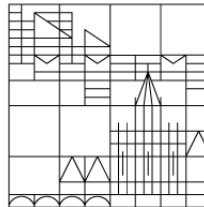


Untersuchung von gesputterten Aluminiumoxid-Schichten hinsichtlich Oberflächenpassivierung bei kristallinem p-Typ Silizium

**Bachelorarbeit
an der**

**Universität
Konstanz**



**vorgelegt von
Florian Singer**

- 1. Gutachter: Prof. Dr. Giso Hahn**
- 2. Gutachter: Prof. Dr. Gerd Ganteför**

Konstanz, September 2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Halbleiter	3
2.1.1	Dotierung	4
2.2	Rekombination und Lebensdauer	5
2.2.1	Rekombinationmechanismen	5
2.2.2	Lebensdauer der Minoritätsladungsträger	6
2.3	Oberflächenpassivierung	8
2.3.1	Passivierung mit Aluminiumoxid	9
3	Experimentelle Grundlagen	11
3.1	Sputtern	11
3.1.1	Aufbau und Funktionsprinzip	11
3.1.2	HF bzw. RF Sputtern	12
3.1.3	Sputteranlage AJA Orion	13
3.2	Plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung	14
3.3	Tempern in der MIRHP	15
3.4	Charakterisierung	16
3.4.1	Schichtdicken	16
3.4.2	Photoleitfähigkeit	17
3.4.3	Photolumineszenz	18
3.5	Herstellung der Proben	19
3.5.1	Silizium-Wafer	19
3.5.2	Chemische Reinigung	20
3.5.3	Sputtern der Al ₂ O ₃ Beschichtung	20
3.5.4	Tempern der Al ₂ O ₃ Beschichtung	22
4	Auswertung und Diskussion	23
4.1	Charakterisierung der Al ₂ O ₃ -Schichten	23
4.1.1	Variation der Sputterleistung	23
4.1.2	Variation der Annealparameter	26
4.1.3	Variation der Sputtertemperatur	29
4.1.4	Stöchiometrie	30
5	Zusammenfassung	33
6	Literaturverzeichnis	37

1 Einleitung

Mit der Katastrophe im japanischen Kernreaktor von Fukushima im März 2011 hat die Bundesregierung sich für eine schnellere Energiewende und Laufzeitverkürzungen der Kernkraftwerke entschieden. Das „13. Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes“ wurde am 30. Juni 2011 im Bundestag beschlossen und ist am 6. August 2011 in Kraft getreten. Acht Kernreaktoren, unter anderem Biblis und Neckarsulm Block I, mussten daraufhin augenblicklich vom Netz, während die übrigen neun Reaktoren einem verkürzten Zeitplan folgend abgeschaltet werden müssen [1].

Durch diese überraschend schnelle Energiewende wird den regenerativen Energien eine noch größere Bedeutung zuteil. Neben Wind- und Wasserkraft betrifft es vor allem auch die Solarenergie. Solarzellen haben den Vorteil, dass sie keinen zusätzlichen Platz benötigen da sie prinzipiell auf jedem Dach angebracht werden können. Zum Auftakt der Intersolar Europe 2013 in München veröffentlichte der Bundesverband Solarwirtschaft (BSW-Solar) neue Zahlen zur Nutzung von Solarstrom in Deutschland [7]. Danach nutzen ungefähr 8,5 Millionen Bürger Solarenergie zur Energie- oder Wärmegewinnung, also etwa jeder zehnte Deutsche.

Für die vollständige Energiewende muss sich die Photovoltaik dauerhaft als wichtiger Energielieferant etablieren. Dazu sind zwei Dinge essentiell. Zuerst die Effizienz von Solarzelle und -modul. Die Wirkungsgrade industrieller Solarzellen liegen heute zwischen 15% und 24%. Damit Solaranlagen noch rentabler werden, gilt es diese weiter zu optimieren oder ähnliche Effizienzen bei

geringeren Produktionskosten zu erreichen. Damit wäre der zweite Punkt der Kostenfaktor.

Bei der Herstellung von Solarzellen aus Silizium benötigt man eine dielektrische Beschichtung, damit die Ladungsträger möglichst große Lebensdauern besitzen und nicht an der Oberfläche rekombinieren können¹. Eine Möglichkeit besteht in der Aufbringung einer Aluminiumoxid-Schicht. Die Referenz-Methoden hierfür sind in der Solarindustrie die PA-ALD (plasma-assisted atomic layer deposition, deutsch: plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung)² und die PECVD (plasma-enhanced chemical vapour deposition, deutsch: plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung). Es ist jedoch sinnvoll nach alternativen Methoden zu suchen, die vielleicht besser für den industriellen Maßstab geeignet oder kostengünstiger sind. Eine solche Methode, die in der Industrie für Abscheidungen aller Art genutzt wird, ist die Methode der Kathodenzerstäubung, das sogenannte Sputtern³. In [38] wurde die Eignung von gesputtertem Aluminiumoxid zur Passivierung mit mäßigem Erfolg gezeigt. In dieser Arbeit soll weiter untersucht werden welches Potential in dieser Art der Passivierung steckt.

¹Diese sogenannte Oberflächenpassivierung wird in Kapitel 2.3 genauer erläutert.

²Die Plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung wird in Kapitel 3.2 genauer erklärt.

³Die Funktionsweise wird in Kapitel 3.1 detailliert beschrieben.

1 Einleitung

Zu Beginn der Arbeit werden in Kapitel 2 die grundlegenden physikalischen Vorgänge, die zum Verständnis des Themas benötigt werden, erläutert. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den Rekombinationsmechanismen angeregter Ladungsträger und dem Effekt der Oberflächenpassivierung, insbesondere auf Aluminiumoxid-Schichten (Al_2O_3) bezogen.

Die Herstellungsmöglichkeiten der Al_2O_3 -Schichten und die verschiedenen Messmethoden und -aufbauten zur Charakterisierung dieser Schichten werden in Kapitel 3 erklärt. Wichtig ist vor allem die sogenannte QSS-PC⁴ zur Messung der effektiven Lebensdauern der Minoritätsladungsträger des Wafers.

In Kapitel 4 werden die Proben mit den Messmethoden aus Kapitel 3 charakterisiert. Es werden verschiedene Sputterparameter gewählt sowie die Annealparameter⁵ angepasst und verglichen. Außerdem werden Vergleiche zu Al_2O_3 -Schichten, die durch die PA-ALD abgeschieden wurden, gezogen.

Am Ende werden in Kapitel 5 alle Ergebnisse nochmal zusammengefasst sowie ein Fazit und ein Ausblick auf weitere Forschungsarbeit gegeben.

⁴Bei der OSS-PC handelt es sich um einen Aufbau zur Messung der Photoleitfähigkeit (engl. *photo conductance, pc*) und damit der Berechnung der effektiven Lebensdauer (siehe Kapitel 2.2.2 und 3.4.2).

⁵Das *Annealing* wird in Kapitel 2.3 kurz erklärt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Halbleiter

Ganz allgemein bezeichnet ein Halbleiter einen Festkörper, welcher Isolator oder elektrischer Leiter sein kann. Im quantenmechanischen Bändermodell lässt sich die Funktionsweise sehr leicht veranschaulichen.

Einzelne Atome haben in der Quantenmechanik diskrete Energiezustände. Die Wellenfunktion der Elektronen im Feld des Atomrumpfs wird durch die Lösung der Schrödingergleichung als Atomorbital angegeben. In einem Kristall überlappen sich die einzelnen Orbitale und die diskreten Zustände „verschwimmen“ zu Energiebändern. Für die elektrische Leitfähigkeit sind das höchste noch besetzte Band, das Valenzband, und das darüber liegende Band, das Leitungsband, entscheidend. Solange die Bänder voll besetzt oder leer sind kann kein elektrischer Strom fließen, da in unbesetzten Bändern keine freien Ladungsträger zu finden sind und in vollbesetzten Bändern keine freien Zustände mehr existieren. Dadurch ist kein Ladungstransport möglich.

Bei Metallen berühren bzw. überlappen sich Valenz- und Leitungsband, wodurch immer auch Ladungsträger im Leitungsband zu finden sind und die Bänder dadurch nur teilweise besetzt sind. Deswegen sind Metalle bei jeder Temperatur elektrische Leiter.

Bei Halbleitern und Isolatoren befindet sich ein Bereich mit verbotenen Zuständen zwischen Valenz- und Leitungsband, die Bandlücke. Die Fermienergie E_F befindet sich genau in dieser Lücke. Sie beschreibt die höchste Energie, die ein Fermion¹ in einem System

¹Fermionen sind Teilchen, die sich nach der so-

genannten Fermi-Dirac-Statistik verhalten. Es handelt sich um Teilchen mit halbzahlicher Spinquantenzahl.

im Grundzustand besitzen kann. Halbleiter unterscheiden sich dadurch von Isolatoren, dass die Bandlücke klein genug ist, dass Ladungsträger durch äußere Anregung, wie zum Beispiel Photonen oder Phononen, vom Valenz- ins Leitungsband gelangen können. Dadurch kann der Halbleiter unter gewissen Bedingungen elektrisch leiten.

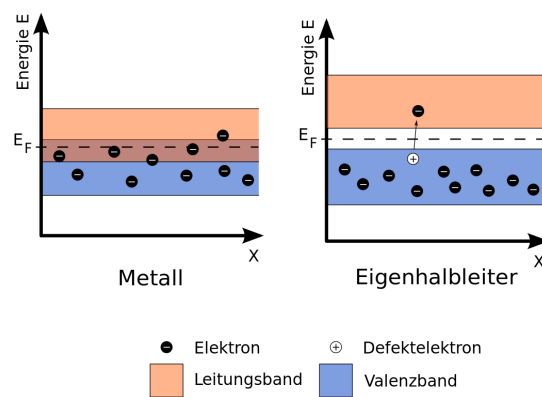


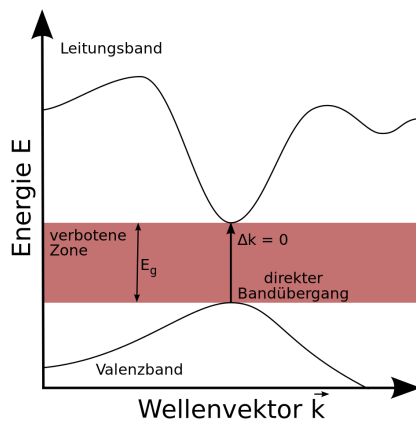
Abbildung 2.1: Bandmodell von Metall und Halbleiter im Ortsraum bei $T = 0$ K. [2]

Bei Halbleitern muss zwischen direkten und indirekten Halbleitern unterschieden werden. Silizium ist ein Beispiel für einen indirekten Halbleiter, Galliumarsenid (GaAs), das im Alltag in Leuchtdioden zum Einsatz kommt, ist ein direkter Halbleiter.

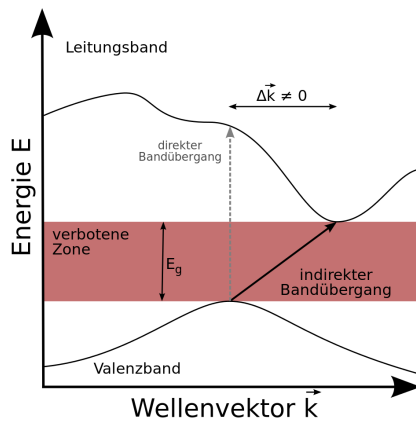
Der Unterschied wird im Banddiagramm im Impulsraum deutlich (vgl. Abbildung 2.2). Bei einem direkten Halbleiter liegen die Extrema der zwei Bänder beim gleichen k -Vektor, wodurch ein Energieübertrag durch ein Photon ausreichend ist um einen Ladungsträger anzuregen und ins Leitungsband

nannten Fermi-Dirac-Statistik verhalten. Es handelt sich um Teilchen mit halbzahlicher Spinquantenzahl.

zu verschieben. Liegen die Extrema jedoch bei verschiedenen k -Werten benötigt man zusätzlich einen Impulsübertrag. Dieser ist durch ein Photon allein nicht zu bewerkstelligen, da Photonen einen sehr geringen Impuls besitzen. Meistens ist bei diesen indirekten Halbleitern eine Gitterschwingung, also ein Phonon, beteiligt um die Impulsänderung zu bewirken.



(a) direkter Halbleiter

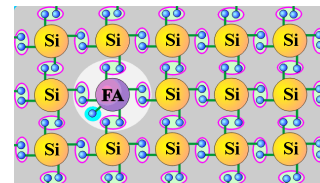


(b) indirekter Halbleiter

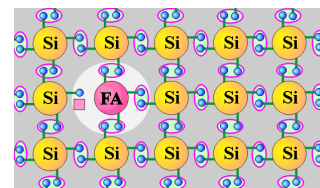
Abbildung 2.2: Banddiagramm eines direkten (a) und eines indirekten Halbleiters (b) im Impulsraum. [3] [4]

2.1.1 Dotierung

Um die Eigenschaften eines Halbleiters, vor allem die elektrischen, zu verändern kann man Fremdatome als Störstellen in das Kristallgitter einbringen. Dadurch kann man gezielt freie Ladungsträger erzeugen ohne die Temperatur des Halbleiters erhöhen zu müssen. Man unterscheidet die Dotierung je nachdem ob Elektronen-Akzeptoren oder Elektronen-Donatoren als Fremdatome „implantiert“ werden. Für Silizium bedeutet das, dass für eine n-Dotierung Elemente der V. Hauptgruppe im Periodensystem eingebracht werden, da diese fünf Valenzelektronen besitzen und nur vier davon für die Bindungen im Kristallgitter des Siliziums benötigen. Dadurch ist ein Elektron sehr gering gebunden und kann schon bei niedrigen Temperaturen frei werden. In der Praxis kommen beispielsweise Phosphor oder Arsen zum Einsatz. Analog dazu handelt es sich bei der p-Dotierung um Fremdatome aus der III. Hauptgruppe und damit um Atome mit nur drei Valenzelektronen. Dadurch bleibt eine Bindung im Gitter offen, es entsteht ein Loch. Hier werden meistens Bor, Aluminium oder Gallium benutzt.



(a) n-Dotierung



(b) p-Dotierung

Abbildung 2.3: (a) n-dotiertes Silizium mit einem eingebrachten 3-wertigen Fremdatom (FA), (b) p-dotiertes Silizium mit einem eingebrachten 5-wertigen Fremdatom (FA). [8]

Man bezeichnet die Ladungsträgerart, die häufiger vorkommt als Majoritätsladungsträger. Die Ladungsträger, die eine geringere Anzahl besitzen sind die Minoritätsladungsträger. Die Minoritätsladungsträger sind p-Dotierung die Elektronen, bei n-Dotierung die Defektelektronen bzw. Löcher.

2.2 Rekombination und Lebensdauer

Ins Leitungsband angeregte Ladungsträger relaxieren mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit und „fallen“ ins Valenzband zurück. Diese Rekombination passiert unter Abgabe eines Photons, manchmal zusätzlich eines Phonons. Die verschiedenen Rekombinationsmechanismen beschränken dadurch die effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger und wirken sich dadurch negativ auf den Wirkungsgrad von Solarzellen aus. Die Rekombinationsmechanismen unterteilt man dabei in strahlende und nicht-strahlende Rekombination.

2.2.1 Rekombinationsmechanismen

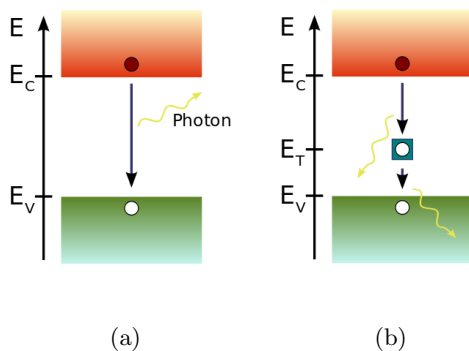


Abbildung 2.4: (a) Strahlende Rekombination unter Emission eines Photons, (b) Störstellenrekombination, E_C ist die Energie des Leitungsbandes, E_V die Energie des Valenzbandes und E_T das Energieniveau der Rekombinationsfalle. [5]

Strahlende Rekombination findet in indirekten Halbleitern selten statt, da diese einen Impulsversatz der Bandextrema besitzen. Ein Elektron kann denn direkt mit einem Loch im Valenzband rekombinieren und die Energiedifferenz der zwei Bänder in Form eines Photons abgeben. Man nennt diese optische Strahlung auch Lumineszenz. Bei dem indirekten Halbleiter Silizium, einem wichtigen Material der Solarforschung, ist diese Art der Rekombination weit unwahrscheinlicher als die nicht-strahlenden Arten, da zusätzlich ein Phonon beim Bandübergang beteiligt sein muss, um die verschiedenen Impulse auszugleichen [12].

Die nicht-strahlenden Rekombinationsmechanismen unterscheidet man in die **Auger-Rekombination** und die **Störstellenrekombination**, auch Shockley-Read-Hall-Rekombination genannt.

Bei der **Auger-Rekombination** wird die Übergangsenergie für die Elektron-Loch-Rekombination nicht in Form eines Photons frei sondern an ein weiteres Elektron im Leitungsband abgegeben. Dieses Elektron kann in Oberflächennähe den Kristall verlassen, ansonsten relaxiert es unter Phononenabgabe wieder auf das Bandminimum. Die Lebensdauer der Ladungsträger hängt dabei quadratisch von der Ladungsträgerdichte in Valenz- und Leitungsband ab und spielt deswegen nur bei höher dotierten Halbleitern eine Rolle. In [14] wird abgeschätzt, dass sich die Auger-Rekombination erst ab einer Dotierungskonzentration von 10^{18} cm^{-3} bemerkbar macht. Für das Silizium in der Basis der Solarzellen ist sie deshalb zu vernachlässigen [14].

Die **Störstellenrekombination** bzw. Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH-Rekombination) funktioniert über eine oder mehrere Störstellen, also Verunreinigungen oder andere Unregelmäßigkeiten wie Dotieratome. Die ersten theoretischen Über-

legungen dazu stammen von W. Shockley, W.T. Read und R.N. Hall aus dem Jahre 1952 (siehe [22] und [23]). Dabei „springt“ das Elektron zuerst in eine Störstelle deren Energie sich in der Bandlücke des Halbleiters befindet. Abbildung 2.5 zeigt einige solcher Störstellenniveaus in kristallinem Silizium. Das Elektron gelangt nun von diesem Niveau aus solange von einem Störstellenniveau zum nächsten bis es wieder mit einem Loch im Band rekombinieren kann. Diese Rekombination über Defekte als Rekombinations-Fallen (engl. *traps*) ist bei Silizium die wahrscheinlichste [13][14].

Des weiteren gibt es auch noch die **Oberflächenrekombination** des Materials, die bei extrem dünnen Silizium-Scheiben, wie sie für Solarzellen benutzt werden, von größerer Bedeutung ist.

Störstellen treten nicht nur als Kristallfehler oder Fremdatome im Kristallvolumen auf sondern auch an der Oberfläche des Kristalls. Es handelt sich um offene bzw. ungebundene Zustände (engl. *dangling bonds*), die durch das Brechen der Kristallperiodizität an den Grenzflächen entstehen. So ergibt sich ein kontinuierliches Spektrum an Energieniveaus innerhalb der Bandlücke, die zur SRH- bzw. Störstellenrekombination beitragen [12][16].

2.2.2 Lebensdauer der Minoritätsladungsträger

Man kann annehmen, dass für Silizium mit einer Dotierung $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ Auger- und strahlende Rekombination keine Rolle spielen². Die Rekombinationsrate R kann man nach [14] wie folgt angeben:

$$R = \frac{v_{th} N_t (np - n_i^2)}{\frac{1}{\sigma_p} (n + n_1) + \frac{1}{\sigma_n} (p + p_1)} \quad (2.1)$$

²vgl. Abschnitt 2.2.1.

mit:

- n_i – intrinsische Ladungsträgerdichte
- v_{th} – thermische Geschwindigkeit
- n – Elektronendichte
- p – Löcherdichte
- N_t – Störstellendichte
- σ_n – Elektronen-Einfangquerschnitt
- σ_p – Löcher-Einfangquerschnitt

n_1 und p_1 stehen für

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_C}{kT}\right) \quad (2.2)$$

sowie

$$p_1 = n_i \exp\left(\frac{E_V - E_t}{kT}\right) \quad (2.3)$$

E_t ist dabei die Energie des jeweiligen Störniveaus, E_C und E_V die Energien von Leitungs- bzw. Valenzband. In [14] wird v_{th} mit ungefähr 10^7 cm/s bei einer Temperatur von 300 K und die Größenordnung für die Einfangquerschnitte mit 10^{-15} cm^2 angegeben.

Der Term $(np - n_i^2) := \Delta n$ ist dabei der ausschlaggebende, d.h. die Rekombinationsrate steigt je mehr sich die Ladungsträgerkonzentration vom thermischen Gleichgewicht entfernt.

Mit der Annahme, dass bei der Generation von Ladungsträgern im Halbleiter die Konzentration der Überschussladungsträger beider Sorten gleich ist ($\Delta n = \Delta p$), kann man für die gesamte Lebensdauer τ schreiben:

$$\tau = \frac{\Delta n}{R} \quad (2.4)$$

Um Gleichung 2.1 umzuformen benutzt man nun die Definition der Lebensdauer für Majoritätsladungsträger und Minoritätsladungsträger, auch Einfangzeitkonstanten genannt:

$$\tau_{n0} = \frac{1}{N_t \sigma_n v_{th}}, \quad \tau_{p0} = \frac{1}{N_t \sigma_p v_{th}} \quad (2.5)$$

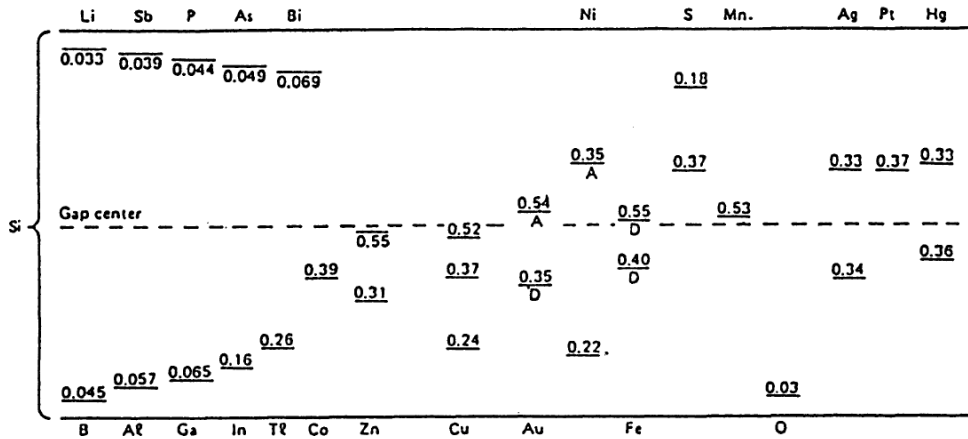


Abbildung 2.5: Störstellenniveaus einiger Fremdatome im Silizium. [14]

Damit wird Gleichung 2.1 zu:

$$\tau = \tau_{n0} \frac{p_0 + p_1 + \Delta n}{n_0 + p_0 + \Delta n} + \tau_{p0} \frac{n_0 + n_1 + \Delta n}{n_0 + p_0 + \Delta n} \quad (2.6)$$

wobei p_0 und n_0 die Ladungsträgerkonzentrationen im Gleichgewicht sind [14].

Man kann zwei Fälle unterscheiden:

1. Im Falle einer Hochinjektion gilt: $\Delta n \gg n_0, n_1, p_0, p_1$. Gleichung 2.6 vereinfacht sich dann zu:

$$\tau = \tau_{n0} + \tau_{p0} \quad (2.7)$$

Das bedeutet bildlich, dass nun in Valenz- und Leitungsband mehr als genug Ladungsträger vorhanden sind und die Konzentration deswegen keine Rolle mehr spielt [14].

2. Im Falle von Niedriginjektion muss man zusätzlich zwischen n- und p-Dotierung unterscheiden. Bei n-Dotierung sind die Löcher die Minoritätsladungsträger und es gilt: $n_0 \gg p_0, p_1, n_1, \Delta n$. Somit wird Gleichung 2.6 zu:

gleichung 2.6 zu:

$$\tau = \tau_{p0} \quad (2.8)$$

Analog folgt für p-Dotierung mit Elektronen als Minoritätsladungsträger:

$$\tau = \tau_{n0} \quad (2.9)$$

Damit sind die Lebensdauern der Minoritätsladungsträger bei Niedriginjektion wegen 2.5 umgekehrt proportional zur Anzahl der Störniveaus [14].

Man definiert nun die effektive Lebensdauer um zusätzlich zu Rekombinationsprozessen im Volumen des Halbleiters auch Rekombinationsprozesse auf der Oberfläche zu berücksichtigen.

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{Volumen}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Oberfläche}}} \quad (2.10)$$

Dieses Vorgehen erweist sich als sinnvoll, da Messungen zur Lebensdauer, wie sie in Kapitel 3.4 erläutert werden, ebenfalls Oberflächeneffekte berücksichtigen. Nach [12] kann man 2.10 umschreiben zu:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{Volumen}}} + \frac{2S_{\text{eff}}}{W} \quad (2.11)$$

W ist die Dicke der Silizium-Scheibe, S_{eff} die effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit. Diese Vereinfachung gilt nur für genügend kleine Werte von S_{eff} . Der Faktor 2 im Zähler kommt daher, dass bei der Oberflächenrekombination Vorder- und Rückseite involviert sind. Damit die gleiche effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit angenommen werden kann ist entscheidend, dass die jeweiligen Proben einen symmetrischen Aufbau mit identischen Seiten haben.

Bei der Verwendung von hochreinem und sehr dünnem Silizium kann angenommen werden, dass τ_{Volumen} quasi unendlich groß wird und die effektive Lebensdauer nur noch vom Oberflächenterm beeinflusst wird. Damit kann man eine Abschätzung für τ_{eff} bzw. S_{eff} angeben:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} \geq \frac{2S_{\text{eff}}}{W} \quad (2.12)$$

Als obere Schranke für die effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit ergibt sich:

$$S_{\text{eff}} \leq \frac{W}{2\tau_{\text{eff}}} \quad (2.13)$$

Mit dieser Beziehung und der messbaren effektiven Lebensdauer lassen sich die Qualität einer Oberflächenpassivierung und deren Eigenschaften quantitativ untersuchen.

2.3 Oberflächenpassivierung

Da das Grundmaterial für diese Arbeit hochreines Silizium mit Dicken im Bereich von 200 bis 300 μm ist kann, wie schon in Kapitel 2.2.2 angedeutet, davon ausgegangen werden, dass Rekombinationsprozesse im Inneren der Silizium-Scheibe zu vernachlässigen sind. Die Prozesse an der Oberfläche können nun durch den Effekt der Oberflächenpassivierung reduziert werden, damit die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger steigt. Zwei der Methoden zur Passivierung

von Siliziumoberflächen werden im folgenden genauer erklärt. Es handelt sich um die chemische Passivierung und die Feldeffektpassivierung.

Die **chemische Passivierung** setzt an den Störstellen an der Oberfläche des Siliziums an. Die Störstellenrekombination lässt sich eindämmen indem die Störstellendichte an der Grenzfläche reduziert wird. Dazu müssen die ungebundenen Zustände an der Oberfläche irgendwie abgesättigt werden. Das gelingt durch Aufbringen einer dielektrischen Passivierschicht wie zum Beispiel SiO_2 . Dadurch stellen die nun gebundenen Zustände keine Rekombinations-Fallen mehr dar und die Dichte der Störstellen nimmt ab. Eine weitere Möglichkeit der Absättigung der ungebundenen Zustände besteht in der Anlagerung von atomarem Wasserstoff. Durch Aufbringen einer mit atomarem Wasserstoff angereicherten Schicht kann erreicht werden, dass der Wasserstoff die offenen Bindungen zusätzlich absättigt. Dazu muss er durch die Schicht diffundieren, was durch einen Temperaturschritt, das sogenannte Tempern oder auch *annealing* (deutsch: Ausheizen, Ausglühen)³, erreicht wird [13][17].

Bei der **Feldeffektpassivierung** setzt man nicht an den offenen Bindungen an der Oberfläche an, sondern indirekt an den freien Ladungsträgern selbst. Durch eine dielektrische Schicht, die eine fixe Ladungsdichte Q_f enthält, werden die Ladungsträger entweder angezogen oder abgestoßen. Dadurch wird erreicht, dass Majoritäts- und Minoritätsladungsträger auf jeden Fall räumlich getrennt sind und an der Oberfläche nicht zusammentreffen können. Das Vorzeichen der Ladungen in der Schicht bestimmt dabei die Art der Feldeffektpassivierung. Die zwei Arten sind in Abbildung 2.6 illustriert.

Bei einem p-dotierten Halbleiter kommt es

³In Kapitel 3.3 und 3.5.4 wird detaillierter auf diesen Temperaturschritt eingegangen

durch negative Ladungen an der Oberfläche zur Akkumulation, also der Anhäufung der Majoritätsladungsträger an der Oberfläche (siehe Abbildung 2.6(b)). Gleichzeitig werden die Minoritätsladungsträger von der Grenzfläche ferngehalten, wodurch die erwünschte Ladungstrennung zu Stande kommt.

Durch eine positive Ladungsdichte an der Oberfläche passiert genau das Gegenteil und die Minoritätsladungsträger sammeln sich an der Grenzfläche (siehe Abbildung 2.6(c)). Dadurch ändert sich dort das Verhältnis von Majoritäts- und Minoritätsladungsträgern. Da die Minoritätsladungsträger nun in der „Überzahl“ sind, spricht man von der sogenannten Inversion, also Umkehrung der Mengenverhältnisse an der Oberfläche [16][18].

In der Praxis werden für die Feldeffektpassivierung Siliziumnitrid oder Siliziumoxid benutzt, die beide fixe positive Ladungen besitzen. Laut [24] ergeben sich an der Grenzfläche Ladungsdichten von bis zu $Q_f \approx 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Negative Ladungen finden sich hingegen vor allem in Al_2O_3 -Schichten. Deswegen wird seit einigen Jahren Al_2O_3 als Rückseitenpassivierung für p-Typ Silizium verwendet (siehe Kapitel 2.3.1).

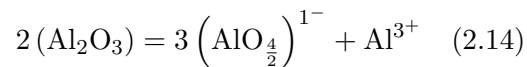
2.3.1 Passivierung mit Aluminiumoxid

Die Passivierung mit Aluminiumoxid hat sich in den letzten Jahren für sowohl n-Typ als auch p-Typ Silizium als exzellent er-

wiesen. Seine Vorteile sind die thermische und chemische Stabilität und der amorphe Charakter, wodurch es sehr gut an den meisten Oberflächen haftet [19][25]. Wie aus [32] hervorgeht, hat Al_2O_3 bei der Herstellung mit Hilfe der PA-ALD außerdem ein genügend großes Reservoir an Wasserstoff, der für eine gute chemische Passivierung wichtig ist (siehe Seite 8). Auch Gielis et al. [29] gehen davon aus, dass Al_2O_3 eine chemische Passivierung durch Absättigung der Störstellenzustände bewirkt.

Der entscheidende Punkt und stärkste Effekt ist jedoch die hohe Dichte an fixen negativen Ladungen an der Grenzfläche, die bis zu 10^{13} cm^{-2} betragen kann und so für eine exzellente Feldeffektpassivierung sorgt [26][28].

Zur Erklärung der hohen Dichte negativer Ladungen an der Grenzfläche dient ein Modell nach [28]. Es werden die atomaren Bindungen von nichtkristallinem Aluminiumoxid betrachtet und damit die Strukturformel wie folgt dargestellt:



In diesem Modell kann das Aluminiumoxid in einer oktaedrischen Koordination vorliegen, in der es als Al^{3+} dreifach positiv geladen ist. Das $(\text{AlO}_{4/2})^{1-}$ entspringt hingegen einer tetraedrischen Koordination.

Hoex et al. [27] vermuten, dass die SiO_x -Grenzschicht zwischen Al_2O_3 und dem pu-

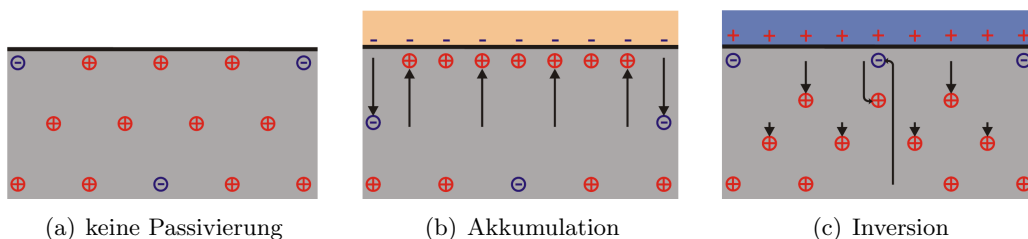


Abbildung 2.6: Der Effekt der Feldeffektpassivierung anhand eines p-Typ Silizium Halbleiters. [18]

2 Theoretische Grundlagen

ren Si für die fixen negativen Ladungen eine entscheidende Rolle spielt. Die tetraedrische Struktur des $(\text{AlO}_{4/2})^{1-}$ ist demnach ähnlich der Struktur des SiO_x , wodurch sich an der Grenzschicht eine Verbindung von Si, Sauerstoff und Aluminium ergeben kann, eine Si-O-Al¹⁻-Struktur. So ergeben sich die fixen negativen Ladungen an der Grenzschicht.

Mit dieser Si-O-Al¹⁻-Verbindung an der Grenzfläche argumentieren auch Lucovsky et al. [28] zur Erklärung der hohen negativen Ladungsdichte.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Sputtern

Das sogenannte Sputtern (engl. *to sputter* - zerstäuben) basiert, wie der Name schon sagt, auf dem Prinzip der Kathodenzerstäubung. Es handelt sich um eine Methode der Oberflächenphysik zur Proben-Präparation. Große Bedeutung erfährt es jedoch vor allem als Teil der Sputterdeposition, einer Beschichtungstechnik in der dünne Schichten sehr gleichmäßig abgeschieden werden können. In diesem Bereich zählt es seit langem zu den wichtigsten und gängigsten Methoden. Deswegen ist in der Regel mit dem Begriff Sputtern die Sputterdeposition gemeint.

Bei der Sputterdeposition werden Ionen auf eine Oberfläche, im Folgenden als Target bezeichnet, geschossen. Beim Auftreffen können verschiedene Fälle auftreten:

1. Es kann zur Ionenimplantation kommen, wenn die eintreffenden Ionen in das Material eindringen und auch darin verbleiben. Es kommt dabei eventuell zu chemischen Reaktionen im Target.
2. Die zweite Möglichkeit ist die Kondensation der Ionen auf dem Target. In diesem Fall bildet sich eine Beschichtung und man spricht von der Ionenstrahldeposition.
3. Der dritte und letzte ist der für das Sputtern gewünschte Fall: die eintreffenden Teilchen lösen Material vom Target ab. Da das Target bei diesem Vorgang die Kathode ist, spricht man von der schon erwähnten Kathodenzerstäubung.

Damit es wirklich zu diesem dritten Fall kommt müssen die Ionen eine gewisse materialabhängige Energie besitzen. Normalerweise handelt es sich um einige Elektronenvolt (eV). In [21] ist beispielsweise von 100 eV die Rede.

3.1.1 Aufbau und Funktionsprinzip

Der allgemeine Aufbau einer Anlage zur Sputterdeposition besteht aus einer Vakuumkammer mit einem Feinvakuum, dem Target (auf einer Elektrode befestigt) und dem Substrat auf das sich die zerstäubten Teilchen legen sollen (vgl. Abbildung 3.1). Das Vakuum ist notwendig, da die zerstäubten Teilchen vom Target bis zum Substrat kommen müssen ohne zu oft auf eines der Gasmoleküle zu treffen. Die mittlere freie Weglänge des Gases muss also länger sein als der Abstand Target-Substrat. Als Arbeits- bzw. Inertialgas handelt es sich fast immer um Argon¹ bei einem Druck im Bereich von 10^{-3} mbar.

Zur Erzeugung eines Ionenstrahls hat sich die Verwendung einer Gasentladung durchgesetzt. Zur genaueren Erklärung des Sputtervorgangs wird zunächst das sogenannte DC Sputtern betrachtet. Es wird eine Gleichspannung zwischen den zwei Elektroden angelegt. Die Elektrode, auf dem das Target befestigt ist, dient dabei als Kathode. Die angelegte Gleichspannung beträgt mehrere Hundert Volt [21][30]. Durch die Gasentladung entstehen Ionen die nun durch die Potentialdifferenz beschleunigt werden und mit einer gewissen kinetischen Energie auf das Target

¹Argon hat den Vorteil, dass es ein Edelgas ist und als solches perfekt geeignet um ungewünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Außerdem ist es verhältnismäßig günstig, da es fast 1 % der Atmosphäre ausmacht.[30]

treffen. Nach [30] dringen die Ionen mehrere Atomlagen tief in das Material des Targets ein. Sie führen dabei mehrere Stöße aus und speichern ihre Energie so im Target. Wenn die Target-Atome genügend Energie erhalten können sie ihren Platz verlassen und als freie Atome in die Kammer gelangen. Der Großteil der Ionen verlässt das Target wieder als neutrales Atom.

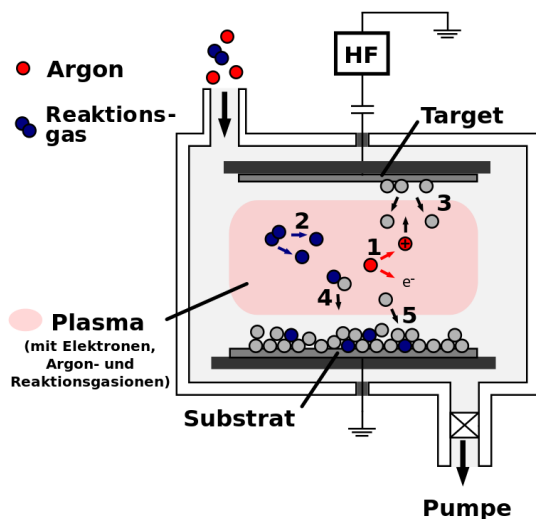
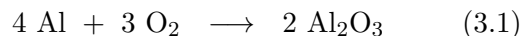


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer Sputterdepositionsanlage für reaktives HF Sputtern. In Schritt 1 wird das Sputtergas Argon ionisiert und in Schritt 2 das Reaktionsgas aktiviert (z.B. $O_2 \rightarrow 2O$). Schritt 3 ist das Herauslösen der Atome aus dem Target durch die Ar-Ionen. Diese reagieren in Schritt 4 mit dem Reaktionsgas, bevor sie sich in Schritt 5 auf der Substratoberfläche ansammeln. [6]

Die austretenden Atome zeigen laut Chapman [30] eine klare Vorzugsrichtung, obwohl sich die Austrittswinkel zufällig um die Normale verteilen. Somit ist es möglich sie relativ gezielt auf das Substrat treffen zu lassen. Auf dem Weg zum Substrat werden sie durch die Moleküle des Arbeitsgases (Ar) abgebremst, sodass sich ihre Energie nach [21] bis auf weniger als 10 eV verringert.

An dieser Stelle ergibt sich die Möglichkeit gewisse chemische Reaktionen zu erzwingen. Durch den Einlass eines zusätzlichen Gases

können die Atome aus dem Target durch Stöße mit dem Reaktionsgas reagieren (siehe Abbildung 3.1). Ein Beispiel dafür ist das Beschichten mit Aluminiumoxid. Aluminium dient als Target und Sauerstoff wird als gewünschter Reaktionspartner eingelassen:



Sobald die Atome auf das Substrat gelangen, diffundieren sie über die Fläche und suchen sich den energetisch günstigsten Platz. Dazu besitzen sie noch genügend Mobilität. So kann es je nach Material zu kristallinem Wachstum kommen.

3.1.2 HF bzw. RF Sputtern

Nachdem die Funktionsweise verdeutlicht wurde kann auf eine weitere Art des Sputterns eingegangen werden, das Hochfrequenz bzw. HF Sputtern (engl. *rf sputtering*, *radio frequency sputtering*). Es wird anstatt der Gleichspannung beim DC Sputtern ein elektrisches Wechselfeld angelegt. Die Frequenz beträgt dabei meistens $13,56 \text{ MHz}$ ². Positive und negative Elektrode können nicht mehr zugeordnet werden und Ionen würden abwechselnd beide Elektroden „beschießen“. Um dem vorzubeugen wird der Aufbau möglichst asymmetrisch gewählt, indem die gesamte Wand der Vakuumpumpe als Anode dient [21].

Durch die hohe Frequenz wird dafür gesorgt, dass die Ionen sich im Vergleich zu den viel mobileren Elektronen kaum bewegen. Dass es trotzdem zu einem nahezu ständigen Beschuss des Targets durch die Ionen kommt liegt an dem Effekt des *Self-Bias* (deutsch: Eigenvorspannung) oder auch *DC Bias*.

²Der Frequenzbereich 13,553-13,567 MHz ist ein ISM-Band Typ B (Industrial, Scientific and Medical Band). Hochfrequenz-Geräte mit kurzer Reichweite können diese Frequenz ohne eine Genehmigung nutzen. [11]

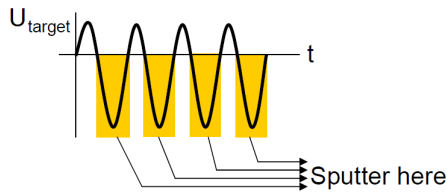


Abbildung 3.2: Zeitabhängige Target-Spannung als Verdeutlichung des Effekts des *Self-Bias*. Die Zeitpunkte zu denen gesputtert wird sind markiert. [31]

Durch die höhere Mobilität der Elektronen ergibt sich stets ein höherer Elektronenfluss an der Anode während die unbeweglichen Ionen für einen geringeren Strom an der Kathode sorgen. Es entsteht eine eigene negative Vorspannung im Plasma, wodurch ein nahezu ständiger Fluss an Ionen zum Target gewährleistet wird. Den Bruchteil der Zeit, in dem das Target positiv ist, kann man über folgende Formel bestimmen [31]:

$$\frac{\Delta t}{T} = \frac{1}{1 + \frac{v_e}{v_i(1+\gamma_e)}} \quad (3.2)$$

T ist die Zeit einer Periode, in der das Target einmal positiv und einmal negativ geladen ist (vgl. Abbildung 3.2). v_e ist die Geschwindigkeit der Elektronen, v_i die Geschwindigkeit der Ionen und γ_e ist der dritte Townsend-Koeffizient. γ_e beschreibt bei Gasentladungen die Materialkonstante, die angibt wie viele Elektronen pro Ion freigesetzt werden. Mit realistischen Werten ($v_e = 9,5 \cdot 10^7$ cm/s, $v_i = 5,2 \cdot 10^4$ cm/s, $\gamma_e = 0,1$ [31]) folgt:

$$\frac{\Delta t}{T} \approx 10^{-3} \quad (3.3)$$

Das zeigt, dass der Bruchteil der Zeit, in der kein Ionenfluss Richtung Target stattfindet, vernachlässigbar klein ist.

Der wichtigste Vorteil der sich beim HF Sputtern im Vergleich zum DC Sputtern ergibt ist die Tatsache, dass auch Isolatoren sputterbar werden. Beim DC Sputtern würde ein Isolator sich bald positiv aufladen und so zu einem

Gegenpol für die angelegte Gleichspannung. Dieses Problem umgeht man durch die Wechselspannung. So ergibt sich die Möglichkeit - auch ohne ein Reaktionsgas wie Sauerstoff - das Substrat direkt mit Aluminiumoxid oder anderen Dielektrika zu beschichten.

Die stark oszillierenden Elektronen sorgen durch die vermehrten Stöße außerdem für mehr Ionisation und damit dafür, dass bei noch geringerem Druck mit sinnvollen Sputterraten gearbeitet werden kann.

Allerdings liegt der Nachteil auf der Hand, da die Erzeugung eines HF Wechselfelds mit größerem Aufwand verbunden ist als eine einfache Gleichspannung (DC).

3.1.3 Sputteranlage AJA Orion

Die Anlage die für diese Arbeit genutzt wurde ist ein Modell der Orion-Reihe der Firma *AJA International* (vgl. Abbildung 3.3). Die Anlage ist sowohl für DC als auch für HF Sputtern geeignet.



Abbildung 3.3: Sputteranlage der Firma *AJA International* der Modellreihe ATC Orion. [10]

Die Hauptkammer ist nur durch eine Beladekammer per Greifarm zu erreichen. Die Beladekammer lässt sich getrennt von der Hauptkammer abpumpen, wodurch sie als Schleuse dient. So wird die Reinheit in der Hauptkammer maximiert. Das Vakuum beträgt dabei bis zu 10^{-11} bar in der Kammer und 10^{-9} bar in der Schleuse.

Der schematische Aufbau der Hauptkammer ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Anlage besitzt vier sogenannte *Guns* die für Sputtern von oben nach unten gedacht sind. Sie bestehen aus dem jeweiligen Target und einer Elektrode. Durch eine Blende lässt sich jede Gun verschließen und damit eine Gasentladung am Target zünden ohne mit der Abscheidung zu beginnen. Dieser Vorgang dient der Entfernung von Verunreinigungen, die sich auf dem Target angesammelt haben. Der Vorgang wird als *Presputtern* bezeichnet, da er praktisch vor jeder Abscheidung durchgeführt wird.

Die Guns können einzeln und zusammen genutzt werden und besitzen drei RF-Netzteile mit 600 W und ein DC-Netzteil mit 5 kW Leistung [21]. Der Winkel, in dem die Guns gerichtet sind, ist verstellbar. In der Mitte der Kammer befindet sich die höhenverstellbare Halterung für das Substrat, der sogenannte Tisch. Er ist außerdem heizbar bis zu 450°C.

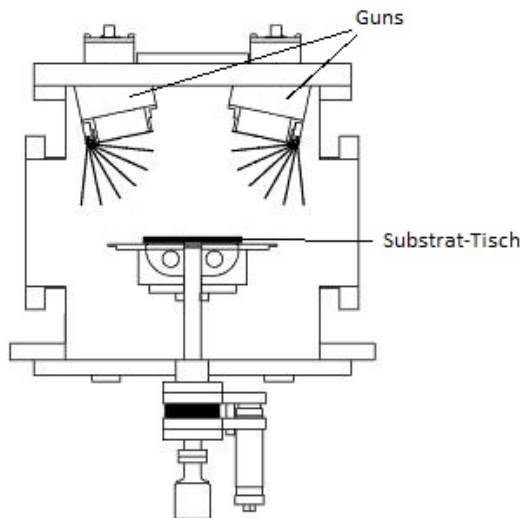


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Hauptkammer der AJA Orion Sputteranlage. [9]

3.2 Plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung

Die Plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung (PA-ALD oder nur ALD) ist, wie in der Einleitung erwähnt, in dieser Arbeit die Referenz-Methode zur Abscheidung von Aluminiumoxidschichten (Al_2O_3). Im Gegensatz zur schon beschriebenen Kathodenzerstäubung (Sputtern) zeichnet sich die ALD dadurch aus, dass es sich um in sich geschlossene Reaktionszyklen handelt, die immer wieder wiederholt werden. Ein solcher Reaktionszyklus ist in Abbildung 3.5 dargestellt:

1. Im ersten Reaktionsschritt wird das erste Reaktionsgas eingelassen. Es handelt sich um Trimethylaluminium (TMA). Das Silizium ist durch Hydroxyl-Gruppen des nativ aufgewachsenen SiO_x chemisch passiviert.
2. Nun reagiert TMA auf der Oberfläche des Siliziums mit den Hydroxyl-Gruppen und es entsteht unter Abgabe von Methangas $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$.
3. Die Reaktion beendet sich von selbst sobald keine Hydroxyl-Gruppen mehr vorhanden sind. Die Kammer wird mit Argon gespült und wieder evakuiert um das übrig gebliebene TMA aus der Kammer zu entfernen.
4. Durch ein Remote-Plasma wird der Sauerstoff aktiviert, es entsteht atomarer Sauerstoff.
5. Der atomare Sauerstoff reagiert mit den Methyl-Gruppen am $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ zu Al_2O_3 . Dabei wird Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserdampf (H_2O) frei.
6. Die fertige Atomlage Al_2O_3 befindet sich nun auf dem dem Substrat. Das Al_2O_3 besitzt jedoch freie Hydroxyl-Gruppen, an denen ein neuer ALD Zyklus ansetzen kann.

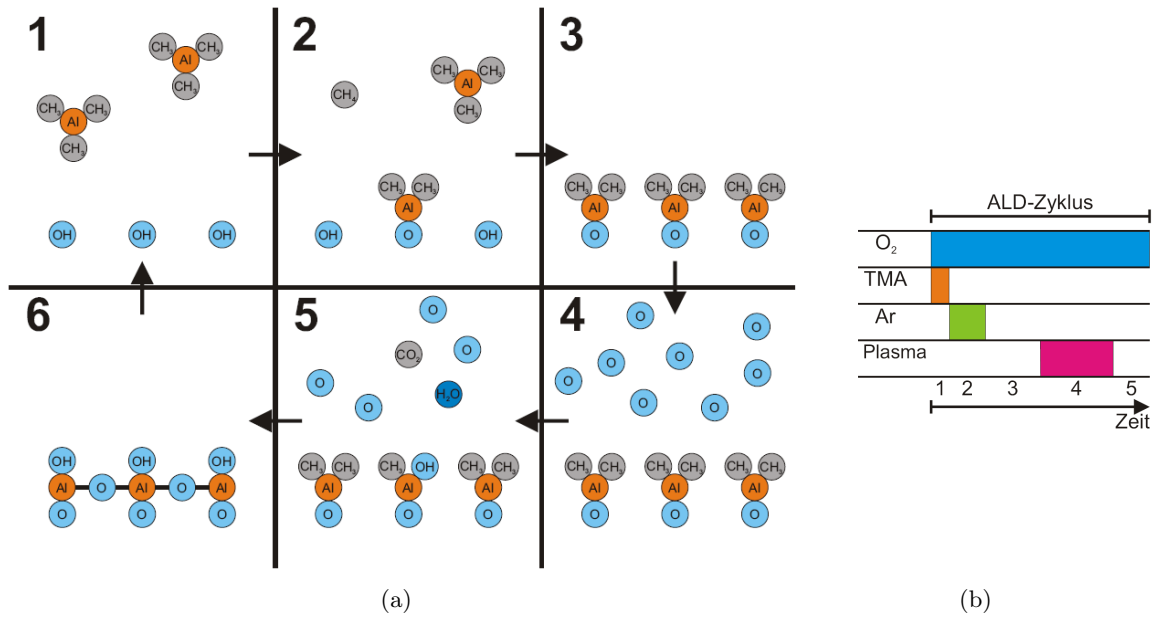


Abbildung 3.5: (a) Reaktionsschritte bei der Abscheidung einer Atomschicht Al₂O₃ mit der PA-ALD, (b) schematische Darstellung der zeitlichen Abfolge eines Zyklus der PA-ALD. [18]

Während des Zyklus wird die Sauerstoffzufuhr ständig aufrecht erhalten, um so den Druck in der Kammer zu regulieren [19]. In Abbildung 3.6 sieht man den Querschnitt eines Siliziumsubstrates mit einer 26 nm dicken Al₂O₃-Schicht. Außerdem erkennt man die nur wenige Nanometer dicke SiO_x-Schicht zwischen Silizium und Aluminiumoxid.

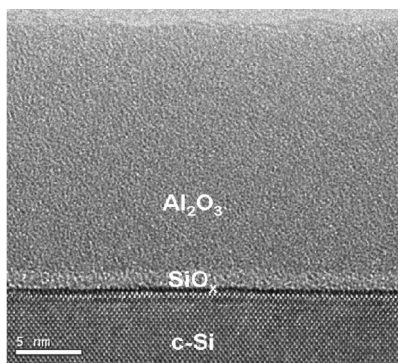


Abbildung 3.6: Querschnitt von Silizium mit einer 26 nm dicken Al₂O₃-Schicht. [26]

3.3 Tempern in der MIRHP

Für den Temperenschritt nach der Abscheidung, das sogenannte Tempern oder der Anneal, wird an der Universität Konstanz die MIRHP-Anlage (engl. Microwave-Induced-Remote-Hydrogen-Plasma) genutzt. Sie wurde von M. Spiegel [20] entwickelt. Sie dient in erster Linie dazu, Proben einer Atmosphäre atomaren Wasserstoffs auszusetzen. Dazu wird, wie der Name sagt, ein Wasserstoff-Plasma gezündet. Um Beschädigung der Probenoberflächen zu verhindern handelt es sich um ein indirektes Plasma, ein *Remote-Plasma*. [20]

Abbildung 3.7 zeigt eine schematische Darstellung der Anlage. Der Wasserstoff wird in einer Kavität durch die Einstrahlung von Mikrowellen gezündet. Der dazu benötigte Mikrowellengenerator hat eine Maximalleistung von 200 W. Der atomare Wasserstoff kann dann bei Temperaturen zwischen 25°C und 500°C in die heißen Proben diffundieren.

Da Wasserstoff an der Grenzfläche zur Absättigung offener Bindungen führt, empfiehlt

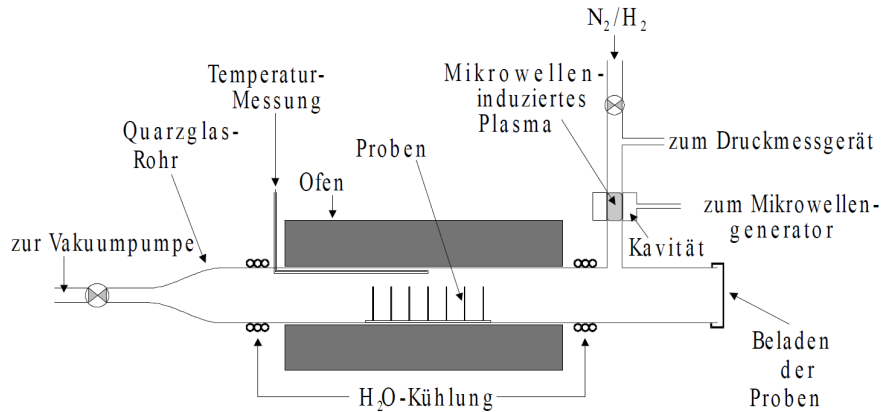


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau der MIRHP-Anlage an der Universität Konstanz [20]

sich ein Temperaturschritt mit Wasserstoff-Plasma um eventuell eine bessere Passivierung zu erreichen.

Statt mit H_2 kann die MIRHP aber auch mit Stickstoff (N_2) oder einem sogenannten *forming gas* (z.B. Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch) befüllt werden. Sie dient dann nicht zur Diffusion sondern ermöglicht lediglich den in Kapitel 2.3 erwähnten Temperaturschritt um die Passivierung des Al_2O_3 zu aktivieren. Dieses Tempern in Stickstoffatmosphäre wird im weiteren Verlauf der Arbeit vereinfacht als N_2 -Anneal bezeichnet.

3.4 Charakterisierung

3.4.1 Schichtdicken

Zur Bestimmung der Schichtdicken dienen für diese Arbeit zwei verschiedene Geräte, ein Profilometer und ein Ellipsometer.

Bei dem Profilometer XP2 der Firma *Ambios* handelt es sich um eine Art Rasterkraftmikroskop (AFM) dessen Auflösung jedoch um einiges geringer ist, als bei einem normalen AFM. Eine kleine Spitze wird mit Kraft auf die Probe gedrückt und über die Oberfläche gezogen. Unebenheiten wie zum Beispiel Höhenunterschiede führen zur Auslenkung der Spitze. Diese Auslenkung wird über

die Reflektionen eines Lasers gemessen, der beispielsweise auf die Halterung der Spitze gerichtet ist. Sorgt man nun dafür, dass ein Teil der Fläche nicht beschichtet ist, kann der Höhenunterschied und damit die Schichtdicke gemessen werden. Der Nachteil dieses Messverfahrens ist allerdings die Anfälligkeit für Vibrationen. Dadurch kommt es zu Schwankungen im Bereich einiger Nanometer. Deswegen ist das Profilometer nur für hinreichend dicke Schichten geeignet, da der Fehler sonst zu groß wird. Das Ergebnis wäre dann unbrauchbar. [21]

Das Ellipsometer ist ein Modell der Firma *J. A. Wollam* vom Typ WVase. Es dient zur Bestimmung von Schichtdicken und komplexen Brechzahlen. Die Ellipsometrie beruht dabei auf dem Prinzip der Änderung der Polarisationsrichtung des Lichts bei Reflexion. Der Strahlengang ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Durch einen Polarisator wird linear polarisiertes Licht auf die Probe geschickt. Die Änderung der Polarisationsrichtung - in der Regel handelt es sich nach der Reflexion um elliptisch polarisiertes Licht - wird von einem Analysator detektiert.

Das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten r_p des parallel polarisierten Anteils und r_s des senkrecht polarisierten Anteils ergibt sich

durch:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} \quad (3.4)$$

Dabei ist Ψ eine Messgröße des elektrischen Feldvektors \vec{E} und Δ die gesamte Phasenverschiebung. Zur Bestimmung der Schichtdicke bzw. des komplexen Brechungsindex muss nun ein Modell für die Schichtfolge der Probe erstellt werden. Indem man gewisse Startwerte anpasst, kann das Modell durch einen Algorithmus so angepasst werden, dass es so gut wie möglich mit den Messwerten, die vom Analysator detektiert wurden, übereinstimmt. Die Modelle die zur Verfügung stehen gehen dabei von Standard- bis zu speziellen Modellen, die zum Beispiel nur die Oberflächenrauigkeit beschreiben. [16][18]

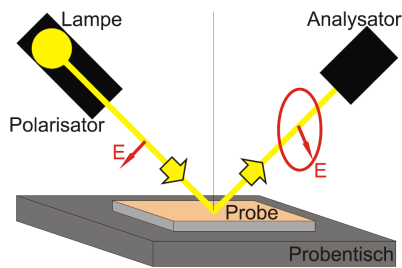


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers. \vec{E} ist der elektrische Feldvektor des Lichtstrahls [18]

3.4.2 Photoleitfähigkeit

Die wichtigste Messmethode zur Charakterisierung der Passivierungsqualität ist die Messung der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger. Für diese Arbeit wurde dafür ein Sinton Lifetime Tester *WCT-120* benutzt (siehe Abbildung 3.9).

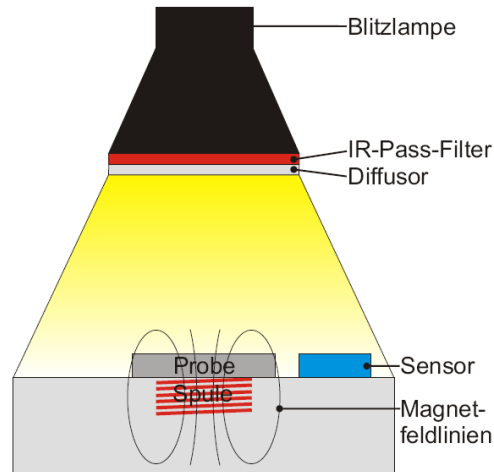


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau eines Sinton Lifetime Tester *WCT-120*. [18]

Mit Hilfe der Blitzlampe wird eine Änderung der Leitfähigkeit der Probe auf dem Tisch herbeigeführt. Das passiert aufgrund der Generation (Generationsrate G) von Überschussladungsträgern Δn . Diese rekombinieren wieder mit der Rekombinationsrate $R = \frac{\Delta n}{\tau_{\text{eff}}}$. Durch die Induktivität der Spule, die sich exakt unter der Probe befindet, kann die Leitfähigkeit und damit auch die Anzahl der Überschussladungsträger gemessen werden. Es gilt dabei folgende Differentialgleichung [33]:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - R = G - \frac{\Delta n}{\tau_{\text{eff}}} \quad (3.5)$$

Die effektive Lebensdauer lässt sich also über folgende Beziehung bestimmen:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta n}{G - \frac{d\Delta n}{dt}} \quad (3.6)$$

Je nach Lebensdauer der verwendeten Probe unterscheidet man zwei Grenzfälle:

Der **QSS-Mode** (engl. *quasy steady state* = quasi-stationärer Zustand) eignet sich für Lebensdauern $\tau_{\text{eff}} < 200 \mu\text{s}$. Dabei wird die Zeitkonstante des Blitzes im Vergleich zu den effektiven Lebensdauern so lang gewählt - et-

3 Experimentelle Grundlagen

wa 2 ms - dass er zu jedem Zeitpunkt als konstant angesehen werden kann. Es handelt sich deswegen um einen quasi-stationären Zustand. Die Kurven von Leitfähigkeit und Blitzintensität sehen deswegen qualitativ identisch aus (vgl. Abbildung 3.10).

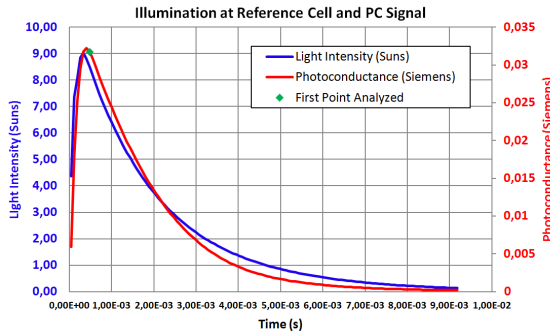


Abbildung 3.10: Verlauf der Kurven von Blitzintensität und Leitfähigkeit im QSS-Modus. [33]

Es werden stets genauso viele Überschussladungsträger generiert wie durch Rekombination vernichtet ($R = G$). Für die effektive Lebensdauer bedeutet das:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta n}{G} \quad (3.7)$$

Die Generationsrate zu einem beliebigen Zeitpunkt berechnet man aus der Intensität des Blitzes und dem Anteil des Lichtes, das von der Probe absorbiert wird (die optische Konstante der Probe). Die Anzahl der Überschussladungsträger zum gleichen Zeitpunkt lässt sich aus der Leitfähigkeit bestimmen. So kann man die Lebensdauer bei einer definierten Überschussladungsträgerdichte $\Delta n_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ausrechnen. Es ergibt sich die über die Probenoberfläche gemittelte effektive Lebensdauer. [33]

Der **Transient-Mode** (engl. *transient* = kurzlebig) arbeitet hingegen mit einem sehr kurzen Blitz (10-20 μs). Ab einer effektiven Lebensdauer von etwa 100 μs kann die Anregungsdauer deshalb als vernachlässigbar angesehen werden. Während der eigentlichen Messung werden deswegen keine Ladungsträ-

ger mehr generiert ($G = 0$), es existieren jedoch noch genügend Überschussladungsträger. Die Leitfähigkeit sinkt deswegen nach der Anregung nur langsam ab (siehe Abb. 3.11).

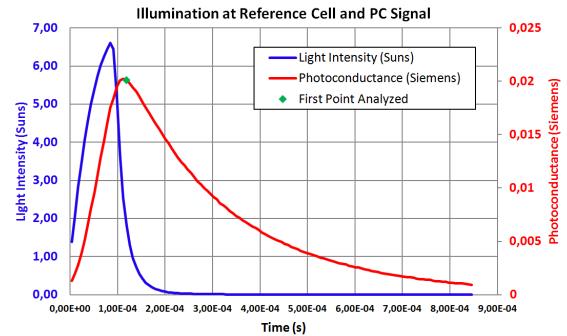


Abbildung 3.11: Verlauf der Kurven von Blitzintensität und Leitfähigkeit im transienten Modus. [33]

Gleichung 3.6 vereinfacht sich deswegen zu:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta n}{\frac{d\Delta n}{dt}} \quad (3.8)$$

Die effektive Lebensdauer wird also nur aus der zeitlichen Ableitung der Photoleitfähigkeit berechnet, die Blitzintensität spielt keine Rolle. Meistens empfiehlt es sich im transienten Modus über mehrere Messungen zu mitteln, da durch die ausschließliche Berücksichtigung der Ableitung das Rauschen zunehmen kann. [33]

3.4.3 Photolumineszenz

Durch die Messung der Photoleitfähigkeit bekommt man nur einen über die Fläche der Induktionsspule gemittelten Wert für die effektive Lebensdauer. Mit der Messmethode der Photolumineszenz ergibt sich eine Möglichkeit zur orts aufgelösten Darstellung der Lebensdauer. Sie basiert auf dem Prinzip der strahlenden Rekombination (Lumineszenz). Bei hoher Passivierungsqualität wird die Störstellenrekombination minimiert und damit der Anteil der Lumineszenz maximiert. Umso mehr Lumineszenz man also misst, desto besser ist die Passivierung.



Abbildung 3.12: Konstanzer Eigenbau eines Lumineszenzmessplatzes. [34]

An der Universität Konstanz haben Kiliani et al. [35] einen Lumineszenzmessplatz konstruiert (vgl. Abbildung 3.12). Die Generation der Überschussladungsträger wird durch eine Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$ bewerkstelligt. Dazu ist unterhalb des Probenisches ein LED-Panel eingearbeitet. Für Proben, die nur einseitig beleuchtet werden können, gibt es außerdem die Möglichkeit einer Anregung durch einen Laser von oben. Eine Infrarot-Kamera (IR-Kamera) kann dann ein orts aufgelöstes Bild (1024×1024 Pixel) der Probe aufnehmen. Pro Pixel werden die Photonen pro Sekunde so sichtbar gemacht. In Abbildung 3.13 findet sich eine Aufnahme solch einer Photolumineszenzmessung.

Es gibt die Möglichkeit mit Hilfe der gemittelten Lebensdauer der Photoleitfähigkeitsmessung eine Eichung der Lumineszenzdaten vorzunehmen. Damit lässt sich aus den qualitativen PL-Bildern eine orts aufgelöste Darstellung der effektiven Lebensdauern berech-

nen. Dieses Vorgehen ist jedoch sehr komplex, weswegen die Photolumineszenz in dieser Arbeit nur zur qualitativen Analyse der Homogenität der Passivierung genutzt wird.

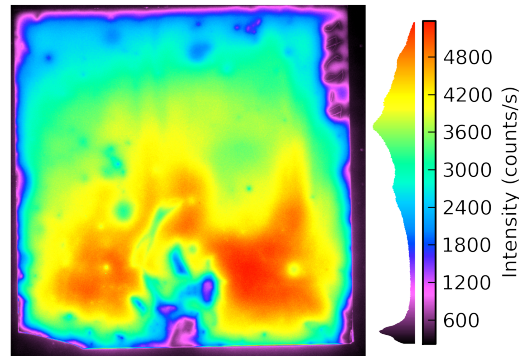


Abbildung 3.13: Aufnahme einer Photolumineszenzmessung zur Untersuchung der Homogenität der Passivierung.

3.5 Herstellung der Proben

3.5.1 Silizium-Wafer

Das Grundmaterial zur Herstellung der Proben sollte hochreines und sehr dünnes Silizium sein, damit die Lebensdauer τ_{Volumen} ausreichend groß ist um mit τ_{eff} die Oberflächenpassivierung zu beschreiben (vgl. Kapitel 2.2.2). Es empfiehlt sich p-dotiertes FZ-Silizium³ mit einem spezifischen Widerstand von $2 \Omega\text{cm}^4$ zu benutzen. Die Dicke der Siliziumscheiben, im Folgenden Wafer genannt, beträgt immer $250 \mu\text{m}$. Die runden Proben mit einem Durchmesser von 15 cm werden mit Hilfe eines Diamantschreibers nach Abbildung 3.14 in sieben $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Wafer gebrochen.

Die Größe von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ wird gewählt um eine genügend große Anzahl an Proben bei möglichst geringem Materialverbrauch zu erhalten. Noch kleiner Proben wäre nicht mehr für

³FZ-Silizium wird im Zonenschmelzverfahren (engl. *float zone*) hergestellt. Dabei wird das Silizium zonenweise aufgeschmolzen.

⁴Ein spez. Basiswiderstand von $2 \Omega\text{cm}$ entspricht einer Dotierung von $N_A = 7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

die QSSPC zur Messung der Photoleitfähigkeit geeignet.

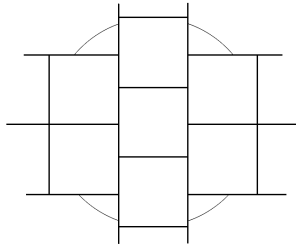


Abbildung 3.14: Vorlage zum Brechen von FZ-Silizium Wafern mit 15 cm Durchmesser zu sieben 5x5 cm² Wafern

3.5.2 Chemische Reinigung

Die 5x5 cm² Wafer müssen nun vor jeder Präparation noch gereinigt werden, um den Einfluss von jedweden Verschmutzungen zu minimieren (vgl. Störstellenrekombination in Kapitel 2.2.1). Es ist üblich eine nass-chemische Vorbehandlung zu wählen, die aus zwei Reinigungen besteht.

Die erste Reinigung ist die sogenannte Industriereinigung, eine Standardreinigung aus der Industrie. Die Wafer werden zunächst in 10%ige Salzsäurelösung (HCl) und dann in 3%ige Flußsäurelösung (HF) getaucht. Dazwischen und danach werden die Wafer mit deionisiertem Wasser (DI-Wasser) abgespült. Die Salzsäure dient zur Entfernung aller metallischen Rückstände auf der Oberfläche und der sogenannte HF-Dip⁵ zur Entfernung von Oxidschichten die an der Luft oder im Wasser aufwachsen. [36]

Die zweite Reinigung ist die RCA-Reinigung. Benannt wurde sie nach der *Radio Corporation of America*, in deren Auftrag sie entwickelt wurde.

Diese Reinigung besteht im wesentlichen aus zwei Schritten in denen die Oberfläche aufoxidiert wird um Verunreinigungen im Oxid

⁵HF-Dip ist die Bezeichnung für das kurzzeitige Eintauchen in Flußsäure

einzuschließen. Die Oxidschicht wird dann jeweils durch einen HF-Dip entfernt.

Der erste Schritt ist die RCA1-Reinigung oder SC1 (engl. *standard clean 1*), in der Ammoniak (NH₃), Wasserstoffperoxid (H₂O₂) und Wasser im Verhältnis 1:1:5 gemischt und auf 80°C erhitzt werden. Die Wafer werden durch diese Lösung vor allem von organischen Verunreinigungen befreit. Allerdings ätzt das NH₃ die Siliziumoberfläche etwas an.

Nach dem obligatorischen HF-Dip folgt die RCA2-Reinigung oder SC2. Salzsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser werden im Verhältnis 1:1:8 gemischt und ebenfalls auf 80°C erhitzt. Diese Lösung dient zur Entfernung anorganischer Kontaminationen, vor allem von Metallverunreinigungen. [36]

Der letzte Schritt, die SC2, kann zum Abschluss ohne HF-Dip wiederholt werden um ein hochreines Siliziumoxid auf der Oberfläche aufzubringen. Man spricht meistens von der sogenannten RCA3-Reinigung. Dieses Vorgehen dient als Alternative zu dem nativ aufgewachsenen Siliziumoxid, weswegen Wafer mit nativem SiO_x und Wafer mit RCA3-Reinigung benutzt werden.

3.5.3 Sputtern der Al₂O₃ Beschichtung

Nach der RCA-Reinigung wird bei Proben, die keine RCA3-Reinigung gesehen haben ein HF-Dip durchgeführt. Dann werden die Wafer in der Sputteranlage (siehe Kapitel 3.1) beidseitig mit Al₂O₃ beschichtet. Um die Sputterparameter und -einstellungen zu optimieren, werden zuerst kleine durchsichtige Deckblättchen beschichtet. Das gewünschte Ergebnis sollte eine durchsichtige, blau oder braun schimmernde Schicht sein. Ein metallischer und dunkler Glanz spricht beispielsweise für einen zu hohen Aluminiumanteil in der Schicht, während eine ganz durchsichtige Schicht für einen zu hohen Sauerstoffanteil spricht. Die passivierende Wirkung ergibt sich nur wenn

eine dielektrische Schicht entsteht, für die die Stöchiometrie von AlO_x im Bereich von $x = [1; 2,5]$ ist [40].

Zum Verständnis der Variationsmöglichkeiten der Sputterparameter wird im Folgenden ein einzelner Sputterprozess genauer „beleuchtet“.

In Abbildung 3.15 sieht man die Abfolge eines Sputterprozesses anhand der Einstellungen der Parameter in den einzelnen Prozessschritten verdeutlicht:

1. Im ersten Schritt wird das Plasma gezündet (engl. *Ignition* = Zündung). Dabei wird eine geringe Leistung (50 W) und ein etwas erhöhter Arbeitsdruck (30 mTorr) eingestellt. Der Argon-Fluss

(z.B. 80 sccm) bleibt bis zum Ende des Vorgangs konstant.

2. Sobald das Plasma gezündet wurde, kann die Leistung langsam bis zum Sollwert erhöht werden (*ramp up*). Der Arbeitsdruck kann nun auf den gewünschten Wert eingestellt werden.
3. Nach Erreichen der maximalen Leistung wird die Sauerstoffzufuhr geöffnet (3 sccm). Die erste Minute bleibt die Blende (engl. *shutter*) vor der Gun noch geschlossen (Presputtern, siehe 3.1). Dann wird sie geöffnet und der eigentliche Abscheidungsprozess (engl. *deposition*) beginnt.

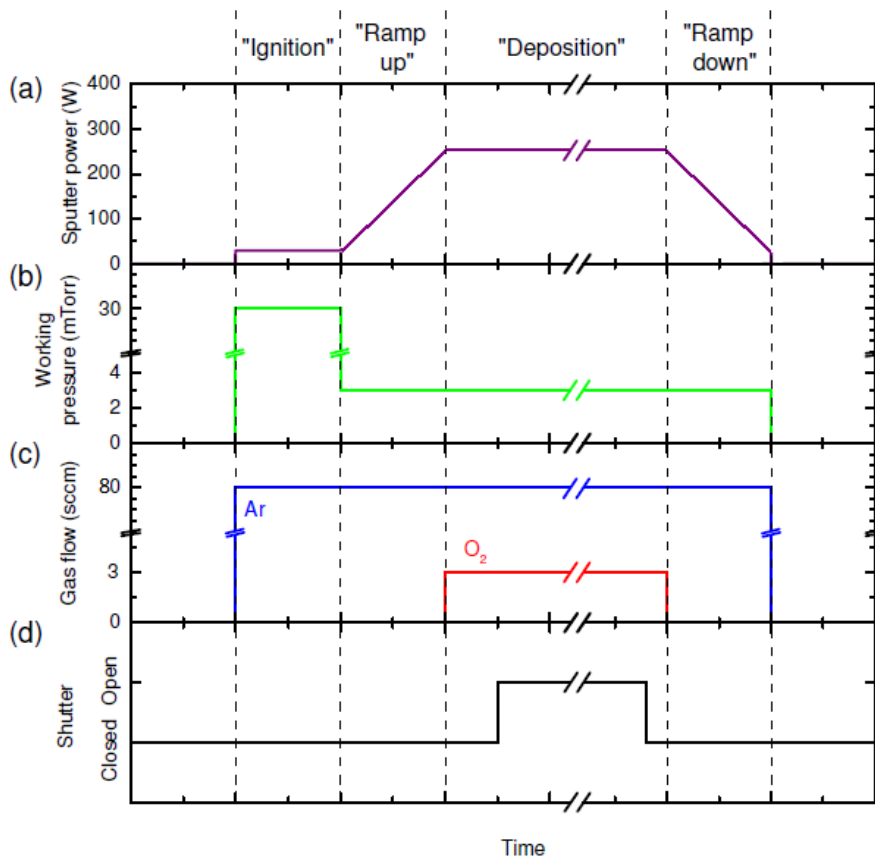


Abbildung 3.15: Zeitliche Abfolge eines Sputterprozesses mit Darstellung der verschiedenen Parameter: (a) Sputterleistung, (b) Arbeitsdruck in der Hauptkammer, (c) der Gasfluss von Argon und dem Reaktionsgas Sauerstoff, (d) die Blende (offen oder geschlossen). [37]

3 Experimentelle Grundlagen

4. Nach dem Abscheiden wird die Leistung langsam wieder heruntergefahren (*ramp down*).

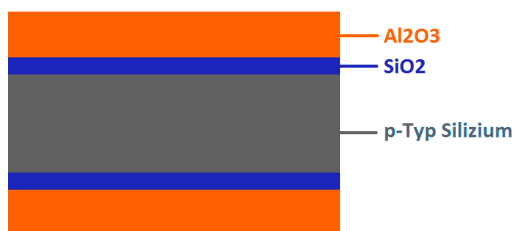


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der Probe nach Beschichtung mit Aluminiumoxid. Zwischen Silizium und Aluminiumoxid befindet sich die wenige Nanometer dicke Siliziumoxid-Schicht, die entweder nativ oder durch RCA3-Reinigung entstanden ist.

Abbildung 3.16 zeigt einen schematischen Querschnitt durch eine fertig beschichtete Probe. Es ist zu erkennen, dass sich zwischen dem Aluminiumoxid und dem Silizium-Wafer eine wenige Nanometer dicke Schicht Silizium-oxid (SiO_x) befindet. Es ist entweder durch eine RCA3-Reinigung aufgewachsen oder nativ. Eine native SiO_x -Schicht findet sich dabei trotz eines direkt vor der Abscheidung durchgeführten HF-Dips auf der fertigen Probe, da sie sich sehr schnell und auch noch während der Abscheidung bildet [16]. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, ist dieses Oxid jedoch durchaus erwünscht.

3.5.4 Tempern der Al_2O_3 Beschichtung

Nach der Beschichtung der Proben mit Aluminiumoxid müssen die Proben, wie in Kapitel 2.3 angesprochen noch „aktiviert“ werden, damit es zur gewünschten Passivierung kommt. Für diesen sogenannten *Postdeposition Anneal* (deutsch: Tempersschritt nach der Abscheidung) werden die Proben für 30 Minuten bei 420°C in einer Stickstoffatmosphäre (ca. 10 mbar N_2) gleichmäßig erhitzt. Dieser Vorgang findet in der MIRHP⁶ statt, allerdings ohne ein Plasma.

⁶Die MIRHP ist in Abschnitt 3.3 detailliert erklärt

Als Alternative dient ein Tempersschritt in Wasserstoff-Atmosphäre (siehe 3.3), bei dem 1 mbar H_2 durch ein Remote-Plasma in die Probe diffundieren kann. Dieser Schritt findet ebenfalls 30 Minuten lang bei 420°C statt.

4 Auswertung und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Al₂O₃-Schichten

Anmerkung:

Bei den folgenden Graphen finden sich häufig einzelne Messpunkte durch Linien verbunden. Dies dient, falls nicht explizit anders gekennzeichnet, lediglich zur Orientierung und dazu die Punkte einer Messreihe zuzuordnen.

Das erste Ziel ist es eine Aluminiumoxid-Schicht zu sputtern. Dazu müssen folgende Parameter beachtet werden (vgl. Abschnitt 3.5.3):

- Sputterleistung
- Argon-Fluss
- Sauerstoff-Fluss
- Gasdruck in der Kammer

Durch Abscheidungen auf kleine durchsichtige Deckblättchen und mit den Parametern aus [38], [39] und [40] als Orientierung stellt sich heraus, dass es sinnvoll ist den Sauerstoff-Fluss im Bereich 2-4 sccm und den Gasdruck bei 3 mTorr zu belassen. Der Argon-Fluss wird zunächst ebenfalls konstant bei 80 sccm gelassen.

Nach der beidseitigen Abscheidung folgt dann das Tempern. Auch hier kann man Einstellungen variieren. Der Standard, der vorherrscht, ist ein 30 minütiges Tempern bei 420°C in 10 mbar Stickstoffatmosphäre, der N₂-Anneal.

Im Folgenden werden Proben unter Variation der erwähnten Parameter und Einstellungen hergestellt und charakterisiert.

4.1.1 Variation der Sputterleistung

Die erste Untersuchung gilt dem Einfluss der Sputterleistung auf die Aluminiumoxid-Schicht. In Abbildung 4.1 findet sich das dazugehörige Prozessdiagramm.

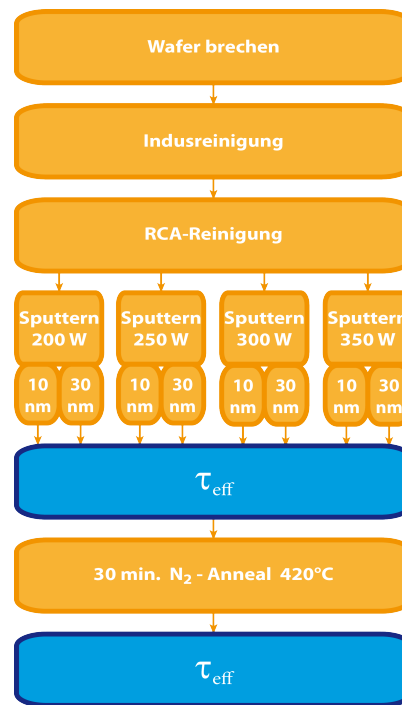


Abbildung 4.1: Prozessdiagramm zur Herstellung (orange) und Charakterisierung (blau) von Proben mit 10 nm bzw. 30 nm Al₂O₃ bei verschiedenen Sputterleistungen.

Die Proben werden - wie in Abschnitt 3.5 beschrieben - hergestellt und gereinigt. Vor dem Abscheidungsprozess in der Sputter-Anlage wird ein HF-Dip gemacht. Das RCA2-Oxid wird so entfernt.

Die Sputterleistung wird nun im Bereich von 200 bis 350 W in 50 W-Schritten variiert. Es werden Aluminiumoxid-Schichten der Dicke 10 nm und 30 nm beidseitig abgeschieden. So kann zusätzlich ein eventueller Einfluss

4 Auswertung und Diskussion

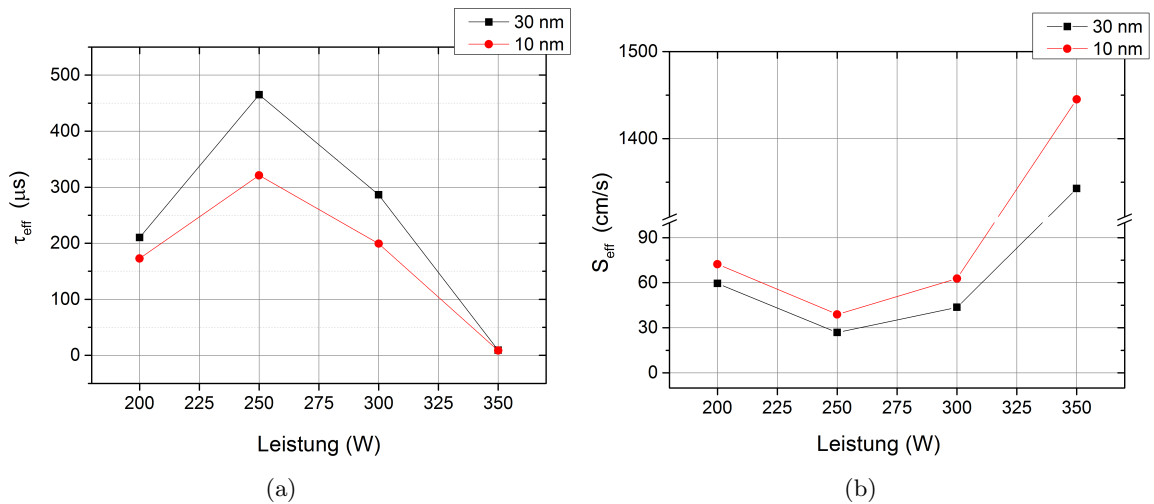


Abbildung 4.2: Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger (a) und daraus berechnete effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (b) von Proben mit unterschiedlich dicken Al_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit der Leistung mit der gesputtert wurde. Es wurde 30 min. in 10 mbar N_2 bei 420°C getempert.

der Schichtdicke auf die Passivierungsqualität erfasst werden.

Nach der Abscheidung (*as-deposited*) - vor dem obligatorischen Tempern - wird eine Messung der effektiven Lebensdauer durchgeführt. Nach dem Tempern wird dann die endgültige Messung vorgenommen. Die Ergebnisse dazu finden sich in den Graphen in Abbildung 4.2

Die Sputterleistung von 250 W scheint für den eingestellten O_2 -Fluss von 3 sccm und

den Ar-Fluss von 80 sccm am besten geeignet, weshalb diese Einstellungen im Verlauf der Arbeit weiter verwendet werden. Es ergibt sich eine Lebensdauer von knapp 500 μs . Für Leistungen von 200 W oder über 300 W ist ein eindeutiger Abfall der Lebensdauer bzw. Anstieg der effektiven Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit zu beobachten. Bei 200 W beträgt die Lebensdauer nur ungefähr 50% des 250 W-Wertes und bei 300 W knapp 60%. Die Sputterleistung von 350 W fällt jedoch am stärksten auf. Effektive

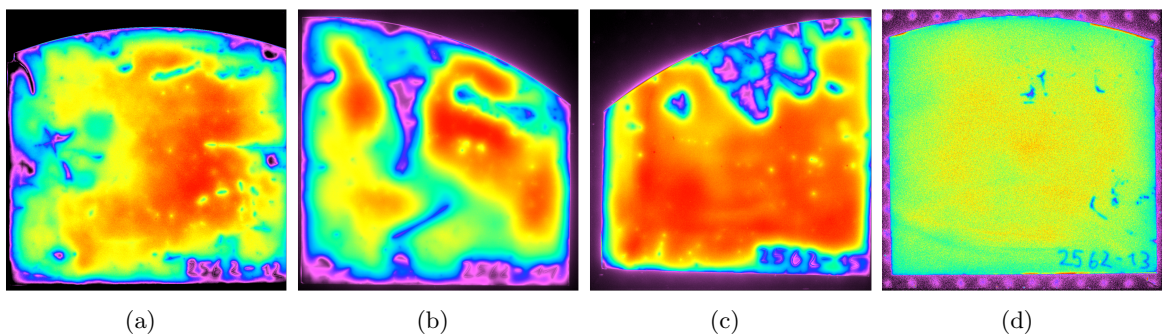


Abbildung 4.3: Photolumineszenzaufnahmen für Proben mit 30 nm Al_2O_3 . Abbildung (a) wurde bei 200 W gesputtert, (b) bei 250 W, (c) bei 300 W und (d) bei 350 W. Es handelt sich nicht um eine einheitliche Farb-Skalierung der Bilder, da vor allem die Homogenität untersucht werden soll.

Lebensdauern von unter $10 \mu\text{s}$ sind kein Indiz für eine passivierende Wirkung. Es entspricht ungefähr dem Bereich, in dem sich die Proben *as-deposited* bewegen, also vor der Aktivierung durch den N_2 -Anneal. Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit beträgt mehr als das 50-fache des Wertes für 250 W.

Bezüglich der Schichtdicke des Aluminiumoxids ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen zwischen den 10 nm Proben und den 30 nm Proben. Die 30 nm Schicht scheint besser zu passivieren. Da es keine Unterschiede in den Sputtereinstellungen gibt, ist der Grund dafür wohl am ehesten im N_2 -Anneal zu suchen. Dieser findet in der MIRHP statt, die natürlich eine gewisse Verschmutzung durch Fremdatome aufweist. Bei dünneren Schichten ist die Chance, dass solche Verunreinigungen an die Grenzschicht diffundieren größer als bei dickeren. Somit könnte die schlechtere Passivierung der 10 nm Proben vor allem mit der Unreinheit der MIRHP zu tun haben. Eine Dicke von 30 nm wird deshalb für den Rest der Arbeit als Standarddicke verwendet.

Zur Untersuchung der Homogenität der Passivierung wird noch eine PL-Messung vorgenommen (siehe Abbildung 4.3). Man sieht, dass bei 350 W die komplette Schicht zwar homogen, eine Passivierung aber nicht zu erkennen ist. Das unterstreicht die Ergebnisse aus Abbildung 4.2. Im Vergleich dazu sind die 200 W- und die 250 W-Probe sehr inhomogen. Überall auf dem Wafer verteilt finden sich Orte sehr niedriger Lebensdauer. Hohe Lebensdauern finden sich vor allem im rechten oberen Bereich. Bei der etwas höheren Leistung (300 W) ist die gemittelte effektive Lebensdauer zwar niedriger, jedoch ist die Homogenität der Passivierung stärker ausgeprägt. Nur oben in der Mitte findet sich ein Areal, in dem die Lumineszenz im Vergleich mit der restlichen Probe abfällt. Das würde dafür sprechen, dass die etwas höhere Leistung zu einer gleichmäßigeren Passivierung der Schicht führt.

Den gleichen Prozess kann man nun auch in einer anderen Annealumgebung durchführen. Dazu wird, wie in Abschnitt 3.3 erklärt, in atomarem Wasserstoff getempert. Die Temperatur bleibt bei 420°C , der Druck beträgt

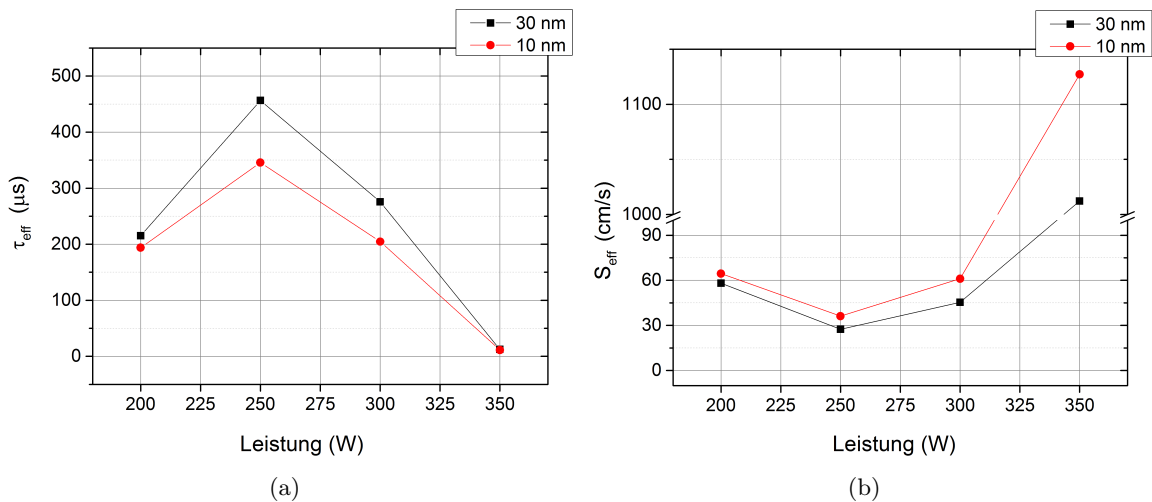


Abbildung 4.4: Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger (a) und daraus berechnete effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (b) von Proben mit unterschiedlich dicken Al_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit der Leistung mit der gesputtert wurde. Der N_2 -Anneal wurde durch eine Umgebung atomaren Wasserstoffs ersetzt (1 mbar). Temperatur und Dauer blieben identisch bei 420°C und 30 min.

1 mbar. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 grafisch dargestellt.

Man kann erkennen, dass die Ergebnisse nahezu identisch den Ergebnissen mit N₂-Anneal sind. Das heißt, dass es keinen nennenswerten Effekt durch eine eventuelle Diffusion von Wasserstoff an die Grenzfläche gab. Am Wahrscheinlichsten erscheint es, dass der Wasserstoff nicht bis zur Grenzschicht durchdiffundieren konnte. Die Grenzdicke, bei der Wasserstoff noch durch das Aluminiumoxid gelangen kann scheint also kleiner als 10 nm zu sein.

Im Gegensatz dazu hat Schiele [16] für ALD-Aluminiumoxid etwas andere Ergebnisse erzielt. Für sehr geringe Al₂O₃-Schichtdicken waren die Lebensdauern der Proben, die in Wasserstoff getempert wurden, um einiges geringer als bei den Proben, die einen N₂-Anneal gesehen haben. Erst ab einer Schichtdicke von über 30 nm waren die Lebensdauern der in Wasserstoff getemperten Proben identisch den „normalen“ Proben. Eine Erklärung ist nach [18], dass Wasserstoff, der an die Grenzschicht diffundiert, zu Wasserdampf reagiert und die Al₂O₃-Schicht ablöst. Nach dieser Erklärung würde bei gesputterten Al₂O₃-Schichten (≥ 10 nm) wirklich keine Diffusion von Wasserstoff stattfinden, da die Lebensdauern im Vergleich zu einem N₂-Anneal nicht abfallen.

4.1.2 Variation der Annealparameter

Die Standardparameter für einen N₂-Anneal von Si-Wafern sind 30 Minuten bei 420°C. In diesem Abschnitt wird untersucht wie sich eine Variation dieser Annealparameter auf die Qualität der Passivierung auswirkt. Abbildung 4.5 zeigt die Prozessabfolge zur Variation der Anneal-Temperaturen.

Vor der Abscheidung wird nur ein HF-Dip der Proben durchgeführt.

Der Anneal wird entweder gar nicht durchgeführt, was einer Temperatur von etwa 20°C

entspricht, oder bei Temperaturen zwischen 300°C und 470°C. Die Dauer ist immer auf 30 Minuten festgelegt.

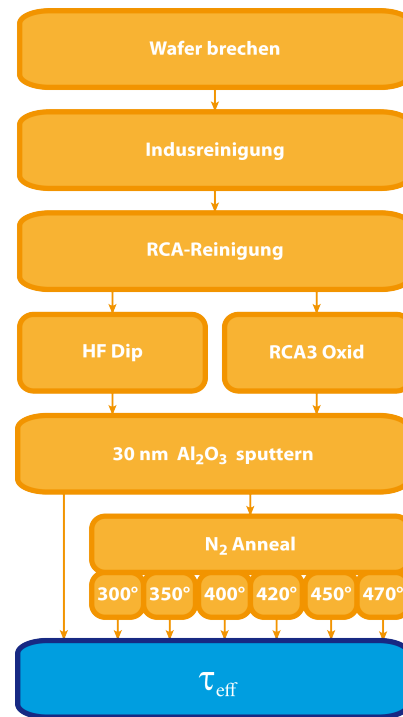


Abbildung 4.5: Prozessdiagramm zur Herstellung (orange) und Charakterisierung (blau) von Proben mit 30 nm Al₂O₃ bei verschiedenen Anneal-Temperaturen

Die Ergebnisse der Messung der effektiven Lebensdauern finden sich in Abbildung 4.6. Es sind zusätzlich die Werte für die maximale effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit eingezeichnet, die man aus der Lebensdauer berechnet.

Es wird deutlich, dass der Anneal erst ab einer Temperatur von 350°C überhaupt einen nennenswerten Effekt auf die Proben hat. Bei 300°C ist die Lebensdauern noch unter 50 μs, bei 350°C bei knapp 200. Das Maximum befindet sich bei einer Anneal-Temperatur von 420°C. Sehr auffällig ist, dass das Maximum bei 400 und 420°C sehr spitz ist. Schon bei 450°C beträgt die effektive Lebensdauer nur noch 75% des Maximalwerts. Der Bereich, in dem sinnvolles

4 Auswertung und Diskussion

Der Anneal-Effekt tritt am Anfang recht schnell ein, nach 15 Minuten ergibt sich ein τ_{eff} -Wert von ungefähr $140 \mu\text{s}$. Nach 30 Minuten ist $\tau_{\text{eff}} \approx 439 \mu\text{s}$. Die Lebensdauer steigt dann weiter an und hat bei einer Dauer von 60 Minuten ihren Maximalwert. Hier beträgt die maximale effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit erstmals unter 25 cm/s (also $\tau_{\text{eff}} > 500 \mu\text{s}$). Bei immer längerer Dauer sinkt die Lebensdauer wieder, die Passivierqualität nimmt ab. Nach 120 Minuten Tempern beträgt die Lebensdauer τ_{eff} immerhin noch 64%, nach 240 Minuten noch 57% des Maximalwertes bei 60 Minuten.

Das ALD-Aluminiumoxid verhält sich hier etwas anders (vgl. [16] und [19]). Der Maximalwert wird hier schon nach 30 Minuten erreicht, nicht erst nach 60. Der Grund für den raschen Anstieg ist dabei jedoch der gleiche, es sind die fixen negativen Ladungen. Sie bilden sich auch schon nach kurzer Zeit und verschwinden auch nicht durch sehr lange Temperurschritte. Die größere Abhängigkeit der Temperaturbelastung betrifft die Störstellen an der Oberfläche. Sie werden zu Beginn durch den diffundierenden

Wasserstoff abgesättigt. Bei länger andauernder Wärmebelastung entstehen jedoch wieder neue Störstellen, die irgendwann nicht mehr abgesättigt werden können. So kommt es wieder zur Verschlechterung der Passivierqualität.

In [19] wurde festgestellt, dass die thermische Stabilität der Beschichtung vor allem mit der SiO_x -Grenzschicht zusammenhängt. Bei Feuerprozessen zeigte sich das native SiO_x stabiler als das chemisch aufgebracht SiO_x aus der RCA3-Reinigung (RCA3-Oxid). Es empfiehlt sich deswegen bei den temperaturabhängigen Untersuchungen diese zwei Grenzschichten zu vergleichen. Dazu wird nach der RCA-Reinigung, wie schon in Abbildung 4.5 zu sehen, entweder ein RCA3-Oxid auf den Wafer aufgebracht oder ein HF-Dip direkt vor der Abscheidung vorgenommen. Die gleichen Prozessschritte wie in 4.5 und 4.7 führen dann zu den Daten, die sich in den Graphen in Abbildung 4.9 finden.

Die Abhängigkeit von der Anneal-Temperatur ist qualitativ identisch bei

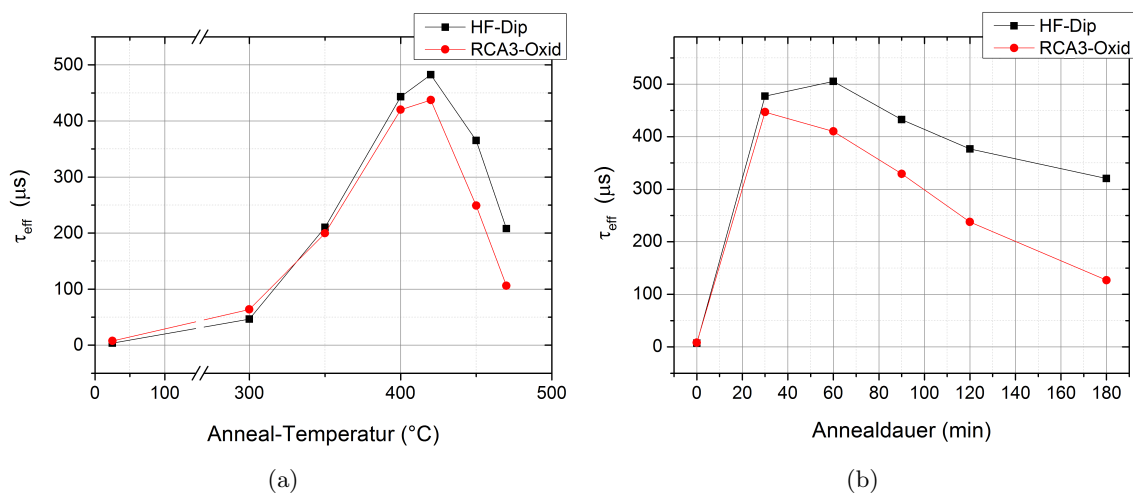


Abbildung 4.9: Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger von $30 \text{ nm Al}_2\text{O}_3$ -Proben in Abhängigkeit der Anneal-Temperatur (a) und der Annealdauer (b). Es wird unterschieden, ob ein HF-Dip gemacht wurde oder RCA3-Oxid chemisch aufgewachsen ist.

RCA3-Oxid und nativem SiO_x . Bis zu einer Temperatur von $400^\circ C$ sind die Kurven nahezu deckungsgleich. Bei $420^\circ C$ fällt die effektive Lebensdauer τ_{eff} der RCA3-Oxid Probe minimal ab, sie beträgt jedoch immer noch 90% des Wertes der HF-Dip Probe. Für noch höhere Temperaturen nimmt die effektive Lebensdauer beider Proben drastisch ab. Bei $450^\circ C$ ist der τ_{eff} -Wert der RCA3-Oxid Probe nur noch 68% der HF-Dip Probe, bei $470^\circ C$ sogar nur noch ungefähr 51%.

Dass das RCA3-Oxid thermisch etwas instabiler ist wird bei der Abhängigkeit von der Annealdauer noch deutlicher. Nach 30-minütigem Anneal hat die RCA3-Oxid Probe ihren maximalen Wert erreicht, der ungefähr dem Wert der HF-Dip Probe entspricht. Die HF-Dip Probe steigt jedoch bei weiterem Tempern noch an und erreicht den Maximalwert nach 60 Minuten. Die Differenz zwischen den beiden Werten nimmt von Messung zu Messung sogar noch zu.

4.1.3 Variation der Sputtertemperatur

Anstatt die Temperatur und Dauer des Annealvorgangs zu verändern, kann man auch direkt während der Abscheidung in der Sputter-Anlage den Probenstisch beheizen. In diesem Prozess, der in Abbildung 4.10 dargestellt ist, soll geprüft werden, ob die Al_2O_3 -Beschichtung durch eine Abscheidung bei höheren Temperaturen besser passiviert. Die gewählten Temperaturen sind $20^\circ C$ (ohne Heizung), $200^\circ C$ und $420^\circ C$. Die Temperatur von $420^\circ C$ ist vor allem hinsichtlich der Frage interessant, ob die Aktivierung der Schicht schon während des Abscheidens stattfindet. Dann wäre der N_2 -Anneal nicht mehr notwendig.

Da der Prozess erneut temperaturabhängig ist, wird wieder zwischen einem chemisch aufgewachsenen RCA3-Oxid und einem HF-Dip vor der Abscheidung variiert.

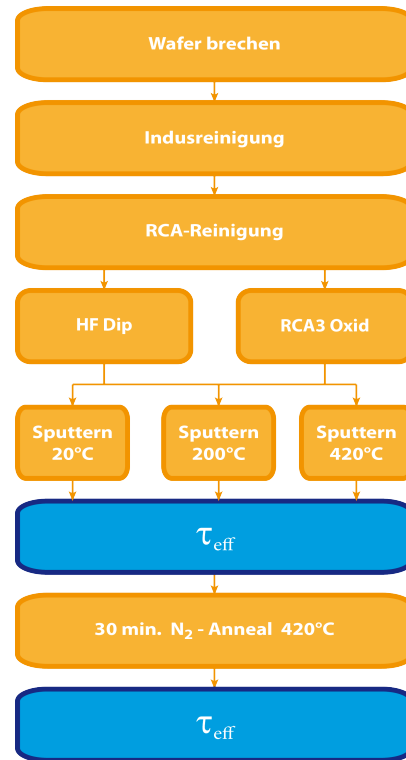


Abbildung 4.10: Prozessdiagramm zur Herstellung (orange) und Charakterisierung (blau) von Proben bei verschiedenen Sputter-Temperaturen.

Die Ergebnisse dieses Prozesses finden sich in den Graphen in Abbildung 4.11 und 4.12.

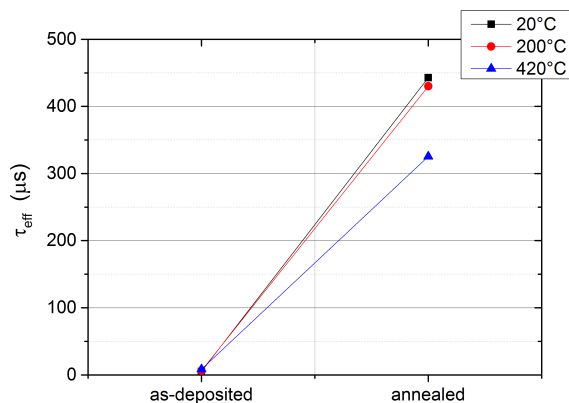


Abbildung 4.11: Effektive Lebensdauer τ_{eff} der Minoritätsladungsträger direkt nach der Abscheidung (as-deposited) und nach dem N_2 -Anneal in Abhängigkeit der Sputter-Temperatur. Es wurde vor der Abscheidung ein HF-Dip durchgeführt.

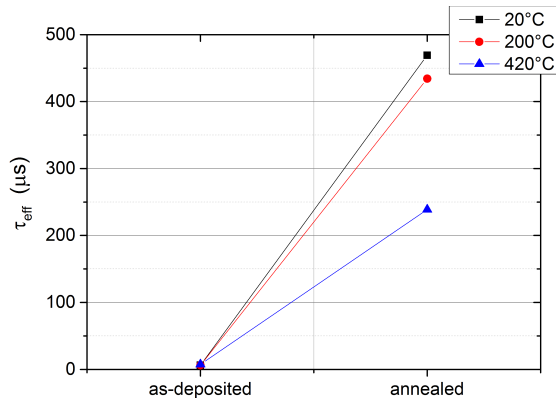


Abbildung 4.12: Effektive Lebensdauer τ_{eff} der Minoritätsladungsträger direkt nach der Abscheidung (as-deposited) und nach dem N_2 -Anneal in Abhängigkeit der Sputter-Temperatur. Es wurde ein RCA3-Oxid aufgebracht.

Bei den HF-Dip Proben (Abbildung 4.11) sind die gemessenen effektiven Lebensdauern bei 20°C und 200°C nahezu identisch, die bei 200°C abgeschiedenen Proben haben nach dem N_2 -Anneal einen τ_{eff} -Wert, der nur um etwa $10 \mu\text{s}$, etwa 3%, von dem Wert der bei Raumtemperatur gesputterten Probe abweicht. Wenn bei der höheren Temperatur, 420°C , gesputtert wurde ist die effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger nach dem N_2 -Anneal jedoch geringer. Sie beträgt nur etwa 73,5% des Raumtemperatur-Wertes, liegt knapp über $300 \mu\text{s}$.

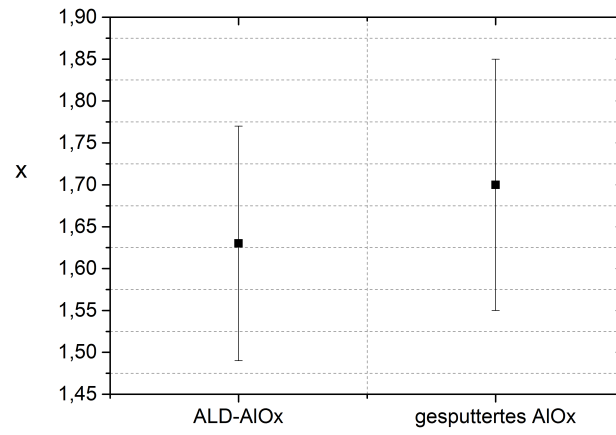
Besitzen die Proben nun eine RCA3-Oxid Grenzschrift (Abbildung 4.12) ergeben sich ähnliche Ergebnisse. *As-deposited* hat keine der Proben, egal bei welcher Temperatur gesputtert wurde, einen passivierende Wirkung. Nach dem N_2 -Anneal liegt die Differenz der effektiven Lebensdauern der 20°C -Probe und der 200°C -Probe bei etwa $35 \mu\text{s}$, was eine Abweichung von ca. 8,5% bedeutet. Für 420°C Sputtertemperatur ist $\tau_{\text{eff}} = 238,82 \mu\text{s}$. Dieser Wert ist nur 51% des Raumtemperatur-Wertes und liegt beinahe $100 \mu\text{s}$ unter dem τ_{eff} -Wert der 420°C -Probe mit HF-Dip.

Das Sputtern bei höheren Temperaturen hat also keinen positiven Einfluss auf die Qualität der Passivierung. Bei 200°C hat sich keinerlei Unterschied zum Sputtern bei Raumtemperatur bemerkbar gemacht. Bei noch höheren Temperaturen, zum Beispiel 420°C , scheint die aufgebrauchte Schicht entweder Schaden genommen zu haben oder sie hat eine grundsätzlich etwas andere Beschaffenheit. Die effektiven Lebensdauern sinken erheblich. Es ist zu erkennen, dass sich vor allem bei der RCA3-Oxid Probe die höhere Temperatur negativ bemerkbar macht. Das spricht für die in Abschnitt 4.1.2 erwähnte Schwäche des RCA3-Oxids bezüglich thermischer Belastung, die schon in [19] beobachtet wurde. Ein Annealvorgang während des Abscheidens bei höherer Temperatur, wie eigentlich vermutet, kann jedoch nicht beobachtet werden. Alle Proben besitzen *as-deposited* keine passivierenden Eigenschaften. Der N_2 -Anneal ist für die Oberflächenpassivierung immer noch unerlässlich.

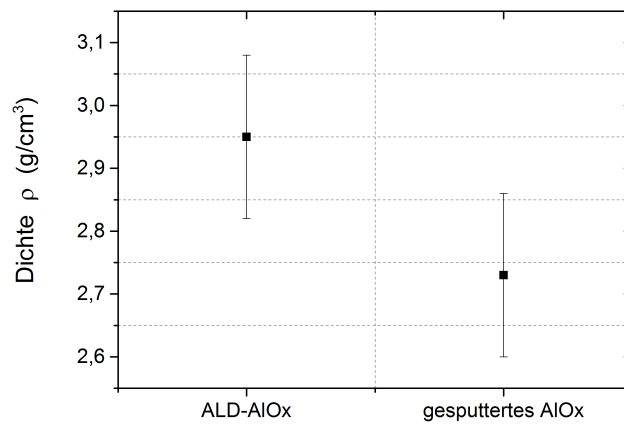
4.1.4 Stöchiometrie

Zuletzt soll die Stöchiometrie der gesputterten Aluminiumoxid bestimmt werden. Dazu wird auf eine $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Probe eine 100 nm dicke Aluminiumoxid-Schicht abgeschieden. Diese wird extern auf ihre Stöchiometrie und Dichte untersucht. Die Ergebnisse einer Probe mit gesputtertem Aluminiumoxid (Sputterleistung 250 W , 80 sccm Ar , 3 sccm O_2) und einer Probe mit ALD-Aluminiumoxid finden sich in Abbildung 4.13.

Die Ergebnisse sind sich relativ ähnlich, bis auf die Tatsache, dass die Dichte des gesputterten Aluminiumoxid etwas geringer ist. Die Stöchiometriedaten befinden sich hingegen jeweils im Fehlerbereich des anderen. Das spricht dafür, dass gesputtertes Aluminiumoxid und ALD-Aluminiumoxid prinzipiell sehr ähnlich sind, obwohl mit gesputtertem Aluminiumoxid nicht die gleichen Lebensdauern erreicht werden konnten.



(a)



(b)

Abbildung 4.13: Stöchiometrie (a) und Dichte (b) der AlO_x -Schichten, die durch Sputtern oder ALD abgeschieden wurden.

4 Auswertung und Diskussion

5 Zusammenfassung

Es war das Ziel dieser Arbeit die Oberflächenpassivierung von kristallinem p-Typ Silizium mit gesputterten Aluminiumoxid-Beschichtungen zu untersuchen. Dazu wurde im wesentlichen die Photoleitfähigkeit mit Hilfe der QSSPC gemessen und damit die effektive Lebensdauer τ_{eff} der Minoritätsladungsträger bestimmt. Zusätzlich wurde auf das Verfahren der Photolumineszenz zurückgegriffen, um die Homogenität der Passivierung zu untersuchen.

Zuerst wurde der Einfluss der verschiedenen Sputterparameter auf die abgeschiedenen Aluminiumoxid-Schichten untersucht. Es zeigte sich, dass vor allem die richtige Kombination aus Sputterleistung und Sauerstoff-Fluss für die Entstehung einer dielektrischen Schicht verantwortlich ist. Bei zu hohem O_2 -Fluss oder zu niedriger Leistung ist der Sauerstoff-Anteil in der Probe zu hoch, während im umgekehrten Fall eine metallische Aluminium-Schicht entsteht, die kaum Sauerstoff enthält.

Die optimalen Einstellungen schienen bei einer Leistung von 250 W und einem O_2 -Fluss von 3 sccm zu liegen, da sich hier schon nach kurzer Zeit effektive Lebensdauern von $\tau_{\text{eff}} > 300 \mu\text{s}$ ergaben. Zu beobachten war jedoch auch, dass bei geringerer Leistung die Homogenität der Passivierung abnahm.

Ein Sputtervorgang bei erhöhten Temperaturen, der durch Beheizen des Probenstückes ermöglicht wird, erwies sich nicht als sinnvoll. Bei Temperaturen bis zu 200°C war kein signifikanter Unterschied zu erkennen und bei höheren Temperaturen, zum Beispiel 420°C , ergaben sich sogar schlechtere Lebensdauern.

Der obligatorische N_2 -Anneal, der zur Ak-

tivierung der Passivierung dient war Ziel der nächsten Untersuchungen. Ersetzte man ihn durch einen Anneal in einer Wasserstoffatmosphäre in der ein Plasma gezündet wird, sollte atomarer Wasserstoff in die Schicht diffundieren und offene Zustände an der Oberfläche absättigen. Die Ergebnisse deuteten darauf hin, dass die Schichten zu dick waren und der Wasserstoff nicht bis zur $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$ Grenzfläche gelangen konnte. Bei dünneren Schichten ergab sich allerdings das Problem, dass während des Annealvorgangs auch Verschmutzungen in die Probe diffundierten und die Lebensdauer so beeinträchtigten.

Durch Variation der Annealdauer konnte gezeigt werden, dass der positive Effekt dieses Temperaturschritts nur für Dauern bis zu 60 Minuten gewährleistet ist. Bei einem längeren Anneal ergaben sich Einbußen in der Lebensdauer, die wohl vor allem darauf zurückzuführen sind, dass sich durch die anhaltende Wärmebelastung neue Störstellen und offene Zustände an der Oberfläche bilden. Diese bieten für die Minoritätsladungsträger im Silizium neue Möglichkeiten zur Rekombination.

Durch Veränderung der Anneal-Temperatur konnte bestätigt werden, dass die 420°C , die normalerweise üblich sind, die besten Ergebnisse erzielen. Temperaturen unter 350°C reichen nicht aus, um Wasserstoff diffundieren zu lassen und Kristalldefekte auszuheilen. Höhere Temperaturen als 420°C sorgen hingegen dafür, dass die Schicht Schaden nimmt.

Bei der Untersuchung der Einflüsse der Temperatur wurde zusätzlich zu den normalen Proben, die vor der Abscheidung einen HF-Dip gesehen hatten, Proben her-

gestellt, die ein chemisch aufgewachsenes SiO_x , das sogenannte RCA3-Oxid besaßen. Dieses RCA3-Oxid erwies sich schon in [19] als thermisch nicht so stabil wie ein nativ aufgewachsenes SiO_x . In dieser Arbeit konnte das auch im Falle von gesputtertem Aluminiumoxid bestätigt werden.

Eine Analyse der Stöchiometrie des gesputterten Aluminiumoxids ergab ein Verhältnis Al:O von ungefähr 1:1,7. Bei einer Aluminiumoxid-Schicht, die durch die angegebene Referenz-Methode (PA-ALD) hergestellt wurde ist das Verhältnis 1:1,63.

Die Unterschiede die sich in der Lebensdauer von Proben mit gesputtertem Aluminiumoxid und ALD-Aluminiumoxid ergeben liegen nach den Ergebnissen dieser Arbeit nicht in der Zusammensetzung des Oxids. Am wahrscheinlichsten sind Einflüsse durch einen höheren Wasserstoff-Anteil im ALD-Aluminiumoxid. Ein weiterer Punkt ist die Grenzschicht zwischen Aluminiumoxid und Silizium, das SiO_x , welches sich im Verlauf des Sputterprozesses vielleicht nicht genau so gut bildet wie bei der PA-ALD.

Es ist also noch weitere Forschungsarbeit nötig um zu durchleuchten wo die Unterschiede explizit liegen. Jedoch konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass gesputtertes Aluminiumoxid passiviert und Potential hat. Außerdem wurde deutlich welchen Einfluss der Sauerstoff-Fluss und die Leistung auf den Sputtervorgang und die entstehende Aluminiumoxid-Schicht haben.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Wikipedia: *Atomausstieg*, <http://de.wikipedia.org/wiki/Atomausstieg>, Stand 25.06.2013
- [2] Wikimedia/Cepheiden, [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/ee/Energy_band_model_\(DE\).svg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/ee/Energy_band_model_(DE).svg), Stand 22.07.2013
- [3] Wikimedia/Cepheiden, http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f7/Bandstruktur_-_direkter_Bandübergang.svg, Stand 22.07.2013
- [4] Wikimedia/Cepheiden, http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/25/Bandstruktur_-_indirekter_Bandübergang.svg, Stand 22.07.2013
- [5] Wikimedia/Cepheiden, [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1a/Rekombinationsarten_\(Übersicht\).svg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1a/Rekombinationsarten_(Übersicht).svg), Stand 11.08.2013
- [6] Wikimedia/Cepheiden, http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cc/Schema_einer_Sputterkammer.svg, Stand: 19.07.2013
- [7] BSW-Solar e.V.: *Pressemitteilung vom 19.6.2013*, <http://www.solarwirtschaft.de/start/pressemeldungen>, Stand 25.06.2013
- [8] <http://debianna.st-anna-schule.de/~ernesti/physik/elektronik/halbleiter/bilder/dotierung.gif>, Stand 12.08.2013
- [9] AJA International Inc.: ATC Orion Series Sputtering Systems, http://www.ajaint.com/systems_orion.htm, Stand 19.08.2013
- [10] Plourde Research Lab: Equipment & Facilities, <http://www.phy.syr.edu/~bplourde/bltp-equip.htm>, Syracuse University, Stand 19.08.2013
- [11] Bundesnetzagentur, *Allgemeinzuteilung von Frequenzen in den Frequenzteilbereichen gemäß Frequenzbe- reichszuweisungsplanverordnung (FreqBZPV)*, Vfg 76 / 2003
- [12] A.G. Aberle, *Crystalline Silicon Solar Cells - Advanced Surface Passivation and Analysis*, Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales, Sidney (1999)
- [13] M.A. Green, *Silicon Solar Cells - Advanced Principle and Practice*, Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, Sidney (1995)
- [14] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik - Physik und Technologie der Solarzelle*, B. G. Teubner Stuttgart (1997)

- [15] P. Würfel, *Physics of Solar Cells - From Principles to New Concepts*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim (2005)
- [16] Y. Schiele, *Charakterisierung von Al_2O_3 -Schichten zur Oberflächenpassivierung für kristalline Si-Solarzellen*, Diplomarbeit, Universität Konstanz (2011)
- [17] M. Hofmann, *Rear Surface Conditioning and Passivation for Locally Contacted Crystalline Silicon Solar Cells*, Dissertation, Universität Konstanz (2008)
- [18] J. Ebser, *Untersuchung von dielektrischer Rückseitenpassivierung für EFG-Solarzellen*, Diplomarbeit, Universität Konstanz (2010)
- [19] C. Brugger, *Passivierung von kristallinem p-Typ Silizium mit Aluminiumoxid/Siliziumnitrid-Schichtstapeln*, Masterarbeit, Universität Konstanz (2012)
- [20] M. Spiegel, *Microwave Induced Remote Hydrogen Plasma (MIRHP) Passivation of Multicrystalline Silicon Solar Cells*, Dissertation, Universität Konstanz (1998)
- [21] D. Skorka, *Entwicklung und Charakterisierung von gesputterten Zinkoxidschichten für die Kontaktierung von großflächigen Silizium-Heterosolarzellen*, Diplomarbeit, Universität Konstanz (2013)
- [22] W. Shockley, W.T. Read, *Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons*, Phys. Rev. 87, p. 835 (1952)
- [23] R.N. Hall, *Electron-Hole Recombination in Germanium*, Phys. Rev. 87, p. 387 (1952)
- [24] J. Schmidt, B. Veith, F. Werner, D. Zielke, R. Brendel, *Silicon Surface Passivation by Ultrathin Al_2O_3 Films and Al_2O_3/SiN_x Stacks*, Proc. 35th IEEE PVSC (2010)
- [25] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony, *High- κ Gate Dielectrics: Current Status and Materials Properties Considerations*, Journal of Appl. Phys. 89, 5243 (2001)
- [26] B. Hoex, S.B.S. Heil, E. Langereis, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, *Ultralow Surface Recombination of c-Si Substrates Passivated by Plasma-Assisted Atomic Layer Deposited Al_2O_3* , Appl. Phys. Lett. 89, 042112 (2006)
- [27] B. Hoex, J.J.H. Gielis, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, *On the c-Si Surface Passivation Mechanism by the Negative-Charge-Dielectric Al_2O_3* , J. of Appl. Phys. 104, 113703 (2008)
- [28] G. Lucovsky, J.C. Phillips, M.F. Thorpe, *Minimization of Mechanical and Chemical Strain at Dielectric-Semiconductor and Internal Dielectric Interfaces in Stacked Gate Dielectrics for Advanced CMOS Devices*, AIP Conf. Proc. 550, 154 (2001)
- [29] J.J.H. Gielis, B. Hoex, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, *Negative Charge and Charging Dynamics in Al_2O_3 Films on Si Characterized by Secondharmonic Generation*, J. of Appl. Phys. 104, 073701 (2008)
- [30] B. Chapman, *Glow Discharge Process*, John Wiley & Sons, New York (1980)

- [31] K.B. Üçer, *Sputtering (cont.) and Other Plasma Processes*, Lecture NAN 242, Wake Forest University (2010)
- [32] G. Dingemans, W. Beyer, M.C.M van de Sanden, W.M.M. Kessels, *Hydrogen Induced Passivation of Si Interfaces by Al₂O₃ Films and SiN_x/Al₂O₃ Stacks*, Appl. Phys. Lett. 97, 152106 (2010)
- [33] S. Wilking, *Theorie QSSPC*,
http://sun.physik.uni-konstanz.de/mediawiki/index.php/Theorie_QSSPC,
Stand 17.08.2013
- [34] D. Kiliani, *Lumineszenzmessplatz*, <http://sun.physik.uni-konstanz.de/mediawiki/index.php/Lumineszenzmessplatz>,
Stand 25.08.2013
- [35] D. Kiliani, G. Micard, B. Raabe, G. Hahn, *Time Resolved Photoluminescence Imaging for Carrier Lifetime Mapping of Silicon Wafers*, Proc. 25th EU PVSEC/5th WCPEC, 1363, Valencia (2010)
- [36] W. Kern, D. Puotinen, *Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology*, RCA Review 187 (1970)
- [37] T.-tsung A. Li, *Surface Passivation of Crystalline Silicon by Sputtered Aluminium Oxide*, Doctorate, Australian National University (2010)
- [38] T.-tsung A. Li, A. Cuevas, *Effective Surface Passivation of Crystalline Silicon by rf Sputtered Aluminum Oxide*, Phys. Status Solidi RRL 3, No. 5, pp. 160-162 (2009)
- [39] T.-tsung A. Li, A. Cuevas, *Role of Hydrogen in the Surface Passivation of Crystalline Silicon by Sputtered Aluminum Oxide*, Prog. Photovolt. 19, pp. 320-325 (2011)
- [40] T.-tsung A. Li, S. Ruffell, M. Tucci, Y. Mansoulié, C. Samundsett, S. De Iullis, L. Serenelli, A. Cuevas, *Influence of Oxygen on the Sputtering of Aluminum Oxide for the Surface Passivation of Crystalline Silicon*, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 95, Issue 1, pp. 69-72 (2011)
- [41] J. Benick, A. Richter, T.-tsung A. Li, N.E. Grant, K.R. McIntosh, Y. Ren, K.J. Weber, H. Hermle, S.W. Glunz, *Effect of a Post-Deposition Anneal on AL₂O₃/Si Interface Properties*, Proc. 35th IEEE PVSC, Honolulu (2010)
- [42] T. Lüder, persönliche Mitteilungen (2013)