Substrat der anderen Wafer extra spiegelnd geätzt wurde. Somit wird dieses Ergebnis verständlich, ein exakter Vergleich der Absolutwerte ist daher mit den vorliegenden Messdaten nicht möglich.

Die meisten der unbrauchbaren Proben haben eine sehr hohe Siliziumkonzentration in der Beschichtung. Die Proben der Beschichtung Nr. 8 hielten keiner der Temperaturbehandlungen stand, sie sind allerdings mit einer Beschichtungszeit von nur 50s auch diejenigen mit der dünnsten Schicht. Doch auch die anderen Ausfälle, wie Proben mit den Beschichtungen 5,8,9,11,13 und 14, haben durchwegs sehr hohen Siliziumanteil in ihren Beschichtungen. Sie zeigen auch bis auf wenige Ausnahmen (z.B. 11A3T1) schlechte Lebensdauern, sofern die Messung noch möglich war.

Auch bei den texturierten Wafern schneiden im direkten Vergleich die Proben mit der sehr siliziumreichen Beschichtung Nr. 12 etwas schwächer ab. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen von Lelièvre et al. überein, die ebenfalls die größere Empfindlichkeit von siliziumreichen Schichten gegenüber dem Temperaturschritt beschreiben.[17]

Ein Zusammenhang der Ergebnisse mit der Schichtdicke kann aus den vorliegenden Daten nicht abgeleitet werden.

5.3 Lebensdauerverbesserung und Feuerungstemperaturen

Von Dr. Otto wurden bei Falconcell einige Messungen mit texturierten Wafern mit Referenzbeschichtung durchgeführt, wobei die Feuerungsprofile variiert wurden. Den mit Abstand größten Einfluss haben die letzten beiden Zonen, in denen auch die höchste Temperatur herrscht, daher konzentrierten sich diese Versuche auf diese Zonen. Wie in den vorigen Abschnitten wurde die Ladungsträgerlebensdauer jeweils vor und nach dem Hochtemperaturschritt gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 32 dargestellt. Die Bandgeschwindigkeit betrug hierbei 500cm/min. Die Temperaturzonen des Ofens waren wie folgt eingestellt:

Zone	1	2	3	4	5	6
T[°C]	550	600	600	700	variabel	variabel

Sind für eine Temperaturkonfiguration mehrere Balken vorhanden, so wurden auch verschiedene Proben mit denselben Parametern vermessen. Es zeigt sich sehr deutlich, dass die Wafer beim Temperaturschritt 800/890, der auch dem Standardprozess entspricht, am besten abschneiden. Da in diesen Versuchen ganze, texturierte Wafer und nicht nur kleine Stücke (teilweise von geätzten Wafern) verwendet wurden, ist das Ergebnis deutlich reprä-

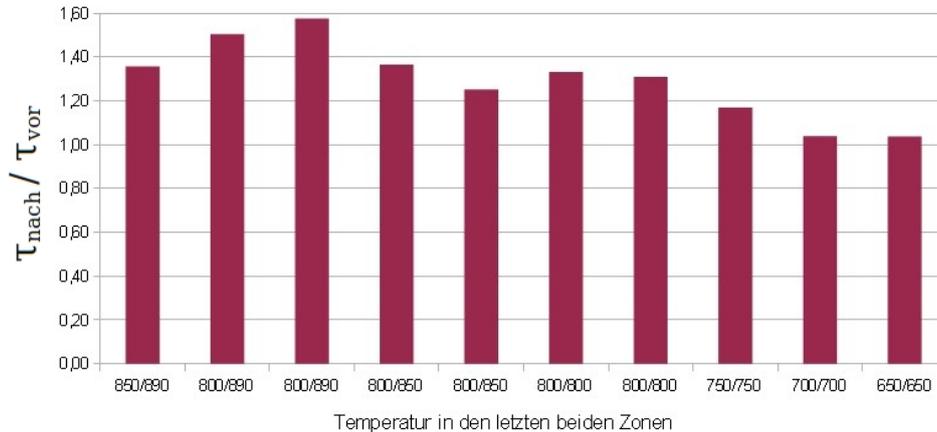


Abbildung 32: Verschiedene Temperaturen der letzten beiden Zonen des Feuerungssofens und ihr Einfluss auf die Ladungsträgerlebensdauer in Wafern mit Referenzbeschichtung

sentativer. Auch das Temperaturprofil war bei diesen Versuchen vermutlich dem in Abb. 28 deutlich ähnlicher als bei den T1 und T2 Schritten.

5.4 Weitere Messungen mit texturierten Wafern

Um noch bessere und gut vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurden von Dr. Otto noch weitere Runs vorgenommen, diesmal aber ausschließlich mit texturierten Wafern. Aufgrund des Ergebnisses aus dem letzten Abschnitt wurden die Runs mit den Einstellungen, die sich für die Referenzwafer am günstigsten erwiesen haben, also Temperaturen 800°C bzw. 890°C, in den letzten beiden Sektoren, durchgeführt. Wie zu erwarten, ergaben sich bis auf eine Ausnahme immer Verbesserungen der Ladungsträgerlebensdauern durch den Feuerungsprozess (siehe Abb. 33). Im Mittel betrug die Steigerung $\approx 35\%$, wobei sich der Trend bestätigte, dass die siliziumreicheren Schichten eher schlechter abschnitten. Insbesondere die Proben 1 und 5 fielen durch sehr hohe Verbesserungen auf. Bemerkenswert daran ist, dass die Schicht der Probe 5 und die Zwischenschicht der Probe 1 mit denselben Einstellungen, aber unterschiedlicher Temperatur hergestellt wurden. Ob allerdings von der Zwischenschicht bei 1 nach Aufbringen der Deckschicht noch sehr viel übrig war, ist nach den Ergebnissen aus Abschn. 4.2 zu bezweifeln. Von der dritten Probe mit der Zusammensetzung (Nr.2) war leider kein texturierter Wafer vorhanden, die nicht texturierten schnitten allerdings beim Temperaturschritt T1 auch deutlich überdurchschnittlich ab. Eine Schichtzusammensetzung, die mit 2000sccm NH_3 und 1000sccm SiH_4 hergestellt wurde, ist also offenbar ein vielversprechender Kandidat für eine Schicht mit guten Passivierungseigenschaften.

Bei den Experimenten zu den Feuerungsparametern haben zwei verschiedene Wafer mit Referenzbeschichtung die Temperaturen 800°C und 890°C in den letzten beiden Zonen durchlaufen, sie wurden also unter den gleichen Bedingungen gefeuert wie die restlichen Proben in diesem Abschnitt. Auch diese Referenzschichten haben hier gute Passivierungs-

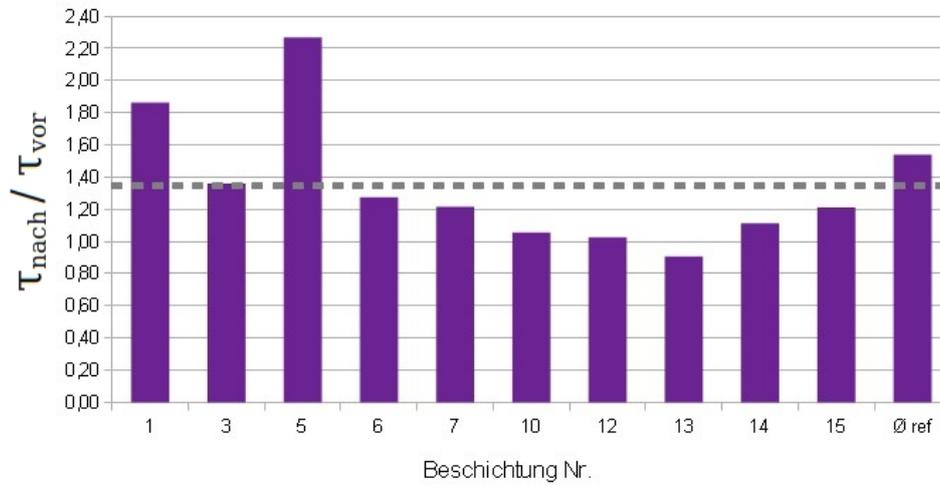


Abbildung 33: Einfluss des Feuerungsprozesses auf die Lebensdauer in den texturierten Wafern

eigenschaften gezeigt, nach den Wafern 1 und 5 konnten sie den dritthöchsten Anstieg der Lebensdauer erzielen. In Abb. 33 ist unter "Øref" der Mittelwert der beiden Ergebnisse für diese Referenzschichten angeführt.



Abbildung 34: Beleuchtete Fläche im Spektrometer

6 Spektroskopische Untersuchungen

An der Universität Wien wurden mit freundlicher Unterstützung von Dr. Viktor Schlosser mit einem 552 Double-Beam UV-Visible Spectrophotometer der Firma Perkin-Elmer von 175 Probenstücken Reflexionsspektren aufgenommen. In Anhang A ist eine Skizze des Strahlengangs im Gerät abgebildet.

Dieses Spektrometer hat einen Messbereich von 190-900nm, wobei bei einer Wellenlänge von 190-315nm eine Deuteriumlampe und im restlichen Spektralbereich eine Wolframlampe als Lichtquelle eingesetzt wird. Das Umschalten erfolgt automatisch. Der Strahl fällt zunächst auf einen Gittermonochromator, der die gewünschte Wellenlänge selektiert. Danach wird der Strahl mit einem Chopper zweigeteilt. Es handelt sich dabei um keine echte Zweiteilung, das Licht wird vielmehr wechselweise in einen Strahlengang mit Probe und einen anderen ohne Probe (Referenzstrahl) gelenkt. Beide Strahlen münden schließlich in einem Photomultiplier, da sie aber nie gleichzeitig eintreffen, kann die Regelungselektronik aufgrund der Chopperstellung erkennen, um welchen Strahl es sich handelt. Das Messergebnis ergibt sich dabei immer aus dem Vergleich der beiden Strahlen.

Das Spektrometer ist für die Reflexionsmessung mit einem speziellen Reflexionszusatz ausgestattet, der den einfallenden Strahl unter einem Winkel von 5° auf die Probe lenkt. [21] [22]

In Abb. 34 ist am Beispiel einer Glasplatte mit einem aufgeklebten, diffus durchsichtigen Klebestreifen-Quadrat zu sehen, wie der Eintrittspalt der Spektrometeroptik auf die Fläche abgebildet wird ($\lambda = 550\text{nm}$). Um abschätzen zu können, wie groß der beleuchtete Bereich auf den Probenoberflächen ist, wurde er auf diesem Bild vermessen, es ergab sich

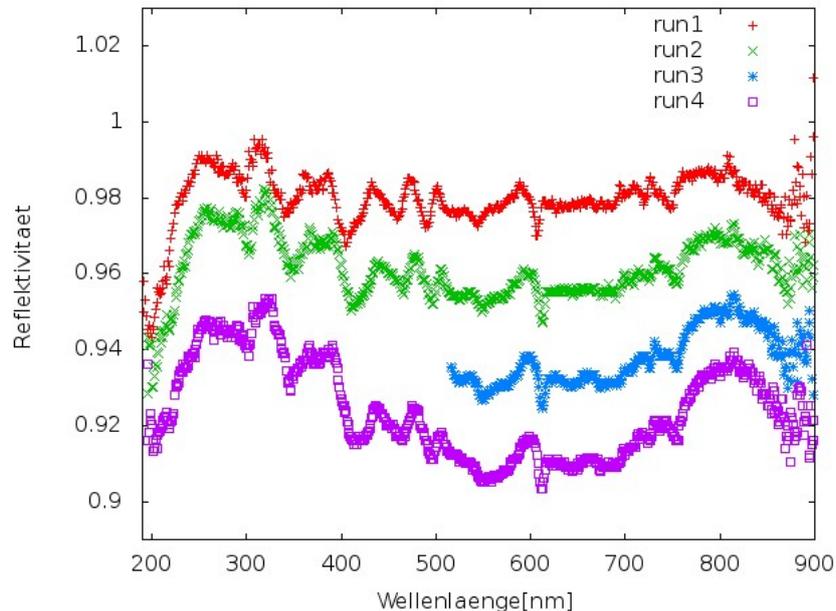


Abbildung 35: Drift des Spektrometers bei mehreren aufeinanderfolgenden Messungen mit dem Eichspiegel

eine Fläche von ca. 1,9x11,3mm.

Die Eichung des Spektrometers erfolgt immer nach dem neuerlichen Einschalten mittels eines Spiegels, der in den aufgenommen Spektren als Referenz für 100% Reflexion gilt. Bei anfänglichen Probemessungen wurde jedoch beobachtet, dass das Spektrometer nicht besonders stabil lief. Nach anfänglicher Eichung auf den Spiegel wurden mehrere Kurven aufgezeichnet, bei denen der Spiegel in unveränderter Position liegenblieb. Es zeigte sich dabei ein überraschender Drift in der Messung, sodass die Werte von Messung zu Messung kleiner wurden (Abb. 35). Es konnte gezeigt werden, dass dies jedoch nicht während der Messung passiert, sondern beim Zurücksetzen der Messung auf den Startwert bei 900 nm (das Messgerät beginnt die Messung bei 900nm und endet bei 190nm). Lässt man das Gerät anstatt bis auf 900nm nur bis auf 890nm zurücksetzen, so ist dieses Phänomen nicht mehr zu beobachten. Die aufgenommenen Spektren umfassen daher den Bereich von 190-890nm in Schritten von 1nm, jedes Spektrum besteht also aus 700 Datenpunkten.

Weiters ist in Abb. 35 ein Einbruch der Reflektivität unter ca. 230nm zu beobachten, dessen Ursprung nicht geklärt werden konnte. Dr. Schlosser zufolge ist Absorption durch Wassermoleküle in der Luft denkbar. Dieser Verdacht erhärtet sich insofern, als dieser Effekt bei späteren Wiederholungsmessungen nicht immer bzw. nicht in der Stärke wie in Abb. 35 reproduziert werden konnte. Für die weiteren Messungen wurde zusätzlich Trocknungsmittel in die Probenkammer eingebracht. Da für die endgültige Auswertung der Spektren aber ohnehin nur der Bereich von 224nm-875nm berücksichtigt wurde, ist dieser Effekt vernachlässigbar.

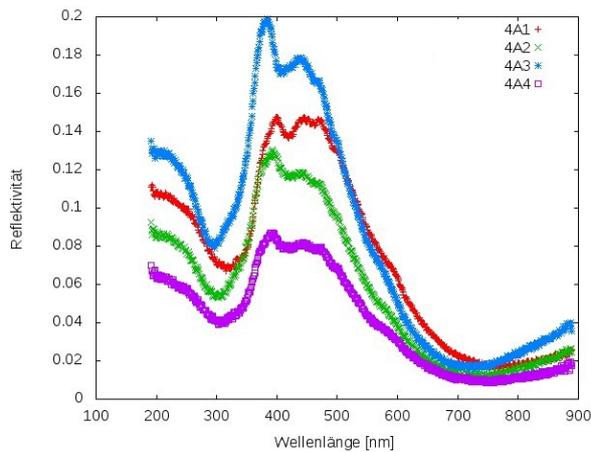


Abbildung 36: Spektren von Wafer 4A

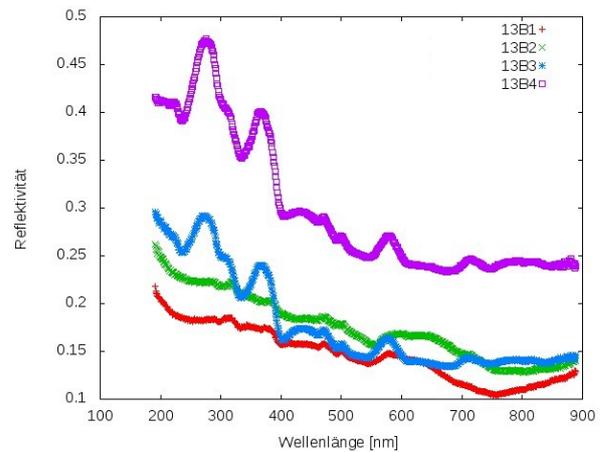


Abbildung 37: Spektren von Wafer 13B

Pro Wafer wurden 4 Stücke untersucht, da es für jede Beschichtung 2 Wafer gab, macht dies 8 Proben pro Beschichtung. Die Spektren in Abb. 36 und 37 zeigen deutlich, dass zwar der Verlauf der Spektren für die 4 Stücke eines Wafers sehr ähnlich ist, die Absolutwerte aber von Probenstück zu Probenstück stark schwanken können. Dies ist nicht verwunderlich, da ja bereits beim Ätzen mit freiem Auge festgestellt werden konnte, dass die Reflektivität der Oberfläche nicht über den ganzen Wafer konstant war. Daher ist anzunehmen, dass jedes Probenstück eine etwas unterschiedliche Oberflächenrauigkeit aufweist, was sich auf das gemessene Reflexionsvermögen stark auswirkt. Trotzdem ist sie natürlich um ein Vielfaches geringer als bei den texturierten Wafers. Dies ist auch aus den TEM Bilder in Abschn. 4.2 ersichtlich. Abb. 17 und Abb. 18 zum Beispiel, zeigen einen kleinen Ausschnitt einer wellenförmigen Oberfläche, daher erscheinen die Schichten gebogen. Bei den glatten Proben wie z.B. Abb. 13 oder Abb. 14 erscheinen die Schichten gerade.

6.1 Interpolation

6.1.1 Periodizität in den Spektren

Die Graphen in Abb. 36 und 37 entstehen durch simples Plotten aller Messpunkte mittels eines Graphikprogramms, im vorliegenden Fall mit Gnuplot. Lässt man das Programm die einzelnen Messpunkte dieser Spektren durch Linien verbinden, springt ein eigenartiger Effekt ins Auge. Die gesamte Messung scheint durch eine periodische Schwingung überlagert zu sein (siehe Abb. 38). Testmessungen von Dr. Schlosser zufolge sind diese unabhängig von der Scangeschwindigkeit und mit großer Wahrscheinlichkeit auf Vibrationen des Spektrometers zurückzuführen, das ohne Dämpfung aufgestellt ist. Aufgrund der konstanten Scangeschwindigkeit kann somit der Eindruck einer Periodizität entstehen. Der Verdacht, dass dieses Phänomen vom Spektrometer verursacht wird, erhärtet sich auch dadurch, dass es bei Spektren mit generell niedriger Reflektivität viel stärker auffällt als bei hohen Reflektivitäten (vgl. Abb. 40 und 41) und auch bei späteren Vergleichsmessungen mit einem

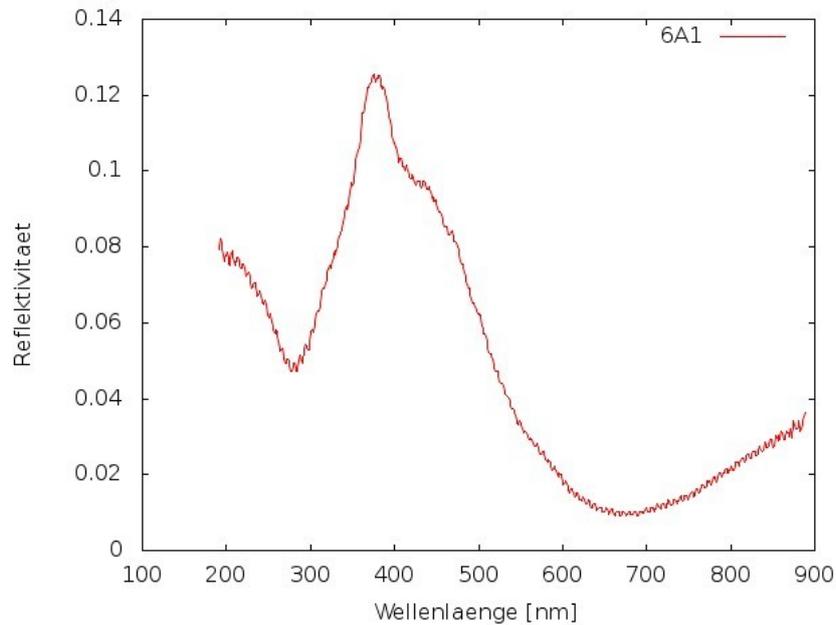


Abbildung 38: scheinbar überlagerte Schwingung beim Spektrum 6A1

anderen Spektrometer nicht zu sehen war (vgl. Abschn. 6.3). Auszuschließen ist, dass dieser Effekt von einer relativ dicken optischen Schicht hervorgerufen wird. Wäre dies der Fall, so müsste sich die Periode am niedrigfrequenten Ende des Spektrums deutlich von jener am hochfrequenten Ende unterscheiden, was nicht der Fall ist. Abb. 39 zeigt dies am Beispiel des Reflexionsspektrums einer $1\ \mu\text{m}$ dicken Schicht mit Brechungsindex $n=3$.

6.1.2 Glättung der Kurven

Da dieses Phänomen keine relevanten Informationen enthält, jedoch für die Auswertung äußerst störend ist, wurden die Kurven geglättet. Mathematisch korrekt sollte dies folgendermaßen geschehen:

1. (diskrete) Fouriertransformation der Messdaten in den Fourierraum
2. Abschneiden der hochfrequenten Anteile
3. Rücktransformation des Spektrums ohne die hochfrequenten Anteile

Dieses Verfahren wurde mit Mathematica 7 getestet, lieferte jedoch keine zufriedenstellende Ergebnisse. Selbst das Abschneiden kleinster Datenmengen führte bei Rücktransformation zu Spektren, die mit den ursprünglichen Kurve nichts mehr gemein hatten. Eine mathematisch sehr viel einfachere Variante ist, die überlagerte Schwingung "herauszumitteln". Mit einem C-Programm (siehe Anhang B) wird hierbei das Spektrum eingelesen, für jeden Punkt im Bereich $\pm m$ wird der Mittelwert der Messpunkte um den betreffenden Punkt

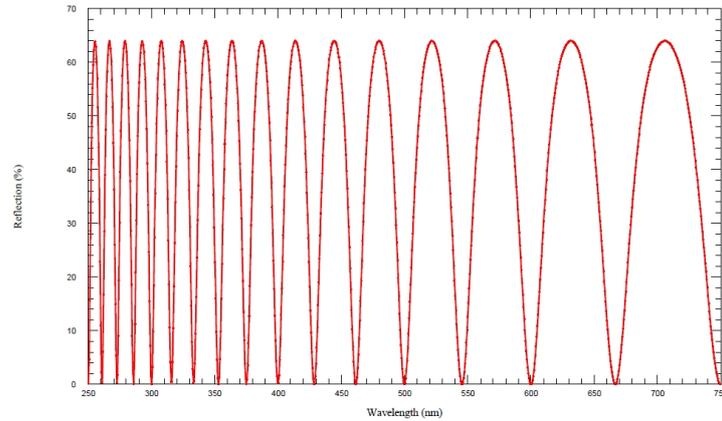


Abbildung 39: berechnetes Reflexionsspektrum einer $1\mu\text{m}$ $n=3$ Schicht

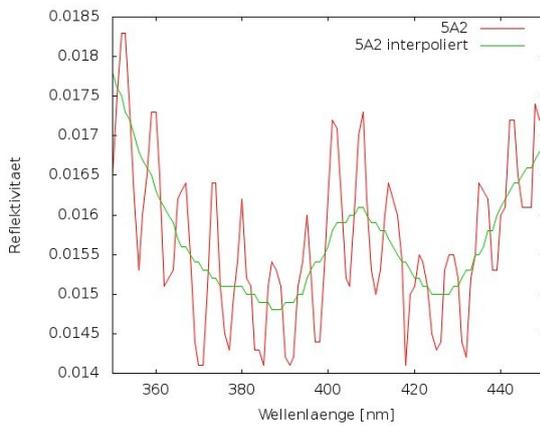


Abbildung 40: Ausschnitt aus Spektrum 5A2

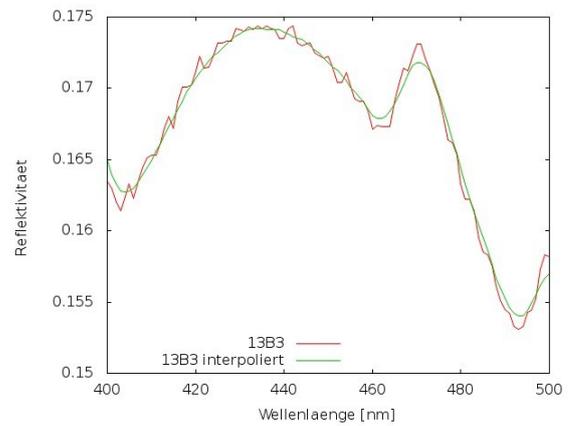


Abbildung 41: Ausschnitt aus Spektrum 13B3

laut Glg. (24) gebildet.

$$\text{neuerWert}_i = \frac{\sum_{i-m}^{i+m} \text{alterWert}_i}{2m + 1} \quad (24)$$

Die Größe von m kann dabei manuell eingestellt werden, um gute Glättung zu erzielen. Typischerweise ist m dabei um 1-2nm größer als die Periode. Bei Spektren mit sehr geringer Reflektivität, bei denen der Effekt sehr stark ausgeprägt ist (vgl. Abb. 40), musste öfters auch über mindestens die doppelte Periode gemittelt werden. Der Nachteil dieser Methode ist, dass Peaks und Senken der Kurve auch leicht von der Glättung betroffen sind. Das heißt, dass ein Hochpunkt des Spektrums nach der Interpolation etwas tiefer liegt, ein Tiefpunkt etwas höher, klar zu erkennen in Abb. 41. Da über die Absolutwerte aber aufgrund von stark unterschiedlichen Reflektivitäten der Substrate (vgl. Abschn. 2) ohnehin keine Aussagen getroffen werden können, ist dies trotzdem eine akzeptable Methode. Abb. 40 und 41 zeigen die Spektren jeweils vor und nach dem Interpolationsschritt. Sofern nicht explizit angeführt,

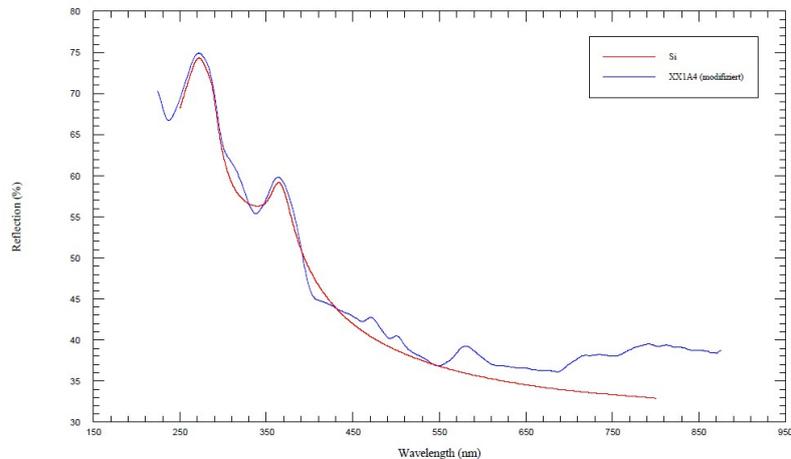


Abbildung 42: Vergleich von berechnetem und gemessenem Spektrum (modifiziert vgl. Abschn. 6.5) mit den Peaks zwischen 450 und 600nm

beziehen sich alle Ergebnisse und Aussagen in dieser Arbeit auf die nach dieser Methode interpolierten Spektren.

6.2 Untersuchung eines möglichen Monochromatorfehlers des Spektrometers

Die Untersuchung der aufgenommenen Spektren zeigte viele nicht unmittelbar erklärbare Peaks, vor allem im längerwelligen Bereich der Spektren. Vor allem die Spektren der zur Kontrolle nochmals abgeätzten Waferstücke zeigten einen charakteristischen Peak, der im Verdacht stand, durch einen fehlerhaften Gittermonochromator vorgetäuscht zu werden. Lässt der Monochromator außer der selektierten Wellenlänge auch eine höhere Ordnung passieren, könnten somit Peaks vorgetäuscht werden.

Abb. 42 zeigt das aufgenommene Spektrum eines Waferstücks mit abgeätzter Beschichtung und im Vergleich das berechnete Spektrum. Um für die Oberflächenrauigkeit zu kompensieren, wurde dabei das gemessene Spektrum aufmultipliziert (vgl. Abschn. 6.5.3).

Um darzustellen, welchen Bereich des Spektrums dieser Effekt betreffen würde, wurde mittels eines C-Programms diese Frequenzverdopplung berechnet. Abb.43 zeigt das aufgenommene Spektrum und eine weitere mit einem Koeffizienten skalierte Kurve, die ein frequenzverdoppelter Ausschnitt der ersten Kurve ist. Ähnlich wie in Abb. 43 zeigte sich bei allen sonst untersuchten Spektren, dass die Peaks nicht auf solch einen Effekt zurückzuführen sind. Weder Position, noch Verlauf der Peaks der frequenzverdoppelten Kurven stimmen mit denen der gemessenen Spektren überein.

Ein Vortäuschen dieser Peaks durch einen fehlerhaften Monochromator des Spektrometers kann also ausgeschlossen werden.

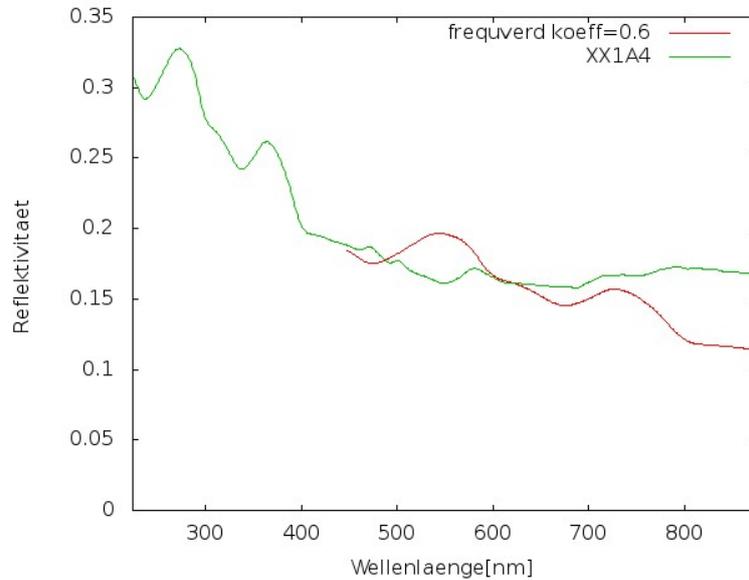


Abbildung 43: Gemessene Kurve (grün) und ihre frequenzverdoppelte (rot, skaliert)

6.3 Vergleichsmessungen mit einem anderen Spektrometer

Da ein Monochromatorfehler als Grund für die rätselhaften Peaks ausscheidet, wurde dieses Phänomen nochmals genauer untersucht. Die drei auffälligsten unerklärlichen Peaks befinden sich bei $\approx 471\text{nm}$, $\approx 500\text{nm}$ und der größte bei $\approx 580\text{nm}$. Abb.44 zeigt das Spektrum eines geätzten, aber völlig unbeschichteten Wafers, einmal seine besser spiegelnde Vorderseite und die deutlich mattere Rückseite, beide aufgenommen im Perkin-Elmer 552 Double-Beam. Es zeigt sich deutlich, dass dieser Effekt bei geringeren Reflektivitäten stärker hervortritt. Da es sich hierbei um zwei Seiten der gleichen Probe handelt, können andere Beeinflussungen ausgeschlossen werden. Um einem möglichen Spektrometerfehler auf die Spur zu kommen, wurden Spektren einiger Proben sowohl im Perkin-Elmer Spektrometer an der Universität Wien als auch mit einem Ocean Optics HR 4000 am Institut für Festkörperphysik an der TU Wien aufgenommen. Die Eichung der Geräte erfolgte hierbei jedoch mit dem selben Spiegel, sonst könnten die Ergebnisse nicht verglichen werden! Das Ocean Optics HR 4000 ist kein Gitterspektrometer wie das Perkin-Elmer 552 Double-Beam, es beleuchtet die Probe mit dem gesamten Lichtspektrum und nimmt mit einem CCD Chip auch das ganze Reflexionsspektrum simultan auf. Für den UV-Bereich nutzen beide Geräte eine Deuteriumlampe, für den restlichen Bereich eine Wolframlampe (552 Double-Beam) bzw. eine Halogenlampe (HR 4000). Das Gerät von Ocean Optics hat seine beiden Lampen in einer externen Lichtquelle mit der Bezeichnung DT-mini-2-GS angebracht, die Versorgung erfolgt über Lichtleiter.

Die Ergebnisse zeigen deutlich ein großes Problem der Reflexionsmessung auf: Die gemessenen Absolutwerte sind völlig unterschiedlich, obwohl beide Geräte mit dem selben Reflexionsstandard geeicht wurden. Multipliziert man die gemessenen Kurven jedoch mit einem

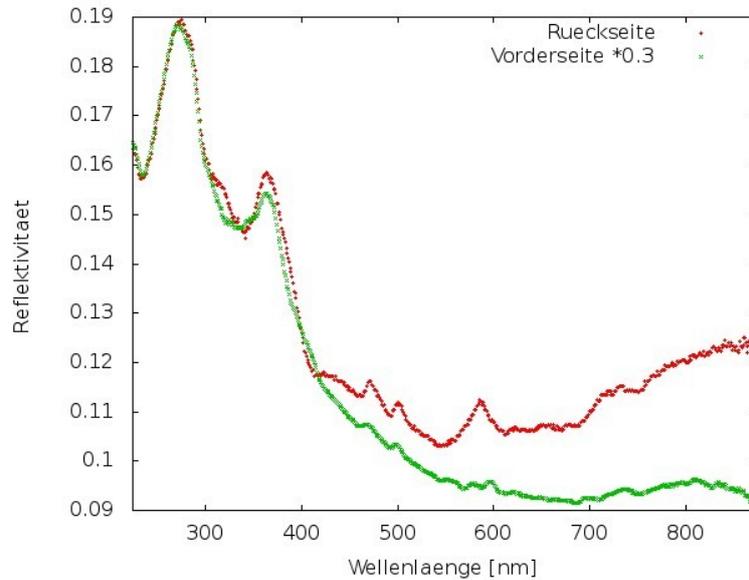


Abbildung 44: stark reflektierende Vorderseite und matte Rückseite desselben Wafers im Perkin Elmer 552 Double-Beam Spektrometer

Kompensationsfaktor, so sieht man, dass die beiden Spektrometer, was den Kurvenverlauf angeht, grundsätzlich zum selben Ergebnis kommen (vgl. Abb 45). Bei allen untersuchten Proben, die im 552 Double-Beam die unerklärlichen Peaks aufwiesen, konnten im HR 4000 aber keine solchen nachgewiesen werden! (vgl. Abb. 46) Es scheint sich also dabei um einen Spektrometerfehler zu handeln.

Der genaue Ursprung dieses Fehlers ist unbekannt. Es ist jedoch zu erwähnen, dass das Spektrum einer Deuteriumlampe bei ≈ 580 und in der Gegend zwischen 490-500nm deutliche Peaks aufweist. Das genaue Spektrum der Deuteriumlampe im 552 Double-Beam Spektrometer konnte nicht aufgezeichnet werden, sehr einfach aufzuzeichnen war jedoch das Spektrum der Deuteriumlampe der DT-mini-2-GS Lampe mit dem HR 4000 (siehe Abb. 47). Hier ist neben den beiden beschriebenen Peaks auch sehr gut die höchste Erhebung des Spektrums, die Balmer α -Linie, bei ≈ 656 nm zu sehen.

Eben diese Balmer α -Linie ist aber ein starkes Gegenargument gegen einen Zusammenhang der unerklärlichen Peaks mit der Deuteriumlampe. In den Spektren sind keine Erhebungen bei 656nm zu sehen. Theoretisch wäre noch denkbar, dass der Gittermonochromator aufgrund seiner Schrittweite von 1nm die doch sehr scharfe Linie "überspringt". Die theoretische Position der Linie ist jedoch mit 656,1nm sehr nah an der ganzen Zahl. Ein weiteres Gegenargument ist, dass die Deuteriumlampe über 315nm nicht im Strahlengang sein dürfte, erst bei dieser Wellenlänge wird die Beleuchtungsquelle gewechselt, das Licht der Deuteriumlampe müsste also über Umwege in den Strahlengang gelangen. Um den besagten Fehler zu produzieren, dürfte die Beeinflussung überdies nicht irgendwo im Strahlengang stattfinden. Aufgrund der Bauweise des 552 Double-Beam Spektrometer mit Referenz- und Probenstrahl würde eine Beeinflussung nur dort Auswirkungen haben, wo sich die Strah-

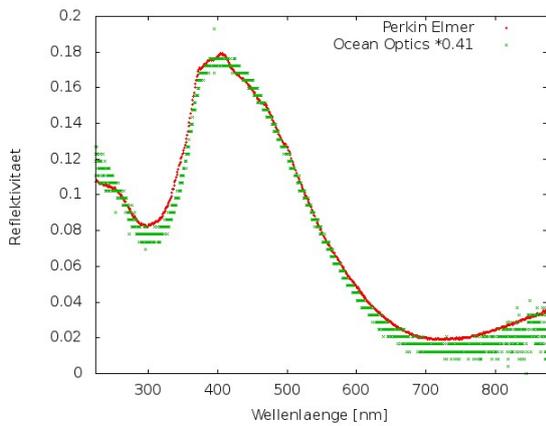


Abbildung 45: Spektrum von 4B5 gemessen mit unterschiedlichen Spektrometern

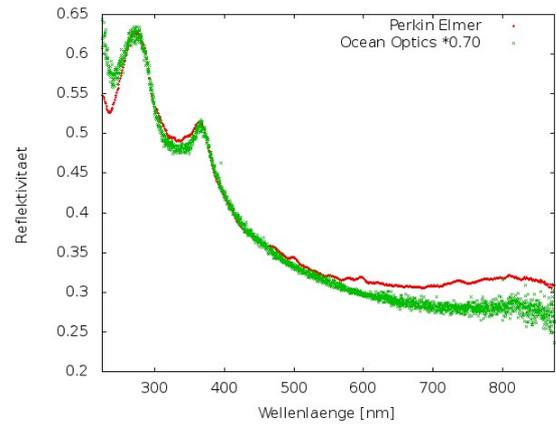


Abbildung 46: Spektrum eines unbeschichteten Wafers gemessen mit unterschiedlichen Spektrometern

len bereits geteilt haben. Im vorliegenden Fall müsste Licht der Deuteriumlampe in den Probenstrahl gelangen, um die Erhöhungen vorzutäuschen.

Da die Deuteriumlampe auch bei der Messung der höheren Wellenlängen immer eingeschaltet war, ist eine Beeinflussung nicht völlig auszuschließen, aufgrund der aufgeführten Gegenargumente allerdings unwahrscheinlich.

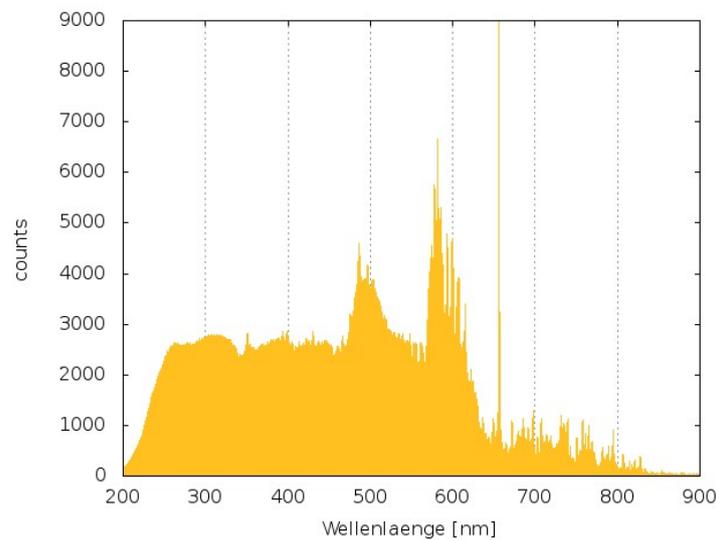


Abbildung 47: Spektrum der Deuteriumlampe der DT-mini-2-GS Lichtquelle

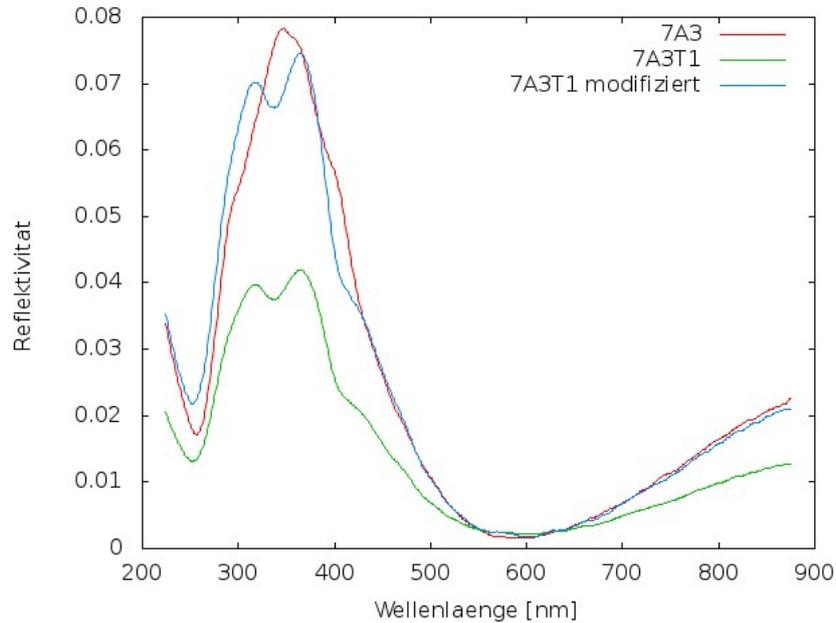


Abbildung 48: Anpassung der Kurve nach dem T-Schritt am Bsp. von 7A3T1

6.4 Vergleich der Reflexionsspektren vor und nach dem Temperaturschritt

Es ist von Interesse, ob sich aufgrund des Temperaturschrittes charakteristische Änderungen in den Reflexionsspektren ergeben. Solche Änderungen wären z.B. signifikante Absenkung oder Erhöhung der Kurve bei bestimmten Wellenlängen nach dem Temperaturschritt. Da sich auch aufgrund des Temperaturschritts die Absolutwerte der Reflektivitäten verändern, reicht eine simple Subtraktion der beiden Kurven (vor und nach dem T-Schritt) nicht aus.

Daher wurde die Kurve nach dem Temperaturschritt nach Glg. (25) an die erste Kurve multiplikativ angepasst. Dabei wird noch die Möglichkeit einer kleinen Verschiebung im Term b berücksichtigt.

$$f_{mod}(\lambda) = a \cdot f(\lambda) + b \quad (25)$$

Um die Werte für a und b zu finden, bei denen die Kurven sich am ähnlichsten sind, wurde ein C-Programm geschrieben (siehe Anhang C). Es testet verschiedene Werte für a im Bereich 0,5 bis 1,5 und findet das jeweils dazugehörige mittlere b . Für jede dieser ermittelten Kombinationen wird die quadratische Abweichung von der ersten Kurve berechnet. Für die geringste quadratische Abweichung wird a und b gespeichert und ein Datensatz mit der modifizierten Kurve angelegt. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 48 zu sehen.

Nach dieser Anpassung können die beiden Kurven voneinander subtrahiert werden. Im vorliegenden Fall wurde immer die Kurve nach dem T-Schritt modifiziert und anschließend von der Kurve vor dem T-Schritt subtrahiert, auch dies erledigt das Programm. Für die so erzeugten Differenzspektren wurden mit Gnuplot Graphen erstellt, um Gemeinsamkeiten

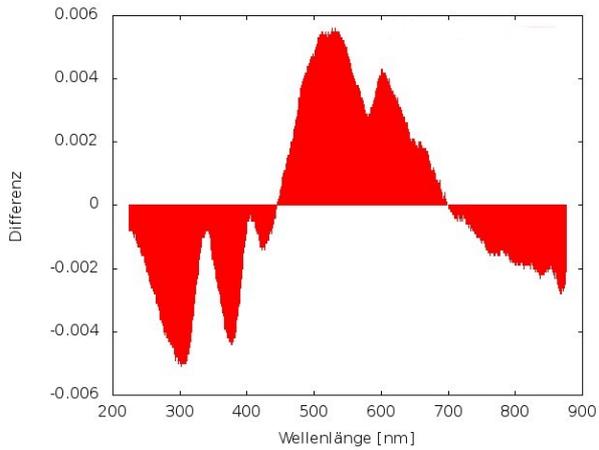


Abbildung 49: 5B1-5B1T2(modifiziert)

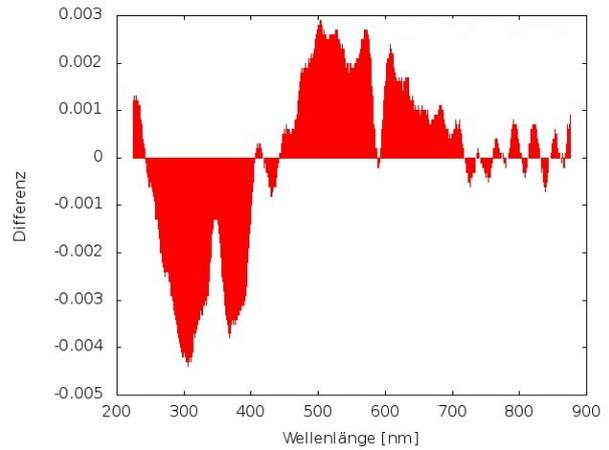


Abbildung 50: 5B2-5B2T1(modifiziert)

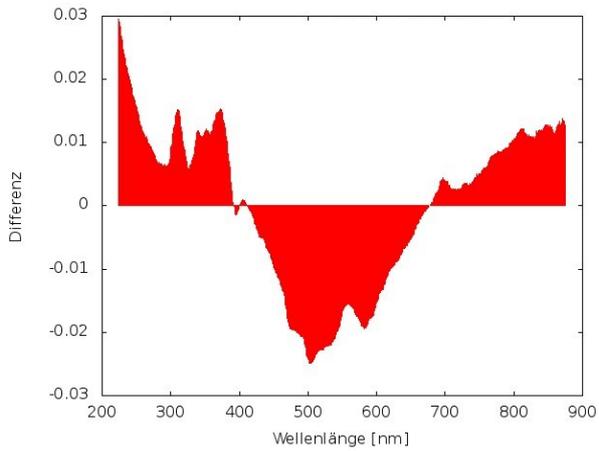


Abbildung 51: 2B3-2B3T2(modifiziert)

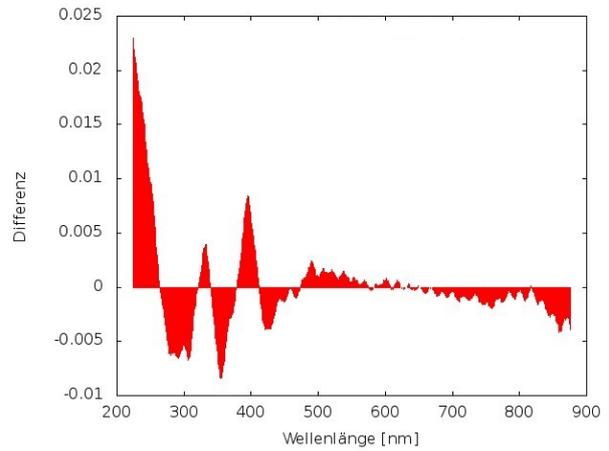


Abbildung 52: 6A3-6A3T1(modifiziert)

feststellen zu können.

Die Auswertung aller dieser Spektren zeigt, dass es zwar große Ähnlichkeiten der Ergebnisse zwischen Stücken des selben Wafers gibt, generelle Gemeinsamkeiten sind allerdings nicht zu finden. Als Beispiele sind die Abb. 49 bis 52 aufgeführt, bei denen zwar die Ähnlichkeiten zwischen Abb. 49 und 50 auffällt, jedoch keine Übereinstimmungen mit den restlichen beiden.

Es ist denkbar, dass durch die gewählte Methode des Anpassens der zweiten Kurve zu viel in das Messergebnis eingegriffen wurde und somit mit diesem Verfahren keine verwertbaren Daten produziert würden. Dem widerspricht jedoch die Tatsache, dass bei Stücken desselben Wafers offenbar wiederholbare Ergebnisse erzielt werden können.

Trotzdem konnte mit dieser Methode kein großer Erkenntnisgewinn erzielt werden, daher wurde diese Methode nicht weiter verfolgt.

6.5 Kurvenfitting mit dem Programm Film Wizard

6.5.1 Das Programm Film Wizard

Film Wizard der Firma Scientific Computing International ist ein Programm, das für das Design von optisch dünnen Schichten entwickelt wurde. Es beinhaltet Materialparameter vieler gängiger Materialien, die in der Dünnschichttechnik Anwendung finden, und ist mit einer Reihe von Optimierungsmöglichkeiten ausgestattet die dem/der DesignerIn ermöglicht, alle wichtigen Parameter der geplanten Beschichtungen wie z.B. Dicke, Brechungsindex oder auch Einfallswinkel zu optimieren.

Die Analyse von tatsächlich gemessenen Spektren ist jedoch nicht im Programm vorgesehen. Eine gemessene Kurve kann aber in das Programm importiert und dort mit einer berechneten Kurve verglichen werden. Ebenso kann man die Optimierungsfunktionen nutzen, um die Parameter der berechneten Kurve dahingehend zu ändern, dass sie der tatsächlichen ähnlicher werden. Da dies jedoch nicht der eigentlichen Programmierung entspricht, funktioniert dieses Verfahren nur mit dem Parameter Schichtdicke zufriedenstellend.

Eine rechnerische Bestimmung der n und k Werte der Schicht führte aufgrund der Fülle an möglichen Lösungen zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Daher wurden Werte für $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ aus der Literatur entnommen und in einem vom Programm lesbaren Dateiformat gespeichert (siehe Abschn. 6.5.2). Die genaue Vorgehensweise wird in Abschn. 6.5.4 beschrieben.

6.5.2 $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ und $\frac{N}{S_i}$ Werte für SiN_x Schichten

Brechungsindex $n(\lambda)$ und Absorptionskonstante $k(\lambda)$ in einer SiN_x Schicht hängen stark vom Anteil an Silizium in der Beschichtung ab. Als Grundlage für die Auswertungen in Abschn. 6.5.4 wurden die Ergebnisse eines Papers von Wright et al. [23] herangezogen, das remote-PECVD-Beschichtung von monokristallinen Czochraliski-Siliziumwafern bei verschiedensten Gasgemischen von SiH_4 und NH_3 untersucht. Die charakteristische Größe ist dabei der Gasflussratio (GFR oder R_G)

$$R_G = \frac{\Phi_{\text{SiH}_4}}{\Phi_{\text{SiH}_4} + \Phi_{\text{NH}_3}} \quad (26)$$

wobei Φ der Massenflusskoeffizient der Gase ist.

Folgende Einstellungen wurden für die Beschichtungen in diesem Paper verwendet:

- Frequenz 13.56 MHz
- Plasmaleistungsdichte 16.8 mWcm^{-2}
- Temperatur 300°C
- Druck 500mTorr
- konstanter Gesamt-Gasfluss von 210 sccm bei Variation von R_G

Diese Einstellungen sind zwar im Detail sehr unterschiedlich zu denen jener Beschichtungsanlage, mit der die zu untersuchenden Proben hergestellt wurden. Insbesondere ist die Remoteplasmaanlage sicherlich schonender für die Wafer als die Direktplasma-Anlage bei Falconcell (vgl. Abschn. 1.3). Trotzdem liefern die Ergebnisse wichtige Anhaltspunkte, um die Schichtzusammensetzung untersuchen zu können.

Für diese Arbeit sind vor allem die Ergebnisse den Brechungsindex und die Absorptionskonstante betreffend von Bedeutung. Wright et al. schreiben über den Zusammenhang zwischen Schichtzusammensetzung und Brechungsindizes in ihrem Paper:

The $n(\lambda)$ steadily increases with R_G due to the incorporation of Si into the $\text{SiN}_x\text{:H}$ film. This in turn decreases the N/Si atomic ratio, x , which is largely seen as the main determinant for the value of n . According to Bustarret et al.², x follows the empirical expression

$$x = \frac{[N]}{[Si]} = \frac{4}{3} \frac{n_{a\text{-Si:H}} - n}{n + n_{a\text{-Si:H}} - 2 \cdot n_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (27)$$

where $n_{a\text{-Si}}$ and $n_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ are the refractive indices of amorphous silicon (a-Si:H) and stoichiometric silicon nitride (Si_3N_4), respectively. Although this expression neglects hydrogen bonding, Eq. (27) is frequently used to estimate the N/Si ratio for plasma-enhanced chemical vapour deposition $\text{SiN}_x\text{:H}$ films.

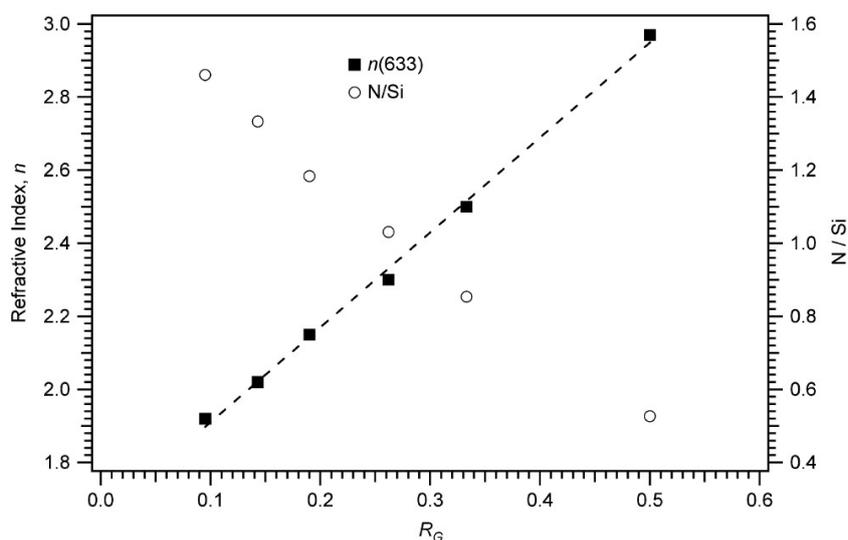


Abbildung 53:

As revealed by Fig. 53, these particular deposition conditions give a linear relationship between n and R_G , emphasised by the dashed line. When the line is extrapolated to $R_G = 1$, $n = 4.24 \pm 0.09$, which is in agreement with the value found in the literature for a-Si:H. [23]

²Phys. Rev. B 38, 8171–8184 (1988)

Der lineare Zusammenhang zwischen n bei 633nm und R_G kann aus Abb. 53 extrapoliert werden. Die eingezeichnete strichlierte Gerade führt auf:

$$n_{(633)} \approx 2.57 \cdot R_G + 1.67 \quad (28)$$

In diesem Paper wurden einige Graphen für $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ bei bestimmten Werten von R_G gemessen. Glg. (28) erlaubt es, auch für aus diesen Kurven extrapolierten $n(\lambda)$ Graphen die zugehörigen Werte von R_G zu bestimmen, was sich für das Erstellen der Fits mit dem Programm Film Wizard als notwendig erwies.

Dazu wurde zuerst ein neuer Kurvenverlauf für $n(\lambda)$ generiert (z.B. durch Mittelwertbildung von zwei gemessenen Kurven), danach wurde aus dem n -Wert bei 633nm auf Glg. (28) der korrespondierende Wert für R_G bestimmt. Ein Test dieser Methode zeigt, dass sich, berechnet man mit dieser Methode die Werte für die gemessenen Kurven, höchstens Abweichungen von 6% zwischen dem tatsächlichen R_G und dem berechneten R_G ergeben. Vermutlich führt die Methode auf etwas zu niedrige R_G Werte. Für die extrapolierten Werte sollte sich die Unsicherheit aber in ähnlichen Bereichen bewegen, für die Abschätzung der Schichtzusammensetzung scheint diese Methode also sehr tauglich. Die Ergebnisse für verschiedene Werte von R_G sind in Abb. 54 dargestellt.

Für $k(\lambda)$ existiert keine Formel, die den Zusammenhang mit R_G beschreibt, daher wurden die Kurven gleich denen von $n(\lambda)$ extrapoliert (z.B. durch Mittelwertbildung zweier gemessener Kurven). Die zugehörigen Werte für R_G wurden von den Graphen für $n(\lambda)$ übernommen, siehe Abb. 55. Die Graphen in Abb. 54 und 55 wurden mit Open Office Calc erstellt und sind ein kubischer Spline Fit an jeweils 10 Punkte pro Kurve. Diese 10 Punkte liegen bei 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 700 und 800nm, diese Wertetabelle wurde sodann für jede Kurve in ein Dateiformat gebracht, das Film Wizard als Materialparameter erkennt. Film Wizard interpoliert für seine Berechnungen ebenfalls die jeweilige n bzw. k -Kurve zwischen diesen Punkten, jedoch linear. Die so entstehenden Kurven sind natürlich etwas verschieden von jenen in Abb.54 und 55, jedoch nicht so sehr, dass ein großer Einfluss auf das Gesamtergebnis zu erwarten ist.

Es stellt sich nun noch die Frage, welches Verhältnis von Stickstoff zu Silizium in diesen Schichten zu erwarten ist, bzw. wie man sich dieses errechnen könnte. Diese Frage ist aber nicht besonders leicht zu klären, da verschiedene Arbeiten zu diesem Thema auch verschiedene Formeln angeben. S. Dauwe gibt in seiner Arbeit [7] einen linearen Zusammenhang zwischen $\frac{Si}{N}$ und dem Brechungsindex n an, der auf Messwerten mehrerer Personen basiert:

$$n_{(633)} = 1.35 + 0.74 \cdot \frac{Si}{N} \quad (29)$$

Diese Formel wird, leicht abgeändert, auch in der Arbeit von Lelièvre et al. [17] verwendet, auf deren Paper in Abschn. 5 Bezug genommen wird. Lelièvre et al. beziehen sich zwar auf die Formel von Dauwe, verwenden aber für ihre Arbeit:

$$n_{(633)} = 1.22 + 0.61 \cdot \frac{Si}{N} \quad (30)$$

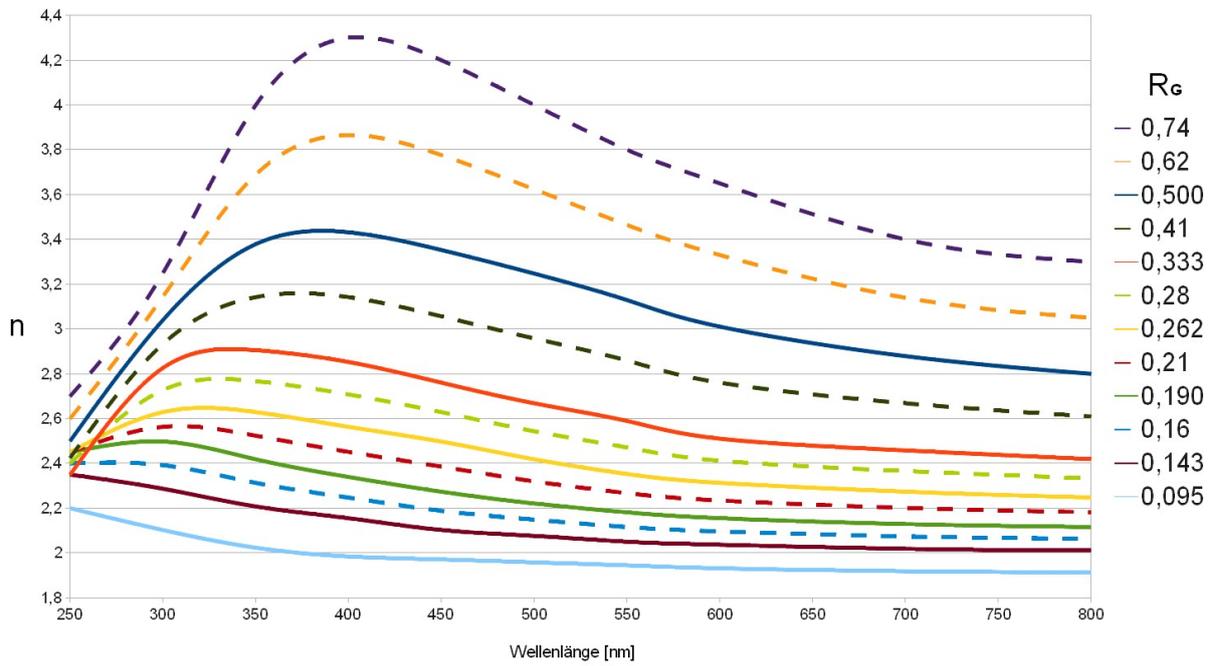


Abbildung 54: $n(\lambda)$ gemessen (durchgezogene Linien; Quelle [23]) extrapoliert (strichlierte Linie) mit R_G Werten laut Glg. (28)

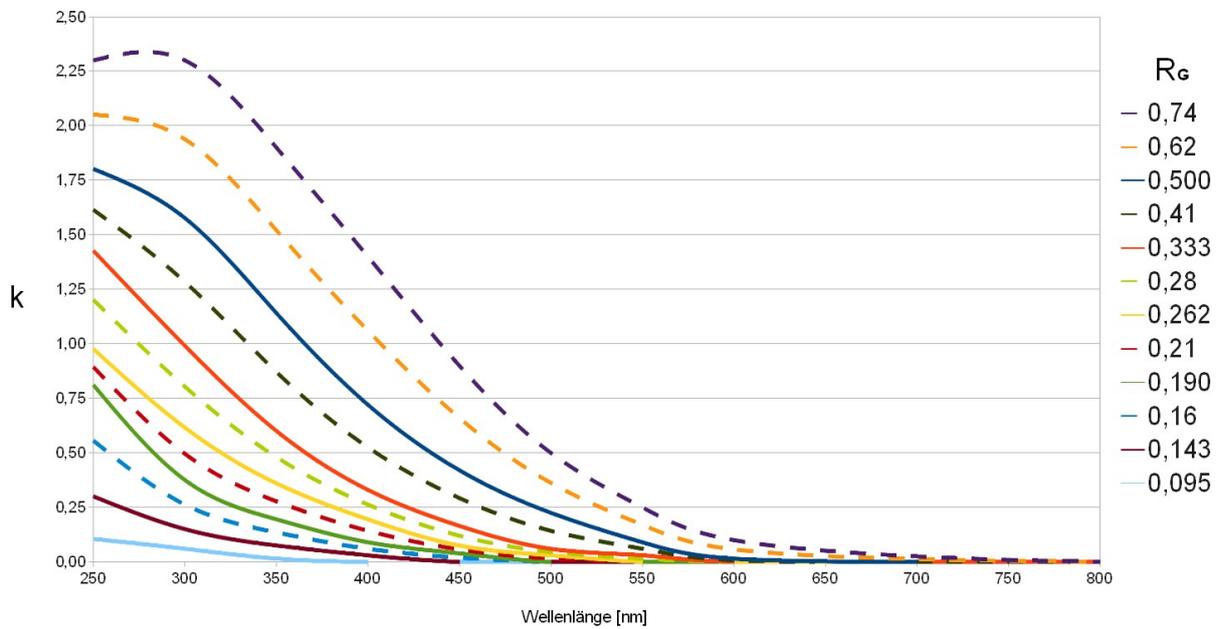


Abbildung 55: $k(\lambda)$ gemessen (durchgezogene Linien; Quelle [23]) und extrapoliert (strichlierte Linie) mit R_G Werten wie bei $n(\lambda)$ laut Glg. (28)

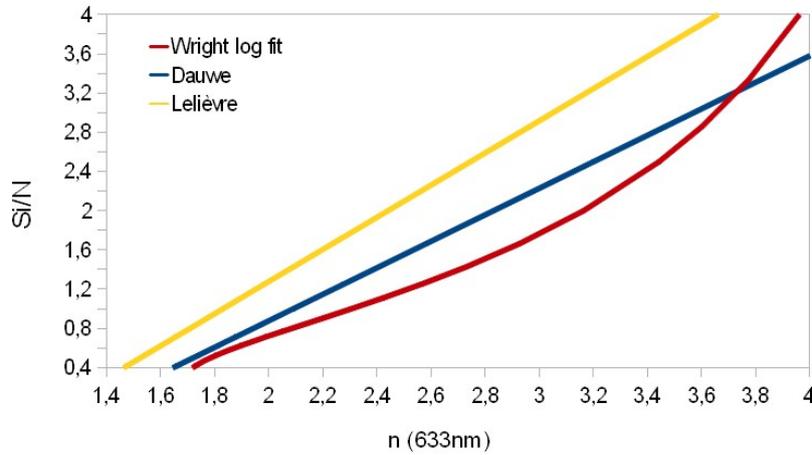


Abbildung 56: verschiedene Zusammenhänge für $\frac{S_i}{N}(n)$

In Abb. 53 ist ein solcher Zusammenhang zumindest nicht unmittelbar ersichtlich, da sich sowohl der Brechungsindex als auch das $\frac{N}{S_i}$ Verhältnis jeweils auf R_G beziehen. Man kann jedoch versuchen aus den Werten einen solchen auch für dieses Paper zu konstruieren. Dazu wurde an die Messpunkte für $\frac{N}{S_i}$ ein logarithmischer Fit angelegt, der auf die Beziehung

$$\frac{N}{S_i} \approx -0.58 \cdot \ln(R_G) + 0.18 \quad (31)$$

führt. Mit Hilfe von (28) können dann Werte für $\frac{S_i}{N}(n)$ berechnet werden. In Abb. 56 sind die drei hier besprochenen Zusammenhänge dargestellt. Man kann sehr deutlich erkennen, dass sich je nachdem, mit welcher Annahme gearbeitet wird, sehr große Unterschiede in den errechneten $\frac{S_i}{N}$ ergeben. Aus diesem Grund wird im Folgenden in dieser Arbeit weiter mit dem Gasflow-Ratio R_G (bzw. GFR) gearbeitet. Tab. 2 bietet eine Umrechnung der verwendeten R_G in $\frac{N}{S_i}$ für diese drei Berechnungsmöglichkeiten. Hier wurden bewusst nicht die in Abb. 56 aufgetragenen $\frac{S_i}{N}$ Werte angegeben, sondern ihre Kehrwerte, da diese genau dem charakteristische Koeffizienten x der Schichtzusammensetzung SiN_x entsprechen.

6.5.3 Methode

Bei der Analyse muss unbedingt bedacht werden, dass es einen Parameter gibt, der sehr schlecht messbar und im Programm auch völlig unberücksichtigt ist: die Oberflächenrauigkeit und der damit einhergehende Verlust der Reflektivität. Film Wizard stellt alle seine Berechnungen mit komplett glatten Oberflächen an, die berechneten Reflektivitäten nach Glg. (3) bzw. (6) sind somit immer signifikant höher als die in den gemessenen Spektren. Es soll nun kurz beschrieben werden, wie bei der Untersuchung der 175 Spektren vorgegangen wurde.

R_G fit	N/Si		
	Wright log fit	Dauwe	Lelièvre
0,74b	0,36	0,33	0,26
0,62b	0,46	0,39	0,30
0,500	0,59	0,46	0,35
0,41b	0,70	0,54	0,41
0,333	0,83	0,63	0,47
0,28b	0,93	0,71	0,52
0,262	0,97	0,74	0,54
0,21b	1,09	0,86	0,62
0,190	1,15	0,92	0,65
0,16b	1,25	1,01	0,71
0,143	1,32	1,08	0,75
0,095	1,56	1,31	0,88

Tabelle 2: Verschiedene Umrechnungen der R_G Werte in $\frac{N}{S_i}$, der Zusatz "b" bei den R_G Werten gibt an, dass er auf einem berechneten (bzw. interpolierten) $n(\lambda)$ basiert

Da nur eine Probe mit Zweischichtsystem auf geätztem Substrat vorlag, welche ohnehin schon sehr ausführlich mit TEM und EELS untersucht wurde, wurde für die Probe Nr. 1 auf die Kurvenfits in Film Wizard verzichtet. Das Verfahren funktioniert auch mit Einschichtsystemen deutlich besser, da dann auch nur eine Schichtdicke variabel gesetzt werden muss. Da es noch einige weitere Unbekannte wie Oberflächenrauigkeit oder Brechungsindex gibt, ist dies sehr von Vorteil.

Für die untersuchten Einschichtsysteme wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

- In der Graph-Umgebung können vom Programm berechnete Kurven und ihre Wertetabellen aufgerufen und verglichen werden. Die Wertetabelle ist gleich aufgebaut wie eine Windows-Excel Umgebung. Daher wurden die Werte der interpolierten Kurven zuerst in Excel importiert und anschließend mit copy-paste in das Programm übertragen, damit das gemessene Spektrum in der Graph Umgebung angezeigt werden kann.
- In der Design-Umgebung wird ein Design mit Si-Substrat und einer ARC Schicht eingestellt. Die Dicke der Schicht muss dabei entweder durch die TEM Untersuchung bekannt sein oder aufgrund der Beschichtungszeit vorläufig geschätzt werden. Ebenso muss die Schichtzusammensetzung aufgrund der Beschichtungsparameter vorläufig geraten werden und die passenden Materialparameter (siehe Abschn. 6.5.2) geladen werden.
- Für das so zusammengestellte Design kann das Reflexionsspektrum berechnet werden. Dies entspricht dem eigentlichen Verwendungszweck des Programms. Die Reflexions-

spektren wurden jeweils für zufällig polarisiertes Licht und einen Einfallswinkel von 5° berechnet. Dies entspricht den Bedingungen im Spektrometer.

- Die vom Programm berechnete Kurve und das importierte Spektrum können nun in der Graph-Umgebung verglichen werden. Um für die Oberflächenrauigkeit zu kompensieren, kann in der Wertetabelle das gemessene Spektrum mit einer Berechnungsfunktion des Programms multipliziert werden, sodass sie in der Höhe ungefähr übereinstimmen. Zweckmäßig ist es, einen charakteristischen Bereich (z.B. einen Peak oder eine Senke) auf gleiche Höhe zu bringen.
- Ist der Kurvenverlauf sehr ähnlich, deutet dies darauf hin, dass die eingestellten Materialparameter der Schicht entsprechen. Ist dies nicht der Fall, so muss in der Design-Umgebung ein anderes Material gewählt werden. Da dies auch die berechnete Reflektivität ändert, muss dann der vorherige Punkt ebenfalls wiederholt werden.
- Sind die Kurvenverläufe ähnlich, so können die Optimierungsfunktionen des Programms genutzt werden, um die Schichtdicke noch genauer zu bestimmen. Die Target-Umgebung bietet dafür eine Tabelle, in die die Optimierungsziele mit Gewichtung eingegeben werden können. Hier soll die berechnete Kurve an das aufmultiplizierte Spektrum angeglichen werden. Daher wurden die gesamten Werte zwischen 225 und 800nm aus der Wertetabelle entnommen und als Ziele eingegeben, alle mit gleicher Gewichtung.
- In einem weiteren Menü kann eingestellt werden, welche Variablen bei der Optimierung variieren dürfen. Bei dieser Optimierung soll dies aber nur einem Parameter erlaubt sein: der Schichtdicke.
- In der Optimization-Umgebung wird dies dann laut Spezifikationen durchgeführt. Bei den so durchgeführten Optimierungen wurde jeweils nach der geringsten quadratischen Abweichung gesucht. Im Idealfall kommen die beiden Kurven durch diesen Schritt weitgehend zur Deckung und die errechnete Dicke wird ausgegeben.
- In der Graph-Umgebung wurde abschließend noch das multiplizierte Spektrum und die final errechnete Kurve dargestellt und abgespeichert.

Es muss festgehalten werden, dass diese ideale Vorgehensweise nicht bei allen Spektren anwendbar war, insbesondere wenn die Übereinstimmung eher schlecht war. Aufgrund der hohen Zahl der untersuchten Spektren konnten jedoch für alle Beschichtungsarten befriedigende Ergebnisse erzielt werden. In den Abb. 57 bis 59 sind Fit-Ergebnisse mit sehr guter Übereinstimmung dargestellt, in Abb. 60 bis 62 Fit-Ergebnisse mit eher mäßiger Übereinstimmung, es ist jedoch ersichtlich, dass der grundlegende Kurvenverlauf übereinstimmt. Es fällt auf, dass es vor allem bei den siliziumreichen Schichten öfters zu schlechten Übereinstimmungen mit den berechneten Ergebnissen kommt.

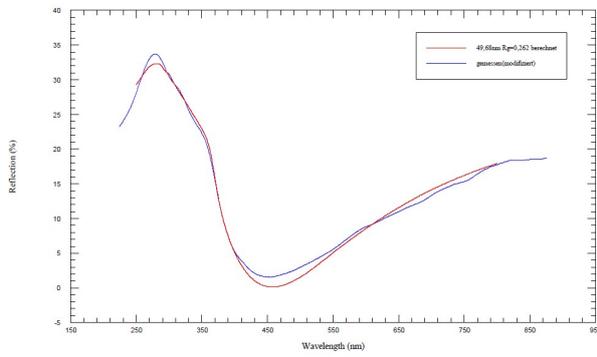


Abbildung 57: 3B2

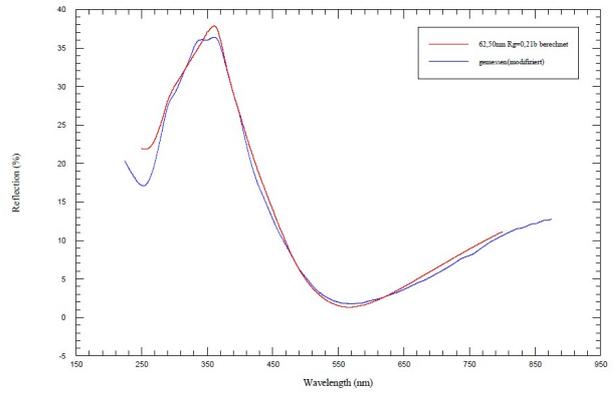


Abbildung 58: 6A4

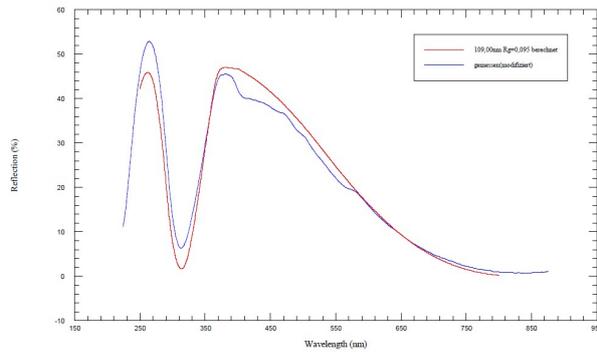


Abbildung 59: ref1R2T1

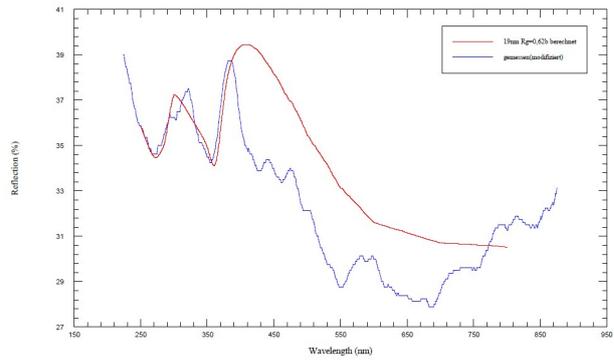


Abbildung 60: 8B2

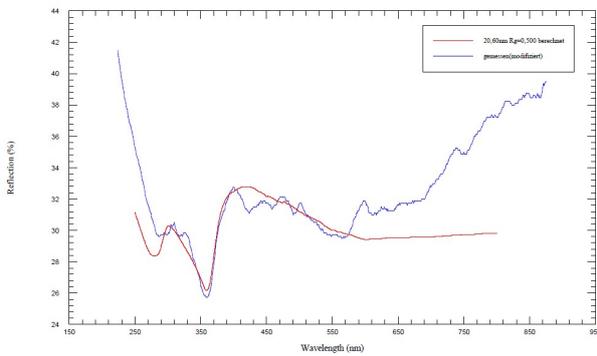


Abbildung 61: 9A2

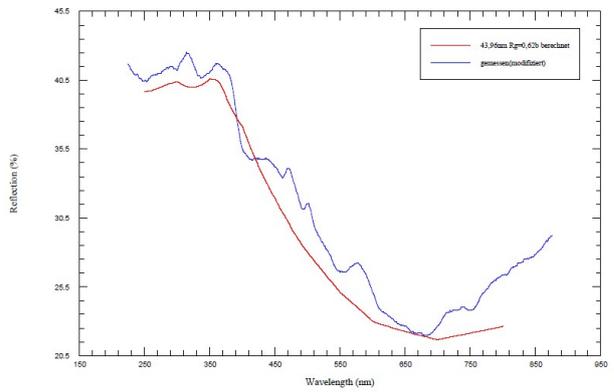


Abbildung 62: 14A3

Nr	NH3 [sccm]	SiH4 [sccm]	Zeit [s]	ber. Schicht- dicke [nm]	Stabw [%]	Druck [mTorr]	Temp [°C]	Leistung [kW]	Abbruch	GFR	GFR fit
2	2000	1000	580	46,4	3,3	1500	300	1		0,333	0,41b
3	2000	600	580	63,5	15,8	500	300	6		0,231	0,190
4	2000	600	580	83,2	2,1	1500	300	6		0,231	0,262
5	2000	1000	500	94,6	4,8	1500	300	6	X	0,333	0,41b
6	2000	600	580	73,8	10,1	1000	300	6		0,231	0,21b
7	3000	600	580	68,5	3,3	1500	300	6		0,167	0,16b
8	1000	1000	50	≈20	≈20	1500	450	6	X	0,500	0,62b
9	1000	600	180	21,0	2,9	1500	300	6	X	0,375	0,500
10	6000	600	580	53,0	4,8	1500	300	6		0,091	0,095
11	1000	500	100	23,5	12,9	1500	450	6		0,333	0,74b
13	1000	1000	580	170,0	6,2	1500	450	6		0,500	0,62b
14	1000	1000	80	41,7	5,6	1500	300	6		0,500	0,62b
ref	6000	600	580	111,6	1,9	1500	450	6		0,091	0,095

Tabelle 3: Übersicht mit Ergebnissen der Kurvenfits

6.5.4 Ergebnisse der Untersuchungen mit Film Wizard

Tab. 3 bietet nochmals eine Übersicht über die Prozessparameter beim Beschichtungsverfahren und stellt diese den Ergebnissen der Kurvenfits (Schichtdicke und Schichtzusammensetzung) gegenüber.

Ab einem eingestellten GFR (Gasflow-Ratio = R_G) von 0,333 weicht das Ergebnis vom erwarteten Wert ab. Die Kurvenfits sind hier deutlich besser, wenn man annimmt, dass die Anlage bei Falconcell bei gleichem GFR deutlich siliziumreichere Schichten produziert als Wright et al. in ihrem Paper [23]. So sind die Schichtzusammensetzungen bei GFR=0,333 vergleichbar mit dem Ergebnis, das man laut [23] und Abschn. 6.5.2 eher für einen GFR von $\approx 0,42$ erwarten würde. Für einen eingestellten GFR von 0,500 sind die Fits für einen angenommenen GFR von $\approx 0,62$ besser.

Da der Koeffizient $\frac{N}{S_i}$ aber nicht einfach zu bestimmen ist (vgl. Abschn. 6.5.2), wird in den folgenden Abschnitten immer auf den Wert aus den Kurvenfits (GFR fit) verwiesen, der sich auf die Schichtzusammensetzungen laut Wright et al. bezieht. Dieser kann mit Tab. 2 in ein wahrscheinliches $\frac{N}{S_i}$ Verhältnis umgerechnet werden.

Die beiden Beschichtungen, die mit geringeren Drücken hergestellt wurden, wiesen keine so homogene Dicke auf wie jene, die mit 1500mTorr erzeugt wurden. Dies zeigt die hohe Standardabweichung der berechneten Schichtdicken in Tab. 3. Die hohe Standardabweichung bei Nr. 8 und Nr. 11 ist wahrscheinlich eher auf die kürzere Beschichtungszeit zurückzuführen, wobei Nr. 14 hier, trotz geringer Beschichtungszeit, nicht auffällig war.

Ein Ergebnis, das aus Tab. 3 nicht ersichtlich ist, ist, dass die Fit-Ergebnisse vermuten lassen, dass die Schichten nach dem Temperaturschritt siliziumreicher sind. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen von Wright et al., die teils deutliche Steigerungen des Brechungsindex nach dem Temperaturschritt finden konnten.[23] Der Stickstoff geht dabei höchstwahrscheinlich größtenteils aus, ein Teil kann aber auch ins Bulk-Material eindiffundieren. In Abschn. 4.2.3 wurde im Profil nach dem Temperaturschritt Stickstoff im

Bulk-Material gefunden. Trotz der sehr kurzen Hochtemperaturschritts, den die Proben erlebt haben, ist es aufgrund der Ergebnisse von Itoh et al. [18] durchaus denkbar, dass der Stickstoff vergleichsweise tief eindiffundieren konnte.

Für die siliziumreicheren Schichten 3, 4 und 13 stimmen die ermittelten Schichtdicken sehr gut mit den Messergebnissen aus dem TEM aus Abschn. 4.2 überein. Für die Referenzbeschichtung und die dieser sehr ähnlichen Schicht Nr. 10 ist das jedoch nicht der Fall. Die hier bestimmten Dicken waren jeweils um ca. 25% höher als das TEM Ergebnis. Woher diese Diskrepanz kommt, konnte nicht genau festgestellt werden. Die Annahme, diese beiden Proben hätten siliziumreichere Schichten, führt zu Kurvenverläufen, die nicht befriedigend zur Deckung mit dem Messergebnis zu bringen sind. Auch die EELS Ergebnisse aus Abschn. 4.2.3 lassen nicht vermuten, dass die Referenzbeschichtung eine hohe Siliziumkonzentration aufweist. Auf den TEM Bildern sind auch keine sonstigen Auffälligkeiten zu sehen, die ein solches Phänomen erklären könnten. Bei den Berechnungsergebnissen zur optimalen Dicke aus Abschn. 7 muss dies jedenfalls bedacht werden. Die mit Film Wizard errechneten stickstoffreichen Schichten müssen wahrscheinlich in Realität rund ein Viertel dünner sein, als die Berechnungsergebnisse angeben.

6.5.5 Zusammenhang von Schichtdicke und Partialdruck von SiH_4

Die Analyse der Daten lässt vermuten, dass, neben der Temperatur, vor allem der Partialdruck des SiH_4 Gases während des Beschichtungsprozesses für die erzielte Schichtdicke der ausschlaggebende Parameter ist. Zu beachten ist jedoch, dass aufgrund der Vielzahl der verschiedenen Einstellungen (siehe Tab.3) die Vergleichbarkeit der einzelnen Prozesse eingeschränkt ist.

Für den Vergleich wurden daher nur Prozesse mit Beschichtungszeit mindestens 100s und Leistung 6kW herangezogen, also 3 Prozesse mit 450°C und 7 Prozesse mit 300°C .

Das Dalton-Gesetz (Gesetz der Partialdrücke) besagt, dass der Gesamtdruck eines Gasgemisches gleich der Summe der Partialdrücke der Komponenten ist[24]:

$$p_{ges} = \sum_i p_i \quad (32)$$

Für ideale Gase lässt sich daraus ableiten, dass sich die Partialdrücke wie die Volumsanteile der Komponenten verhalten,

$$\frac{p_i}{p_{ges}} = \frac{V_i}{V_{ges}} \quad (33)$$

wobei hier der Faktor $\frac{V_i}{V_{ges}}$ auftaucht, der für das SiH_4 Gas nichts anderes ist als der Gasflow-Ratio GFR bzw. R_G . Der Partialdruck des Silangases während der Beschichtung kann also wie folgt angeschrieben werden:

$$p_{\text{SiH}_4} = p_{ges} \cdot \frac{V_{\text{SiH}_4}}{V_{ges}} = p_{ges} \cdot R_G \quad (34)$$

Diese Zusammenhänge gelten streng genommen natürlich nur für ideale Gase, für eine Abschätzung sollen sie aber hier trotzdem verwendet werden.

Der laut Glg. (34) errechnete Partialdruck von SiH_4 kann nun mit den erreichten Schichtdicken verglichen werden, dazu wurden die Schichtdicken aufgrund der unterschiedlichen Beschichtungszeiten jeweils auf eine erreichte Dicke pro Minute normiert. In Abb. 63 ist nun diese normierte Dicke/Zeit gegen den SiH_4 Partialdruck aufgetragen. Für die Punkte der Beschichtungen mit 300°C lässt sich ein linearer Zusammenhang vermuten. Daher wurde mit Open Office Calc eine lineare Regression durchgeführt, aufgrund der wenigen Punkte ist die Standardabweichung jedoch sehr hoch. Auch die Punkte der Beschichtungen bei 450°C passen in das Schema, natürlich müssen sie aufgrund der höheren Temperatur etwas höher liegen, auch die errechnete Regressionsgerade verläuft etwas steiler. Die beiden Regressionsgeraden in Abb. 63 wurden mit den dort eingezeichneten Mittelwerten berechnet. Eine genaue Berechnung mit allen Messpunkten führt aber fast exakt zu den selben Geraden. Zusätzlich zu den mit Film Wizard berechneten Schichtdicken (Kästchen) sind in Abb. 63 auch die Messergebnisse aus dem TEM (Dreiecke) aufgetragen, welche aber nicht für die Berechnung der Regressionsgeraden herangezogen wurden.

Es zeigt sich sehr deutlich, dass der Partialdruck des Silangases wesentlichen Einfluss auf die erreichte Schichtdicke hat. Da aber der Gesamtgasfluss der verschiedenen Beschichtungsarten sehr unterschiedlich war, stellt sich die Frage, inwiefern aus den berechneten Regressionsgeraden eine Abschätzungsformel für die zu erwartende Schichtdicke abgeleitet werden könnte. Versucht man aufgrund dieser Ergebnisse die zu erwartenden Schichtdicken der Zweischichtsysteme zu berechnen, die ja durch TEM Messung bekannt sind, führt dies zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die errechneten Dicken sind um 40% bzw. 60% zu hoch. Dabei muss jedoch bedacht werden, dass bei einem Zweischichtprozess ein nicht unerheblicher Teil der ersten Schicht am Beginn der Bildung der zweiten Schicht wieder abgetragen wird. Einen Fehler von 40% bzw. 60% kann das allerdings nicht erklären. Aus den Regressionsgeraden in Abb.63 kann also keine Abschätzungsformel für die zu erwartende Schichtdicke bei bestimmten SiH_4 -Partialdruck abgeleitet werden. Falls ein solcher existiert, sind in Abb. 63 die Einflüsse der unterschiedlichen Gesamtgasströme zu groß.

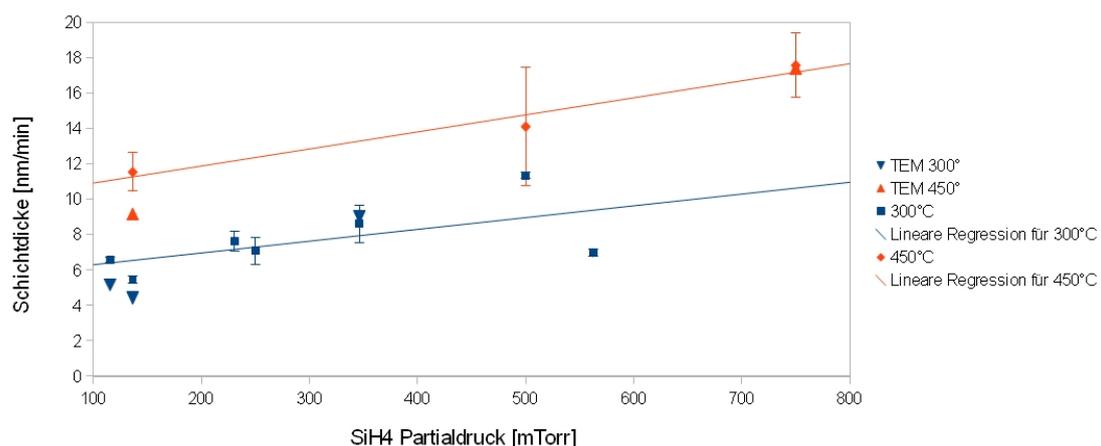


Abbildung 63: Zusammenhang zwischen Partialdruck des SiH_4 Gases und der Schichtdicke

7 Optimale Schichtdicke bei realen Einstrahlungsbedingungen

7.1 Das AM1,5 Spektrum

Das von der Sonne ausgesandte Licht hat keine homogene Spektralverteilung. Zusätzlich werden durch die Atmosphäre noch weitere Teile absorbiert, wie stark, hängt von der Strecke ab, die die Lichtstrahlen in der Atmosphäre zurücklegen müssen. Aus diesem Grund sind mehrere Norm-Spektren gebräuchlich, die wichtigsten sind AM0, AM1 und AM1,5. AM steht hierbei für "air mass" also für die durchlaufene Luftmenge. AM0 ist das Sonnenspektrum außerhalb der Atmosphäre, sein Integral über alle Wellenlängen ergibt $1,366 \text{ kW/m}^2$, die Solarkonstante.

AM1 ist das Spektrum, das bei einem wolkenfreien Himmel die Erde erreicht, wenn die Sonne im Zenit bei Zenitwinkel 0° steht, das Licht also den kürzest möglichen Weg durch die Atmosphäre nehmen kann. In den meisten Gegenden der Welt ist der Zenitwinkel jedoch niemals 0° , daher gibt es auch andere Normspektren, wie z.B. AM1,5. Hier hat das Licht im Vergleich zu AM1 die eineinhalb-fache Luftmasse durchlaufen, ein Wert, der für Länder mit ähnlicher nördlicher oder südlicher Breite wie Österreich eine gute Näherung darstellt. Das Integral über diese Strahlenverteilung gibt $\approx 1 \text{ kW/m}^2$. Abb. 64 zeigt das AM1,5 Spektrum³, man kann deutlich die vielen Absorptionslinien der Atmosphäre erkennen. [25]

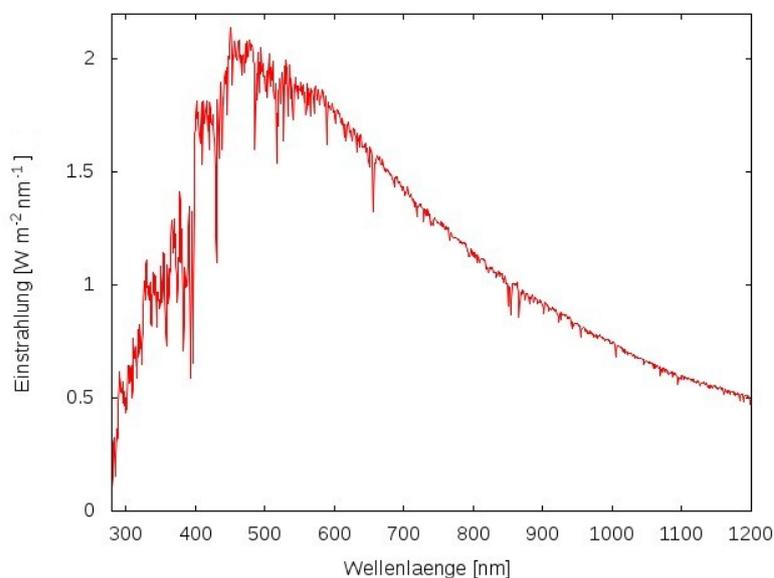


Abbildung 64: Das AM 1,5 Spektrum

³Quelle: National Renewable Energy Laboratory: redc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/ (26.3.1012)

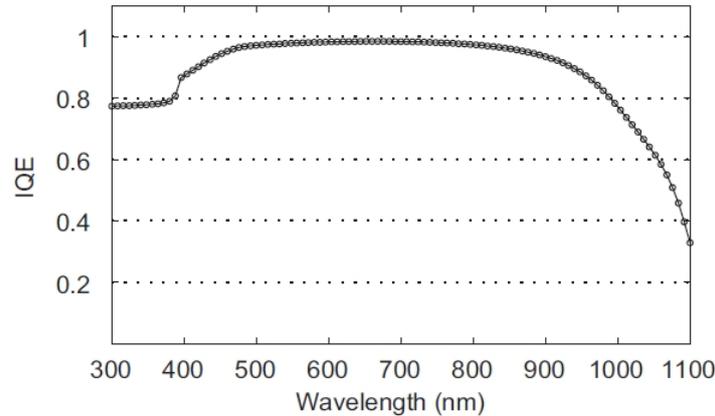


Abbildung 65: $\text{IQE}(\lambda)$ nach[26]

7.2 Internal Quantum Efficiency

Die ideale Annahme, dass jedes eintreffende Photon auch wirklich genau ein Elektron-Lochpaar generiert, ist leider etwas zu einfach. Daher gibt die "internal quantum efficiency" (IQE) an, wie viel Prozent der einfallenden Lichtteilchen potentiell genutzt werden können. Da Silizium ein indirekter Halbleiter ist, muss für kleine Energien auch immer ein passendes Phonon an diesem Schritt beteiligt sein. Dieser Vorgang wird mit steigender Energie des benötigten Phonons immer unwahrscheinlicher, und es kann nicht mehr jedes eintreffende Photon genutzt werden. Die Folge ist ein Abfallen der IQE für hohe Wellenlängen (vgl. Abb. 65).

Der Einschnitt im UV Bereich des Spektrums wird auf Frontseitenrekombination zurückgeführt. Da dieser Anteil nicht sehr tief in das Material eindringen kann (hoher Absorptionskoeffizient k im UV-Bereich), sind die so generierten Ladungsträger sehr viel anfälliger an der Oberfläche zu rekombinieren. Hier kann aber durch gute Passivierung auch eine Verbesserung der IQE erzielt werden.[1]

Abb. 65 zeigt einen einfachen Verlauf der $\text{IQE}(\lambda)$, wie er in einem Paper von Selij et al.[26] verwendet wurde und welcher auch für die Berechnungen in den folgenden Abschnitten herangezogen wird.

7.3 Berechnung der optimalen Schichtdicken

Aufgrund des relativ unübersichtlichen real auftreffenden Spektrums stellt sich nun die Frage, welche Dicken der ARCs aus den vorigen Kapiteln für solch ein Spektrum ideal wären. Um dies zu berechnen, wurde wie folgt vorgegangen:

Das AM1,5 Spektrum lässt sich sehr leicht auf die Photonenzahl umrechnen, indem man die Werte aus Abb. 64 durch die Energie der Photonen bei der jeweiligen Wellenlänge dividiert. Wenn wir die sehr unwahrscheinlichen Mehrfachanregungen vernachlässigen, können wir davon ausgehen, dass jedes Photon im Halbleiter prinzipiell genau einmal ein Elek-

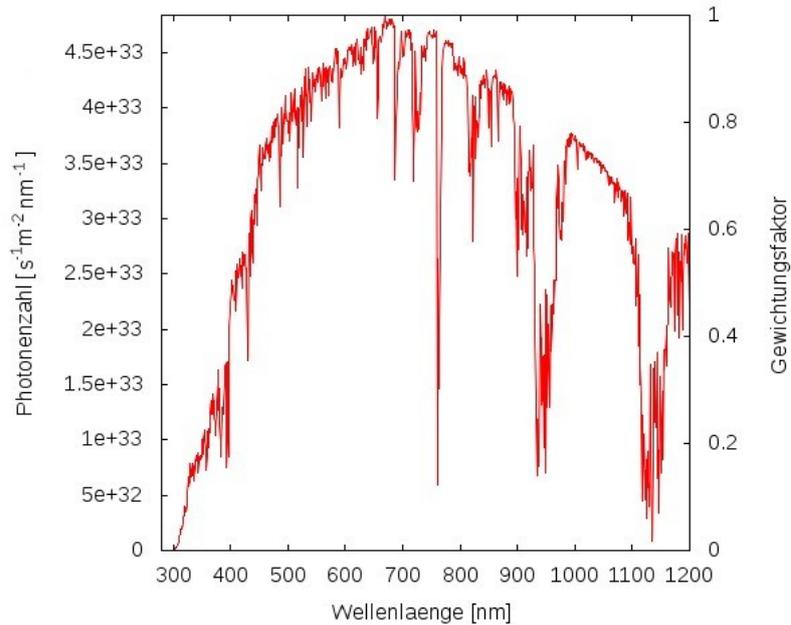


Abbildung 66: Photonenzahl und Gewichtungsfaktor

tron ins Leitungsband heben kann, sofern es die dafür notwendige Mindestenergie hat. Bei Silizium ist die Bandlücke 1,12 eV groß. Die Dotierungslevels des Bohrs im p-dotieren Substrat liegen 0,046 eV über dem Valenzband [16], was die Bandlücke daher eigentlich noch etwas senkt. Für eine Bandlücke der Energie von 1,12eV entspricht die Mindestwellenlänge 1108nm, runden wir die dotierte Bandlücke auf $\approx 1,07$ eV, so entspricht dies einer Wellenlänge von 1159nm. Je nachdem, welche der beiden Annahmen wir treffen, gehen wir davon aus, dass Wellenlängen länger als diese keine Elektronen mehr anregen können. Wie in Abb. 64 und 66 zu sehen ist, gibt es kaum Photonen mit Wellenlängen kleiner als 300nm. Wir können daher für die Berechnungen alle Wellenlängen kleiner 280nm getrost vernachlässigen.

Gibt es in einem gewissen Wellenlängenbereich viele Photonen pro Sekunde und Quadratmeter, so ist es in diesem Bereich auch wichtiger, dass die Reflexion gering gehalten wird. Wir führen daher einen Gewichtungsfaktor $G(\lambda)$ ein:

$$G(\lambda) = \frac{\text{Photonenzahl}(\lambda)}{\text{maximale Photonenzahl}} \quad (35)$$

Wobei mit maximale Photonenzahl hier der Maximalwert des Spektrums in Abb. 66 gemeint ist. In diesem Graphen ist auch bereits der errechnete Gewichtungsfaktor auf einer zweiten y-Achse aufgetragen.

Nun muss noch die IQE berücksichtigt werden. Diese kann auch einfach in den Gewichtungsfaktor mit eingebunden werden, unser neuer Gewichtungsfaktor ist:

$$G_1(\lambda) = G(\lambda) \cdot IQE(\lambda) \quad (36)$$

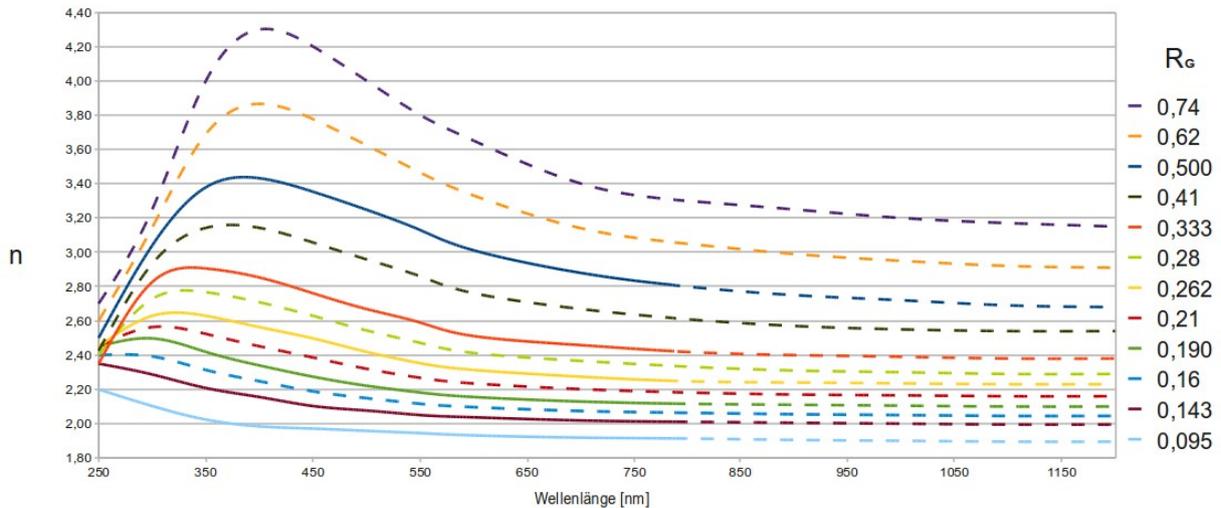


Abbildung 67: gemessene (durchgezogen) und extrapolierte Werte (strichliert) für n bis 1200nm

Die Optimierungsfunktion (genauer gesagt die Target-Umgebung) von Film Wizard kann mit solchen Gewichtungsfaktoren umgehen. Wir werden für die Optimierung also die klarerweise unrealistische Forderung stellen, dass die Reflexion überall Null annehmen möge, können aber gleichzeitig angeben, wie wichtig diese Null bei verschiedenen Wellenlängen ist.

Um die Optimierung durchführen zu können, muss das Programm aber auch den Brechungsindex und den Absorptionskoeffizienten im gesamten Bereich kennen. Im Paper von Wright et al. [23] sind diese aber nur bis 800nm angegeben bzw. im Abschn. 6.5.2 nur bis 800nm berechnet.

Für die Absorptionskoeffizienten stellt dies kein Problem dar, da sie in diesem Bereich ohnehin als 0 angenommen werden können. Die Brechungsindizes müssen jedoch bestimmt werden. Aufgrund des einfachen Kurvenverlaufs und der bekannten Kurven von Si und Si_3N_4 können hier weitere Werte extrapoliert werden. Für die folgenden Berechnungen wurden die Verläufe wie in Abb. 67 angenommen. Die durchgezogenen Linien dieser Abbildung symbolisieren jene Werte, die auf tatsächlichen Messwerten beruhen, die strichlierten wurden im Rahmen dieser Arbeit extrapoliert. Die Werte für R_G können mit Tab.2 in ein N/Si Verhältnis umgerechnet werden.

Mit diesen Daten kann nun Film Wizard das gewichtete Reflexionsminimum berechnen. Unbedingt zu beachten ist hierbei, dass nicht, wie oft üblich, die geringste quadratische Abweichung gesucht wird, sondern der geringste Absolutwert! Film Wizard bietet beide Minimierungsoptionen an, es muss also die richtige ausgewählt sein! Für die Berechnungen wurde ein Einfallswinkel von 0° zufällig polarisiertes Licht und Umgebungsmedium Vakuum angenommen. Da der Unterschied zwischen dem Brechungsindex von Luft sich nur ganz gering von Vakuum ($n = 1$), unterscheidet, ist diese Näherung grundsätzlich zulässig.

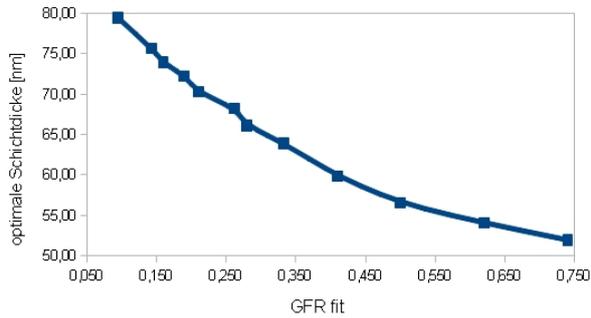


Abbildung 68: optimale Dicken

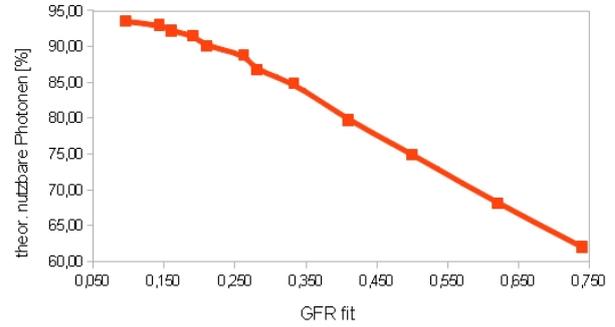


Abbildung 69: theor. nutzbar. Photonen

Für sehr große N/Si Werte, die aber aufgrund des Aggregatzustands von Stickstoff ohnehin nicht erreicht werden können, würde diese Annahme aber zu Problemen führen (siehe Abschn. 7.4).

Mit Film Wizard wird zuerst die optimale Schichtdicke berechnet, bei der die gewichtete Reflexion möglichst gering ausfällt. Danach kann man die Transmission dieser Schicht, ebenfalls mit diesem Programm, berechnen. Vor allem für die siliziumreichen Schichten ist die Transmission nicht für alle Wellenlängen einfach mit 100% minus Reflexion gegeben, da insbesondere im blauen Spektralbereich auch die Absorption berücksichtigt werden muss. Für die berechneten Schichten wurde der Absorptionskoeffizient in Abschn. 6.5.2 angenähert und über die Materialparameter in die Berechnungen von Film Wizard eingebracht. Bei berechneter Transmissionskurve $T(\lambda)$ kann der Prozentsatz der Photonen, die das Bulk-Material tatsächlich erreichen, wie folgt ermittelt werden:

$$P_T = \frac{\sum_{\lambda=280}^{1108} Z(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot IQE(\lambda)}{\sum_{\lambda=280}^{1108} Z(\lambda)} \quad (37)$$

bzw. für die kleinere Bandlücke:

$$P_T = \frac{\sum_{\lambda=280}^{1159} Z(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot IQE(\lambda)}{\sum_{\lambda=280}^{1159} Z(\lambda)} \quad (38)$$

Wobei $Z(\lambda)$ die Datenpunkte der Photonenzahlen im AM1,5 Spektrum aus Abb. 66 sind.

7.4 Ergebnisse für Zellen in Luftumgebung

7.4.1 Einschichtsysteme

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Berechnungen für die angenommene Bandlücke von 1,12 eV zusammengefasst. Es zeigte sich, dass die Berücksichtigung der kleineren Bandlücke nur zu ganz geringen Änderungen führt. Die errechneten optimalen Schichtdicken für die Bandlücke von 1,07eV sind nur unwesentlich dicker.

Abb. 68 und 69 sind die zu Tab. 4 zugehörigen Graphen. Wie deutlich zu sehen ist, steigt

GFR Fit	optimale Schichtdicke [nm]	theor. nutz. Photonen [%]
0,74b	51,97	62,03
0,62b	54,06	68,17
0,500	56,52	74,96
0,41b	59,86	79,78
0,333	63,90	84,88
0,28b	66,12	86,79
0,262	68,25	88,87
0,21b	70,27	90,12
0,190	72,23	91,51
0,16b	73,91	92,25
0,143	75,67	93,03
0,095	79,42	93,53

Tabelle 4: Übersicht über die Ergebnisse der Einsichtsysteme

die optimale Schichtdicke mit sinkendem GFR immer stärker an. Film Wizard berechnet mit dieser Methode die optimale Schichtdicke einer reinen hypothetischen N_2 Schicht⁴ (\cong GFR $\rightarrow 0$) auf ≈ 155 nm, wenn das Umgebungsmedium Vakuum ist. Natürlich hilft dieses Ergebnis nur, den weiteren Kurvenverlauf in diesem Graphen zu verstehen, das Umgebungsmedium wäre in Realität die hauptsächlich ebenfalls aus N_2 bestehende Luft. Für große Werte von GFR stellt die Annahme, dass das Umgebungsmedium Vakuum ist, kein Problem dar, da der Unterschied n_{Luft} zu n_{Vakuum} um Größenordnungen kleiner ist als der Unterschied n_{Luft} zu $n_{Schicht}$. Für sehr kleine Werte von GFR dürfte aber streng genommen nicht mehr mit n_{Vakuum} gerechnet werden.

Einsichtsysteeme mit sehr hohem GFR, also noch dünnere Schichtdicken als ≈ 65 nm in Abb. 68, sind vor dem Hintergrund des nebenstehenden Graphen nicht empfehlenswert. Die Kurve, die den Prozentsatz der nutzbaren Photonen in Abb. 69 angibt, fällt über den Großteil der GFR Werte annähernd linear ab, nur für sehr kleine GFR Werte flacht die Kurve etwas ab. Die Berechnungsmethode für die hypothetische N_2 Schicht mit Umgebungsmedium Vakuum liefert, dass der Wert bei GFR $\rightarrow 0$ wieder auf unter 70% sinkt. Es ist also zu vermuten, dass sich bei GFR $\leq 0,095$ tatsächlich ein Maximum befindet und die Funktion für kleinere Werte ebenfalls abfällt. Natürlich gelten auch hier alle Anmerkungen bezüglich der problematischen Annahme, das Umgebungsmedium sei Vakuum aus dem vorherigen Absatz.

Interessant ist auch das Ergebnis für die Referenzbeschichtung. Die Messungen im TEM haben eine Schichtdicke von ≈ 85 nm ergeben. Dies ist nur ca. 5nm mehr als die hier berechnete optimale Schichtdicke. Der Unterschied bei den berechneten theoretisch maximal nutzbaren Photonen zwischen diesen beiden Schichtdicken beträgt jedoch nur 0,14%. Es muss bei diesem Ergebnis aber bedacht werden, dass mit Film Wizard die Schichtdicke der Referenzbeschichtung in Abschn. 6) zu hoch bestimmt worden war. Liegt das Ergebnis hier bei berechneten 79,4nm, so könnte eine tatsächliche Schicht wiederum um fast ein

⁴Quelle: refractive index database: refractiveindex.info/?group=GASES&material=Nitrogen (1.4.2012)

Viertel dünner sein, also nur knapp 62nm dick. Gibt man in diese Berechnungsmethode die errechnete Schichtdicke aus Abschn. 6 ein, also ein Ergebnis, das dem tatsächlichen Reflexionsspektrum, zumindest im Programm, besser entspricht, ergibt sich aber ein Ergebnis von nur 88,86% theoretisch nutzbaren Photonen. Dies ist ein gewaltiger Unterschied von 4,67% zur errechneten idealen Situation. Es ist überlegenswert, einige Versuche durchzuführen, um zu klären, ob etwas dünnere Schichten im Referenzprozess tatsächlich einen höheren Wirkungsgrad bewirken könnten. Die Gefahr hierbei ist immer, dass die dünneren Schichten, trotz womöglich besserer optischer Eigenschaften diesen Vorteil durch schlechte Passivierung völlig einbüßen.

7.4.2 Zweischichtsysteme

Wie in Abschn. 1.1.2 besprochen, gibt es die Möglichkeit, durch Kombination von Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes die Reflexion weiter zu senken, als dies mit einer einzelnen Schicht möglich wäre. Auch hier stellt sich die Frage, welche Zusammenstellungen besonders günstig sind, bzw. bei welchen Zweischichtsystemen sich eine hohe Anzahl an theoretisch nutzbaren Photonen laut Glg. 37 ergibt. Die Auswertung erfolgt dabei ähnlich zum vorhergehenden Abschnitt, wobei nun aber vom Programm Film Wizard zwei Schichtdicken simultan optimiert werden müssen.

Das etwas überraschende Ergebnis zeigt, dass sich die besten Resultate nicht, wie laut Abb. 3 zu vermuten, für eine Kombination $n_{Substrat} > n_1 < n_2 > n_{Luft}$ ergeben. Film Wizard ermittelt bei solchen Zusammenstellungen, dass sich das Optimum für eine gänzlich verschwindende Zwischenschicht ergibt. Eine solche Kombination zweier Schichten ist also für alle berechneten Zusammenstellungen immer schlechter als ein entsprechendes Einschichtsystem.

Anders gestaltet sich die Situation für die umgekehrte Möglichkeit der Schichtreihenfolge $n_{Substrat} > n_1 > n_2 > n_{Luft}$. Hier können ähnlich gute Werte der theoretisch nutzbaren Photonen wie bei den Einschichtzellen erzielt werden, eine deutliche Verbesserung ist allerdings nicht zu beobachten. Um das Verhalten noch etwas genauer zu charakterisieren, wurden verschiedene Kombinationen untersucht. Die besten Resultate lassen sich erzielen, wenn die Deckschicht (Schicht 2) einen sehr geringen Brechungsindex aufweist und die Zwischenschicht (Schicht 1) einen etwas höheren, Zwischenschichten mit einem sehr hohen Siliziumanteil schneiden in dieser Rechnung hingegen sehr schlecht ab. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit einem Paper von Dupuis et al. [27], welche Kombinationen von Siliziumnitrid und Siliziumoxynitridschichten untersucht haben, allerdings nicht für reale Einstrahlungsverhältnisse.

Die berechneten Ergebnisse für reale Einstrahlungsverhältnisse sind in Tab. 5 zusammengefasst. Abb. 70 und 71 zeigen, dass sich die optimale Dicke der Zwischenschicht für verschiedene Zusammensetzungen kaum ändert, während sich die Deckschicht jeweils viel stärker anpassen muss. Aufgrund der Ergebnisse in Abschn. 6 muss nochmals darauf hingewiesen werden, dass die Dicke der berechneten stickstoffreichen Schichten in Realität wahrscheinlich um rund ein Viertel dünner ausfallen sollte.

Wie aus Tab. 5 zu erkennen ist, sind die Ergebnisse für die nutzbaren Photonen der Zwei-

	Schicht 1	Schicht 2	theor. nutzbar. Photonen [%]	
	GFR fit	GFR fit		
	optimale Dicke [nm]	optimale Dicke [nm]		
0,74b	41,40	0,095	73,52	83,00
0,62b	40,59	0,095	70,28	86,62
0,500	40,93	0,095	66,76	89,87
0,41b	41,24	0,095	62,40	91,32
0,333	41,27	0,095	56,98	92,61
0,28b	41,60	0,095	54,12	92,93
0,262	41,70	0,095	50,81	93,31
0,21b	41,91	0,095	47,84	93,49
0,190	41,99	0,095	44,57	93,69
0,16b	42,30	0,095	41,95	93,76
0,143	42,22	0,095	39,84	93,80
0,74b	39,98	0,143	69,27	82,64
0,62b	38,90	0,143	65,78	85,96
0,500	38,96	0,143	61,98	88,89
0,41b	38,92	0,143	57,32	90,23
0,333	38,62	0,143	51,63	91,55
0,28b	38,85	0,143	48,66	91,93
0,262	38,89	0,143	45,32	92,38
0,21b	39,28	0,143	42,36	92,60
0,190	39,97	0,143	39,02	92,83
0,16b	41,04	0,143	36,20	92,94
0,74b	39,28	0,16b	67,27	82,20
0,62b	38,04	0,16b	63,72	85,35
0,500	37,82	0,16b	59,83	88,13
0,41b	37,39	0,16b	55,08	89,45
0,333	36,63	0,16b	49,45	90,80
0,28b	36,66	0,16b	46,58	91,21
0,262	36,52	0,16b	43,49	91,67
0,21b	36,88	0,16b	40,79	91,90
0,190	37,71	0,16b	37,69	92,13

Tabelle 5: Übersicht über die Ergebnisse der Zweischichtsysteme

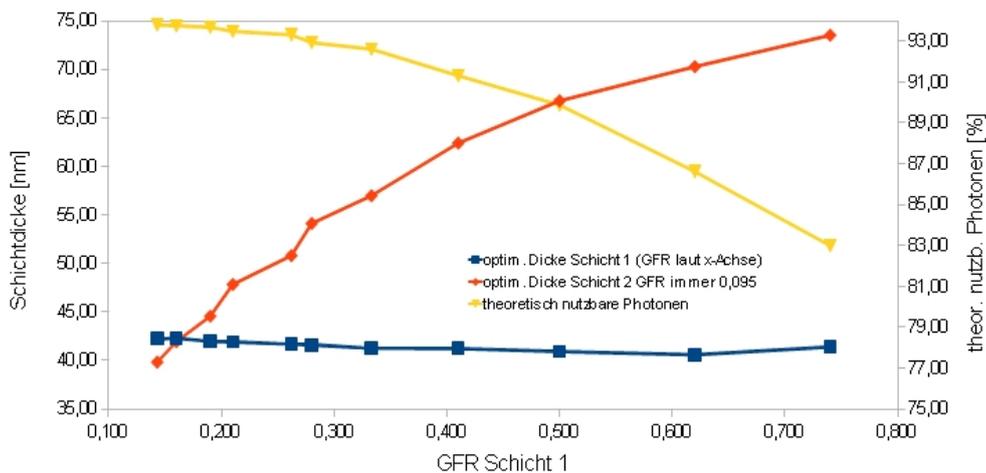


Abbildung 70: Zweischichtsystem mit Deckschicht $R_G = 0.095$ über R_G der Zwischenschicht

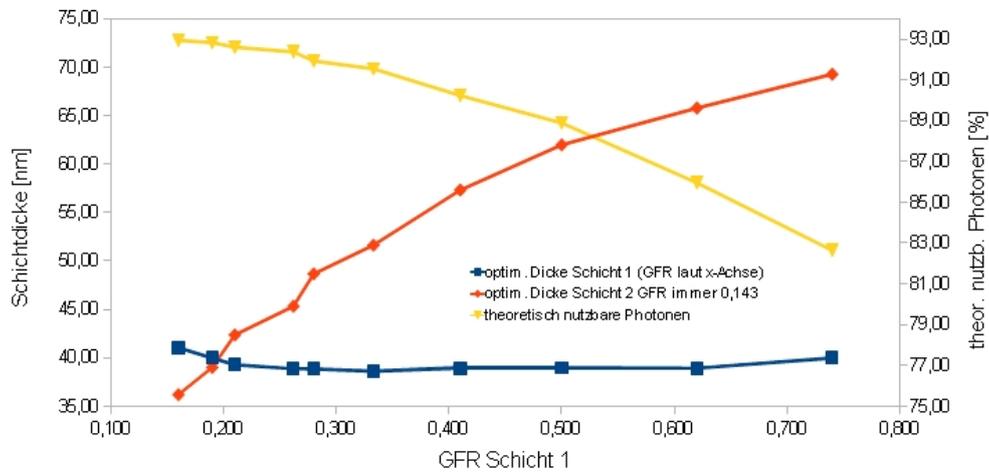


Abbildung 71: Zweischichtsystem mit Deckschicht $R_G = 0.143$ über R_G der Zwischenschicht

schichtsysteme mit sehr geringem Brechungsindex nur marginal höher als die des Referenz-Einschichtsystems. Die beste Kombination erzielt 0,27% mehr Photonenausbeute.

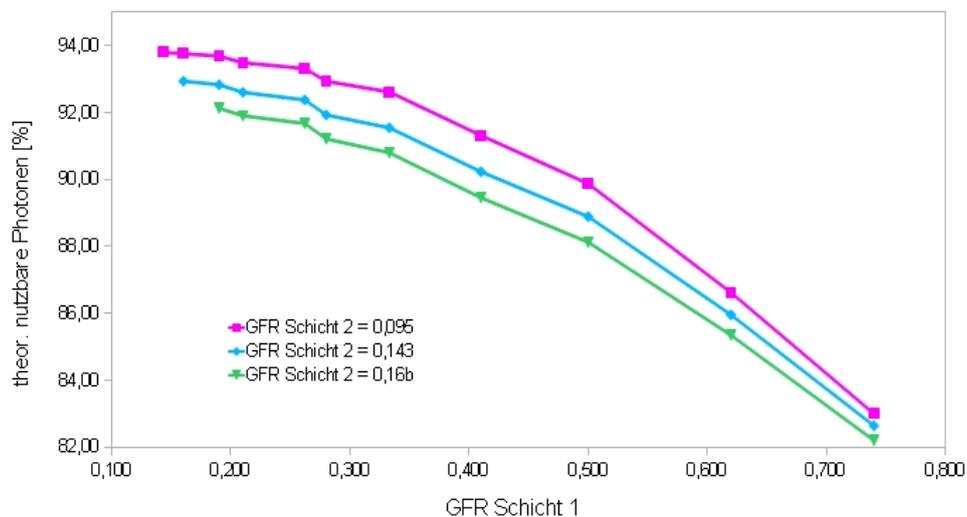


Abbildung 72: theoretisch nutzbare Photonen verschiedener Zweischichtsysteme

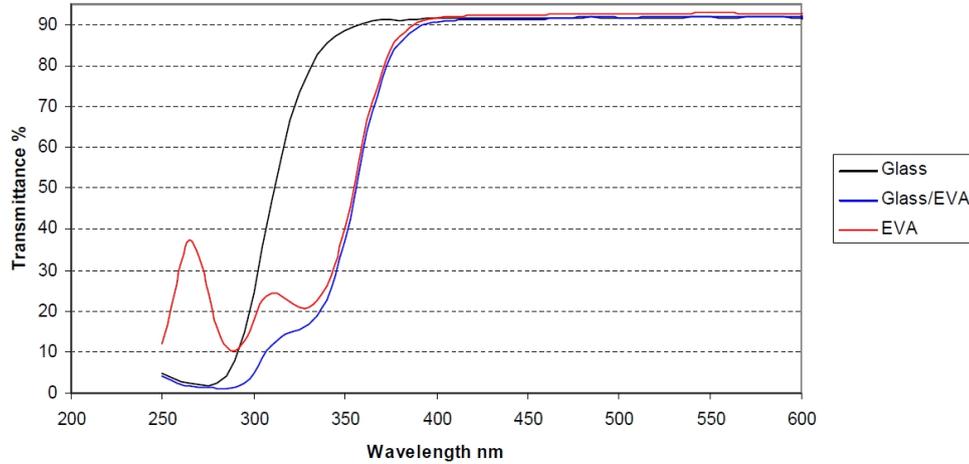


Abbildung 73: Transmissionskoeffizienten von Glas und EVA aus[28]

7.5 Die Solarzelle im Modul

Die Berechnungen des vorherigen Abschnitts arbeiten mit der Annahme, dass die Solarzelle in Umgebungsmedium Vakuum (entspricht ungefähr Umgebungsmedium Luft) frei der Sonneneinstrahlung ausgesetzt ist. Im fertigen Solarmodul sind die Zellen aber hinter einer Glasabdeckung und in Ethylvinylacetat (EVA), einem langlebigen und wärmebeständigen Kunststoff eingebettet. EVA hat einen Brechungsindex von 1,48 der als konstant angenommen werden kann, und weist im, für Solarzellen relevanten Spektralbereich, weitgehend hohe Transmission auf. Trotzdem bewirken Glas und EVA natürlich eine gewisse Absorption, welche in Abb. 73 zu sehen ist. Für die Berechnung der nutzbaren Photonen in einem Modul muss dies natürlich auch einbezogen werden. Am einfachsten geschieht dies wieder über den Gewichtungsfaktor aus (35). Berücksichtigt man die IQE und die Transmissionskurve der beiden Materialien ($T_{Glas+EVA}$), so ergibt sich ein neuer Gewichtungsfaktor G_2 :

$$G_2(\lambda) = G(\lambda) \cdot IQE(\lambda) \cdot T_{Glas+EVA}(\lambda) \quad (39)$$

Die Werte für $T_{Glas+EVA}$ wurden hier aus Abb. 73 entnommen, welche einer Studie von DuPont China[28] entstammt. Der weitere Verlauf des Transmissionskoeffizienten in dieser Abbildung kann bis zu einer Wellenlänge von $\approx 1200\text{nm}$ als konstant angenommen werden. Analog zum vorhergehenden Abschnitt kann so erst die gewichtete Reflektivität minimiert und sodann die Transmissionskurven mit Film Wizard berechnet werden. Der Brechungsindex des Umgebungsmaterials wird nun aber mit 1,48 angenommen, was zu deutlichen Änderungen führt. Ähnlich zum vorherigen Abschnitt ergibt sich die Anzahl der theoretisch nutzbaren Photonen mit:

$$P_T = \frac{\sum_{\lambda=280}^{1108} Z(\lambda) \cdot T_{Glas+EVA}(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot IQE(\lambda)}{\sum_{\lambda=280}^{1108} Z(\lambda)} \quad (40)$$

GFR Fit	optimale Schichtdicke [nm]	theor. nutzbar. Photonen [%]
0,74b	47,38	67,82
0,62b	46,68	72,98
0,500	46,24	78,04
0,41b	47,83	80,97
0,333	49,59	83,58
0,28b	50,60	84,24
0,262	51,86	84,91
0,21b	53,00	85,08
0,190	54,39	85,27
0,16b	55,55	85,13
0,143	56,85	84,95
0,095	61,09	84,06

Tabelle 6: Übersicht über die Ergebnisse der Einschichtsysteme im Modul

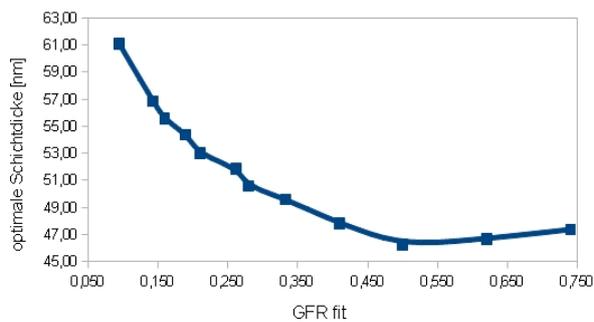


Abbildung 74: optimale Dicken

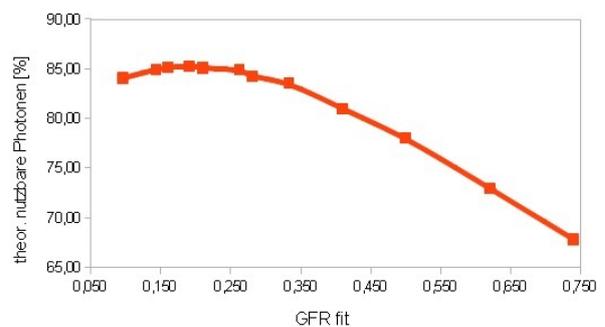


Abbildung 75: theor. nutzbar. Photonen

7.6 Ergebnisse für Zellen im Modul

7.6.1 Einschichtsysteme

Im Unterschied zu den Berechnungen an Luft fällt auf, dass sich die optimalen Schichtdicken verringern, was anhand des höheren Brechungsindex des Umgebungsmaterials nicht überraschend ist. Für einen GFR von $\approx 0,500$ ergibt sich nun sogar ein Minimum, danach beginnen die Werte wieder leicht zu steigen.

Ähnlich zu den vorherigen Ergebnissen sind Schichten mit hohem Si-Anteil wiederum nicht empfehlenswert, da die Kurve der theoretisch nutzbaren Photonen ab $GFR \approx 0,350$ wieder annähernd linear abfällt. Diesmal ist aber ebenfalls ein Abfall für Schichten mit hohem Stickstoffanteil zu sehen. Dies ist insofern interessant, da die Referenzbeschichtung in dieser Berechnung etwas schlechter abschneidet als Beschichtungen mit etwas höherem GFR, der Unterschied beträgt mehr als 1%. Im direkten Vergleich mit der Luftumgebung zeigt sich auch, dass trotz des hohen Transmissionskoeffizienten von Glas und EVA fast 10% weniger Photonen im Bulk-Material ankommen, dies liegt zwar nicht ausschließlich, aber

GFR fit	Schicht 1		Schicht 2		theor. nutzbr. Photonen [%]
	GFR fit	optimale Dicke [nm]	GFR fit	optimale Dicke [nm]	
0,74b	41,00	0,095	56,49	75,40	
0,62b	41,00	0,095	55,44	79,67	
0,500	42,38	0,095	54,74	83,60	
0,41b	44,48	0,095	53,71	85,45	
0,333	46,97	0,095	52,98	86,81	
0,28b	48,76	0,095	53,02	86,88	
0,262	50,85	0,095	53,37	86,84	
0,21b	52,81	0,095	54,10	86,42	
0,190	54,58	0,095	54,72	85,91	
0,16b	56,76	0,095	56,88	85,10	
0,143	58,25	0,095	59,52	84,17	
0,74b	40,89	0,143	52,29	75,91	
0,62b	41,17	0,143	51,24	79,99	
0,500	42,90	0,143	50,53	83,68	
0,41b	45,22	0,143	49,40	85,30	
0,333	48,12	0,143	48,56	86,42	
0,28b	50,24	0,143	48,59	86,34	
0,262	52,75	0,143	48,99	86,11	
0,21b	55,27	0,143	49,90	85,48	
0,190	57,72	0,143	50,81	84,73	
0,16b	60,72	0,143	52,81	83,66	
0,74b	41,12	0,16b	50,97	76,06	
0,62b	41,49	0,16b	49,88	79,98	
0,500	43,33	0,16b	49,09	83,48	
0,41b	45,68	0,16b	47,79	84,96	
0,333	48,63	0,16b	46,73	85,92	
0,28b	50,85	0,16b	46,67	85,76	
0,262	53,50	0,16b	47,03	85,42	
0,21b	56,31	0,16b	48,04	84,66	
0,190	58,92	0,16b	49,23	83,77	

Tabelle 7: Übersicht über die Ergebnisse der Zweischichtsysteme im Modul

doch zum größten Teil an der Absorption in Glas und EVA.

Auch hier muss wieder betont werden, dass die Schichtdicken der stickstoffreichen Schichten von Film Wizard wahrscheinlich um bis zu ein Viertel überschätzt werden (vgl. Abschn. 6). Auch für die Zelle im Modul wurde eine Rechnung mit der berechneten Schichtdicke für Referenzzellen aus Abschn. 6 durchgeführt, das dem tatsächlichen Reflexionsspektrum, zumindest im Programm, besser entspricht. Die Ergebnisse sind um 1,09% unter den errechneten der Referenzzelle bei idealer Dicke. Auch dieses Ergebnis legt nahe, einige Versuche mit etwas dünner beschichteten Referenzzellen durchzuführen.

7.6.2 Zweischichtsysteme

Im Unterschied zu den Zweischichtsystemen an Luft bleibt die optimale Dicke der Zwischenschicht nun nicht mehr konstant. Wie in Abb. 76 und 77 zu sehen ist, passt sich die Dicke beider beteiligten Schichten bei verschiedener Zusammensetzung der Zwischenschicht an. Ähnlich wie bei den Ergebnissen der Einschichtsysteme sind die besten Zusammenstellungen im Modul etwas siliziumreicher als die besten Schichten an Luft. Dies gilt allerdings nur für die Zwischenschicht, die besten Ergebnisse werden nach wie vor mit einer sehr

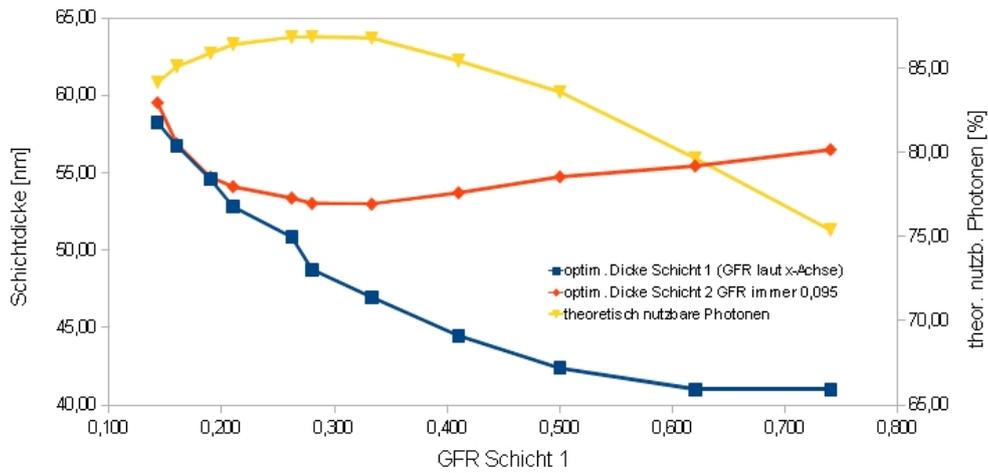


Abbildung 76: Zweischichtsystem mit Deckschicht $R_G = 0.095$ über R_G der Zwischenschicht

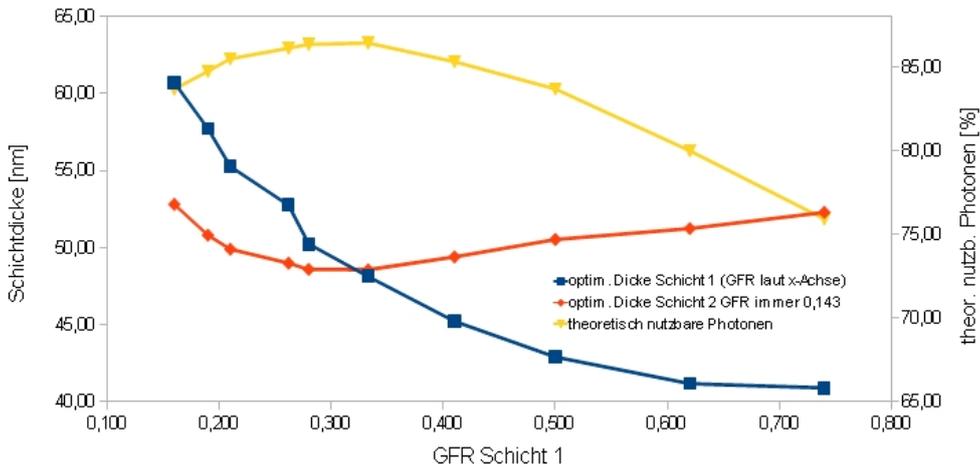


Abbildung 77: Zweischichtsystem mit Deckschicht $R_G = 0.143$ über R_G der Zwischenschicht

stickstoffreichen Deckschicht erzielt (vgl. Abb. 78).

Anders als bei den Berechnungen an Luft können die Zweischichtsysteme im Modul auch eine deutliche Steigerung der Photonenausbeute im Vergleich zu den Einschichtsystemen im Modul erzielen. Der höchste Wert liegt 1,61% über dem Maximum bei den Einschichtzellen. Besonders erfreulich ist, dass sich die besten Werte für eine Zwischenschicht in der Gegend von $GFR = 0,333$ ergeben, ein Wert, für den in Abschn. 5 extrem hohe Steigerungen der Ladungsträgerlebensdauern gemessen wurden. Eine Zelle mit dieser Schichtkombination könnte also nicht nur aufgrund ihrer optischen Eigenschaften, sondern auch aufgrund von verbesserter Oberflächenpassivierung eine Steigerung des Wirkungsgrads erzielen. Es sollten jedenfalls weiter Versuche mit Zellen dieser und ähnlicher Konfiguration unternommen werden.

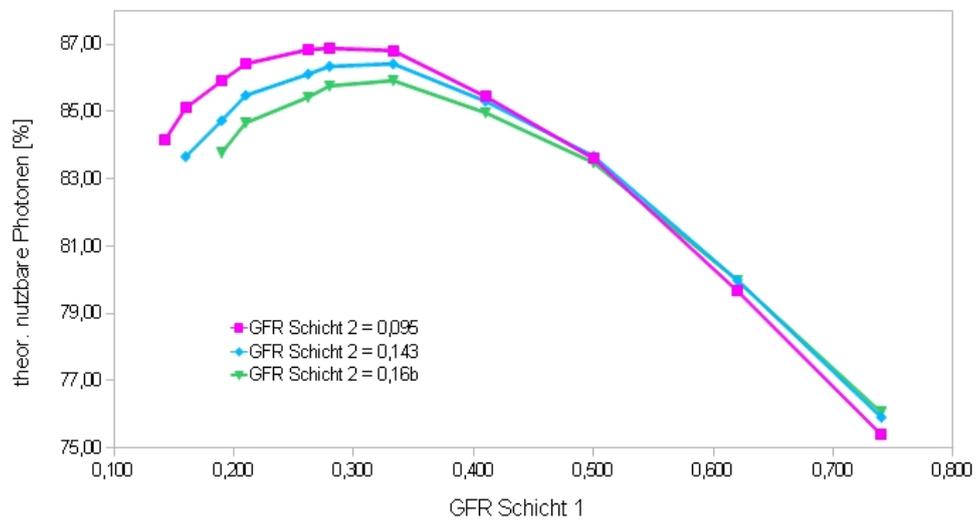


Abbildung 78: theoretisch nutzbare Photonen verschiedener Zweischichtsysteme

Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Schichtzusammensetzungen von $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten untersucht, die von Dr. Gustav Otto bei Falconcell mit PECVD hergestellt wurden. Für die spektroskopischen Untersuchungen war es notwendig, diese Schichten auf reflektierendem Substrat aufzubringen. Dafür wurden Wafer in einem Gemisch aus Fluss- und Salpetersäure glattgeätzt. Für die meisten Beschichtungsarten lagen sowohl texturierte Wafer als auch Wafer mit geätztem Substrat vor.

Die Vermessung und optische Beurteilung der Schichten wurde zunächst mittels REM versucht, da aber der Kontrast zwischen Schicht und Substrat nicht sichtbar gemacht werden konnte, konnten keine Ergebnisse erzielt werden. Als Alternative wurden TEM-Untersuchungen vorgenommen, was aufgrund des weitaus höheren Präparationsaufwands allerdings nur an ausgewählten Proben möglich war. An den im TEM analysierten Proben konnte die Schichtdicke gut abgeschätzt werden. Ein Hinweis auf quantum dots, deren Bildung man sich vor allem in den siliziumreichen Schichten erhofft hatte, konnte allerdings nicht gefunden werden. An einigen der TEM Proben wurden auch EELS Spektren aufgenommen. Die Hoffnung, dass diese Spektren genaue Rückschlüsse auf die Schichtzusammensetzung liefern würden hat sich allerdings nicht bestätigt, da die Absolutwerte der so gemessenen Konzentrationen physikalisch nicht sinnvoll waren. Für die Zweischichtprobe Nr. 1 lieferte ein EELS-Scan über die Schichtdicke aber zumindest ein Profil, aus dem ersichtlich war, in welchen Tiefen welche Elemente zu finden sind.

Um die Passivierungseigenschaften zu charakterisieren, wurden Ladungsträgerlebensdauermessungen vor- und nach dem Feuerungsprozess durchgeführt. Bei anfänglichen Versuchen war der Feuerungssofen für die verwendeten Proben zu heiß eingestellt, was im Mittel zu einer Verschlechterung der Lebensdauer geführt hat. Allerdings wurden diese Messungen auch größtenteils mit Proben mit geätztem Substrat durchgeführt, welche vermutlich durch den Ätzprozess an der Oberfläche verunreinigt waren. Da bei diesen Versuchen die texturierten Wafer viel besser abschnitten, wurden für die weiteren Lebensdauermessungen nur noch texturierte Wafer herangezogen. Mit texturierten Referenzbeschichtungen wurden verschiedene Einstellungen des Feuerungssofens getestet. Mit den so ermittelten Werten wurde schließlich noch die Versuche zur Lebensdauerverbesserung mit ausschließlich texturierten Wafern wiederholt. Es zeigte sich, dass sich so die Ladungsträgerlebensdauer im Mittel signifikant erhöht.

An der Universität Wien wurden insgesamt 175 Spektren von Waferstücken aufgenommen und analysiert. Es traten aber einige Probleme mit dem verwendeten Spektrometer auf (Drift, Vibrationen), die behoben werden konnten, jedoch auch andere (nicht erklärbare Peaks), die sich bei Vergleichsmessung mit einem Spektrometer auf der TU Wien nur als Spektrometerfehler erklären lassen. Trotz dieser Probleme konnten die so aufgenommenen Spektren mit dem Programm Film Wizard untersucht werden. Dieses Programm ist für das Design von dünnen Schichten ausgelegt und wurde hier eingesetzt, um die gemessenen Spektren mit den theoretischen Kurvenverläufen zu vergleichen. Die Kurven für die wellenlängenabhängigen Größen Brechungsindex n und Absorptionskonstante k wurden für diesen Zweck einem Paper von Wright et al. entnommen.[23] So konnten die Schichtzu-

sammensetzung und die Schichtdicke der Beschichtungen abgeschätzt werden. Ein Zusammenhang der erreichten Schichtdicke mit dem Partialdruck von SiH_4 bei der Beschichtung ist aufgrund der ermittelten Daten zu vermuten, eine exakte Formel hierfür kann aus den Ergebnissen, aufgrund der zu unterschiedlichen Einstellungen für die verschiedenen Beschichtungen, nicht abgeleitet werden.

Für die untersuchten Schichtzusammensetzungen wurden schlussendlich noch Berechnungen durchgeführt, welche Schichtdicke für reale Einstrahlungsverhältnisse ideal wäre. Dazu wurden mit dem Programm Film Wizard Ein- und Zweischichtsysteme simuliert, um zu berechnen, bei welcher Schichtdicke die meisten der beim realen Sonnenspektrum am Erdboden einfallenden Photonen theoretisch genutzt werden könnten. Es wurden Berechnungen sowohl für Zellen in Luftumgebung als auch für in EVA und Glas eingebettete Zellen, wie sie im fertigen Modul vorkommen, durchgeführt. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass sich mit einem Zweischichtsystem für die Zellen im Modul eine leichte Effizienzsteigerung erzielen lassen könnte.

Conclusio und Ausblick

Die Ermittlung der genauen Schichtzusammensetzungen gestaltete sich sehr schwierig. Die Methode, die gemessenen Spektren mit den in Film Wizard berechneten Kurven zu vergleichen, birgt einige Gefahren. Aufgrund der vielen Variablen (Oberflächenrauigkeit, Brechungsindex, Absorptionskoeffizient, Schichtdicke) könnte es zu falschen Ergebnissen kommen, die Schichtdickenmessungen mit dem TEM waren daher für diese Arbeit unerlässlich. Für eine genaue Bestimmung der Schichtzusammensetzung, insbesondere des N/Si Verhältnisses, ist diese Methode allerdings nicht besonders geeignet. Zusätzlich zu den Ungenauigkeiten die sie birgt, kommt noch hinzu, dass sich die Literatur beim Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex n und der N/Si Konzentration der Schichten sehr uneinig ist. Es existieren mehrere empirische Umrechnungsformeln, die aber auf sehr unterschiedliche berechnete Schichtzusammensetzungen führen. Leider haben hier die EELS Messungen im TEM auch keine Klarheit bringen können, da diese Ergebnisse physikalisch nicht sinnvoll waren. Es ist aber möglich, dass für dünnere Probenstellen (z.B. mit Ionenmühle nachgedünnte Proben) die ermittelten Werte deutlich genauer wären, da EELS eigentlich als sehr verlässliches Verfahren zur Quantifizierung von Zusammensetzungen gilt.

In den TEM Aufnahmen konnten keine QDs nachgewiesen werden, allerdings ist die Zeit, die die Proben auf hoher Temperatur gehalten werden, mit nur wenigen Sekunden, höchstwahrscheinlich viel zu gering. In den Arbeiten die sich mit der Herstellung solcher QDs beschäftigen wurden die Schichten jeweils mindestens 30min einer ähnlich hohen Temperatur ausgesetzt, um solche Nanokristalle zu erzeugen.

Die Messungen der Ladungsträgerlebensdauern vor und nach dem Feuerungsprozess zeigten deutlich, dass für solche Untersuchungen die Wafer mit glattgeätztem Substrat keine repräsentativen Ergebnisse liefern können. Sie sind aufgrund des Ätzprozesses viel dünner als die Wafer, die den Feuerungsprozess normalerweise durchlaufen und zusätzlich vermutlich durch das Ätzen auch verunreinigt. Bei den Messungen an texturierten Wafern ergab

sich grundsätzlich eine Verbesserung der Ladungsträgerlebensdauer, bei einigen fiel diese sogar sehr hoch aus. Da aber immer nur der Vergleichswert vor- und nach dem Hochtemperaturschritt bestimmt wurde, können dadurch keine Aussagen über die Absolutwerte getätigt werden.

Die Ergebnisse der Berechnungen für reale Einstrahlungsverhältnisse für Zellen, die wie im Modul in Glas und EVA eingebettet sind, haben interessante Ergebnisse geliefert. Sie ergaben, dass sich leichte Effizienzsteigerungen erzielen lassen könnten, falls etwas siliziumreichere ARCs für Einschichtsysteme verwendet würden. Dies ist insofern interessant, als in Kapitel 5 Schichten mit solch einer Zusammensetzung gefunden wurden, die sehr hohe Verbesserungen der Ladungsträgerlebensdauer erzielt haben. Auch bei den Zweischichtsystemen liefert die Berechnungsmethode leichte Verbesserungsmöglichkeiten, verwendet man eine sehr stickstoffreiche Deckschicht und eine etwas siliziumreichere Zwischenschicht. Im Vergleich zu den Einschichtsystemen ist bei einer solchen Kombination zweier Schichten, laut Berechnung, nochmals eine Effizienzsteigerung möglich.

Weiters legen die Berechnungen dieses Abschnitts nahe, einige Versuche mit etwas dünnerer Referenzbeschichtung durchzuführen, da hier womöglich eine leichte Effizienzsteigerung möglich ist. Zweckmäßig wäre es, gleich einige fertige Zellen mit dieser Beschichtung zu produzieren, um die Strom-Spannungskurven vermessen und vergleichen zu können.

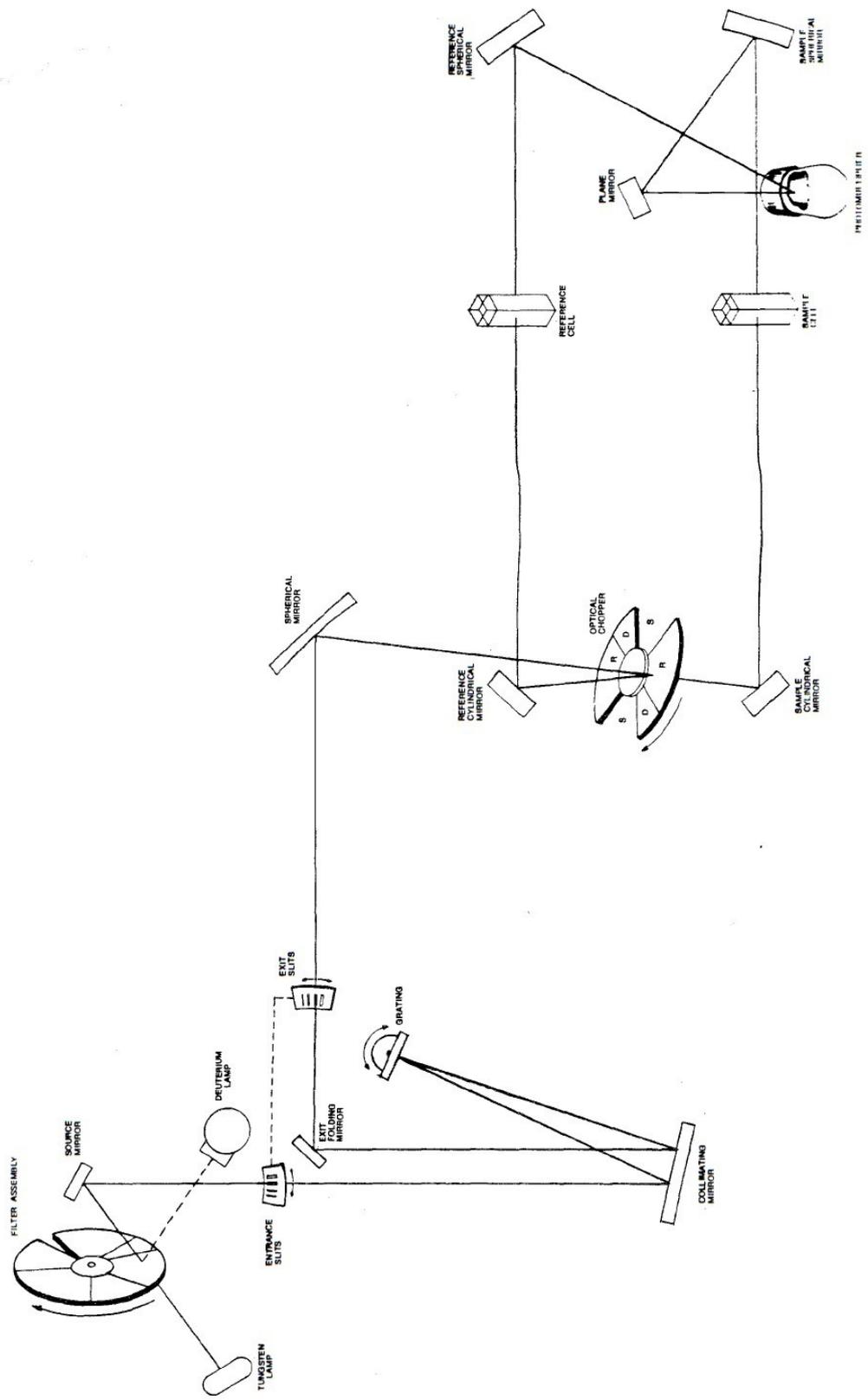
Für eine bessere Vergleichbarkeit der entstanden Beschichtungen sollte für weitere Beschichtungsversuche der Gesamtgasfluss konstant gehalten werden, hier sollte vor allem beachtet werden, dass dadurch nicht zu kleine Gasflüsse für eines der beiden Gase für gewisse GFRs entsteht, da für kleine Flüsse die Genauigkeit des Reglers in Frage gestellt werden muss. Im Zweifel sollte eher ein höherer Gesamtgasfluss gewählt werden. Für Beschichtungen, die mit verschiedenem GFR, aber immer gleichem Gesamtgasfluss erzeugt werden, wären auch Messungen zum Zusammenhang zwischen dem Partialdruck von SiH_4 und der erreichten Schichtdicke aussagekräftiger.

Für künftige Untersuchung wird empfohlen, die Schichtdickenbestimmung wieder mittels TEM-Analyse durchzuführen. Dies ist auch insofern zu empfehlen, da nur so auch quantum dots, so sie entstehen sollten, auch tatsächlich nachgewiesen werden können. Es sollte geprüft werden, ob die EELS Untersuchung an Proben, die in einer Ionenmühle nachgedünnt wurden, bessere Werte liefert, da hier deutlich dünnere Probenstellen zu erwarten sind. Eine genaue Quantifizierung könnte zum Vergleich mit secondary ion mass spectrometry (SIMS) erfolgen, eine Methode, die sehr exakt, aber leider auch teuer ist. Allerdings ist dies eines der wenigen Verfahren, das auch den Wasserstoffgehalt der Schichten bestimmen könnte.

Was die Passivierungseigenschaften betrifft, so sollte unbedingt die Wiederholbarkeit der sehr hohen Lebensdauerverbesserungen in Abschn. 5.4 untersucht werden. In der vorliegenden Arbeit wurde jeweils nur die Änderung der Lebensdauer vor und nach dem Feuerungsprozess untersucht. Für weitere Charakterisierung der Passivierungseigenschaften wäre es wichtig, auch die zugehörigen Absolutwerte zu bestimmen. Sollte sich diese gute Passivierungseigenschaft bestätigen, so könnte im nächsten Schritt ein Zweischichtsystem mit einer solchen Zwischenschicht erzeugt werden. Damit kann überprüft werden, ob sich die theoretisch errechneten Verbesserungen aus Abschn. 7.6.2 auch in Realität umsetzen lassen.

A Aufbau des Perkin-Elmer 552 Double-Beam UV-Visible Spektrometers

Abbildung aus [21]



B Programm intpol.c

```
1  \\interpoliert die Kurve ueber jeweils 2n+1 Punkte, n wird eingegeben
2
3  #include <stdio.h>
4  #include <stdlib.h>
5  #include <string.h>
6
7  double werte[900][2], werteip[900][2];
8  int i,j,k,p;
9  char Filename[80];
10 char savename[80];
11 double mw;
12
13 int read_dat(char *Name, double rarray[900][2])
14 {
15     int n;
16     FILE *file;
17     char s[200];
18     char filedat[200];
19     strcpy(filedat,Name);
20     strcat(filedat, ".dat");
21     file = fopen(filedat, "r");
22     if (!file) /* oeffnen fehlgeschlagen */ {
23         perror("oeffnen der Datei fehlgeschlagen");
24         exit(1);
25     }
26     for(n=0;n<3;n++){fgets(s,201*sizeof(char),file);} //3 Zeilen
27     // ueberspringen
28     // printf("%s",s);
29     for(n=1;n<701;n++){
30         fscanf(file, "%lf %lf",&rarray[890-n][0],&rarray[890-n][1]);
31     }
32     fclose(file);
33     if(rarray[889][0]!=889)
34         {printf("Achtung Spektrum Starwert falsch\n");
35         exit(1);
36     }
37 }
38 int write_dat(double warray[900][2],char savename[80])
39 {
40     int n;
41     FILE *file;
42     file=fopen(savename,"w");
43     for(n=224;n<876;n++) {
44         fprintf(file, "%0.1f %0.4f\n", warray[n][0], warray[n][1]);
45     }
46     fclose(file);
47 }
48
```

```

49 int main(void){
50     printf("Dateiname eingeben: \n");
51     scanf("%s",Filename);
52     printf("\n");
53     //einlesen
54     read_dat(Filename,werte);
55     //interpolieren
56     printf("periode eingeben[mm]:\n");
57     scanf("%d",&p);
58     for (i=200+p; i<890-p; i++){
59         mw=0;
60         k=0;
61         for (j=i-p;j<i+p;j++){
62             mw=mw+werte[j][1];
63             k++;
64         }
65         mw=mw/k;
66         wertep[i][1]=mw;
67         wertep[i][0]=i;
68     }
69     //name erzeugen
70     sprintf(savename,"Interpoliert/%sip.dat",Filename);
71     write_dat(wertep,savename);
72 }

```

C Programm diffTip.c

```
1 //Versucht bei 2 aehnlichen Kurven die 2. nach der Formel y_neu=a*y+b
  anzugleichen, sodass die quadratische Abweichung sehr klein wird und
  berechnet und speichert dann die Differenz ueber das gesamte Spektrum
2
3 #include <stdio.h>
4 #include <stdlib.h>
5 #include <string.h>
6
7
8 double wertel[900][2], wertet[900][2], wertediff[900][2], wertetmod[900][2];
9 char Filename1[80];
10 char FilenameT[80];
11
12 int read_dat(char *Name, double rarray[900][2]);
13 int write_dat(double warray[900][2], char savename[80]);
14 double meanA();
15 double meanB(double a); //a=!A a=A+/-10%
16 double getqdiff(double a, double B);
17
18 int main(void){
19 int i,j;
20 double A,B,a,qdiffnew,dj;
21 double qdiff=1e42; //einfach nur sehr gross
22 double Acalc=0;
23 double Bcalc=0;
24 char savename[80];
25 char T12[1];
26 FILE *logfile;
27 //einlesen
28 printf("Dateiname1 eingeben: (ohne ip.dat)\n");
29 scanf("%s", Filename1);
30 read_dat(Filename1, wertel);
31
32 printf("2. Datei T1 (1) oder T2 (2)? \n");
33 scanf("%s", T12);
34 //name 2. Datei erzeugen
35 sprintf(FilenameT, "%sT%s", Filename1, T12);
36 read_dat(FilenameT, wertet);
37 //
38 A=meanA();
39 for(dj=-51;dj<51;dj++){ //-50% bis +50%
40 a=(1+dj/100)*A;
41 B=meanB(a);
42 qdiffnew=getqdiff(a,B);
43 if(qdiffnew < qdiff){
44 Acalc=a;
45 Bcalc=B;
46 qdiff=qdiffnew;
47 }
```

```

48     }
49
50 //diffwerte schreiben
51 for(i=224;i<876;i++){
52     wertediff[i][0]=werte1[i][0];
53     wertediff[i][1]=werte1[i][1]-(Acalc*werteT[i][1]+Bcalc);
54 }
55 //name erzeugen
56 sprintf(savename,"Tdiffspectip/%sip_%sip.dat",Filename1,FilenameT);
57 write_dat(wertediff,savename);
58 //modifizierte TWerte schreiben
59 for(i=224;i<876;i++){
60     werteTmod[i][0]=werte1[i][0];
61     werteTmod[i][1]=Acalc*werteT[i][1]+Bcalc;
62 }
63 //name erzeugen
64 sprintf(savename,"Tdiffspectip/%sipmod.dat",FilenameT);
65 write_dat(werteTmod,savename);
66 //koeffizienten in logfile sichern
67 logfile=fopen("Tdiffspectip/Koefflogip.dat","a");
68 fprintf(logfile,"%s: A=%lf B=%lf\n",FilenameT,Acalc,Bcalc);
69 fclose(logfile);
70 printf("A=%lf B=%lf\n",Acalc,Bcalc);
71 }
72
73 int read_dat(char *Name, double rarray[900][2])
74 {
75     int n;
76     FILE *file;
77     char s[200];
78     char filedat[200];
79     strcpy(filedat,Name);
80     strcat(filedat,"ip.dat");
81     file = fopen(filedat,"r");
82     if (!file) /* oeffnen fehlgeschlagen */ {
83         perror("oeffnen der Datei fehlgeschlagen");
84         exit(1);
85     }
86     for(n=0;n<652;n++){
87         fscanf(file,"%lf %lf",&rarray[224+n][0],&rarray[224+n][1]);
88     }
89     fclose(file);
90     if(rarray[875][0]!=875)
91         {printf("Achtung Spektrum Starwert falsch\n");
92         exit(1);
93     }
94 }
95
96 int write_dat(double warray[900][2],char savename[80])
97 {
98     int n;

```

```

99 FILE *file;
100 file=fopen(savename, "w");
101 for (n=224;n<876;n++) {
102     fprintf(file, "%.1f %.4f\n", warray[n][0], warray[n][1]);
103 }
104 fclose(file);
105 }
106
107 double meanA()
108 {
109     double A=0;
110     int n, j=0;
111     for (n=224;n<876;n++){
112         A=A+(wertel[n][1]/ wertet[n][1]);
113         j++;
114     }
115     A=A/j;
116     return (A);
117 }
118
119 double meanB(double a) //a!=A, a=A +/-50%
120 {
121     int n, j=0;
122     double B=0;
123     for (n=224;n<876;n++){
124         B=B+(wertel[n][1] - a*wertet[n][1]);
125         j++;
126     }
127     B=B/j;
128     return (B);
129 }
130
131 double getqdiff (double a, double B)
132 {
133     int n;
134     double diff, qdiff=0;
135     for (n=224;n<876;n++){
136         diff=wertel[n][1] - (a*wertet[n][1]+B);
137         qdiff=qdiff+diff*diff;
138     }
139     return (qdiff);
140 }

```

Literatur

- [1] H.Dekkers, *Study and optimization of dry process technologies for thin crystalline silicon solar cell manufacturing*. PhD thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 2008.
- [2] A. Hauser, *Die kristalline Solarzelle, Untersuchung der Einzelprozesse und Entwicklung von Alternativen*. PhD thesis, Universität Konstanz, 2005.
- [3] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik*, vol. 3. Springer-Verlag, 2004.
- [4] J. Summhammer, “Vorlesungsunterlagen zu: 'Physik der Solarzelle (VO 141.126)' TU-Wien.” 2007.
- [5] Lehrstuhl für moderne Optik und Quantenelektronik der Universität Konstanz, *Vorlesungsunterlagen zu 'Halbleiterphysik'*, 2011.
- [6] R. Petres, *Amorphous Silicon Compound Films for Surface Passivation and Antireflection Coating of Crystalline Silicon Solar Cells*. PhD thesis, Universität Konstanz, 2010.
- [7] S. Dauwe, *Low-Temperature Surface Passivation of Crystalline Silicon and its Application to the Rear Side of Solar Cells*. PhD thesis, Universität Hannover, 2004.
- [8] H.Dekkers, S. D. Wolf, G. Agostelli, J. Szlufcik, T.Pernau, W. Arnoldbik, H. Goldbach, and R. Schropp, “Investigation on mc-si bulk passivation using deuterated silicon-nitride,” in *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, (2003)*.
- [9] C. Eisenmenger-Sittner, “Vorlesungsunterlagen zu 'Technologie dünner Schichten (VO 138.030)' TU-Wien.” 2011.
- [10] A. Nozik, “Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots,” *Chemical Physics Letters*, vol. 457, pp. 3–11, (2008).
- [11] N.-M. Park, C. Choi, T.-Y. Seong, and S.-J. Park, “Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride,” *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 7, (2001).
- [12] W. Ding, D. Wu, C. Chen, H. Li, X. Liu, and T. Ye, “Numerical simulation and modeling of spectral conversion by silicon nanocrystals with multiple exciton generation,” *Journal of applied physics*, vol. 109, no. 054312, (2011).
- [13] F. Delachat, M.Carrada, G. Ferblantie, J.-J. Grob, and A. Slaoui, “Properties of silicon nanoparticles embedded in SiN_x deposited by microwave-PECVD,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 415608, (2009).
- [14] S. Suckow, B. Berghoff, B. Spangenberg, and H. Kurz, “Comparison of measurement and simulation of charge transport in selective energy contacts based on Si quantum dots,” in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, (2009)*.
- [15] P. Löper, A. Hartel, M. Künle, D. Hiller, S. Janz, M. Hermle, M. Zacharias, and S. Glunz, “Silicon quantum dot absorber layers for all-silicon tandem solar cells: optical and electrical characterisation,” in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, (2009)*.

- [16] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*. Harcourt Inc., 1976.
- [17] J.-F. Lelièvre, E. Fourmond, A. Kaminski, O. Palais, D. Ballutaud, and M. Lemiti, “Study of the composition of hydrogenated silicon nitride SiN_x:H for efficient surface and bulk passivation of silicon,” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 1281–1289, (2009).
- [18] T. Itoh and T. Abe, “Diffusion coefficient of a pair of nitrogen atoms in floatzone silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, p. 39, (1988).
- [19] R. Sinton and A. Cuevas, “Contactless determination of current-voltage characteristics and minority carrier lifetimes in semiconductors from quasisteadystate photoconductance data,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p. 2510, (1996).
- [20] Sinton Consulting Inc., Boulder, Colorado USA, *CT-120 Photoconductance Lifetime Test-
rand optional Suns-VOC Stage User Manual*, 2006.
- [21] Perkin Elmer, *552 Double-Beam UV-Visible Spectrophotometer Manual*.
- [22] Perkin Elmer, *Specular Reflectance Accessory Operating Directions*.
- [23] D. Wright, E. Marstein, A. Rognmø, and A. Holt, “Plasma-enhanced chemical vapour-deposited silicon nitride films; the effect of annealing on optical properties and etch rates,” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 92, pp. 1091–1098, (2008).
- [24] C. Lüdecke and D. Lüdecke, *Thermodynamik : Physikalisch-Chemische Grundlagen Der Thermischen Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag, 2000.
- [25] C. J. Chen, *Physics of Solar energy*. John Wiley & Sons Inc., 2011.
- [26] J. Selij, T. Mongstad, R. Søndena, and E. Marstein, “Reduction of optical losses in colored solar cells with multilayer antireflection coatings,” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 95, pp. 2576–2582, (2011).
- [27] J. Dupuis, J.-F. Lelièvre, E. Fourmond, V. M.-T. Yen, O. Nichiporuk, N. L. Quang, and M. Lemiti, “SiO_xN_y - SiN_x double antireflection layer for multicrystalline silicon solar cells,” in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg*, (2009).
- [28] DuPont China R&D Center, *Photovoltaic encapsulant optical property study*, May 2009. portfolio.