

Synthetisierung und Charakterisierung von Si/SiO₂-Nanostrukturen als Hetero-Emitter für siliziumbasierte Solarzellen

vorgelegt von
Diplom-Physiker

Maurizio José Roczen López
aus Havanna, Kuba

von der Fakultät IV - Elektrotechnik und Informatik
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Christian Boit
Gutachter:	Prof. Dr. Bernd Rech
Gutachter:	Prof. Dr. Martin Kittler
Gutachter:	Prof. Dr. Barbara Wagner

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30.01.2013

Berlin, 2013
D 83

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthetisierung und Charakterisierung nanostrukturierter Schichtsysteme mit dem Ziel, einen Si/SiO₂-Nanodot-Hetero-Emitter (Si/SiO₂-ND-HE) zu konstruieren, der als funktionale Schicht in einer siliziumbasierten Solarzelle integriert werden kann. Der Si/SiO₂-ND-HE besteht aus kristallinen Si (c-Si) -Nanodots, die von einer SiO₂-Matrix umgeben sind.

Gegenüber einem konventionellen Emitter aus amorphen Si (a-Si) oder c-Si ermöglicht der Si/SiO₂-ND-HE höhere Bandooffsets sowie eine verringerte parasitäre Lichtabsorption. Insbesondere besitzt der Si/SiO₂-ND-HE das Potential, Quanteneffekte zur Effizienzsteigerung nutzbar zu machen. Voraussetzung für den Einsatz des Si/SiO₂-ND-HE in einer Si-Solarzelle ist die Gewährleistung der Passivierung des angrenzenden c-Si-Absorbers und der Induktion einer Bandverbiegung durch dotierte Si-Nanodots. Zusätzlich dazu muss ein Stromtransport durch den Emitter ermöglicht werden. Diese Bedingungen erfordern eine präzise Kontrolle über das Wachstum der Si-Nanodots und der SiO₂-Matrix.

Zu diesem Zweck werden in dieser Arbeit zwei verschiedene Methoden zur Herstellung des Si/SiO₂-ND-HE untersucht: (i) die Entnetzung dünner a-Si-Schichten in Kombination mit einer plasmaunterstützten Oxidation (Plasmaoxidation) und (ii) die Entmischung von nicht-stöchiometrischen SiO_x-Schichten. Die Arbeit beinhaltet umfangreiche systematische Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften der Si-Nanodots und der SiO₂-Matrix. Dies ermöglicht fundierte Aussagen über deren strukturelle Eigenschaften zu treffen, sowie die Passivierungsmechanismen und den Ladungsträgertransport zu analysieren.

In der vorliegenden Arbeit wird die Entnetzung erstmalig auf oxidierte c-Si-Wafern mit einem ultradünnen Oxid (≤ 2 nm) durchgeführt. In Kombination mit der Plasmaoxidation wird ein neues Konzept für die Herstellung eines Si/SiO₂-ND-HE entwickelt, das eine genaue Kontrolle des Nanodot-Wachstums und der Bildung der SiO₂-Matrix ermöglicht. Mit dieser Methode ist es möglich, c-Si-Nanodots mit hoher Dichte und Inter-Dot-Abständen ≤ 2 nm bei 600 °C herzustellen. Dies führt zu einer Erhöhung des Ladungsträgertransports durch den Emitter und ermöglicht eine temperatur- und prozessstabile Passivierung. Im direkten Vergleich zur etablierten Entmischungsmethode stellt die Entnetzungsmethode bezüglich der Kontrolle über die Dichte und Größe der Si-Nanodots, der Qualität der Passivierung und dem Stromtransport einen deutlichen Fortschritt dar.

Für die Entmischungsmethode wird in dieser Arbeit erstmals gezeigt, dass durch n- und p-dotierte SiO_x-Schichten mit $O/Si \leq 0,4$ in einem c-Si-Wafer eine Bandverbiegung von über 700 meV induziert. Diese bleibt auch nach dem Entmischungsprozess vorhanden. Die n-dotierten SiO_x-Schichten werden erstmalig in dieser Arbeit als Heteroemitter in einer polykristallinen Si-Dünnschichtzelle implementiert. Es wird gezeigt, dass bereits in einfachen, nicht-optimierten Teststrukturen Leerlaufspannung von 400 mV möglich sind. Die SiO_x-Schichten schützen zudem eine darunter liegende ZnO:Al Schicht vor einer thermischen Degradation.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse liefern wesentliche Beiträge zum modernen Forschungsfeld der Si-Nanophotovoltaik und eröffnen neue Methoden in der Herstellung eines nanostrukturierten Si/SiO₂-Hetero-Emitters.

Abstract

In the present study the fabrication and characterization of nanostructured multi-layer systems are investigated in order to construct a Si/SiO₂-nanodot-hetero-emitter (Si/SiO₂-ND-HE) which can be integrated as a functional layer in silicon-based solar cells. The Si/SiO₂-ND-HE consists of crystalline Si (c-Si) nanodots surrounded by a SiO₂-matrix.

Compared with conventional emitters consisting of amorphous Si (a-Si) or c-Si, the Si/SiO₂-ND-HE offers higher band offsets and lower parasitic light absorption. In addition the Si/SiO₂-ND-HE holds the potential to improve conversion efficiency by exploiting quantum effects. A prerequisite for the integration of a Si/SiO₂-ND-HE in a Si solar cell device is to ensure the passivation of the adjacent c-Si absorber and the induction of a band bending by doped Si nanodots. In addition, the charge carrier transport through the emitter has to be provided. In order to fulfill these conditions a precise control over the growth process of the Si-nanodots and the SiO₂-matrix is required.

This study examines two different methods to produce a Si/SiO₂-ND-HE: (i) the dewetting of thin a-Si layers in combination with a plasma-assisted oxidation (plasma oxidation) and (ii) the decomposition of non-stoichiometric SiO_x layers. This work contains systematic studies of the physical properties of Si nanodots and the surrounding SiO₂ matrix and provide founded analysis on their structural properties as well as the passivation mechanisms and the charge carrier transport.

In the present study the dewetting is performed for the first time onto oxidized c-Si wafers with an ultra-thin oxide (≤ 2 nm). In combination with the plasma oxidation process a new concept for producing a Si/SiO₂-ND-HE is developed which allows a precise control of the Si nanodot growth and the formation of the SiO₂ matrix. By this new method a high density of c-Si nanodots with short inter-dot distances (≤ 2 nm) at a process temperature of 600 °C can be obtained. This leads to an increment of the charge carrier transport through the Si/SiO₂-ND-HE and allows the fabrication of temperature- and process-stable passivation layers. In comparison to the more established decomposition method, the dewetting technique is superior in terms of controlling the density and size of Si nanodots, the quality of the substrate passivation and the current transport through the emitter itself.

For the decomposition technique, a band bending of more than 700 meV induced by n- and p-doped SiO_x-films with O/Si ≤ 0.4 onto c-Si wafers is presented. This high band bending remains the same even after the decomposition of the films. The n-doped SiO_x films are integrated for the first time as Si/SiO₂-ND-HE in a polycrystalline Si thin film solar cell. For an unoptimized test structure an open-circuit voltage above 400 mV is presented. In addition, the SiO_x-films protect an underlying ZnO:Al layer from thermal degradation.

The results obtained in this work make significant contributions to the modern research field of Si nano-photovoltaics and show new ways for the fabrication of a nanostructured Si/SiO₂-hetero-emitter.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Wachstum von Si-Nanodots	7
2.1.1	Entnetzung amorpher Si-Schichten	7
2.1.2	Struktur und Entmischung von SiO_x	9
2.1.3	Quanteneffekte in Si-Nanodots	12
2.2	Si/SiO ₂ -Grenzfläche	15
2.2.1	Rekombinationsmechanismen und Passivierung	15
2.2.2	Struktur und Defektmodell der Si/SiO ₂ -Grenzfläche	21
2.3	Elektrische Eigenschaften	23
2.3.1	Ladungsträgertransport durch quantenmechanisches Tunneln	23
2.3.2	Entstehung einer Bandverbiegung	25
3	Experimentelle Methoden	27
3.1	Methoden der Probenpräparation	27
3.1.1	Verwendete Substrate und Vorbehandlungen	27
3.1.2	Depositionstechniken und Anlagen	31
3.1.2.1	UHV-Anlage für Plasmaoxidation und a-Si-Schichten	31
3.1.2.2	Prinzip der Plasmaoxidation	33
3.1.2.3	Depositionsanlagen für a-SiO _x -Schichten	34
3.1.3	Nachbehandlungen	36
3.2	Charakterisierungsmethoden	38
3.2.1	Strukturelle und optische Charakterisierungen	39
3.2.1.1	Elektronenmikroskopie	39
3.2.1.2	Schwingungsspektroskopie	42
3.2.1.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	45
3.2.1.4	Rasterkraftmikroskopie	48
3.2.1.5	Optische Spektroskopie	49
3.2.2	Lebensdauermessungen und Defektspektroskopie	50
3.2.2.1	Photolumineszenz-Spektroskopie	51
3.2.2.2	Photoleitfähigkeitsmessung	52
3.2.2.3	Oberflächenphotospannungsmessung	53
3.2.3	Elektrische Charakterisierungen	57
3.2.3.1	I-U Messung	57
3.2.3.2	Suns V _{OC}	59

4	Wachstum von Silizium-Nanodots durch Entnetzung dünner amorpher Silizium-Schichten	61
4.1	UHV-Präparationen	61
4.2	Plasmaoxidation	65
4.2.1	Struktur des Plasmaoxids	65
4.2.2	Passivierungsqualität des Plasmaoxids	68
4.2.3	Stromtransport durch die Oxidbarriere	70
4.2.4	Variation der Oxidschichtdicke	72
4.3	Entnetzung von a-Si-Schichten	74
4.3.1	Strukturelle Eigenschaften der Si-Nanodots	74
4.3.1.1	Form und Geometrie der Si-Nanodots	74
4.3.1.2	Einfluss der a-Si-Schichtdicke	77
4.3.1.3	Einfluss der Substrattemperatur	85
4.3.1.4	Herstellung von Nanodot-Mehrfachschichten	88
4.3.2	Passivierungsqualität bei Entnetzung	92
4.3.2.1	Passivierung des Substrats	93
4.3.2.2	Passivierung der Si-Nanodots	94
4.3.3	Elektrische Eigenschaften der Nanostrukturen	96
4.3.3.1	Elektrischer Transport durch Si-Nanodotschichten	96
4.3.3.2	Entnetzung von dotierten a-Si-Schichten	98
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	103
5	Wachstum von Silizium-Nanodots durch Entmischung nichtstöchiometrischer amorpher SiO_x-Schichten	105
5.1	Herstellung von a-SiO _x -Schichten	106
5.1.1	Deposition von a-SiO _x -Schichten	106
5.1.2	Bestimmung der Stöchiometrie	108
5.2	Entmischungsdynamik	111
5.2.1	Veränderungen in der chemischen Struktur	112
5.2.2	Veränderungen in der amorphen Struktur	116
5.3	Eigenschaften von SiO _x -Schichten	119
5.3.1	Strukturelle Eigenschaften der Si-Nanodots	119
5.3.2	Passivierungsqualität	124
5.3.2.1	Passivierung des Substrats	124
5.3.2.2	Passivierung der Nanostrukturen	128
5.3.3	Elektrische Eigenschaften	133
5.3.3.1	Elektrische Leitfähigkeit	133
5.3.3.2	Dotierung und Bandverbiegung	136
5.4	Anwendung von SiO _x als Hetero-Emitter in polykristallinen Dünnschichtsolarzellen	140
5.4.1	Solarzellstruktur und Prozessschritte	140
5.4.2	Optische Eigenschaften	142
5.4.3	Elektrische Eigenschaften von SiO _x gedeckten ZnO:Al-Schichten	143
5.4.4	Bestimmung der Leerlaufspannung	145
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	147

6	Gegenüberstellung der Wachstumsmethoden und Perspektiven	149
7	Zusammenfassung und Ausblick	155
	Abbildungsverzeichnis	I
	Tabellenverzeichnis	V
	Abkürzungsverzeichnis	VII
	Literaturverzeichnis	IX
	Publikationsliste	XXIX
	Danksagungen	XXXI

1 Einleitung

Silizium-Photovoltaik

Der weltweit steigende Energiebedarf und die gleichzeitige Limitierung der fossilen Brennstoffen und Kernbrennstoffen stellt die Menschheit vor die Verantwortung, alternative Energiequellen zu finden und diese effizient zu nutzen¹. Eine solche Alternative wird durch die Photovoltaik als regenerative Energiequelle geboten. Dabei stellt Silizium (Si) aufgrund der leichten Verfügbarkeit, der Umweltfreundlichkeit und seiner fast 60-jährigen Forschungsgeschichte das meistgenutzte Material zur Realisierung photovoltaischer Anlagen und Module dar. Gemäß dem Shockley-Queisser-Limit [4] liegt der maximale theoretische Wirkungsgrad für Si-Solarzellen mit einer einzelnen Bandlücke von 1,12 eV bei 29 %.

Generell werden drei Generationen von Solarzellen unterschieden. Zu der ersten Generation zählen unter anderem monokristalline Si-Solarzellen, deren derzeitiger maximaler Labor-Wirkungsgrad 24,7 % beträgt [5, 6]. Die zweite Generation umfasst Dünnschichtsolarzellen wie polykristalline Si-Solarzellen oder Solarzellen aus hydrogenisiertem amorphem Si(a-Si:H), bei denen die Reduzierung der Produktionskosten im Vordergrund steht. Solarzellen der dritten Generation befinden sich derzeit noch in der Entwicklungsphase. Diese sollen zukünftig die hohe Effizienz der ersten Generation und die Kostenreduktion der zweiten Generation miteinander vereinen und dabei das Shockley-Queisser-Limit überschreiten [7, 8]. Für Si-Solarzellen soll dies durch die Ausnutzung von Quanten-Confinement-Effekten (QC) ermöglicht werden, bei der eine größenabhängige Kontrolle der Si-Bandlücke bei Strukturen < 6 nm vorhergesagt wird [9].

Silizium/Siliziumdioxid-Nanodot-Hetero-Emitter

In diesem Zusammenhang ist die Herstellung von Si/SiO₂-Nanostrukturen, bestehend aus Nanopunkten (im Folgenden als Nanodots bezeichnet) aus kristallinem Si (c-Si) mit einem Durchmesser von etwa 2 - 20 nm in einer SiO₂-Matrix verstärkt in das wissenschaftliche Interesse gerückt [10–12]. Eine solche Si/SiO₂-Struktur in Form eines Si/SiO₂-Nanodot-Hetero-Emitters (Si/SiO₂-ND-HE) mit n-dotierten Si-Nanodots auf einem p-dotierten Si-Absorber ist schematisch in Abbildung 1.1 a dargestellt.

¹Der Welt-Energieverbrauch hat sich im Zeitraum zwischen 1973 und 2009 fast verdoppelt und betrug im Jahr 2009 etwa 8353 Mtoe [1]. Etwa 80 % davon werden von Erdgas, Erdöl und Kohle gedeckt. Mit einem völligen Verbrauch der Reserven wird in diesem Jahrhundert gerechnet [2, 3].

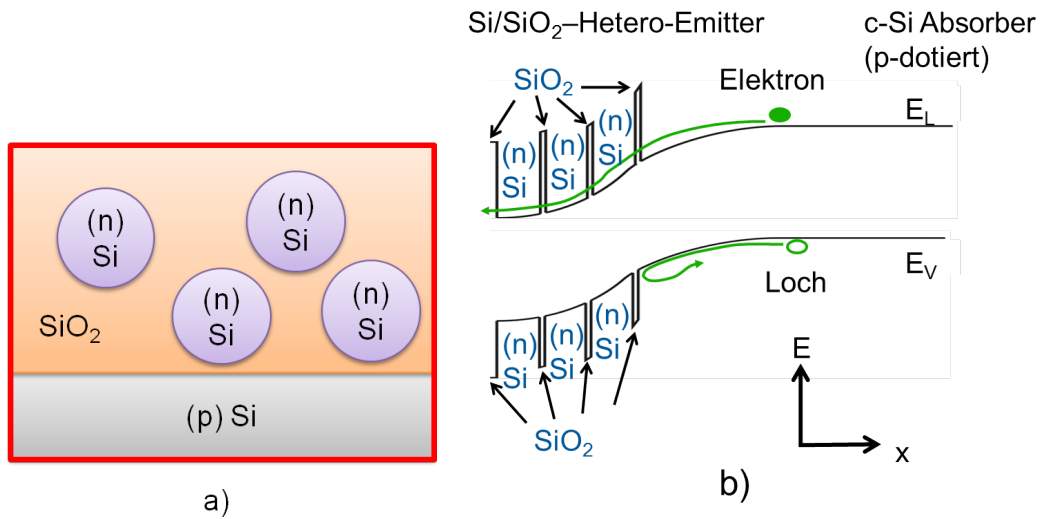


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit untersuchten Si-Nanodot-Hetero-Emitters. Abbildung a zeigt den Si/SiO₂-Nanodot-Hetero-Emitter, bestehend aus n-dotierten Si-Nanodots in einer SiO₂-Matrix, der sich auf einem p-dotierten Si-Absorber befindet. Abbildung b zeigt das dazugehörige Bandschema.

Die SiO₂-Matrix nimmt hierbei eine wichtige Rolle als passivierende Schicht für die Si-Nanodots und das Substrat ein, indem die offenen Si-Bindungen an den zahlreich vorhanden Si-Grenzflächen abgesättigt werden [13]. Dadurch wird die effizienzlimitierende Rekombination photogenerierter Ladungsträger an den Grenzflächen minimiert. Ein weiterer Effekt der SiO₂-Matrix wird durch das in Abb. 1.1 b dargestellte Bandschema der Hetero-Struktur deutlich. Das SiO₂ bildet aufgrund seiner im Vergleich zu c-Si höheren Bandlücke von 8,9 eV eine energetische Barriere zwischen den einzelnen Nanodots und dem Absorber aus. Diese begünstigt die Ladungsträgertrennung und verringert den Leckstrom von photogenerierten Majoritätsladungsträger aus dem Absorber in den Si/SiO₂-ND-HE [14]. Des Weiteren ermöglicht diese Struktur aufgrund des geringen Absorptionsvolumen der Si-Nanodots und der hohen Bandlücke der SiO₂-Matrix eine hohe Transparenz im Spektralbereich von 400 - 1000 nm², was zu einer geringen parasitären Absorption des Emitters führt.

Durch die Wirkung dieser Mechanismen sind hohe Leerlaufspannungen auch ohne die explizite Nutzung von QC-Effekten zu erwarten [16]. Unter Ausnutzung von QC-Effekten könnte der Si/SiO₂-ND-HE zusätzlich als energieselektiver Kontakt energiereiche Ladungsträger aus dem Absorber ohne Thermalisationsverluste zu den Kontakten leiten [17]. In der Theorie führt ein solches Konzept zu einem Wirkungsgrad von über 50 % [7, 18].

²In diesem Spektralbereich liegt sich der Hauptteil der terrestrischen Sonnenstrahlung bei AM 1,5 [15].

Die Implementierung eines dotierten Si/SiO₂-ND-HE in bestehende Solarzellkonzepte der ersten und zweiten Generation ist mit technologischen sowie physikalischen Herausforderungen verbunden. Dabei handelt es sich im Einzelnen um die folgenden Aspekte:

I. Dotierung der Si-Nanodots

Die Dotierung der Si-Nanodots hat den Zweck, eine Bandverbiegung im Si-Absorber zu induzieren, die zu einer Trennung der photogenerierten Ladungsträger führt. Gleichzeitig wird die elektrische Leitfähigkeit der Si-Nanodots erhöht. Dabei ist es essentiell, dass sich die Dotieratome nach der Nanodot-Formation innerhalb des Nanodots befinden und elektrisch aktiv sind. Aufgrund von theoretisch vorhergesagten Selbstreinigungsprozessen beim Nanodot-Wachstum, stellt dieser Punkt besonders für Nanodots mit Durchmesser < 5 nm eine große Herausforderung dar [19].

II. Passivierung des Absorbers

Der Si/SiO₂-ND-HE muss eine geeignete passivierende Schicht für den Si-Absorber darstellen. Im Idealfall wird die Ladungsträgerlebensdauer im Absorber einzig von den Rekombinationsmechanismen des Volumens limitiert. Wie bereits erläutert, kommt der SiO₂-Matrix die Aufgabe der Passivierung zuteil, woraus sich hohe Anforderungen bezüglich deren Qualität ergeben. Die Matrix muss eine auf dem Substrat homogene und geschlossene Passivierungsschicht bilden und darf keine, durch Verunreinigungen bedingte, rekombinationsaktive Zustände in der SiO₂-Bandlücke besitzen.

III. Ladungsträgertransport durch den Emitter

Die photogenerierten Minoritätsladungsträger aus dem Absorber müssen durch den Si/SiO₂-ND-HE zu einem Metallkontakt gelangen. Aufgrund der isolierenden Matrix stellen dabei Tunnelmechanismen den dominanten Stromtransport dar. Bei nicht zu hohen Feldspannungen und einer geringen Defektdichte der Matrix erfolgt der Stromtransport durch ein direktes Tunneln durch die Oxidbarriere. Voraussetzung dafür ist, dass die Oxidbarriere ≤ 3 nm beträgt [20], gleichzeitig aber nicht zu dünn ist, so dass die bei II geforderte Passivierung noch gegeben ist. Daraus folgt, dass die Dichte an Si-Nanodots hoch genug sein muss, damit diese nicht mehr als 3 nm voneinander entfernt sind.

IV. Kontrolle über die Nanodot-Größe

Dieser Aspekt betrifft in erster Linie die Nutzung von QC-Effekten. Zu diesem Zweck muss die zur Herstellung der Nanostrukturen verwendete Methode geeignet sein, kristalline Si-Nanodots mit einem Durchmesser ≤ 6 nm herzustellen. Die exakte Kontrolle über die Geometrie und den Durchmesser der Nanodots zur Herstellung homogener Nanodots mit einer deltafunktionsförmigen Größenverteilung stellt jedoch die weitaus anspruchsvollere Herausforderung dar [21].

In aktuellen Arbeiten werden solche Si/SiO₂-ND-HE über selbstorganisierte Wachstumsmethoden basierend auf der Entmischung³ von nicht-stöchiometrischen SiO_x-Schichten mit $0 < x < 2$ hergestellt [22–27]. So konnten *E.-C. Cho et. al.* zeigen, dass für ein Si/SiO₂-ND-HE bestehend aus einem Übergitter von SiO₂- und dotierten SiO_{0,89}-Schichten auf einem c-Si-Wafer nach der Entmischung ein Wirkungsgrad von 10,6 % erreichbar ist [27]. Die Entstehung kristalliner Si-Nanodots erfordert jedoch Prozessierungstemperaturen über 1100 °C. Zudem kann die Dichte und die Größe der Nanodots nur ungenau über den Parameter x gesteuert werden, der gleichzeitig Einfluss auf andere physikalische Parameter wie die Absorption [28] und der Kristallisationstemperatur [29] der SiO_x-Schichten ausübt.

Ziel der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird daher ein selbst entwickeltes Konzept für die Herstellung eines Si/SiO₂-ND-HE vorgestellt. Diese basiert auf der Entnetzung dünner amorpher Si-Schichten (a-Si) auf thermisch oxidierten c-Si-Wafer oder Glas [30]. Die Entnetzung ermöglicht die Formation von dreidimensionalen, freiliegenden Si-Nanodots bei einer Temperatur von nur 600 °C, deren Größe und Dichte durch die Dicke der a-Si-Schicht kontrolliert werden kann. Erstmals wird dabei in dieser Arbeit die Entnetzung auf ultradünnen Oxiden (2 nm) durchgeführt.

Durch Kombination mit einer speziellen plasmaunterstützten Oxidation (im Folgenden als Plasmaoxidation bezeichnet) werden im Rahmen dieser Arbeit Si/SiO₂-Nanostrukturen hergestellt, bei denen eine exzellente Kontrolle über die Nanodot-Parameter und der SiO₂-Matrix möglich ist. Um die Eignung dieser Nanostrukturen als Si/SiO₂-ND-HE gemäß den vorher genannten Kriterien zu evaluieren, wird die Geometrie, die Dichte und die kristalline Struktur der Si-Nanodots sowie der Einfluss des Nanodot-Wachstums auf die SiO₂-Passivierungsschicht eingehend untersucht. Zusätzlich wird die von intrinsischen und dotierten, entnetzten a-Si-Schichten induzierte Bandverbiegung ermittelt sowie der Stromtransport durch den Si-Nanodot-Hetero-Emitter untersucht. Es wird gezeigt, dass mit der in dieser Arbeit entwickelten Methode die Herstellung von c-Si-Nanodots mit Abständen ≤ 2 nm sowie einer stabilen Passivierungsschicht möglich ist. Die hohe Nanodot-Dichte wirkt sich dabei positiv auf den Ladungsträgertransport aus.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit umfasst äquivalente Analysen an SiO_x-Schichten vor und nach der Entmischung, die es ermöglichen, Aussagen darüber zu treffen, inwiefern die Entmischung die Kriterien eines Si/SiO₂-ND-HE erfüllen. Durch die Untersuchungen dieser Arbeit können die Schwächen dieser Entmischungsmethode gezielt identifiziert werden und Konzepte für deren Beseitigung entwickelt werden.

³Durch die Zufuhr von Energie lässt sich die Entmischung eines SiO_x-Systems einleiten, die zur Phase-separation führt in der Si-Nanodots und eine SiO₂-Matrix entstehen. Die Entmischung wird in Kap. 2.1.2 detailliert erläutert.

Erstmals werden dabei entmischte, kristallisierte SiO_x -Schichten in einer polykristallinen Si-Dünnschichtzelle erfolgreich als Si-Nanodot-Hetero-Emitter implementiert und Leerlaufspannungen über 400 mV erzielt.

Beide Nanodot-Wachstumsmethoden werden in Hinblick auf die oben genannten Si/SiO₂-ND-HE-Kriterien miteinander verglichen und es werden zukünftige Konzepte vorgeschlagen, mit denen sich synergetisch die Stärken beider Methoden vereinen lassen.

Gliederung

Die vorliegende Arbeit ist in sieben Kapitel unterteilt:

In **Kapitel 2** werden die theoretischen Grundlagen zum Nanodot-Wachstum, sowie die Passivierungsmechanismen und die elektrischen Eigenschaften von Si/SiO₂-Systemen erläutert, die zum Verständnis der experimentellen Resultate erforderlich sind.

In **Kapitel 3** werden die experimentellen Methoden zur Herstellung und Charakterisierung der Nanostrukturen beschrieben.

In **Kapitel 4** wird die Entnetzung dünner Si-Schichten in Kombination mit der Plasmaoxidation als neu entwickelte Methode zum Wachstum eines Si/SiO₂-ND-HE eingehend untersucht.

In **Kapitel 5** wird die Entmischung von SiO_x -Schichten zum Wachstum eines Si/SiO₂-ND-HE eingehend untersucht und erstmalig in eine polykristalline Si-Dünnschichtzelle implementiert.

In **Kapitel 6** erfolgt der Vergleich beider Si-Nanodot-Systeme in Bezug auf die Kriterien, die ein Si/SiO₂-ND-HE erfüllen muss.

In **Kapitel 7** werden die in dieser Arbeit gewonnen Ergebnisse und Erkenntnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf weiterführende Forschungstätigkeiten gegeben.

2 Theoretische Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Methoden untersucht, um einen Si/SiO₂-Nanodot-Hetero-Emitter (Si/SiO₂-ND-HE) in der Form von Abb. 1.1 a herzustellen. Es wird durch ein breites Ensemble an Experimenten analytisch überprüft, inwieweit die in der Einleitung aufgezählten Kriterien für den Si/SiO₂-ND-HE erfüllt werden. Für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse werden in diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen zu den Aspekten des Nanodot-Wachstums, sowie den Passivierungsmechanismen und den elektrischen Eigenschaften von Si/SiO₂-Systemen geschaffen.

2.1 Wachstum von Si-Nanodots

In diesem Unterkapitel wird der physikalische Hintergrund zur Formation der in dieser Arbeit untersuchten Si-Nanodots und Si/SiO₂-Strukturen erläutert. Dies betrifft die Entnetzung dünner amorpher Si-Schichten (a-Si) in Kapitel 4 und die Entmischung von nicht-stöchiometrischen SiO_x-Schichten in Kapitel 5. Bei einem Nanodot-Durchmesser kleiner als 6 nm kann es zudem Quanteneffekten in Form einer Bandlückenaufweitung kommen.

2.1.1 Entnetzung amorpher Si-Schichten

Eine thermodynamische Beschreibung der Entnetzung dünner, freiliegender a-Si-Schichten der Dicke d_i auf einer SiO₂-Oberfläche zu kristallinen Si (c-Si) -Nanodots wurde von *Y. Wakayama et. al.* beschrieben [31, 32] und soll im Folgenden zusammengefasst erläutert werden. Abbildung 2.1 a-c zeigt dabei schematisch die verschiedenen Stadien der Entnetzung.

Grundlage ist die Gibbs'sche Phasenumwandlung von a-Si zu c-Si, bei der zunächst ein sphärischer Kristallisationskeim mit dem Radius r in der Mitte des a-Si Volumens betrachtet wird. Dabei soll wie in Abb. 2.1 a dargestellt das Kristallisationsvolumen nicht im Kontakt mit dem Substrat oder der freiliegenden Oberfläche stehen, also $r < d_i/2$ gelten. Die Differenz der Gibbs'schen freien Energie ΔG_0 beider Phasen ergibt sich zu:

$$\Delta G_0 = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{ac} + 4\pi r^2 \sigma_{ac} \quad (2.1)$$

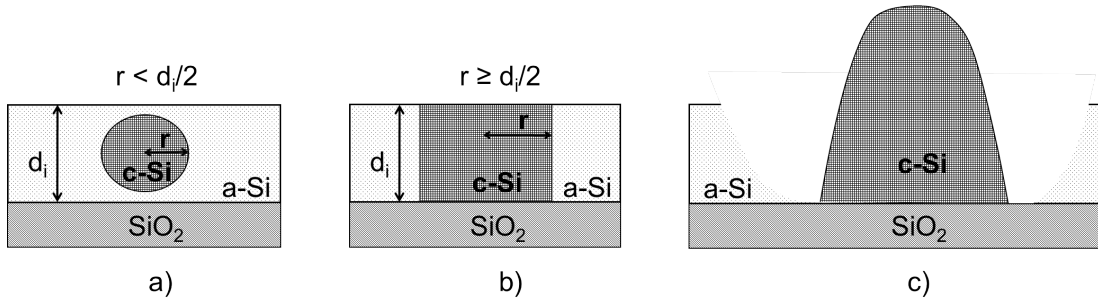


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Entnetzungsprozesses einer a-Si-Schicht der Dicke d_i auf einer SiO_2 -Oberfläche zu c-Si Nanodots in Anlehnung an den Arbeiten von Y. Wakayama *et. al.* [31, 32]. Abbildung a zeigt den Beginn der Kristallisation als sphärischen Kristallisationskeim mit dem Radius r in der Mitte des a-Si Volumens. Abbildung b zeigt den gewachsenen Kristallisationskeim der im Kontakt mit dem SiO_2 und der freiliegenden Oberfläche steht und als Zylinder beschrieben wird. Abbildung c zeigt die Agglomeration des umgebenden Si und die Formation eines hemisphärischen Si-Nanodots.

Dabei stellt die Größe ΔG_{ac} die Gibb'sche freie Energie pro Volumeneinheit der Sphäre beim Übergang von der amorphen zur kristallinen Phase des Si dar. Sie besitzt ein negatives Vorzeichen, da die Gibb'sche freie Energie pro Volumeneinheit des kristallinen Zustands geringer ist, als für den amorphen Zustand. Die Größe σ_{ac} stellt die Energie dar, die für die Bildung einer amorph-kristallinen Grenzfläche aufgebracht werden muss und besitzt daher ein positives Vorzeichen. Die Zahlenwerte für die beiden Größen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt [31, 32].

Für $\Delta G_0 < 0$ findet die Phasenumwandlung spontan statt, für $\Delta G_0 > 0$ muss dafür ein entsprechender Energiebetrag aufgewendet werden, beispielsweise durch eine Temperaturbehandlung. Mit zunehmenden Radius wird ΔG_0 größer, bis ein kritischer Radius r_c erreicht wird, für den ΔG_0 maximal ist und für einen größeren Radius wieder abnimmt. Der kritische Radius bestimmt sich aus $\frac{\partial \Delta G_0}{\partial r} = 0$ zu:

$$r_c = -\frac{2\sigma_{ac}}{\Delta G_{ac}}. \quad (2.2)$$

Kristallite mit $r < r_c$ können spontan zerfallen, nur für $r > r_c$ ist ein makroskopisches Wachstum möglich. Mit den Werten aus Tabelle 2.1 ergibt sich $r_c = 0,6 \text{ nm}$.

Für $r \geq d_i/2$ hat das Kristallisationsvolumen Kontakt mit dem SiO_2 -Substrat und der freiliegenden Oberfläche. In diesem Fall wird das Kristallisationsvolumen, wie in Abbildung 2.1 b dargestellt ist, als Zylinder der Höhe d und dem Radius r betrachtet.

Tabelle 2.1: Zahlenwerte für die Energieterme der Gibb'schen Phasenumwandlung [32]. Die Größen ΔG_{ac} , σ_{ac} , σ_{co} , σ_{ao} , σ_a und σ_c entsprechen der Gibb'schen freien Energie des Kristallisationsvolumens, der Grenzflächenenergien zwischen der a-Si/c-Si, c-Si/SiO₂, a-Si/SiO₂ und den Oberflächenenergien von a-Si und c-Si.

ΔG_{ac} [eV/nm ³]	σ_{ac} [eV/nm ²]	$\sigma_{co} - \sigma_{ao}$ [eV/nm ²]	$\sigma_a - \sigma_c$ [eV/nm ²]
-6,2	1,9	62,4	0,6

Für die entsprechende Gibbs'sche freie Energie ΔG_1 gilt dann:

$$\begin{aligned} \Delta G_1 = \pi r^2 d \cdot \Delta G_{ac} + 2\pi r d \cdot \sigma_{ac} + \pi r^2 \cdot (\sigma_{co} - \sigma_{ao}) + \\ + \pi r^2 \cdot (\sigma_a - \sigma_c). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Die Größen σ_{co} und σ_{ao} entsprechen den Energien der c-Si/SiO₂ und a-Si/SiO₂ Grenzflächen. Die Oberflächenenergie von a-Si und c-Si werden durch die Größen σ_a und σ_c beschrieben. Die in Gl. 2.3 auftretenden Differenzterme besitzen ein positives Vorzeichen und sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Es ist zu beachten, dass $\sigma_{co} - \sigma_{ao}$ ($\Delta\sigma$) um fast 2 Größenordnungen größer ist, als σ_{ac} und $\sigma_a - \sigma_c$.

Der Radius der Kristallite nimmt mit weiterer Temperaturbehandlung zu, bis ein kritischer Radius erreicht wird, für den die Erhöhung von G_1 durch den $\Delta\sigma$ -Term der Verringerung durch den ΔG_{ac} -Term übersteigt. Mit dem Ziel die energetisch ungünstige c-Si/SiO₂ Oberfläche zu minimieren, erfolgt der weitere Kristallwachstum durch die Agglomeration des umgebenden Si und die Formation von hemisphärischen Si-Nanodots. Dadurch nimmt das Kristallisationsvolumen zu, ohne dass sich der Radius wesentlich vergrößert. Dieser Zustand ist in Abb. 2.1 c schematisch dargestellt.

Dieser Prozess ist nur bei einer freiliegenden a-Si Oberfläche möglich. Bei einer oberflächenbedeckenden SiO₂-Schicht (z.B. durch native Oxidation) bleibt der Kristallwachstum nach Erreichen des kritischen Radius zweidimensional [31, 33].

2.1.2 Struktur und Entmischung von SiO_x

Als SiO_x bezeichnet man nicht-stöchiometrisches Siliziumoxid, bestehend aus Silizium und Sauerstoff-Bindungen. Das O/Si-Verhältnis kann den Bereich von $0 \leq \text{O/Si} \leq 2$ d. h. von Si bis SiO₂ überstreichen. Innerhalb dieses Regimes kommt es zu einer drastischen Variation der strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften, vom Halbleiter bis hin zum Isolator [34–36]. Das SiO_x liegt in der Regel nach der Abscheidung als amorphen Phase vor.

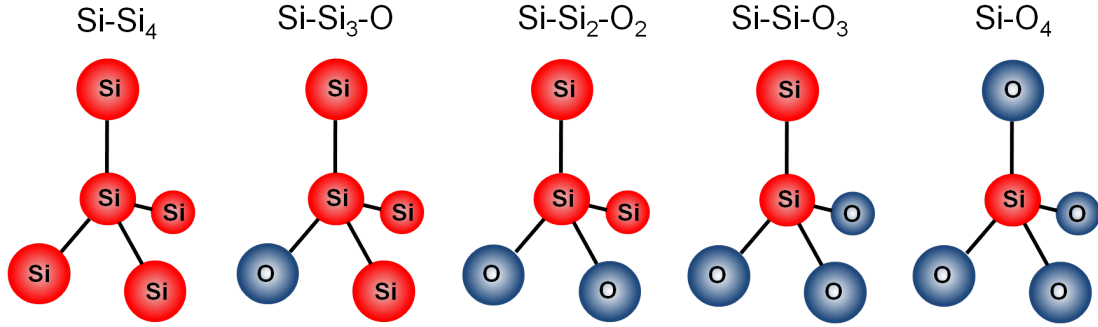


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der fünf möglichen $\text{Si-Si}_{4-j}\text{O}_j$ Bindungstetraeder mit der Oxidationsstufe $j = 0 - 4$. Ein zentrales Si-Atom befindet sich in der Mitte des Tetraeders und geht mit seinen vier Valenzelektronen eine chemische Bindung zu den vier benachbarten Atomen ein. Dabei kann es sich entweder um weitere Si-Atome handeln oder um O-Atome. Mit fortschreitender Oxidationsstufe nimmt die Anzahl der O-Atome zu.

Zur Beschreibung der chemischen Struktur von SiO_x existieren 2 Modelle, das *Random-Mixture-Modell* (RMM) [37] und das *Random-Bond-Modell* (RBM) [38]. Beide Modelle beschreiben für ein SiO_x -System die Verteilungswahrscheinlichkeit P_j von $\text{Si-Si}_{4-j}\text{O}_j$ Bindungstetraedern mit der Oxidationsstufe $j = 0 - 4$ in Abhängigkeit des O/Si Verhältnisses. Die fünf möglichen Bindungstetraeder sind in Abb. 2.2 dargestellt und zeigen ein zentrales Si-Atom, welches mit seinen vier Valenzelektronen eine chemische Bindung zu den vier benachbarten Atomen eingeht. Dabei kann es sich entweder um weitere Si-Atome handeln oder um O-Atome. Mit fortschreitender Oxidationsstufe nimmt die Anzahl der O-Atome zu. Die Si-Si_4 und Si-O_4 -Spezies stellen die beiden Extrema Si und SiO_2 dar. Alle dazwischenliegenden Oxidationsstufen werden als Suboxide bezeichnet.

Im RM-Modell wird davon ausgegangen, dass von den fünf möglichen Si-Bindungen mit Sauerstoff lediglich die stabilen Si-Si_4 und Si-O_4 -Bindungen existieren. Das Auftreten von Suboxiden wird nicht vorhergesagt. Ein beliebiges SiO_x -System wird in diesem Fall durch eine Variation der relativen Anteile von Si und SiO_2 realisiert. Die Verteilungswahrscheinlichkeiten für beide Bindungstetraedern beträgt [37]:

$$\begin{aligned}
 P_0 &= 1 - \frac{x}{2} \\
 P_1 &= P_2 = P_3 = 0 \\
 P_4 &= \frac{x}{2}.
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Dabei entspricht x dem O/Si Verhältnis.

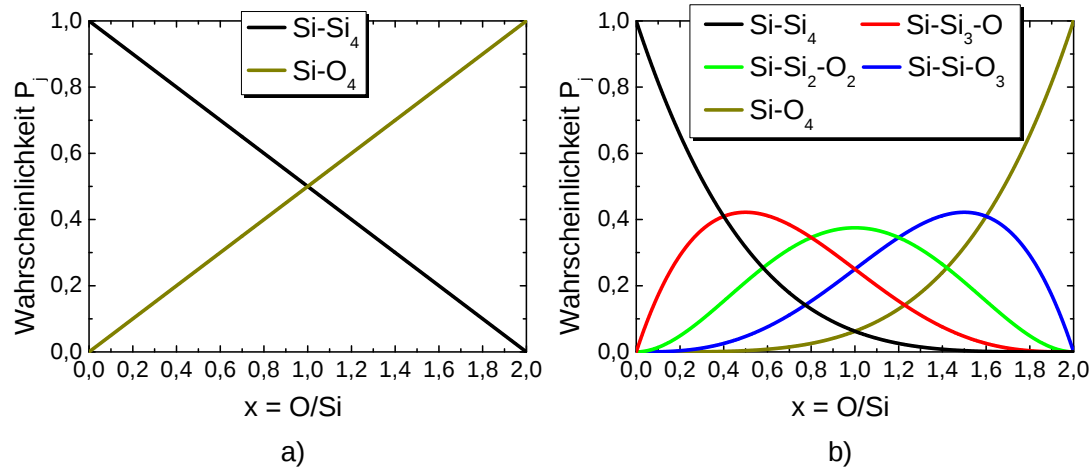


Abbildung 2.3: Auftragung der Verteilungswahrscheinlichkeiten der Bindungstetraeder für das RM-Modell (Abb. a) nach Gl. 2.4 und das RB-Modell (Abb. b) nach Gl. 2.5 als Funktion des O/Si-Verhältnisses.

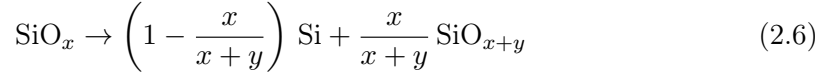
Das RB-Modell geht dahingegen von einer statistischen Verteilung aller Bindungstetraedern in einem SiO_x -System aus. Es wird angenommen, dass zu jeder Stöchiometrie die Bindungswahrscheinlichkeit eines Si-Atoms mit einem weiteren Si-Atom oder O-Atom gleich ist. Die Verteilungswahrscheinlichkeiten ergeben sich zu [38]:

$$P_j = \frac{4!}{(4-j)!j!} \left(\frac{x}{2}\right)^j \left(\frac{2-x}{2}\right)^{4-j}. \quad (2.5)$$

Abbildung 2.3 zeigt die Auftragung der Verteilungswahrscheinlichkeiten der Bindungstetraedern nach dem RM-Modell (Abb. 2.3 a) nach Gl. 2.4 und dem RB-Modell (Abb. 2.3 b) nach Gl. 2.5 als Funktion des O/Si-Verhältnisses. Im Allgemeinen beschreibt das RB-Modell den amorphen Ausgangszustand einer SiO_x -Schicht besser als das RM-Modell, da mittels XPS die Existenz von Suboxiden nachgewiesen werden konnte [29, 39, 40].

Durch die Zufuhr von Energie lässt sich eine Entmischung des SiO_x -Systems einleiten, die zu einer Phasenseparation führt. In diesem Fall dominiert die Si- und SiO_2 -Spezies deutlich gegenüber den Suboxiden. Dieser Zustand entspricht daher dem des RM-Modells. In der vorliegenden Arbeit erfolgt der Energieeintrag durch einen Hochtemperaturschritt zwischen 800 - 1050 °C.

Ein Modell für den Entmischungsvorgang wurde von *B. J. Hinds et. al.* aufgestellt [41]. Die Entmischung erfolgt dabei nach dem folgenden Reaktionsschema:



mit

$$y = \alpha(2 - x). \quad (2.7)$$

Die Größe α beschreibt den Fortschritt der Reaktion und beträgt bei abgeschlossener Reaktion $\alpha = 1$. In diesem Fall geht Gl. 2.6 in Gl. 2.4 über. Die Entmischung ist ein energiegetriebener Prozess und wird hauptsächlich von der angewendeten Temperatur bestimmt und nimmt im weiteren zeitlichen Verlauf nur noch langsam zu [41]. Der Beginn der Entmischung wird bereits bei einer Temperung von wenigen Sekunden beobachtet [42].

Der genaue Mechanismus hinter der Entmischung ist noch nicht vollständig erklärt. So wird von *B. J. Hinds et. al.* [41, 42] vermutet, dass die Entmischung einen mehrstufigen Prozess darstellt, bei dem es innerhalb weniger Sekunden zur Bildung einer a-Si- und SiO₂-Phase kommt. Das SiO₂ wirkt als Diffusionsbarriere und erschwert bei gleicher Temperatur die weitere Entmischung und das Anwachsen der a-Si Phase. In der Promotionsarbeit von *U. Kahler* [43] hingegen wird ein Umklappen der Bindungen von unmittelbar benachbarten Atomen für die schnelle Entmischung vermutet und der weitere Reaktionsverlauf als Diffusionsprozess beschrieben.

Abhängig vom Sauerstoffgehalt der SiO_x-Systeme und der angewendeten Temperatur kann es zu einer Kristallisation der a-Si-Phase kommen. Die Untersuchung der kristallinen Si-Nanodots aus der Entmischung getemperter SiO_x-Schichten ist Gegenstand von Kapitel 5.

2.1.3 Quanteneffekte in Si-Nanodots

Die vorgestellten Methoden für die Nanodot-Herstellung sollen es langfristig ermöglichen, in niedrigdimensionierten Strukturen spezielle Effekte für eine photovoltaische Anwendung auszunutzen. Diese Effekte sind als *Quanten-Size*-(QS) oder *Quanten-Confinement*-(QC) Effekte bekannt. Sie treten auf, wenn bei einer Halbleiterstruktur die Abmessung einer Raumdimension auf die Größe der De-Broglie-Wellenlänge der Elektronen reduziert wird¹. Diese beträgt für ein Si-Elektron mit einer thermischen Energie von 25 meV etwa 6 nm, was bereits gut mit Modellen der effektiven Massenapproximation übereinstimmt [9].

¹Die De-Broglie-Wellenlänge λ_B bestimmt sich aus dem Welle-Teilchen-Dualismus zu $\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m^*E_{Kin}}}$ mit E_{Kin} als kinetische Energie und m^* als effektive Masse der Elektronen. Die Größe h stellt das Planck'sche Wirkungsquantum dar.

Die Wellenfunktion des Elektrons ist entlang der limitierten Raumachse eingeschränkt, was sich auf die Zustandsdichte und der elektronischen Struktur des Materials auswirkt.

Man unterscheidet je nach Anzahl der verbleibenden Raumachsen, in denen sich die Ladungsträger noch uneingeschränkt bewegen können, zwischen zweidimensionalen, eindimensionalen und nulldimensionalen Strukturen. Diese werden als Quantenwälle, Quantendrähte und Quantendots bezeichnet [44]. Für letztere ergibt sich bei homogenem Nanodot-Durchmesser eine deltaförmige Zustandsdichte mit lokalen Zuständen.

Die elektronische Struktur einer nulldimensionalen Nanostruktur lässt sich in erster Näherung durch Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung eines Elektrons in einem dreidimensionalen, rechteckigen Potentialkasten der Breite L_x, L_y und L_z für jede Raumrichtung und mit unendlich hohen, positiven Potentialbarrieren ermitteln [45]. Als Randbedingung soll dabei die Wellenfunktion außerhalb des Potentialkastens verschwinden. Man erhält als Lösung diskrete Eigenenergien E_n der Form:

$$E_n = \frac{h^2}{8m^*} \cdot \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right] \text{ mit } n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}. \quad (2.8)$$

Dabei entspricht m^* der effektive Masse der Elektronen und h dem Planck'schen Wirkungsquantum. An Gl. 2.8 erkennt man, dass die Energieniveaus über $1/L_{x,y,z}^2$ mit der Größe des Quantentopfes zusammenhängen, das heißt durch die Reduktion der Abmessungen der Nanostruktur kommt es zu erhöhten Eigenenergien. Ein äquivalentes Ergebnis erhält man bei der Betrachtung von Löchern im gespiegelten Potentialkasten mit negativen unendlich hohen Potentialbarrieren, so dass es insgesamt zu einer Aufweitung der Bandlücke in der Nanostruktur kommt. Diese Bandlückenaufweitung ist in Abb. 2.4 a schematisch dargestellt. Die effektive Bandlücke E_{eff} ergibt sich zu $E_{eff} = E_g + E_{1,h} + E_{1,e}$, wobei E_g der Bandlücke des makroskopischen Systems entspricht und $E_{1,h}$ sowie $E_{1,e}$ den Eigenenergien nach Gl. 2.8 für Löcher und Elektronen entsprechen.

In der vorliegenden Arbeit werden Si-Nanodots untersucht, die von einer SiO_2 -Matrix umgeben sind². Das System ist in Abb. 2.4 b schematisch und ohne Berücksichtigung einer Bandverbiegung dargestellt. Aufgrund der endlichen Potentialbarrieren besitzen die Elektronen-Wellenfunktionen ϕ eine exponentiell abfallende Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der SiO_2 -Barriere, die von der Barrierenhöhe abhängt³.

²Das quantenmechanische Problem entspricht einem kugelsymmetrischen Potentialtopf mit endlich hohen Potentialbarrieren. Die Wellenfunktionen entsprechen sphärischen Bessel- und Neumann-Funktionen die aber zu gleichen Bedingungen der Eigenenergien führen wie bei einem rechteckigen Potentialkasten mit endlich hohen Potentialbarrieren [47].

³Die Wellenfunktion $\phi(x)$ hat innerhalb der Barriere der Höhe V_0 am Ort x die Form: $\phi \propto \exp \left[-x \cdot \sqrt{2m^*(V_0 - E)/\hbar^2} \right]$ [47].

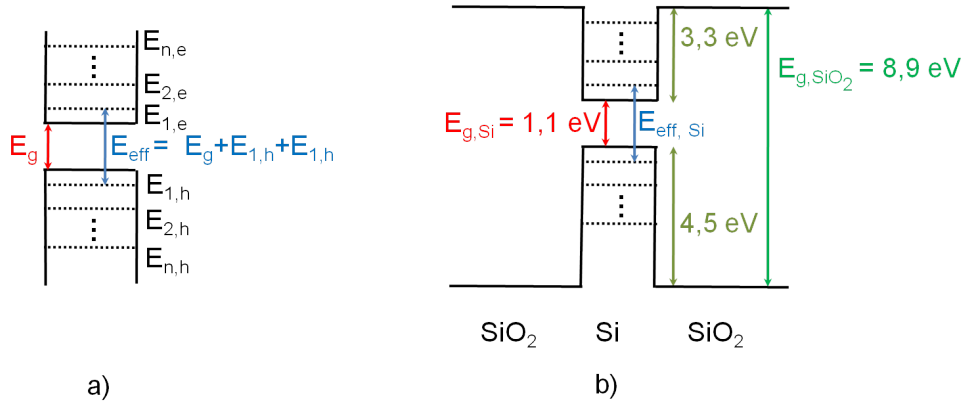


Abbildung 2.4: Eindimensionale, schematische Darstellung der Bandlückenaufweitung durch QC-Effekte. Abbildung a zeigt die Bandlückenaufweitung für einen Potentialtopf mit unendlich hohen Potentialbarrieren. Die Größe E_g entspricht der Bandlücke des makroskopischen Systems und $E_{n,h}$ sowie $E_{n,e}$ den Eigenenergien nach Gl. 2.8 für Löcher und Elektronen. E_{eff} ist die effektive Bandlückenaufweitung durch QC-Effekte. Abbildung b zeigt die Bandlückenaufweitung für Si mit einer SiO₂ Barriere. $E_{g,Si}$ entspricht der indirekten Bandlücke von Silizium und E_{g,SiO_2} der Bandlücke von SiO₂. Die angegebenen Zahlenwerte entstammen einer Publikation von E. Bersch et. al. [46].

Innerhalb des Potentialtopfes ergeben sich ebenfalls diskrete Energieniveaus, die mit abnehmender Größe des Systems zunehmen. Aufgrund den hohen Leitungs- und Valenzbandoffsets an der Si/SiO₂ Grenzfläche [46] kann das System in erster Näherung mit Gl. 2.8 beschrieben werden.

Die Ausnutzung von Quanten-Size-Effekten ist das Ziel von Solarzellen der 3. Generation um bei möglichst geringen Materialkosten höhere Effizienzen als bisherige Solarzellkonzepte zu ermöglichen [7]. Speziell wird es durch Quanteneffekte ermöglicht das theoretische Shockley-Queisser Effizienzlimit von 33,7 % für konventionelle Si-Solarzellen zu überschreiten [4]. So ist es prinzipiell möglich, eine nanostrukturierte Si-Tandemsolarzelle zu konstruieren, deren Absorberschichten aus Si-Nanodots mit jeweils unterschiedlichen Nanodot-Durchmesser bestehen [48]. Die verschiedenen Bandlücken führen zu einer effizienteren Absorption des Sonnenspektrums.

Eine andere potentielle Anwendung finden Si-Nanodots als energiewirksame Kontakte in *Hot-Carrier-Cells*, bei dem „heiße“ Ladungsträger aus dem Absorber ohne Thermalisationsverluste zu den Kontakten geleitet werden [17, 18].

Beide Konzepte führen zu theoretischen Wirkungsgrade über 50 % [7]. Eine Nutzung von Quanten-Size-Effekten wird zumeist durch die Schwierigkeiten bei der Herstellung von exakt gleich großen Nanostrukturen erschwert, die zudem in ausreichend hoher Dichte vorliegen müssen, um die gewünschte Absorption oder einen Stromtransport von Ladungsträgern zu ermöglichen [21].

2.2 Si/SiO₂-Grenzfläche

Ein wesentlicher Teil der Untersuchungen dieser Arbeit besteht in der Evaluierung der Passivierungsqualität von SiO₂-Schichten für das kristalline Si-Absorbermaterial (c-Si-Wafer) und den ebenfalls kristallinen Si-Nanodots. Dazu soll in diesem Unterkapitel ein grundlegendes Verständnis für die einzelnen Rekombinationsmechanismen von Ladungsträgern im Volumen und an der Grenzfläche von kristallinem Silizium erarbeitet werden. Im Weiteren werden die strukturellen und chemischen Eigenschaften der c-Si/SiO₂-Grenzfläche diskutiert das Defektmodell an der Grenzfläche erläutert.

2.2.1 Rekombinationsmechanismen und Passivierung

Während es bei der Generation in einem Halbleiter, beispielsweise durch thermische oder optische Anregung, zur Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren kommt, beschreibt die Rekombination den gegenteiligen Prozess, nämlich die gegenseitige Vernichtung der Elektronen-Loch-Paare. Entsprechend wird beim Rekombinationsprozess Energie freigesetzt, dessen Zustandsform vom jeweiligen Rekombinationspfad abhängt. Die Theorie der Rekombination in Halbleitern findet sich in zahlreichen Lehrbüchern und Arbeiten wieder [49–54], daher sollen in der vorliegenden Arbeit nur die wichtigsten Zusammenhänge erläutert werden.

Im thermodynamischen Gleichgewicht befindet sich die Generation und Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren im Gleichgewicht. Dadurch stellt sich im Valenz- und Leitungsband eine Ladungsträgerdichte p_0 bzw. n_0 ein, die von der Dotierung des Halbleiters abhängt. Das Produkt der beiden Ladungsträgerdichten ist konstant und ergibt das Quadrat der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i . Es gilt somit

$$n_0 \cdot p_0 = n_i^2. \quad (2.9)$$

Die Größe n_i beträgt für Si bei Raumtemperatur etwa 10^{10} cm^{-3} [55]. Erhält das System eine externe Anregung, die zur einer erhöhten Generation von Elektron-Loch-Paaren führt, ändert sich die Elektronen- und Löcherdichte zu $n = n_0 + \Delta n$ bzw. $p = p_0 + \Delta p$. Dabei entsprechen Δn und Δp den Überschussladungsträgerdichten der generierten Elektronen bzw. Löcher. Es gilt daher die Beziehung $n \cdot p > n_0 \cdot p_0 = n_i^2$. Unter der Annahme, dass der Anteil der durch Defekte eingefangene Ladungsträger « n, p ist, gilt aufgrund der Ladungsneutralität $\Delta n = \Delta p$.

Das System verbleibt in diesem Zustand nur solange wie die externe Anregung aufrechterhalten wird. Sobald diese beendet wird, kehrt das System durch Rekombination der Überschussladungsträger wieder in den ursprünglichen thermodynamischen Gleichgewichtszustand zurück. Die Geschwindigkeit mit der dieser Vorgang stattfindet,

wird durch die injektionsabhängige Nettorekombinationsrate $R_n(\Delta n(t))$ vorgegeben. Diese ergibt sich aus der Differenz der Rekombinationsrate $R(t)$ und der Generationsrate $G(t)$ zum Zeitpunkt t . Es gilt:

$$\frac{\partial \Delta n(t)}{\partial t} = -R_n(\Delta n(t)). \quad (2.10)$$

Zusätzlich bestimmt R_n die Zeitkonstante τ mit der die Überschussladungsträgerdichte abnimmt. Es gilt der Zusammenhang:

$$\tau = \frac{\Delta n(t)}{R_n(\Delta n(t))}. \quad (2.11)$$

Für den Fall das R_n nur linear von Δn abhängt, kann Gl. 2.10 mit dem Ansatz $\Delta n = \Delta n_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ gelöst werden, wobei Δn_0 die Überschussladungsträgerdichte unmittelbar vor der Beendigung der Anregung darstellt. Die Ladungsträgerlebensdauer ist in diesem Fall konstant. In der Regel stellt R_n jedoch ein komplexes Polynom in Δn dar, so dass auch τ eine Injektionsabhängigkeit aufweist.

Die verschiedenen Rekombinationsmechanismen laufen im Halbleiter unabhängig voneinander ab. Die Gesamt-Nettorekombinationsrate kann daher als Summe der Nettorekombinationsraten $R_{n,i}(\Delta n(t))$ der einzelnen Rekombinationsmechanismen formuliert werden:

$$R_n(\Delta n(t)) = \sum_i R_{n,i}(\Delta n(t)). \quad (2.12)$$

Aus der Kombination von Gl. 2.12 und Gl. 2.11 folgt

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (2.13)$$

mit τ_i als Ladungsträgerlebensdauer der einzelnen Rekombinationsprozesse. Gleichung 2.13 zeigt, dass die Gesamtlebensdauer von der kürzesten Lebensdauer, also von dem schnellsten Rekombinationsprozess dominiert wird.

Generell unterscheidet man zwischen extrinsischen und intrinsischen Rekombinationsprozessen. Letztere treten in idealen Halbleiterstrukturen auf, auch wenn diese keine Defekte vorweisen. Dazu zählen die strahlende Band-Band-Rekombination und die Auger-Rekombination. Extrinsische Rekombinationsprozesse treten ausschließlich in nichtidealen Materialien auf, beispielsweise die Rekombination über Störstellen im Volumen oder an Grenzflächen.

- **Strahlende Band-Band-Rekombination**

Bei der Band-Band-Rekombination rekombiniert ein Elektron aus dem Leitungsband mit einem Loch aus dem Valenzband unter Aussendung eines Photons. Dieses besitzt die Energie der Bandlücke was bei der Photolumineszenzspektroskopie ausgenutzt wird. Bei indirekten Halbleitern wie Si muss bei diesem Prozess auch ein Phonon beteiligt sein, das die Impulserhaltung gewährleistet. Aus diesem Grund ist dieser Rekombinationspfad unwahrscheinlicher und damit die Nettorekombinationsrate deutlich kleiner als bei den anderen beiden Rekombinationspfaden.

Die Nettorekombinationsrate $R_{n,B}$ ist proportional zur Ladungsträgerdichten im Valenz- und Leitungsband [56] und ergibt sich zu:

$$R_{n,B} = B (np - n_0 p_0). \quad (2.14)$$

Die Größe B stellt die Temperatur- und materialabhängige Ratenkonstante der strahlenden Rekombination dar und beträgt für Silizium bei Raumtemperatur $B = 4,73 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [57]. Mit $n = n_0 + \Delta n$ bzw. $p = p_0 + \Delta p$ und $\Delta n = \Delta p$ sowie der Verwendung von Gl. 2.11 ergeben sich für $R_{n,B}$ und der dazugehörigen Ladungsträgerlebensdauer τ_B :

$$R_{n,B} = B \Delta n (n_0 + p_0) + B \Delta n^2 \quad (2.15)$$

$$\tau_B = [B(n_0 + p_0) + B \Delta n]^{-1}. \quad (2.16)$$

- **Auger-Rekombination**

Bei der Auger-Rekombination wird die bei der Band-Band-Rekombination freigesetzte Energie nicht in die Erzeugung eines Photons umgesetzt, sondern an einem weiteren Elektron im Leitungsband (eeh-Prozess) oder einem Loch im Valenzband (ehh-Prozess) abgegeben. Die Auger-Rekombination ist daher ein nichtstrahlender Rekombinationsprozess. Da hier drei Teilchen benötigt werden, ist die Nettorekombinationsrate $R_{n,A}$ proportional zu $n^2 p$ mit der Proportionalitätskonstante C_n für den eeh-Prozess und proportional zu $n p^2$ mit der Proportionalitätskonstante C_p für den ehh-Prozess. Es ergibt sich [58, 59]:

$$R_{n,A} = C_n (n^2 p - n_0^2 p_0) + C_p (n p^2 - n_0 p_0^2) \quad (2.17)$$

In gleicher Weise wie bei der Herleitung von Gl. 2.15 und Gl. 2.16 ergibt sich für $R_{n,A}$ und der dazugehörigen Ladungsträgerlebensdauer τ_A :

$$R_{n,A} = \xi_1 \Delta n + \xi_2 \Delta n^2 + \xi_3 \Delta n^3 \quad (2.18)$$

$$\tau_A = [\xi_1 + \xi_2 \Delta n + \xi_3 \Delta n^2]^{-1} \quad (2.19)$$

mit $\xi_1 = C_n n_0^2 + C_p p_0^2 + 2 \cdot n_0 p_0 (C_n + C_p)$, $\xi_2 = C_n n_0 + C_p p_0 + (n_0 + p_0) (C_n + C_p)$ und $\xi_3 = C_n + C_p$.

• Rekombination über Störstellen

Die Rekombination über Störstellen ist ein nichtstrahlender Rekombinationsprozess, der bei nichtidealen Halbleitermaterialien auftritt. Durch Versetzungsfehler, Fehlstellen oder Fremdatome können Störstellen entstehen, die zur Bildung von besetzbaren Zustände innerhalb der Bandlücke führen.

Die Störstellen-Rekombination ist ein 2 stufiger Prozess, bei dem ein Elektron aus dem Leitungsband von der Störstelle eingefangen wird und mit einem Loch aus dem Valenzband rekombiniert. Der gleiche Prozess in umgekehrter Form kann auch mit Löchern aus dem Valenzband geschehen. Eine Beschreibung dieser Vorgänge wurde durch *W. Shockley*, *W. T. Read* und *R. N. Hall* im Shockley-Read-Hall-Modell (SRH) gegeben [60, 61]. Das Modell geht von einer Rekombination über eine feste Störstelle mit unveränderlicher Energie E_t in der Bandlücke aus die sich als statistischer Prozess beschreiben lässt. Man erhält für die Nettorekombinationsrate $R_{n,S}$ und der Ladungsträgerlebensdauer τ_S

$$R_{n,S} = \frac{\Delta n (\Delta n + p_0 + n_0)}{\tau_{p0} (n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0} (p_0 + p_1 + \Delta n)} \quad (2.20)$$

$$\tau_S = \frac{\tau_{p0} (n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0} (p_0 + p_1 + \Delta n)}{\Delta n + p_0 + n_0} \quad (2.21)$$

mit den Ladungsträgerdichten n_1 und τ_{p1} und den Einfang-Zeitkonstanten für Elektronen τ_{n0} bzw. Löcher τ_{p0} in der Störstelle:

$$n_1 = N_L \exp \left[\frac{E_t - E_c}{k_B T} \right] \quad (2.22)$$

$$p_1 = N_V \exp \left[\frac{E_v - E_t}{k_B T} \right] \quad (2.23)$$

$$\tau_{n0} = [\sigma_n v_{th} N_t]^{-1} \quad (2.24)$$

$$\tau_{p0} = [\sigma_p v_{th} N_t]^{-1}. \quad (2.25)$$

Dabei entsprechen die Größen N_L und N_V den effektiven Zustandsdichten in Leitungs- und Valenzband, k_B und T der Boltzmann-Konstante und der Temperatur, σ_n und σ_p die Einfangquerschnitte für Elektronen bzw. Löcher, v_{th} die mittlere thermische Geschwindigkeit und N_t die Störstellendichte.

Für c-Si-Wafer die mittels Zonenschmelzverfahren hergestellt wurden, ist die Störstellendichte im Volumen vernachlässigbar gegenüber der an der Oberfläche. Die Oberflächenzustände sind auf verschiedene Energieniveaus der Bandlücke verteilt. Die Bestimmung der Nettorekombinationsrate an der Oberfläche R_O erfolgt analog zu der SRH-Rekombination im Volumen, jedoch muss dabei über alle Zustände innerhalb der Bandlücke integriert werden und die lokale Volumen-Störstellendichte N_t wird durch die kontinuierliche Oberflächenzustandsdichte D_{it} ersetzt [62]. Man erhält damit für $R_{n,O}$ folgenden Zusammenhang:

$$R_{n,O} = (n_s p_s - n_i^2) \int_{E_V}^{E_L} \frac{v_{th} D_{it}}{(n_s + n_1) \sigma_p^{-1} + (p_s + p_1) \sigma_n^{-1}} dE \quad (2.26)$$

Dabei beschreiben n_s und p_s die Elektronen- und Löcherdichte an der Grenzfläche. Um die Rekombination an der Oberfläche zu quantifizieren, wird die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG) $S = R_O / \Delta n_s$ eingeführt. Durch Verwendung von Gl. 2.26 erhält man:

$$S = \int_{E_V}^{E_L} \frac{(n_0 + p_0 + \Delta n_s) v_{th} D_{it}}{(n_0 + n_1 + \Delta n_s) \sigma_p^{-1} + (p_0 + p_1 + \Delta n_s) \sigma_n^{-1}} dE \quad (2.27)$$

Zur Bestimmung einer effektive Ladungsträgerlebensdauer τ_{eff} , die alle genannten Nettorekombinationsraten und Ladungsträgerlebensdauern bei einer optischen Generation berücksichtigt, bedient man sich der ambipolaren Transportgleichung⁴ [50]:

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = G - \frac{\Delta n}{\tau_V} - \mu_a E \frac{\partial \Delta n}{\partial x} + D_a \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2}. \quad (2.28)$$

Dabei entspricht G der Generationsrate, μ_a der ambipolare Beweglichkeit und D_a der Diffusionskonstante. Die Größe τ_V entspricht der Ladungsträgerlebensdauer im Volumen und setzt sich nach Gl. 2.13 wie folgt aus den Ladungsträgerlebensdauern der einzelnen Rekombinationsmechanismen zusammen: $\tau_V = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_S}$. Gleichung 2.28 ist analytisch nicht lösbar, so dass Approximationen verwendet werden müssen. In der Regel wird von einer Niedrig-Injektion ausgegangen ($\Delta n \ll n_0 + p_0$) und ein dotierter Wafer betrachtet, bei dem ein Ladungsträgertyp im thermischen Gleichgewicht dominiert und kein elektrischen Feld wirkt.

⁴Die ambipolare Transportgleichung ergibt sich durch Kombination der Kontinuitätsgleichungen und den Grundgleichungen der Stromdichte für Elektronen und Löchern [50].

Für einen p-dotierten c-Si-Wafer ($p_0 \gg n_0$) ergibt sich für Gl. 2.28 die Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = G + D_n \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} \quad (2.29)$$

mit D_n als Diffusionskonstante der Elektronen. Als Randbedingung wird die örtliche Änderung der Ladungsträgerdichte an den Oberflächen eines c-Si-Wafers der Dicke W mit der ORG der Vorderseite (S_V) und der Rückseite S_R verknüpft [63]. Es ergibt sich:

$$\frac{\partial \overline{\Delta n}}{\partial t} = \overline{G} - \frac{\overline{\Delta n}}{\tau_{eff}} \quad (2.30)$$

bzw.

$$\tau_{eff} = \frac{\overline{\Delta n}}{\overline{G} - \frac{\partial \overline{\Delta n}}{\partial t}} \quad (2.31)$$

mit den Mittelwerten der Ladungsträgerdichte $\overline{\Delta n}$ und der Generation $\overline{G}$. Dabei ist die Oberflächenrekombination im Term:

$$\frac{\overline{\Delta n}}{\tau_{eff}} = \frac{1}{W} \left[\int_{-W/2}^{W/2} \frac{\Delta n}{\tau_V} dx + S_V \Delta n(-W/2, t) + S_R \Delta n(W/2, t) \right]. \quad (2.32)$$

vertreten. Für eine symmetrische ORG ($S_V = S_R = S$), die nicht viel schneller als die Diffusion der Ladungsträger zur Oberfläche ist⁵, ergibt sich [64]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_V} + \frac{2S}{W}, \quad (2.33)$$

und bei sehr hohen ORG, wie es für eine nichtpassivierte Oberfläche zu erwarten ist, ergibt sich:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_V} + D_n \left(\frac{\pi}{W} \right)^2. \quad (2.34)$$

Man erkennt an Gleichung 2.33, dass die Reduzierung der ORG eine beeinflussbare Möglichkeit darstellt, die Ladungsträgerlebensdauer in einem c-Si-Wafer wesentlich zu erhöhen. Eine Erhöhung von τ_{eff} wirkt sich dabei positiv auf die implizite Leerlaufspannung V_{OC}^{imp} einer Solarzelle aus, die logarithmisch mit der Lebensdauer zusammenhängt [52]. Prinzipiell gibt es 2 Möglichkeiten um die Oberfläche eines c-Si-Wafers zu passivieren und damit die ORG zu minimieren.

⁵Bedingung für eine langsame ORG ist $\frac{SW}{D_n} < 1/4$ und für eine schnelle ORG $\frac{SW}{D_n} > 100$.

Bei der chemischen Passivierung kommt es zur direkten Absättigung der offenen Bindungen an der Si-Oberfläche. Im Fall der hier untersuchten SiO₂-Passivierungen wird zu diesem Zweck die freiliegende Si-Oberfläche oxidiert, was zur Bildung einer SiO₂-Oberfläche führt [65, 66]. Während des Oxidwachstums vernetzt sich das SiO₂ mit dem Kristallgitter und sättigt so die offenen Bindungen an der Grenzfläche ab. Begleitend dazu können offene Bindungen auch durch Wasserstoff in Form einer Wasserstoffpassivierung in Formiergas (H₂) oder durch Aussetzen in ein Wasserstoffplasma (H) abgesättigt werden. Der genaue Mechanismus der Wasserstoffpassivierung wird im folgenden Kapitel erläutert.

Die andere Möglichkeit der Passivierung besteht in einer Feldeffektpassivierung. Dabei werden an der zu passivierenden Grenzfläche elektrische Ladungen generiert, die dazu führen, dass die Dichte eines Ladungsträgertyps lokal abgesenkt wird und damit nicht für eine Rekombination mit dem anderen Ladungsträgertyp zur Verfügung steht. In der Regel wird dies über eine passivierende Schicht realisiert, die im Inneren über Festladungen verfügt, welche nicht durch äußere Einflüsse umgeladen werden können. Ein oft verwendetes Material ist Si₃N₄, welches positive Festladungen ausbildet [67]. Auch SiO₂ weist positive Festladungen auf und bildet an der c-Si-Wafer/SiO₂-Grenzfläche eine Flächendichte von $Q_F = 10^{11}$ - 10^{12} cm⁻² aus [68]. Dadurch ist eine Kombination der chemischen Passivierung und Feldeffektpassivierung gegeben.

2.2.2 Struktur und Defektmodell der Si/SiO₂-Grenzfläche

Siliziumdioxid bildet eine amorphe Struktur aus, die in der Nahordnung über eine tetraederförmige Einheitszelle verfügt. Innerhalb dieser Einheitszelle befinden sich vier O-Atome um ein zentral gelegenes Si-Atom. Die kovalente Si-O-Bindungslänge beträgt 1,6 Å und der Abstand zwischen zwei O-Atome 2,27 Å [50]. Die Einheitszellen sind ringförmig über gemeinsame O-Atome miteinander verbunden, wobei der Si-O-Si Bindungswinkel zwischen den Einheitszellen von 120 - 180° variieren kann. Dadurch ergibt sich die makroskopisch amorphe Struktur. Jeder Ring kann dabei aus 4-8 Tetraedereinheiten bestehen [69].

Im Gegensatz dazu weist ein c-Si-Wafer ein periodisches Gitter an Si-Atomen auf mit einer kovalenten Bindungslänge von 2,38 Å. [70]. Aufgrund der unterschiedlichen Strukturen kommt es an der Si/SiO₂-Grenzfläche zu einer Fehlanpassung beider Materialien. Es bildet sich ein Übergangsbereich aus, dessen Ausdehnung im Silizium etwa 1 - 2 Monolagen beträgt und im Oxid bis zu 7 Å [71]. Der Übergangsbereich ist durch die Ausbildung von Suboxiden, Verspannungen und charakteristischen Defekten geprägt [72]. Im Folgenden soll genauer auf das Defektmodell an der Si/SiO₂-Grenzfläche eingegangen werden.

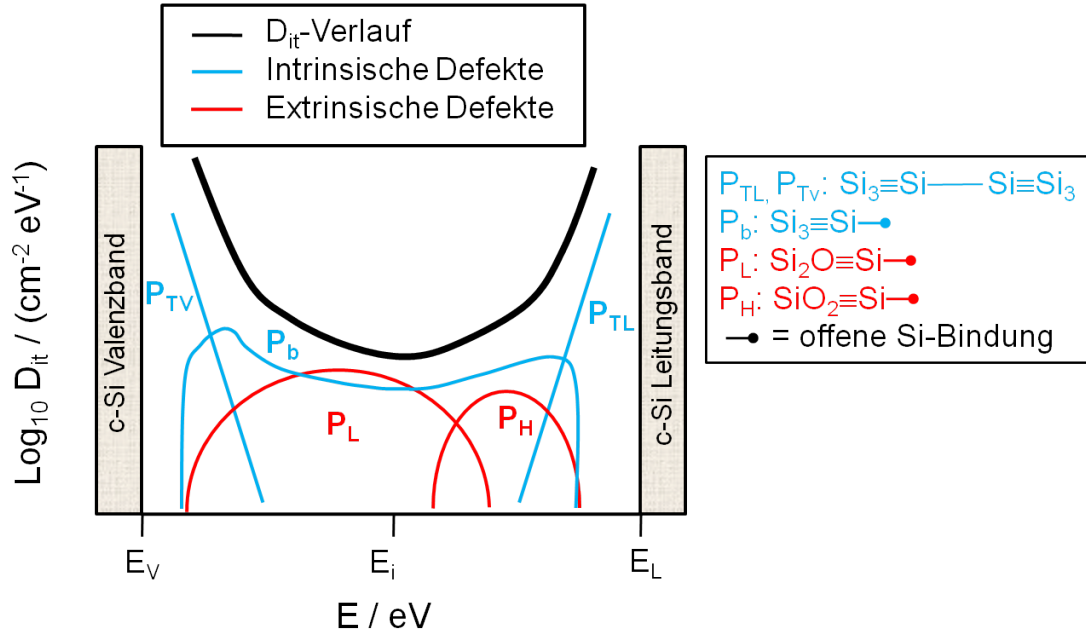


Abbildung 2.5: Defektmodell der Si/SiO₂-Grenzfläche. Dargestellt sind die an der Grenzfläche auftretenden intrinsischen und extrinsischen Defekte und deren Beitrag zur D_{it} -Verlauf.

Innerhalb der Bandlücke des c-Si-Wafers besitzt die Zustandsdichte an der Si/SiO₂-Grenzfläche (D_{it}) einen *U-förmigen* Verlauf [73]. In der Mitte der Bandlücke E_i befindet sich das Minimum von D_{it} , welches in Richtung zum Valenz- bzw. Leitungsband hin exponentiell zunimmt. Dieser Verlauf ist das Resultat mehrerer Defektgruppen die sich innerhalb der Bandlücke ausbilden [74]. Man unterscheidet dabei intrinsische Defekte bei dem nur Si-Atome beteiligt sind und extrinsische Defekte unter Beteiligung von O-Atomen. Die Existenz der auftretenden Defekte konnte mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie experimentell bestätigt werden [69, 75, 76]. Abbildung 2.5 zeigt in halblogarithmischer Darstellung den D_{it} -Verlauf und den Beitrag der Defektgruppen zur D_{it} -Kurve und deren chemischen Bindungskonfigurationen.

Aufgrund der Verspannungen der Si-Si Bindungen an dem Übergangsbereich kommt es zur Ausbildung von P_T -Zuständen, die ausgehend von der Valenz- und Leitungsbandkante (P_{TV} und P_{TL}) exponentiell abfallen. Diese Defekte lassen sich aufgrund ihrer Natur nicht durch eine Wasserstoffpassivierung reduzieren, sind aber auch nicht rekombinationsaktiv [74]. Bei den anderen Defekttypen handelt es sich um *dangling bonds*, bei dem ein Si-Atom mit einer nicht abgesättigten Bindung vorhanden ist. Diese Defekte unterscheiden sich an den rückgebundenen Atomsorten. Von diesen 3 Defektgruppen sind insbesondere die P_b -Zentren rekombinationsaktiv [74]. Diese Defekte können durch eine Wasserstoffpassivierung in Formiergas oder einem Wasserstoffplasma abgesättigt werden.

Der Wasserstoff reagiert mit den P_b -Zentren nach folgendem Reaktionsschema [77–79]:



wobei die erste Gleichung die Reaktion der P_b -Zentren mit molekularem Wasserstoff beschreibt und die zweite Gleichung die Reaktion mit atomarem Wasserstoff. Die energetische Position dieser Defekte wird dadurch außerhalb der c-Si Bandlücke verschoben, so dass diese elektrisch nicht mehr aktiv sind [80].

Die intrinsischen Defekttypen sind amphoter und besitzen in der unteren Hälfte der Bandlücke donatorischen und in der oberen Hälfte akzeptorischen Charakter. Ein unbesetzter donatorischer Zustand ist positiv geladen und neutral wenn er mit einem Elektron besetzt ist. Besetzte akzeptorische Zustände negativ geladen, ansonsten neutral. Ob eine Besetzung der Defekte vorliegt hängt von der Position der Fermienergie im c-Si-Wafer ab, und damit von seiner Dotierung. Die extrinsischen Defekte innerhalb der Bandlücke besitzen alle donatorischen Charakter. Der Akzeptorzustand wird im Leitungsband des Si vermutet [74].

Als relevanter Defekttyp im SiO_2 sind E' -Zentren zu nennen. Es handelt sich dabei um ein ionisiertes *Si-dangling bond* dass nur mit drei Sauerstoffatome rückgebunden ist. Dieser Defekt bildet eine positive Festladung im SiO_2 aus [81], die eine Bandverbiegung im c-Si-Wafer induziert. Die Flächenladungsdichte wird mit $Q_F = 10^{11}$ - 10^{12} cm^{-2} angegeben, [68].

2.3 Elektrische Eigenschaften

Um ein Verständnis für die elektrischen Eigenschaften der Si/ SiO_2 -Nanostrukturen zu entwickeln, wird in diesem Unterkapitel das quantenmechanische Tunneln durch eine Oxidbarriere als der dominante Stromtransportmechanismus zwischen den Nanodots erläutert. Zu diesem Zweck wird das direkte Tunneln und das Fowler-Nordheim-Tunneln beschrieben. Im Weiteren wird der Begriff der Bandverbiegung erklärt, durch die eine Interpretation der Dotierung der untersuchten Strukturen möglich ist.

2.3.1 Ladungsträgertransport durch quantenmechanisches Tunneln

Bei den hier untersuchten Nanodot-Systemen handelt es sich um Si-Nanodots die von einer dünnen SiO_2 -Matrix umgeben sind. Ein Transport von Ladungsträgern zwischen benachbarten Nanodots findet daher über quantenmechanisches Tunneln durch die Oxidbarriere hindurch statt [50, 82, 83]. Die Stromdichte durch das Oxid hängt im Wesentlichen von der Dicke des Oxids d_{Ox} , sowie von der Barrierenhöhe ab.

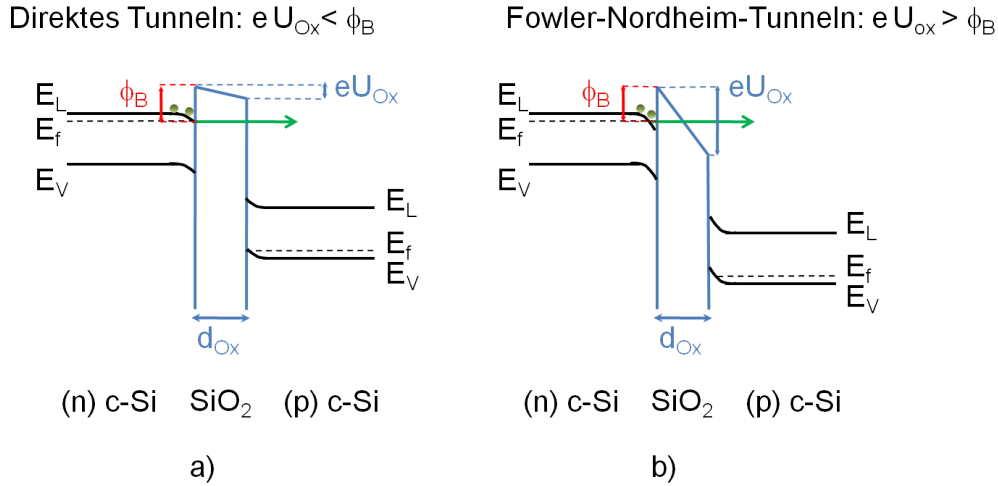


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung verschiedener Tunnelmechanismen von Elektronen aus n-dotiertem c-Si durch eine defektfreie SiO₂-Barriere der Dicke d_{Ox} in angrenzendes p-dotiertes c-Si. Abb. a zeigt das direkte Tunneln, das den dominanten Tunnelmechanismus darstellt, solange die Barrierenhöhe ϕ_B größer ist als das Produkt aus der am Oxid abfallenden Spannung U_{Ox} und der Elementarladung e des Elektrons. Abb. b zeigt das Fowler-Nordheim-Tunneln für den Fall $\phi_B < e U_{Ox}$. Die Größen E_L , E_V und E_f entsprechen den energetischen Positionen des Leitungs- und Valenzbandes und der Fermienergie.

Für defektarme Oxidschichten mit einer Dicke von $d_{Ox} < 3 \text{ nm}$ dominiert je nach angelegter Spannung der Tunnelstrom durch direktes Tunneln [84] oder durch *Fowler-Nordheim-Tunneln* [85]. Diese beiden Tunnelmechanismen sind in Abb. 2.6 für einen Tunnelprozess von Elektronen aus n-dotiertem c-Si durch eine SiO₂-Barriere in angrenzendes p-dotiertes c-Si schematisch dargestellt. Die Transportmechanismen sollen im Folgenden kurz erläutert werden. Ausgangspunkt ist, dass sich die eindimensionale Stromdichte J für Elektronen durch die Oxidbarriere bei angelegter Spannung U mit

$$J = \frac{e}{2\pi} \int v(E) T(E, U) D(E) [f_1(E) - f_2(E - qU)] dE \quad (2.37)$$

beschreiben lässt [86]. Der Tunnelstrom hängt dabei von der Zustandsdichte D_E der Elektronen ab und der Geschwindigkeit v mit der sie sich zur Barriere bewegen um mit der der Transmissionswahrscheinlichkeit $T(E, U)$ durch sie hindurch zu tunneln. Die Größen f_1 und f_2 geben dabei die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Elektronen vor und hinter der Barriere an.

• Direktes Tunneln

Das direkte Tunneln stellt den dominanten Tunnelmechanismus bei einer niedrig angelegten Spannung dar, so dass die Barrierenhöhe ϕ_B größer ist als das Produkt aus der am Oxid abfallenden Spannung U_{Ox} und der Elementarladung e des Elektrons.

Wie in Abbildung 2.6 a zu erkennen ist, erfolgt das direkte Tunnel durch die gesamte Oxiddicke. Die Stromdichte J_{DT} besitzt die folgende Form:

$$J_{DT} = \frac{C}{B} \cdot \left(\frac{U_{Ox}}{d_{Ox}} \right)^2 \exp \left[-B_1 \cdot B_2 \cdot \frac{d_{Ox}}{U_{Ox}} \right] \quad (2.38)$$

mit

$$C = \frac{e^3}{8\pi\hbar\phi_B} \cdot \frac{m^*}{m_{Ox}}, \quad B = \left(1 - \sqrt{1 - \frac{eU_{Ox}}{\phi_B}} \right)^2 \quad (2.39)$$

$$B_1 = \frac{8\pi}{3} \frac{\sqrt{2m_{Ox}\phi_B^3}}{e\hbar} \quad \text{und} \quad B_2 = 1 - \left(\frac{eU_{Ox}}{\phi_B} \right)^{3/2}.$$

• Fowler-Nordheim-Tunneln

Das Fowler-Nordheim-Tunneln stellt bei einer hohen angelegten Spannung den dominanten Tunnelmechanismus dar, so dass $\phi_B < eU_{Ox}$ gilt. Wie in Abbildung 2.6 a zu erkennen ist, erfolgt der Stromtransport dabei durch eine trapezförmige Barriere. Die Stromdichte J_{FN} besitzt die folgende Form:

$$J_{FN} = C \cdot \left(\frac{U_{Ox}}{d_{Ox}} \right)^2 \exp \left[B_1 \cdot \frac{d_{Ox}}{U_{Ox}} \right] \quad (2.40)$$

die Parameter C und B_1 entsprechen denen aus Gl. 2.39. Gleichung 2.38 geht für $eU_{Ox} = \phi_B$ in Gl. 2.40 über. Beide Gleichungen verdeutlichen, dass der Stromtransport mit dickerer Oxidschicht und höherer Barrierenhöhe rapide abnimmt.

Es existieren noch eine Vielzahl anderer Transportmechanismen durch ein dünnes Oxid wie defektunterstütztes Tunneln, die in den Arbeiten von A. Gehrung beschrieben sind [87]. Deren Berücksichtigung würde jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreiten.

2.3.2 Entstehung einer Bandverbiegung

In diesem Abschnitt soll der Begriff der Bandverbiegung anhand eines c-Si-Wafers mit einer festen Oberflächenladung erläutert werden. Abbildung 2.7 a zeigt einen solchen Fall für eine positive Festladung die beispielsweise bei einer c-Si-Wafer/SiO₂-Grenzfläche durch ein Oxid mit einer hohen Dichte an E'-Zentren entsteht. Aufgrund der positiven Festladungen kommt es nahe der c-Si-Grenzfläche zu einer räumlichen Umverteilung der Ladungsträger bis die Oberflächenladung kompensiert ist.

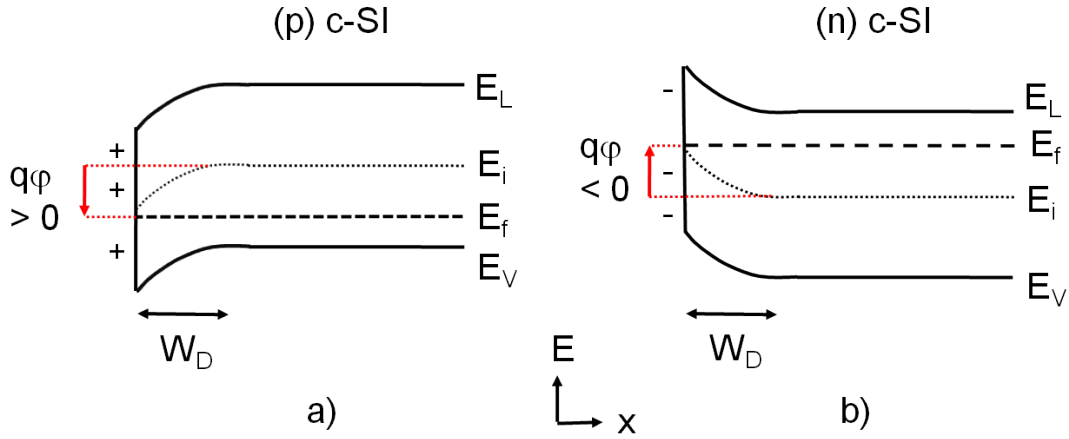


Abbildung 2.7: Darstellung der positiven Bandverbiegung $q\varphi$ in einem (p)c-Si-Wafer durch positive Oberflächenladungen (Abb. a) und der negativen Bandverbiegung in einem (n)c-Si-Wafer durch negative Oberflächenladungen (Abb. b). Die Größe E_i entspricht der intrinsischen Fermienergie, alle anderen Größen sind in Abb. 2.6 erklärt.

Es bildet sich eine Raumladungszone der Breite W_D aus, bei der die Löcherdichte zur Grenzfläche hin abnimmt und die Elektronendichte zunimmt. Dies bedeutet, dass der Abstand der Fermienergie E_f zum Leitungsband E_L zunimmt und zum Valenzband E_V abnimmt. Da aber die Fermienergie im gesamten Halbleiter eine Erhaltungsgröße darstellt und daher im c-Si-Wafer äquipotential verläuft, ändert sich entsprechend die energetische Lage von Leitungs- und Valenzband zur konstanten Fermienergie was zu einer Bandverbiegung führt. Abbildung 2.7 zeigt die umgekehrte Situation im Fall von negativen Ladungen an einer (n)c-Si-Waferoberfläche.

Zur Definition der Bandverbiegung $q\varphi(x)$ am Ort x des c-Si-Wafers kann das intrinsische Fermienergie $E_i(x) \approx E_g/2$ mit E_g als der Bandlücke des c-Si-Wafers herangezogen werden. Dabei verbiegt sich $E_i(x)$ in gleichem Maße wie E_L und E_V . Es gilt [50]:

$$q\varphi(x) = -[E_i(x) - E_i(\infty)] \quad (2.41)$$

Wobei $E_i(\infty)$ die intrinsische Fermienergie tief im Halbleitervolumen darstellt, also weit von der Grenzfläche entfernt. Üblicherweise wird der Nullpunkt der Raumachse zur Grenzfläche gelegt ($x = 0$). Anhand der Bandverbiegungen in Abb. 2.7 und Gl. 2.41 erkennt man, dass für eine Verbiegung der Bänder zu geringeren Energiewerten die Bandverbiegung positive Werte annimmt. Bei einer Verbiegung der Bänder zu höheren Energiewerten nimmt sie negative Werte an.

3 Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel beschreibt die experimentellen Methoden die zur Herstellung und Charakterisierung der Si/SiO₂-Nanostrukturen angewendet wurden. Dazu erfolgt eine Beschreibung der verwendeten Substrate und ihrer Vorbehandlungen, die vor der Deposition der zum Wachstum der Nanostrukturen benötigten Schichten erforderlich sind. Es werden die Depositionsmethoden erläutert, bei dem je nach Zweckmäßigkeit physikalische und chemische Gasphasenabscheidungen verwendet wurden. Die Herstellung der Nanostrukturen erfolgte in den meisten Fällen durch eine nachfolgende Temperaturbehandlung die entweder innerhalb der Depositionsanlagen oder in geeigneten Öfen durchgeführt wurde. Zur Charakterisierung der entstandenen Nanostrukturen wurden verschiedene komplementäre Methoden verwendet. Diese erlauben es, Aufschluss über die strukturellen und elektrischen Eigenschaften der Nanostrukturen geben, sowie eine Evaluierung ihrer Passivierungsqualität für kristalline Si-Schichten zu ermöglichen.

3.1 Methoden der Probenpräparation

In diesem Unterkapitel werden alle Aspekte der verwendeten Substrate, der Probenpräparation, der Schichtherstellung sowie eventueller Nachbehandlungen behandelt. Als Substrate wurden je nach Charakterisierungsmethode und Verwendungszweck Glas oder c-Si-Wafer verwendet. Diese durchlaufen eine individuelle Vorreinigung, um eine saubere Oberfläche für die nachfolgenden Beschichtungen zu gewährleisten. Für die Herstellung der in Kapitel 4 untersuchten Nanostrukturen wurden physikalisch basierende UHV-Depositionen eingesetzt. Die SiO_x-Schichten in Kapitel 5 wurden zum größten Teil mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) hergestellt mit anschließender Temperung in Quarzrohröfen.

3.1.1 Verwendete Substrate und Vorbehandlungen

I. Kristalline Silizium-Wafer

Der Hauptteil der Untersuchungen wurde auf c-Si-Wafer durchgeführt, da sich auf diese Weise direkt die Eignung der Nanostrukturen als Hetero-Emitter auf einem c-Si-Absorber untersuchen lässt. Zudem ermöglicht das Wachstum der Nanostrukturen auf c-Si-Wafer eine Vielzahl an Untersuchungsmethoden, die Aufschluss über deren Charakteristika geben.

Tabelle 3.1: Materialparameter und physikalische Eigenschaften der verwendeten c-Si-Wafer. Die Größe ρ bezeichnet den spezifischen Widerstand der c-Si-Wafer, n_0 und p_0 die Ladungsträgerdichten der Elektronen bzw. Löcher im thermischen Gleichgewicht, E_f die Lage der Fermienergie in Bezug zur Valenzbandkante ($E = 0$) und τ_V die Volumen-Ladungsträgerlebensdauer.

	(n) c-Si-Wafer	(p) c-Si-Wafer
Herstellungsverfahren	Zonenschmelz	Zonenschmelz
Orientierung	(111)	(111)
Dotierstoff	Phosphor	Bor
ρ [Ωcm]	1 - 3	1 - 3
n_0 bzw. p_0 [cm^{-3}]	$(4,2 - 1,4) \cdot 10^{15}$	$(1,3 - 0,4) \cdot 10^{16}$
E_f (Volumen) [eV]	0,90 - 0,87	0,19 - 0,22
τ_V [ms]	1 - 2	1 - 2
Dicke [μm]	275	275
Durchmesser [mm]	50,8	50,8

Dazu zählt unter anderem die Evaluierung der Passivierungsqualität der Nanostrukturen für c-Si-Wafer durch eine Analyse der c-Si-Wafer/SiO₂-Grenzfläche oder der Bestimmung der Bandverbiegung in einem c-Si-Wafer durch dotierte Nanostrukturen. Zudem kann direkt der Stromtransport durch eine c-Si-Wafer/Si/SiO₂-Struktur untersucht werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten c-Si-Wafer wurden von *Institut für Kristallzüchtung* (IKZ) sowie der Firma *TOPSIL* zur Verfügung gestellt. Es handelte sich dabei um n- und p-dotierte c-Si-Wafer ((n) und (p) c-Si-Wafer) mit einem Durchmesser von 50,8 mm (2 Zoll) und einer Dicke von 275 μm , die mittels Zonenschmelzverfahren hergestellt wurden und eine (111) Oberflächenorientierung besitzen¹. Das bedeutet, dass bei einer idealen Oberfläche jedes Si-Oberflächenatom eine senkrecht zur Grenzfläche gerichtete offene Bindung besitzt [88]. Von der Herstellerseite wurde eine Volumen-Ladungsträgerlebensdauer von 1 - 2 ms garantiert. Der spezifische Widerstand der Wafer beträgt für beide Dotierungen 1 - 3 Ωcm . Tabelle 3.1 fasst alle für die Arbeit relevanten Materialparameter sowie die daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften der Wafer zusammen. Dabei bestimmt sich die energetische Lage der Fermienergie E_f in Bezug zur Valenzbandkante ($E = 0$) zu [50]:

$$E_F^n = E_i + k_B T \cdot \ln \frac{n_0}{n_i} \quad (3.1)$$

$$E_F^p = E_i - k_B T \cdot \ln \frac{p_0}{n_i}. \quad (3.2)$$

¹Die Wahl für c-Si-Wafer mit (111) Orientierung ist durch die Probenhalterungen der in Kapitel 3.1.2 beschriebene UHV-Anlage bedingt. Diese Anlage kann ausschließlich nur mit 2 Zoll großen Substraten operiert werden, für die nur (111) orientierte Substrate im großen Vorrat hergestellt werden konnten.

Gleichung 3.1 wird für (n) c-Si-Wafer verwendet und Gl. 3.2 für (p) c-Si-Wafer. Dabei entsprechen n_0 und p_0 den Ladungsträgerdichten der Elektronen bzw. Löcher im thermischen Gleichgewicht und n_i der intrinsische Ladungsträgerdichte. Die Fermienergie von intrinsischem Silizium E_i liegt bei 0,56 eV und der Energieterm $k_B T$ beträgt bei Raumtemperatur 26 meV.

Die gelieferten c-Si-Wafer besaßen mindestens eine chemomechanisch-polierete Oberfläche mit einer Rauigkeit $< 5 \text{ \AA}$ auf der die Deposition erfolgte. Diese Seite wird im Folgenden als Vorderseite deklariert. Die Rückseite war in den meisten Fällen chemisch geätzt konnte aber im Bedarfsfall ebenfalls wie die Vorderseite poliert werden.

Bevor eine Beschichtung der c-Si-Wafer erfolgen konnte, musste deren Oberfläche nasschemisch gereinigt werden. Dies hatte den Zweck, die Oberfläche von unerwünschten Kontaminationen zu beseitigen, die ansonsten zu Beeinträchtigung der c-Si-Wafer/Nanostrukturen-Grenzfläche hätte führen könnte. Zu diesem Zweck hat sich die von W. Kern entwickelte RCA-Reinigung durchgesetzt, bei der die c-Si-Wafer drei aufeinanderfolgenden chemischen Bädern ausgesetzt werden [89–91]. Das erste Bad besteht aus einer Mischung von Ammoniumhydroxid, Wasserstoffperoxid und deionisiertem Wasser. Hier werden organische Rückstände vom c-Si-Wafer entfernt. Diese Behandlung führt zur Ausbildung eines etwa 1 nm dicken nativen Oxids, dass durch Eintauchen im zweiten Bad, einer HF-haltigen Lösung, entfernt wird. Im dritten Bad, bestehend aus Salzsäure, Wasserstoffperoxid und deionisiertem Wasser, werden ionische Rückstände und Metalle entfernt. Nach Abschluss des letzten Reinigungsschrittes verbleiben die c-Si-Waferoberflächen mit einem neuen 1 nm dicken nativen Oxid. Der erste und dritte Prozessschritt wurde bei 80 °C für 15 min durchgeführt.

Nach Anwendung der RCA-Reinigung erfolgte eine zweiminütige HF-Behandlung zur Entfernung der nativen Oberflächenoxide. Die HF-Konzentration betrug dabei 1% in destilliertem Wasser und hinterließ eine wasserstoffterminierte, hydrophobe c-Si-Waferoberfläche, die eine erneute Oxidation für etwa 10 - 15 min verhinderte [92, 93]. In dieser Zeit wurde der c-Si-Wafer in die gewünschte Beschichtungsanlage transferiert.

II. Glassubstrate

Das Wachstum der Nanostrukturen auf Glassubstraten ist in solchen Situationen erforderlich, bei der ein c-Si-Wafer eine Messung ungewünscht beeinflusst. Das ist insbesondere bei optischen Charakterisierungsmethoden der Fall oder wenn ein nichtleitfähiges Substrat benötigt wird. Glassubstrate finden auch Anwendung bei der Implementierung der Nanostrukturen in Dünnschichtsolarzellen. Die relevanten Materialparameter, der in dieser Arbeit verwendeten Glassubstrate sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Materialparameter und physikalische Eigenschaften der verwendeten Glassubstrate. Die für das Suprasil-Quarzglas angegebene Abmessung entspricht dem Radius der Glasscheiben und beim Corning-Glas der Kantenlänge. Die Größen T_g und T_W stehen für die untere Entspannungsgrenze und den Erweichungspunkt der Gläser.

	Suprasil-Quarzglas	Corning-Glas
Form	Rund	Quadratisch
Dicke [μm]	300	700
Abmessung [mm]	50,8	25,4
T_g [$^{\circ}\text{C}$]	1025	669
T_W [$^{\circ}\text{C}$]	1600	971

In dieser Arbeit wurde vorrangig Suprasil 2 Grade A Quarzglas der Firma Hereaus verwendet. Dabei handelt es sich um rundes, chemisch hochreines Quarzglas mit einer Dicke von 300 μm . Die optische Transmission beträgt im Bereich von 180 - 2000 nm konstant über 90 %. Die Besonderheit von Quarzglas liegt in seiner hohen thermischen Belastbarkeit. Die untere Entspannungsgrenze und der Erweichungspunkt² liegen bei 1025 $^{\circ}\text{C}$ bzw. 1600 $^{\circ}\text{C}$. Dies ermöglicht Temperaturbehandlungen über 1000 $^{\circ}\text{C}$ für einige Stunden, ohne dass es zu einer signifikanten Verformung des Quarzglases kommt und darüber liegende Schichten verspannt oder zerreißt. Solche Temperaturen sind zum Teil für die Entmischung von SiO_x -Schichten in Kapitel 5 erforderlich. Weitere Informationen zu den Eigenschaften der Suprasil-Quarzgläser sind im Datenblatt des Herstellers zu finden [94].

Die Reinigung der Quarzgläser erfolgte durch ein 30-minütiges Eintauchen in eine 120 $^{\circ}\text{C}$ heiße Piranha-Lösung. Dabei handelt es sich um eine Mischung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid im Verhältnis 3:1. Die Glasscheiben werden anschließend mit deionisiertem Wasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet.

Für die in Kapitel 5.4 untersuchten SiO_x -Test-Dünnschichtzellstrukturen wurde Corning-Eagle XG-Glas verwendet. Dabei handelt es sich um quadratische Aluminiumsilikatgläser mit einer Dicke von 700 μm . Diese Glassubstrate verfügen zwar nicht über die gleiche chemische Reinheit und thermische Beständigkeit wie die Quarzgläser, sind dafür aber um ein Vielfaches günstiger. Die untere Entspannungsgrenze und der Erweichungspunkt liegen deutlich niedriger als beim Suprasil. Dadurch sind Temperaturbehandlungen über 1000 $^{\circ}\text{C}$ für wenige Sekunden möglich, welche aber bereits das Glas leicht verformen. Weitere Informationen zu den Eigenschaften der Corning-Gläser sind im Datenblatt des Herstellers zu finden [95].

²Die untere Entspannungsgrenze beschreibt die Temperatur, ab der mechanische Spannungen im Glas durch Deformation abgebaut werden und der Erweichungspunkt die Temperatur, ab der das Glas weich wird und sich durch sein Eigengewicht verformt.

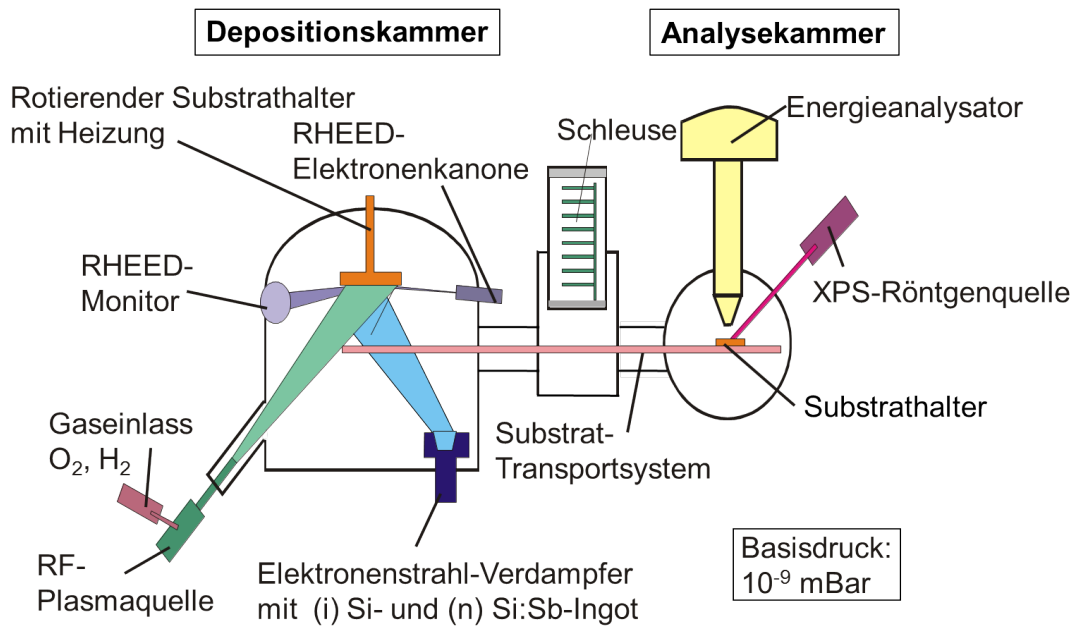


Abbildung 3.1: Aufbau und Bestandteile der UHV-Depositions- und Analytik-Anlage. In der mittleren Kammer werden die zu untersuchenden Proben eingeschleust. Die Herstellung der Si- und SiO_2 -Schichten geschieht in der Depositionskammer (links), die Analyse der chemischen Zusammensetzung mittels XPS in der Analyse- und Röntgenkammer (rechts). Der Basisdruck in den Kammern beträgt etwa 10^{-9} mbar.

3.1.2 Depositionstechniken und Anlagen

Für die Deposition der Schichten, die für die Herstellung der untersuchten Si/ SiO_2 Nanostrukturen erforderlich sind, wurden physikalisch basierende Gasphasenabscheidungen wie die Elektronenstrahlverdampfung eingesetzt sowie die chemisch basierende plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung. Die in Kapitel 4 untersuchten ultra-dünnen Oxide und Si-Nanodots wurden in einer speziellen UHV-Depositionsanlage hergestellt. Die in Kapitel 5 untersuchten SiO_x -Schichten wurden hingegen vorwiegend mittels PECVD-Anlagen hergestellt. Der Aufbau und die Funktionsweise dieser Anlagen soll im Folgenden beschrieben werden.

3.1.2.1 UHV-Anlage für Plasmaoxidation und a-Si-Schichten

Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau der UHV-Anlage und deren wichtigste Komponenten. Wie man der Abbildung entnehmen kann, besteht die Anlage aus drei miteinander verbundenen Kammern. In der mittleren Kammer werden die nach Abschnitt 3.1.1 präparierten Proben über eine Schleuse in das UHV-System bei einem Basisdruck von etwa 10^{-9} mbar transferiert. Von dort aus können die Proben über eine Transferstange in die rechte Analyse- und Röntgenkammer oder in die linke Depositionskammer transportiert werden, ohne dass ein Vakuumbruch erforderlich ist.

Die Herstellung der Si und SiO₂-Schichten geschieht in der Depositionskammer. Dazu wird die Probe an einem rotierbaren Probenhalter befestigt, wobei die zu beschichtende Seite nach unten gerichtet ist. Unmittelbar über der Probe befindet sich ein Graphitheizer, der eine Temperatur von bis zu 1100 °C erreichen kann, und die Probe mittels Wärmestrahlung erhitzt. Die Temperaturkontrolle erfolgt mit Temperatursensoren in der Nähe des Heizers und einem Pyrometer. Veränderungen der Oberflächenstruktur einer Probe werden mittels RHEED Aufnahmen beobachtet³. Die Oxidation der Proben wird mit einer RF-Plasmaquelle durchgeführt, die aus einem Gaseinlass einströmenden, molekularen Sauerstoff dissoziiert und die geladenen Spezies ausfiltert, so dass nur atomare Sauerstoffatome die Kammer erreichen. In gleicher Weise können die Proben auch mit atomarem Wasserstoff passiviert werden.

Die Deposition von dünnen, intrinsischen und dotierten Si-Schichten wird mithilfe von zwei separaten Elektronenstrahlverdampfern durchgeführt. Diese stellen Elektronen mit einer Energie von etwa 10 keV bereit, die durch ein elektromagnetisches Quersfeld auf das Verdampfermaterial im Tiegel fokussiert werden. Die Elektronen geben ihre Energie an das Material ab wodurch es innerhalb weniger Minuten aufschmilzt, teilweise verdampft und so die Probenoberfläche beschichtet wird. Die Schichtdicke wird mit einem kalibrierten Schwingquarz gemessen, der ebenfalls mitbeschichtet wird. Die Verdampfungsrate wird durch die Intensität des Elektronenstrahls bestimmt, die sich aus der einstellbaren Leistung der Elektronenkanone ergibt. So können Beschichtungsraten von 1 Å/s realisiert werden.

Als Verdampfermaterial wurde ein intrinsischer und ein antimondotierter Si-Ingots verwendet. Letzterer besaß eine Dotierung von 10¹⁹ cm⁻³. Mithilfe von SIMS-Messungen konnte gezeigt werden, dass die abgeschiedenen dotierten Schichten über eine Dotierung von 10¹⁸-10¹⁹ cm⁻³ verfügen. Die genaue Vorgehensweise für die Herstellung der Nanostrukturen mit dieser Anlage wird in Kapitel 4.1 erläutert.

In der Analysekammer befindet sich eine XPS-Röntgenquelle und ein hemisphärischer Energieanalysator, mit dem über XPS-Messungen die chemische Zusammensetzung der Proben untersucht werden kann. Die beschichtete Seite ist der Quelle und dem Analysator zugewandt. Die Vorgehensweise und Interpretation von XPS-Messungen wird im XPS-Abschnitt von Kapitel 3.2.1.3 erklärt.

³Zu diesem Zweck wird die Probe unter einem flachen Winkel (2 °) mit Elektronen der Energie 20 keV aus einer Elektronenkanone beschossen. Der gebeugte, reflektierte Elektronenstrahl trifft auf einen Schirm, auf dem ein Beugungsmuster entsteht, das für die Oberflächenstruktur charakteristisch ist [96].

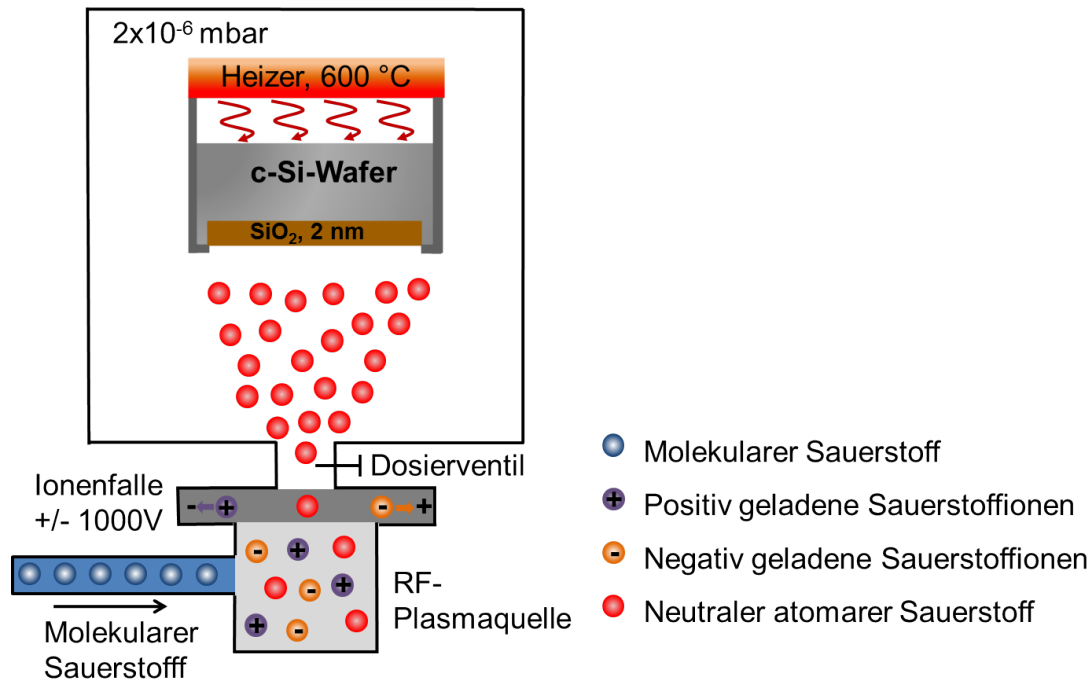


Abbildung 3.2: Vereinfachte Darstellung der technischen Funktionsweise der Plasmaoxidation eines c-Si-Wafers.

3.1.2.2 Prinzip der Plasmaoxidation

Abbildung 3.2 zeigt in einer vereinfachten Darstellung die technische Funktionsweise der Plasmaoxidation eines c-Si-Wafers. Molekularer Sauerstoff mit einer Reinheit von 99.999 % gelangt über eine Zuleitung in einer kapazitativ gekoppelten RF-Entladung. Es kommt zur Dissoziation der molekularen Sauerstoffatome in positiv und negativ geladene Sauerstoffionen sowie neutrale Sauerstoffatome. Die RF-Leistung wurde zwischen 200 - 400 W eingestellt. Eine bei ± 1000 V betriebene Ionenfalle filtert die geladenen Sauerstoffionen vor dem Eintritt in die UHV-Kammer heraus, so dass nur die neutrale Spezies in die Kammer gelangt. Mithilfe eines Dosierventils wird der Kammerdruck auf $2 \cdot 10^{-6}$ mbar geregelt. Die auf 600 °C getemperte, hochreaktive c-Si-Waferoberfläche adsorbiert unmittelbar die mit thermischer Energie ($E_{kin} < 1$ eV) auf die Oberfläche auftreffenden Sauerstoffatome. Nachfolgende Sauerstoffatome diffundieren durch die erste SiO₂-Monolage [97], wodurch es zur Bildung einer geschlossenen SiO₂-Schicht kommt, dessen Dicke von den Oxidationsparametern abhängt.

Der Vorteil der Plasmaoxidation gegenüber einer Oxidation mit molekularem Sauerstoff liegt in einer deutlich höheren Adsorptionswahrscheinlichkeit der c-Si-Waferoberfläche für atomaren Sauerstoff [98, 99] und einer erhöhten Diffusionslänge der Sauerstoffatome durch die ersten SiO₂-Monolagen [97].

Tabelle 3.3: Satz der Oxidationsparameter für die im Kapitel 4 verwendeten Plasmaoxide bestehend aus der Oxidationsdicke d_{Ox} , der RF-Leistung P_{RF} , der Oxidationsdauer t_{ox} , dem Druck in der Depositionskammer p_{Dep} und der Substrattemperatur T_{Sub} . In der vorliegenden Arbeit wird der Parametersatz für eine 2 nm dicke Oxidschicht am häufigsten verwendet und zukünftig als Standard definiert.

d_{Ox} [nm]	P_{RF} [W]	t_{ox} [min]	p_{Dep} [10^{-6} mbar]	T_{Sub} [°C]
2	400	60	2	600
1,4	300	15	2	600
0,8	200	5	2	600

Dadurch sind auch bei geringem Druck (HV) und niedriger Temperatur⁴ kontrollierbare Oxidschichtdicken oberhalb von 2 nm möglich.

Des Weiteren kann durch die Verwendung von neutralen Sauerstoffatomen eine Reaktion von Sauerstoffionen mit der c-Si-Waferoberfläche oder dem SiO₂-Netzwerk ausgeschlossen werden. Solche Reaktionen führen zu einer geladenen und inhomogenen Oxidschicht [102].

Tabelle 3.3 fasst die in dieser Arbeit verwendeten Oxidschichtdicken und die dafür benötigten Oxidationsparameter zusammen. Die Oxidschichtdicken wurden nach Gl. 3.11 mithilfe einer analytischen Auswertung des XPS Si 2p Spektrums bestimmt. Durch eine verkürzte Oxidationsdauer kann die Oxidschichtdicke auf < 2 nm reduziert werden. In der vorliegenden Arbeit wird der Parametersatz für eine 2 nm dicke Oxidschicht am häufigsten verwendet und als Standard definiert. Die anderen Oxidschichtdicken kommen nur in Kapitel 4.2.4 zum Gebrauch.

3.1.2.3 Depositionsanlagen für a-SiO_x-Schichten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene physikalische sowie auch chemische Gasphasenabscheidungen zur Deposition der SiO_x-Schichten benutzt. Diese werden im Folgenden genauer erläutert.

I. PECVD-Abscheidung

Der Großteil der SiO_x-Schichten wurde mittels dreier verschiedener PECVD Anlagen abgeschieden. Diese sind die *AK 1000* (Fa.: *Roth und Rau*), die *CS 400 PS* (Fa.: *Ardenne Anlagentechnik*) und die *AKT 1600* (Fa.: *Applied Materials*). Alle drei Anlagen funktionieren nach demselben Prinzip des Direktplasmas, dass in Abb. 3.3 schematisch dargestellt ist.

⁴Eine trockene Oxidation mit molekularem Sauerstoff wird in der Regel bei einem Druck von 1 atm und Temperaturen über 800 °C durchgeführt [100, 101].

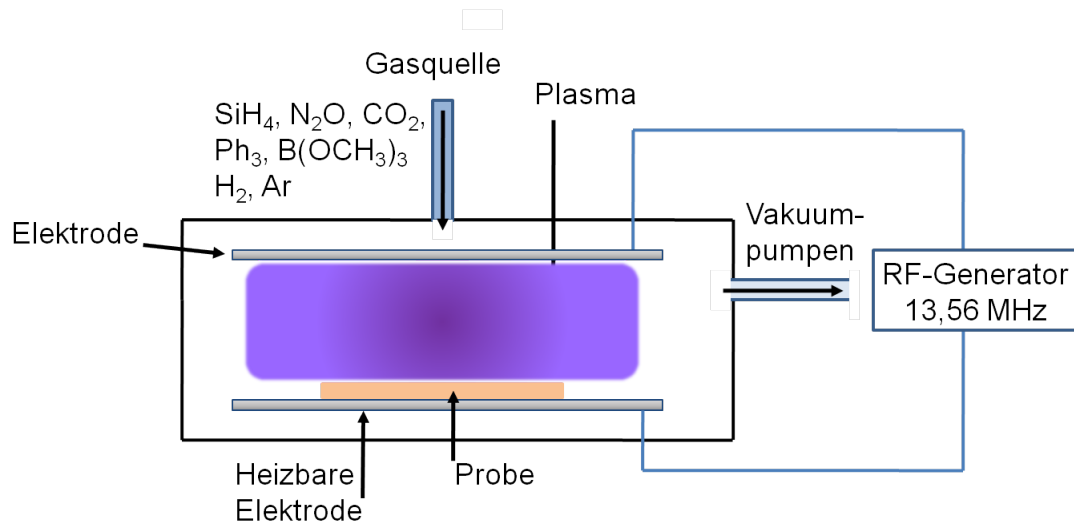


Abbildung 3.3: Funktionsprinzip einer PECVD-Depositionsanlage. Zwischen zwei sich gegenüberliegenden Elektroden wird ein Wechselfeld mit einer Frequenz von 13,56 MHz erzeugt. Dies führt zur Ionisation der in der Kammer eingelassenen Gase und damit zur Zündung eines Plasmas oberhalb der zu beschichtenden Probenoberfläche. Die Probenoberfläche reagiert mit den dissoziierten Komponenten, wodurch es zum Schichtwachstum kommt.

Kernstück der PECVD Kammern sind zwei sich gegenüberliegende Elektroden, die mit einer RF-Spannungsquelle verbunden sind. Die untere Platte, auf der sich die Probe mit der zu beschichtenden Seite nach oben befindet, ist in der Regel heizbar. Über mehrere Gasleitungen werden die benötigten Prozessgase in die Kammer eingeleitet, so dass durch Vakuumpumpen ein kontrollierter Druck von 0,1 - 1 mbar entsteht. Die Gase werden dabei über die obere Elektrode eingelassen (Gasdusche). Durch Anlegen einer Wechselspannung, mit einer Frequenz von 13,56 MHz, entzündet sich direkt über der Probe ein Plasma [103]. Die dissoziierten Gasbestandteile reagieren mit der Probenoberfläche, so dass es zum Wachstum der gewünschten Schichten kommt [104]. Die genauen Depositionsparameter für das Wachstum der SiO_x -Schichten sind in Kapitel 5.1.1 angegeben. Die Ermittlung der Schichtdicke erfolgt ellipsometrisch oder über ein Profilometer.

II. Elektronenstrahlverdampfung

Die Elektronenstrahlverdampfung von SiO_x wurde mit der Elektronenstrahl- Verdampfungsanlage *Univex 450* (Fa.: *Leybold-Heraeus*) durchgeführt. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Das Funktionsprinzip ist zu den Elektronenstrahlern der UHV-Anlage aus Kapitel 3.1.2.1 äquivalent. Als Verdampfermaterial wurde intrinsisches SiO in Granulatform verwendet. Die Deposition fand bei Raumtemperatur und einem Druck von etwa 10^{-6} mbar statt. Die Ermittlung der Schichtdicke erfolgte über Ellipsometrie.

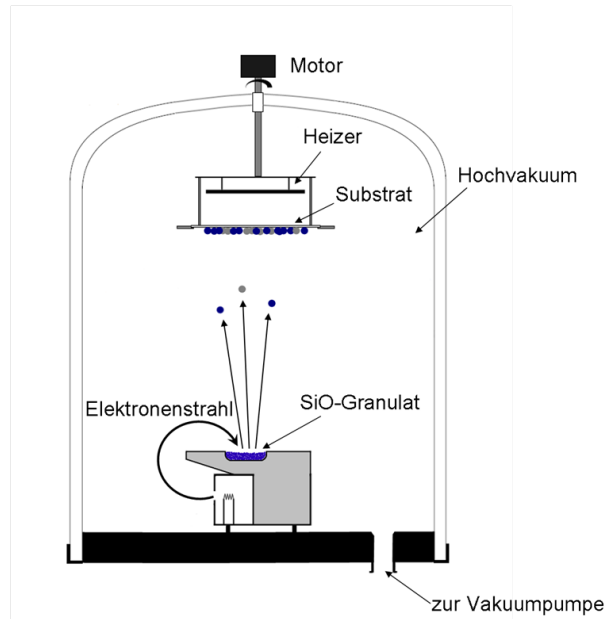


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Elektronenstrahl-Verdampfungsanlage Univex 450 für die Herstellung von intrinsischen SiO_x -Schichten durch Elektronenstrahlverdampfung eines SiO -Granulats [53].

3.1.3 Nachbehandlungen

Eine Nachbehandlung soll in dieser Arbeit als ein zusätzlicher Prozessschritt außerhalb der Depositionskammern verstanden werden. Ein solcher Prozessschritt stellt beispielsweise die nachträgliche Temperung abgeschiedener SiO_x -Schichten dar, die für die Formation der Si-Nanostrukturen erforderlich ist oder auch eine Formiergastemperung, die eine Verbesserung der Passivierungseigenschaften mit sich bringt. Für die Temperungen wurde ein Rohr- oder *Rapid Thermal Processing* (RTP)-Ofen verwendet.

I. Rohrofen

Bei dem zentral genutzten Ofen handelte es sich um einen Quarzglas-Rohrofen. Mit diesem lässt sich auch die Formiergastemperung ermöglichen. Der Aufbau und die Funktionsweise sind in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt.

Das horizontal lagernde Rohr ist in drei Temperaturzonen unterteilt. In jeder Zone wird die Temperatur im Inneren des Ofens mit Thermoelementen erfasst. Der Innenraum wird von Zone 1 aus kontinuierlich mit Stickstoff oder Formiergas geflutet. Der Gasfluss beträgt 136 l/h bei Atmosphärendruck. Eine Siliziumscheibe sorgt für eine gleichmäßige Strömung über den gesamten Ofenraum. Die Proben werden aufrecht stehend auf Quarzglaträger in die temperaturstabile Zone 2 transferiert.

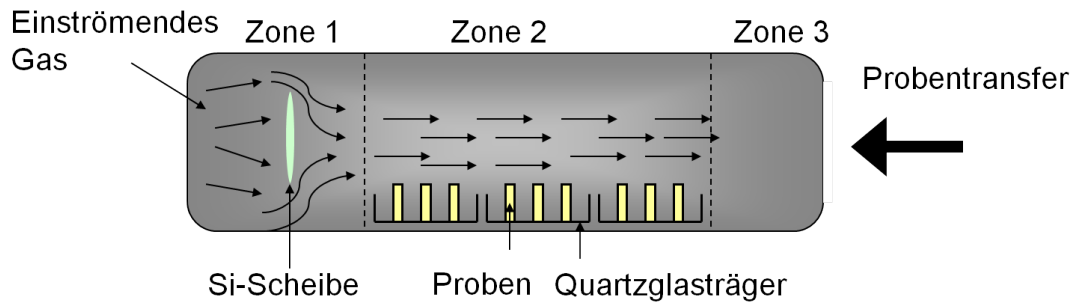


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Rohrofens für thermische Nachbehandlungen. Die Proben befinden sich aufrecht stehend auf Quarzglasträgern. Ein konstanter Gasfluss von 136 l/h durchströmt während der Behandlung den Ofen. Die Si-Scheibe sorgt für eine gleichmäßige Strömung über den gesamten Ofenraum. Als Ofengas wurde Stickstoff oder Formiergas verwendet.

In Abbildung 3.6 sind die Temperaturprofile für die in der Arbeit am häufigsten auftretenden Temperaturbehandlungen im Rohrofen dargestellt.

Abbildung 3.6 a zeigt das Temperaturprofil für eine einstündige Temperung in Stickstoffatmosphäre bei 800 °C, 900 °C und 1050 °C und Abb. 3.6 b das Temperaturprofil für eine 20 minütige Temperung bei 420 °C in Formiergasatmosphäre. Die genannten Temperaturen und Heizdauern beziehen sich nur auf das jeweilige Plateautemperatur. Im Vorfeld werden die Proben mit etwa 15 °C/min auf die Plateautemperatur geheizt. Nach Ablauf der Plateauzeit folgt eine mehrstündige Abkühlphase. Nicht eingezeichnet ist die *Solid phase crystallization* (SPC)-Temperung, die bei 600 °C für 24 Stunden stattfindet.

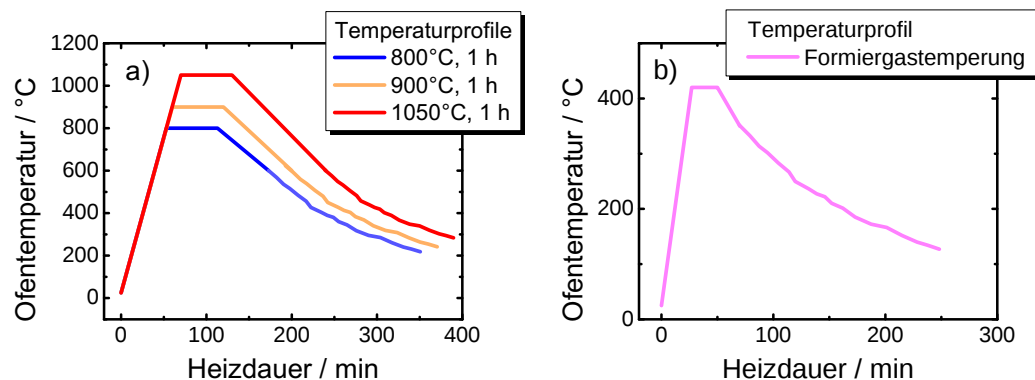


Abbildung 3.6: Temperaturprofile für die Temperaturbehandlungen im Rohrofen. Abbildung a zeigt das Temperaturprofil für eine einstündige Temperung in Stickstoffatmosphäre bei 800 °C, 900 °C und 1050 °C und Abb. b das Temperaturprofil für eine 20 minütige Temperung bei 420 °C in Formiergasatmosphäre. Die genannten Temperaturen und Heizdauern beziehen sich nur auf das jeweilige Plateau.

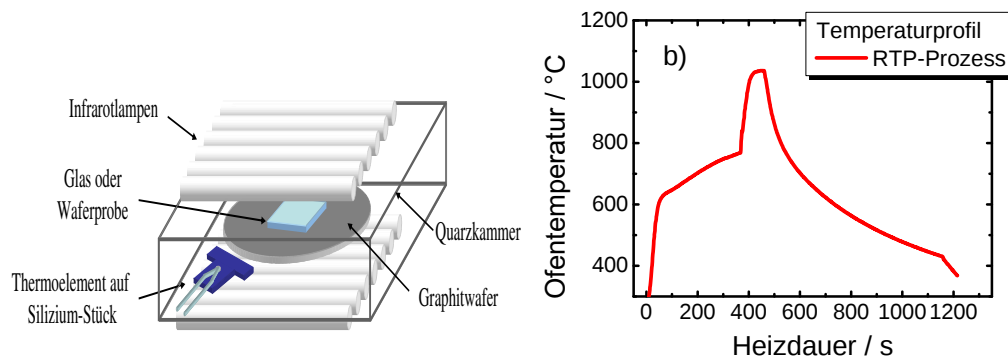


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des RTP-Ofens (Abb. a) [105] und das in der Arbeit verwendete Temperaturprofil (Abb. b). Die Proben befinden sich innerhalb einer Wärmestrahlen-durchlässigen Quarzkammer auf einem Graphitprobenträger zusammen mit einem Thermoelement. Halogenlampen die sich ober- und unterhalb der Kammer befinden, erhitzen den Innenraum der Kammer. Abbildung b zeigt das Temperaturprofil bei einer Temperung bei 1050 für 60 s.

II. RTP-Ofen

Der RTP-Ofen ist in der Lage, Temperaturen von 300 - 1100 °C in wenigen Minuten zu erreichen. Abbildung 3.7 a zeigt den schematischen Aufbau und Abbildung 3.7 b das in der Arbeit verwendete Temperaturprofil. Ermöglicht wird diese schnelle Temperung durch eine Reihe von Halogenlampen, die ober- und unterhalb einer Quarzkammer positioniert sind. Diese strahlen mit einer Leistung von je 1,5 kW direkt auf einen Graphitprobenträger und der darauf befindlichen Probe. Die Temperatur wird über ein Thermoelement auf einem Siliziumstück erfasst, das sich neben dem Probenträger befindet. Ein Mikrocontroller verarbeitet das Temperatursignal, so dass eine Steuerung der Innentemperatur erfolgen kann. Während der Behandlung wird die Kammer bei Atmosphärendruck mit Stickstoff durchflutet. Mit diesem Aufbau lassen sich Heizgeschwindigkeiten von bis zu 50 °C/s erreichen. Die Abkühlgeschwindigkeit hängt vom Energieeintrag während der Plateaudauer ab und beträgt maximal 8 °C/s [105].

3.2 Charakterisierungsmethoden

In diesem Unterkapitel werden die Methoden und Apparaturen beschrieben, welche in dieser Arbeit für die Charakterisierung der Si-Nanostrukturen, der SiO₂-Matrix und der Si/SiO₂ Grenzfläche zum Einsatz gekommen sind. Entsprechend der Struktur dieser Arbeit erfolgt eine Unterteilung der Methoden nach der Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften, den Passivierungseigenschaften und den elektrischen Eigenschaften der untersuchten Nanostrukturen. Da es sich hauptsächlich um Charakterisierungsmethoden handelt, die in Festkörperphysik gebräuchlich sind, werden nur die zum weiteren Verständnis der Arbeit benötigten physikalischen und technischen Wirkungsprinzipien erläutert.

3.2.1 Strukturelle und optische Charakterisierungen

Dieser Abschnitt behandelt alle in der Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden, die Aufschluss über die kristalline und chemische Struktur der Nanostrukturen geben. Dabei sind insbesondere elektronenmikroskopische Methoden wie die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) von Bedeutung, da diese eine direkte Abbildung der Nanodot-Systeme ermöglichen. Begleitend dazu eignet sich die Rasterkraftmikroskopie (RKM) mit deren Hilfe es möglich ist, die Topographie freiliegender Nanostrukturen darzustellen und orts aufgelöst den Stromtransport durch die Nanostrukturen zu messen. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) hingegen eignet sich zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Nanostrukturen. Detaillierte Aussagen über die chemische Umgebung der Si-Atome liefert die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS). Die strukturellen und chemischen Eigenschaften können auch mittels spezieller Schwingungsspektroskopie wie der Raman-Spektroskopie und der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIRS) ermittelt werden. Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften dienen spektral aufgelöste Transmissions- und Reflexionsmessungen.

3.2.1.1 Elektronenmikroskopie

Bei der Elektronenmikroskopie wird eine im Hochvakuum (etwa 10^{-6} mbar) befindliche Probe auf der beschichteten Seite mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl beleuchtet. Die Steuerung des Elektronenstrahls erfolgt über elektromagnetische Linsen. Die Eindringtiefe der Elektronen in das Probenvolumen hängt von der kinetischen Energie der Primärelektronen ab [106], insofern können Elektronen mit ausreichender Energie sehr dünne Proben auch durchqueren, was bei der HRTEM ausgenutzt wird. Innerhalb des keulenförmigen Anregungsvolumen im Inneren der Probe kommt es zur elastischen Streuung der Elektronen an den Kernen und zur unelastischen Streuung an den Elektronenhüllen der Probenatome. Bei Letzterem kann es zur Generation von Röntgenstrahlen und Sekundärelektronen kommen. Diese werden für die EDX und REM genutzt.

Der Vorteil der Elektronenmikroskopie liegt in einer deutlich erhöhten lateralen Auflösung im Gegensatz zur Lichtmikroskopie. Die Auflösung d (Abstand zwischen zwei Punkten) bestimmt sich zu $d = \lambda/2$ wobei die Wellenlänge λ des Elektronenstrahls von der Beschleunigungsspannung U_B über

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e U_B e}} \quad (3.3)$$

abhängt. Dabei entspricht h dem planckschen Wirkungsquantum, m_e der freien Elektronenmasse und e der Elementarladung. Aufgrund der hohen kinetischen Energie der Elektronenwellen verfügen diese über eine sehr kurze Wellenlänge, typischerweise etwa 0,005 nm. Die reale Auflösung ist jedoch durch Feldinhomogenitäten und Linsenfehler

beschränkt und beläuft sich auf etwa 1 nm. Die in dieser Arbeit verwendeten elektronenmikroskopischen Verfahren beschränken sich auf die REM, HRTEM und EDX und sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

- **Rasterelektronenmikroskopie**

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die im HV befindliche Probenoberfläche durch Elektronen in Form eines fokussierten Elektronenstrahls zeilenweise abgerastert. Die im Probenvolumen durch unelastische Streuung entstehenden Sekundärelektronen besitzen eine Energie von nur einigen Elektronenvolt. Gemäß der universellen Kurve beträgt die mittlere freie Weglänge der Elektronen in diesem Energiebereich nur wenige Nanometer [106]. Daher können die Elektronen die Probe nur verlassen, wenn sie 1 - 3 nm unterhalb der Oberfläche erzeugt wurden. Die austretenden Sekundärelektronen werden mit einem geeigneten Elektronendetektor (Everhart-Thornley Detektor) registriert, aus dessen Signal sich eine direkte Abbildung der Probenoberfläche generieren lässt. Weiterführende Informationen zur Rasterelektronenmikroskopie finden sich in den Fachbüchern von *L. Reimer* [107] und *J. Goldstein et. al.* [108]

In dieser Arbeit wurde ein S-4100 Rasterelektronenmikroskop der Firma HITACHI [109] verwendet. Die Elektronen werden über eine kalte Feldemissionskathode bereitgestellt und gelangen mit einer Beschleunigungsspannung von 5 - 30 kV auf die Probenoberfläche. Die maximale Auflösung des verwendeten REM beträgt nach Herstellerangaben 1,5 nm bei 300.000-facher Vergrößerung. Die Probe lässt sich relativ zum Elektronenstrahl drehen, so dass auch Querschnittsaufnahmen möglich sind.

- **Energiedispersive Röntgenspektroskopie**

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie dient der Analyse der Materialzusammensetzung einer Probe. Bei ausreichender Energie des Elektronenstrahls kann innerhalb der Probe eine Anregung von Elektronen aus den inneren Schalen der Probenatome in unbesetzte Schalen erfolgen. Die nun unbesetzten, energetisch günstigen Schalen werden von Elektronen aus einem höherem Orbital unter Aussendung von Röntgenstrahlen besetzt, dessen Energie von der Kernladungszahl der entsprechenden Atome abhängt. Diese charakteristische Strahlung ist kennzeichnend für alle Atome eines bestimmten Elements und bilden ein Linienspektrum. Durch unterschiedlich starke Abbremsung der Elektronen im Coulombfeld der Atomkerne entsteht die kontinuierliche Röntgenbremsstrahlung, welche den Hintergrund im EDX-Spektrum ausmacht. Das gesamte Röntgenspektrum wird von geeigneten Detektoren aufgenommen und analysiert. Weiterführende Informationen zur EDX-Spektroskopie finden sich in den Fachbüchern von *H. Bethge* [110] und *A. J. Garratt-Reed et. al.* [111].

In der vorliegenden Arbeit wurde für die EDX-Spektroskopie die gleiche Apparatur wie für die Rasterelektronenmikroskopie verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug

50 kV, so dass die Röntgenstrahlung aus bis zu 500 nm Tiefe der zu untersuchenden Proben stammen kann. Zur Detektion der Strahlung wurde ein Silizium-Drift-Detektor (SDD) der Firma EDAX mit einer Auflösung von 125 eV verwendet. Es können Elemente mit einer Kernladungszahl größer fünf detektiert werden. Die Bestimmung der Konzentration eines Elements in einer Probe erfolgte durch quantitative Analyse der EDX-Spektren. Die Anpassung der Spektren wurde mit der *GENESIS-Software* (Fa.: *EDAX*) durchgeführt.

- **Hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie**

Die hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie bietet die Möglichkeit einer direkten Abbildung amorpher und kristalliner Strukturen im Größenbereich von 1 nm [112, 113]. Insbesondere erlaubt sie im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie Aussagen über die kristallographische Struktur vergrabener Objekte zu treffen. Zu diesem Zweck wird die zu untersuchende Probe auf eine Dicke von kleiner als 100 nm abgedünnt und in ein UHV-System transferiert.

Ein hochenergetischer Elektronenstrahl wird über elektromagnetische Linsen parallelisiert und gleichmäßig auf den abgedünnten Probenabschnitt gelenkt. Die einfallenden hochenergetischen Elektronen verfügen über eine ausreichende mittlere freie Weglänge, um die Probe zu durchqueren. Mit größerer Probendicke und höherer Ordnungszahl der Probenatome werden die Elektronen stärker von ihrer Ausgangsrichtung gestreut. Zwischen der Probe und einem Leuchtschirm befindet sich eine Objektiveblende, die abhängig von der Blendenöffnung einen Teil der gestreuten Elektronen blockiert. Man erhält dadurch am Leuchtschirm einen Streuabsorptionskontrast, der die Unterscheidung verschiedener amorpher Materialien ermöglicht.

Für eine HRTEM-Aufnahme ist der Phasenkontrast von Bedeutung. Dieser entsteht durch eine Interferenz von gebeugten und ungebeugten, voneinander phasenverschobenen Elektronenstrahlen innerhalb der Bildebene des Strahlenganges. Die Phasenverschiebung entsteht durch die Ablenkung der Elektronen zwischen den Atomsäulen im periodischen Gitter eines Kristallits. Die Phasendifferenz ist dabei an den Positionen der Atomsäulen maximal, so dass das Interferenzbild mit dem Abstand, der Orientierung und der Lage der Netzebenen des untersuchten Probenbereiches korreliert [43].

Für die vorliegende Arbeit wurden HRTEM-Querschnittsaufnahmen an Si-Nanostrukturen und ultradünnen Oxiden in Zusammenarbeit mit der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde das *JEM 4010* Transmissions-Elektronenmikroskop verwendet, welches mit einer Beschleunigungsspannung von 400 kV operiert. Vor dem Einschleusen in das UHV-System des Elektronenmikroskops muss eine umfangreiche Probenpräparation vorgenommen werden, um die Probendicke auf etwa 40 nm abzdünnen, ohne dass der Querschnitt der Probenstruktur dabei verändert wird. Die Vorgehensweise ist ausführlich in den Fachbüchern von *J. Ayache* beschrieben [114, 115].

Es ist zu beachten, dass die HRTEM-Aufnahmen zweidimensionale Projektionen einer dreidimensionalen Struktur darstellen. Im Falle der hier untersuchten vergrabenen und zufällig verteilten Si-Nanodots ist eine Unterscheidung verschiedener Tiefenebenen der Nanodots nicht möglich. Zudem können einige Si-Nanodots eine ungünstige Kristallorientierung zum Elektronenstrahl aufweisen, so dass der Abstand der Atomsäulen zueinander sehr klein ausfällt. Solche Strukturen erscheinen in der entsprechenden HRTEM Aufnahme amorph. Bei der Abschätzung der Größe der Si-Nanodots ist zu berücksichtigen, dass die Schnittebene durch die Probe nicht zwangsläufig durch die Mitte der Nanodots erfolgt. Daher sind die in der Arbeit angegebenen Durchmesser von vereinzelt Nanodots als Minimalwert anzusehen. Der mittlere Durchmesser mehrerer Nanodots wurde durch wiederholte HRTEM-Aufnahmen an verschiedenen Positionen der Proben bestätigt.

3.2.1.2 Schwingungsspektroskopie

Bei der Schwingungs-Spektroskopie werden chemisch verbundene Moleküle durch elektromagnetische Strahlung zu bindungsspezifischen Schwingungen angeregt [116]. Dabei kann es wie bei der Raman-Spektroskopie zur unelastischen Streuung der Photonen an den optischen Phononen der Probenstruktur kommen, oder wie im Fall der FTIRS zur vollständigen Absorption. Beide Methoden wurden für die Charakterisierung der hier untersuchten Systeme eingesetzt und sollen kurz erläutert werden.

- **Raman-Spektroskopie**

Bei der Raman-Spektroskopie [117, 118] wird die zu untersuchende Probe mit dem monochromatischen Licht eines Lasers im sichtbaren bis ultravioletten Spektralbereich beleuchtet. Infolgedessen kommt es zur unelastischen und elastischen Streuung der Photonen an den optischen Phononen der Probe (Phonon-Raman-Streuung). Bei der Erzeugung eines Phonons spricht man von der Stokes-Raman-Streuung. Die aus der Probe austretenden Photonen besitzen eine geringere Energie, dessen Differenz der Energie des erzeugten Phonons entspricht. Kommt es hingegen bei der Anti-Stokes-Raman-Streuung zur Vernichtung eines Phonons, erhöht sich die Energie des gestreuten Photons um den gleichen Betrag.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Raman-Spektroskopie verwendet, um quantitative Aussagen über den Kristallisationsgrad der Si-Nanostrukturen treffen zu können. Dabei kann das Si als amorphe Struktur vorliegen, in der eine Ordnung der Si-Atome nur über wenige Bindungslängen existiert (Nahordnung), oder als monokristalline Struktur, in der im gesamten Volumen eine Ordnung herrscht (Fernordnung). Zwischen diesen beiden Extrema existieren auch Abstufungen (nanokristallines, mikrokristallines und polykristallines Si), die sich in der Ordnungsweite unterscheiden.

Bei kristallinem Si ist aufgrund der Quasiimpulserhaltung nur die Wechselwirkung mit Phononen am Γ -Punkt der Brillouin-Zone erlaubt [119]. Die Energie solcher transversal optischer (TO) Phononen liegt bei 64 meV, was sich im Raman-Spektrum durch ein scharfes Maximum bei einer Wellenzahl von 520 cm^{-1} und einer Halbwertsbreite von $3,5\text{ cm}^{-1}$ deutlich macht [120–122]. Die genaue Position und Halbwertsbreite hängt unter anderem auch von Verspannungen im System [123] oder der Kristallitgröße [124] ab.

Im Fall von amorphem Silizium ist aufgrund der fehlenden Fernordnung die Translationsinvarianz für die Impulserhaltung mehr gegeben [125]. Im entsprechenden Raman-Spektrum zeigt sich ein breites Maximum bei 480 cm^{-1} , das der transversal optischen Phononenmode von a-Si entspricht [126, 127]. Liegt eine der oben beschriebenen Kristallisations-Zwischenstufen vor, kommt es zu einer Überlagerung mehrerer Phononenmoden [128].

Um den Kristallisationsgrad χ_c der Nanostrukturen zu bestimmen, wurden die Spektren nach dem von *L. Houben et.al.* [129] und *C. Becker et.al.* [130] beschriebenen Verfahren angepasst. Dabei wird eine Lorentzfunktion für die TO-Phononenmode des c-Si bei 520 cm^{-1} verwendet, und eine Gaußfunktion bei 500 cm^{-1} zur Anpassung der asymmetrischen Form der TO-Phononenmode aufgrund von Korngrenzen oder feinkristallinen Strukturen. Eine weitere Gaußfunktion wird für die TO-Phononenmode des a-Si bei 480 cm^{-1} verwendet. Der Untergrund mit einer linearen Funktion angepasst. Der Kristallisationsgrad ergibt sich aus den ermittelten Funktionsflächen A zu

$$\chi_c = \frac{A_{520} + A_{500}}{A_{520} + A_{500} + yA_{480}}. \quad (3.4)$$

Die Indizes der Funktionsflächen beziehen sich auf die Positionen der angepassten Phononenmoden im Raman-Spektrum. Der Faktor y hängt von der Größe der Kristallite ab, welcher in der vorliegenden Arbeit zwischen 5 - 15 nm beträgt. In diesem Größenbereich beträgt $y = 0,8$ [131, 132].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Messung der Raman-Spektren mit Hilfe eines Mikro-Raman-Spektrometers vom Typ DILOR/ ISA LabRAM 010 in Rückstreukonfiguration durchgeführt. Die Anregung erfolgte durch einen Helium-Neon Laser bei einer Wellenlänge von $632,82\text{ nm}$ auf einem $1\text{ }\mu\text{m}$ großen Bereich der Probenoberfläche. Die eingestrahlte Leistung wurde mittels Filtern auf $0,2\text{ mW}$ reduziert, um eine laserinduzierte Kristallisation zu verhindern [133]. Die spektrale Auflösung des verwendeten Gitters betrug 1 cm^{-1} . Eine CCD Kamera detektiert das gestreute Licht.

• Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Bei der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie [134, 135] wird die zu untersuchende Probe mit Licht im mittleren infraroten Spektralbereich beleuchtet. Innerhalb dieses Energiebereiches werden die Atomgruppen der Probe zu Schwingungen angeregt, so dass die Intensität des transmittierten Lichts bei der entsprechenden Resonanzfrequenz abnimmt. Die Resonanzfrequenz ist charakteristisch für die vorhandenen Bindungen und Elemente der Atomgruppen, so dass bei Vergleich mit tabellierten Werten eine Charakterisierung der Materialzusammensetzung möglich ist. Speziell ermöglicht die FTIRS über Interferenzeffekte die zeitgleiche Messung mehrerer Wellenzahlen eines Spektrums aus der Fouriertransformation eines Interferogramms.

In der vorliegenden Arbeit wurde die FTIR-Spektroskopie zur Charakterisierung der chemischen Struktur von hydrogenisiertem $\text{SiO}_x\text{:H}$ und wasserstofffreien SiO_x -Schichten auf c-Si-Wafer genutzt. Die dabei untersuchte Schwingungsmoden ist die Si-O-Si Streckschwingungsmoden bei einer Wellenzahl von 940 cm^{-1} für sauerstoffarmes SiO_x sowie die Si-H Streckschwingungsmoden bei 2000 cm^{-1} für sauerstofffreies a-Si⁵ [136]. Bei beiden Schwingungsmoden oszillieren die Atome entlang ihrer Bindungsachse, so dass der Bindungswinkel unverändert bleibt. Mit höherem Sauerstoffgehalt verkürzen sich aufgrund der höheren Elektronegativität des O zum Si die Bindungslängen, was zu einer erhöhten Resonanzfrequenz führt [137].

Aus der Position des Maximums der Resonanzfrequenz $\tilde{\nu}_{max}$ der Si-O-Si Streckschwingungsmoden lässt sich das O/Si-Verhältnis einer SiO_x -Schicht bestimmen [136] sowie der Si-O-Si Bindungswinkel Θ [138]:

$$\frac{O}{Si} = \frac{\tilde{\nu}_{max} - 940\text{ cm}^{-1}}{67,5} \quad (3.5)$$

$$2\Theta = \arcsin\left(\frac{\tilde{\nu}_{max}}{1134\text{ cm}^{-1}}\right) \quad (3.6)$$

Für eine Abschätzung des Wasserstoffgehalts N_H einer hydrogenisierten $\text{SiO}_x\text{:H}$ Schicht gilt folgender Zusammenhang: [139]

$$N_H = A^* \int \frac{\alpha(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (3.7)$$

Dabei stellen die Größen $\tilde{\nu}$ und α die Wellenzahl bzw. den wellenzahlabhängigen Absorptionskoeffizienten dar. Das Integral geht über die betrachtete Absorptionsbande. Der Proportionalitätsfaktor A^* ist die Inverse der Oszillatorstärke der

⁵Für beide Bindungskonfigurationen existieren noch weitere Schwingungsmoden wie der Biegeschwingungsmoden und der Schaukelschwingung. Die Streckschwingungsmoden ist jedoch am ausgeprägtesten. Eine ausführliche, tabellierte Auflistung der Schwingungsmoden und deren Positionen im FTIR-Spektrum findet sich in der Dissertation von U. Kahler [43].

Molekülschwingung. Für die Si-H Streckschwingungsmode bei 2000 cm^{-1} beträgt diese $9,0 \pm 1,0 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-2}$ [140].

Die FTIR-Messungen wurden mit einem *Tensor 27* Spektrometer (Fa.: *Bruker*) durchgeführt. Als Infrarotquelle dient ein geheizter, aus SiC bestehender Stab, dessen Wärmestrahlung über den mittleren infraroten Spektralbereich geht. Der Lichtstrahl durchquert ein Michelson-Interferometer und wird auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Das transmittierte Licht gelangt in ein *DLaTGS*-Detektor⁶, dessen Signal in Form eines Interferogramms digitalisiert wird. Die Fourier-Transformation wird mit der *OPUS*-Software durchgeführt und aus dem Transmissionsspektrum $T(\nu)$ die Absorbanz $A(\nu)$ über $A(\nu) = -\log_{10}[T(\nu)]$ berechnet.

Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre um den Einfluss ungewünschter Absorptionsbanden (z.B. H_2O und CO_2) zu minimieren. Die Messungen wurden im Spektralbereich von $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ bei einer Auflösung von 6 cm^{-1} vorgenommen. Als Referenzmessung wurde das FTIR-Spektrum an einer unbeschichteten Stelle des gleichen c-Si-Wafers aufgenommen.

3.2.1.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie dient zur Untersuchung der chemischen Struktur einer Probe durch Ermittlung der Bindungszustände oberflächennaher Atome [141, 142]. Zu diesem Zweck wird eine im UHV befindliche Probe mit der charakteristischen Röntgenstrahlung einer Anode bestrahlt. Bei ausreichender Energie des Röntgenstrahls $h\nu$ können im Anregungsvolumen Elektronen aus verschiedenen Orbitalen der Probenatome unter Aufbringung der Bindungsenergie E_B aus ihrem Bindungszustand gelöst werden und bei Überwindung der Austrittsarbeit ϕ_P aus der Probe austreten. Dieser Effekt wird als äußerer photoelektrischer Effekt bezeichnet [143]. In der XPS sind insbesondere Elektronen aus den kernnahen Orbitalen von Interesse. Die austretenden Elektronen besitzen die kinetische Energie:

$$E_{Kin}^P = h\nu - E_B - \phi_P. \quad (3.8)$$

Die Elektronen gelangen in einen energieselektiven Analysator, der über elektrostatische Linsen und Gegenspannungen nur Elektronen mit bestimmter kinetischer Energie in einen Sekundärelektronenvervielfacher leitet, wo diese dann detektiert werden. In der Regel besteht zwischen dem Detektor und der Probe ein elektrischer Kontakt, so dass sich die Fermienergie ($E_F = 0$) beider Materialien auf gleichem energetischen Niveau befindet. Ist die Austrittsarbeit des Detektors ϕ_D größer als die der Probe, müssen die Elektronen die Differenz der Austrittsarbeiten $\Delta\phi = \phi_D - \phi_P$ überwinden. Die kinetische Energie der Elektronen im Detektor reduziert sich um den gleichen Betrag⁷.

⁶DLaTGS= Deuteriertes L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat.

⁷Eine analoge Beziehung existiert auch, falls die Austrittsarbeit der Probe größer ist als die des Detek-

Die in den Detektor gelangenden Elektronen besitzen daher die kinetische Energie:

$$E_{Kin}^D = h\nu - E_B - \phi_D. \quad (3.9)$$

Die Austrittsarbeit des Detektors kann durch eine Messung der Lage des Fermi-niveaus einer bekannten, metallischen Probe bestimmt werden [144], so dass Gl. 3.9 unabhängig von der meist unbekannten Austrittsarbeit der Probe ist. Aus Gl. 3.9 lässt sich die Bindungsenergie der austretenden Elektronen bestimmen. Diese ist charakteristisch für die Atome des untersuchten Materials und den chemischen Bindungen welche die Atome eingehen.

Mittels einer quantitativen Analyse des XPS Spektrums der Si 2p Linie lässt sich der O/Si Anteil und der Oxidationszustand der Si Atomen von SiO_x -Schichten bestimmen sowie die Schichtdicke dünner Oxide bestimmen. Bei der Untersuchung der in dieser Arbeit häufig auftretenden SiO_2 -Bindungen⁸ wurde zunächst ein Detailspektrum der O 1s Linie aufgenommen und dessen energetische Lage bestimmt. Durch Vergleich der Position des Maximums mit tabellierten Werten der O 1s Linie von SiO_2 bei -531,9 eV [40] konnten Aufladungseffekte der Probe berücksichtigt werden. Diese führen zu einer Verschiebung der gemessenen Spektren um einen geringen Betrag entlang der Energieachse [145]. Die Bindungsenergieachse der im Anschluss gemessenen Si 2p Detailspektren wurde entsprechend korrigiert⁹.

Die Si 2p Linie setzt sich aus dem XPS-Signal der Elektronen aus den $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ Orbitalen zusammen. Diese sind aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung unabhängig von der chemischen Umgebung um 0,6 eV voneinander getrennt und besitzen ein Intensitätsverhältnis von 1/2 [146]. Im Fall von elementarem Silizium liegt das Maximum der Si 2p Linie bei einer Bindungsenergie von -99,6 eV mit einer Halbwertsbreite von etwa 1,4 eV [147, 148]. Mit steigendem Oxidationsanteil verschiebt sich die Si 2p Linie zu höherer Bindungsenergie um etwa 1 eV je Oxidationsstufe Si^j mit $j = 0-4$. Gleichzeitig kommt es auch zu einer Verbreiterung der Linie¹⁰. So befindet sich im Fall von reinem SiO_2 das Si 2p Signal bei einer Bindungsenergie von etwa -103,8 eV mit einer Halbwertsbreite von 2,0 eV [148].

Das Gesamtspektrum der Si 2p Linie einer oxidierten Si-Probe setzt sich aus den fünf Oxidationsstufen des Si zusammen sowie einem mit steigender Bindungsenergie an-

tors. In diesem Fall kommt es zu einer Zunahme der kinetischen Energie der Elektronen um $\Delta\phi$.

⁸Das betrifft die in Kapitel 4 auftretenden Plasmaoxide und entmischte SiO_x -Schichten in Kapitel 5.

⁹Bei der Untersuchung nicht-entmischter SiO_x -Schichten kann diese Methode aufgrund der Verschiebung der O 1s Linie mit steigendem O/Si-Anteil nicht angewendet werden [40]. Bei einer nicht-monochromatisierten Röntgenquelle sind die Aufladungseffekte der Probe jedoch sehr gering [145].

¹⁰Der Grund für diese Veränderungen liegt in der höheren Elektronegativität von Sauerstoff beim Auftreten von heteropolaren Si-O-Bindungen. Dadurch werden die Elektronen der Si-Atome näher zu den O-Atomen verschoben, so dass die Si-Atome mit einer positiven Ladung zurückbleiben [149].

wachsendem Untergrund. Dieser wird durch unelastisch gestreute Elektronen im Informationsvolumen hervorgerufen. Der Untergrund wird üblicherweise mit einem Shirley-Untergrund angepasst [150] und jede Oxidationsstufe mit einer individuellen Gauß-Lorentz-Funktion (G.-L.-Funktion). Die Positionen der G.-L.-Funktionen entsprechen den jeweiligen Bindungsenergien der Oxidationsstufen. Die typischen Bindungsenergien und die Halbwertsbreiten (FWHM) der fünf Oxidationsstufen sind in Tabelle 3.4 aufgelistet und entstammen aus voneinander unabhängigen Literaturwerten [146, 148, 151]. Die Größe ΔSi^{j+} bezeichnet dabei die Differenz der Bindungsenergie bzw. der Halbwertsbreite im festem Bezug zur j -ten Oxidationsstufe von elementaren Si^{0+} .

Aus der Entfaltung des Spektrums der Si 2p Linie lässt sich der O/Si Anteil einer SiO_x -Schicht wie folgt bestimmen [29]:

$$\frac{O}{Si} = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^4 j \cdot \frac{A_j}{A_{Ges}}. \quad (3.10)$$

Der Summationsindex j bezieht sich auf die Oxidationsstufen der Si-Atome. Die Größe A_j ist die Fläche unter den G.-L.-Funktion der j -ten Oxidationsstufe während A_{Ges} die ermittelte Gesamtfläche des Spektrums darstellt. Ebenfalls lässt sich die Schichtdicke dünner Oxide d_{Ox} auf c-Si-Wafer aus der Entfaltung des Si 2p Spektrums abschätzen. Es gilt [146, 152]:

$$d_{Ox} = \lambda \cdot \ln \left(\frac{R_P}{R_\infty} + 1 \right), \quad (3.11)$$

wobei für die beiden Intensitätsverhältnisse R_P und R_∞ folgender Zusammenhang gilt:

$$R_P = \frac{I_{SiO_2}^P}{I_{Si}^P} \quad \text{und} \quad R_\infty = \frac{I_{SiO_2}^\infty}{I_{Si}^\infty} \quad (3.12)$$

Dabei entsprechen I_{Si}^P und $I_{SiO_2}^P$ den Intensitäten der zu Si und SiO_2 zugehörigen G.-L.-Funktionen der gemessenen Probe. Die Intensitäten I_{Si}^∞ sowie $I_{SiO_2}^\infty$ entsprechen denen einer reinen Si-Schicht (c-Si-Wafer) und einer SiO_2 -Schicht (150 nm thermisches Oxid).

Tabelle 3.4: Literaturwerte für die Position der Bindungsenergie E_B und der Halbwertsbreite FWHM der Oxidationsstufen von Si im XPS Spektrum der Si 2p Linie [146, 148, 151]. Die Größe ΔSi^{j+} bezeichnet die Differenz von E_B bzw. von FWHM im festem Bezug zur j -ten Oxidationsstufe von elementarem Silizium Si^{0+} .

	Si^{0+}	ΔSi^{1+}	ΔSi^{2+}	ΔSi^{3+}	ΔSi^{4+}
E_B [eV]	-99,6	0,95	1,75	2,48	3,9 - 4,2
FWHM [eV]	1,4	0,2	0,3	0,4	0,6 - 0,9

Die Größe λ entspricht der mittleren freien Weglänge der Elektronen im untersuchten Probenmaterial und wurde für den c-Si-Wafer und der SiO₂-Schicht als konstant mit 3 nm angenommen [106].

In der vorliegenden Arbeit wurde als Röntgenstrahlquelle die charakteristische, nicht-monochromatische K _{α} Linie einer Al-Anode verwendet, die Photonen mit einer Energie von 1486,60 eV bereitstellt. Somit besitzen die Photonen ausreichend Energie um bei den hier betrachteten Si- und SiO₂-Strukturen die Elektronen aus dem O 1s Orbital und dem Si 2p Orbital ins Vakuumniveau anzuregen. Nach erfolgter Anregung besitzen die Photoelektronen eine kinetische Energie von 947 eV bzw. 1383 eV so dass sich gemäß der unelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen in Si eine Informationstiefe von 10 nm ergibt [106]. Zur Detektion der aus der Probe austretenden Elektronen wurde ein hemisphärischer Halbkugelanalysator mit integriertem Sekundärelektronenvervielfacher vom Modell *Specs EA10P* (Fa.: *Specs*) verwendet. Die Austrittsarbeit des Detektors beträgt 4,5 eV und die Energieauflösung 0,75 eV¹¹.

Zur Anpassung des Gesamtspektrums wurde die XPSPEAK 4.1 Software verwendet, welche die Spin-Bahn Aufspaltung der Si 2p Linie mitberücksichtigt [153]. Dabei wurden die Maxima und die Halbwertsbreiten der G.-L.-Funktionen der Oxidationsstufen Si^{j+} mit j=1-4 in fester Korrelation mit der G.-L.-Funktion von elementaren Si⁰⁺ gesetzt [149].

3.2.1.4 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie [154, 155] wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet, um die Oberflächentopographie freiliegender Nanostrukturen zu untersuchen sowie ortsaufgelöst den Stromtransport durch vergrabene Nanostrukturen zu messen. Zu diesem Zweck wird eine auf einem biegsamen Hebelarm befestigte Spitze, dessen zur Probe zugewandtes Ende aus nur wenigen Atomen besteht, zeilenweise über die Probenoberfläche gerastert. Die Bewegung des Hebelarms erfolgt über Piezo-Stellelemente. Auf den Hebelarm selbst ist ein Laserstrahl gerichtet, dessen reflektierter Strahl von einem Photodetektor erfasst wird. Abhängig von dem Messmodus kommt es aufgrund der Wechselwirkung der Spitze mit der Probenoberfläche zu einer Verbiegung des Hebelarms, was zu einer Positionsänderung des reflektierten Strahls auf der Detektorfläche führt. Das dabei entstehende Signal wird als Höheninformation für die auf der Probe befindlichen Strukturen umgewandelt. Die Höhe des Hebelarms wird gegebenenfalls über die Piezo-Stellelemente korrigiert. Die laterale Auflösung des Topographiebildes wird von dem Spitzenradius vorgegeben [156].

¹¹Für die Energieauflösung des Detektors gilt: $\Delta E = \frac{W \cdot E_{pass}}{2r_0}$. Dabei stellen die Größen W , r_0 und E_{pass} die Breite des Eintrittsspalts, den mittleren Analysatorradius und die Passenergie dar. Letztere dient dazu im *Constant-Analyzer-Energy*-Messmodus die aus der Probe austretenden Elektronen auf eine bestimmte Energie abzubremesen bzw. zu beschleunigen. Für die untersuchten Detailspektren der Si 2p Linie und der O 1s Linie betrug die Passenergie 30 eV. Der Geometriefaktor $W/2r_0$ ergibt sich zu 0,025.

Für diese Arbeit wurde das RKM im Kontaktmodus bei konstanter Wechselwirkungskraft betrieben. Dabei befindet sich die Spitze im Abstand von wenigen Angström oberhalb der Probenoberfläche, so dass es zu einer Überlappung der Wellenfunktionen der Elektronen aus der Probenoberfläche und der Spitze kommt. Aufgrund des Pauli-Prinzips bildet sich eine repulsive Kraft zwischen den beiden Systemen aus, die zu einer Verbiegung des Hebelarms führt. Über ein Höhen-Regelungssystem wird diese Kraft konstant gehalten, so dass die Spitze in ihrer Bewegung der Topographie der Oberfläche folgt. Der Kontaktmodus bietet den Vorteil, dass die Spitze potentielle Wasserfilme auf der Probenoberfläche durchdringt und somit die darunterliegende Oberfläche abbilden kann. Legt man während der Messung der zwischen Probe und der Spitze eine Spannung an, kann parallel dazu der Strom durch die Probenstruktur gemessen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde als Rasterkraftmikroskop das *Level AFM* (Fa.: *Anfatec*) verwendet. Die Auswertung der Aufnahmen wurde mit dem Programm *WSxM* durchgeführt [157]. Als Spitze für die Topographiemessungen wurde eine mit Si_3N_4 beschichtete Siliziumspitze auf einem rechteckigen Hebelarm verwendet. Der Spitzenradius beträgt etwa 10 - 20 nm und die Federkonstante 0,63 N/m. Für die Strommessungen wurde eine mit Platin beschichtete Si-Spitze verwendet. Die angelegte Spannung zwischen Probenoberfläche und Spitze betrug 2 V.

3.2.1.5 Optische Spektroskopie

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der Si-Nanostrukturen wurde mit Hilfe des UV-VIS-NIR¹²-Zweistrahlsspektrometers *Lambda 19* (Fa.: *Perkin Elmer*) im Spektralbereich von 250-2500 nm mit einer Auflösung von 1 nm durchgeführt. Als Strahlungsquelle für den UV-Spektralbereich dient eine Deuteriumlampe und für den VIS- und NIR-Spektralbereich eine Wolfram-Halogenlampe. Zwei bewegliche Gittermonochromatoren gewährleisten eine hohe spektrale Reinheit des Primärstrahls. Neben dem auf der Probenoberfläche auftreffenden Strahl, wird durch die Aufspaltung des Primärstrahls ein zweiter, identischer Referenzstrahl erzeugt, der direkt in eine Detektorkammer gelangt. Intensitätsschwankungen der Lampe werden durch den direkten Vergleich beider Strahlen bei jeder Wellenlänge erfasst und heraus gerechnet. Abbildung 3.8 zeigt schematisch die Vorgehensweise und den Strahlengang bei der Transmissions- bzw. Reflexionsmessung einer Probe ohne Referenzstrahl.

Eine geeignete Linse fokussiert den einfallenden Strahl bei beiden Messmodi auf die Probenoberfläche. Die Detektoren befinden sich im Inneren einer integrierenden Sphäre (Ulbrichtkugel)¹³.

¹²UV-VIS-NIR: Abkürzung für die Spektralbereiche Ultraviolett, sichtbarer Spektralbereich und nahes Infrarot.

¹³Ulbrichtkugeln sind Hohlkugeln und bestehen im Inneren aus einem stark diffus reflektierendem Material, so dass an jedem Punkt innerhalb der Kugel die gleiche Lichtintensität herrscht, insbesondere auch dort wo die Detektoren platziert sind.

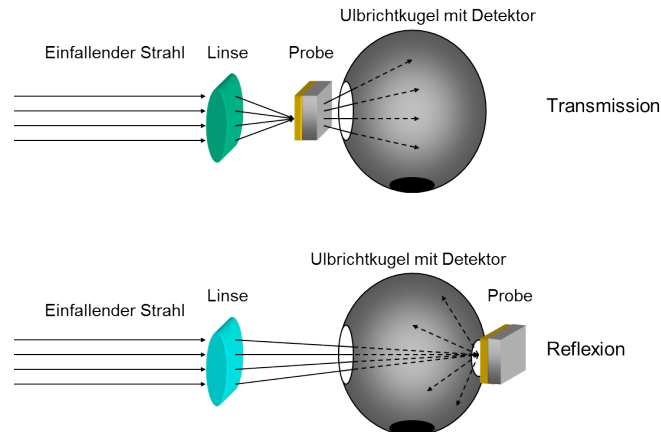


Abbildung 3.8: Darstellung des Lichtweges des einfallenden Primärstrahls bei der Messung der Transmission (oben) und der Reflexion (unten) ohne den Referenzstrahl. Eine geeignete Linse fokussiert den einfallenden Strahl bei beiden Messmodi auf die Probenoberfläche. Die Detektoren, dargestellt durch den schwarzen Bereich, befinden sich im Inneren einer Ulbrichtkugel, die sich für die Reflexionsmessung am hinteren Teil öffnen lässt. Bei letzterem liegen die Proben leicht gekippt, damit der spekulär reflektierte Strahl die Ulbrichtkugel nicht verlässt.

Vor der jeweiligen Messung wird eine Eichmessung ohne Probe bei geschlossener Ulbrichtkugel durchgeführt. Die nachfolgenden Messungen stehen im prozentualen Verhältnis zur Eichmessung.

3.2.2 Lebensdauermessungen und Defektspektroskopie

Dieser Abschnitt behandelt alle in der Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden, die Aufschluss über die Passivierungsqualität der Oxide für eine c-Si-Oberfläche geben. Untersucht wurde dabei die Substrat-Grenzfläche, die sich zwischen dem c-Si-Wafer und den Plasmaoxiden oder dem SiO_x befindet, sowie die Nanodot-Grenzfläche zwischen den c-Si Nanodots und der umgebenden SiO_2 Matrix. Zur Evaluierung der Passivierungsqualität eignet sich die Bestimmung der photogenerierten Ladungsträgerlebensdauer innerhalb der zu passivierenden Struktur, da hier die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Passivierungseffekte in die Lebensdauer mit einfließen. Zu diesem Zweck muss die Passivierungsschicht die komplette Struktur umhüllen, da andernfalls die gemessene Ladungsträgerlebensdauer von der unpassivierten Seite dominiert wird. Die Ladungsträgerlebensdauer innerhalb der Nanostrukturen kann aus der zeitaufgelösten Photolumineszenz-Spektroskopie (TRPL) extrahiert werden und die aus dem passivierten c-Si-Wafer über Photoleitfähigkeitsmessungen.

Die Passivierungsqualität kann auch durch die direkte Quantifizierung der Zustandsdichte an der c-Si/ SiO_2 -Grenzfläche evaluiert werden. Die Grenzflächenzustandsdichte kann über die Messung der Oberflächenphotospannung (SPV) akquiriert werden. Die SPV-Messung benötigt lediglich eine einseitige Passivierung, lässt sich dafür aber nur auf planare c-Si-Wafer/ SiO_2 -Grenzflächen anwenden, die über keine oder wenig umladbare Defekte verfügen.

3.2.2.1 Photolumineszenz-Spektroskopie

Bei der Photolumineszenz-Spektroskopie [158, 159] wird die zu untersuchende Probe mit einem monochromatischen, fokussierten Laserstrahl beleuchtet. Besitzen die eintreffenden Photonen eine größere Energie als die Bandlücke des Materials, kommt es zur Generation von Elektron-Loch-Paaren durch die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband. Die Elektron-Loch-Paare besitzen eine material- und anregungsabhängige Lebensdauer τ nach der sie über die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Prozesse wieder rekombinieren. Der für die PL-Spektroskopie relevante Rekombinationspfad ist die strahlende Rekombination unter Aussendung von Photonen, deren Energie der Bandlücke des Systems entspricht¹⁴. Mithilfe eines Monochromators erfolgt eine spektrale Zerlegung der Photonen, welche durch wellenlängenspezifische Detektoren registriert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Anregung ein gepulster Stickstofflaser vom Typ *LTB MNL 100-PD* (Fa. *Lasertechnik Berlin*) verwendet. Der Laserstrahl besitzt eine Wellenlänge von 337 nm und eine Pulslänge von 3 ns. Das Laserlicht gelangt über ein Spiegel- und Linsensystem als fokussierter Strahl auf die Probenoberfläche. Das von der Probe emittierte Lumineszenzlicht gelangt in ein Prismenmonochromator, wird dort spektral zerlegt und gelangt anschließend in einem Detektor mit bekannter spektraler Empfindlichkeit. Die spektrale Auflösung des Monochromators beträgt 30 nm. Als Detektoren wurde eine Indium-Galliumarsenid (InGaAs)-Photodiode für den Wellenlängenbereich von 900 - 1700 nm verwendet und eine Silizium-Avalanche-Photodiode (Si-APD) für den Wellenlängenbereich von 400 - 1150 nm. Letztere besitzt eine Zeitauflösung von 300 ns und wurde für die TRPL verwendet. Eine detaillierte Beschreibung des PL-Messplatzes findet sich in der Diplomarbeit von *T. Barthel* [53].

Durch die Wahl der UV-Anregungswellenlänge ist eine direkte Anregung der Nanostrukturen möglich, ohne dabei das Substrat selber anzuregen. Abbildung 3.9 zeigt dies anhand der optischen Eigenschaften von kristallinem Si. In der Abbildung ist der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient (linke Ordinate) und als Kehrwert die Absorptionstiefe¹⁵ (rechte Ordinate) von Si dargestellt [160]. Wie sich aus der Abbildung entnehmen lässt, beträgt die Absorptionstiefe in kristallinem Silizium bei UV-Anregung (337 nm) etwa 9 nm, so dass bei ausreichender Dicke der Großteil des Lichtes durch die Nanostrukturen absorbiert wird.

¹⁴Da die nichtstrahlende Thermalisierung der erzeugten Ladungsträger im Material innerhalb einiger weniger Pikosekunden erfolgt [17], befinden sich die Elektron-Loch-Paare innerhalb ihrer bis zu 6 Größenordnung höheren Lebensdauer bereits auf dem jeweils niedrigsten Energieniveau.

¹⁵Die Absorptionstiefe gibt Auskunft darüber, nach welcher Strecke die Intensität des in das kristalline Si eindringenden Lichtstrahls auf $1/e$ (e = Eulersche Zahl $\approx 2,72$) der Ausgangsintensität abgeklungen ist.

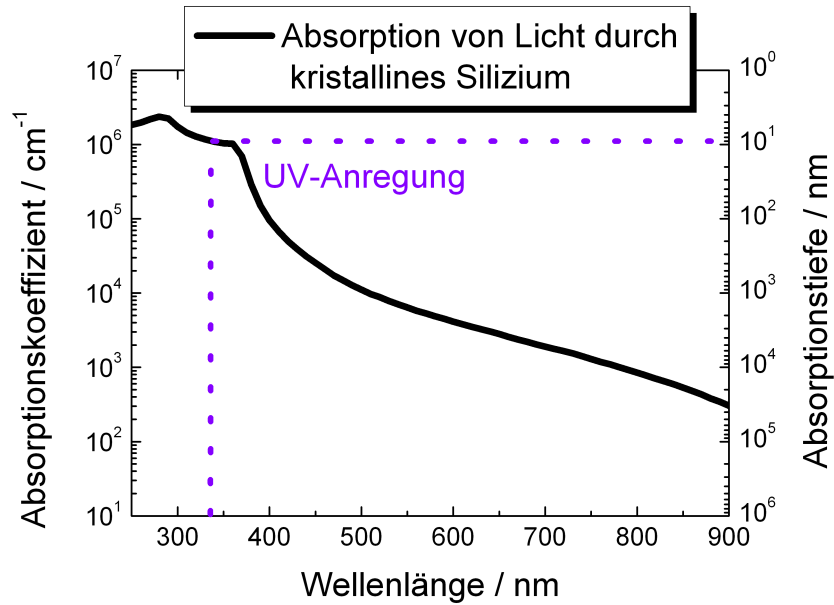


Abbildung 3.9: Darstellung der Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch kristallines Silizium. Die Abbildung zeigt den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten (linke Ordinate) und als Kehrwert die Absorptionstiefe (rechte Ordinate) von c-Si.

Zur Bestimmung der Lebensdauer von photogenerierten Ladungsträger wurden am Maximum des PL Spektrums 200 PL-Transienten mit der Si-APD aufgenommen und anschließend gemittelt¹⁶. Das zeitliche Abklingen des Photolumineszenzsignals unterliegt dem folgenden exponentiellen Gesetz:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PL}}\right). \quad (3.13)$$

Dabei entspricht I_0 der PL-Intensität zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Größe τ_{PL} ist die charakteristische Abklingkonstante der PL und kann in direkten Zusammenhang mit der Lebensdauer photogenerierter Ladungsträger gebracht werden [161]. Trägt man die PL-Transiente semilogarithmisch über die Zeit auf, stellt sich das monoexponentielle Abklingen der Transiente als linearer Abschnitt dar. Durch Anpassung dieses Abschnitts mit einer exponentiellen Funktion kann τ_{PL} extrahiert werden.

3.2.2.2 Photoleitfähigkeitsmessung

Mit Hilfe der Photoleitfähigkeitsmessung ist es möglich, die effektive Ladungsträgerlebensdauer τ_{eff} von Minoritätsladungsträgern in einem c-Si-Wafer zu messen [162, 163]. Dazu wird die zu untersuchende Probe induktiv an einer Spule gekoppelt, die selber

¹⁶Die Pulsdauer des Lasers ist mit 3 ns viel kleiner als die Ladungsträgerlebensdauer, so dass es möglich ist, das zeitliche Verhalten des Abklingens der PL-Transiente zu untersuchen.

Bestandteil eines elektrischen Schwingkreises ist. Der c-Si-Wafer bewirkt dadurch eine Dämpfung des Schwingkreises. Eine Blitzlichtlampe beleuchtet die freiliegende Oberfläche des c-Si-Wafers und generiert innerhalb der Probe die Überschussladungsträgerdichte Δn , was zu einer Leitfähigkeitserhöhung der Probe führt. Dadurch wird der Schwingkreis zusätzlich gedämpft. Die photoinduzierte Leitfähigkeit wird durch eine Änderung der Wechselspannung des Schwingkreises gemessen. Aus ihr lässt sich Δn bestimmen. Parallel dazu wird die Generationsrate über einen gleichzeitig beleuchteten, kalibrierten Photodetektor mitbestimmt.

Je nach Dauer der Beleuchtung unterscheidet man zwischen transienter Photoleitfähigkeitsmessung (kurze Beleuchtung, 100 ns) und quasistationäre Photoleitfähigkeitsmessung (lange Beleuchtung, 200 μ s). Die erste Methode findet Anwendung, wenn $\tau_{eff} > 200 \mu$ s erwartet werden kann und daher die Dauer des Lichtblitzes kürzer als τ_{eff} ist. Die Ladungsträgerlebensdauer bestimmt sich über das zeitliche Abklingen der Überschussladungsträgerdichte, was die Dämpfung des Schwingkreises wieder reduziert. Die zweite Methode wird für Proben mit $\tau_{eff} < 200 \mu$ s verwendet, so dass für die Dauer des Lichtblitzes die Generationsrate zeitlich konstant bleibt und Δn sich gegenüber τ_{eff} nicht wesentlich ändert. Die Ladungsträgerlebensdauer bestimmt sich für die beiden Fälle aus Gl. 2.31 wie folgt¹⁷:

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{\frac{\partial \Delta n}{\partial t}} \quad (3.14)$$

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G}. \quad (3.15)$$

Dabei wird Gl. 3.14 für die transiente und Gl. 3.15 für die quasistationäre Photoleitfähigkeitsmessung genutzt.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Photoleitfähigkeitsmessungen der *WCT-100 Sinton-Lifetime-Tester* benutzt [162]. Dieser verwendet als Lichtquelle eine Xenon-Blitzlichtlampe. Der Aufbau und die Dauer der Beleuchtungen für beide Messmodi entsprechen der obigen Beschreibung.

3.2.2.3 Oberflächenphotospannungsmessung

Die Messung des Oberflächenpotentials einer Halbleiterstruktur, die über eine Raumladungszone verfügt, ermöglicht es Rückschlüsse auf die Bandverbiegung im System zu ziehen. Außerdem ist es möglich, eine quantitative Analyse der Grenzflächenzustandsdichte an einem Hetero-Kontakt durchzuführen [164]. Die SPV-Messung beruht auf der Änderung des Potentialverlaufs in der Raumladungszone der zu untersuchenden Halbleiterstruktur bei Generation von einer Überschussladungsträgerdichte Δn im Halbleiter durch Anregung mit Licht geeigneter Energie und Intensität.

¹⁷Für die transiente Photoleitfähigkeitsmessung gilt für Gl. 2.31: $\overline{G}(t > 0) = 0$ und für die quasistationäre Photoleitfähigkeitsmessung gilt $\overline{G}(t) = \text{konstant}$, sowie $\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = 0$.

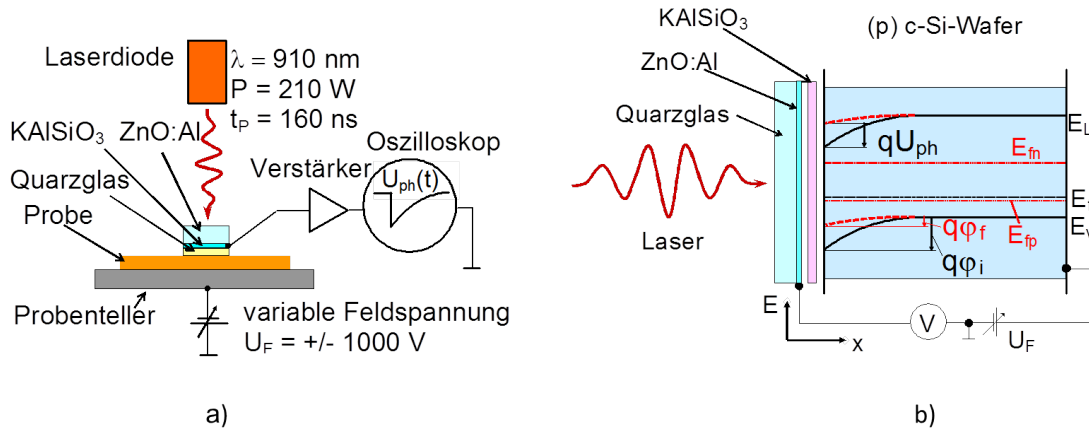


Abbildung 3.10: Technische und physikalische Funktionsweise der SPV-Messung. Abb. a zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Messaufbaus, bei der ein ZnO:Al beschichtetes Quarzglasfenster, eine KAISiO₃-Scheibe und ein c-Si-Wafer eine MIS-Struktur bilden. Abb. b zeigt das physikalische Wirkungsprinzip der SPV-Messung am Beispiel eines (p)c-Si-Wafers mit positiver Grenzflächenladung. Schwarze Linien markieren die energetische Lage des Leitungsbandes E_L , des Valenzbandes E_V und der Fermienergie E_F im thermischen Gleichgewicht, rote Linien unmittelbar nach der Beleuchtung. Die durch den Laser erzeugten Ladungsträger reduzieren die ursprüngliche Bandverbiegung $q\varphi_i$ auf $q\varphi_f$, was eine messbare Änderung des Oberflächenpotentials bewirkt.

Die zu untersuchende Probe ist dabei Teil einer Metall-Isolator-Halbleiter-Struktur (MIS-Struktur), so dass die Änderung der Oberflächenphotospannung kapazitiv ausgekoppelt werden kann. Weiterführende Informationen zur SPV-Messung finden sich in der Arbeit von *Kronik et. al.* [164].

Abbildung 3.10 zeigt die technische und physikalische Funktionsweise der SPV-Messung. In Abb. 3.10 a ist der verwendete Messaufbau schematisch dargestellt. Ein c-Si-Wafer liegt mit der unbeschichteten Seite auf einem geerdeten Metallteller an der eine Hochspannung von bis zu ± 1000 V angelegt werden kann. Auf der beschichteten Seite wird eine $50\text{ }\mu\text{m}$ dicke KAISiO₃-Scheibe als Isolator positioniert. Ein mit ZnO:Al beschichtetes Quarzglasfenster (Durchmesser 1 cm) drückt die Scheibe gegen die Probe. Das ZnO:Al, die KAISiO₃-Scheibe und der c-Si-Wafer bilden somit eine MIS-Struktur.

Zur Generation der Überschussladungsträger wird ein gepulstes Laserdioden-Modul (Typ: iRLS-210-030/160) verwendet, das bei einer Wellenlänge von 910 nm, einer Leistung von 210 W und einer Pulsdauer von 160 ns operiert. Die Photonen des Laserstrahls durchqueren die in diesem Wellenlängenbereich transparenten Bauteile¹⁸ und werden erst im Volumen des c-Si-Wafer absorbiert. Aufgrund der zusätzlichen Ladungsträger kommt es zu einer Veränderung des Oberflächenpotentials, welches am TCO kapazitiv ausgekoppelt und elektrisch verstärkt an ein Oszilloskop weitergegeben wird. Dort kann die Oberflächenphotospannung U_{ph} als Spannungshub einer Transiente

¹⁸Dies betrifft das mit ZnO:Al beschichtete Quarzglasfenster und die KAISiO₃ Scheibe.

abgelesen werden¹⁹. Das Abklingverhalten der Transiente ist im Wesentlichen ein Maß dafür, wie schnell die photogenerierten Ladungsträger wieder rekombinieren [165]. In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf der Analyse der Oberflächenphotospannung.

In Abb. 3.10 b ist das physikalische Wirkungsprinzip der SPV Messung am Beispiel eines (p) c-Si-Wafers schematisch dargestellt. Die schwarzen Linien markieren die energetische Lage des Leitungsbandes E_L , des Valenzbandes E_V und der Fermienergie E_F im thermischen Gleichgewicht. Die Lage der Energieniveaus unmittelbar nach der Beleuchtung ist in Rot dargestellt. In diesem Beispiel wird davon ausgegangen, dass sich auf der Waferoberfläche positive Ladungen befinden (nicht eingezeichnet), wodurch sich eine Ausgangsbandverbiegung $e\varphi_i$ mit positivem Vorzeichen ergibt (siehe dazu Kapitel 2.3.2). Hierbei entspricht e der Elementarladung und φ_i der Abweichung des elektrischen Potentials an der Oberfläche vom konstanten Wert im Volumen des Wafers vor der Beleuchtung. Die durch den Laser erzeugten Überschussladungsträger bewirken eine Aufspaltung der Fermienergie in ein Quasi-Ferminiveau der Elektronen E_{F_e} und der Löcher E_{F_h} . Die Elektronen werden aufgrund des elektrischen Feldes in der Raumladungszone zur Grenzfläche beschleunigt, wo diese eine Verringerung der Raumladungszone und damit der Ausgangsbandverbiegung bewirken. Wenn Δn sehr hoch ist und die Ladungsträgerdichte des c-Si-Wafers im thermischen Gleichgewicht deutlich übersteigt, werden die Bänder „glattgezogen“. Das bedeutet, dass die Bandverbiegung und die Raumladungszone verschwinden²⁰. In der Praxis verbleibt aber eine Restbandverbiegung $e\varphi_f$. Das sich ändernde Oberflächenpotential U_{Ph} ergibt sich zu:

$$U_{Ph} = \varphi_f - \varphi_i + U_D = \Delta\varphi + U_D. \quad (3.16)$$

Dabei entspricht U_D der Demberspannung des Systems. Diese entsteht durch ein unterschiedliches Mobilitätsverhältnis zwischen den photogenerierten Elektronen und Löchern im c-Si-Wafer²¹ und ist somit von der Überschussladungsträgerdichte abhängig [167]. Das zwischen den Ladungsträgern aufgespannte elektrische Feld ist der gemessenen Photospannung überlagert und muss daher gesondert ermittelt werden. Die genaue Vorgehensweise dazu ist in der Arbeit von *F. Rieboldt* erläutert [54]. Die Rückseiten der c-Si-Wafer wurden so präpariert, dass diese keinen Beitrag zur gemessenen Photospannung liefern²².

Um aus Gl. 3.16 die Ausgangsbandverbiegung zu ermitteln, wird angenommen, dass

¹⁹Der Spannungshub wird nach Ablauf der Laserpulsdauer von 160 ns abgelesen. Die Pulsdauer des Lasers ist um mindestens zwei Größenordnungen geringer als die Abklingdauer der Transienten.

²⁰Dies hängt natürlich auch vom Ausmaß der Bandverbiegung ab.

²¹Die Mobilität von Elektronen in kristallinem Silizium beträgt etwa $1400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und von Löchern etwa $450 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [166].

²²Die Rückseiten der c-Si-Wafer sind unpassiviert und wurden zusätzlich aufgeraut so dass eine möglichst hohe Dichte an Bandlückenzuständen generiert wird. Dadurch rekombinieren die zusätzlichen Ladungsträger sofort und können eine potentielle rückseitige Raumladungszone und Bandverbiegung nicht beeinflussen. Dadurch gilt für die Rückseite des c-Si-Wafers: $\Delta\varphi = 0$.

es während des Laserpulses nicht zu einer Umladung von Oberflächendefektzuständen kommt und somit die Oberflächenladung Q_S konstant bleibt [168]. Des Weiteren werden die auf den c-Si-Wafern befindlichen SiO_x -Schichten und SiO_2 Tunneloxide in erster Näherung als weitere Isolatorschicht betrachtet. Grund dafür ist, dass die photogenerierten Ladungsträger nicht über die Energie verfügen um die c-Si-Wafer/ SiO_2 Barriere bzw. SiO_x -Barriere zu überwinden²³, um dort den Ladungszustand zu ändern [144]. Durch Lösung der Poisson-Gleichung für das thermische Gleichgewicht und für den Nicht-Gleichgewichtsfall ergibt sich für die Ausgangsbandverbiegung folgender Zusammenhang [52, 167]:

$$\varphi_i = \frac{k_B T}{e} \ln \left(a - \operatorname{sgn}(\Delta\varphi) \sqrt{a^2 + 2b^2} \right) \quad (3.17)$$

mit

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{c} \cdot \left(\frac{e \cdot \Delta\varphi}{k_B T} \cdot (\lambda^{-1} - \lambda) + \frac{2\Delta n}{n_i} \right), \\ b &= \frac{1}{c} \cdot \left(\lambda - \left(\lambda + \frac{\Delta n}{n_i} \right) \cdot \exp \left[-\frac{e\Delta\varphi}{k_B T} \right] \right), \\ c &= 2 \left\{ \left(\lambda^{-1} + \frac{\Delta n}{n_i} \right) \cdot \exp \left[-\frac{e\Delta\varphi}{k_B T} \right] - \lambda^{-1} \right\} \\ \lambda &= \frac{n_i}{n_0}. \end{aligned}$$

Dabei stellt die Größe n_0 die Ladungsträgerdichte im thermischen Gleichgewicht dar und n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte. Die Größe n_i beträgt bei Raumtemperatur etwa 10^{10} cm^{-3} [55] während n_0 durch die c-Si-Waferdotierung vorgegeben wird und bei den hier verwendeten c-Si-Wafer etwa $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ beträgt. Die Größe Δn ist hingegen von den optischen Eigenschaften der untersuchten Halbleiterstrukturen abhängig und muss in einem separaten Experiment ermittelt werden. Für einen thermisch oxidierten c-Si-Wafer wurde diese zu $2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt [52, 54]. Aufgrund der geringen Absorptions- und Reflexionsverluste der Ausgangsintensität des Laserstrahls für die hier untersuchten Materialien kann dieser Wert ebenfalls in dieser Arbeit verwendet werden²⁴. Da Δn fast 2 Größenordnungen höher ist als n_0 kann zudem von einer geringen Restbandverbiegung nach der Beleuchtung ausgegangen werden.

²³Die c-Si-Wafer/ SiO_2 -Barriere ist größer als 3 eV [169] und der Leitungsbandoffset zwischen a-Si:H und c-Si beträgt etwa 0,15 eV und der Valenzbandoffset 0,45 eV [170].

²⁴Da sich die in dieser Arbeit untersuchten c-Si-Nanodots im Größenbereich von 5-100 nm bewegen und die Absorptionstiefe von Licht der Wellenlänge von 910 nm in kristallinem Si gemäß Abb. 3.9 $40 \mu\text{m}$ beträgt, ist höchstens mit einem Absorptionsverlust der Ausgangsintensität des Lasers von 0,25 % zu rechnen. Mittels optischer Reflexionsmessung wurde die Reflexion der Nanostrukturen bei 910 nm zu 10 % bestimmt. Die Reflexion der Referenzprobe beträgt bei gleicher Wellenlänge etwa 20 %. Die amorphen SiO_x Schichten besitzen eine größere Bandlücke (mindestens 1,7 eV) als die Photonenenergie des Lasers, so dass diese Schichten zu keinem Absorptionsverlust führen. Deren Reflexion bei 910 nm liegt bei 30 % und ist somit nur geringfügig höher als die der Referenzprobe.

Die Bestimmung der energetischen Verteilung der Zustandsdichte an Halbleiter-Oberflächen mit Hilfe der SPV-Methode geht auf die Methode von *Y. W. Lam* [171, 172] zurück. Dazu wird mittels einer extern angelegten Feldspannung U_F ein zur Probenoberfläche senkrecht gerichtetes elektrisches Feld erzeugt, was zu einer veränderten Bandverbiegung φ_s führt. Dabei beeinflusst die Grenzflächenladung Q_{it} infolge von Abschirmungseffekten den Einfluss von U_F auf φ_s [71]. Bei einer Änderung der Feldspannung um dU_F ändert sich auch die über den Isolator abfallende Spannung um den Wert dU_i und das Oberflächenpotential um $d\varphi_s$. Es gelten:

$$dU_F = dU_i + d\varphi_s \quad (3.18)$$

$$dQ_g = dQ_{it} + dQ_{RLZ}. \quad (3.19)$$

Gleichung 3.19 ergibt sich aus der Ladungsneutralität im Gesamtsystem. Dabei stellen die Größen dQ_g , dQ_{it} und dQ_{RLZ} die Ladungen an der Gate-Elektrode, an den Oberflächenzuständen und in der Oberflächen-Raumladungszone dar. Für die Zustandsdichte ergibt sich [172]:

$$D_{it}(\varphi_s) = \frac{C_i}{e} \left(\frac{dU_F}{d\varphi_s} - 1 \right) + \frac{dQ_{sc}(\varphi_s)}{e \cdot d\varphi_s}. \quad (3.20)$$

Dabei ist $C_i = dQ_g/U_F$ die Isolatorkapazität, welche für jedes untersuchte System experimentell neu ermittelt wird. Die Größe Q_{sc} bestimmt sich im Wesentlichen aus den zugänglichen Größen λ , Δn und φ_s [173].

3.2.3 Elektrische Charakterisierungen

Dieser Abschnitt behandelt alle in der Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden, die Aufschluss über die elektrischen Eigenschaften der Nanostrukturen geben. Dabei ist insbesondere der elektrische Transport durch die Si-Nanostrukturen und der oxidischen Matrix von Interesse. Dieser kann bei geeigneter Kontaktierung durch eine spannungsabhängige Strommessung ermittelt werden. Bei der finalen Implementierung der Nanostrukturen in einer Solarzelle ist die offene Leerlaufspannung des Systems ein wichtiger Solarzellen-Parameter, die sich durch eine *Suns* V_{OC} -Messung bestimmen lässt.

3.2.3.1 I-U Messung

Um Aussagen über den Stromtransport durch die SiO_2 -Barrieren, den Nanostrukturen oder den Heterosystemen treffen zu können, wurden an den untersuchten Proben spannungsabhängige Strommessungen durchgeführt. Dafür mussten die Proben zuvor in geeigneter Weise kontaktiert werden.

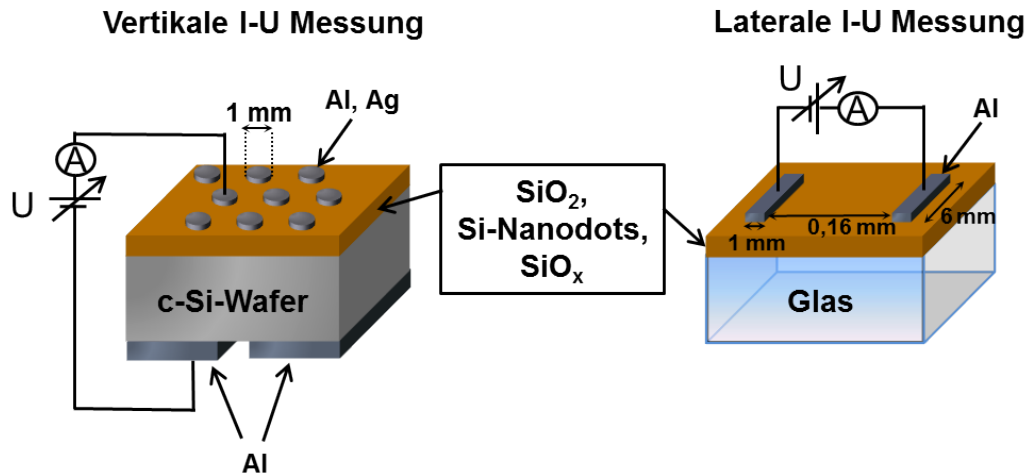


Abbildung 3.11: Kontaktschema für vertikale und laterale I-U Messungen. Das zu untersuchende Schichtsystem (SiO_2 , Si-Nanodots oder SiO_x) befindet sich oberhalb des jeweiligen Substrats.

Die Kontaktierung der Vorder- und Rückseiten der Proben wurde mit der Hochvakuum-Beschichtungsanlage *B 30* (Fa.: *Hochvakuumtechnik Dresden GmbH*) durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen thermischen Verdampfer, der bei einem Druck von 10^{-6} mbar operiert. Die Kontaktmaterialien werden durch eine direkte Stromheizung verdampft und deren Verdampfungsrate mit einem Schwingquarz überwacht. Um eine gewünschte Kontaktgeometrie zu erhalten wurden, entsprechend vorbereitete Masken verwendet. Die Schichtdicke der Metallkontakte betrug etwa 200 nm.

Abbildung 3.11 zeigt das für die I-U Messungen verwendete Kontaktschema für eine vertikale und eine laterale Strommessung, bei der sich das zu untersuchende Schichtsystem oberhalb des Substrats befindet.

Für eine vertikale I-U Messung ist ein leitfähiges Substrat erforderlich. In der vorliegenden Arbeit wurden dazu c-Si-Wafer verwendet. Die unbeschichtete Rückseite des c-Si-Wafers wird mit einem in der Mitte geteilten, großflächigen Al Kontakt versehen. Der geteilte Al-Kontakt ermöglicht die Überprüfung, ob ein ohmscher Rückkontakt vorliegt²⁵. Die beschichtete Vorderseite wird mit Al- oder Ag-Kontaktpunkten mit einem Durchmesser von je 1 mm versehen.

Um die I-U Messung durchführen zu können, wird die Probe auf einer Metallfläche gelagert und einer der Frontkontakte mit einer elektrisch verbundenen Metallspitze berührt. Beide Kontakte sind Bestandteil einer Multifunktions-Messeinheit, bestehend aus einer *Keithly 237 HV-SMU*²⁶ und einem *Keithly 6430 Sub-Femtoamperemeter*. Mit letzterem ist es möglich, Stromstärken bis zu $5 \cdot 10^{-16}$ mA zu messen. Um einen Stromtransport durch potentielle Wasserfilme auf der Probenoberfläche zu vermeiden,

²⁵Dazu wurde der Strom durch den c-Si-Wafer gemessen, wenn zwischen den beiden rückseitigen Al-Flächen eine variable Spannung angelegt wird. Bei einem ohmschen Kontakt steigt der Strom linear mit der angelegten Spannung, was bei allen untersuchten Proben der Fall gewesen ist.

²⁶HV-SMU = **H**igh **V**oltage **S**ource **M**easurement **U**nit

wird die kontaktierte Probe in einem evakuierbaren Kryostaten transferiert und die Messung bei 10^{-6} mbar durchgeführt. Der Kryostat lässt sich zudem mit flüssigem Stickstoff abkühlen. So konnten auch I-U Messungen bei einer Probertemperatur von 140 K durchgeführt werden.

Für eine laterale I-U Messung ist ein isolierendes Substrat erforderlich, um potentielle Strompfade im Substrat ausschließen zu können. In der vorliegenden Arbeit wurden dazu Glassubstrate verwendet. Die beschichtete Vorderseite wird mit 6 mm langen und 1 mm breiten Balkenkontakten im Abstand von 0,16 mm versehen. Für die I-U Messung werden zwei benachbarte Balkenkontakte mit je einer Metallspitzen kontaktiert und die gleiche Multifunktions-Messeinheit wie für die vertikalen I-U Messungen verwendet.

3.2.3.2 Suns V_{OC}

Die *SUNS* V_{OC} ermöglicht eine schnelle und einfache Messung der offenen Klemmspannung von Systemen, die über eine interne Bandverbiegung verfügen [174]. In dieser Arbeit wird die Bandverbiegung durch einen p-n Übergang realisiert. Für die *SUNS* V_{OC} Messung wird die zu untersuchende Probe jeweils an dem p- und n-Material durch Metallspitzen kontaktiert und über eine Blitzlichtlampe kurzzeitig beleuchtet. Durch die photogenerierten Ladungsträger wird eine Spannung zwischen p- und n-Material induziert, die an den Kontakten gemessen wird. Die Messung erfolgt dabei stromlos, so dass durch Kontaktwiderstände keinen Einfluss auf die Messung ausgeübt wird. Ist die Beleuchtungsdauer groß gegenüber der Minoritätsladungsträgerlebensdauer, wird die Spannung quasi-stationär gemessen.

In der vorliegenden Arbeit wurde als Lichtquelle eine Xenon-Blitzlichtlampe verwendet, welche die Probe mit einer Flächenleistungsdichte von etwa 8000 W/m^2 bestrahlt. Das entspricht der Flächenleistungsdichte von 8 Sonnen bei einem *Air mass*-Koeffizienten von 1,5 (AM 1,5). Die Beleuchtungsintensität nimmt mit einer Zeitkonstanten von 4 ms wieder ab, was um mehrere Größenordnungen länger ist, als die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger. Die Lichtintensität wird über den Kurzschlussstrom einer Referenzsolarzelle gemessen, die ebenfalls mitbeleuchtet wird.

4 Wachstum von Silizium-Nanodots durch Entnetzung dünner amorpher Silizium-Schichten

In diesem Kapitel wird die Entnetzung von dünnen, intrinsischen und dotierten a-Si-Schichten als eine Methode für das Wachstum von kristallinen Si-Nanodots behandelt. Die dabei entstehenden Nanodots werden auf speziell oxidierten c-Si-Wafern und Glassubstraten hergestellt und besitzen einen Durchmesser von 5 - 100 nm. Es werden die zum Wachstum der Nanostrukturen erforderlichen Prozessschritte erläutert und insbesondere auf die Plasmaoxidation als eine Möglichkeit einer kontrollierten Waferoxidation eingegangen. Es wird gezeigt, dass solche Plasmaoxide in der Lage sind, die c-Si-Waferoberfläche hinreichend gut zu passivieren und dabei gleichzeitig dünn genug sind, um einen Transport von Ladungsträgern durch die Oxidschicht zu ermöglichen. Die auf den oxidierten c-Si-Wafern wachsenden Nanodots durchstoßen das dünne Oxid nicht, so dass dessen passivierende Wirkung erhalten bleibt.

Die Geometrie, die Dichte und die kristalline Struktur der Nanodots lässt sich eigenständig durch die Wahl der Depositionsparameter der a-Si-Schichten bestimmen. Durch Kombination des Nanodotwachstums mit der Plasmaoxidation lässt sich in einzigartiger Weise ein dicht gepacktes System von Si-Nanodots realisieren, bei dem jeder der Nanodots von einer dünnen SiO₂-Hülle mit kontrollierbarer Dicke umgeben ist und ein Stromtransport möglich ist.

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse zur Plasmaoxidation wurden zum Teil in der Diplomarbeit von Orman Gref erarbeitet, die im Rahmen dieser Promotionsarbeit betreut wurde [175]. Die vorgestellten Ergebnisse zur Entnetzung dünner a-Si-Schichten wurden vom Autor der vorliegenden Arbeit selbst oder unter maßgeblicher Mitwirkung zum Teil in der Fachliteratur veröffentlicht [176–178].

4.1 UHV-Präparationen

Abbildung 4.1 illustriert schematisch den Ablauf der Präparationsschritte, die für die Entnetzung dünner a-Si-Schichten durchgeführt wurden. Im Folgenden soll auf die einzelnen Prozessschritte in Abb. 4.1 näher eingegangen und deren jeweiliger Zweck erläutert werden.

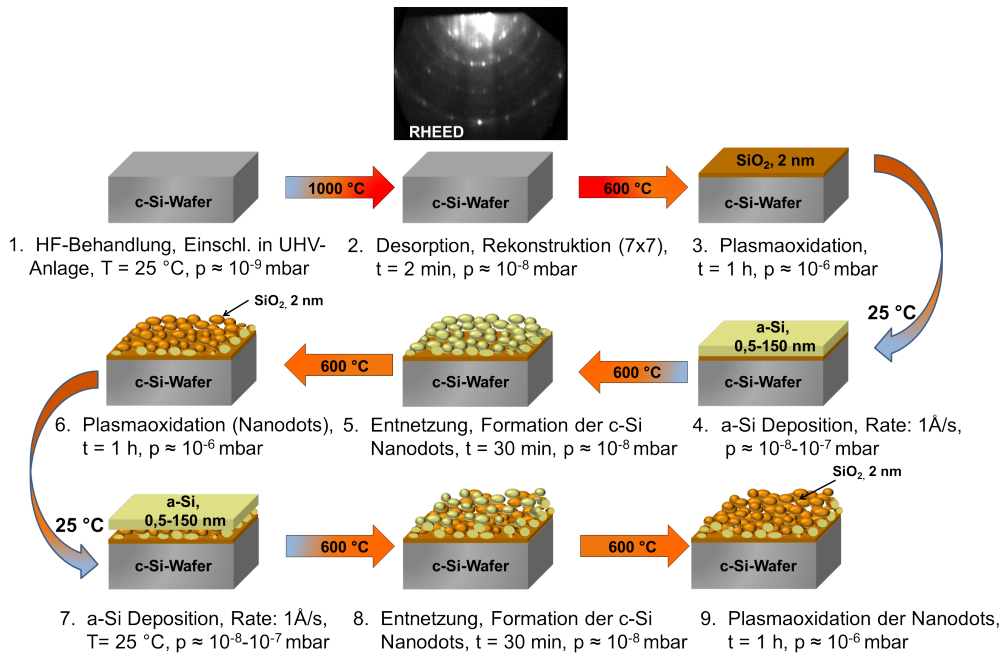


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der durchgeführten Prozessschritte für die Entnetzung dünner a-Si-Schichten auf einem plasmaoxidierten c-Si-Wafer in chronologischer Reihenfolge. Nach Durchführung des ersten Prozessschrittes befinden die Proben bis hin zum letzten Prozessschritt innerhalb einer UHV-Anlage bei einem Basisdruck von 10^{-9} mbar . Oberhalb des zweiten Prozessschrittes ist eine RHEED-Aufnahme der rekonstruierten 7x7 Oberfläche dargestellt. Die RHEED-Aufnahme wurde von Prof. Dr. Bert Stegemann zur Verfügung gestellt.

1 Vorkonditionierung des c-Si-Wafers

Als Ausgangsmaterial dient ein RCA gereinigter c-Si-Wafer mit anschließender HF-Behandlung zur Entfernung von nativen Oberflächenoxiden (siehe dazu Kapitel 3.1.1). Dieser wird anschließend instantan in die Schleuse des UHV-System transferiert (siehe dazu Kapitel 3.1.2.1). Innerhalb von fünf Minuten fällt der Druck in der Schleuse auf etwa 10^{-6} mbar ab, so dass eine erneute Oxidation der Waferoberfläche ausgeschlossen werden kann. Der Druck in der Schleuse sinkt in einer weiteren halben Stunde auf 10^{-9} mbar . Die Probe befindet zu diesem Zeitpunkt bei Raumtemperatur und bleibt bis zum letzten Prozessschritt in der UHV-Anlage.

2 Desorption und Rekonstruktion der c-Si-Waferoberfläche

Im zweiten Schritt wird der c-Si-Wafer mit einer konstanten Heizgeschwindigkeit von 33 °C/min von Raumtemperatur auf 1000 °C geheizt und für 2 min bei dieser Temperatur belassen. Während des Heizprozesses kommt es zur Oberflächen-desorption der Wasserstoffatome der Si-H-Gruppen¹ [179], die sich als natürliche Überreste der HF-Behandlung auf der c-Si-Waferoberfläche befinden [71].

¹Von H. Tomita *et. al.* wird die Desorption von Wasserstoff ab einer Temperatur von 400 °C beobachtet [179].

Aufgrund der Desorption steigt der Druck in der Kammer kurzzeitig auf 10^{-8} mbar an. Im Anschluss erfolgt eine 7×7 Rekonstruktion der c-Si-Waferoberfläche². Das für die 7×7 Oberfläche charakteristische RHEED-Beugungsmuster [183] wurde in eigenen Aufnahmen bestätigt und ist im Präparationsschritt 2 der Abb. 4.1 beigefügt. Durch diesen Prozessschritt wird eine hochreine und reproduzierbare c-Si-Waferoberfläche für alle nachfolgenden Prozessschritte garantiert. Im Anschluss wird der c-Si-Wafer auf $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt.

3 Plasmaoxidation

Der c-Si-Wafer wird für die Dauer von einer Stunde neutralem, atomarem Sauerstoff bei einem Druck von 10^{-6} mbar ausgesetzt. Infolgedessen kommt es zur kontrollierten homogenen Oxidation der Waferoberfläche. Der atomare Sauerstoff wird von einer Plasmaquelle bereitgestellt, so dass der Oxidationsvorgang als Plasmaoxidation bezeichnet wird und die dabei entstehenden Oxide als Plasmaoxide. Die Oxidationsdicke lässt sich durch die Plasmaparameter gezielt einstellen [184] und beträgt für die nachfolgenden Experimente in der Regel 2 nm. Das Plasmaoxid stellt damit eine dünne Passivierungsschicht mit hervorragender Passivierungsqualität dar [149, 175, 185, 186], durch die ein Stromtransport durch Tunnelmechanismen möglich ist [178, 187]. Der Mechanismus der Plasmaoxidation und die Charakteristika der Plasmaoxide werden in Kapitel 4.2 erläutert. Für den nachfolgenden Prozessschritt wird der oxidierte c-Si-Wafer auf Raumtemperatur abgekühlt.

4 Deposition einer dünnen a-Si-Schicht

Mittels Elektronenstrahlverdampfung eines intrinsischen Si-Ingots wird bei einer Rate von $1\text{ }\text{\AA}/\text{s}$ eine dünne (i)a-Si-Schicht auf die oxidierte Waferoberfläche abgeschieden. Während des Aufdampfens steigt der Druck in der UHV-Kammer aufgrund der freigesetzten Si-Atome auf 10^{-8} - 10^{-7} mbar an. Die niedrige Depositionsrate kombiniert mit einer schnellen Probenrotation von 40 U/min gewährleisten eine geschlossene, homogene Beschichtung. Durch die Verwendung eines Antimon-dotierten Si-Ingots wurden auf die gleiche Weise auch (n)a-Si:Sb Schichten abgeschieden, auf die in Kapitel 4.3.3.2 eingegangen wird.

5 Entnetzung der a-Si-Schicht

Nach erfolgter a-Si Deposition wird der c-Si-Wafer mit einer konstanten Heizgeschwindigkeit von $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ von Raumtemperatur auf $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt.

²Als Oberflächenrekonstruktion bezeichnet man die Neuordnung der Oberflächenatome einer Materialoberfläche bei der die planare Translationsinvarianz des Volumens nicht mehr für die Oberfläche gegeben ist und damit eine Reaktion auf dem Wegfall der atomaren Bindungskräfte oberhalb der freiliegenden Atome darstellt [180]. Die Oberflächenrekonstruktion führt zu einer Minimierung von ungesättigten Bindungen der Oberflächenatome durch die Bildung von Dimeren, was eine Verringerung der freien Energie des Systems bewirkt. Im Falle der hier verwendeten Si (111) Oberfläche kommt es durch die Temperung zu einer 7×7 Rekonstruktion, in der die Einheitszelle der Oberfläche 12 Adatome besitzt und 9 Dimere ausbildet [181, 182].

In diesem Temperaturbereich findet die Festphasenkristallisation einer undotierten (i)a-Si-Schicht [188] statt. Es kommt zur Bildung stabiler Kristallisationskeimen (Nukleation), die im weiteren Verlauf zu größeren kristallinen Strukturen wachsen. Die kristallisierende Si-Schicht und die SiO₂ Schicht bilden dabei gemeinsam eine höhere Grenzflächenenergie aus als die ursprüngliche a-Si/SiO₂-Grenzfläche [31]. Mit dem Ziel die freie Energie zu verringern, versucht das System die c-Si/SiO₂-Grenzfläche über eine Entnetzung der kristallisierenden Schicht zu minimieren, was zur Entstehung von sphärischen Nanodots führt. Der theoretische Mechanismus der Entnetzung ist in Kapitel 2.1.1 erläutert. Nach 30 Minuten ist der Entnetzungsprozess abgeschlossen. Die Wachstumsbedingungen solcher Nanodots, sowie die Abhängigkeit ihrer Geometrie, Dichte und kristallinen Struktur von den Depositionsparametern sind der zentrale Aspekt der Untersuchungen in Kapitel 4.3. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die **Entnetzungstemperatur** T_E als diejenige Heizer-Temperatur deklariert, die zum Entnetzen amorpher Si-Schichten aufgewendet wurde.

6 Plasmaoxidation der Nanodots

Um eine Oberflächenpassivierung der entstandenen Nanodots zu ermöglichen, kann eine Plasmaoxidation nach den gleichen Parametern wie im Prozessschritt 3 durchgeführt werden. Der bereits oxidierte c-Si-Wafer wird bei diesem Prozess nicht weiter oxidiert. Mit dieser Methode können die Nanodots mit einer etwa 2 nm dicken SiO₂-Hülle versehen werden. Wie in Kapitel 4.3.1.4 gezeigt wird, besitzt die oxidierte Oberfläche der Nanodots einige der Eigenschaften, die auch bei der oxidierten c-Si-Waferoberfläche vorhanden sind. Die oxidierte Nanodot-Oberfläche stellt zudem die Basis für den Wachstum einer weiteren Nanodotschicht dar. Nach Abschluss der Plasmaoxidation wird der c-Si-Wafer wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

7-9 Wiederholung des Nanodot-Formationszyklus

Die Prozessschritte 7-9 stellen eine Wiederholung der Prozessschritte für eine a-Si Deposition (4), der Entnetzung (5) und der erneuten Plasmaoxidation der Nanodots (6) dar³. Ein Teil der bei der Entnetzung neu entstehenden Si-Nanodots besetzen freie Zwischenräume auf der oxidierten c-Si-Waferoberfläche, die beim ersten Entnetzungsprozess zurückgeblieben sind. Ein weiterer Teil der Nanodots wächst direkt auf der Oberfläche der oxidierten Si Nanodots. Mit dieser im Rahmen der Promotionsarbeit neu entwickelten Methode lassen sich Systeme aus dicht gepackten, übereinandergestapelten Nanostrukturen herstellen, wobei jeder der Nanodots mit einer dünnen SiO₂-Hülle versehen ist. Der vertikale Abstand der Nanodots zueinander wird durch die Schichtdicke des Plasmaoxids bestimmt. Die Entwicklung und Charakterisierung solcher dicht gepackter Nanodotsysteme ist Bestandteil von Kapitel 4.3.1.4.

³ Anders als in der Abbildung illustriert, passt sich die abgeschiedene a-Si-Schicht der von den Nanodots gegebenen Oberflächenstruktur an.

Die Entnetzung kann für spezielle Charakterisierungsmethoden⁴ auf Glassubstraten durchgeführt werden, da deren chemische Struktur der von SiO_2 entspricht. Es ergeben sich einige Änderungen im Prozessablauf:

- I. Die Quarzgläser werden nach dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Verfahren gereinigt und die Desorption bei 600°C für 15 Minuten durchgeführt.
- II. Um die für die Entnetzung erforderlichen 600°C Substrattemperatur aufzubringen, muss die Heizertemperatur auf 1000°C geregelt werden⁵. Nach 10 min bei dieser Temperatur ist die Entnetzung abgeschlossen.

In den folgenden Abschnitten wird gezeigt, wie durch eine Variation der angegebenen Prozessparameter maßgeblich Einfluss auf die Eigenschaften der Oxide und der Nanodots genommen werden kann. Eine Kontrolle über die Eigenschaften der Nanostrukturen ist essentiell für deren Implementierung in einer Solarzelle.

4.2 Plasmaoxidation

In diesem Unterkapitel werden die relevanten Eigenschaften der Plasmaoxide für eine Verwendung in Solarzellen erläutert. Diese betreffen neben den strukturellen Charakteristika auch die Passivierungsqualität von c-Si-Oberflächen durch das Plasmaoxid und den elektrischen Transport von Ladungsträgern durch das Oxid hindurch. Aus technolo-gischer Sicht ist zudem die Optimierung der Oxidschichtdicke für eine ausreichend gute Passivierung und gleichzeitig hoher Stromdichte von Bedeutung. In diesem Abschnitt wird ausschließlich die Plasmaoxidation von c-Si-Wafer behandelt. Die Plasmaoxidation von Si-Nanodots ist Gegenstand von Kapitel 4.3.1.4.

4.2.1 Struktur des Plasmaoxids

Um eine direkte Abbildung eines Plasmaoxids zu ermöglichen, wurden hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)-Aufnahmen durchgeführt. Dazu wurde ein c-Si-Wafer unter Standardbedingungen plasmaoxidiert. Um die 2 nm dünne Oxidschicht während des Probentransports zu schützen, wurde im direkten Anschluss auf dem Plasmaoxid eine 6 nm dicke (i)a-Si-Schicht durch Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden. Abbildung 4.2 zeigt die HRTEM-Querschnittsaufnahme dieses Systems. Weiße Hilfslinien markieren den Übergang zwischen den verschiedenen Materialkomponenten.

⁴Dies betrifft zum Beispiel die Raman-Spektroskopie der Nanodots (siehe Kapitel 3.2.1.2), bei der das Raman-Signal des c-Si-Wafers eine genau Quantifizierung des kristallinen Anteils der Nanodots kaum möglich macht.

⁵Dies liegt an einer höheren Emissivität der Wärmestrahlung von Quarzglas gegenüber c-Si-Wafern [189, 190].

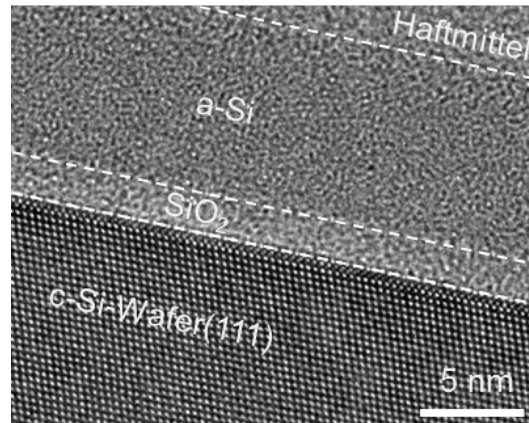


Abbildung 4.2: HRTEM-Querschnittsaufnahme einer c-Si-Wafer/SiO₂/a-Si-Struktur zur direkten Abbildung des Plasmaoxids. Weiße Hilfslinien markieren den Übergang zwischen den verschiedenen Komponenten.

Im unteren Teil der Abbildung ist der c-Si-Wafer anhand der periodischen Anordnung der Si-Atomsäulen zu erkennen. Direkt darüber befindet sich das 2 nm dicke Plasmaoxid, dessen amorphe Struktur [191] sich durch eine unregelmäßige Anordnung der Atome deutlich macht. Die amorphe Struktur der 6 nm a-Si-Deckschicht ist ebenfalls erkennbar, jedoch bildet diese Schicht im HRTEM aufgrund der stärkeren Streuung der Elektronen einen im Vergleich zur SiO₂ Schicht dunkleren Kontrast aus⁶. Oberhalb der a-Si-Schicht befindet sich das Haftmittel welches für die HRTEM- Probenpräparation verwendet wurde.

Wie man in der Abbildung 4.2 erkennen kann, bildet sich durch die Plasmaoxidation nach dem Parametersatz aus Tabelle 3.3 im c-Si-Wafer eine 2 nm dicke homogene SiO₂-Schicht aus. Nicht oxidierte Regionen des c-Si-Wafers sind innerhalb des Oxidationsvolumen nicht zu beobachten, was für eine vollständige Oxidation der ersten 2 nm des c-Si-Wafers spricht. Durch die Plasmaoxidation bildet sich eine auf atomarem Niveau glatte Oxidschicht aus. Die c-Si-Wafer/SiO₂-Grenzfläche formt dabei einen strukturell sehr abrupten Übergang von der Si zur SiO₂-Phase aus.

Um genauere Aussagen über die chemische Struktur der c-Si-Wafer/SiO₂ Grenzfläche treffen zu können, wurden XPS Messungen an einem plasmaoxidierten c-Si-Wafer durchgeführt. Eine a-Si-Deckschicht wurde in diesem Fall nicht präpariert⁷.

⁶Die Si-Atome der a-Si-Schicht bilden aufgrund ihrer größeren Atommasse und ihres Atomdurchmessers ein größeres Streuvolumen als die Sauerstoffatome im SiO₂.

⁷Da sich die XPS-Apparatur im gleichen UHV System befindet, in der die Plasmaoxidation durchgeführt wird, ist eine Beschädigung des Plasmaoxids nicht zu erwarten. Zudem wäre die Interpretation der XPS-Spektren mit einer zusätzlichen Grenzfläche zwischen dem SiO₂ und der a-Si-Schicht schwierig zu interpretieren.

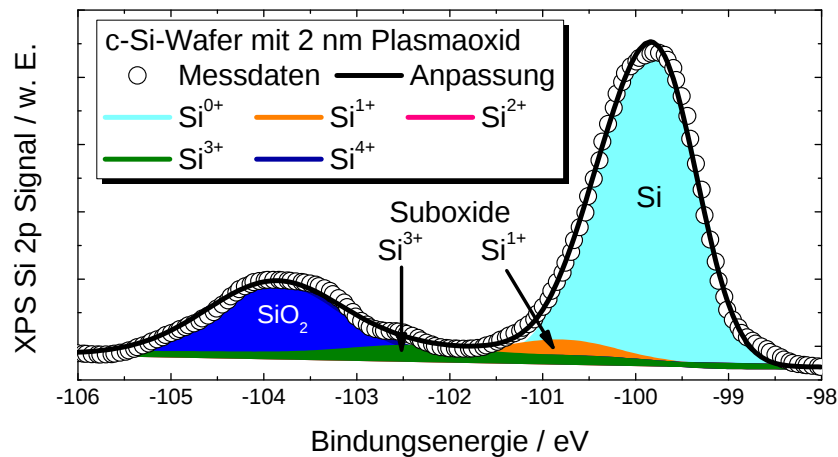


Abbildung 4.3: XPS-Spektrum der Si 2p Linie eines 2 nm plasmaoxidierten c-Si-Wafers als Funktion der Bindungsenergie der Elektronen. Dargestellt ist das gemessene Spektrum, die Gauß-Lorentz-Funktionen der 5 Oxidationsstufen Si^{0+} - Si^{4+} und die Anpassung der Messdaten als Faltung der Gaußfunktionen. Die Intensität der Si^{2+} Linie ergab sich in der Anpassung als vernachlässigbar.

Abbildung 4.3 zeigt das XPS-Spektrum der Si 2p Linie eines 2 nm plasmaoxidierten c-Si-Wafers als Funktion der Bindungsenergie der aus der Probe austretenden Elektronen. Die Abbildung beinhaltet neben den Messdaten auch die Anpassung der Messung. Letztere ergibt sich aus der Faltung der 5 Gauß-Lorentz-Funktionen entsprechend den Oxidationsstufen des Si (Si^{0+} - Si^{4+}) sowie der Berücksichtigung eines Shirley-Untergrundes (siehe dazu Kapitel 3.2.1.3).

Aus der Abbildung ist zu entnehmen, dass im XPS-Spektrum das Si-Signal des c-Si-Wafers und das SiO_2 -Signal des Plasmaoxids dominieren. Im Energiebereich der Suboxide existiert ein lokales Minimum, in der sich die XPS-Intensität nur geringfügig über dem Untergrund befindet. Von den Suboxiden tragen nur die Si^{3+} und Si^{1+} Linie einen wesentlichen Anteil zum Spektrum bei. Die Intensität der Si^{2+} Linie ergab sich in der Anpassung als vernachlässigbar. Der prozentuale Anteil der Suboxide zum Gesamtsignal ergibt sich zu 6 %.

Von *K. Hirose et. al.* [192] und *F. J. Himpsel et. al.* [146] werden diese Charakteristika der Si 2p Linie als ein chemisch abrupter Übergang vom Si des c-Si-Wafers zu dem SiO_2 Netzwerk der Oxidschicht bezeichnet. Ein solcher Übergang bildet sich bei der *layer-by-layer*-Oxidation aus [193, 194]. Bei diesem Oxidationsmechanismus erfolgt zunächst die vollständige Oxidation einer Si-Monolage des c-Si-Wafers, bevor eine darunterliegende Si Monolage oxidiert wird⁸.

⁸Der Grund für die *layer-by-layer*-Oxidation ist eine geringere Aktivierungsenergie für die Oxidation von bereits partiell oxidierten Si-Atome im Gegensatz zu noch nicht oxidierten Si Atomen [192].

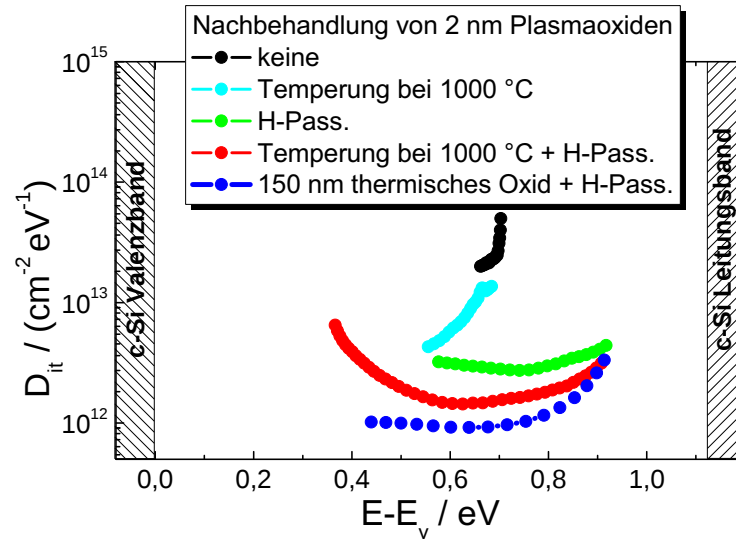


Abbildung 4.4: Mittels spannungsabhängiger SPV-Messung bestimmte Verläufe der Grenzflächenzustandsdichten (D_{it}) innerhalb der Si-Bandlücke von plasmaoxidierten c-Si-Wafern mit verschiedenen Nachbehandlungen. Als Referenz ist der D_{it} -Verlauf eines 150 nm dicken thermischen Oxids nach anschließender Formiergasbehandlung aufgetragen. Als Orientierungshilfe sind die energetischen Grenzen der Valenz- und Leitungsbandkante von kristallinem Si eingezeichnet.

Die Suboxide befinden sich in der Übergangszone zwischen dem c-Si und dem SiO_2 beiden Materialien, und bestehen aus einer einzigen Monolage mit einer monoatomaren Stufe [72]. Innerhalb dieser Stufe existieren bei einem chemisch abrupten Übergang nur die Si^{1+} und Si^{3+} Oxidationsstufen.

Schlussfolgernd lässt sich festhalten, dass die in Abb. 4.2 beobachtete strukturelle Abruptheit des Plasmaoxids sich auch in der chemischen Struktur widerspiegelt. Die Plasmaoxidation ermöglicht somit die kontrollierte Oxidation einer c-Si-Waferoberfläche mit einer klar definierten c-Si/ SiO_2 Grenzfläche.

4.2.2 Passivierungsqualität des Plasmaoxids

Die Evaluierung der Passivierungsqualität des c-Si-Wafers durch ein Plasmaoxid wurde mittels einer Bestimmung der Zustandsdichte D_{it} innerhalb der c-Si-Bandlücke an der c-Si/ SiO_2 Grenzfläche durchgeführt. Abbildung 4.4 zeigt die mittels spannungsabhängiger SPV-Messung bestimmten D_{it} -Verläufe eines 2 nm plasmaoxidierten c-Si-Wafers mit verschiedenen Nachbehandlungen. Als Referenz ist der D_{it} -Verlauf eines 150 nm dicken thermischen Oxids nach anschließender Formiergasbehandlung aufgetragen. Solche thermische Oxide sind ein wichtiger Bestandteil für die Passivierung von Hocheffizienz-Solarzellen [65]. Als Orientierungshilfen sind die energetischen Grenzen der Valenz- und Leitungsbandkante von c-Si eingezeichnet.

Wie man der Abbildung entnehmen kann, besitzt ein plasmaoxidiertes c-Si-Wafer ohne weitere Nachbehandlung eine Zustandsdichte oberhalb von $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$.

Das liegt eine Größenordnung unter einer unpassivierten bzw. frisch geschnittenen c-Si-Waferoberfläche [195, 196]. Aufgrund der dennoch hohen Zustandsdichte verharrt die Fermienergie bei einer energetischen Position, die von den Defektzuständen bestimmt wird. Die Fermienergie kann dadurch auch bei Anlegen der SPV-Spannung nicht mehr entlang der Bandlücke verschoben werden [164]. Man spricht in diesem Fall vom *Fermi level pinning* [50]. Aus diesem Grund ist es nur möglich, einen kleinen Teil der Zustände innerhalb der Bandlücke zu spektroskopieren.

Die Zustandsdichte kann weiter reduziert werden, indem der c-Si-Wafer nach der Oxidation im UHV für 5 min bei 1000 °C getempert wird. Aufgrund der geringeren Zustandsdichte ist das *Fermi level pinning* weniger stark ausgeprägt, was zur Folge hat, dass sich die Fermienergie durch die angelegte SPV-Spannung über einen größeren Energiebereich variieren lässt. Eine weitaus effektivere Herabsetzung der Zustandsdichte wird durch eine Wasserstoffbehandlung im Formiergas erreicht (H-Pass.). Durch eine Kombination der beiden Nachbehandlungen kann die Zustandsdichte weiter verringert werden und erreicht einen Minimalwert von $1,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ bei 0,6 eV oberhalb der c-Si Valenzbandkante. Die Zustandsdichte liegt damit um etwa einen Faktor zwei über der eines 150 nm dicken, wasserstoffpassivierten thermischen Oxids. Damit lässt sich die Passivierungsqualität des Plasmaoxids mit der eines deutlich dickeren thermischen Oxids vergleichen. Ähnlich niedrige Zustandsdichten wurden bei Verwendung von Plasmaoxiden auch in den Arbeiten von *B. Stegemann et. al.* [149, 184] erzielt⁹.

Eine Erklärung, für die Verbesserungen der Passivierungsqualität der Plasmaoxide durch die Nachbehandlungen findet sich, wenn das in Kapitel 2.2.2 vorgestellte Defektmodell herangezogen wird. Die hohe Dichte an Zuständen direkt nach der Plasmaoxidation des c-Si-Wafers ergibt sich durch verbliebene offene Bindungen, die nicht durch das SiO₂ abgesättigt wurden, sowie stressbedingte Defekte aufgrund der Gitterfehlانpassung der Si/SiO₂-Grenzfläche. Aufgrund der in Kapitel 4.2.1 gezeigten abrupten Si/SiO₂-Grenzfläche schlägt letztgenannter Defekttyp bei Plasmaoxiden insbesondere ins Gewicht. Durch den Hochtemperaturschritt wird der Stress an der Grenzfläche reduziert [197, 198] was zu einer Verringerung der stressbedingten Defekte führt.

Die verringerte Zustandsdichte durch die Formiergasbehandlung wird durch die Absättigung der P_b Zentren durch den Wasserstoff erklärt [199] (siehe dazu Kapitel 2.2.2). Die Verringerung der besetzten Defektzustände innerhalb der Bandlücke eines plasmaoxidierten c-Si-Wafers nach einer Wasserstoffpassivierung konnte auch durch Photoelektronenspektroskopie gezeigt werden [185].

⁹In der zitierten Publikation von *B. Stegemann et. al.* wird ebenfalls ein thermisches Oxid als Referenzsystem verwendet, allerdings handelt es sich dabei um ein 0,9 nm dickes Oxid, welches bei einem Druck von 10^{-6} mbar hergestellt wurde. Dieses Oxid besitzt eine deutlich höhere Zustandsdichte als das thermische Oxid der vorliegenden Arbeit.

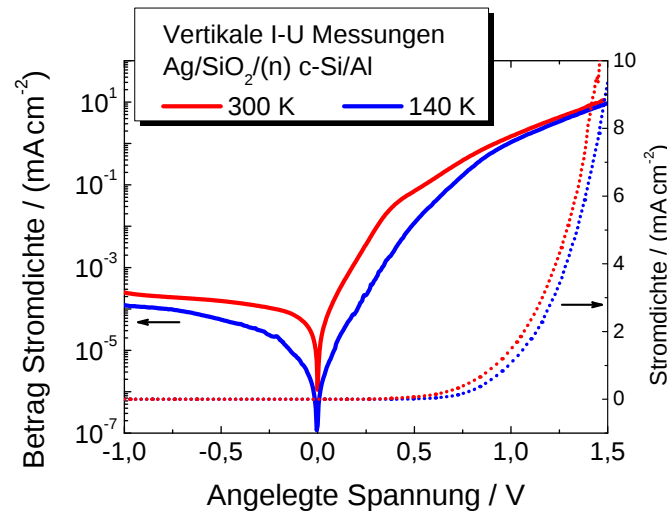


Abbildung 4.5: Halblogarithmische Darstellung des spannungsabhängigen Betrags der gemessenen Stromdichte durch das Ag/SiO₂/(n)c-Si/Al-System (durchgezogene Linie). Die lineare Darstellung der betragsfreien Stromdichte bezieht sich auf die rechte Ordinate (gepunktete Linie). Die Messung wurde bei 300 K und bei 140 K durchgeführt.

Da die beiden Nachbehandlungen unterschiedliche Defektypen beeinflussen, kann durch eine Kombination beider Methoden die Defekt-Zustandsdichte ausgehend vom Ausgangszustand um eine Größenordnung verringert werden¹⁰.

4.2.3 Stromtransport durch die Oxidbarriere

Um den Stromtransport von Ladungsträgern durch das Plasmaoxid hindurch untersuchen zu können, wurde ein plasmaoxidiertes (n)c-Si:P Wafer nach dem in Kapitel 3.2.3.1 erläuterten Schema kontaktiert. Abbildung 4.5 zeigt in halblogarithmischer Darstellung den spannungsabhängigen Betrag der Stromdichte durch das Ag/SiO₂/(n)c-Si/Al System. Eine lineare Darstellung der betragsfreien Stromdichte ist ebenfalls dargestellt und bezieht sich auf die rechte Ordinate. Die Messung wurde bei einer Proben temperatur von 300 K und bei 140 K durchgeführt.

Wie man der Abbildung entnehmen kann, ist es für beide Temperaturen möglich, einen Stromfluss durch das 2 nm dicke Oxid durch Anlegen einer Spannung zu messen. In der linearen Darstellung wird deutlich, dass die Stromdichte in beiden Fällen Diodencharakteristik besitzt. Bei positiv angelegter Spannung wird die Struktur in Durchlassrichtung betrieben, bei negativer Spannung in Sperrrichtung. Die halblogarithmische Darstellung zeigt zudem, dass es der Betrag der Stromdichte bei

¹⁰Um die Effusion von Wasserstoff zu vermeiden, sollte die Wasserstoffpassivierung erst im Anschluss jeglicher Temperaturbehandlungen durchgeführt werden, die 300 °C überschreiten [200].

Raumtemperaturmessung maximal eine Größenordnung höher ist, als bei der Messung bei 140 K.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich zunächst schlussfolgern, dass der Stromtransport durch die MIS-Struktur exponentiell von einer energetischen Barriere abhängig ist. Sollte die SiO₂-Schicht nicht abgeschlossen sein, oder von den Ag-Metallkontakten durchstoßen worden sein, würde der (n)c-Si:P Wafer mit den Ag-Kontakten eine Schottky-Diode bilden [201]. In diesem Fall wäre die thermoionische Emission von Ladungsträgern über die Schottky-Barriere der dominante Ladungsträgertransport¹¹. Die thermoionische Emission ist allerdings stark temperaturabhängig¹² und die Stromdichte wäre für die Strommessung bei 140 K um bis zu 6 Größenordnungen geringer als bei der Raumtemperaturmessung [202–205].

Da eine derartige Temperaturabhängigkeit der Stromdichte nicht beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die SiO₂-Schicht auch nach der Kontaktierung als geschlossene Schicht vorliegt und damit kein direkter Schottky-Kontakt vorliegt. Die Messung an verschiedenen Ag-Kontaktpunkten führte zu ähnlichen Ergebnissen. Dies bedeutet, dass das Plasmaoxid eine strukturelle und chemische Homogenität über die gesamte (n)c-Si:P Waferoberfläche besitzt, was in Übereinstimmung mit der HRTEM-Aufnahme aus Abb. 4.2 steht.

Weiterhin lässt sich schlussfolgern, dass der Stromtransport durch ein Tunnelmechanismus realisiert wird, da dieser in einer MIS-Struktur bei hinreichend dünnen Oxiden (< 3 nm) den dominierenden Ladungsträgertransport darstellt [206]. Der Ladungsträgertransport durch tunneln wird hauptsächlich durch die Dicke des Oxids bestimmt, ist dafür aber temperaturunabhängig [50, 207]. Die beobachtete geringe Temperaturabhängigkeit könnte durch einen Einfluss der weniger dominierenden Transportmechanismen wie der thermoionische Emission über die Oxidbarriere oder der Frenkel-Poole Emission herrühren, die beide temperaturabhängig sind [50]. Eine genau Modellierung des Ladungsträgertransports durch das Plasmaoxid würde jedoch weit über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen.

¹¹Quantenmechanisches Tunneln durch die Schottky-Barriere dominiert bei Schottky-Dioden nur für c-Si-Wafer mit Ladungsträgerkonzentrationen über 10^{17} cm^{-3} [50]. Das entspricht einem spezifischen Widerstand von $\rho < 0,1 \text{ } \Omega\text{cm}$.

¹²Die Stromdichte J_{WM} von einem c-Si-Wafer in ein Metall aufgrund thermoionischer Emission wird beschrieben durch [50]:

$$J_{WM} = A^* T^2 \exp \left[-\frac{e(\phi_B - \phi_{B_0})}{k_B T} \right] \exp \left[\frac{qV}{k_B T} \right]$$

Dabei entspricht T der Temperatur, e der Elementarladung, ϕ_B der Schottky-Barrierenhöhe, ϕ_{B_0} ein Barriere reduzierendes Bildkraftpotential, k_B der Boltzmann-Konstante und V der angelegten Spannung. A^* ist die temperaturunabhängige effektive Richardson-Konstante.

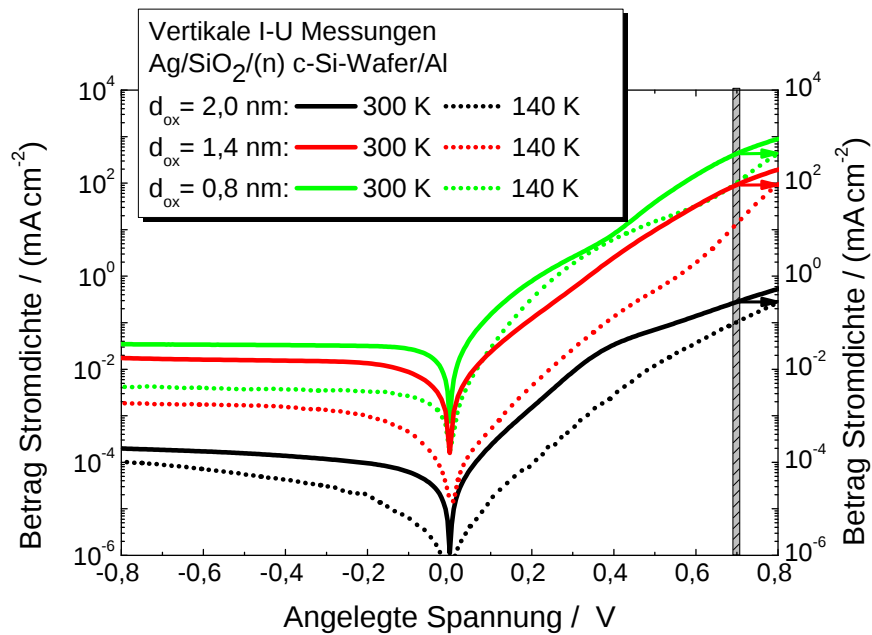


Abbildung 4.6: Halblogarithmische Darstellung des spannungsabhängigen Betrags der Stromdichte durch Ag/SiO₂/(n)c-Si/Al-Systeme mit verschiedenen Oxidschichtdicken [175]. Die Messungen wurden bei 300 K (durchgezogene Linie) und bei 140 K (gepunktete Linie) durchgeführt.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass durch ein 2 nm dickes Plasmaoxid ein Stromtransport möglich ist, der sich nicht auf die Existenz eines direkten Metall-Halbleiterkontakts stützt.

4.2.4 Variation der Oxidschichtdicke

Der Transport von Ladungsträgern durch eine isolierende Schicht infolge von quantenmechanischen Tunnelprozessen hängt wesentlich von der Dicke der Isolationsbarriere ab [207]. Um festzustellen, ob sich die Stromdichte durch plasmaoxidierte (n)c-Si-Wafer durch Reduktion der Oxidschichtdicke verringern lässt, wurden Oxidschichten unterhalb von 2 nm gewachsen. Die dazu verwendeten Oxidationsparameter sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Abbildung 4.6 zeigt in halblogarithmischer Darstellung den Betrag der Stromdichte durch die Ag/SiO₂/(n) c-Si-Wafer/Al-Systeme mit unterschiedlichen Oxidschichtdicken. Die Oxidschichtdicken wurden, wie in Kapitel 3.2.1.3 beschrieben, mittels XPS bestimmt. Um wie in Kapitel 4.2.3 die Möglichkeit eines Schottky-Kontakt ausschließen zu können, wurden die Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Aus der Abbildung kann man entnehmen, dass die Stromdichte mit geringer werdender Oxidschichtdicke um mehrere Größenordnungen ansteigt. Diese deutliche

Schichtdickenabhängigkeit zeigt, dass der Stromtransport durch Tunnelmechanismen beschrieben werden kann. Die Kennlinien besitzen weiterhin Diodencharakteristik bei der die Probenstruktur bei positiv angelegter Frontkontakt-Spannung in Durchlassrichtung betrieben wird und bei negativ angelegter Spannung in Sperrrichtung. Der Unterschied der Stromdichte bei den Messungen für unterschiedliche Temperaturen beträgt höchstens eine Größenordnung, so dass sich auch bei einer Verringerung der Oxidschichtdicke keine Schottky-Kontakte formieren. Die Oxide bilden also nach wie vor eine geschlossene Schicht.

Der schraffierte Teil der Abbildung markiert die Stromdichte bei einer Spannung von 0,7 V. Dies entspricht etwa der Leerlaufspannung von aktuellen, waferbasierten Si-Solarzellen [6]. Solche Zellen besitzen eine Kurzschlussstromdichte von etwa $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. In Tabelle 4.1 sind die Stromdichten für die unterschiedlichen Oxidschichtdicken bei 0,7 V aufgelistet. Wie man der Tabelle entnehmen kann, ist bei einer 0,8 nm dicken Oxidschichten in diesem Spannungsbereich eine Stromdichte von bis zu $437 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ möglich. Da sich diese Oxide in einer Solarzelle zwischen dem Absorber und den Nanodot-Hetero-Emitter befinden sollen, ist eine möglichst hohe Stromdichte durch das Oxid erforderlich.

Durch eine hier nicht gezeigten Messung der Zustandsdichte an der c-Si-Wafer/SiO₂-Grenzfläche wurde gezeigt, dass mit geringer werdender Oxidschichtdicke die Zustandsdichte in der Si-Bandlücke bis zu einer Größenordnung ansteigt [175]. Begründet wird dieser Effekt mit einer drastisch verkürzten Oxidationszeit für die Herstellung der dünneren Oxide. Dies resultiert in einer reduzierten Wachstumsdynamik, bei der weniger offene Bindungen an der c-Si-Waferoberfläche durch den Sauerstoff abgesättigt werden. Es ist allerdings auch zu vermuten, dass bei den sehr dünnen Oxiden die Oxidation hauptsächlich durch molekularen Sauerstoff erfolgt, der präparationsbedingt für kurze Zeit vor dem atomaren Sauerstoff die Kammer eingelassen wird. Die auf das bereits teilweise oxidierte Substrat eintreffenden Sauerstoffatome besitzen dann nicht mehr genügend Zeit, um das Silizium unter der bereits entstanden Oxidschicht weiter zu oxidieren.

Die Ergebnisse machen deutlich, dass eine gute Passivierung der c-Si-Waferoberfläche und gleichzeitig eine hohe Stromdichte durch das Plasmaoxid mit der hier zugrunde liegenden Oxidationstechnik schwer zu realisieren ist.

Tabelle 4.1: Stromdichten j für den Stromtransport durch (n)c-Si-Wafer/SiO₂-Systeme bei 0,7 V für verschiedene SiO₂-Schichtdicken d_{Ox} .

d_{Ox} [nm]	j [mA·cm ⁻²]
2	1
1,4	94
0,8	437

Es muss daher eine optimale Schichtdicke gefunden werden, bei der die beiden Aspekte möglichst gut erfüllt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die optimale Schichtdicke bei etwa 1,4 nm ermittelt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird jedoch ausschließlich mit einer Oxidschichtdicke von 2 nm gearbeitet, um eine möglichst optimale Passivierung des c-Si-Wafers und der Nanodots zu gewährleisten.

4.3 Entnetzung von a-Si-Schichten

In diesem Unterkapitel wird der Wachstums von kristallinen Si-Nanodots durch die Entnetzung dünner intrinsischer a-Si-Schichten untersucht. Dabei wird explizit auf die strukturellen Eigenschaften der Nanodots eingegangen und gezeigt, wie sich durch geeignete Wahl der Depositionsparameter die Form, der Durchmesser, die Dichte und die kristalline Struktur der Nanodots gezielt kontrollieren lässt. In Kombination mit der in Kapitel 4.2 vorgestellten Plasmaoxidation lassen sich auch mehrere dicht übereinandergestapelte Nanodots in einer SiO₂-Matrix herstellen, durch die ein Stromtransport möglich ist. Unter bestimmten Bedingungen ist es auch möglich, dotierte a-Si-Schichten zu entnetzen. Die induzierte Bandverbiegung dieser Systeme wird ebenfalls untersucht. Ein weiterer Untersuchungspunkt stellt die Passivierungseigenschaft der Nanodotsysteme dar. Es wird gezeigt, dass bei dem Wachstum der Si-Nanodots die Passivierung des Substrats durch das Plasmaoxid nicht signifikant beeinträchtigt wird und dass sich ferner die Plasmaoxidation auch verwenden lässt, um die Nanodots selber zu passivieren.

4.3.1 Strukturelle Eigenschaften der Si-Nanodots

Zentraler Aspekt dieses Teilkapitels ist die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der Si-Nanodots, die aus der Entnetzung von ausschließlich intrinsischen a-Si-Schichten ((i) a-Si) entstanden sind. Es wird der Einfluss der Schichtdicke und der Substrattemperatur auf die strukturellen Charakteristika der Nanodots gezeigt. Dabei wird zunächst auf der Entnetzung einer einzelnen (i)a-Si-Schicht eingegangen und am Ende des Teilkapitels die Entnetzung mehrerer (i)a-Si-Schichten präsentiert.

4.3.1.1 Form und Geometrie der Si-Nanodots

Abbildung 4.7 zeigt vier REM-Aufnahmen von Si-Nanodots, die durch die Entnetzung einer 10 nm (i)a-Si-Schicht bei 1000 °C entstanden sind. Um sich einen räumlichen Eindruck über die Si-Nanodots zu verschaffen, wurde die Probe relativ zum Elektronenstrahl gedreht. Die für die Abbildungen gewählten Winklereinstellungen in Bezug zur Substratoberfläche betragen 90 ° (Abb. 4.7.a), 60 ° (Abb. 4.7.b), 30 ° (Abb. 4.7.c) und 0 ° (Abb. 4.7.d). In den Abbildungen 4.7.c - d sind aufgrund des flachen Winkels auch die Bruchkanten der c-Si-Wafer zu erkennen.

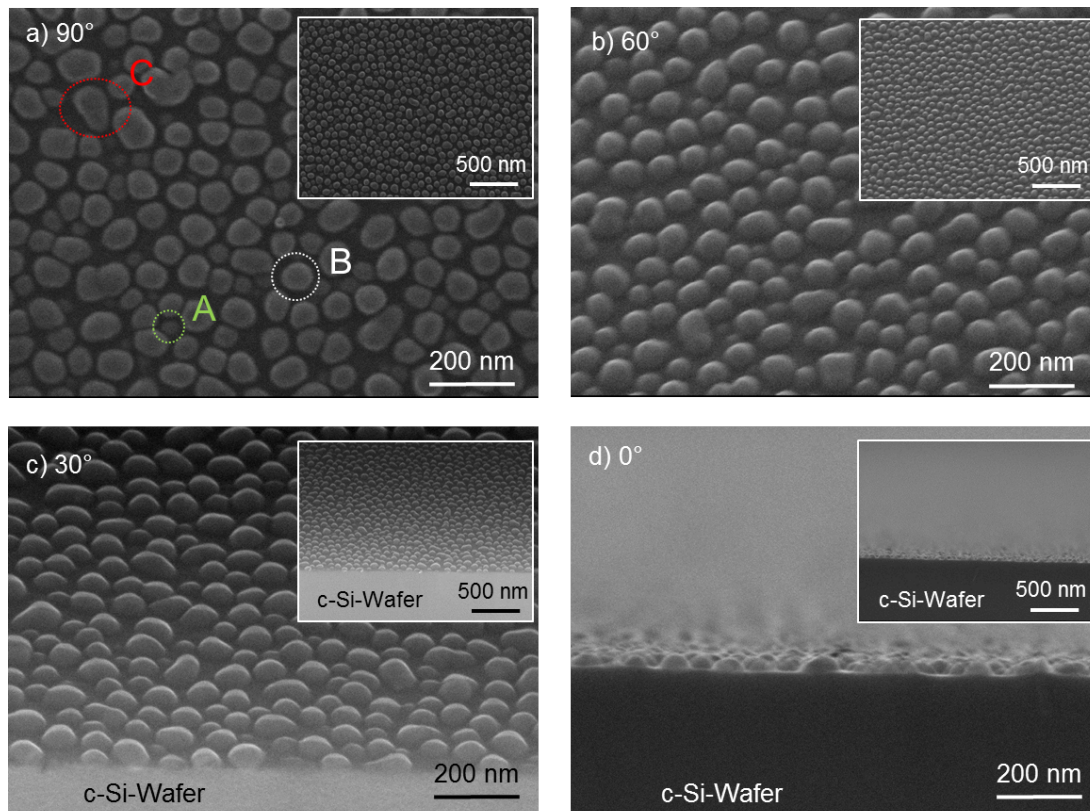


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen von Si-Nanodots, die durch die Entnetzung einer 10 nm a-Si-Schicht bei 1000 °C entstanden sind. Die Probe wurde relativ zum Elektronenstrahl gedreht. Die für die Abbildungen gewählten Winkeleinstellungen in Bezug zur Substratoberfläche betragen 90 ° (Abb. a), 60 ° (Abb. b), 30 ° (Abb. c) und 0 ° (Abb. d). In den Abbildungen c - d sind durch den flachen Winkel auch die Bruchkanten der c-Si-Wafer zu erkennen. Die Nebenbilder in den Abbildungen beinhalten REM-Aufnahmen der jeweils gleichen Proben und den gleichen Winkeleinstellungen aber bei geringeren Vergrößerungen.

Das Plasmaoxid kann allerdings wegen seiner geringen Schichtdicke nicht mit dem verwendeten REM aufgelöst werden. Die Nebenbilder in den Abbildung zeigen REM-Aufnahmen der jeweils gleichen Proben und den gleichen Winkeleinstellungen aber bei geringerer Vergrößerung.

In den Abbildungen 4.7 a-c erkennt man, dass durch die Entnetzung einer 10 nm a-Si-Schicht sowohl runde als auch elliptische Nanostrukturen mit verschiedenen Durchmessern entstehen. Es scheinen dabei hauptsächlich drei Größentypen zu existieren, die exemplarisch in Abb. 4.7 a gekennzeichnet sind. Die am häufigsten vorkommenden Nanodots besitzen einen Durchmesser von etwa 60 - 80 nm (Typ B) und eine kreisförmigen Struktur. Die kleineren Nanodots mit einem Durchmesser von 30 - 50 nm (Typ A) sind ebenfalls kreisförmig.

Die Nanodots mit einem Durchmesser¹³ von über 120 nm (Typ C) besitzen dahingegen eine ellipsenförmige, langgezogene Geometrie¹⁴. Aufgrund dieser Unförmigkeit lässt sich vermuten, dass diese Nanodots aus der Verschmelzung von kleineren Nanodots entstanden sind, was in späteren HRTEM Messungen bestätigt wird.

In der Querschnittsaufnahme der Abbildung 4.7 d lassen sich nur die Nanodots vom Typ B und C deutlich erkennen. Hier sieht man, dass diese Nanodots eine hemisphärische Form besitzen, mit einem rechtwinkligen Kontakt zur Oberfläche und eine Höhe von 30-50 nm besitzen. Das bedeutet, dass die Nanodots höher sind als die ursprüngliche a-Si-Schichtdicke (10 nm).

In allen Abbildungen ist deutlich zu erkennen, dass die Nanostrukturen räumlich voneinander getrennt sind. Die REM-Aufnahmen erlauben es allerdings nicht, Aussagen über die Natur des dunklen Kontrasts zwischen den Nanodots zu treffen. In Kapitel 4.3.1.2 wird anhand von HRTEM-Querschnittsaufnahmen gezeigt, dass die initiale (i)a-Si-Schicht vollständig entnetzt ist und es sich bei dem dunklen Kontrast zwischen den Nanodots um das Plasmaoxid des c-Si-Wafers handelt. Die Nebenbilder in Abb. 4.7 zeigen zudem, dass die Entnetzung über einen großen Bereich der Probe erfolgt ist und alle oben beschriebenen Beobachtungen auch auf ein großes Gebiet zutreffen.

Um eine bessere Höheninformation über die Nanodots zu erhalten, wurde an der gleichen Probe eine RKM-Topographierasterung durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.8 dargestellt. Die rechte Farbskala bezieht sich auf die Höhe der Si-Nanodots.

Im Vergleich zu den REM-Aufnahmen der Abbildung 4.7 zeigt sich, dass bei der RKM-Messung die laterale Auflösung der Nanodots deutlich schlechter ist. Grund dafür ist, dass das Auflösungsvermögen eines RKM durch den Spitzenradius vorgegeben ist [156]. Aus diesem Grund erscheint auch der Abstand der Nanodots zueinander viel geringer als bei den REM-Aufnahmen. Wenn die RKM-Spitze an der Flanke eines Nanodots hinunterfährt, besteht bei Nanodot-Abständen im Bereich des Durchmessers der Spitze die Möglichkeit, dass ein Teil der Spitze auf die repulsiven Kräfte des benachbarten Nanodots reagiert. Aufgrund thermischer Drift erscheinen zudem die Grenzen einiger der Nanodots in einer Vorzugsrichtung (von links nach rechts) verschmiert [208].

Trotz dieser Messungenauigkeiten bestätigt die RKM-Messung die Formation runder Nanostrukturen auf der Oberfläche. Der Durchmesser der Nanodots ist vergleichbar zu den aus Abbildung 4.7 a. Die Höhe der Nanodots beträgt etwa 30 nm und bestätigt damit die Abschätzung aus Abbildung 4.7 d.

¹³Die zweidimensionale Form größerer Nanodots wird als Ellipse betrachtet. Der angegeben Durchmesser bezieht sich den doppelten Wert der großen Halbachse.

¹⁴Aufgrund einer uneindeutigen Definitionsgrenze zwischen Nanodot und Mikrodots werden diese Strukturen trotz ihrer Größe weiterhin als Nanodots bezeichnet.

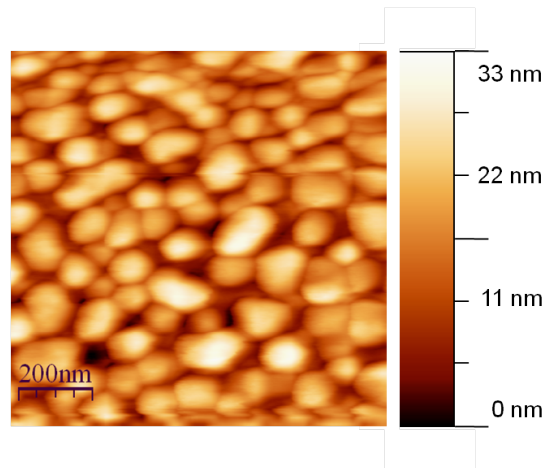


Abbildung 4.8: RKM-Topographiebild von Si-Nanodots die durch Entnetzung einer 10 nm dicken (i)a-Si-Schicht bei 1000 °C entstanden sind. Die rechte Farbskala beschreibt die Höhe der Nanodots.

4.3.1.2 Einfluss der a-Si-Schichtdicke

Um den Einfluss der initialen Schichtdicke auf das Wachstum der Nanodots zu untersuchen, wurden verschiedene (i)a-Si-Schichten mit 1 - 60 nm Schichtdicke auf eine Reihe von plasmaoxidierten c-Si-Wafern abgeschieden. Die Entnetzungstemperatur T_E betrug 700 - 1000 °C und die Plateaudauer 10 min¹⁵.

Abbildung 4.9 zeigt die REM-Aufnahmen von sechs Proben mit einer initialen Schichtdicke d_i von 60 nm (Abb. 4.9 a), 20 nm (Abb. 4.9 b), 10 nm (Abb. 4.9 c), 3 nm (Abb. 4.9 d), 2 nm (Abb. 4.9 e) und 1 nm (Abb. 4.9 f). In den Hauptbildern befindet sich der Elektronenstrahl im rechten Winkel zur Oberfläche und in den Nebens Bildern im Winkel von 30°. Letztere sollen dazu dienen, einen räumlichen Eindruck über die Nanodots zu gewinnen. Der Vergrößerungsfaktor der REM-Aufnahmen wurde an der sich ändernden Nanodotgröße angepasst.

Wie man anhand der REM-Aufnahmen erkennen kann, hat die Dicke der initialen a-Si-Schicht direkten Einfluss auf die Form, die Größe und die Dichte der Nanodots. So entstehen im Bereich von 1 - 3 nm Schichtdicke überwiegend runde, voneinander getrennte Nanodots, wobei der Durchmesser der Nanodots mit größerer Schichtdicke zunimmt und die Nanodot-Dichte abnimmt. Innerhalb dieses Schichtdickenregimes sind die Nanodot-Durchmesser homogen. Anhand der Nebensbilder kann man erschließen, dass mit größerer Schichtdicke auch die Höhe der Nanodots zunimmt.

¹⁵In Kapitel 4.3.1.3 wird gezeigt, dass für Entnetzungstemperaturen über 620 °C, die Entnetzung komplett abgeschlossen ist. Durch höhere Temperaturen oder längere Tempezeiten sind keine wesentlichen Veränderung in der Formation der Nanodots zu beobachten.

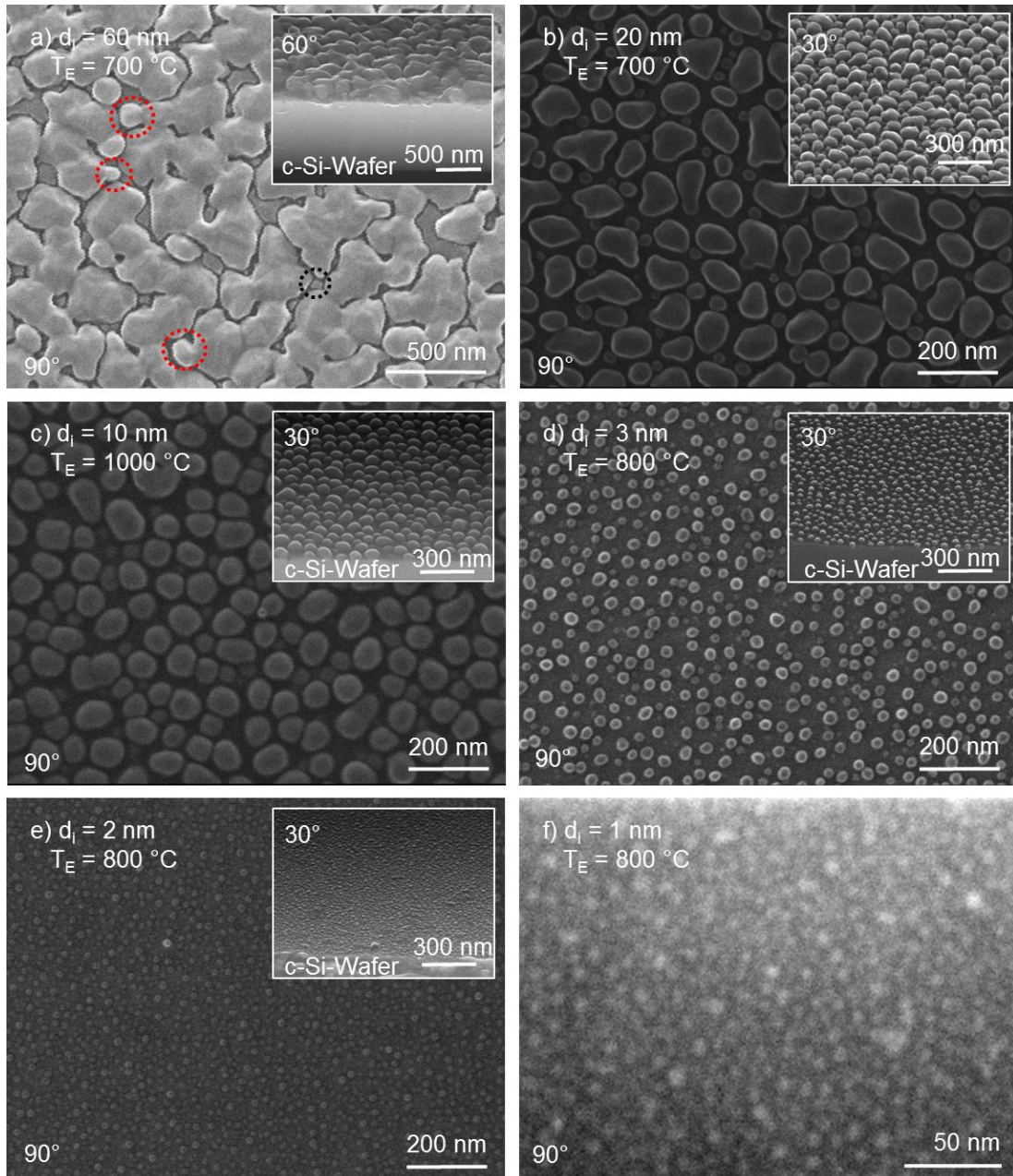


Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen von sechs entnetzten Proben mit einer initialen (i)a-Si-Schichtdicke d_i von a) 60 nm, b) 20 nm, c) 10 nm, d) 3 nm, e) 2 nm und f) 1 nm. In den Hauptbildern befinden sich die Proben im Winkel von 90° zum Elektronenstrahl und in den Nebenbildern im Winkel von 30° . Letztere sollen dazu dienen, einen räumlichen Eindruck über die Nanodots zu gewinnen. Der Vergrößerungsfaktor für die REM-Aufnahmen wurde der sich ändernden Nanodotgröße angepasst. Die Größe T_E bezeichnet die gewählte Entnetzungstemperatur nach der (i)a-Si-Abscheidung.

Bei Verwendung einer 10 nm a-Si-Schicht erkennt man eine deutliche Steigerung des Nanodot-Durchmessers. Es entstehen in geringer Zahl die in Kapitel 4.3.1.1 beschriebenen unförmigen Nanodots. Bei einer a-Si-Schichtdicke von 20 nm bilden diese

unförmigen Nanodots die deutliche Mehrheit, jedoch ist die Zunahme des Durchmessers geringer. Das bedeutet, dass die relative Zunahme des Nanodot-Durchmessers mit größerer Schichtdicke abnimmt. Die Nanodots sind in diesem Schichtdickenregime noch deutlich voneinander getrennt. In beiden Fällen existieren Nanodots mit vergleichbarem Durchmesser wie bei der Entnetzung einer 3 nm a-Si-Schicht.

Bei einer Schichtdicke von 60 nm (i)a-Si entstehen etwa 500 nm große, unregelmäßige Strukturen, die teilweise ineinander verwachsenen sind. Im entsprechenden Nebenbild erkennt man dass sich zwischen den großen Strukturen tiefe Gräben gebildet haben, woraus sich schlussfolgern lässt, dass diese Strukturen durch eine Entnetzung der (i)a-Si-Schicht entstanden sind. Die voneinander abgetrennten Zwischenräume sind zum Teil mit Si gefüllt (In Abb. 4.9 a schwarz eingekreist). Ob es sich dabei um Nanodots handelt, oder um nicht entnetztes, planares Si lässt sich aus den REM-Aufnahmen nicht eindeutig entnehmen. Zum Teil lassen sich an den äußeren Grenzen der größeren Strukturen kleinere runde Formen erkennen (in Abb. 4.9 a rot eingekreist). Diese könnten Überbleibsel einer Verschmelzung von kleineren, runden Nanodots in Folge der Bildung der größeren Strukturen sein, wie bereits in Kapitel 4.3.1.1 vermutet wurde.

Mit Hilfe der in dieser Arbeit verwendeten Software *ImageJ* [209] konnte eine quantitative Auswertung der REM-Aufnahmen durchgeführt werden¹⁶. Abbildung 4.10 zeigt die doppellogarithmische Auftragung des Durchmessers und der Dichte der Nanodots in Abhängigkeit der initialen Schichtdicke. Die Auswertung der Nanostrukturen aus Abb. 4.9 a ist aufgrund der verwachsenen Struktur nicht sinnvoll. Zum Vergleich sind Literaturwerte aus den Arbeiten von *H. Kondo et. al.* [30] und *Y. Wakayama et. al.* [31] eingetragen. In diesen Arbeiten wurde die Entnetzung auf thermischen Oxiden und Glassubstraten durchgeführt.

Die quantitative Auswertung bestätigt die vorangegangenen Aussagen, welche über die Schichtdickenabhängigkeit der Nanodotgeometrie getroffen wurden. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt der durchschnittliche Nanodot-Durchmesser zu und deren Dichte ab. Dabei wird die Zunahme des Durchmessers mit steigender Schichtdicke geringer und beginnt bei etwa 20 nm in eine Sättigung überzugehen. Entsprechend nimmt die Dichte der Nanodots nur geringer weiter ab.

Die geometrische Unförmigkeit und die breite Größenverteilung der Nanodots für Schichtdicken $d_i > 10$ nm zeigt sich durch eine breite Standardabweichung des mittleren Nanodot-Durchmessers.

¹⁶Die *ImageJ*-Software ist in der Lage, die Nanodots anhand ihres Kontrastunterschiedes zur Umgebung (SiO_2) zu erkennen. Damit ist es möglich diese zu nummerieren und abzuzählen. Zur Bestimmung des Durchmessers werden die unförmigen Strukturen von der Software als Ellipsen angenähert. Der Durchmesser dabei entspricht der doppelten großen Halbachse.

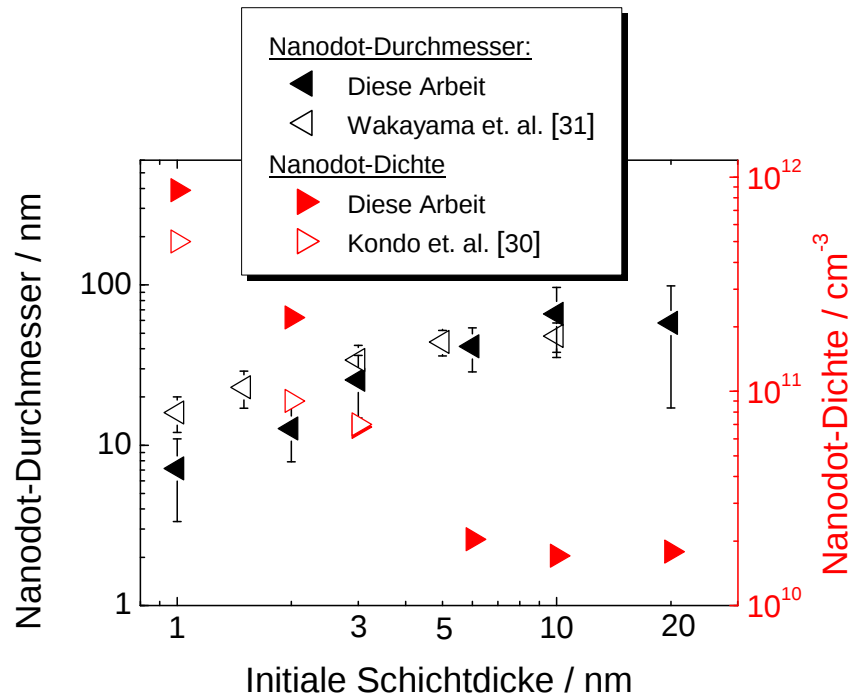


Abbildung 4.10: Doppellogarithmische Auftragung des Durchmesser (große Ellipsenhalbachse) und der Dichte der Nanodots durch Entnetzung in Abhängigkeit der initialen a-Si-Schichtdicke. Die Werte für den Durchmesser beziehen sich auf die linke Ordinatenachse, die Werte für die Dichte auf die rechte Ordinatenachse. Zum Vergleich sind Literaturwerte aus den Arbeiten von Y. Wakayama et. al. [31] und H. Kondo et. al. [30] aufgeführt.

Mit abnehmender Schichtdicke wird die Größenverteilung schmäler und der Durchmesser der Nanodots, wie in Abb. 4.9 beobachtet wurde, homogener¹⁷. Besonders hervorzuheben ist, dass für eine initiale Schichtdicke von 1 nm der Wachstum von Nanodots mit einem Durchmesser von < 6 nm innerhalb der Standardabweichungen möglich ist. In diesem Größenbereich wären nach Kapitel 2.1.3 Quantenconfinement-Effekte zu erwarten.

Für den gesamten Schichtdickenbereich wurde ein konstanter Flächenanteil der Nanodots zur Gesamtfläche von 40-50 % ermittelt. Das bedeutet, dass die Nanodots etwas weniger als die Hälfte der Oberfläche bedecken.

Insgesamt erkennt man eine gute Übereinstimmung der hier erzielten Resultate mit den Arbeiten von H. Kondo et. al. und Y. Wakayama et. al., wobei für diese etwas größere Nanodot-Durchmesser und geringere Nanodot-Dichten ermittelt wurden.

¹⁷Eine fälschliche Homogenität der Nanodot-Durchmesser für geringe Schichtdicken aufgrund der limitierten Auflösung des verwendeten REM kann ausgeschlossen werden, da in den zitierten Literaturbeispielen die Nanodot-Durchmesser mittels TEM bestimmt wurde.

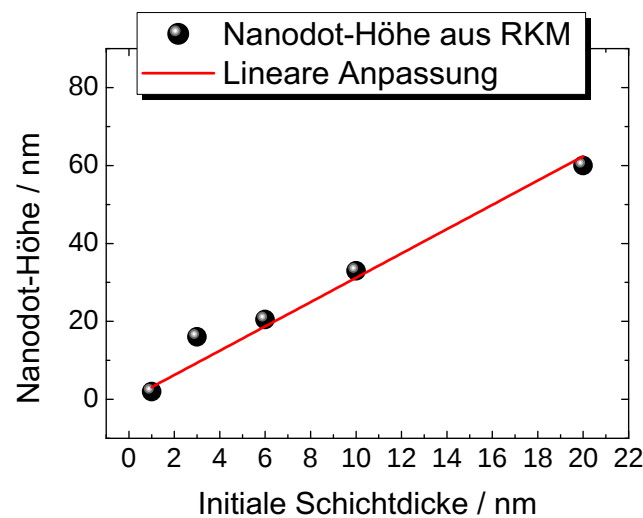


Abbildung 4.11: Mittels RKM bestimmte durchschnittliche Höhe der Nanodots durch Entnetzung in Abhängigkeit der initialen Schichtdicke. Die Messdaten wurden mit einer linearen Funktion angepasst, die als zusätzlichen Datenpunkt den Koordinatenursprung besitzt.

In den Arbeiten wird jedoch nicht erwähnt, wie die Bestimmung der Nanodot-Parameter erfolgte, so dass von unterschiedlichen Analyse-Algorithmen auszugehen ist.

Für eine schichtdickenabhängige Höhenbestimmung der Nanodots wurden Topographie-RKM-Aufnahmen durchgeführt. Abbildung 4.11 zeigt die ermittelte durchschnittliche Höhe der Nanodots als Funktion der initialen Schichtdicke.

Wie man erkennen kann, nimmt die Höhe der Nanodots mit größer werdender Schichtdicke zu. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Nanodot-Parametern, scheint ein linearer Zusammenhang zwischen der Höhe der Nanodots und der Schichtdicke zu existieren. Durch Anpassung der Messdaten mit einer linearen Funktion erhält man einen Anstieg von etwa drei. Das bestätigt, dass die durch Entnetzung entstehenden Nanodots im betrachteten Schichtdickenbereich höher sind als die ursprüngliche Schichtdicke. Für die Höhenzunahme wird das zur Verfügung stehende Si verbraucht, so dass wie oben erwähnt nur etwa die Hälfte der Substratoberfläche mit Nanodots versehen werden kann.

Um den Einfluss der initialen Schichtdicke auf die interne Struktur der Nanodots zu untersuchen, wurden HRTEM-Querschnittsaufnahmen an entnetzten Proben mit unterschiedlicher initialer a-Si-Schichtdicke durchgeführt. Abbildung 4.12 zeigt die Querschnittsaufnahmen von drei Proben mit einer initialen Schichtdicke von 20 nm (Abb. 4.12 a), 3 nm (Abb. 4.12 b) und 1 nm (Abb. 4.12 c). Die Entnetzungstemperatur betrug bei allen Proben 700 °C.

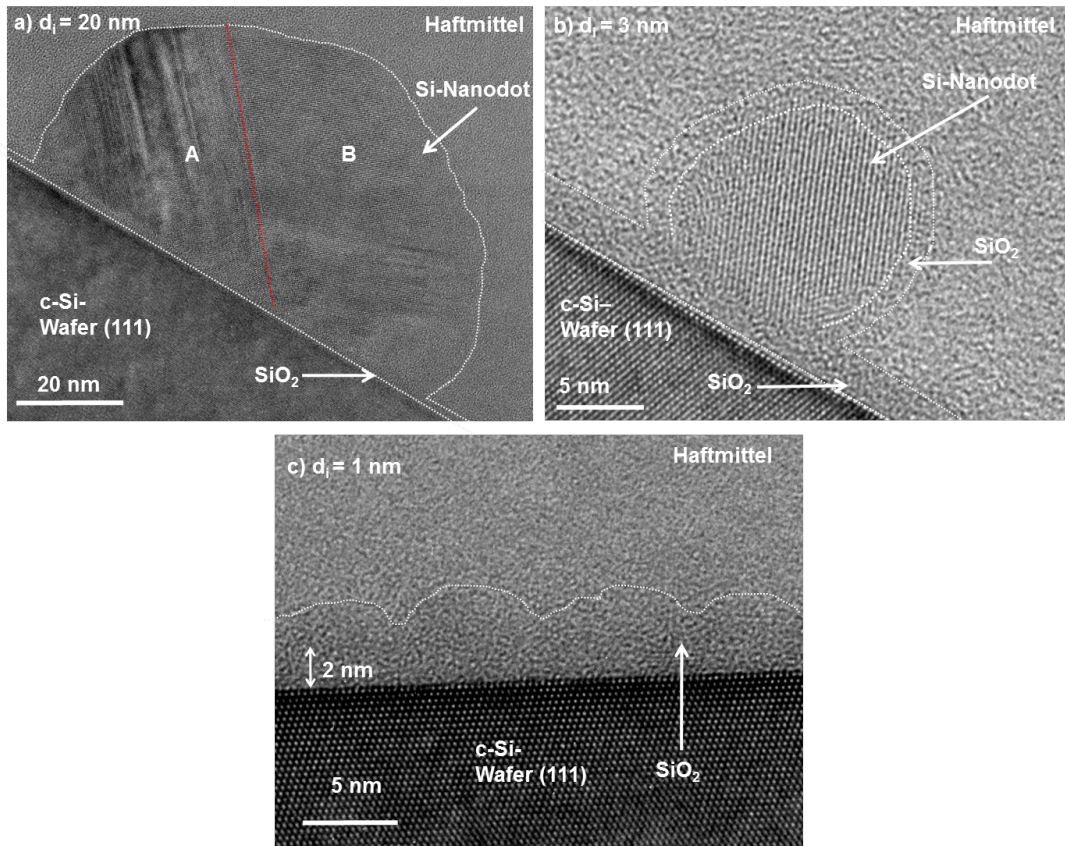


Abbildung 4.12: HRTEM-Querschnittsaufnahmen von entnetzten Proben ($T_E = 700^\circ\text{C}$) mit einer initialen (i)a-Si-Schichtdicke von a) 20 nm, b) 3 nm und c) 1 nm. Weiße Hilfslinien markieren die Grenzen zwischen Si, SiO_2 und dem Haftmittel. Die rote Hilfslinie in Abb. a markiert die Grenze zweier verschiedener Kristallorientierungen.

Am unteren Ende der Abbildungen ist der c-Si-Wafer zu erkennen, dessen Oberfläche mit einem etwa 2 nm dicken Plasmaoxid versehen wurde¹⁸. Unmittelbar darüber befindet sich die entnetzte Si-Schicht. Um die dabei entstandenen Strukturen befindet sich das Haftmittel. Weiße Hilfslinien markieren die Grenzen zwischen Si, SiO_2 und dem Haftmittel.

In Abb. 4.12 a und Abb. 4.12 b lässt sich erkennen, dass die bei der Entnetzung entstandenen Si-Nanodots über eine kristalline Struktur verfügen. Eine verbliebene, amorphe oder kristalline Schicht auf dem oxidierten c-Si-Wafer ist nicht zu beobachten, so dass von einer vollständigen Entnetzung ausgegangen werden kann. Die Nanostrukturen besitzen eine etwa 1 - 2 nm dicke amorphe Hülle (nur in Abb. 4.12 b markiert). Deren Kontrast und Struktur ist von dem umgebenden Haftmittel verschieden, dafür aber dem Plasmaoxid des c-Si-Wafers ähnlich.

¹⁸Die Existenz der SiO_2 -Schicht wurde auch mittels orts aufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie bestätigt [210].

Es handelt sich dabei um eine SiO_2 -Hülle, die durch eine native Oxidation der Nanodots an Luft entstanden ist¹⁹[211].

In beiden Abbildung erkennt man, dass die Nanodots zwar einige wenige Ångström in das darunterliegende Plasmaoxid der c-Si-Wafer eindringen, aber trotzdem noch vom Substrat durch ein dünnes Restoxid getrennt bleiben. Während des Wachstumsprozesses der Nanodots bleibt somit also die ultradünne, passivierende Oxidschicht nahe der der c-Si-Wafergrenzfläche erhalten.

Der Nanodot in Abb. 4.12 a besitzt eine hemisphärische Geometrie und bildet einen rechtwinkligem Kontakt mit der Substratoberfläche aus. Er weist eine laterale und mediale Abmessung von 85 nm bzw. 45 nm auf und entspricht damit innerhalb der Standardabweichung den Abschätzungen der REM-Aufnahme aus Abb. 4.9 b. Der Nanodot besitzt eine polykristalline Struktur in der 2 Domänen mit voneinander verschiedenen Kristallorientierungen existieren (in Abb. 4.9 a mit A und B gekennzeichnet), die an der rot gekennzeichneten Hilfslinie zusammentreffen. Eine Korrelation zwischen der kristallographischen Orientierung des Substrats und den beiden Domänen ist nicht vorhanden.

Auf der linken und rechten Seite innerhalb des Nanodots sind deutlich Stapelfehler zu erkennen, während im oberen Teil eine monokristalline Struktur vorzufinden ist. Scheinbar amorphe Bereiche befinden sich am Randbereich des Nanodots, nahe dem Kontaktwinkel zwischen Nanodot und Plasmaoxid. Diese Bereiche könnten aber trotzdem über eine kristallin Struktur verfügen, die bei einer ungünstigen Kristallorientierung im HRTEM amorph erscheint.

Verglichen mit dem Nanodot aus Abb. 4.12 a weist der Nanodot in Abb. 4.12 b eine deutlich sphärischere Form auf, mit einem Durchmesser von etwa 12 nm und einem spitzeren Kontaktwinkel zum Substrat. Der Nanodot ist monokristallin mit einer vom Substrat verschiedenen Kristallorientierung. Geringe Störungen im Kristallgitter sind am linken Rand des Nanodots zu erkennen. Auch hier existieren amorphe Bereiche nur nahe dem Plasmaoxid.

Obwohl die REM-Aufnahme der entnetzten 1 nm Schicht in Abb. 4.9 f die Formation von Nanostrukturen zeigt, sind in Abb. 4.12 c keine kristalline Strukturen oberhalb des c-Si-Wafers zu beobachten. Stattdessen befindet sich eine einheitliche, etwa 3 - 4 nm raue amorphe Schicht auf den c-Si-Wafer. Da im Gegensatz zu Abb. 4.2 kein Übergang von Plasmaoxid zu a-Si zu erkennen ist, ist anzunehmen, dass es sich bei dieser Schicht ausschließlich um SiO_2 handelt. Wie in den vorangegangenen HRTEM-Aufnahmen zu sehen war, ist das Plasmaoxid atomar flach.

¹⁹Zwischen der Herstellung der Proben und den HRTEM-Aufnahmen waren diese Proben über mehrere Monate der Luft ausgesetzt.

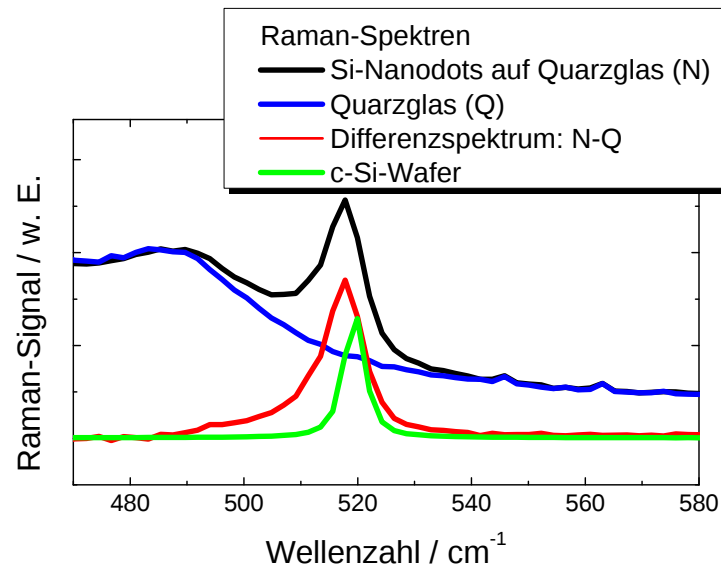


Abbildung 4.13: Raman-Spektren von etwa 60 nm großen und 15 nm hohen Si-Nanodots auf Quarzglas (schwarze Kurve), von reinem, unbeschichtetem Quarzglas (blaue Kurve) und von einem unbeschichteten c-Si-Wafer (grüne Kurve) im Spektralbereich von 470 bis 580 cm^{-1} . Die rote Kurve ergibt sich aus der Differenz des Raman-Spektrums der Probe und des Glassubstrats.

Daher muss die raue amorphe Struktur von der Entnetzung der abgeschiedenen 1 nm dicken a-Si-Schicht herrühren. Die entstandenen Nanostrukturen könnten anschließend durch die Lagerung an Luft durchoxidiert worden sein. Dadurch ergibt sich die Gesamthöhe der SiO_2 -Schicht aus der Summe des Plasmaoxids (2 nm) und der mittels RKM ermittelten mittleren Höhe der durchoxidierten Nanodots (etwa 1,5 nm).

Um eine Quantifizierung der Kristallinität der Nanodots zu ermöglichen wurden Raman-Messungen an einer bei 1000 $^{\circ}\text{C}$ getemperten (i)a-Si-Schicht vorgenommen. Als Substrat wurde Quarzglas verwendet. Die initiale Schichtdicke betrug 10 nm. Die dabei entstehenden Nanodots sind gemäß den vorangegangenen Beobachtungen etwa 60 nm breit und 15 nm hoch. Abbildung 4.13 beinhaltet das Raman-Signal der Si-Nanodots auf Quarzglas (schwarze Kurve), sowie die Raman-Messung von reinem, unbeschichtetem Quarzglas (blaue Kurve) und von einem ebenfalls unbeschichteten c-Si-Wafer (grüne Kurve) im Spektralbereich von 470 bis 580 cm^{-1} . Die rote Kurve ergibt sich aus der Differenz des Raman-Spektrums der Probe und des Glassubstrats.

Vergleicht man das Raman-Spektrum der Probe mit dem des Substrats erkennt man, dass der größte Beitrag des Raman-Spektrums der Nanodotschicht aus dem darunterliegenden Quarzglas herrührt. Grund dafür ist ein geringes Streuvolumen der Nanodots für das ankommende Laserlicht und einer geringen Absorption durch die kristallinen Nanodots. Indem man das Raman-Signal des Quarzglases von dem der Probe subtrahiert, erhält man ein untergrundkorrigiertes Raman-Signal, das einzig der Streuung an den

Phononen der Nanodots zugeordnet werden kann. Dieses Raman-Spektrum besitzt ein einzelnes Maximum bei einer Wellenzahl von 518 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von 8 cm^{-1} . Das Maximum kann seiner Position und Halbwertsbreite wegen der transversal optischen (TO) Phononenmode von c-Si zugeordnet werden (siehe dazu Kapitel 3.2.1.2). Zu beachten ist, dass keine TO-Phononenmode von amorphem Silizium bei 480 cm^{-1} zu beobachten ist. Das bestätigt vorangegangene Beobachtungen die gezeigt haben, dass sich nach der Entnetzung keine größeren amorphen Gebiete auf dem Substrat befinden. Verglichen mit dem Raman-Spektrum eines c-Si-Wafers ist das Differenzspektrum um 2 cm^{-1} rotverschoben²⁰ und um 4 cm^{-1} verbreitert. Diese Abweichungen können durch Zugspannungen im System erklärt werden [212, 213], welche aufgrund der Gitterfehl-anpassung an der Si-Nanodot/SiO₂-Grenzfläche zu erwarten sind. Eine Verschiebung des Spektrums aufgrund von Phononenconfinement ist nicht anzunehmen, da der dafür benötigte Nanodot-Durchmesser unterhalb von 6 nm liegen müsste [124]. Durch Anpassung des untergrundkorrigierten Raman-Spektrums mithilfe eines 3-Peak-Fits und Anwendung von Gl. 3.4 lässt sich ein Kristallisationsgrad der Nanodots von nahezu 100 % ermitteln²¹.

4.3.1.3 Einfluss der Substrattemperatur

Im Folgenden wird untersucht, ob sich die Geometrie und die Dichte der Nanodots durch eine Variation der angewendeten Heizschritte beeinflussen lässt. Dazu gibt es zwei Vorgehensweisen, um die Temperaturabhängigkeit der Nanodotformation zu untersuchen. Zum einen kann wie bisher die (i)a-Si-Schicht bei Raumtemperatur abgeschieden werden und diese anschließend bei unterschiedlicher Temperatur geheizt werden, zum anderen kann die (i)a-Si-Schicht bereits bei hoher Substrattemperatur abgeschieden werden.

Abbildung 4.14 zeigt vier REM-Aufnahmen bei denen jeweils eine 3 nm (i)a-Si-Schicht bei Raumtemperatur abgeschieden wurde. Anschließend wurden die Schichten für 5 min bei 900 °C (Abb. 4.14 a), 620 °C (Abb. 4.14 b) und 600 °C (Abb. 4.14 c und d) entnetzt. Die Größe θ_R bezeichnet den Winkel des Elektronenstrahls zur Substratoberfläche.

Wie man in Abb. 4.14 a und b erkennen kann, ist es in beiden Fällen zur Formation der Si-Nanodots gekommen. Signifikante Unterschiede in der Größe, Form oder Dichte der Nanodots sind trotz des Temperaturunterschiedes von fast 300 °C nicht zu erkennen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass bereits durch eine Temperung bei 620 °C die Entnetzung komplett abgeschlossen ist.

²⁰Ein Spektrum wird als rotverschoben bezeichnet, wenn dessen Wellenlänge im Vergleich zum unverschobenen Spektrum größer ist, bzw. die Wellenzahl geringer ist.

²¹Es wurde auch versucht, die Raman-Spektren von Nanodots mit geringerem Durchmesser zu messen. Jedoch führte die Verringerung des Streuvolumens zu schwachen Messsignalen. So ist bei einer entnetzten Schicht mit einer initialer Schichtdicke von 3 nm kein Signal mehr in der Umgebung von 520 cm^{-1} zu beobachten, obwohl die entsprechende HRTEM-Aufnahme in Abb. 4.12 b deutlich die Kristallinität der Nanodots verifiziert.

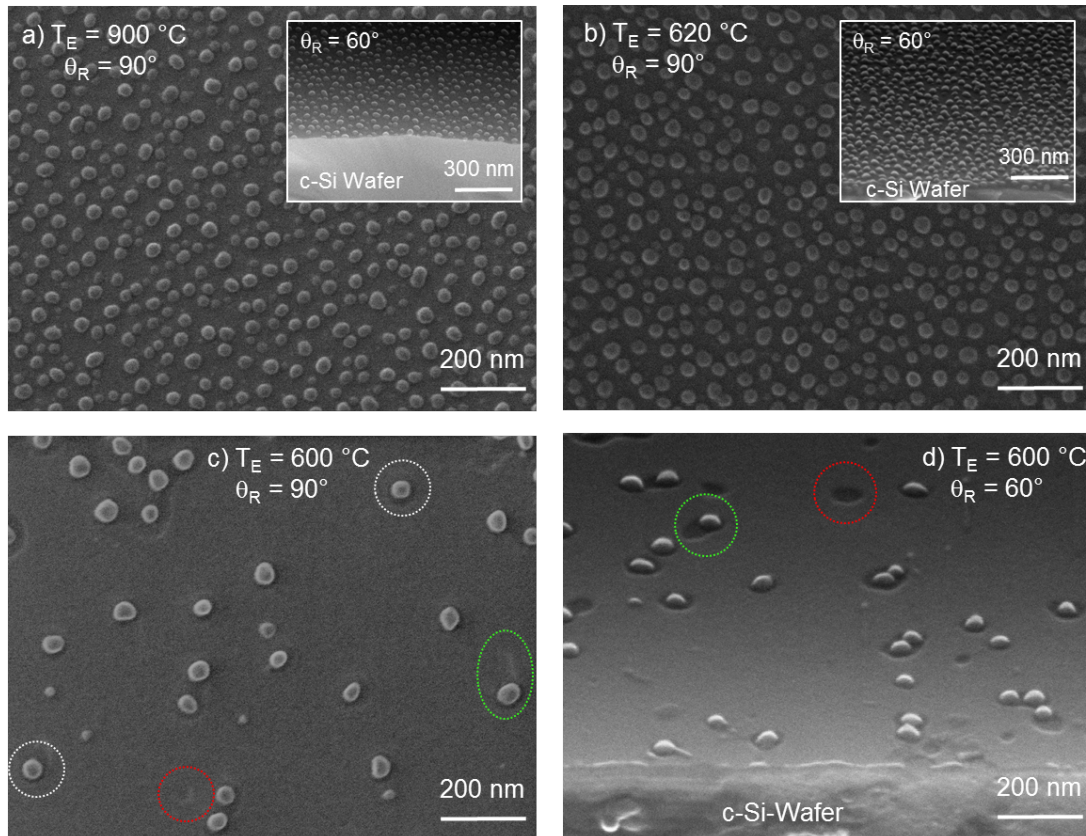


Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen von , 3 nm (i)a-Si-Schichten, die bei unterschiedlichen Entnetzungs-temperaturen T_E entnetzt wurden. Die Dauer bei der jeweiligen Entnetzungs-temperatur betrug etwa 5 min. Die Si-Schichten wurden bei Raumtemperatur abgeschieden und anschließend für 5 min bei a) 900 °C, b) 620 °C und c + d) 600 °C getempert. Bei den Abb. c und d handelt es sich um die REM-Aufnahmen der gleichen Probe aber bei verschiedener Winkeleinstellung und Probenposition. Die Größe θ_R bezeichnet den Winkel des Elektronenstrahls zur Substratoberfläche.

Im Gegensatz dazu befindet sich die Entnetzung der bei 600 °C getemperten Probe in Abb. 4.14 c im Anfangsstadium. Ein Großteil der initialen a-Si-Schicht liegt immer noch als planare Schicht vor. Mittels HRTEM-Messungen konnte gezeigt werden, dass diese Schicht nach wie vor eine amorphe Struktur besitzt. Es haben sich zwar lokal Nanodots gebildet, deren Dichte ist aber deutlich geringer als bei den vollständig entnetzten Proben. Auffällig ist, dass sich zunächst hauptsächlich Nanodots mit einem Durchmesser von etwa 45 nm bilden. Vereinzelt sieht man auch Nanodots mit einem deutlich geringeren Durchmesser. Die HRTEM-Aufnahmen dieser Probe zeigen, dass die Nanodots erwartungsgemäß kristallin sind.

In unmittelbarer Umgebung der Nanodots erkennt man dunkle, ringförmige Bereiche, die in Abb. 4.14 a weiß eingekreist sind. Diese Bereiche gleichen dem Zwischenraum von vollständig entnetzten Proben, so dass es sich hierbei um die oxidierte Oberfläche des

c-Si-Wafers handelt, und sich somit Senken gebildet haben. Das fehlende Silizium hat sich für die Formation der in der Nähe befindlichen Nanodots agglomeriert, was dem von *Y. Wakayama et.al.* [31] beschriebenen Nanodot-Formationsmodell entspricht. In Kapitel 4.3.3.2 wird mit Hilfe von HRTEM-Aufnahmen genauer auf die Struktur der Senken eingegangen. Insbesondere in Abb. 4.14d wird deutlich, dass sich die Nanodots stets in den Senken befinden. Es wurden keine Nanodots gefunden, die sich direkt auf der verbleibenden a-Si-Schicht befinden. Vereinzelt sieht man Vertiefungen, ohne einen darin befindlichen Nanodot (in den Abbildungen 4.14c und d rot eingekreist). Diese könnten sich vermutlich im Laufe der REM-Probenpräparation durch Reibung am Reinraumpapier abgelöst haben.

Bei genauerer Betrachtung fällt zudem auf, dass sich in der Umgebung einiger Nanodots die Vertiefungen auch bahnförmig hinter den Nanodots befinden. Beispiele dafür sind in den Abbildungen 4.14c und d grün eingekreist. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich hier ehemals mehrere kleinere Nanodots befunden haben, die zu einem größeren Nanodot verschmolzen sind. Ebenfalls ist es aber auch möglich, dass die anderen Nanodots ebenfalls während der Probenpräparation abgefallen sein könnten.

Die vollständige Entnetzung der a-Si-Schicht kann durch eine verlängerte Temperdauer von 30 min bei 600 °C erreicht werden. Das zeigt, dass die Entnetzung prinzipiell auch bei 600 °C durchgeführt werden kann und nur eines bestimmten thermischen Budgets bedarf.

Im Folgenden wird untersucht, welchen Einfluss die Depositionstemperatur auf die Entnetzung ausübt. Abbildung 4.15 zeigt die REM-Aufnahme eines oxidierten c-Si-Wafers, bei dem eine 5 nm (i)a-Si Schicht bei einer Depositionstemperatur T_{Dep} von 620 °C abgeschieden wurde.

Die Abbildung zeigt, dass es bei der gewählten Depositionstemperatur zur Formation der Si-Nanodots gekommen ist. In Kapitel 4.3.1.4 wird anhand von HRTEM-Aufnahmen von äquivalent präparierten Proben gezeigt, dass diese Nanodots wie bisher räumlich voneinander getrennt sind und über eine kristalline Struktur verfügen. Im Gegensatz zu einer Deposition der gleichen Schichtdicke bei Raumtemperatur mit anschließender Temperung, ist die Dichte der Nanodots hier deutlich höher und die Größenverteilung schmaler. Der durchschnittliche Durchmesser der Nanodots liegt bei etwa 15 nm und entspricht damit gemäß Abb. 4.10 der bisherigen Standard-Entnetzung einer 2 - 3 nm dicken a-Si-Schicht

Die Beobachtungen lassen vermuten, dass es durch die erhöhte Depositionstemperatur zu einer direkten Kristallisation des abgeschiedenen Siliziums gekommen ist, wie es auch in anderen Arbeiten für dickere Si-Schichten beobachtet wird [130, 214].

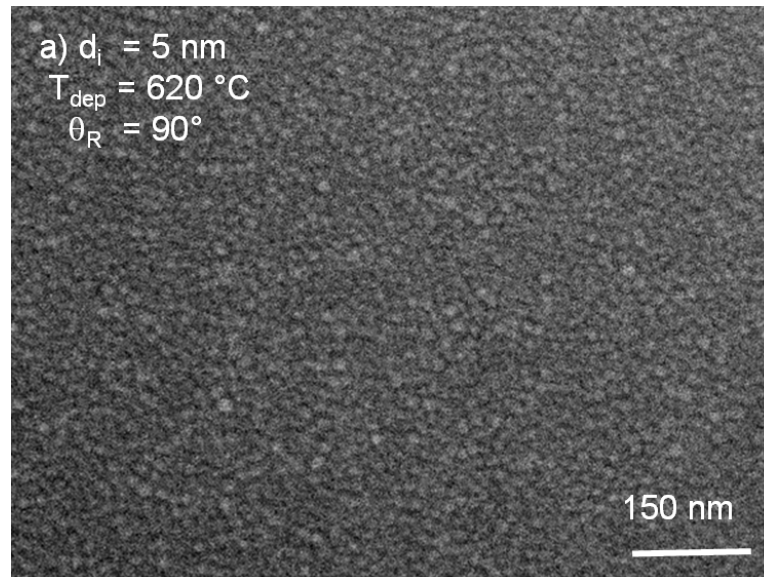


Abbildung 4.15: REM-Aufnahme eines oxidierten c-Si-Wafers, bei dem eine 5 nm (i)a-Si Schicht bei einer Depositionstemperatur T_{Dep} von 620 °C abgeschieden wurde.

Es könnte sich daher hier um einen Volmer-Weber-Wachstum handeln [215], der ähnlich wie bei der Entnetzung zu einer Minimierung der Nanodot-SiO₂-Grenzfläche führt und daher ein Inselwachstum bewirkt. Ohne in-situ REM-Aufnahmen, die eine direkte Entnetzung nachweisen könnte, bleibt dies jedoch nur eine Vermutung. Im Folgenden wird daher weiterhin von einer Entnetzung ausgegangen.

Aus technologischer Sicht ist es vorteilhafter bei einer Depositionstemperatur von 620 °C zu arbeiten, da auch die Plasmaoxidation in diesem Temperaturbereich stattfindet. So kann auf einen mehrstündigen Abkühlprozess für eine Deposition bei Raumtemperatur verzichtet werden.

4.3.1.4 Herstellung von Nanodot-Mehrfachschichten

Wie in Kapitel 4.1 erläutert wurde, können durch eine Wiederholung des Entnetzungszyklus, bestehend aus Plasmaoxidation, a-Si Deposition und Festphasenkristallisation mehrere Nanodotschichten übereinandergestapelt werden. Abbildung 4.16 zeigt die REM-Aufnahmen zweier Proben bei dem der Zyklus zwei Mal (Abb. 4.16 a) bzw. acht Mal (Abb. 4.16 b) durchgeführt wurde. Die Größe d_i^n bezeichnet die initiale a-Si-Schichtdicke der n Schichten. Die (i)a-Si-Deposition wurde bei der Probe in Abb. 3.3 a bei Raumtemperatur durchgeführt mit anschließender Entnetzung bei 700 °C. Bei der Probe aus Abb. 3.3 b wurde die a-Si Depositionen bei einer Depositionstemperatur von 620 °C durchgeführt. Die Parameter der Plasmaoxidation entsprechen denen aus Tabelle 3.3 für eine Oxiddicke von 2 nm.

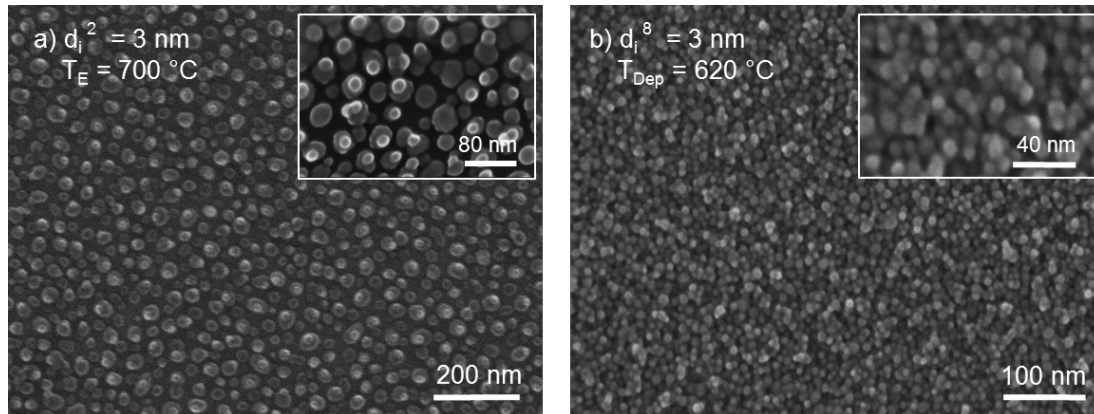


Abbildung 4.16: REM-Aufnahmen zweier Proben bei dem Entnetzungszyklus a) zwei Mal und b) acht Mal durchgeführt wurde. Die Größe d_i^n bezeichnet die initiale (i)a-Si-Schichtdicke der n Schichten. Die (i)a-Si Deposition wurde bei der Probe in Abb. a bei Raumtemperatur durchgeführt mit anschließender Entnetzung bei 700°C . Bei der Probe in Abb. b wurde das (i)a-Si bei 620°C deponiert. In den Nebenbilder befinden sich die vergrößerten Aufnahmen der jeweils gleichen Proben. Der Elektronenstrahl steht in allen Aufnahmen senkrecht zur Substratoberfläche.

In den Nebenbildern befinden sich vergrößerten Aufnahmen der jeweils gleichen Proben. Der Elektronenstrahl steht in allen Aufnahmen senkrecht zur Substratoberfläche.

In Abb. 4.16 a erkennt man, dass durch die wiederholte Entnetzung einer zweiten a-Si-Schicht sich eine zweite Ebene von Nanodots bildet. Diese befinden sich über den Nanodots aus der ersten Ebene. Dies ist insbesondere in der vergrößerten Aufnahme im Nebenbild deutlich zu erkennen. Man sieht, dass sich nicht auf allen Nanodots der ersten Ebene neue Nanodots bilden und sich in den meisten Fällen höchstens ein einzelner Nanodot auf einen bereits bestehenden Nanodot bildet. Die Nanodots der zweiten Ebene sind etwas kleiner als die Nanodots der ersten Ebene.

Vergleicht man die Oberfläche dieser Probe mit der nur einmalig entnetzten Probe gleicher initialen a-Si-Schichtdicke aus Abb. 4.9 d, so erkennt man, dass die Dichte der Nanodots in der ersten Ebene deutlich angestiegen ist. Durch die zweite Entnetzung werden also auch ehemals freie Zwischenräume mit Nanodots gefüllt. Insgesamt beträgt die Zunahme an Nanodots mindestens $60\%^{22}$. Im Ganzen betrachtet, findet die Formation von neuen Nanodots auf einer planaren Oberfläche gegenüber der gekrümmten Oberfläche auf bereits vorhandenen Nanodots bevorzugt statt.

In Abb. 4.16 b ist die Dichte der Nanodots aufgrund der mehrfach wiederholten Entnetzung neuer (i)a-Si-Schichten deutlich gestiegen. Die Nanodots besitzen einen Durchmesser von 8 - 12 nm und sind damit trotz identischer initialer Schichtdicke kleiner als bei Abb. 4.16 a.

²²Dieser Wert ist nur als untere Grenze zu verstehen, da die verwendete Auswertesoftware *ImageJ* zum Teil nicht in der Lage ist, übereinandergestapelte Nanodots als zwei verschiedene Objekte zu erkennen.

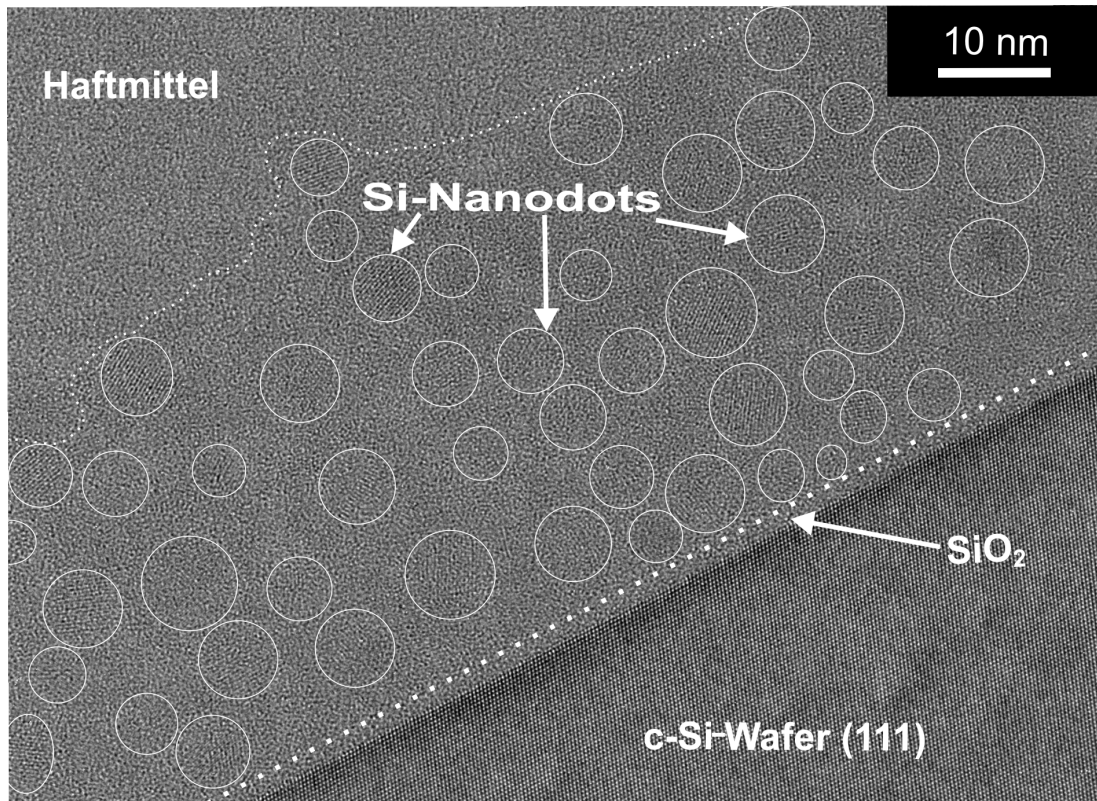


Abbildung 4.17: HRTEM-Querschnittsaufnahme einer achtfach entnetzten Nanodot-Probe. Die initiale (i) a-Si-Schichtdicken betrugen je 3 nm und wurden bei einer Depositionstemperatur von 620 °C abgeschieden. Zwischen jeder a-Si Abscheidung wurde eine Plasmaoxidation für eine 2 nm dicke Oxidationsschicht durchgeführt. Am unteren Ende der Abbildung ist der c-Si-Wafer zu erkennen, dessen Oberfläche mit einem 2 nm dicken Plasmaoxid versehen wurde. Unmittelbar darüber befinden sich die durch die Entnetzungen entstandenen Nanostrukturen. Am oberen Ende der Abbildung befindet sich das Haftmittel das zur HRTEM-Probenpräparation verwendet wurde. Weiße Hilfslinien markieren die Grenze zwischen Si, SiO₂ und dem Haftmittel.

Grund dafür ist eine Verringerung der durchschnittlichen Nanodotgröße bei einer direkten Entnetzung (siehe dazu Kapitel 4.3.1.3).

Um Aussagen darüber treffen zu können, ob sich die Nanodots auch bei mehrfacher Entnetzung übereinanderstapeln und dabei durch eine Oxidschicht voneinander getrennt sind, wurden HRTEM-Querschnittsaufnahmen durchgeführt. Abbildung 4.17 zeigt die HRTEM-Querschnittsaufnahme der achtfach entnetzten Probe aus Abb. 4.16 b. Am unteren Ende der Abbildung ist der c-Si-Wafer zu erkennen, dessen Oberfläche mit einem 2 nm dicken Plasmaoxid versehen wurde. Unmittelbar darüber befinden sich die aus den Entnetzungen entstandenen Nanostrukturen. Am oberen Ende der Abbildung befindet sich das Haftmittel. Weiße Hilfslinien markieren die Grenze zwischen Si, SiO₂ und dem Haftmittel.

Man erkennt, dass sich durch die wiederholte Entnetzung neuer a-Si-Schichten ein dichtes System an übereinandergestapelten kristallinen Si-Nanodots gebildet hat.

Die Nanodots besitzen eine runde Form mit einem Durchmesser von 5 - 12 nm was von der Form und Geometrie den Abschätzungen in der entsprechenden REM-Aufnahmen aus Abb. 4.16 b entspricht. Die Nanodots besitzen eine monokristalline Struktur mit voneinander verschiedenen Kristallorientierungen. Eine Korrelation mit der Kristallorientierung des Substrats ist ebenfalls nicht vorhanden. Die Nanodots sind durch eine amorphe Matrix deutlich voneinander getrennt. Da die Nanodots aber in verschiedenen Tiefenebenen liegen können, ist es schwierig eine eindeutige Aussage über deren Abstände zueinander zu treffen. Es ist zu vermuten, dass es sich bei der amorphen Matrix um das SiO_2 der Plasmaoxidation handelt. Es ist aber auch denkbar, dass sich kristalline Nanodots in der Matrix befinden, die aufgrund einer ungünstigen Kristallorientierung im HRTEM amorph erschienen.

Ebenfalls muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der runden Struktur der Nanodots selbst bei idealer Stapelung in Form der dichtesten Kugelpackung Hohlräume zwischen den Nanodots entstehen. Diese könnten im Verlauf der HRTEM-Probenpräparation mit dem Haftmittel aufgefüllt werden, welches ebenfalls eine amorphe Struktur besitzt. Wie bereits in Abb. 4.12 beobachtet wurde, durchstoßen die Nanodots nicht das Plasmaoxid des c-Si-Wafers.

Die Gesamthöhe des Schicht beträgt etwa 40 nm. Wenn man für jede Entnetzung einen mittleren Nanodot-Durchmesser von etwa 8 nm annimmt und zusätzlich eine 2 nm dicke Oxidhülle berücksichtigt, bedeutet das, dass es bei acht Entnetzungen zur Ausbildung von etwa vier Nanodotebenen gekommen ist. Dies stimmt in etwa auch mit der Stapelung in Abb. 4.17 und mit den vorherigen Beobachtungen aus Abb. 4.16 a überein, in der zu sehen war, dass nur ein kleiner Teil der a-Si-Schicht direkt auf den Nanodots entnetzt.

Um die chemische Struktur der Nanodots umgebenden Plasmaoxide mit dem des c-Si-Wafers vergleichen zu können, wurden XPS-Messungen an der achtfach entnetzten Nanodotprobe durchgeführt. Da die Informationstiefe beim XPS etwa 10 nm beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass der größte Teil der austretenden Elektronen aus der Nanodotschicht entstammt. Die XPS-Spektren der Si 2p Linie als Funktion der Bindungsenergie sind in Abb. 4.18 aufgetragen. Abbildung 4.18 a zeigt das XPS-Spektrum der Nanodotprobe und des plasmaoxidierten Wafers aus Abb. 4.3. Um beide Spektren miteinander vergleichen zu können, wurde der Shirley-Untergrund von beiden Spektren abgezogen. In Abb. 4.18 b ist die Anpassung des XPS-Spektrums der Nanodotprobe dargestellt und die aus der Anpassung ermittelten Gauß-Lorentz-Funktionen der 5 Oxidationsstufen.

Wie man in Abb. 4.18 a erkennen kann, besteht das Si 2p Spektrum der Nanodotprobe im Wesentlichen aus dem Beitrag des Si-Signals der Nanostrukturen und des SiO_2 -Signals der Plasmaoxid-Hüllen.

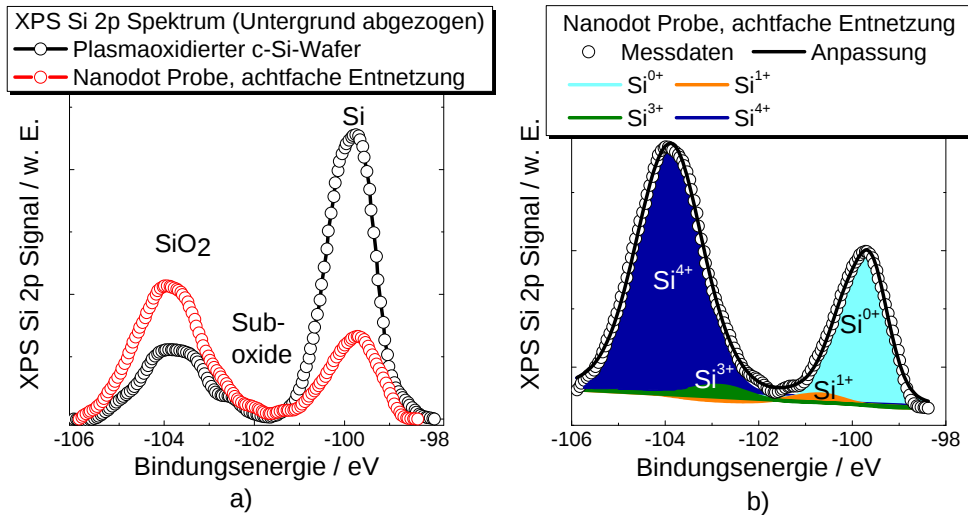


Abbildung 4.18: XPS-Spektrum der Si 2p Linie der achtfach entnetzten Si-Nanodotprobe als Funktion der Bindungsenergie. Abb. a zeigt das XPS-Spektrum der Nanodot-Probe und eines plasmaoxidierten Wafers mit jeweils abgezogenem Shirley Untergrund. Abb. b zeigt die Anpassung des XPS-Spektrums der Si-Nanodotprobe und die aus der Anpassung ermittelten Gauß-Lorentz-Funktionen der 5 Oxidationsstufen. Die Intensität der Si²⁺ Linie ergab sich in der Anpassung als vernachlässigbar.

Dabei ist aufgrund der zahlreichen Oxidhüllen das SiO₂-Signal der Nanodotprobe größer als beim c-Si-Wafer. Im umgekehrten Fall ist das Si-Signal des oxidierten c-Si-Wafers größer, da der größte Beitrag zum Gesamtsignal vom c-Si-Wafer selbst stammt. Der Beitrag der Suboxide ist bei der Nanodotprobe sehr gering, ähnlichen wie beim plasmaoxidierten c-Si-Wafer. Somit ist für die Nanodotprobe nur eine geringe Dichte an Suboxiden vorhanden. Die Anpassung des XPS Spektrums der Nanodotprobe in Abb. 4.18 b bestätigt diese Vermutung. Man erkennt, dass von den Suboxiden nur die Si³⁺ und Si¹⁺ Linie einen wesentlichen Anteil zum Spektrum der Suboxide liefern. Die Intensität der Si²⁺ Linie ergab sich in der Anpassung als vernachlässigbar. Der prozentuale Anteil der Suboxide zum Gesamtspektrum berechnet sich zu 6 % und ist somit identisch zum plasmaoxidierten c-Si-Wafer.

Die chemische Abruptheit der Nanodot-Oxidhüllen beweist, dass eine kontrollierte Oxidation von nichtplanaren Oberflächen mit Hilfe der Plasmaoxidation möglich ist. In Kapitel 4.3.3 wird anhand von HRTEM-Aufnahmen gezeigt, dass die Plasmaoxidation von Si-Nanodots nach den Parametern für die Oxidation eines c-Si-Wafers ebenfalls zur Ausbildung einer 2 nm dicken Oxidschicht führt. Daher kann eine ähnlich gute Passivierung der Nanodots wie für die c-Si-Waferoberfläche erwartet werden.

4.3.2 Passivierungsqualität bei Entnetzung

In diesem Unterkapitel werden die Passivierungseigenschaften der Si-Nanodotsysteme betrachtet.

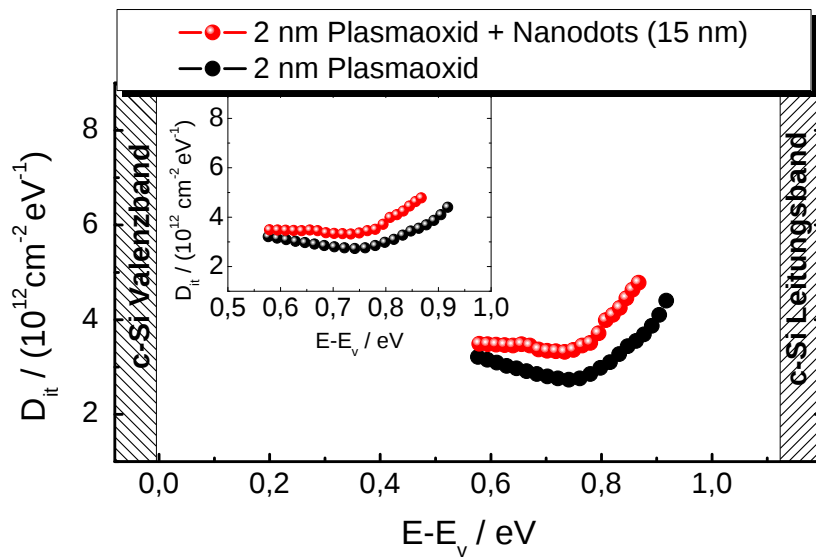


Abbildung 4.19: Grenzflächenzustandsdichte (D_{it}) innerhalb der c-Si-Wafer-Bandlücke eines plasmaoxidierten c-Si-Wafers und eines plasmaoxidierten c-Si-Wafers nach der Formation von 15 nm großen Nanodots. Beide Probenstrukturen wurden mittels einer Formiergastemperatur wasserstoffbehandelt. Im Nebenbild sind die identischen D_{it} -Verläufe bei reduzierter Energieachse dargestellt.

Dabei wird untersucht, ob der oxidierte c-Si-Wafer nach der Nanodotformation über eine hinreichend gute Passivierung verfügt, was für den Einsatz der Nanodotsysteme als Hetero-Emitter von wichtiger Bedeutung ist. Im Weiteren wird untersucht, inwieweit bei einer multiplen Entnetzung (siehe dazu Kapitel 4.3.1.4) die Nanodots durch die umgebende Oxidhülle passiviert sind. Im Falle einer guten Nanodot-Passivierung wären der Einsatz der Nanodots auch als Absorberschicht einer Solarzelle denkbar.

4.3.2.1 Passivierung des Substrats

Zur Evaluierung der Passivierungsqualität des c-Si-Wafers nach erfolgter Nanodotformation wurden spannungsabhängige SPV-Messungen für eine Bestimmung der Zustandsdichte D_{it} innerhalb der c-Si-Bandlücke an der c-Si-Wafer/ SiO_2 -Grenzfläche durchgeführt. Abbildung 4.19 zeigt die D_{it} -Verläufe eines plasmaoxidierten c-Si-Wafers und eines plasmaoxidierten c-Si-Wafers mit etwa 15 nm großen Nanodots auf der oxidierten c-Si-Waferoberfläche. Beide Probenstrukturen wurden mittels einer Formiergastemperatur nachträglich wasserstoffpassiviert. Der in Kapitel 4.2.2 diskutierte Hochtemperaturschritt wurde hier nicht durchgeführt. Als Orientierungshilfen sind die energetischen Grenzen der Valenz- und Leitungsbandkante eingezeichnet. Im Nebenbild sind die identischen D_{it} -Verläufe bei reduzierter Energieachse dargestellt.

Wie man der Abbildung entnehmen kann, hat sich die Dichte der Grenzflächenzustände durch die Formation der Si-Nanodots nur geringfügig erhöht.

Tabelle 4.2: Ermittelten Werte für die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} für einen plasmaoxidierten c-Si-Wafer vor und nach der Formation von c-Si-Nanodots durch Entnetzung. Die Größe D_{it}^{min} steht für das Minimum der gemessenen Grenzflächenzustandsdichte innerhalb der c-Si-Bandlücke an der c-Si-Wafer/SiO₂ Grenzfläche. Bei beiden Probenstrukturen befindet sich das Minimum bei 0,75 eV oberhalb der Valenzbandkante. Zusätzlich dazu ist der zur Bandlückenmitte nächste D_{it} -Wert bei 0,58 eV angegeben.

Probe	D_{it}^{min} (0,75 eV) [10 ¹² cm ⁻² eV ⁻¹]	D_{it} (0,58 eV) [10 ¹² cm ⁻² eV ⁻¹]
Ox. Wafer	2,8	3,2
Ox. Wafer + 15 nm Nanodots	3,3	3,5

Dieser Umstand wird insbesondere in der Darstellung im Nebenbild deutlich. Beide D_{it} -Kurven stimmen vom Verlauf her überein. Es sind also keine neuen Defekttypen durch die Entnetzung entstanden. In Tabelle 4.2 sind die ermittelten, minimalen D_{it}^{min} -Werte, die sich 0,75 eV oberhalb der Valenzbandkante befinden, aufgelistet sowie der D_{it} -Wert bei 0,58 eV, der am nächsten zur Bandlückenmitte liegt.

Wie man der Tabelle entnehmen kann, beträgt die maximale Zunahme der Grenzflächenzustandsdichte nach dem Wachstum der Nanodots 17 % und nahe der Bandlückenmitte sogar nur 9 %. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die Passivierung des c-Si-Wafers durch das Plasmaoxid auch nach der Formation der Si-Nanodots erhalten bleibt. Die SPV-Messung bestätigt damit in makroskopischer Dimension, dass durch die Entnetzung das Plasmaoxid nicht durchstoßen wird (siehe dazu Kapitel 4.3.1.2). In diesem Fall würde die Grenzflächenzustandsdichte aufgrund des direkten Kontakts zwischen c-Si-Wafer/c-Si-Nanodot deutlich höher sein.

4.3.2.2 Passivierung der Si-Nanodots

Zur Evaluierung der Passivierungsqualität der Si-Nanodots durch ein umgebendes Plasmaoxid wurden zeitaufgelöste PL-Messungen an mehrfach entnetzten Si-Nanodotproben durchgeführt. In Abb. 4.20 sind die Ergebnisse der PL-Messungen an der achtfach entnetzten Probe aus Kapitel 4.3.1.4, sowie die PL-Messung eines plasmaoxidierten c-Si-Wafers dargestellt. Abbildung 4.20 a zeigt das PL-Spektrum der Proben durch Anregung mit UV-Licht als Funktion der Photonenenergie bzw. Wellenlänge. In Abbildung 4.20 b sind die entsprechenden PL-Transienten bei einer Wellenlänge von 1120 nm halblogarithmisch über die Zeit aufgetragen. Beide Proben wurden nach ihrer Herstellung wasserstoffpassiviert.

Bei einer Anregung mit 337 nm beträgt die Absorptionstiefe des Laserlichts in kristallinem Silizium etwa 9 nm.

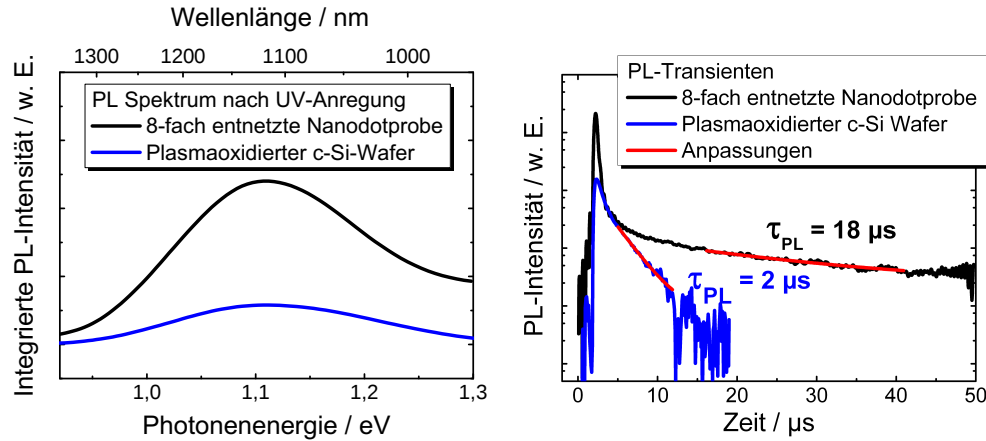


Abbildung 4.20: Darstellung der PL-Messungen der achtfach entnetzten Probe und eines plasmaoxidierten c-Si-Wafers. Abb. a zeigt das PL-Spektrum beider Systeme durch Anregung mit UV-Licht als Funktion der Photonenenergie bzw. Wellenlänge. In Abb. b sind die PL-Transienten bei einer Wellenlänge von 1120 nm halblogarithmisch über die Zeit dargestellt. Die Anpassung beider Transienten mit einer exponentiellen Funktion ist rot hervorgehoben. τ_{PL} bezeichnet die durch die Anpassung bestimmte Abklingkonstante. Beide Proben nach ihrer Herstellung wurden wasserstoffpassiviert

Geht man bei der Nanodotprobe von einer effektiven, kompakten Si-Schichtdicke von 24 nm auf der Oberfläche aus²³ und somit das die Photonen des Lasers durchschnittlich mindestens drei Nanodots mit je einem Durchmesser von 8 nm durchqueren, gelangt nur 9 % des einfallenden Lichts in den c-Si-Wafer²⁴.

Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das Photolumineszenzsignal der Nanodotprobe bei der UV-Anregung zum großen Teil aus der Nanodotschicht stammt²⁵. Bei der UV Anregung des oxidierten c-Si-Wafers wird das das meiste Licht bereits in den ersten 50 nm des c-Si-Wafers vollständig absorbiert.

Wie man in Abbildung 4.20 a erkennen kann, besitzt das PL-Spektrum der Nanodots und des c-Si-Wafers im betrachteten Spektralbereich ein Maximum bei einer Energie von 1,12 eV. Dies entspricht der indirekten Bandlücke von c-Si bei 300 K [55].

²³ Als kompakte effektive Schichtdicke ist das integrierte Volumen der Si-Nanodots in Form einer planaren c-Si-Schicht zu verstehen. Diese ist deutlich geringer als die in Abb. 4.17 ermittelte Gesamtdicke des Nanodotstapels von 40 nm, da zum einen die Nanodots von einer etwa 2 nm dicken, innerhalb der verwendeten Anregungswellenlänge transparenten Oxidschicht umgeben sind und zum anderen keine dichteste Kugelpackung vorliegt.

²⁴ Durch Reflexion des Lichts von den optisch dichten Si-Nanostrukturen an den optisch dünnen, umgebenden Oxidschichten innerhalb des Nanodotsystems, wird der prozentuale Lichtanteil, der in das Substrat eindringt sogar noch weiter verringert.

²⁵ Ein sichererer Weg um das PL-Signal bei 1,12 eV vom Substrat ausschließen zu können, wäre die Mehrfachentnetzung auf einem Quarzglassubstrat durchzuführen. Wie jedoch in Kapitel 4.1 erläutert wurde, führt die geringe Wärmeeinkopplung des Quarzglases dazu, dass die Oxidation bei deutlich verringerter Temperatur stattfindet. Dadurch reduziert sich die Oxidationsdicke drastisch, so dass nicht von einer kompletten Umhüllung der Nanodots mit einem Plasmaoxid ausgegangen werden kann und somit keine separierten Nanodots entstehen. Eine Optimierung des Wärmeeintrags bei Glassubstraten konnte im Rahmen der Promotionsarbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Dadurch wird die kristalline Struktur der Nanodots nochmals verifiziert. Eine Bandlückenaufweitung durch *Quantum-Confinement*-Effekten ist aufgrund der durchschnittlichen Größe der Nanodots von 8 nm nicht zu erwarten. Die integrierte PL-Intensität der Nanodots ist aufgrund einer längeren Lebensdauer der photogenerateden Ladungsträger höher als bei dem c-Si-Wafer. Dieser Umstand wird in Abbildung 4.20 b deutlich. Hier sieht man, dass sich die PL-Transiente des c-Si-Wafers nach 10 μs im Detektorrauschen befindet. Die PL-Transiente der Nanodots klingt deutlich langsamer ab und liefert noch bis 50 μs ein rauscharmes Signal.

Die beiden Transienten wurden nach dem im Kapitel 3.2.2.1 beschriebenen Verfahren durch Exponentialfunktionen angepasst. Dabei erfolgt die Anpassung frühestens nach 5 μs , da in diesem Zeitraum die nichtstrahlende Auger-Rekombination dominiert [161]. Durch die Anpassung der Transienten erhält man eine Abklingkonstante τ_{PL} von etwa 1 μs für den c-Si-Wafer und 18 μs für die Si-Nanodots. Die deutlich geringere Lebensdauer der photogenerateden Ladungsträger im c-Si-Wafer kann durch eine nicht passivierte und raue Rückseite erklärt werden. Beides führt zu einer hohen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit²⁶ [217]. Zwar scheint auch die Lebensdauer in den Si-Nanodots gering zu sein, allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass das zur verfügbare stehende Volumen der photogenerateden Ladungsträger innerhalb der Nanodots äußerst gering ist und diese daher mehrfach auf die SiO₂-Hülle treffen.

Im Vergleich dazu beträgt die PL-Lebensdauer für polykristallines Silizium nur etwa 10 ns, obwohl die entsprechenden Körner um 2 Größenordnungen größer sind, als die hier betrachteten Nanostrukturen [218]. Die um 3 Größenordnungen höhere Lebensdauer der plasmaoxidierten Nanodots demonstriert die hervorragende passivierende Wirkung der Plasmaoxidation.

4.3.3 Elektrische Eigenschaften der Nanostrukturen

In diesem Unterkapitel werden die elektrischen Eigenschaften der Si-Nanodotsysteme betrachtet. Es wird untersucht, ob durch die wiederholte Entnetzung von (i)a-Si-Schichten und der Anwendung der Plasmaoxidation der Abstand der entstehenden Nanostrukturen dicht genug ist um einen elektrischen Transport von Ladungsträgern zu ermöglichen. Ohne diese Eigenschaft wären die Nanostrukturen für den Einsatz als elektrisches Bauelement in einer Solarzelle nutzlos. Ebenfalls wird der Wachstum von dotierten Si-Nanodots untersucht, mit dem Ziel eine Bandverbiegung im c-Si-Wafer zu induzieren.

4.3.3.1 Elektrischer Transport durch Si-Nanodotschichten

Um zu überprüfen, ob ein elektrischer Transport von Ladungsträgern durch ein System von mehreren übereinandergestapelten, plasmaoxidierten Nanodots möglich ist,

²⁶ Aufgrund der hohen Diffusionslänge in FZ-Silizium [216] erreichen die Ladungsträger die unpassivierte Rückseite des c-Si-Wafers bei der es zur nichtstrahlenden SRH-Rekombination kommt.

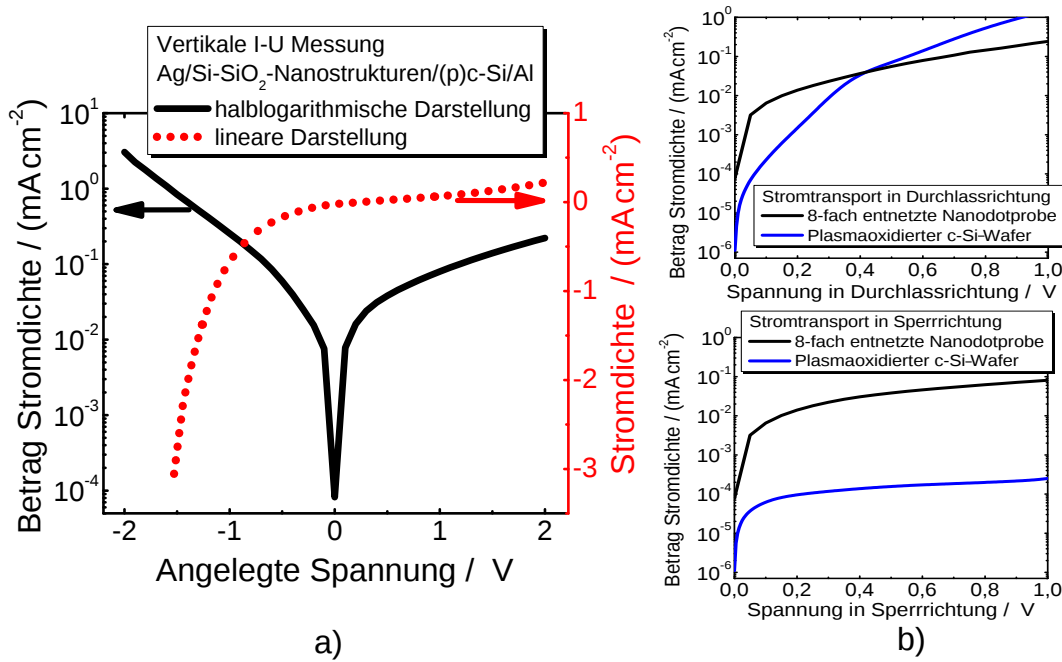


Abbildung 4.21: Darstellung der Stromdichte durch das Ag/Si-SiO₂-Nanostrukturen/(p)c-Si/Al-System. In Abb. a ist der Betrag der gemessenen Stromdichte halblogarithmisch über die angelegte Spannung aufgetragen (linke Ordinate). Die lineare Auftragung der betragsfreien Stromdichte (gepunktete Linie) bezieht sich auf die rechte Ordinate. In Abb. b ist der Betrag der Stromdichte der gleichen Probe und des oxidierten (n)c-Si-Wafers aus Abb. 4.5 jeweils in Durchlassrichtung und Sperrrichtung aufgetragen. Die Messungen wurden bei 300 K durchgeführt.

wurden an der achtfach entnetzten Probe aus Kapitel 4.3.1.4 vertikale I-U Messungen durchgeführt. Dazu wurde die oberste Schicht der Nanodots mit Ag-Kontakten und die Rückseite des p-dotierten c-Si-Wafers mit Al-Kontakten versehen. In Abbildung 4.21 sind die Ergebnisse aus den I-U Messungen bei 300 K dargestellt. Abbildung 4.21 a zeigt in halblogarithmischer Darstellung den Betrag der vertikal durch das Ag/Si-SiO₂-Nanostrukturen/(p)c-Si/Al-Probensystem fließende Stromdichte als Funktion der angelegten Spannung (linke Ordinate). Eine lineare Darstellung der betragsfreien Stromdichte ist ebenfalls dargestellt und bezieht sich auf die rechte Ordinate. In Abb. 4.21 b ist der Betrag der Stromdichte der gleichen Probe und des oxidierten (n)c-Si-Wafers aus Abb. 4.5 jeweils in Durchlassrichtung und Sperrrichtung aufgetragen. Die Ergebnisse wurden an verschiedenen Kontaktpunkten auf der Probe reproduziert.

Wie man in Abb. 4.21 a erkennen kann, ist es möglich einen spannungsabhängigen Stromfluss durch die gestapelten Nanodotstrukturen zu messen. In der linearen Darstellung wird deutlich, dass die Stromdichte Diodencharakteristik besitzt. Bei negativ angelegter Spannung wird die Struktur in Durchlassrichtung betrieben, bei positiver Spannung in Sperrrichtung. Im oberen Teil von Abb. 4.21 b sieht man, dass die Stromdichte durch das Nanodotsystem in Durchlassrichtung innerhalb etwa einer

Größenordnung mit der Stromdichte eines plasmaoxidierten (n)c-Si-Wafer vergleichbar ist. Bis zu einer Spannung von 0,1 V ist bei dem Nanodotsystem und dem plasmaoxidierten c-Si-Wafer ein ähnlich schnelles Ansteigen der Stromdichte zu beobachten. Bei höherer Spannung nimmt die Stromdichte durch das Nanodotsystem geringer zu als bei dem plasmaoxidierten c-Si-Wafer, wodurch letzterer ab einer angelegten Spannung von 0,4 V eine höhere Stromdichte aufweist. Da die Ladungsträger bei dem Nanodotsystem mindestens 1 - 3 weitere Oxidbarrieren durchqueren müssen, um zum Kontakt zu gelangen, wäre für die Nanodotprobe eine niedrigere Stromdichte zu erwarten gewesen. Zudem ist die Mobilität von Löchern im c-Si um den Faktor 3 geringer als die Mobilität von Elektronen [219].

In Sperrichtung zeigt die Stromdichte beider Systeme einen ähnlichen Verlauf, allerdings ist die Stromdichte durch das Nanodotsystem im gesamten Spannungsbereich um etwas über zwei Größenordnungen höher, als durch den plasmaoxidierten c-Si-Wafer. Trotz des höheren Sperrstroms ist immer noch davon auszugehen, dass der Stromtransport durch Tunnelprozesse durch die Oxidbarrieren limitiert ist. Würde ein durchgängiger Strompfad, bestehend aus miteinander verbundenen c-Si-Nanodots durch die gesamte Nanodotschicht existieren und zusätzlich dazu vereinzelte Nanodots die Oxidbarriere des c-Si-Wafers durchstoßen, so wäre eine deutlich höhere Stromdichte in Durchlassrichtung zu erwarten. Daher sprechen die Ergebnisse für die Existenz von separierten Nanodots. Eine vollständige Interpretation oder Modellierung der beobachteten Stromverläufe ist aufgrund der Komplexität der untersuchten Strukturen, bestehend aus mehreren isolierenden und stromleitenden Regionen im Rahmen des Promotionsvorhaben nicht möglich.

Des Weiteren wurden spannungsabhängige Strommessungen von entnetzten Si-Einzelschichten auf Glassubstraten durchgeführt. Die Metallkontakte befinden sich zur Bestimmung der Querleitfähigkeit parallel zueinander auf der entnetzten Oberfläche. Im Spannungsbereich von ± 10 V wurde kein vom Rauschen verschiedener Strom gemessen. Nach der Entnetzung bleibt somit keine amorphe oder kristalline Si-Schicht zwischen den Nanodots zurück, die als stromleitender Kanal gewirkt hätte.

4.3.3.2 Entnetzung von dotierten a-Si-Schichten

Mit der Absicht dotierte Si-Nanodots zu wachsen, wurden antimon- und bordotierte a-Si-Schichten auf plasmaoxidierte c-Si-Wafer abgeschieden und diese anschließend getempert. Zudem wurde an diesen Proben auch überprüft, ob die Plasmaoxidation von Nanodots ebenfalls zur Formation einer 2 nm dicken SiO₂-Schicht führt.

Abbildung 4.22 zeigt die REM- und HRTEM-Aufnahmen einer 8 nm dicken (n)a-Si:Sb Schicht nach einer 10 minütigen Temperung bei 700 °C (Abb. 4.22 a und b) mit anschließender Plasmaoxidation und einer 3 nm dicken Si:Sb Schicht nach der Temperung bei 800 °C, ohne anschließender Plasmaoxidation (Abb. 4.22 c und d).

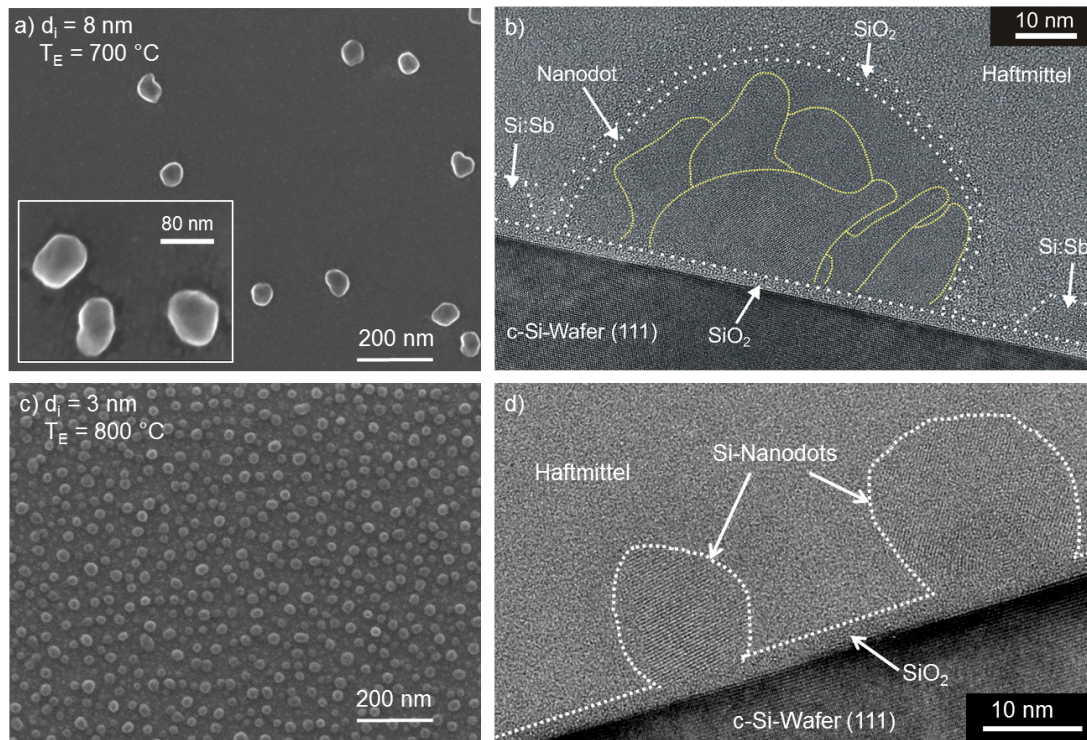


Abbildung 4.22: REM- und TEM-Aufnahmen einer 8 nm dicken Si:Sb-Schicht nach der Temperung bei 700 °C (Abb. a und b) mit anschließender Plasmaoxidation und einer 3 nm dicken Si:Sb Schicht nach der Temperung bei 800 °C, ohne anschließender Plasmaoxidation (Abb. c und d). Der Elektronenstrahl steht bei den REM-Aufnahmen senkrecht zur Substratoberfläche. Das Nebenbild in Abb. a entspricht einer vergrößerten Aufnahme derselben Probe. Weiße Hilfslinien markieren die Grenze zwischen Si, dem SiO₂ oder dem Haftmittel, gelbe Hilfslinien verschiedene Kristallorientierungen. Für eine bessere Sichtbarkeit der Nanodots wurden für die HRTEM-Aufnahmen unterschiedliche Vergrößerungen gewählt.

Alle Proben wurden direkt nach dem Ausschleusen in Stickstoffatmosphäre gelagert, so dass die native Oxidation der Nanodots bis zur HRTEM-Probenpräparation minimiert wurde. Bei den REM-Aufnahmen steht der Elektronenstrahl senkrecht zur Substratoberfläche und das Nebenbild in Abb.4.22 a entspricht einer vergrößerten Aufnahme derselben Probe. In beiden HRTEM-Aufnahmen befindet sich der c-Si-Wafer am unteren Ende der Abbildung, gefolgt von einer 2 nm dicken Oxidschicht. Unmittelbar darüber befinden sich die durch die Entnetzungen entstandenen Nanostrukturen. Am oberen Ende der Abbildung befindet sich das Haftmittel. Weiße Hilfslinien markieren die Grenze zwischen Si, SiO₂ und dem Haftmittel. Gelbe Hilfslinien markieren verschiedene Kristallorientierungen. Für eine bessere Sichtbarkeit der Nanodots wurden für die HRTEM-Aufnahmen unterschiedliche Vergrößerungen gewählt.

In Abbildung 4.22 a erkennt man, dass sich bei der gewählten Temperatur nur sehr wenige Nanodots gebildet haben. Diese besitzen einen Durchmesser von 70 - 90 nm. Ein großer Teil der ursprünglichen a-Si:Sb Schicht ist immer noch vorhanden und befindet sich zwischen den Si-Nanodots. Der Zustand dieser Probe ähnelt sehr der ebenfalls nur

partiell entnetzten (i)a-Si-Schicht aus Abb. 4.14 c. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Entnetzung von bordotierten a-Si:B-Schichten bei 700 °C gemacht.

In der Nahaufnahme ist zu sehen, dass in unmittelbarer Umgebung bereits entstandener Nanodots die a-Si:Sb Schicht zur Formation der Si-Nanostrukturen verwendet wurde und sich der Nanodot daher in einer Senke befindet. Dies wird durch die entsprechende HRTEM-Aufnahme eines der Nanodots in Abb. 4.22 b bestätigt. Der 60 nm breite und 35 nm hohe Nanodot befindet sich zwischen den angrenzenden, planaren Si:Sb Schichten, die im HRTEM eine amorphe Struktur besitzen²⁷. Der Nanodot besitzt verschiedene kristalline Orientierungen, die an den gelben Hilfslinien zusammentreffen. Verglichen mit den Nanodot aus Abbildung 4.12 a besitzt dieser Nanodot mehr Bereiche mit unterschiedlichen Kristallorientierungen. Der Nanodot verfügt über eine etwa 2 nm dicke amorphe Außenhülle, die einen vom Haftmittel verschiedenen Kontrast aufweist. Auch sind Unterschiede in den amorphen Strukturen zu erkennen. Es ist daher zu vermuten, dass es sich hierbei um SiO₂ aus der nachträglichen Plasmaoxidation handelt.

Wird die Entnetzungstemperatur auf 800 °C erhöht, kommt es zur vollständigen Entnetzung der a-Si:Sb Schicht, wie in Abb. 4.22 c zu erkennen ist. Die Größe, die Form und die Dichte der Nanodots sind mit einer vollständig entnetzten, (i)a-Si gleicher Ausgangsschichtdicke vergleichbar (siehe dazu Abb. 4.9 d). Entsprechend bilden sich monokristalline Si-Nanodots auf dem oxidierten Wafer aus, ähnlich zu den Nanodots aus Abb. 4.12 b. Auffallend ist, dass sich bei diesen Nanodots keine vom Haftmittel verschiedene amorphe Hülle gebildet hat. Sofern die Oberflächen der Nanodots native Oxidhüllen besitzen, sind diese zu dünn, um deutlich im HRTEM aufgelöst zu werden. Die Tatsache, dass hier keine SiO₂-Hülle zu erkennen ist, verdeutlicht, dass es sich bei der amorphen Hülle in Abb. 4.22 b tatsächlich um das Plasmaoxid handelt. Die Ergebnisse bestätigen, dass mit Hilfe der Plasmaoxidation eine kontrollierte Oxidation auch für nicht-planare Oberflächen möglich ist.

Wie bereits schon bei früheren HRTEM-Aufnahmen beobachtet wurde, dringen die Nanodots in beiden HRTEM Aufnahmen nicht durch das Plasmaoxid durch, und die kristallinen Orientierungen im Inneren der Nanodots stehen nicht im Zusammenhang mit der des Substrats.

Die Erhöhung der Entnetzungstemperatur dotierter a-Si-Schichten kann durch einen Einfluss der Kristallisationstemperatur von Si durch das Einbringen von Dotanden erklärt werden. Im Fall einer bordotierten Si-Schicht wurde von *W. Wensheng et. al.* eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur beobachtet [220]. Da nach dem Entnetzungsmodell von *Y. Wakayama et. al.* [31] die Kristallisation der Ausgangsschicht

²⁷In dieser speziellen Abbildung sieht man zwar nur einen sehr kleinen Teil der verbliebenen Si:Sb Schicht, allerdings konnte der amorphe Charakter der Schicht in weiteren, hier nicht gezeigten HRTEM-Aufnahmen bestätigt werden.

den treibenden Prozess für die Entnetzung darstellt, würde auch die Entnetzung der a-Si:B erst bei der erhöhten Kristallisationstemperatur beginnen. Ein ähnlicher Effekt auf die Kristallisationstemperatur ist aufgrund der beobachteten geringen Entnetzung auch bei einer Dotierung mit Antimon zu vermuten. In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass der Kristallisationsgrad einer 300 nm dicken a-Si:Sb nach einer 20-stündigen Temperung bei 750 °C in Stickstoffatmosphäre nur 70 % beträgt. Die äquivalente Temperung bei 650 °C führte zu keinerlei Kristallisation wohingegen (i)a-Si-Schichten unter gleichen Bedingungen bereits bei 620 °C vollständig kristallisieren [188].

Zusammenfassend kann man festgehalten werden, dass bei ausreichend hoher Temperatur die vollständige Entnetzung einer a-Si:Sb Schicht möglich ist. Die Nanodots besitzen ähnliche strukturellen Eigenschaften, wie es bei der Entnetzung einer intrinsischen Ausgangsschicht der Fall ist. Zudem können die Nanodots durch eine Plasmaoxidation kontrolliert oxidiert werden. Die native Oxidation kann durch Lagerung der Proben in Stickstoff deutlich verringert werden.

Um festzustellen, ob sich bei der Bildung der Nanostrukturen eine von der Dotierung der initialen a-Si-Schicht abhängige Bandverbiegung in einem c-Si-Wafer einstellt, wurde die Bandverbiegung verschiedener c-Si-Wafer/SiO₂/Si-Nanodot-Systeme bestimmt. In Tabelle 4.3 sind die Charakteristika der untersuchten Systeme aufgelistet, sowie die mittels SPV-Messungen bestimmte Ausgangsbandverbiegungen an der oxidierten c-Si-Wafer-Grenzfläche. Die Größen d_i und BV entsprechen der initialen a-Si-Schichtdicke bzw. der gemessenen Bandverbiegung. Die Dotierung des verwendeten c-Si-Wafers war p-Typ (Bor) mit einer Ladungsträgerdichte von $8,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei einem spezifischen Widerstand von $1,5 \Omega \text{ cm}$. Die Fermienergie im Volumen des c-Si-Wafers liegt damit 200 meV über der Valenzbandkante.

Wie man aus der Tabelle entnehmen kann, beträgt die Ausgangsbandverbiegung eines plasmaoxidierten c-Si-Wafers 250 meV. Das positive Vorzeichen bedeutet, dass die Bänder im Silizium nach unten gebogen sind.

Tabelle 4.3: Messung der Bandverbiegung von (p)c-Si-Wafer mit unterschiedlich dotierten Si/SiO₂ Nanostrukturen. Die Größen d_i und BV entsprechen der initialen a-Si-Schichtdicke bzw. der gemessenen Bandverbiegung. Die Fermienergie im Volumen des c-Si-Wafers liegt 200 meV über der Valenzbandkante.

Probenstruktur	d_i [nm]	a-Si Dotierungen	BV [meV]
Oxidierter Wafer	0	/	250
Vollst. Entnetzung	3 nm	intrinsisch	445
Vollst. Entnetzung	3 nm	Antimon	432
Partielle Entnetzung	8 nm	Antimon	605
Vollst. Entnetzung + (n)a-Si:P	3 nm + 10 nm	intrinsisch+Phosphor	587
Vollst. Entnetzung + (n)a-Si:P	3 nm + 10 nm	Antimon+Phosphor	610

Dieses Verhalten kann durch positive Festladungen im Oxid erklärt werden [81]. Durch die vollständige Entnetzung einer 3 nm dicken intrinsischen a-Si- oder antimondotierten a-Si:Sb-Schicht vergrößert sich die Bandverbiegung um etwa 200 meV. Eine Abhängigkeit vom Dotiertyp der Ausgangsschicht ist dabei aber nicht festzustellen. Bei der nur partiell entnetzten antimondotierten a-Si:Sb-Schicht (siehe dazu Abb. 4.22) beträgt die Ausgangsbandverbiegung hingegen 605 meV. Ähnliche Werte erhält man, wenn man nachträglich auf beiden, vollständig entnetzten Proben eine 10 nm dicke, hoch-phosphordotierte (n^+)a-Si:P Schicht ($N_e = 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) deponiert.

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine hohe Bandverbiegung auf einen oxidierten c-Si-Wafer nur dann induziert wird, wenn sich zwischen den Nanostrukturen eine mindestens 3 nm dicke planare n-dotierte Si-Schicht befindet. Diese kann entweder durch eine nicht vollständige Entnetzung gewährleistet werden, oder bei vollständiger Entnetzung durch eine nachträglich deponierte n-dotierte a-Si-Schicht. Dadurch werden die Si-freien Bereiche zwischen den Nanodots bedeckt.

Die beobachtete Erhöhung der Bandverbiegung nach der vollständigen Entnetzung einer intrinsischen a-Si-Schicht kann durch die Anpassung der unterschiedlichen Lagen des Fermi-niveaus der Nanostrukturen und des Substrats erklärt werden. Dabei kommt es zur Diffusion von Ladungsträgern, die das Plasmaoxid in beide Richtungen mittels Tunnelprozesse durchqueren. Da es aber keinen wesentlichen Unterschied in der Bandverbiegung zu den Nanodots aus einer dotierten Schicht gibt, kann daraus gefolgert werden, dass nach abgeschlossener Entnetzung einer dotierten Schicht die entstehenden Nanodots über keine aktiven Dotanden mehr verfügen. Daher nimmt deren Fermi-niveau die gleiche energetische Position ein wie für Nanodots aus einer intrinsischen Schicht.

In einer Arbeit von *T. L. Chan et. al.* [19] wird mittels Dichtefunktionaltheorie gezeigt, dass es beim Wachstum dotierter Si-Nanostrukturen zu einem Selbstreinigungsprozess der Nanostrukturen kommen kann. Begründet wird dies mit einem Anstieg der Formationsenergie von Defekten (also auch Dotanden) in Si-Nanodots mit kleiner werdendem Durchmesser. Allerdings wird dieser Effekt für Nanostrukturen mit Durchmessern $< 5 \text{ nm}$ vorhergesagt. Es wäre allerdings denkbar dass ein solcher Effekt in abgeschwächter Form auch für größere Nanodots auftritt.

Weitere Entnetzungsversuche mit großflächigerer Benetzung (z.B. durch größere Nanodots oder mehrfacher Entnetzung) könnten zeigen, ob die geringe Bandverbiegung möglicherweise aufgrund eines zu geringen Benetzungsgrades der oxidierten c-Si-Waferoberfläche zu erklären ist. Wäre dies allerdings die Ursache der geringen Bandverbiegung, so würde sich auch kein wesentlicher Unterschied in der Bandverbiegung des c-Si-Wafers zeigen, wenn sich auf ihm Nanodots befinden oder nicht.

4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden drei unterschiedliche Typen von Nanostrukturen hergestellt, umfassend charakterisiert und miteinander kombiniert. Dabei handelte es sich um die Plasmaoxidation zur Herstellung ultradünner SiO_2 -Schichten, die Entnetzung dünner a-Si-Schichten und die Kombination beider Methoden zur Herstellung eines Si/SiO₂-Nanodot-Systems. Die Herstellung der Nanostrukturen erfolgt bei 600 °C und erfordert ein UHV-System.

Plasmaoxidation

Die Plasmaoxidation ermöglicht die Oxidation einer c-Si-Waferoberfläche mit einer Oxidschichtdicke von 1 - 2 nm, die durch die Oxidationsparameter eingestellt werden kann. In Kombination mit einer thermischen Nachbehandlung und einer Wasserstoffbehandlung können für 2 nm dicke Oxide ähnlich niedrige Zustandsdichten an der c-Si-Grenzfläche erreicht werden wie bei einem 150 nm dicken thermischen Oxid. Es konnten damit die Ergebnisse der Vorarbeiten von B. Stegmann et. al. [149, 184, 185, 187] bestätigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die Charakterisierung der Plasmaoxide um den Stromtransport von Ladungsträgern durch das Oxid erweitert. Es wurde gezeigt, dass durch ein 2 nm dickes Plasmaoxid durch Anlegen einer Spannung ein Stromtransport über Tunnelmechanismen erfolgt. Durch Verringerung der Oxidschichtdicke kann die Stromdichte durch das Oxid um mehrere Größenordnungen erhöht werden. Bei einer Oxidschichtdicke von 0,8 nm beträgt die Stromdichte bei einer angelegten Spannung von 0,6 V etwa 400 mA. Dabei konnte selbst für diese sehr dünne Oxidschicht nachgewiesen werden, dass diese eine ganzflächig geschlossene Schicht auf dem c-Si-Wafer bildet.

Mit abnehmender Oxiddicke nimmt die Zustandsdichte zu, was sich negativ auf die passivierende Wirkung des Oxids ausübt. In zukünftigen Arbeiten muss daher ein Optimum zwischen dem Stromtransport und der Passivierungsqualität gefunden werden. Nach den hier gewonnen Erkenntnissen scheint die optimale Oxidschichtdicke im Bereich von 1,4 nm zu liegen.

Entnetzung von dünnen a-Si-Schichten

Die Entnetzung dünner a-Si-Schichten auf oxidierte c-Si-Wafer ermöglicht die Herstellung kristalliner Si-Nanodots. In den Arbeiten von *H. Kondo et. al.* [30] und *Y. Wakayama et. al.* [31] wurde die Entnetzung auf thermischen Oxiden und Glassubstraten durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Entnetzung erstmals auf ultra-dünne Oxide (den plasmaoxidierten c-Si-Wafer, 2 nm) durchgeführt.

Es wurden dabei die gleiche Abhängigkeiten der Größe und Dichte der Nanodots von der initialen a-Si-Schichtdicke gefunden. Diese äußert sich in einer Verringerung des Durchmessers und einer Erhöhung der Dichte der Nanodots mit abnehmender initialen a-Si-Schichtdicke.

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmalig Untersuchungen an entnetzten a-Si-Schichten durchgeführt, die Aufschluss über deren kristallinen Struktur und der Interaktion mit dem ultra-dünnen Oxid geben, sowie den Einfluss einer Dotierung zeigen. So konnte gezeigt werden, dass Nanodots mit einem Durchmesser von etwa 15 nm monokristallin sind und Nanodots mit einem Durchmesser von 100 nm aufgrund einer Koaleszenz vereinzelter kleinerer Nanodots polykristalline Strukturen aufweisen.

Es wurde nachgewiesen, dass während des Entnetzungsprozesses die Oxidschichtschicht nicht beschädigt wird und die Zustandsdichte im c-Si-Wafer durch den Nanodot-Formationsprozess nicht wesentlich zunimmt. Damit ist die Waferpassivierung auch weiterhin vorhanden. Im Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine kontrollierte Oxidation der Nanodotoberfläche mit Hilfe der Plasmaoxidation möglich ist.

Bei der Entnetzung dotierter Schichten wurde festgestellt, dass höhere Entnetzungs-temperaturen bis zu 800 °C erforderlich sind. Nach erfolgter Entnetzung wurde keine im Vergleich zu intrinsischen Nanodots erhöhte Bandverbiegung im c-Si-Wafer festgestellt. In zukünftigen Arbeiten muss untersucht werden, ob die geringe Bandverbiegung durch einen Selbstreinigungsprozess verursacht wird. Es muss auch untersucht werden, ob mit einer höheren Dichte an dotierten Nanodots die für den Si/SiO₂-ND-HE benötigte Bandverbiegung erzeugt werden kann.

Herstellung von Si/SiO₂-Nanodotsysteme

In dieser Arbeit wurde ein neues Konzept zur Herstellung eines Si/SiO₂-ND-HE (intrinsisches Si) entwickelt und umgesetzt. Dieser basiert auf die Prozesswiederholung der Entnetzung und Plasmaoxidation. Auf diese Weise ist eine unabhängige Kontrolle über die Si-Nanodots und der SiO₂-Matrix möglich. Es konnte eine hohe Dichte an c-Si Nanodots und Nanodot-Abstände von ≤ 2 nm nachgewiesen werden, die einen spannungsabhängigen Stromtransport durch den Si/SiO₂-ND-HE ermöglichen.

Die zuvor vorgeschlagenen Weiterentwicklungen zu der Plasmaoxidation und der Entnetzung können direkt auf den hier entwickelten Si/SiO₂-ND-HE angewendet werden.

5 Wachstum von Silizium-Nanodots durch Entmischung nichtstöchiometrischer amorpher SiO_x -Schichten

In diesem Kapitel wird die Entmischung von intrinsischen und dotierten a-SiO_x -Schichten als eine Methode für das Wachstum von kristallinen Si-Nanodots behandelt. Dazu werden die wichtigsten Depositionsparameter für die Abscheidung der a-SiO_x -Schichten aufgeführt und es wird erläutert, wie die Stöchiometrie der deponierten Schichten mithilfe der EDX-Spektroskopie ermittelt werden kann. Die Entmischung der a-SiO_x -Schichten wird durch einen Hochtemperaturschritt ermöglicht. Es wird gezeigt, dass die Temperung bei 900°C zu einer fast vollständigen Entmischung führt und sich dabei amorphe Si-Nanodots formieren.

Die eingehende Untersuchung der Charakteristika der Si-Nanostrukturen und ihrer Matrix bilden den Kern dieses Kapitels. Es werden die strukturellen Eigenschaften der Si-Nanodots untersucht und gezeigt, wie sich deren Dichte und Größe durch die Ausgangsstöchiometrie und der Entmischungstemperatur beeinflussen lässt. Unter bestimmten Voraussetzungen ist auch ein blauverschobenes Photolumineszenzsignal der Si-Nanodots zu beobachten. Die bei der Entmischung entstehende Matrix sorgt für eine gute Nanodotpassivierung. Eine gute Passivierung des Substrats wird jedoch nur für ungetemperte SiO_x -Schichten erreicht.

Als weitere Charakteristika entmischter SiO_x -Schichten werden die elektrischen Eigenschaften der Si-Nanostrukturen untersucht. Es wird gezeigt, dass der elektrische Transport von Ladungsträgern durch die SiO_x -Schicht mit steigendem Sauerstoffgehalt drastisch reduziert wird. Durch die Entmischung von dotiertem SiO_x lässt sich der Stromtransport deutlich steigern und zudem eine Bandverbiegung im c-Si-Wafer induzieren. Zuletzt wird gezeigt, dass dotierte SiO_x -Schichten als Hetero-Emitter in einer Dünnschichtsolarzelle eingesetzt werden können, und in ersten Versuchen V_{OC} -Werte von bis zu 400 mV erreichen.

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse zu den Photolumineszenzeigenschaften der Si-Nanodots wurden zum Teil in der Diplomarbeit von *T. Barthel* erarbeitet,

die im Rahmen dieser Arbeit betreut wurde [53]. Die Ergebnisse zur Entmischung der a-SiO_x-Schichten wurden vom Autor der vorliegenden Arbeit selbst oder unter maßgeblicher Mitwirkung zum Teil in der Fachliteratur veröffentlicht [177, 221].

5.1 Herstellung von a-SiO_x-Schichten

In diesem Unterkapitel werden die technischen Aspekte der Deposition von SiO_x-Schichten behandelt und die Bestimmung der Stöchiometrie der Schichten im Ausgangszustand erläutert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden physikalische sowie auch chemische Gasphasenabscheidungen zur Deposition der SiO_x-Schichten eingesetzt. Dadurch war es möglich, intrinsische und dotierte SiO_x-Schichten in einem weiten Stöchiometriebereich zu untersuchen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird gezeigt, dass die physikalischen Eigenschaften der SiO_x-Schichten einzig von ihrer chemischen Zusammensetzung, insbesondere dem O/Si-Verhältnis bestimmt werden. Für die Bestimmung dieser Größe eignet sich die energiedispersive Röntgenspektroskopie.

5.1.1 Deposition von a-SiO_x-Schichten

Um einen weiten Bereich von Prozessparametern und Schichteigenschaften zu untersuchen wurde der Großteil der a-SiO_x-Schichten mittels PECVD in drei verschiedenen Anlagen abgeschieden. Die dazugehörigen Depositionsparameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Die Mehrheit der PECVD-Depositionen erfolgte dabei mit der *AK 1000*-Anlage, die zur Abscheidung von ausschließlich intrinsischen (i)a-SiO_x-Schichten mit variabler Stöchiometrie benutzt wurde. Der Sauerstoff wird über den Distickstoffmonoxid-Präkursor in die (i)a-SiO_x-Schichten eingebaut, so dass sich die chemische Zusammensetzung der Schichten aus dem Verhältnis $N_0 = [\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4]$ ergibt. In Kapitel 5.1.2 wird gezeigt, dass dadurch auch Stickstoff in die Schichten eingebaut wird, so dass sich die chemische Komposition der Schichten zu SiO_xN_y zusammensetzt, mit $x = \text{O/Si}$ und $y = \text{N/Si}$. Durch die Zugabe von Argon, der aufgrund seines inerten Charakters nicht mit der Schicht oder den Präkursoren reagiert, wurde der Kammerdruck konstant auf 0,1 mbar gehalten. Diese Schichten wurden vorwiegend für die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften von Si-Nanodots nach der Entmischung verwendet. Des Weiteren dienten diese Schichten auch der Evaluierung der Passivierungsqualität der SiO₂-Matrix von c-Si-Substraten und c-Si-Nanodots.

Mithilfe der *CS 400 PS*-Anlage war es möglich, durch die Hinzugabe von Phosphin als Präkursor, phosphordotierte (n)a-SiO_x-Schichten mit verschiedener Stöchiometrie abzuscheiden. Das Verhältnis $P_0 = [\text{PH}_3]/[\text{SiH}_4]$ wurde konstant auf dem Wert 0,5 gehalten. Um den konstanten Druck von 1 mbar beizubehalten wurde neben Argon auch Wasserstoff als Hintergrundgas beigefügt. Die Plasmaleistung wurde an die gewünschte Schichtdicke angepasst.

Tabelle 5.1: Depositionsanlagen und Prozessparameter für die Herstellung der in diesem Kapitel untersuchten SiO_x-Schichten, sowie deren Verwendungszweck. Dabei entspricht F_P der Plasmafrequenz, T_{dep} der Depositionstemperatur, P der Plasmaleistung und p dem Depositionsdruck. Die Größen N_0 , C_0 , P_0 und B_0 entsprechen den Verhältnissen N_2O/SiH_4 , CO_2/SiH_4 , PH_3/SiH_4 und $B(OCH_3)_3/SiH_4$. Die Dotierstoffe PH_3 und $B(OCH_3)_3$ sind zu 2 % in H_2 gelöst. Die Wechselspannungsfrequenz beträgt für alle Anlagen 13,56 MHz.

Depositionsanlage	AK 1000 (Roth und Rau)	CS 400 PS (Ardenne)	AKT 1600 A (AKT)
Untersuchung/Verwendung	Struktur, Passivierung	Solarzellen	Elektrische Eigenschaften
T_{dep} [°C]	250	250	200
P [W]	200	0,16 - 50	70
p [mbar]	0,1	1	3
SiH_4 [sccm]	10 - 100	10 - 5	200
H_2 [sccm]	/	14 - 45	2000
N_2O [sccm]	0 - 150	0 - 50	/
CO_2 [sccm]	/	/	0 - 100
Ar [sccm]	200	0 - 50	/
PH_3 [sccm]	/	2,5 - 5	70
$B(OCH_3)_3$ [sccm]	/	/	72
N_0 bzw. C_0	0 - 15 (N_0)	0 - 10 (N_0)	0 - 0,5 (C_0)
P_0 bzw. B_0	/	0,5 (P_0)	0-0,3 (P_0, B_0)

Auch hier bestimmt das N_0 -Verhältnis die chemische Zusammensetzung der Schichten. Diese Schichten wurden als Emitterschicht in den Si-Dünnschichtzellen in Kapitel 5.4 eingesetzt.

In der *AKT 1600 A*-Anlage wurden intrinsische sowie phosphordotierte (n)a-SiO_x und bordotierte (p)a-SiO_x-Schichten abgeschieden. Die Verhältnisse $B_0 = [B(OCH_3)_3]/[SiH_4]$ und P_0 wurden zwischen 0 - 0,5 variiert. Als sauerstoffhaltiger Präkursor wurde CO_2 verwendet, so dass sich analog zu den anderen verwendeten Anlagen die chemische Zusammensetzung der Schichten aus dem Verhältnis $C_0 = [CO_2]/[SiH_4]$ ergibt. Die Dissoziationsenergie der Reaktion $CO_2 \rightarrow CO + O$ beträgt 414 kJ/mol, die weitere Dissoziation von $CO \rightarrow C + O$ benötigt eine Energie von 1070 kJ/mol [222]. Aufgrund dessen kommt es bei der Abscheidung nur zum ersten Dissoziationsschritt, während die CO-Moleküle zum größten Teil abgepumpt werden und der Kohlenstoff nur geringfügig bis gar nicht in den Schichten eingebaut wird [223, 224].

Anstelle von Argon wurde Wasserstoff als Hintergrundgas verwendet. Trotz des hohen Flussverhältnisses von Wasserstoff zu Silan kommt es nicht zur Bildung von mikrokristallinem Silizium [225, 226], da hierfür der Fluss bzw. der Partialdruck des Wasserstoffs 2 - 3 Größenordnungen höher sein müsste als der des Silans [227]. Entsprechende Raman-Messungen haben zudem gezeigt, dass die abgeschiedenen SiO_x-Schichten im Ausgangszustand vollständig amorph sind. Die abgeschiedenen Schichten wurden für die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Si-Nanodots bei geringen Sauerstoffkonzentrationen verwendet sowie der zur Ermittlung einer dotierungsabhängigen Bandverbiegung im c-Si-Wafer (siehe dazu Kapitel 5.3.3.2).

Neben den beschriebenen PECVD-Depositionen wurden einige der SiO_x-Schichten mittels der Elektronenstrahlverdampfung eines intrinsischen SiO-Granulats abgeschieden. Das Substrat befand sich während der Deposition bei Raumtemperatur. Die entstehenden (i)a-SiO_x-Schichten besitzen eine feste Stöchiometrie von O/Si = 1,1 und sind frei von Wasserstoff und Stickstoff. Diese Schichten wurden für die Untersuchung der Entmischungsdynamik verwendet.

Trotz der Verwendung unterschiedlicher Depositionstechniken und Anlagen lassen sich die Charakteristika der SiO_x-Schichten und der Si-Nanodots nach der Entmischung in vielen Punkten miteinander vergleichen. So sind zwar die PECVD-Schichten im Gegensatz zu den PVD-Schichten im Ausgangszustand hydrogenisiert, allerdings überschreiten die angewendeten Heizschritte mindestens 600 °C. Der Wasserstoff diffundiert bereits bei etwa 350 °C aus den SiO_x-Schichten heraus [228], so dass schon vor Beginn der Entmischung eine wasserstofffreie SiO_x-Schicht vorliegt. Des Weiteren beeinflusst der Kammerdruck, die Plasmaleistung und der Gasfluss nur die Wachstumsrate der SiO_x-Schichten [224]. Die chemische Zusammensetzung wird vorrangig von den reaktiven Gasen und dem Verhältnis der Flüsse zueinander bestimmt.

5.1.2 Bestimmung der Stöchiometrie

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der SiO_x-Proben erfolgte zum größten Teil mittels EDX. Für diesen Zweck wurden 500 nm dicke (i)SiO_x-Schichten mit variierendem R₀-Verhältnis auf Graphitsubstrate abgeschieden¹. Das N₀-Verhältnis wurde erhöht, indem der N₂O-Fluss erhöht und dabei gleichzeitig der SiH₄-Fluss verringert wurde. Die Deposition erfolgte mit der *AK 1000*- sowie der *CS 400 PS*-Anlage. Abbildung 5.1 zeigt die Ergebnisse der EDX-Messungen sowie die quantitative Analyse der Spektren.

¹Die Verwendung von Graphitsubstraten stellt sicher, dass im Fall einer Substratanregung das Kohlenstoffsignal nicht die quantitative Analyse der Signale von Silizium, Sauerstoff oder Stickstoff aus der SiO_x-Schicht beeinflusst.

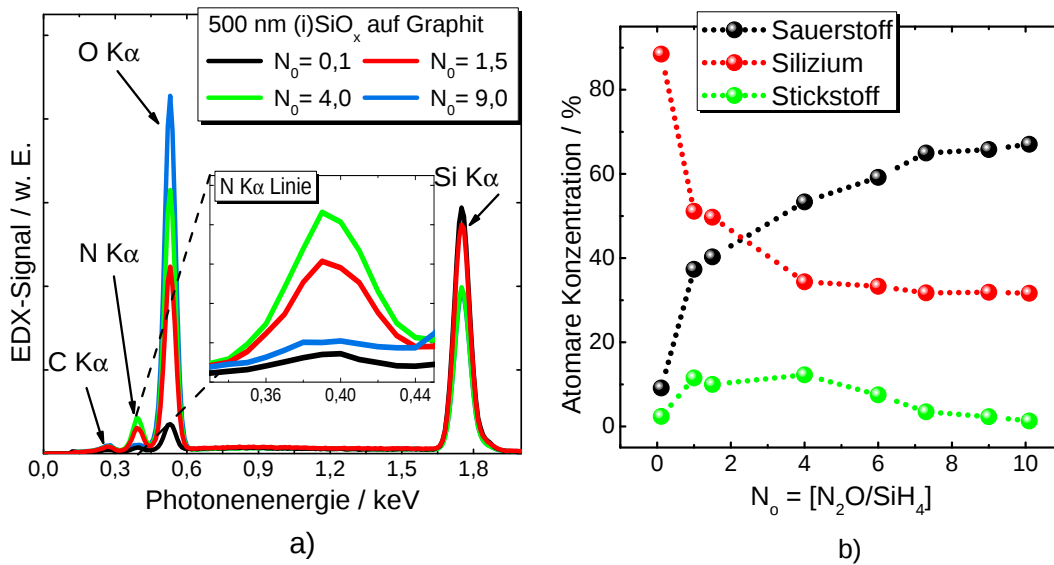


Abbildung 5.1: Ergebnisse der EDX-Messungen an PECVD deponierten SiO_x-Schichten mit variierendem $N_0 = N_2O/SiH_4$ Flussverhältnis sowie die quantitative Analyse der Spektren. Abbildung a zeigt die EDX-Spektren der SiO_x-Schichten als Funktion der detektierten Photonenenergie. Im Nebenbild befindet sich ein vergrößerter Ausschnitt des Stickstoff K α -Übergangs. In Abbildung b sind die atomaren Konzentrationen der Elemente Si, O und N über das N_0 -Verhältnis aufgetragen, welche aus der Anpassung der EDX-Spektren ermittelt wurden.

In Abb. 5.1 a sind die gemessenen EDX-Spektren der (i)SiO_x-Schichten als Funktion der detektierten Photonenenergie dargestellt. Im Nebenbild befindet sich ein vergrößerter Ausschnitt des Stickstoff K α -Übergangs². Der durch Bremsstrahlung verursachte Untergrund wurde herausgerechnet. Wie man der Abbildung entnehmen kann, werden im betrachteten Energiebereich vier Übergänge spektroskopiert. Diese können dem K α -Übergang der Elemente Silizium, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff zugeordnet werden. Die Existenz eines Kohlenstoffsignals ist durch eine geringfügige Anregung des Graphitsubstrats begründet und wird in den nachfolgenden Überlegungen nicht weiter miteinbezogen.

In Abb. 5.1 b sind die atomaren Konzentrationen der betrachtenden Elemente Si, O und N über das N_0 -Verhältnis aufgetragen, welche aus der Anpassung der EDX-Spektren ermittelt wurde. Die Intensität der Konzentration dieser Elemente in den SiO_x-Schichten ist proportional zu der Fläche der Übergänge aus Abb. 5.1 a. Mit steigendem N_0 -Verhältnis nimmt erwartungsgemäß die Konzentration von Sauerstoff in den Schichten zu und von Silizium ab, bis ein Verhältnis von etwa 2:1 für Sauerstoff entsteht (SiO₂).

²Der K α -Übergang beschreibt den Übergang eines Elektrons aus der L-Schale eines Atoms in einer freigewordenen Position in der K-Schale unter Aussendung eines Photons.

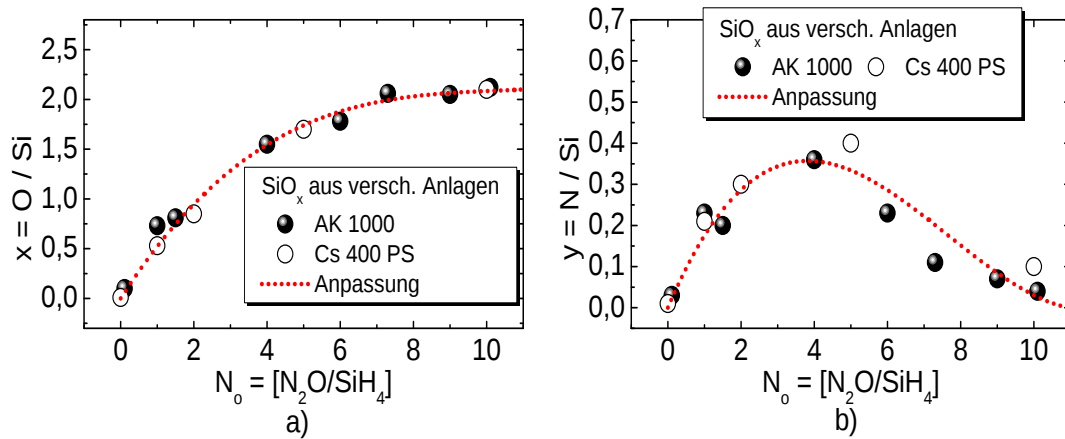


Abbildung 5.2: Aus EDX-Messungen bestimmte $x = \text{O/Si}$ (Abb. a) und $y = \text{N/Si}$ -Anteile (Abb. b) von SiO_x-Schichten. Die Schichten wurden mit der AK 1000 und der CS 400 PS PECVD-Depositionsanlage hergestellt. Die Datenverläufe wurden in beiden Abbildungen mit einem Polynom 3. Ordnung angepasst (rote Hilfslinie).

Bis zu einem Verhältnis von $N_0 = 4,0$ nimmt auch die die Konzentration an Stickstoff zu und fällt anschließend wieder auf das Ausgangsniveau ab. Das bedeutet, dass der Stickstoff bei $N_0 > 4,0$ nicht mehr effektiv in die SiO_x-Schicht eingebaut wird und durch Sauerstoffatome ersetzt wird. Der maximale Anteil an Stickstoff in den SiO_x-Schichten beträgt 12 %.

Aus der Konzentration der einzelnen Elemente lässt sich der Sauerstoffanteil $x = \text{O/Si}$ bzw. der Stickstoffanteil $y = \text{N/Si}$ der SiO_x-Schichten bestimmen. Diese sind für die SiO_x-Schichten aus den beiden am häufigsten verwendeten Anlagen der AK 1000 und der CS 400 PS der Abbildung 5.2 dargestellt.

In Abb. 5.2 a ist das O/Si-Verhältnis für verschiedene N_0 -Verhältnisse aufgetragen. Man erkennt, dass die Datenpunkte für die SiO_x-Schichten beider Anlagen einem ähnlichen Verlauf folgen. Der O/Si-Anteil steigt mit größerem N_0 Verhältnis bis $N_0 = 4$ rasch an und nimmt anschließend nur noch langsam zu. Bei $N_0 = 7$ kommt es zur Sättigung, was mit den Beobachtungen aus Abb. 5.1 übereinstimmt. Der O/Si-Anteil beträgt in diesem Regime etwa 2,1 was fast stöchiometrischem SiO₂ entspricht. Der Sauerstoffüberschuss kann durch interstitiell eingebaute Sauerstoffatome erklärt werden [229].

In Abb. 5.2 b ist der das N/Si-Verhältnis für verschiedene N_0 -Verhältnisse aufgetragen. Auch hier erkennt man, dass die Datenpunkte für die SiO_x-Schichten beider Anlagen einem ähnlichen Verlauf folgen, wobei der y -Wert für die CS 400 PS Anlage etwas höher liegt. Analog zu der Stickstoffkonzentration in Abb. 5.1 b steigt der y -Wert bei wachsendem N_0 Verhältnis an und besitzt bei $N_0 \approx 4$ ein Maximum. Anschließend fällt der y -Wert mit steigendem N_0 langsam wieder auf den Ausgangswert.

Aufgrund des ähnlichen Verlaufs dieser beiden Größen werden im Folgenden die SiO_x -Schichten beider Anlagen als äquivalent betrachtet. Innerhalb des betrachteten N_0 -Bereichs lässt sich der Verlauf des O/Si- bzw. N/Si-Verhältnisses mit einem Polynom 3. Ordnung anpassen. Die Anpassungen sind in Abb. 5.2 als rote, gepunktete Linie eingezeichnet. Man erhält:

$$x = \frac{O}{Si} = 0,574 \cdot N_0 - 0,054 \cdot N_0^2 + 0,002 \cdot N_0^3 \quad (5.1)$$

$$y = \frac{N}{Si} = 0,210 \cdot N_0 - 0,037 \cdot N_0^2 + 0,002 \cdot N_0^3 \quad (5.2)$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich der O/Si- bzw. der N/Si-Anteil bei bekanntem N_0 bestimmen.

In gleicher Weise wurden für die mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellte SiO_x -Schichten ein O/Si-Verhältnis von 1,1 ermittelt. Dieser Wert ist etwas höher als die Herstellerangabe des zur Aufdampfung verwendeten SiO-Granulats. Es ist daher anzunehmen, dass es zu einer Nachoxidation der Oberfläche der einzelnen Granulatkörner gekommen ist.

Bei den SiO_x -Schichten der *AKT 1600 A* war es aus technischen Gründen nicht möglich, ausreichend dicke Schichten für EDX-Messungen herzustellen. Stattdessen wird das O/Si-Verhältnis über das C_0 -Verhältnis mit Werten aus der Fachliteratur von äquivalenten Abscheidungen verglichen [223, 224, 230]. Für das in dieser Arbeit verwendete C_0 -Verhältnis von 0,5 erhält man eine $\text{SiO}_{0,3}$ -Schicht.

Aus den hier gezeigten Ergebnissen wird deutlich, dass sich die abgeschiedenen Schichten aus der *AK 1000* und der *CS 400 PS* Anlage als SiO_xN_y formulieren lassen. Grund dafür ist, dass bei beiden Anlagen Stickstoff hinzugegeben wird, welcher bei den Depositionen eingebaut wird. In den nachfolgenden Experimenten werden jedoch keine Korrelationen der physikalischen Eigenschaften der Schichten mit dem Stickstoffgehalt beobachtet, dafür aber mit dem dominierenden Sauerstoffgehalt. Dies steht in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten, bei denen ebenfalls die SiO_xN_y -Depositionen mit N_2O durchgeführt wurden [29, 34, 35, 231, 232]. In diesen Arbeiten werden die Schichten ausschließlich durch das O/Si-Verhältnis oder der atomaren Sauerstoffkonzentration definiert. Diese Definition wird auch für die vorliegende Arbeit übernommen.

5.2 Entmischungsdynamik

In diesem Unterkapitel werden die Veränderungen in der chemischen und amorphen Struktur von SiO_x -Schichten während des Entmischungsprozesses untersucht. Die Entmischung von SiO_x in Si und SiO_2 lässt sich durch einen Hochtemperaturschritt induzieren. Anhand von XPS-Messungen wird der Grad der Entmischung an dem prozentualen

Anteil der Suboxide bestimmt. Durch die Entmischung entstehen a-Si-Cluster, die mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden können. Abhängig von Sauerstoffgehalt der Schichten kann es während der Entmischung bereits zu einer Kristallisation des a-Si kommen. Durch Erhöhung des Sauerstoffgehaltes wird eine deutliche Steigerung der Kristallisationstemperatur beobachtet.

5.2.1 Veränderungen in der chemischen Struktur

Zur Untersuchung der Entmischungsdynamik wurden 100 nm dicke SiO_{1,1} Schichten per Elektronenstrahlverdampfung auf c-Si-Wafer abgeschieden und diese bei verschiedenen Temperaturen im Rohrofen geheizt. Im Anschluss wurden XPS-Messungen an den Proben durchgeführt. Um Fehlinterpretation der XPS-Spektren durch native Oxide an der Oberfläche zu vermeiden [29], wurden die Proben vor der Messung für eine Minute in einer einprozentigen HF-Lösung behandelt. Abbildung 5.3 zeigt die Analyse der XPS-Spektren der SiO_{1,1}-Schichten direkt nach der Abscheidung (Abb. 5.3 a) und nach einer Temperung bei 800 °C (Abb. 5.3 b), 900 °C (Abb. 5.3 c) und 1050 °C (Abb. 5.3 d). Die Plateauzeit für die jeweiligen Temperungen betrug eine Stunde. Die Analyse der XPS-Spektren wurde nach der in Kapitel 3.2.1.3 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt.

In Abb. 5.3 a erkennt man, dass im Ausgangszustand alle fünf Oxidationsstufen im XPS-Spektrum der SiO_{1,1} Schicht vorzufinden sind und eine statistische Verteilung von Si und Sauerstoff vorliegt. Das Gesamtsignal der Si 2p Linie setzt sich dabei hauptsächlich aus den Suboxiden zusammen, insbesondere dem Beitrag von dreifach koordiniertem Sauerstoff. Die vollständig oxidierte bzw. unoxidierte Spezies des Si ist in diesem Zustand nur geringfügig vertreten. Bereits nach der Temperung bei 800 °C erkennt man in Abb. 5.3 b eine chemische Neustrukturierung der SiO_{1,1} Schicht. Das XPS-Spektrum wird nun hauptsächlich von den beiden Signalen der Si⁰⁺ und Si⁴⁺ Oxidationsstufen dominiert. Eine vollständige Entmischung liegt jedoch noch nicht vor, da alle anderen Suboxide vorhanden sind, wenn auch mit geringerem Anteil. Am deutlichsten hat die Intensität der Si³⁺ Suboxide abgenommen, deren Si-SiO₃ Bindungen beim Temperprozess zum größten Teil vollständig oxidiert wurden.

Die Temperung bei 900 °C führt die Entmischung des SiO_{1,1} weiter fort. Wie man in Abb. 5.3 erkennen kann, gehören die noch verbleibenden Suboxide zum größten Teil der Si²⁺ und nur noch in sehr geringem Maße der Si¹⁺ Oxidationsstufe an. Der Anteil der Si³⁺ Oxidationsstufe liegt innerhalb des Untergrundes. Im XPS-Spektrum dominieren weiterhin nur die beiden extremen Oxidationsstufen.

Wie sich aus Abb. 5.3 d entnehmen lässt, verbleibt nach der Temperung bei 1050 °C der Si²⁺ Anteil als einziges Suboxid. Das verbleibende Suboxid bildet dabei den chemischen Übergang zwischen den Si-Clustern und dem umgebenden SiO₂ [35].

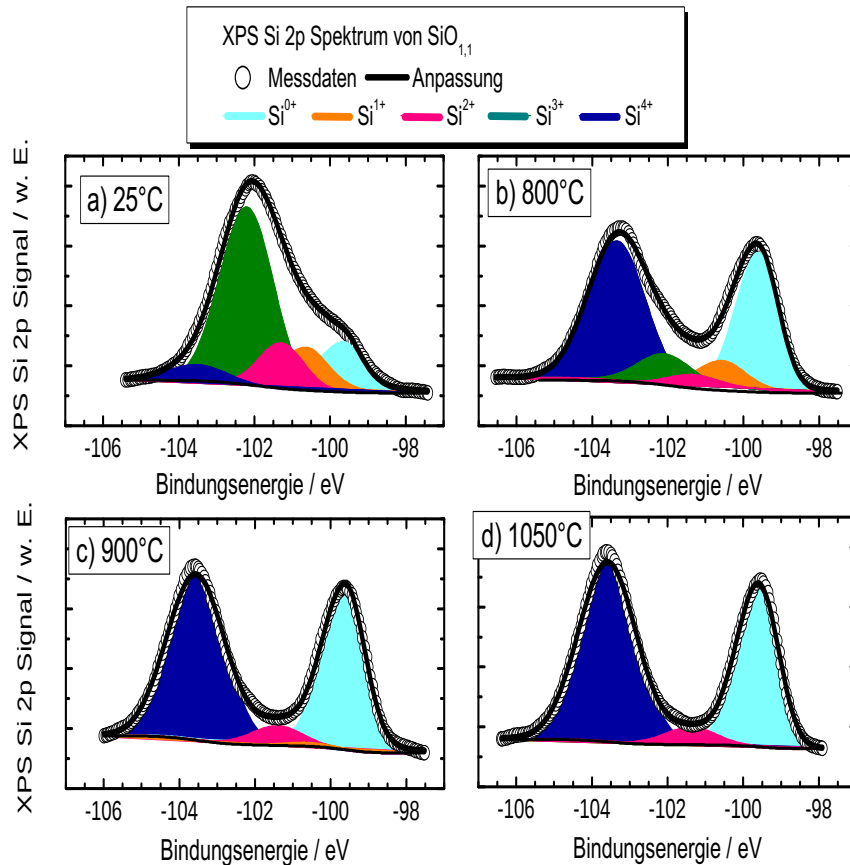


Abbildung 5.3: Analyse der XPS-Spektren von $\text{SiO}_{1.1}$ -Schichten direkt nach der Abscheidung (Abb. a) und nach einer Temperung bei 800 °C (Abb. b), 900 °C (Abb. c) und 1050 °C (Abb. d). Die Plateauzeit für die jeweiligen Temperungen betrug eine Stunde. Die Proben wurden vor der Messung für eine Minute in einer einprozentigen HF-Lösung behandelt. Die Abbildungen beinhalten neben den Messdaten und deren Anpassungen auch die Gauß-Lorentz-Funktionen der Oxidationsstufen Si^{0+} - Si^{4+} . Die farbliche Zuordnung ist für alle Abbildungen identisch.

In anderen Arbeiten finden sich auch andere Konfigurationen der verbleibenden Suboxide in entmischten SiO_x -Schichten. So werden beispielsweise von *F. Iacona et al.* [39] in äquivalenten SiO_x -Schichten die Si^{1+} und Si^{3+} Suboxide an Stelle des hier beobachteten einzigen Si^{2+} identifiziert. Bei der Anpassung der hier gezeigten Spektren wurde festgestellt, dass bereits durch eine geringe Variation der Parameter der Anpassungsfunktionen (siehe Tabelle 3.4) ebenfalls ein solches Ergebnis erzielt werden kann. Daher sind Abweichungen zu Werten aus der Fachliteratur durch unterschiedliche Anpassungsalgorithmen zu erklären. Für die weitere Auswertung wird daher nur die Summe der prozentualen Anteile aller Suboxide betrachtet.

In Tabelle 5.2 sind die aus der Anpassung der einzelnen Oxidationsstufen berechneten prozentualen Anteil aller Suboxide Sub_{Ges} aufgelistet.

Tabelle 5.2: Summe der prozentualen Suboxid-Anteile Sub_{Ges} und O/Si-Verhältnisse aus der Anpassung der XPS-Messung der Si 2P Line von thermisch nachbehandelten SiO_{1,1}-Schichten.

Behandlung	Sub _{Ges} [%]	O/Si
keine	79,5	1,10
800 °C	20,6	1,12
900 °C	6,5	1,09
1050 °C	5,2	1,2

Ebenfalls befindet sich in der Tabelle die nach Gl. 3.10 bestimmten O/Si-Anteile der verwendeten SiO_x-Schichten. Wie man aus Tabelle 5.2 entnehmen kann, nimmt der prozentuale Anteil der Suboxide nach der Temperung bei 800 °C sehr schnell von etwa 80 % auf 21 % ab.

Es ist daher davon auszugehen, dass die Entmischung bereits bei niedrigeren Temperaturen beginnt, was auch in den Arbeiten von *B. J. Hinds et. al.* beobachtet wird [41, 42]. Nach der Temperung bei 900 °C beträgt der prozentuale Anteil der Suboxide nur noch 6,5 % und kann durch eine weitergehende Temperung bei 1050 °C nicht wesentlich reduziert werden. Zwischen 900 °C und 1050 °C kann die SiO_{1,1}-Schicht daher als entmischt angesehen werden.

Der mittels XPS bestimmte O/Si-Anteil der SiO_x-Schichten im Ausgangszustand beträgt 1,1 und bestätigt somit das Ergebnis der EDX-Messung. Erwartungsgemäß ändert sich der O/Si-Anteil auch durch die Temperung nicht wesentlich. Eine Ausnahme stellt die Temperung bei 1050 °C dar, bei ein 10 % höherer O/Si-Anteil festgestellt wurde. Bei diesen hohen Temperaturen könnte durch den Rest-Sauerstoffgehalt im Rohrofen (O-Partialdruck: $2 \cdot 10^{-3}$ mbar) zusätzlicher Sauerstoff in Form einer thermischen Oxidation in die Schicht hineindiffundiert worden sein.

Aus den XPS-Ergebnissen lässt sich schließen, dass sich das SiO_{1,1} im Ausgangszustand aufgrund dem Vorhandensein aller Oxidationsstufen nicht durch das in Kapitel 2.1.2 vorgestellte *Mixture-Modell* beschrieben lässt. Dieses beschreibt die SiO_{1,1}-Schicht zutreffender im entmischten Zustand, in der tatsächlich vorwiegend nur Si und SiO₂-Bindungen existieren. Der Ausgangszustand entspricht daher der Modellvorstellung des *Random-Bond-Modells* (siehe Kapitel 2.1.2). Der prozentuale Gesamsuboxidanteil für eine SiO_{1,1}-Schicht ergibt sich nach Gl. 2.5 des RB-Modells zu 86,9 % und stimmt damit gut mit dem experimentell ermittelten Wert überein. Allerdings gibt es Abweichung zwischen den vorhergesagten Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der einzelnen Oxidationsstufen und den Ergebnissen der XPS-Messung. Letztere sind aber wie bereits erläutert sehr von dem verwendeten Parametersatz zur Anpassung der Spektren abhängig.

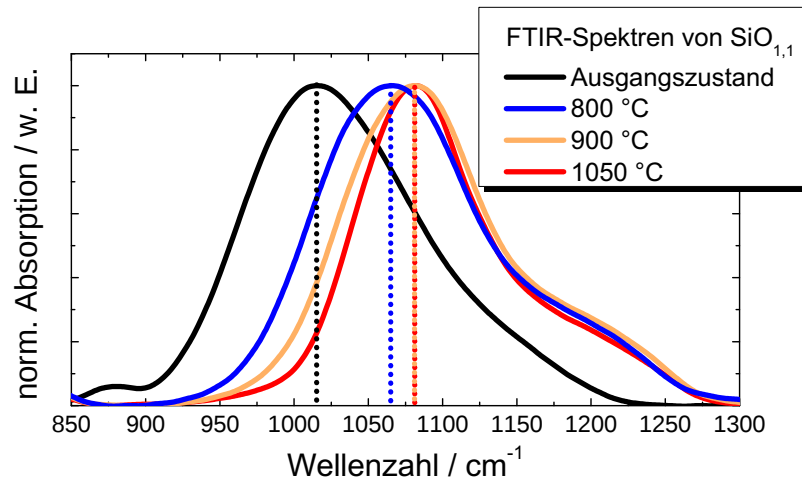


Abbildung 5.4: Aus den FTIR-Messungen ermittelte normierte Absorption von temperaturbehandelten $\text{SiO}_{1,1}$ -Schichten als Funktion der Wellenzahl. Der Spektralbereich beschränkt sich auf die nahe Umgebung der Si-O-Si Streckschwingungs-Mode. Farbige Hilfslinien markieren die Positionen der Maxima.

Um zu überprüfen, ob die mittels XPS gemachten Aussagen auch auf das Volumen der $\text{SiO}_{1,1}$ -Schicht zutreffen, wurden an den gleichen Proben FTIR-Messungen durchgeführt. Abbildung 5.4 zeigt die normierte Absorption der getemperten $\text{SiO}_{1,1}$ -Schichten als Funktion der Wellenzahl. Der Spektralbereich wurde auf die nahe Umgebung der erwarteten Si-O-Si-Streckschwingungs-Mode beschränkt. Als Referenzsystem wurde ein unbeschichteter c-Si-Wafer der gleichen Charge verwendet. Farbige Hilfslinien markieren die Position der Maxima.

Wie man in Abb. 5.4 erkennen kann, existiert in dem betrachteten Spektralbereich ein Maximum, das der Si-O-Si Streckschwingungs-Mode zugeordnet werden kann [136]. Im Ausgangszustand befindet sich das Maximum bei einer Wellenzahl von 1015 cm^{-1} . Gemäß Gl. 3.5 erhält man daraus $\text{O/Si} = 1,1$, was somit die Ergebnisse der EDX- und XPS-Messungen bestätigt. Wird die $\text{SiO}_{1,1}$ Probe getempert, verschiebt sich das Maximum zu höherer Wellenzahl. Bereits nach einer Temperung bei 900 °C befindet sich das Maximum bei 1080 cm^{-1} , was nach Anwendung von Gl. 3.5 zu $\text{O/Si} = 2$ führt. In anderen Arbeiten wird bei der Untersuchung von stöchiometrischem SiO_2 die Si-O-Si Streckschwingungs-Mode bei gleicher Position gefunden [136, 233–235]. Wendet man Gl. 3.6 an, erhält man einen Si-O-Si Bindungswinkel von $\Theta = 144^\circ$. Das entspricht dem Bindungswinkel, wie er in thermischen Oxiden oder auch in α -Quarz gefunden wird [138, 236]. Die Temperung bei 1050 °C erbringt bis auf eine geringe Reduzierung der Halbwertsbreite keine wesentliche Änderung im FTIR-Spektrum.

Die beobachteten Ergebnisse lassen sich wie folgt interpretieren: Während im Ausgangszustand der SiO_x -Schicht noch statistisch verteilte Oxidationszustände von Si existieren, kommt es aufgrund der Energiezufuhr durch die Temperung zur Entmischung der

Schicht und damit zu einer chemischen Neuordnung der Oxidationszustände. In diesem Fall dominieren die Si-O₄ und die Si-Si-Bindungen. Letztere liefern jedoch keinen Beitrag zur Si-O-Si Streckschwingungs-Mode, so dass nur die Si-O₄ Bindung spektroskopiert wird. Diese entspricht stöchiometrischem SiO₂, so dass sich mit fortschreitender Entmischung das FTIR-Spektrum dem von SiO₂ angleicht. Aus Abb. 5.4 lässt sich damit der Schluss ziehen, dass die SiO_{1,1}-Schicht bereits bei einer Temperatur von 900 °C als entmischt angesehen werden kann. Damit ist die mittels XPS beobachtete Entmischungsdynamik auch für das Volumen der SiO_{1,1}-Schicht bestätigt.

5.2.2 Veränderungen in der amorphen Struktur

Zur Untersuchung der Veränderungen der amorphen Struktur der SiO_{1,1}-Schichten während der Entmischung wurden die gleichen Schichten wie in Kapitel 5.2.1 auf Glassubstrate abgeschieden und bei den gleichen Temperaturen geheizt. Im Anschluss wurden Raman-Messungen im Spektralbereich von 350 - 650 cm⁻¹ an den Proben durchgeführt. Die Raman-Spektren sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

Abbildung 5.5 a zeigt die Raman-Spektren der unterschiedlich behandelten SiO_{1,1}-Proben sowie als Referenz das Raman-Spektrum eines unbeschichteten Corning-Glassubstrates und eines c-Si-Wafers³. Man erkennt, dass das Raman-Spektrum der unbeschichteten SiO_{1,1}-Probe über keine markanten Maxima verfügt und im Verlauf mit dem Raman-Spektrum des unbeschichteten Glassubstrates nahezu übereinstimmt. Insbesondere ist die TO-Phononenmode von a-Si oder c-Si nicht zu erkennen. Nach der Temperung bei 800 °C und 900 °C tritt die TO-Phononenmode von a-Si bei 480 cm⁻¹ auf. Im direkten Vergleich ist die TO-Phononenmode der bei 900 °C getemperten Probe etwas stärker ausgeprägt. Nach der Temperung bei 1050 °C tritt zusätzlich die TO-Phononenmode von c-Si bei 518 cm⁻¹ in Erscheinung.

Eine Erklärung für die Änderungen in den Raman-Spektren ergibt sich, wenn die XPS-Ergebnisse aus Kapitel 5.2 (siehe Abb. 5.3) herangezogen werden. Im Ausgangszustand sind die Si-O-Bindungen statistisch verteilt. Aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes existiert nur ein geringer Anteil von Si-Si₄-Bindungen, die im Probenvolumen zufällig verteilt sind. Diese liefern daher keinen wesentlichen Beitrag zum Raman-Spektrum. Nach der Temperung bei 800 °C ist die Entmischung bereits in einem Stadium, bei dem sich mehrere Si-Cluster gebildet haben. Hier befindet sich eine hohe Dichte an Si-Si₄ Bindungen, die gemäß dem Raman-Spektrum eine amorphe Struktur besitzen. Mit fortschreitender Entmischung bei 900 °C entstehen weitere amorph strukturierte Si-Si₄-Bindungen, die zum Raman-Signal beitragen. Erst durch die Temperung bei 1050 °C kommt es zur Kristallisation der amorphen Si-Cluster.

³Corning-Glas wurde als Substrat für die SiO_{1,1}-Schicht im Ausgangszustand und nach der Temperung bei 800 °C gewählt. Für die bei 900 °C und 1050 °C getemperten Proben wurde Suprasil-Quarzglas verwendet.

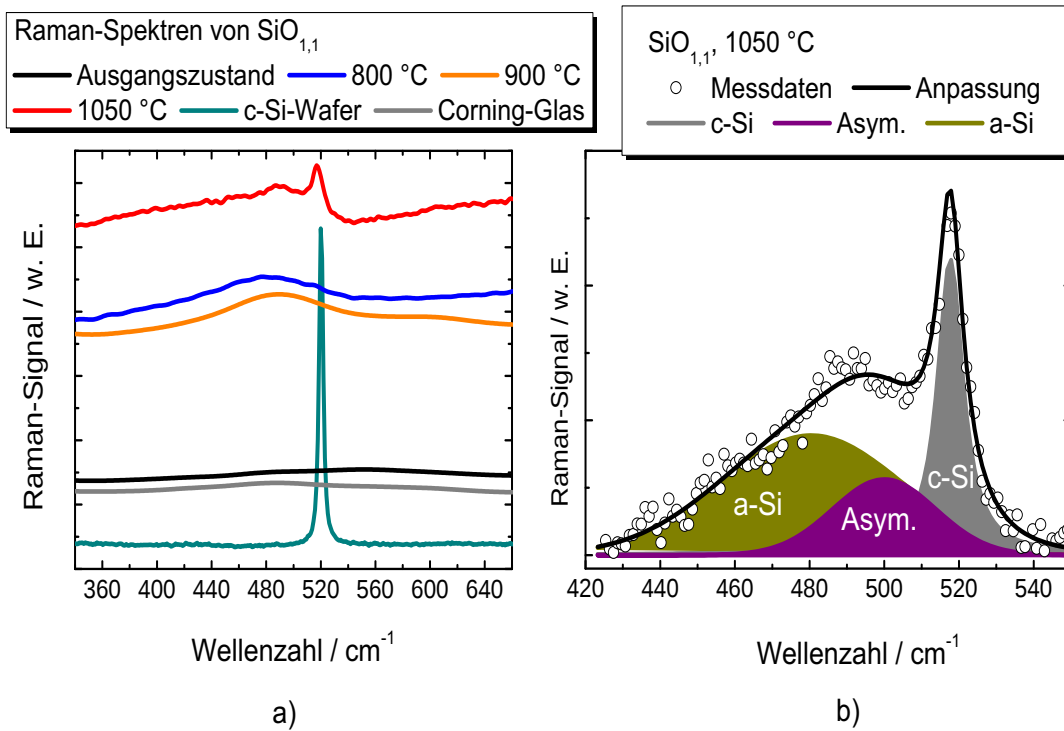


Abbildung 5.5: Ergebnisse der Raman-Messungen an den getemperten $\text{SiO}_{1,1}$ -Schichten. Abbildung a zeigt die Raman-Spektren der $\text{SiO}_{1,1}$ -Schichten nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen, sowie als Referenz das Raman-Spektren eines unbeschichteten Corning-Glassubstrates und eines c-Si-Wafers. In Abb. b ist die analytische Anpassung des Raman-Spektrums der bei 1050 °C getemperten $\text{SiO}_{1,1}$ -Schicht dargestellt. Die Abbildung beinhaltet neben den Messdaten und deren Anpassung auch die Anpassungsfunktionen der a-Si und c-Si-TO-Phononenmode sowie den Beitrag der asymmetrischen Verbreiterung des c-Si-TO-Phononenmode.

In Abb. 5.5 b ist die analytische Anpassung des Raman-Spektrums der bei 1050 °C getemperten $\text{SiO}_{1,1}$ Schicht dargestellt. Die Anpassung erfolgte nach dem in Kapitel 3.2.1.2 beschriebenen Verfahren. Man erkennt dass neben dem Beitrag der TO-Phononenmode des a-Si und des c-Si auch ein Beitrag der asymmetrischen Verbreiterung der c-Si-TO-Phononenmode bei 500 cm^{-1} vorzufinden ist. Dieser findet seinen Ursprung in der Existenz von amorphen Außengrenzen der kristallinen Nanostrukturen [130].

Im Gegensatz zur TO-Phononenmode der c-Si-Wafer ist diese Mode bei der getemperten SiO_x -Schicht um etwa 2 cm^{-1} rotverschoben und um 5,3 cm^{-1} verbreitert. Die Rotverschiebung und Verbreiterung kann durch Zugspannungen im System erklärt werden [212, 213]. Diese sind aufgrund der Gitterfehlanpassung zwischen der Grenzfläche der Si-Nanostrukturen und der umgebenden SiO_2 Matrix zu erwarten.

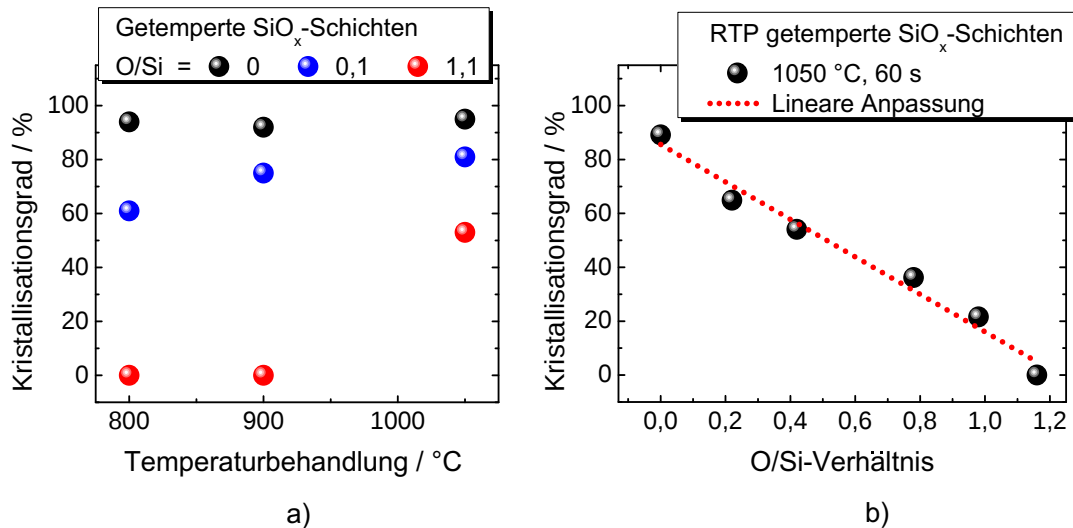


Abbildung 5.6: Kristallisationsgrad von PECVD deponierten SiO_x-Schichten nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen. Abb. a zeigt den Kristallisationsgrad einer sauerstofffreien Si-Schicht, einer SiO_{0,1}- und einer SiO_{1,1}-Schicht als Funktion von unterschiedlichen Temperaturbehandlungen. Abb. b zeigt den Kristallisationsgrad verschiedener SiO_x-Schichten, die beim RTP-Prozess bei 1050 °C für 60 s geheizt wurden, als Funktion des O/Si-Anteils. Die lineare Anpassung der Daten ist als rote, gepunktete Linie dargestellt.

Nach Gl. 3.4 ergibt sich der Kristallisationsgrad der bei 1050 °C getemperten SiO_{1,1}-Schicht zu 53 %. Das bedeutet, dass nicht alle amorphen Si-Cluster bei dem Temperprozess kristallisiert wurden. Die Temperung für 20 Stunden bei 1050 °C erbrachte keine wesentliche Erhöhung des Kristallisationsgrad, so dass für eine fortschreitende Kristallisation höhere Temperaturen notwendig sind. Diese würden jedoch die Betriebsparameter der verwendeten Quarzrohröfen überschreiten. Die Matrix um die kristallinen Si-Nanodots besteht daher nicht ausschließlich aus SiO₂, sondern auch aus nicht-kristallisierten a-Si-Nanodots.

Der Kristallisationsgrad der SiO_x-Schichten hängt im Wesentlichen von dem Sauerstoffgehalt der Schichten ab, sowie den angewendeten Heizparametern. So lässt sich unter bestimmten Bedingungen die Kristallisation einer SiO_x-Schicht bereits während der Entmischung bewirken. Abbildung 5.6 zeigt den Kristallisationsgrad von ausgewählten SiO_x-Schichten nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen. Bis auf die SiO_{1,1}-Probe wurden alle Proben mittels PECVD abgeschieden.

Abbildung 5.6 a zeigt den Kristallisationsgrad von SiO_x-Schichten verschiedener Stöchiometrie als Funktion von unterschiedlichen Temperaturbehandlungen. Wie man der Abbildung entnehmen kann, beträgt der Kristallisationsgrad einer sauerstofffreien Schicht unabhängig von der Temperaturbehandlung etwa 95 %. Bereits bei einer geringen Sauerstoffkonzentration zeigt sich ein deutlich verringerter Kristallisationsgrad im

Vergleich zu der sauerstofffreien Schicht. So beträgt nach der Temperung bei 800 °C der Kristallisationsgrad nur 60 %. Durch höhere Temperaturen lässt sich der Kristallisationsgrad auf bis zu 80 % steigern. Mit steigender Sauerstoffkonzentration fällt der Kristallisationsgrad weiter ab, so dass sich nur mit höheren Heiztemperaturen überhaupt kristalline Phasen ausbilden.

Abbildung 5.6 b verdeutlicht den Zusammenhang zwischen dem Kristallisationsgrad und dem Sauerstoffanteil einer SiO_x-Schicht. Die Proben wurden im RTP-Ofen bei 1050 °C für 60 s geheizt. Die Abbildung zeigt, dass der Kristallisationsgrad mit steigendem Sauerstoffgehalt der Schichten abfällt. In erster Näherung kann dieser Zusammenhang mit einer linearen Funktion beschrieben werden. Durch eine lineare Anpassung erhält man für den Kristallisationsgrad χ_c :

$$X_c = -69,5 \cdot x + 85,6 \quad (5.3)$$

mit x als den O/Si-Anteil. Diese Gleichung kann ausschließlich für die RTP getemperte Proben angewendet werden. Verglichen mit den Daten aus Abb. 5.6 ist die RTP-Temperung äquivalent zu einer einstündigen Temperung zwischen 800 °C und 900 °C im Quarzrohrföfen. Die XPS-Messungen zeigten hier einen Suboxidanteil von etwa 14 %, so dass die Entmischung nach dem RTP-Schritt weit fortgeschritten ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich bei geringem Sauerstoffgehalt kristalline Si-Phasen auch während der Entmischung bilden können. Die Struktur der entstehenden Kristallite ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

5.3 Eigenschaften von SiO_x-Schichten

In diesem Unterkapitel werden die physikalischen Eigenschaften der SiO_x-Schichten untersucht, die für eine Verwendung als Hetero-Emitter von Bedeutung sind. Es wird gezeigt, dass die Entstehung kristalliner Nanostrukturen auch bei geringen Sauerstoffkonzentrationen realisierbar ist. Isolierte Nanodots erhält man ab einem O/Si-Anteil von 0,5. Mit höherem Sauerstoffgehalt verringert sich die Dichte der kristallinen Nanodots, was sich direkt auf den Stromtransport auswirkt. Die Stromdichte kann mit einer Dotierung der SiO_x-Schichten erhöht werden. Getemperte SiO_x-Schichten eignen sich nicht für die Passivierung von c-Si-Wafern. Dafür werden aber c-Si-Nanodots sehr gut von der umgebenden SiO₂-Matrix passiviert, was zu einer blauverschobenen Photolumineszenz führt.

5.3.1 Strukturelle Eigenschaften der Si-Nanodots

Um die Formation von kristallinen Si-Nanodots in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung zu untersuchen, wurden HRTEM-Querschnittsaufnahmen an den SiO_{1,1}-Schichten aus den vorangegangenen Kapiteln durchgeführt.

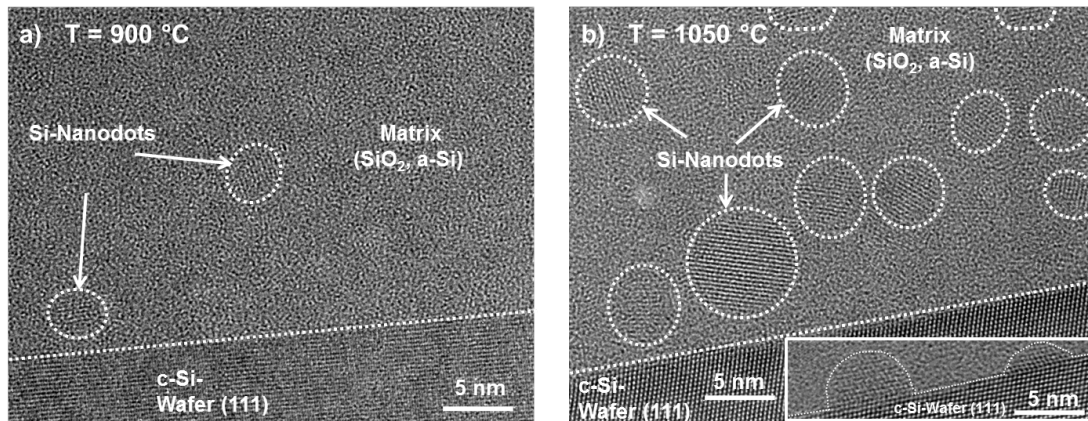


Abbildung 5.7: HRTEM-Querschnittsaufnahmen von einer bei 900 °C (Abb. a) und bei 1050 °C (Abb. b) getemperten SiO_{1,1}-Probe. Das Nebenbild in Abb. b zeigt einen anderen Ausschnitt der gleichen Probe. Die Heizdauer bei der jeweiligen Plateautemperatur betrug eine Stunde. Am unteren Ende beider Abbildungen ist der c-Si-Wafer zu erkennen auf dessen Oberfläche sich die getemperte SiO_{1,1}-Schicht befindet. Weiße Hilfslinien markieren die Si-Nanodots innerhalb der getemperten SiO_{1,1}-Schicht sowie die Grenze zwischen dem c-Si-Wafer und dem Beginn der Schicht.

Abbildung 5.7 zeigt die Querschnittsaufnahmen an einer bei 900 °C (Abb. 5.7 a) und bei 1050 °C (Abb. 5.7 b) getemperten SiO_{1,1}-Probe. Die Heizdauer bei der jeweiligen Maximaltemperatur betrug eine Stunde. Am unteren Ende der Abbildungen ist der c-Si-Wafer zu erkennen, auf dessen Oberfläche sich die getemperte SiO_{1,1}-Schicht befindet⁴. Weiße Hilfslinien markieren die Si-Nanodots innerhalb der getemperten SiO_{1,1}-Schicht sowie die Grenze zwischen dem c-Si-Wafer und dem Beginn der Schicht.

Wie man in Abb. 5.7 a erkennen kann, haben sich nach der Temperung bei 900 °C vereinzelt Nanodots in der SiO_{1,1}-Schicht gebildet, die deutlich voneinander separiert sind. Die Nanodots besitzen eine runde Form mit einem Durchmesser von 3 - 5 nm und verfügen über eine monokristalline Struktur. Die Kristallorientierungen der Nanodots sind voneinander und vom Substrat verschieden. Die Nanodots befinden sich in einer amorphen Matrix, die gemäß den Ergebnissen der XPS-Messungen aus Kapitel 5.3 zum größten Teil aus SiO₂ besteht. Aufgrund der Raman-Ergebnisse (siehe Abb. 5.5) befinden sich innerhalb der Matrix auch a-Si Cluster, die nicht kristallin sind. Wegen ihres amorphen Charakters sind diese vom SiO₂ nicht deutlich zu unterscheiden⁵.

⁴Da die Schicht eine Dicke von etwa 100 nm aufweist ist das TEM-Haftmittel nicht in der Abbildung enthalten.

⁵Um amorphes Silizium von SiO₂ deutlich unterscheiden zu können, ist ein ausreichend großes und homogenes a-Si-Volumen erforderlich (siehe dazu Abb. 4.2). Da die Schnittebene durch amorphe Nanodots zufällig erfolgt, könnten diese über ein zu geringes Streuvolumen verfügen. Es existieren zwar einige dunklere Gebiete in Abb. 5.7. Allerdings wäre es reine Spekulation diese als a-Si-Cluster zu identifizieren.

Die HRTEM-Querschnittsaufnahme aus Abb. 5.7 a war die einzige von mehreren Aufnahmen an verschiedenen Positionen der Probe, bei der sich kristalline Strukturen in der Schicht finden ließen. Daher ist innerhalb der gesamten Probe von einer weitaus geringeren Dichte an kristallinen Nanodots auszugehen, als es in Abb. 5.7 a impliziert wird. In der entsprechenden Raman-Messungen in Abb. 5.5 a konnte daher kein Signal von c-Si spektroskopiert werden, da mit der geringen Nanodotdichte auch ein geringes Streuvolumen einhergeht.

Die bei 1050°C getemperte $\text{SiO}_{1,1}$ -Schicht in Abb. 5.7 b zeigt dagegen eine deutlich höhere Dichte an kristallinen Si-Nanodots und bestätigt damit die Beobachtungen der Raman-Messungen. Trotz der höheren Dichte sind die c-Si-Nanodots nach wie vor räumlich voneinander getrennt. Der Durchmesser der runden und ausschließlich monokristallinen Nanodots mit verschiedenen Kristallorientierungen beträgt 4 - 8 nm und ist damit größer als bei den Nanodots aus Abb. 5.7 a. Daraus lässt sich schließen, dass nach der Temperung bei 900°C nur partiell kristallisierte a-Si-Nanodots vorliegen, deren Kristallisation durch die Temperung bei 1050°C weiter fortgesetzt wird.

Das Nebenbild in Abb. 5.7 b zeigt einen anderen Ausschnitt der gleichen Probe bei dem sich c-Si-Nanodots direkt auf der Oberfläche des c-Si-Wafers gebildet haben. Diese Nanodots weisen bis auf Versetzungs- und Stapelfehler die gleiche Kristallorientierung wie die des c-Si-Wafers auf. Die Kristallisation von a-Si-Nanodots, die sich bei der Entmischung auf der c-Si-Waeroberfläche bilden, wird daher durch die Orientierung des c-Si-Wafers wesentlich beeinflusst.

Um den Einfluss des Sauerstoffgehaltes der SiO_x -Schichten auf die Formation der-Si-Nanodots zu untersuchen, wurden mikroskopische Untersuchungen an PECVD-deponierte, getemperte SiO_x -Schichten mit unterschiedlichen O/Si-Verhältnissen durchgeführt. Abbildung 5.8 zeigt die HRTEM-Querschnittsaufnahmen der getemperten SiO_x -Schichten mit $\text{O/Si} = 0,1$ (Abb. 5.8 a), $\text{O/Si} = 0,5$ (Abb. 5.8 b), $\text{O/Si} = 0,9$ (Abb. 5.8 c) und $\text{O/Si} = 1,3$ (Abb. 5.8 d). Die Probe mit $\text{O/Si} = 0,1$ wurde bei 900°C getempert, alle anderen Proben bei 1050°C . Die Heizdauer bei der jeweiligen Maximaltemperatur betrug eine Stunde. Am unteren Ende der Abbildungen ist der c-Si-Wafer zu erkennen, auf dessen Oberfläche sich die getemperten Schichten befinden. Weiße Hilfslinien markieren die Si-Nanodots innerhalb der getemperten SiO_x -Schicht sowie die Grenze zwischen dem c-Si-Wafer und dem Beginn der Schicht.

Wie man in Abb. 5.8 a erkennen kann, haben sich durch die Temperung bei 900°C zahlreiche c-Si-Nanostrukturen mit einem Durchmesser von 5 - 15 nm gebildet. Einige der Nanodots überlappen sich teilweise, was darauf hinweist, dass die Strukturen miteinander verbunden sind.

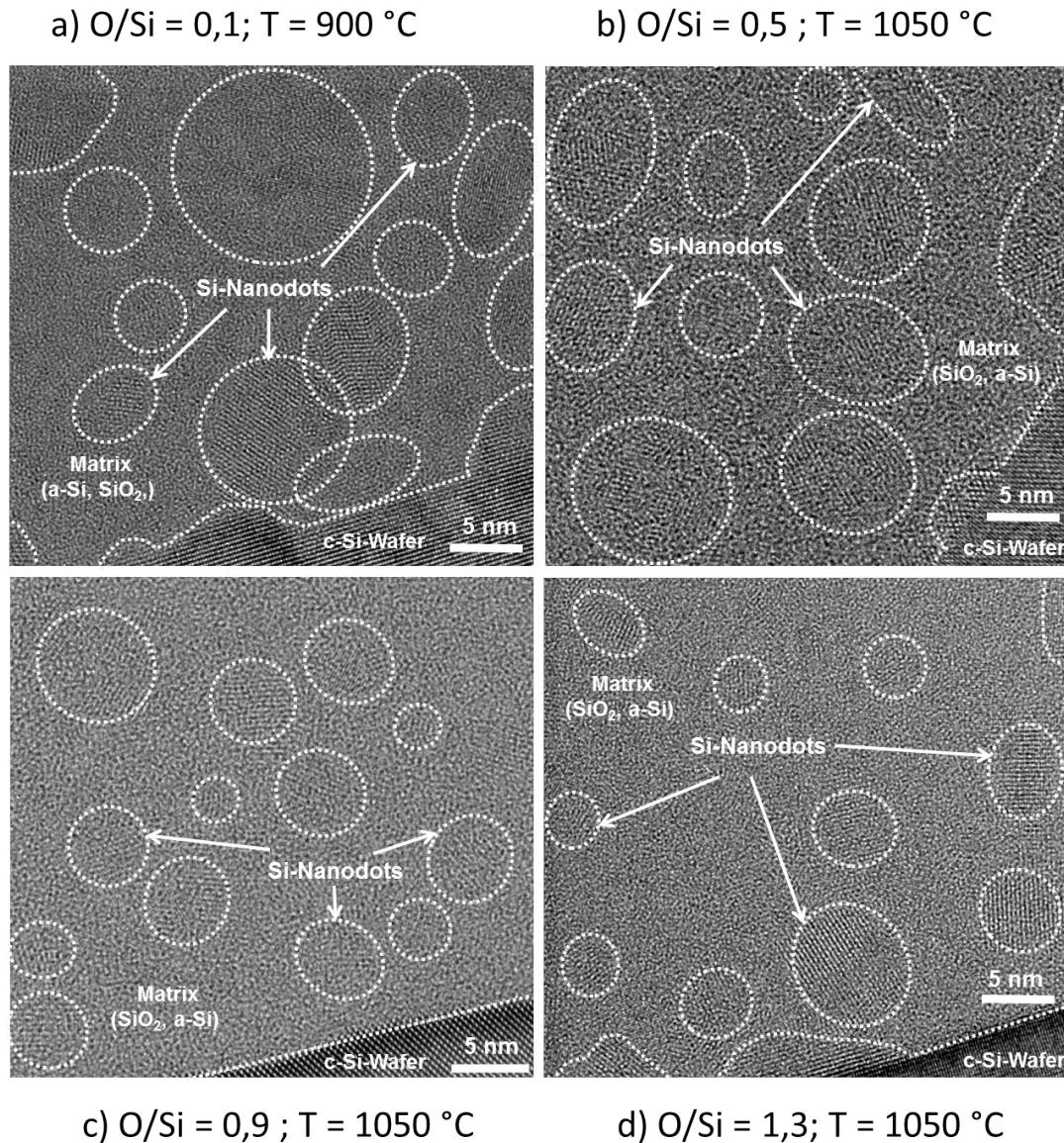


Abbildung 5.8: HRTEM-Querschnittsaufnahmen von getemperten SiO_x-Schichten mit einem O/Si-Verhältnis von 0,1 (Abb. a), 0,5 (Abb. b), 0,9 (Abb. c) und 1,3 (Abb. d). Die Probe mit O/Si = 0,1 wurde bei 900 °C getempert, alle anderen Proben bei 1050 °C. Die Heizdauer bei der jeweiligen Maximaltemperatur betrug eine Stunde. Am unteren Ende der Abbildungen ist der c-Si-Wafer zu erkennen auf, dessen Oberfläche sich die getemperten Schichten befinden. Weiße Hilfslinien markieren die Si-Nanodots innerhalb der getemperten SiO_x-Schicht sowie die Grenze zwischen dem c-Si-Wafer und dem Beginn der Schicht.

Aufgrund der teilweise voneinander verschiedenen Kristallorientierung ist es aber auch möglich, dass es sich um Nanodots aus verschiedenen Tiefenebenen handelt.

Ein Teil der Si-Nanodots haben sich, wie in Abb. 5.7 bereits zu sehen war, direkt auf dem c-Si-Wafer geformt. Diese besitzen die gleiche Kristallorientierung

wie das Substrat. Des Weiteren existieren aber auch deutlich voneinander isolierte Nanostrukturen, die durch eine amorphe Matrix voneinander getrennt sind. Aufgrund des geringen Sauerstoffgehaltes der $\text{SiO}_{0,1}$ -Schicht und einem Kristallisationsgrad von 75 % (siehe Abb. 5.6 a) ist zu vermuten, dass die Matrix hauptsächlich aus amorphen Si besteht. Die Kristallorientierung dieser isolierten Nanodots ist unabhängig von anderen Nanostrukturen und dem Substrat.

Im Vergleich zu den hier gemachten Beobachtungen zeigen HRTEM-Querschnittsaufnahmen von sauerstofffreien Si-Schichten bei ähnlicher oder verringerter Temperaturbehandlung eine durchweg polykristalline Struktur [35, 237, 238]. Dies verdeutlicht den Einfluss einer geringen Sauerstoffkonzentration auf den Kristallisationsprozess von SiO_x , was bereits bei den Raman-Messungen in Kapitel 5.3.1 festgestellt wurde. Die Ausbildung vereinzelter Nanodots bei der Temperung einer SiO_x -Schicht mit einem O/Si-Verhältnis im Bereich von 0,1 - 0,2 wird auch von *P. Brüesch et. al.* beobachtet [35].

In den Abb. 5.8 b - d erkennt man, dass mit zunehmendem O/Si-Verhältnis die Dichte sowie der mittlere Durchmesser der kristallinen Nanodots abnimmt. So besitzen die Nanostrukturen in Abb. 5.8 b einen mittleren Durchmesser von etwa 8 nm, in Abb. 5.8 c 6 nm und in Abb. 5.8 d nur noch 5 nm. Zusammenhängende Nanostrukturen sind bereits bei einem O/Si-Wert von 0,5, trotz der höheren Prozessierungstemperatur im Vergleich zur $\text{SiO}_{0,1}$ -Schicht nicht mehr vorzufinden. Es liegt somit ein System an isolierten, teilweise kristallinen Nanodots vor mit verschiedenen Kristallorientierungen, dessen Abstände zueinander mit größerem O/Si-Verhältnis zunehmen. Die Nanodots besitzen eine monokristalline Struktur, weisen jedoch auch teilweise Versetzungen und Stapelfehler auf. Der Hauptbestandteil der umgebende Matrix besteht aufgrund des steigenden Sauerstoffgehalts der SiO_x -Schichten zunehmend mehr aus SiO_2 .

Weiterhin erkennt man, dass es bei höheren Sauerstoffkonzentrationen zur Kristallisation amorpher Si-Cluster direkt auf der Substratoberfläche kommt. Die entstehenden Strukturen nehmen die Kristallorientierung des Substrats an. Bei einer $\text{SiO}_{1,5}$ -Schicht konnten selbst für eine Temperung bei 1050 °C in den HRTEM-Querschnittsaufnahmen keine kristallinen Strukturen beobachtet werden. Eine Kristallisation solcher Schichten ist erst bei Temperaturen über 1100 °C zu erwarten [28].

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Entstehung von kristallinen Nanostrukturen auch bei geringen Sauerstoffkonzentrationen realisierbar ist, diese aber vermutlich miteinander verbunden sind. Isolierte Nanodots erhält man bei einem O/Si-Anteil von mindestens 0,5. Zudem kommt es auch für O/Si = 1,5 zur Entstehung von Si-Nanodots direkt auf dem c-Si-Wafer. Durch die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration der SiO_x -Schichten kann der Nanodotdurchmesser verringert werden, was aber auch zu einer verringerten Dichte an kristallinen Nanodots führt.

5.3.2 Passivierungsqualität

Zentraler Aspekt dieses Unterkapitels ist die Untersuchung der Passivierungsqualität der SiO_x-Schichten für die c-Si-Waferoberfläche sowie der Passivierungsqualität der oxidischen Matrix für die Si-Nanodots. Es wird gezeigt, dass eine Substratpassivierung durch SiO_x eng mit dem Wasserstoffgehalt der Schichten verknüpft ist. Eine gute Passivierung wird dadurch nur im amorphen Ausgangszustand und auch nur für geringe O/Si-Verhältnisse gewährleistet. Die Passivierung der Nanodots benötigt hingegen ein hohes O/Si-Verhältnis, bei dem die Nanodots durch eine SiO₂-Hülle umgeben sind. Unter bestimmten Voraussetzungen lässt sich zudem eine blauverschobene Photolumineszenz der Si-Nanodots nachweisen, die durch Quanteneffekte erklärt werden kann.

5.3.2.1 Passivierung des Substrats

Zur Untersuchung der Passivierungsqualität der SiO_x-Schichten für eine c-Si-Waferoberfläche wurden beidseitig polierte (p)c-Si-Floatzone-Wafer mit einer Dicke von 380 μm und einem spezifischen Widerstand von 2,5 Ωcm verwendet. Die c-Si-Wafer wurden symmetrisch mit intrinsischen, hydrogenisierten PECVD-SiO_x-Schichten der Dicke 100 nm beschichtet. Abbildung 5.9 zeigt die aus den Photoleitfähigkeitsmessungen ermittelte Ladungsträgerlebensdauer der Minoritäten (Elektronen) im (p)c-Si-Wafer als Funktion der O/Si-Verhältnisse der (i)SiO_x-Schichten. Die Messungen wurden direkt nach der Abscheidung und nach einer Temperung der Proben bei 900 °C durchgeführt. Die Überschussladungsträgerkonzentration betrug 10¹⁵ cm⁻³.

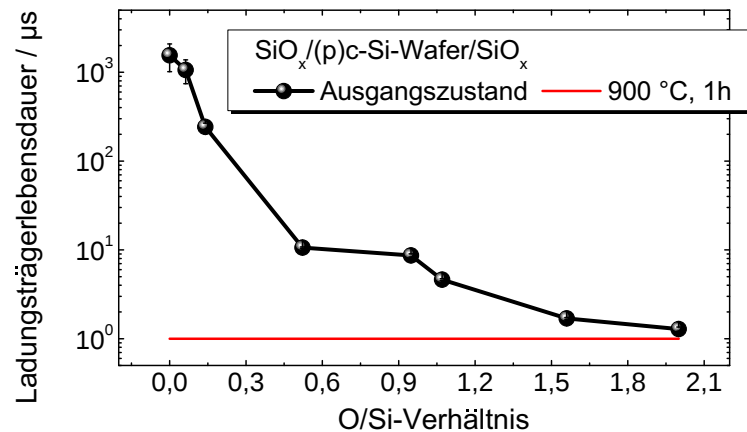


Abbildung 5.9: Minoritäts-Ladungsträgerlebensdauer photogenerierter Ladungsträger von beidseitig mit PECVD-SiO_x-Schichten beschichteten (p)c-Si-Wafer bei verschiedenen O/Si-Verhältnissen. Die Messungen wurden direkt nach der Abscheidung und nach einer Temperung der Proben bei 900 °C durchgeführt. Die Überschussladungsträgerkonzentration betrug 10¹⁵ cm⁻³. Als Substrat diente ein beidseitig polierter, p-dotierter c-Si Floatzone-Wafer mit einer Dicke von 300 μm und einem spezifischen Widerstand von 2,5 Ωcm.

Wie man in Abb. 5.9 erkennen kann, beträgt die Ladungsträgerlebensdauer im (p)c-Si-Wafer für eine beidseitige (i)SiO_x-Passivierungen mit O/Si ≤ 0,1 direkt nach der Deposition etwa eine Millisekunde. Dies entspricht innerhalb der gleichen Größenordnung der Volumens-Ladungsträgerlebensdauer der verwendeten c-Si-Wafer. Durch siliziumreiche SiO_x-Schichten wird somit eine hervorragende Passivierung ermöglicht. Eine ebenfalls gute Passivierungsqualität bei n-dotierten c-Si-Wafer mit ähnlichen Substratparametern wurde von *T. Mueller et. al.* [239] für SiO_x-Schichten mit gleichermaßen geringen atomaren Sauerstoffkonzentration (< 10 at.%) gefunden.

Mit steigendem O/Si-Verhältnis fällt die Ladungsträgerlebensdauer rasch ab und beträgt bereits bei O/Si = 0,5 nur noch 10 μs. Die weitere Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer erfolgt langsamer und erreicht bei O/Si = 1,6 etwa 1 μs, was der Ladungsträgerlebensdauer eines unpassivierten c-Si-Wafers entspricht [240]. Nach der Temperung der Proben bei 900 °C, die erforderlich ist um die Entmischung der SiO_x-Schichten zu induzieren, beträgt die Ladungsträgerlebensdauer unabhängig von dem initialen O/Si-Verhältnis ebenfalls nur 1 - 2 μs.

Eine Teilerklärung dieser Ergebnisse ergibt sich bei der qualitativen Untersuchung der Wasserstoffgehalte der SiO_x-Schichten vor und nach der Temperung. Abbildung 5.10 zeigt die FTIR-Spektren der (i)SiO_x-Schichten im Spektralbereich von 1850 - 2500 cm⁻¹ (Abb. 5.10 a) sowie die integrierte Absorbanz als Funktion des O/Si-Verhältnisses (Abb. 5.10 b).

Die sauerstofffreie, hydrogenisierte a-Si:H-Schicht zeigt in Abb. 5.10 a bei 2000 cm⁻¹ eine deutliche Absorptionsbande, die der Si-H-Streckschwingungsmode mit jeweils drei rückgebundenen Si-Atomen zugeordnet werden kann [137]. Diese Absorptionsbande verschiebt sich mit steigendem O/Si-Verhältnis um bis zu 270 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen. Zudem erkennt man, dass das Spektrum aus der Faltung mehrerer Absorptionsbanden besteht. Die Intensität der Absorptionsbande nimmt für oxidreichere Schichten ab und verschwindet bei O/Si > 1,8 aus dem FTIR-Spektrum. Bei den getemperten Proben wurde unabhängig vom initialen O/Si-Verhältnis keine Si-H-Streckschwingungsmode spektroskopiert.

Der Grund für die Verschiebung der Schwingungsmode und dem Erscheinen weiterer Absorptionsbanden im Ausgangszustand liegt in der sich verändernden chemischen Struktur der SiO_x-Schichten. Mit steigendem O/Si-Verhältnis steigt nach dem *Random Bond Modell* die Wahrscheinlichkeit, dass die rückgebundenen Atome durch Sauerstoffatome ersetzt werden. Diese verfügen über eine höhere Elektronegativität als die Si-Atome, so dass sich die Si-H-Bindungslänge verkürzt und dadurch die Schwingungsfrequenz zunimmt [137]. Für das angeregte O_j-Si_{3-j}-H Molekül lassen sich demnach für j = 0 - 3 die jeweiligen Streckschwingungsmoden bei einer Wellenzahl von 2000 cm⁻¹, 2100 cm⁻¹, 2195 cm⁻¹ und 2265 cm⁻¹ finden [241].

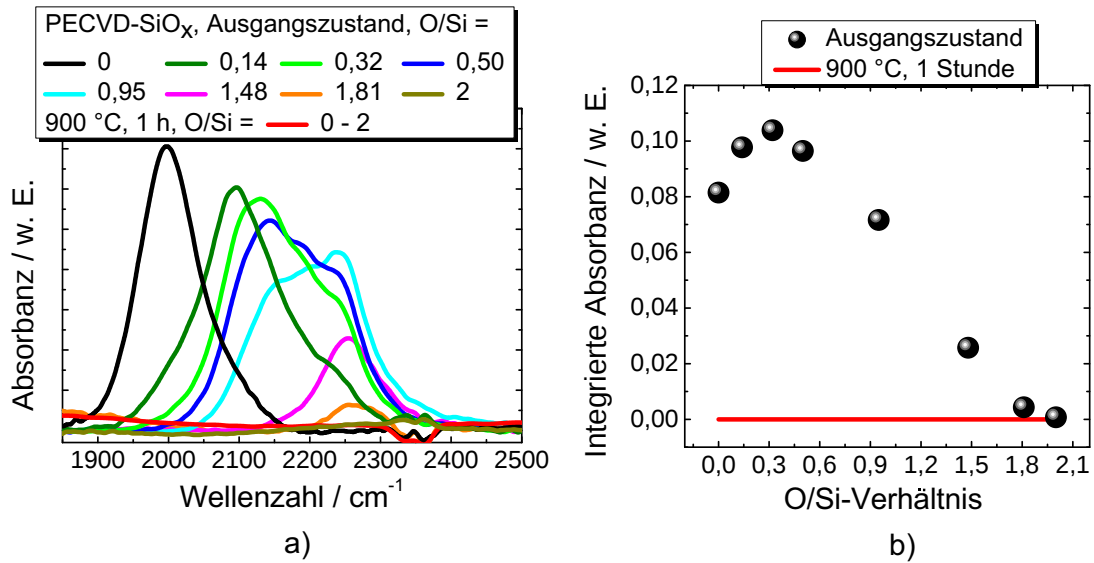


Abbildung 5.10: Darstellung der FTIR-Spektren von PECVD deponierten SiO_x-Schichten in naher Umgebung der Si-H-Streckschwingungsmode bei 2000 cm⁻¹ (Abb. a) und der integrierten Absorbanz als Funktion des O/Si-Verhältnisses (Abb. b). Die Messungen wurden direkt nach der Abscheidung und nach einer Temperung der Proben bei 900 °C durchgeführt.

Das Integral der Absorptionsbanden ist nach Gl. 3.7 direkt proportional zur Wasserstoffkonzentration der Proben und ist in Abb. 5.10 b dargestellt. Man erkennt, dass für die SiO_x-Schichten im Ausgangszustand bis zu O/Si = 0,3 die integrierte Absorbanz und damit der Wasserstoffgehalt ansteigt. Anschließend fällt die Absorbanz linear mit dem O/Si-Verhältnis ab. Da die getemperten Schichten unabhängig vom Sauerstoffgehalt keine Absorption durch Si-H-Streckschwingungen gezeigt haben, beträgt für diese Schichten die integrierte Absorption gleich Null.

Mithilfe der FTIR-Messungen lassen sich die Ergebnisse der Photoleitfähigkeitsmessungen aus Abb. 5.9 für den Bereich siliziumreicher (O/Si ≤ 0,1) und sauerstoffreicher (O/Si > 0,5) SiO_x-Passivierschichten teilweise erklären. Eine hohe Relevanz für die Passivierung kommt dabei dem Wasserstoff zu, der bei der PECVD-Abscheidung in den SiO_x-Schichten eingebaut wird⁶. Durch diesen werden offene Si-Bindungen abgesättigt und damit die Dichte der rekombinationsaktiven Defekte an der c-Si-Wafer/SiO_x-Grenzfläche reduziert. Dies führt zu einer hohen Ladungsträgerlebensdauer im c-Si-Wafer [242–245].

Für ein O/Si-Verhältnis bis zu 0,1 ist der Wasserstoffgehalt der SiO_x-Schicht vergleichbar mit dem einer hydrogenisierten a-Si:H Schicht [239]. Daher wird eine ähnlich gute Passivierung der Waferoberfläche ermöglicht. Für die Präparation von sauerstoffreichen Schichten wird der N₂O-Gasfluss erhöht und parallel dazu der SiH₄ Gasfluss verringert.

⁶Durch die Dissoziation von Silan wird Wasserstoff freigesetzt, der in den a-SiO_x-Schichten eingebaut.

Dadurch wird weniger Wasserstoff in den Schichten eingebaut und gleichzeitig werden mehr Si-O Bindungen gebildet. Damit ist eine effektive Grenzflächenpassivierung durch Wasserstoff nicht mehr gegeben. In gleicher Weise lässt sich so auch die geringe Ladungsträgerlebensdauer der getemperten Proben erklären: Bereits bei einer Temperung von 400-500 °C kommt es zum Aufbrechen bestehender Si-H Bindungen und zur Effusion von Wasserstoff [228]. Daher wird für SiO_x -Schichten, die bei 900 °C getemperten wurden kein Wasserstoff mehr spektroskopiert. Die Ladungsträgerlebensdauer ist daher identisch zu den wasserstofffreien SiO_x -Schichten im Ausgangszustand.

Diese Überlegungen können nicht den raschen Abfall der Ladungsträgerlebensdauer für SiO_x -Passivierschichten im Ausgangszustand im Bereich von $0,1 < \text{O/Si} < 0,5$ erklären, da gemäß den FTIR-Messungen der Wasserstoffgehalt in diesem Regime sogar ansteigt. In der Dissertation von F. Einsele wird anhand von Wasserstoff-Effusionsexperimenten angedeutet, dass sich für diese O/Si-Verhältnisse wasserstoffreiche (H_2) und miteinander verbundene Leerstellen im Material bilden. Diese tragen nicht zur Passivierung der c-Si-Grenzfläche bei [224]. Da die beobachtete Absorption im FTIR Spektrum bei 2100 cm^{-1} auch von Si- H_2 Bindungen herrühren kann [246], wäre dies eine plausible Erklärung. Die Grenzflächenpassivierung durch nicht-entmischte $\text{SiO}_x\text{:H}$ -Schichten ist jedoch für die vorliegende Arbeit nicht von primärer Bedeutung, so dass keine weiteren Untersuchungen in dieser Richtung durchgeführt wurden.

Eine Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer von getemperten, mit SiO_x beschichtete c-Si-Wafer durch eine nachträgliche Wasserstoffpassivierung in Form einer Formiergastemperung konnte nicht erreicht werden. Es ist denkbar, dass die gitterversetzte Formation von c-Si-Nanostrukturen auf der c-Si-Waferoberfläche (siehe Abb. 5.8) eine zu hohe Dichte von Defektzuständen an der Grenzfläche generiert. Die Existenz dieser Nanodots auf dem c-Si-Wafer verhindert auch die eine ganzflächige Passivierung des Wafers durch die SiO_2 -Matrix. Diese Defekte könnten dann durch die Formiergastemperung nicht vollständig passiviert werden, da ohne einen Katalysator nicht genügend atomarer Wasserstoff bereitgestellt wird⁷.

Unterstützt wird diese Annahme dadurch, dass bei der Wasserstoffpassivierung der SiO_x -Dünnschicht-Zellstrukturen in Kapitel 5.4.4 mit atomarem Wasserstoff ein positiver Effekt auf die Leerlaufspannung und damit der Ladungsträgerlebensdauer beobachtet wird. Es konnten im Rahmen der Arbeit keine weiteren FTIR-Messungen mehr durchgeführt werden, um zu überprüfen inwiefern die SiO_x -Schichten nach der Wasserstoffpassivierung wieder mit Wasserstoff angereichert werden.

⁷Die volle Wirksamkeit einer Formiergastemperung wird durch sogenanntes *alnealen* erreicht, bei dem eine Probenoberfläche mit Aluminium beschichtet wird, die in Kombination mit einem dünnen Wasserfilm eine Aufspaltung von molekularem Wasserstoff in atomarem Wasserstoff bewirkt [247].

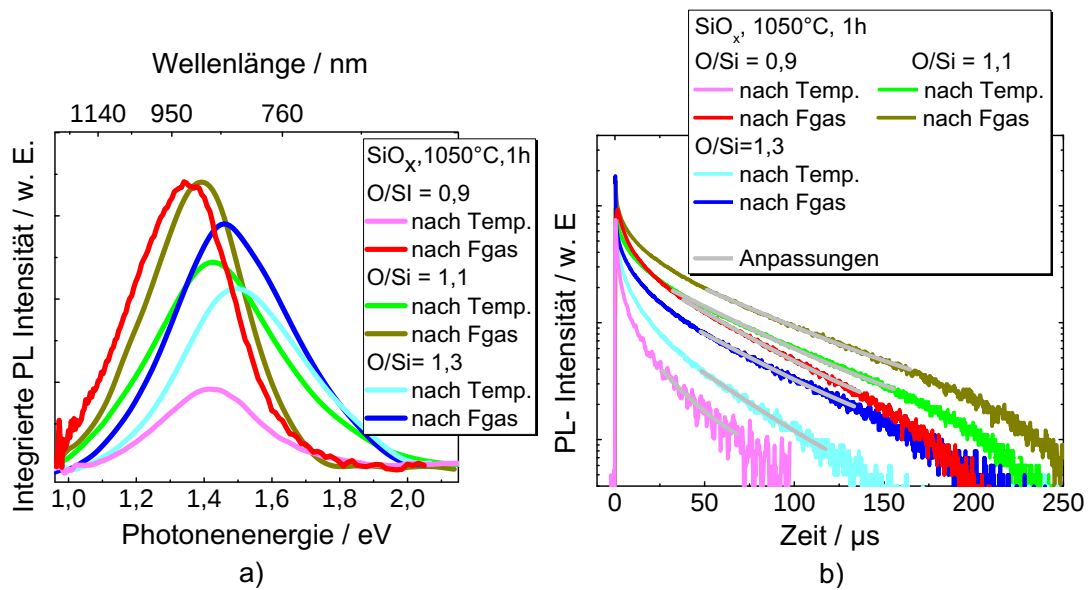


Abbildung 5.11: Ergebnisse der PL-Messungen an getemperte (1050 °C, 1 Stunde) sowie anschließend in Formiergas behandelte SiO_x-Schichten mit unterschiedlichen O/Si-Verhältnissen. Abbildung a zeigt die zeitintegrierte PL-Intensität im Energiebereich von 1 - 2,1 eV der untersuchten Nanodotsysteme direkt nach der Temperung und nach der Formiergasbehandlung. Abbildung b zeigt in halblogarithmischer Darstellung die PL-Transienten der jeweiligen PL-Maxima aus Abb. a. Die Anpassungen der Transienten sind als graue Linien gekennzeichnet. Als Substrat wurde Suprasil-Quarzglas verwendet.

5.3.2.2 Passivierung der Nanostrukturen

Zur Evaluierung der Passivierungsqualität der Si-Nanodots durch die umgebende Matrix wurden spektral- und zeitaufgelöste PL-Messungen an entmischten (i)SiO_x-Schichten mit unterschiedlichen O/Si-Verhältnissen durchgeführt. Die Proben wurden zuvor für eine Stunde bei 1050 °C getempert. Um festzustellen ob durch eine nachträgliche Wasserstoffpassivierung die Passivierung der Nanodots noch verbessert werden kann, wurden die PL-Messungen nach einer Formiergasbehandlung wiederholt.

Abbildung 5.11 zeigt die PL-Spektren der untersuchten Nanodotsysteme im Energiebereich von 1,0 - 2,1 eV direkt nach der Temperung und nach der Formiergasbehandlung (Abb. 5.11 a) sowie in halblogarithmischer Darstellung die PL-Transienten der jeweiligen PL-Maxima aus Abb. 5.11 a (Abb. 5.11 b). Als Substrat wurde Suprasil-Quarzglas verwendet. Die energetische Position der PL-Maxima sowie die aus der Anpassung der Transienten ermittelte Ladungsträgerlebensdauern τ_{PL} der lumineszierenden Proben sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Energetische Position der PL-Maxima PL_{Max} und aus der Abklingkonstante der Transienten bestimmte Ladungsträgerlebensdauer τ_{PL} von getemperten (1050 °C, 1 Stunde) sowie anschließend in Formiergas (Fgas) behandelte SiO_x-Proben mit unterschiedlichen O/Si-Verhältnissen.

		PL _{Max} [eV]		τ_{PL} [μs]	
		Temperung	Fgas	Temperung	Fgas
$\frac{O}{Si} =$	0,9	1,42	1,35	22,1 ± 1,2	46,7 ± 0,2
	1,1	1,43	1,39	54,7 ± 0,7	61,3 ± 0,5
	1,3	1,50	1,47	39,9 ± 0,9	52,6 ± 0,5

Wie man in Abb. 5.11 a erkennen kann, existiert für SiO_x-Proben mit $0,9 \leq O/Si \leq 1,3$ ein PL-Signal oberhalb der indirekten c-Si-Bandlücke. Außerhalb dieses O/Si-Regimes⁸ wurde keine Photolumineszenz im betrachteten Spektralbereich beobachtet. Bei einer Temperung aller Proben bei 900 °C wurde ebenfalls keine Photolumineszenz spektroskopiert. Aus dem Ausbleiben der Photolumineszenz lassen sich folgende Bedingungen für die Entstehung eines blauverschobenen PL-Signals von entmischten SiO_x-Schichten formulieren:

I. Kristallisation der Si-Nanostrukturen

Um ein blauverschobenes PL-Signal beobachten zu können müssen die Si-Nanostrukturen in einem kristallinen Zustand vorliegen. Das wird durch die Tatsache deutlich, dass für die amorphen Si-Nanodots einer bei 900 °C getemperten SiO_{1,1}-Schicht keine Lumineszenz zu beobachten ist. Wie in Kapitel 5.2 gezeigt wurde, ändert sich durch die Erhöhung der Heiztemperatur von 900 auf 1050 °C die chemische Struktur nur geringfügig, dafür kommt es aber zur Kristallisation der amorphen Si-Nanodots.

Es ist anzunehmen, dass durch die hohe Dichte an Defekten in a-Si [248] die photogenerierten Ladungsträger in den Nanodots zum größten Teil strahlungsfrei über SRH-Rekombination verlorengehen. Da die Kristallisationstemperatur der Si-Nanostrukturen mit steigendem O/Si-Verhältnis ansteigt, lumineszieren die bei 1050 °C getemperten SiO_x-Schichten mit $O/Si \geq 1,3$ nicht mehr. Grund dafür ist, dass diese Temperatur nicht ausreicht reicht, um eine Kristallisation der amorphen Si-Nanodots zu ermöglichen.

⁸Die Probe mit dem nächstniedrigsten und nächsthöchsten O/Si-Verhältnis war eine SiO_{0,52}-bzw. SiO_{1,56}-Schicht. Daher kann es sein, dass Proben mit einem O/Si-Verhältnis zwischen diesen Werten und denen aus Abb. 5.11 a über eine Photolumineszenz im betrachteten Spektralbereich verfügen.

II. Oxidreiche Matrix

Neben dem Vorhandensein kristalliner Si-Nanostrukturen muss die umgebende Matrix zu einem bestimmten Anteil aus SiO₂ bestehen. Das wird durch die Tatsache deutlich, dass für eine bei 1050 °C getemperte SiO_{0,5}-Schicht keine Lumineszenz zu beobachten ist, obwohl hier kristalline Bereiche vorhanden sind. Bei einem ausreichend hohen O/Si-Verhältnis ist davon auszugehen, dass die Matrix ebenfalls oxidreich ist und sich somit um die c-Si-Nanodots eine SiO₂-Hülle bildet, welche die Grenzfläche der Nanodots passiviert. Bei geringen O/Si-Verhältnissen verursacht die nicht-hydrogenisierte a-Si Matrix eine hohe Grenzflächenzustandsdichte. Dadurch gehen die in den Nanodots generierten Ladungsträger über SRH-Rekombination verloren.

Das Maximum des PL-Signals verschiebt sich mit höherem O/Si-Verhältnis zu höherer Photonenenergie. Dabei besitzt die SiO_{1,1}- und die SiO_{1,3}-Probe eine vergleichbare PL-Intensität, während die SiO_{0,9}-Probe eine deutlich geringere PL-Intensität als die beiden anderen Proben aufweist. Durch die Formiergastemperung erhöht sich die PL-Intensität aller Proben deutlich, insbesondere die der SiO_{0,9}-Probe. Diese weist nun eine vergleichbare PL-Intensität zu der SiO_{1,1} Probe auf. Zudem zeigt sich eine geringe Rotverschiebung der PL-Spektren, welche auch für gleiche Systeme in anderen Arbeiten beobachtet wird [249, 250].

In Abb. 5.11 b erkennt man, dass die PL-Transienten der getemperten Proben am jeweiligen Maximum des PL-Spektrums unterschiedlich schnell abfallen. Die Abklingkonstanten der PL-Transienten wurden mithilfe von Gl. 3.13 ermittelt und sind direkt mit der in Tabelle 5.3 aufgelisteten Ladungsträgerlebensdauer τ_{PL} verknüpft [161]. Die kürzeste Ladungsträgerlebensdauer besitzt die SiO_{0,9}-Probe, die längste Ladungsträgerlebensdauer die SiO_{1,1}-Probe. Nach der Formiergasbehandlung klingen alle Transienten deutlich langsamer ab, was mit einer Zunahme von τ_{PL} einhergeht. Die Zunahme ist dabei für die SiO_{0,9}-Probe am deutlichsten. Diese Probe und die SiO_{1,3}-Probe besitzen nach der Formiergasbehandlung ähnliche Ladungsträgerlebensdauern von knapp unter 50 μ s. Die höchste Ladungsträgerlebensdauer von über 60 μ s wurde dabei für die SiO_{1,1}-Schicht ermittelt. Da den photogenerierten Ladungsträgern innerhalb der Nanodots ein nur sehr begrenztes kristallines Volumen zur Verfügung steht, verdeutlichen die Ergebnisse die hervorragende passivierende Wirkung der Oxidmatrix für die Si-Nanodots.

Die Veränderungen der Photolumineszenzeigenschaften durch die Formiergasbehandlung können durch P_b-Zentren als die dominanten, rekombinationsaktiven Defekte erklärt werden. Diese befinden sich an der Grenzfläche zwischen den c-Si-Nanodots und der umgebenden SiO₂-Matrix und schränken die Photolumineszenz der Nanodots durch die Rekombination freier Ladungsträger ein [251]. Die Dichte der Defekte nimmt dabei aufgrund einer größeren Oberfläche mit der Größe der Nanodots zu [252],

können aber mit Wasserstoff passiviert werden. Die Rotverschiebung der Spektren nach der Formiergasbehandlung wird durch eine höhere Emissionswahrscheinlichkeit von größeren Nanostrukturen erklärt [252], welche nach dem QC-Model eine geringere Bandlückenenergie besitzen. Gemäß den HRTEM-Querschnittsaufnahmen aus Abb. 5.8 nimmt die Größe der Nanostrukturen mit geringer werdendem O/Si-Verhältnis zu. Aufgrund der dadurch höheren Dichte an P_b Zentren weist die SiO_{0,9}-Probe vor der Formiergasbehandlung die geringste Photolumineszenz und Ladungsträgerlebensdauer im Vergleich zu den anderen Proben auf. Aus diesem Grund ist die Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer und die Rotverschiebung des PL-Spektrums bei dieser Probe nach der Formiergasbehandlung am deutlichsten ausgeprägt.

Der Ursprung der Blauverschiebung wird in vielen Arbeiten kontrovers diskutiert [253–255]. Sie wird entweder im QC-Modell einer Erhöhung der Bandlückenenergie der c-Si-Nanodots zugeschrieben oder durch Oberflächeneffekte erklärt. Diese beiden Modelle werden im Folgenden für die hier gemachten Beobachtungen diskutiert.

Blauverschiebung durch Oberflächeneffekte

Bei der Erklärung der Blauverschiebung durch Oberflächeneffekte wird davon ausgegangen, dass die Elektron-Loch-Paare im Nanokristall gebildet werden, die strahlende Rekombination jedoch über Sauerstoff bezogene Defekte⁹ an der Nanodot/SiO₂-Grenzfläche erfolgt [257].

Der Anteil der Oberfläche zum Volumen eines sphärischen Nanodots (O/V) lässt sich über $O/V = 3(d/r)$ abschätzen, wobei r dem Radius des Nanodots entspricht und d die Dicke der Oberfläche des Nanodots. Die Dicke der Oberfläche kann unabhängig von dem Nanodot-Radius mit 1 - 3 Si-Monolagen abgeschätzt werden und beträgt somit etwa 1 nm [254]. Bei einem mittleren Nanodot-Durchmesser von 6 nm einer getemperten SiO_{0,9}-Schicht ergibt sich dadurch ein O/V-Verhältnis von 0,5. Das bedeutet, dass 50 % der Si-Atome der Nanodotoberfläche zuzuordnen sind, was den nicht vernachlässigbaren Anteil der Oberfläche des Nanodots verdeutlicht.

Hinweise auf Oberflächeneffekte existieren beispielsweise bei PL-Untersuchungen an porösem Si¹⁰. Dessen PL-Eigenschaften ändern sich abhängig von der umgebenden Atmosphäre und der damit einhergehenden Oberflächenoxidation der Nanostrukturen [258].

⁹Dazu zählen insbesondere Sauerstoffvakanzanzen wie nicht-brückenbildende Sauerstoff-Loch Zentren, die eine PL-Bande bei 2 eV besitzen [256].

¹⁰Bei porösem Si handelt es sich um freiliegende Si-Strukturen, dessen Poren eine Größe von wenigen Nanometern aufweisen können.

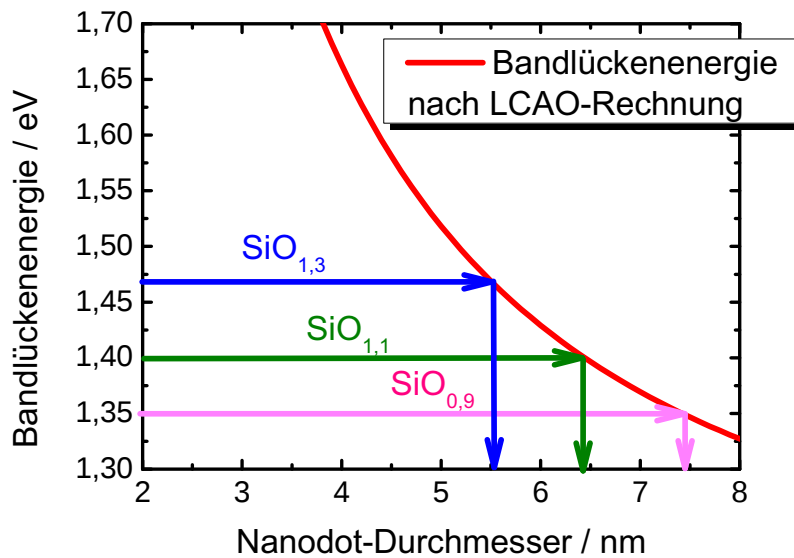


Abbildung 5.12: Die Abbildung zeigt die mittels LCAO berechnete Bandlückenenergie von Si-Nanokristallen in Abhängigkeit des Nanodot-Durchmessers. Zusätzlich dazu sind die aus Tabelle 5.3 aufgelisteten Bandlückenenergien der PL-Messungen nach der Formiergastemperung eingezeichnet.

Blauverschiebung durch Quanten-Confinement

Das *Quanten-Confinement* (QC) Modell beschreibt die Bandlückenaufweitung der c-Si-Nanodots durch eine Verringerung des Nanodotdurchmessers. Abbildung 5.12 zeigt die mittels LCAO berechnete exzitoniche Bandlückenenergie von Si-Nanokristallen [259–261] in Abhängigkeit des Nanodot-Durchmessers. Zusätzlich dazu sind die aus Tabelle 5.3 aufgelisteten Bandlückenenergien der PL-Messungen nach der Formiergastemperung eingezeichnet.

Wie man aus Abb. 5.12 entnehmen kann, ergibt sich nach der theoretischen Kurve aufgrund der energetischen Position des PL-Maximums für die getemperte SiO_{0,9}-Schicht ein Nanodot-Durchmesser 7,5 nm und für die SiO_{1,1} und SiO_{1,3} ein Durchmesser von 6,5 nm und 5,5 nm. Dies entspricht innerhalb einer Abweichung von 0,5 nm dem aus den HRTEM-Querschnittsaufnahmen abgeschätzten mittleren Nanodot-Durchmesser.

Die gute Übereinstimmung der PL-Ergebnisse mit einem der theoretischen Modelle des QC spricht für einen durch Bandlückenaufweitung der c-Si-Nanodots verursachten Effekt. Weiterhin spricht dafür, dass im Falle einer defektbedingten Lumineszenz, diese durch die passivierende Formiergasbehandlung hätte reduziert werden sollen. Tatsächlich wurde aber eine deutliche Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer beobachtet.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass bei 900°C getemperte SiO_x -Schichten keine effizienten Passivierungsschichten für einen c-Si-Wafer darstellen. Dies hängt mit der Effusion von Wasserstoff aus den Schichten aufgrund des Temperungsprozesses zusammen. Ein weiterer Grund ist die Bildung von gitterversetzten Si-Nanodots auf der Waferoberfläche, die zu defektreichen Grenzflächen führt.

Die Si-Nanodots innerhalb der SiO_2 -Matrix weisen eine größenabhängige, blauverschobene PL auf, sofern kristalline Nanodots und eine ausreichende Sauerstoffkonzentration der SiO_x -Schicht vorliegt. Die Blauverschiebung wird dabei durch QC-Effekte verursacht. Die Ladungsträgerlebensdauer beträgt bis zu $60\ \mu\text{s}$, was die hervorragende passivierende Wirkung der Oxidmatrix für die Nanodots verdeutlicht.

5.3.3 Elektrische Eigenschaften

In diesem Unterkapitel werden die elektrischen Eigenschaften von intrinsischen und dotierten SiO_x -Schichten mit unterschiedlichen O/Si-Verhältnissen im Ausgangszustand und nach der Entmischung betrachtet. Es wird gezeigt, dass mit steigendem O/Si-Verhältnis die Stromdichte durch ein $\text{Ag}/(\text{i})\text{SiO}_x/\text{c-Si-Wafer}/\text{Al}$ -System aufgrund einer geringen Dichte an kristallinen Nanodots rasch abfällt. Indem man während des Depositionsprozesses Dotiergase einlässt, kann die Stromdichte um mehrere Größenordnungen erhöht werden. Zudem induzieren die dotierten Schichten je nach Dotierung des Substrats eine positive oder negative Bandverbiegung, die nach der Temperung bei 900°C erhalten bleibt. Dies stellt eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz der SiO_x -Schichten als Si/ SiO_2 -ND-HE dar.

5.3.3.1 Elektrische Leitfähigkeit

Um den Einfluss der Entmischung und des Sauerstoffgehaltes auf den Stromtransport zu untersuchen, wurden vertikale I-U Messungen an intrinsischen SiO_x -Schichten mit unterschiedlichen O/Si-Verhältnissen auf (n)c-Si-Wafer durchgeführt. Das Kontaktschema ist in Abb. 3.11 dargestellt. Abbildung 5.13 zeigt in halblogarithmischer Darstellung den aus der I-U-Messung ermittelten Betrag der Stromdichte durch $\text{Al}/(\text{n})\text{c-Si-Wafer}/\text{SiO}_x/\text{Ag}$ -Systeme mit verschiedenen SiO_x -Schichten. In Abbildung 5.13 a ist die Stromdichte vor und nach einer Temperung bei 900°C dargestellt. Abbildung 5.13 b zeigt die Stromdichte von mehreren, bei 900°C getemperten $\text{Al}/(\text{n})\text{c-Si}/\text{SiO}_x/\text{Ag}$ -Systemen in einem weiten Stöchiometriebereich. Eine lineare Darstellung der Stromdichte ist für die $\text{SiO}_{0,14}$ -Probe vor und nach der Temperung als gepunktete Linie in Abb. 5.13 a eingezeichnet und bezieht sich auf die rechte Ordinatenachse.

Wie man in Abbildung 5.13 a erkennen kann, ist es möglich einen spannungsabhängigen Stromfluss durch die SiO_x -Schichten sowohl im Ausgangszustand als auch nach der Entmischung zu messen. Dabei nimmt die Stromdichte der SiO_x -Schichten im Ausgangszustand mit steigendem O/Si-Verhältnis um mehrere Größenordnungen ab.

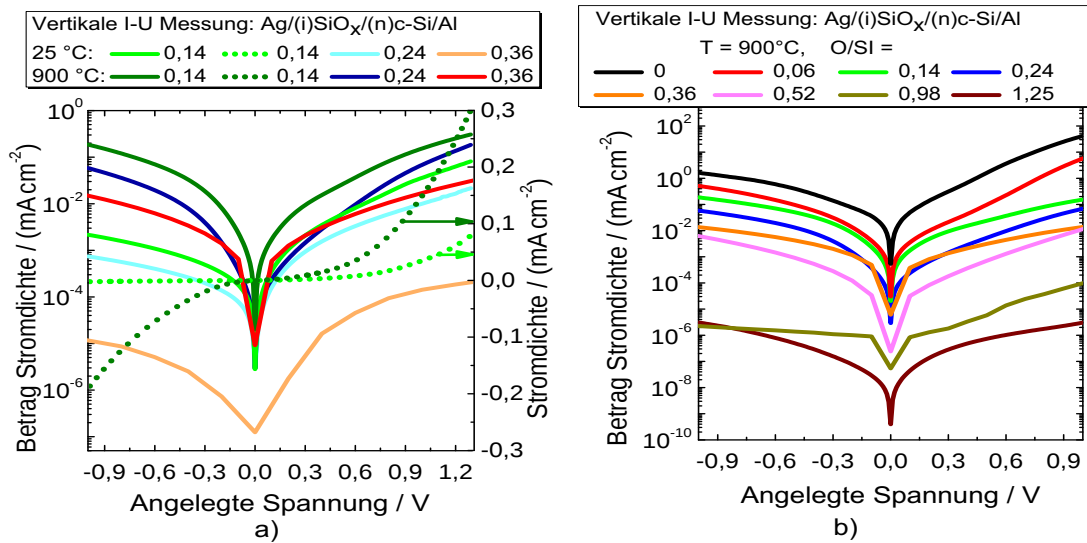


Abbildung 5.13: Halblogarithmische Darstellung von dem Betrag der Stromdichte durch Al/(n)c-Si/SiO_x/Ag Systeme mit verschiedenen SiO_x-Schichten vor und nach einer Temperung bei 900 °C (Abb. a) sowie dem Betrag der Stromdichte von mehreren, bei 900 °C getemperten Al/(n)c-Si/SiO_x/Ag-Systemen in einem weiten Stöchiometriebereich (Abb. b). Eine lineare Darstellung der Stromdichte ist für die SiO_{0,14}-Schicht vor und nach der Temperung als gepunktete Linie in Abb. a eingezeichnet und bezieht sich auf die rechte Ordinatenachse.

Man erkennt insbesondere in der linearen Darstellung, dass die Stromdichte der untersuchten Strukturen Diodencharakteristik besitzt. Bei positiver angelegter Spannung wird das System in Durchlassrichtung betrieben und bei negativer Spannung in Sperrrichtung. Die Temperung bei 900 °C bewirkt bei der SiO_{0,14}- und SiO_{0,24}-Probe ein Ansteigen der Stromdichte um etwa zwei Größenordnungen und bei der SiO_{0,36}-Probe sogar um drei Größenordnungen. Die Stromdichte steigt weiterhin exponentiell mit der angelegten Spannung an, verhält sich aber bei positiver und negativer angelegter Spannung gleichartig.

Abbildung 5.13 b zeigt, dass die Stromdichte durch die Al/(n)c-Si/SiO_x/Ag-Systeme nach einer Temperung bei 900 °C mit steigendem Sauerstoffgehalt sich weiter verringert. Für SiO_x-Schichten mit einem O/Si-Verhältnis > 1,25 konnte kein vertikaler Stromtransport mehr nachgewiesen werden. Die Abbildung zeigt, dass mit Ausnahme der SiO_{0,98}-Probe eine Sperr- und Durchlassrichtung der Stromdichte im betrachteten Spannungsbereich nur für SiO_x-Schichten mit O/Si < 0,14 zu beobachten ist.

Um die Ursache der mit steigendem O/Si-Verhältnis abnehmenden Stromdichte entmischter SiO_x-Schichten besser verstehen zu können, wurden an ausgewählten Proben Strommessung mit einem Rasterkraftmikroskopie (RKM) durchgeführt. Abbildung 5.14 zeigt die RKM-Strommessung der SiO_{0,1}- (Abb. 5.14 a) und SiO_{1,3}-Schicht (Abb. 5.14 b) nach einer Temperung bei 900 °C für eine Stunde in zwei - und dreidimensionaler Darstellung.

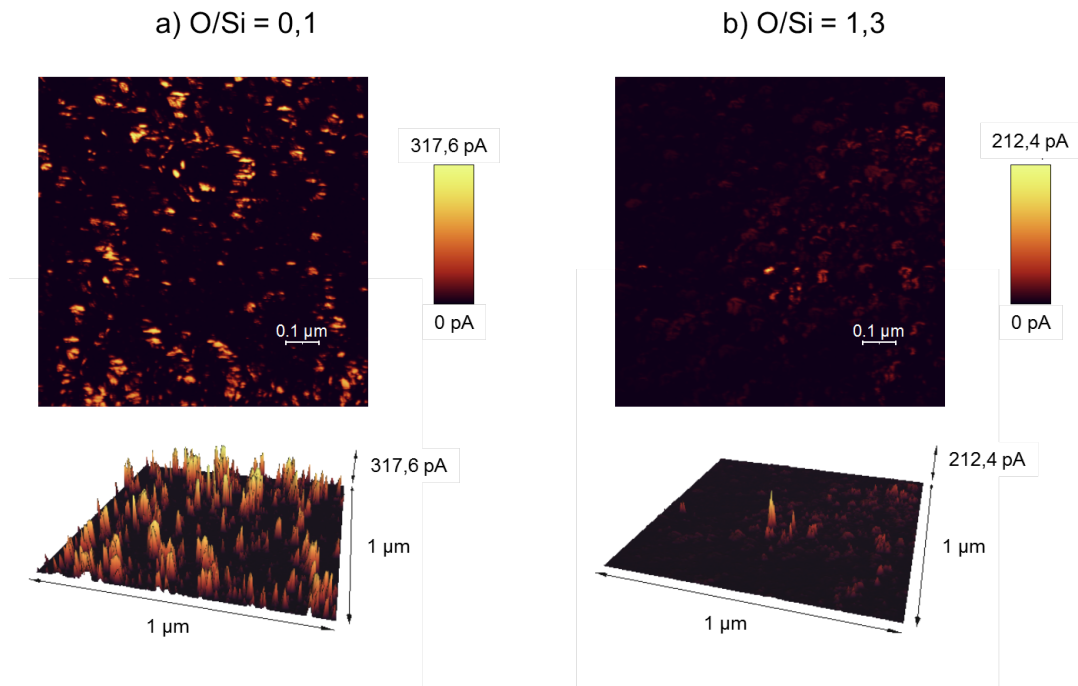


Abbildung 5.14: RKM-Strommessung der $\text{SiO}_{0,1}$ - (Abb. a) und $\text{SiO}_{1,3}$ -Schicht (Abb. b) nach einer einstündigen Temperung bei 900°C in zwei- und dreidimensionaler Darstellung.

Wie man anhand von Abb. 5.14 erkennen kann, existieren für die $\text{SiO}_{0,1}$ -Schicht zahlreiche Strompfade mit höheren Stromwerten durch das (n)c-Si-Wafer/ SiO_x -System, als für die $\text{SiO}_{1,3}$ -Schicht. In der dreidimensionalen Darstellung sind die Strompfade als hohe Spitzen dargestellt.

Eine Erklärung des Einflusses des Sauerstoffgehaltes und der Temperung der SiO_x -Schichten auf deren Stromdichte ergibt sich bei Berücksichtigung der HRTEM-Aufnahmen und den Raman-Messungen aus Kapitel 5.2.2.

Im Ausgangszustand wird die SiO_x -Schicht mit zunehmendem Sauerstoffgehalt elektrisch isolierender, da sich mit steigendem Sauerstoffgehalt das SiO_x -System chemisch SiO_2 anpasst. Dadurch wird die Bandlücke der SiO_x -Schichten größer [262] was die geringer werdende Stromdichte im Ausgangszustand erklärt.

Die Zunahme der Stromdichte nach der Temperung bei 900°C kann durch zwei strukturelle Veränderungen erklärt werden, die den Stromtransport durch die SiO_x -Schichten begünstigen. Diese sind zum einen die Entmischung der SiO_x -Schichten und zum anderen die Kristallisation der Ausgangsschicht.

Ein höherer Kristallisationsgrad bewirkt eine Erhöhung des Stromtransports aufgrund einer höheren Ladungsträgermobilität. Gemäß Abbildung 5.6 nimmt mit steigendem

Sauerstoffgehalt die Kristallisationstemperatur der Ausgangsschicht zu. Dadurch hat dieser Effekt für die bei 900 °C getemperten SiO_x-Schichten nur für geringe Sauerstoffkonzentrationen ($O/Si < 0,3$) eine Bedeutung. Für höhere Sauerstoffkonzentrationen gewinnt die Entmischung an Bedeutung, durch die sich sauerstofffreie Si-Nanodots bilden¹¹. Durch diese Nanostrukturen ist ein verbesserter Stromtransport im Gegensatz zur der oxidreicheren Matrix oder der Ausgangsschicht möglich¹². Das die Stromdichte der SiO_{0,36}-Probe in Abb. 5.13 a durch die Temperung deutlich stärker ansteigt als bei den anderen beiden Proben zeigt, dass die Entmischung den wesentlichen Beitrag zur Erhöhung der Stromdichte liefert.

Die Abnahme der Stromdichte von entmischten SiO_x-Schichten mit steigendem O/Si-Verhältnis ist zum einen durch einen verringerten Kristallisationsanteil begründet und zum anderen auch durch die verringerte Dichte von amorphen und kristallinen Si-Nanodots. Für entmischte SiO_x-Schichten mit geringem Sauerstoffgehalt, ergibt sich eine hohe Dichte an c-Si-Nanodots die teilweise miteinander verbunden sind und daher zahlreiche potentielle Strompfade bilden. Mit steigendem Sauerstoffgehalt verringert sich die Dichte der Si-Nanodots, wodurch sich deren Abstände zueinander erhöhen. Zudem wird die umgebende Matrix oxidreicher, so dass als dominanter Stromtransportmechanismus ein Tunnelstrom zwischen den amorphen Nanodots vorliegt. [263]. In diesem Fall ist ein Stromtransport nur möglich, wenn die Nanodots nicht mehr als 2 - 3 nm voneinander entfernt sind [20]. Die beiden Darstellungen in Abb. 5.14 b zeigen, dass eine solche Konstellation bei hohen Sauerstoffkonzentrationen nur vereinzelt auftritt. Es entsteht daher für eine SiO_{1,3}-Schicht ein System von isolierten, a-Si-Nanodots, was den Stromtransport erheblich einschränkt. Ein solches System kann in der Photovoltaik nicht als Hetero-Emitter verwendet werden.

5.3.3.2 Dotierung und Bandverbiegung

Mit dem Ziel den Stromtransport durch die SiO_x-Schichten entscheidend zu verbessern und eine Bandverbiegung in geeigneten Substraten zu induzieren, wurde untersucht ob eine Dotierung der SiO_x-Schichten möglich ist. Zu diesem Zweck wurden p- und n-dotierte SiO_x-Schichten durch die Beimischung der Dotiergase Trimethylborat (B(OCH₃)₃) bzw. Phosphin (PH₃) während des Depositionsprozesses hergestellt. Für den Einsatz in einer Solarzelle muss die Dotierung thermisch stabil bleiben, insbesondere nach der Entmischung der SiO_x-Schichten bei 900 °C.

Abbildung 5.15 zeigt die mittels SPV gemessene Bandverbiegung von dotierten c-Si-Wafern, auf dessen Oberfläche dotierte und intrinsische SiO_x-Schichten unter Beimischung entsprechender Dotiergase deponiert wurden.

¹¹Würde sich innerhalb der Si-Nanodots größere Mengen an Sauerstoff befinden, wäre ein höherer Anteil an Suboxide in den entsprechenden XPS-Messungen in Abb. 5.3 zu erwarten gewesen.

¹²Bei geringen Sauerstoffkonzentrationen wird durch den Entmischungsprozess die Stromdichte nicht signifikant erhöht, da bereits ausreichend viele Si-Phasen in zusammenhängender Form vorhanden sind.

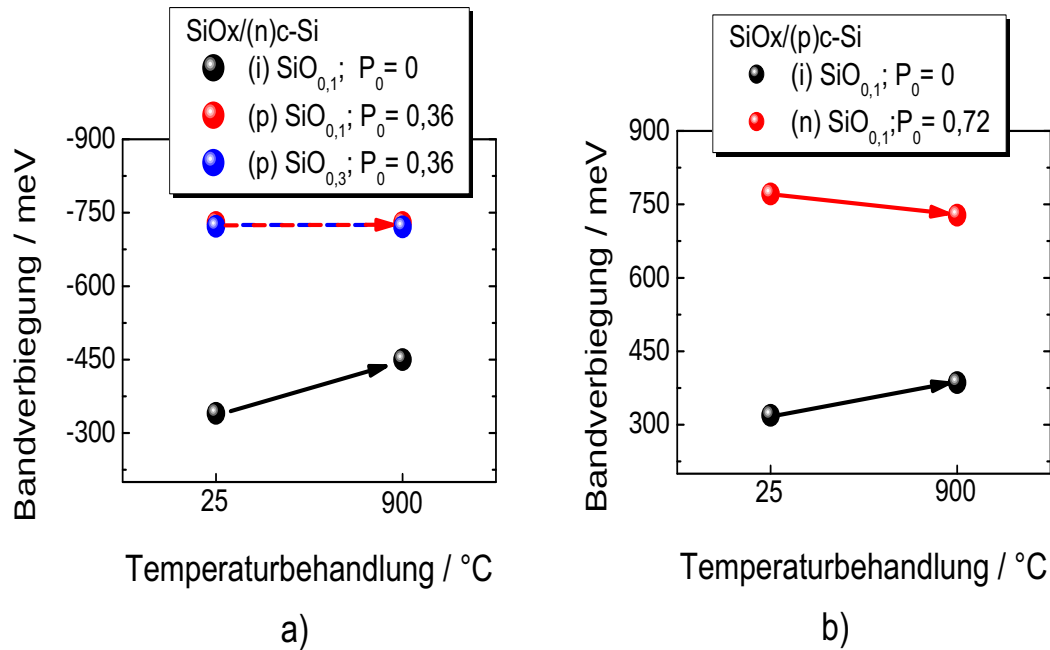


Abbildung 5.15: Mittels SPV gemessene Bandverbiegung von dotierten c-Si-Wafern mit dotierter und intrinsischer SiO_x -Beschichtung. Für die SPV-Messungen in Abb. a wurde ein n-dotierter c-Si-Wafer und $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ als Dotiergas für die (p) SiO_x Beschichtung verwendet und bei Abb. b ein p-dotierter c-Si-Wafer mit PH_3 als Dotiergas für die (n) SiO_x Beschichtung. Die Größen B_0 bzw. P_0 entsprechen den Flussverhältnissen von $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ und PH_3 zu SiH_4 . Als Referenz wurden auch (i) SiO_x -Schichten auf beide Substrattypen abgeschieden. Die SPV-Messungen aller Proben wurden direkt nach der Abscheidung und nach der Temperung bei 900 °C durchgeführt.

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnissen bei den Untersuchungen des Stromtransportes von intrinsischen SiO_x -Schichten wurden hier Schichten mit geringer Sauerstoffkonzentration abgeschieden.

Für die SPV-Messungen in Abb. 5.15 a wurde ein n-dotierter c-Si-Wafer und $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ als Dotiergas für die SiO_x -Deposition verwendet und in Abb. 5.15 b ein p-dotierter c-Si-Wafer mit PH_3 als Dotiergas. Die Größen B_0 bzw. P_0 entsprechen den Flussverhältnissen von $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ und PH_3 zu SiH_4 (siehe dazu Kapitel 5.1.1). Als Referenz wurden intrinsische SiO_x -Schichten auf beide Substrattypen abgeschieden. Die SPV-Messungen aller Proben wurde direkt nach der Abscheidung und nach der Temperung bei 900 °C durchgeführt.

In Abb. 5.15 a erkennt man deutlich, dass die $\text{SiO}_{0,1}$ -Schicht bei Verwendung von $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ im Ausgangszustand eine deutlich höhere Bandverbiegung im c-Si-Wafer induziert, als die intrinsische Referenzprobe. Die Bandverbiegung beträgt etwa -730 meV, was nach Kapitel 2.3.2 bedeutet, dass die Energiebänder zu höherer Energie gebogen sind. Durch die Verwendung von $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ wird somit eine effektive p-Dotierung der SiO_x -Schicht erreicht, die in Kombination mit dem (n)c-Si-Wafer einen p-n-Übergang

an der Grenzfläche bildet¹³. Ein wesentlicher Unterschied der Bandverbiegung bei höherer Sauerstoffkonzentration wird nicht beobachtet. Nach der Temperung bei 900 °C bleibt die induzierte Bandverbiegung und damit auch die Dotierung der SiO_x-Schicht für beide Sauerstoffkonzentrationen auf dem gleichen Wert erhalten.

Ein analoges Ergebnis erhält man auch bei Verwendung von PH₃ für die (n)SiO_x-Deposition. Wie man aus Abb. 5.15 b entnehmen kann, induzieren diese Schichten unmittelbar nach der Deposition in einem p-dotierten c-Si-Wafer ebenfalls eine deutlich höhere Bandverbiegung als eine (i)SiO_x-Schicht. Die Bandverbiegung beträgt 770 meV, somit sind die Bänder im (p)c-Si-Wafer zu niedrigerer Energie gebogen, was einer effektive n-Dotierung der SiO_x-Schicht entspricht. Nach der Entmischung kommt es zu einer geringfügigen Verringerung der Bandverbiegung durch die (n)SiO_{0,1}-Schicht auf 730 meV. Dies entspricht dem Betrag der induzierten Bandverbiegung aus Abb. 5.15 a.

Um zu untersuchen, ob sich der Ladungsträgertransport von getemperten SiO_x-Schichten durch eine Dotierung erhöhen lässt, wurden n- und p-dotierte SiO_x-Schichten auf Suprasil-Quarzglassubstrate abgeschieden. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 900 °C getempert und im Anschluss nach dem Kontaktschema von Abb. 3.11 für eine laterale I-U Messung kontaktiert. Abbildung 5.16 zeigt in halblogarithmischer Darstellung den aus der I-U-Messung ermittelten Betrag der Stromdichte durch die Ag/SiO_x/Ag-Systeme.

Wie man in Abb. 5.16 beim Vergleich der (i)SiO_{0,1} mit der (p)SiO_{0,1}-Schicht und der (n)SiO_{0,1}-Schicht erkennen kann, erhöht sich die Stromdichte durch die p-Dotierung um drei Größenordnungen und durch n-Dotierung um fünf Größenordnungen. Letztere Schicht wurde bei höherem Dotiergasfluss hergestellt.

Die Messungen an den (p)SiO_x-Schichten mit verschiedenen O/Si-Verhältnissen zeigen, dass auch weiterhin mit steigendem O/Si-Verhältnis die Stromdichte abfällt (vergl. Abb. 5.13). Die Stromdichte durch die (p)SiO_{0,3}-Schicht ist fast zwei Größenordnungen höher als bei der siliziumreicheren, (i)SiO_{0,1}-Schicht. Dieses Ergebnis demonstriert, dass durch eine Dotierung der SiO_x-Schichten der strommindernde Effekt durch den Sauerstoff erheblich entgegengewirkt werden kann. Durch höhere Dotiergasflüsse kann die Leitfähigkeit weiter erhöht werden, wie der Vergleich der (n)SiO_{0,1} mit der (p)SiO_{0,1}-Schicht zeigt. Es ist auch möglich, dass Phosphor als Dotierstoff aus PH₃ effizienter in die SiO_x-Schicht eingebaut wird als Bor aus B(OCH₃)₃.

¹³Die Bandverbiegung die durch das (i)SiO_x induziert wird, erfolgt in gleicher Weise durch die Anpassung der Fermineaus der intrinsischen Schicht und des dotierten c-Si-Wafers.

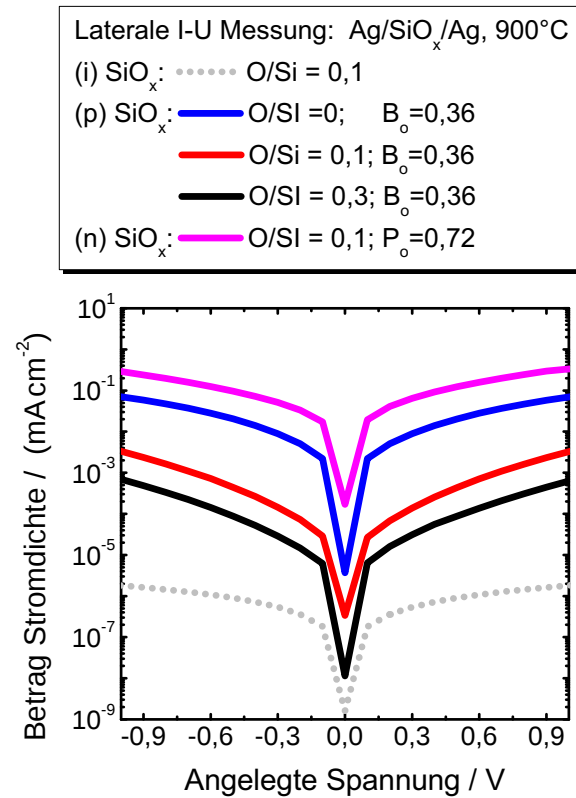


Abbildung 5.16: Laterale Stromdichte durch $\text{Ag}/\text{SiO}_x/\text{Ag}$ -Systeme für intrinsische und dotierte SiO_x -Schichten mit verschiedenen O/Si-Verhältnissen. Alle Proben wurden vor der Kontaktierung für eine Stunde bei 900°C getempert. Als Substrat wurde Suprasil-Quarzglas verwendet. Die Größen B_0 bzw. P_0 entsprechen den Flussverhältnissen der Dotiergase $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ und PH_3 zu Silan.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Stromtransport durch entmischte (i) SiO_x -Schichten mit steigendem O/Si-Verhältnis deutlich abnimmt. Ursache dafür ist eine geringer werdende Dichte an Nanodots in Kombination mit der Ausbildung einer isolierenden Matrix, sowie ein verringerter kristalliner Anteil der Nanodots. Beide Effekte bewirken eine Reduzierung von potentiellen Strompfaden.

Durch Beimischung von Dotiergasen während der SiO_x -Deposition konnte gezeigt werden, dass sich bei geringem O/Si-Verhältnis ($\leq 0,3$) n- und p-dotierte SiO_x -Schichten herstellen lassen. Diese induzieren auch nach der Entmischung eine im Vergleich zu einer (i) SiO_x -Schicht höhere Bandverbiegung von $\pm 730 \text{ meV}$ in einem entsprechend dotiertem c-Si-Wafer. Zudem kann die Stromdichte durch die Dotierung erheblich gesteigert werden und dem strommindernden Effekt des Sauerstoffs entgegengewirkt werden. Dadurch ist eine Anwendung der SiO_x -Schichten als Hetero-Emitter möglich ist.

5.4 Anwendung von SiO_x als Hetero-Emitter in polykristallinen Dünnschichtsolarzellen

In diesem Unterkapitel wird ein Solarzellkonzept vorgestellt, bei dem die hier untersuchten (n)SiO_x-Schichten als Hetero-Emitter implementiert werden. Die Solarzellenstruktur orientiert sich an der Polysilizium-Dünnschichtsolarzelle in Superstratkonfiguration, die einen der Forschungsschwerpunkte am Institut für Silizium-Photovoltaik des HZB darstellt [264, 265]. Es wird gezeigt, dass die (n)SiO_x-Schichten aufgrund einer höheren optischen Transparenz einen geeigneten Ersatz für den (n)Si-Emitter in der Solarzellenstruktur darstellen. Zudem gewährleisten sie die thermische Stabilität einer darunterliegenden ZnO:Al-Schicht während der Festphasenkristallisation (SPC). Anhand von Messungen der Leerlaufspannung wird demonstriert, dass die (n)SiO_x-Schichten bis zu einem O/Si-Verhältnis von 0,4 ähnliche Werte liefern wie die konventionelle Dünnschichtstruktur mit sauerstofffreiem Emitter.

5.4.1 Solarzellstruktur und Prozessschritte

Die untersuchten Solarzellstrukturen sind in Abb. 5.17 dargestellt und lehnen sich an den Polysilizium-Dünnschichtsolarzellen in Superstratkonfiguration an, die am Institut für Silizium-Photovoltaik des HZB erforscht werden [264, 265]. In der vorliegenden Arbeit wurde die polykristalline (n⁺)Si-Emitterschicht durch eine 40 nm dicke (n)SiO_x-Schicht ersetzt. In Abb. 5.17 a befinden sich die Silizium-Strukturen auf einem Corning-Glassubstrat, in Abb. 5.17 b auf einem ZnO:Al¹⁴ beschichteten Corning-Glas. Die Beleuchtung erfolgt von der Glasseite.

Die Zellprozessierung ist ausführlich in der Dissertationsschrift von *T. Sontheimer* [265] erläutert und soll daher nur kurz beschrieben werden. Die PECVD-Deposition der (n)SiO_x-Schicht auf dem Substrat erfolgt wie in Kapitel 5.1.1 beschreiben. Um eine höhere Dotierung zu erzielen, wurde B₀ auf 0,5 erhöht. Im Anschluss wird mittels Elektronenstrahlverdampfung eine schwach p-dotierte, 2 μm dicke (p⁻)Si-Absorberschicht und eine hochdotierte, 40 nm dicke (p⁺)Si-Schicht abgeschieden¹⁵. Der SPC-Prozess dieser Struktur wird bei 600 °C für 20 Stunden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Im Anschluss folgt eine RTP-Prozessierung bei 1050 °C für 60 s. Den Abschluss bildet eine Wasserstoffpassivierung in einem Wasserstoffplasma bei 600 °C für 15 min.

¹⁴ZnO:Al ist ein transparentes, leitfähiges Oxid, mit einem niedrigen spezifischen Widerstand ($\approx 300 - 700 \mu\Omega\text{cm}$) und einer hohen optischen Transparenz im sichtbaren Spektralbereich [266]. Durch die hohe Leitfähigkeit des ZnO:Al ist ein einfaches Abgreifen der photogenerierten Ladungsträger aus der Emitterschicht möglich. Das ZnO:Al dieser Arbeit wurde mittels RF-Magnetronspattern eines keramischen ZnO:Al₂O₃-Targets auf gereinigte Corning-Gläser abgeschieden.

¹⁵Dotierung der p⁻Si-Schicht: 10^{16} cm^{-3} , Dotierung der p⁺Si-Schicht: $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

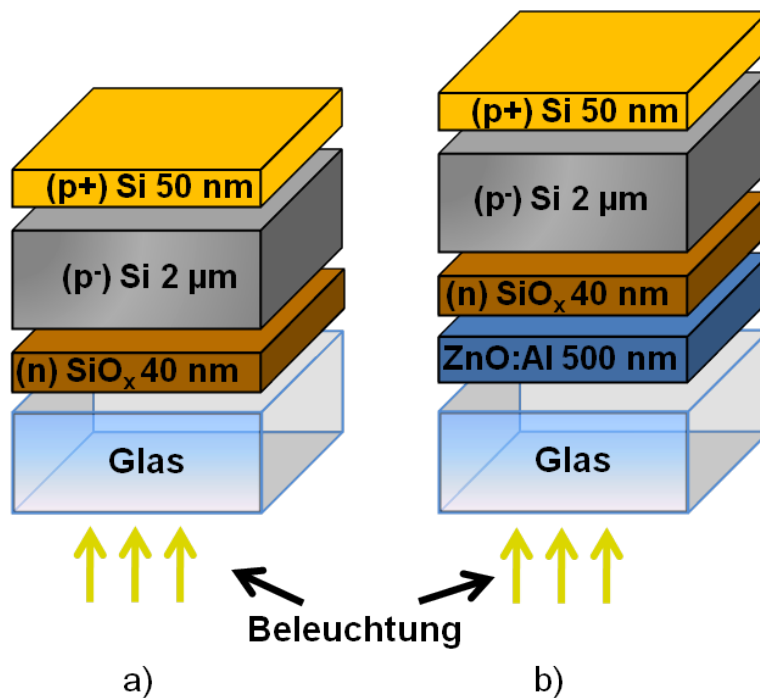


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung der entwickelten Polysilizium-Dünnschichtsolarzellen mit (n)SiO_x-Hetero-Emitter. In Abb. a befinden sich die Silizium-Strukturen auf einem Corning-Glassubstrat und in Abb. b auf ZnO:Al beschichtetem Corning-Glas. Die Beleuchtung erfolgt von der Glasseite.

Eine partielle Kristallisation der SiO_x-Schichten wurde erst nach dem RTP-Schritt beobachtet (vergl. Abb. 5.6 b). XPS-Messungen zeigten einen Suboxidanteil von 14 %, so dass die Entmischung nach dem RTP-Schritt bereits weit fortgeschritten ist.

Leider erwies sich das ZnO:Al als weit weniger temperaturstabil als es bei äquivalenten Experimenten der Fall ist und platzte unabhängig von der darüber liegenden Struktur nach dem RTP-Schritt ab. Dieser Effekt steht nicht im Zusammenhang mit den SiO_x-Schichten und liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an einer fehlerhaften ZnO:Al-Deposition¹⁶. Eine Wiederholung der ZnO:Al-Deposition war im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich. Die Ergebnisse der Experimente für die Struktur in Abb. 5.17 b lassen sich daher nur bis zum SPC-Prozess verfolgen und dienen als Ausblick für das Potential der SiO_x-Schichten für ZnO:Al-Substrate.

¹⁶Die SiO_x-Schichten haben bis auf eine den RTP-Prozess unbeschadet überstanden. Zudem konnte die thermische Stabilität von gedeckten ZnO:Al-Schichten bei gleicher Prozessierung in anderen Experimenten gezeigt werden.

5.4.2 Optische Eigenschaften

Für den Einsatz der SiO_x-Schichten als Hetero-Emitter in den oben beschriebenen Zellkonzepten, müssen die Schichten nach der Prozessierung eine möglichst hohe optische Transmission vorweisen. Dabei ist insbesondere der Spektralbereich zwischen 400 - 1000 nm von Bedeutung, da sich in diesem Regime der größte Anteil der Sonnen-Leistungsdichte befindet, die auf die Erde auftrifft¹⁷ [15].

Abbildung 5.18 zeigt die optische Transmission von SiO_x-Schichten auf Glas und ZnO:Al nach unterschiedlichen Nachbehandlungen als Funktion der Wellenlänge. In Abb. 5.18 a ist die optische Transmission von 40 nm dicken SiO_x-Schichten auf Glas nach dem RTP-Prozess aufgetragen. Die sauerstofffreie Si-Schicht auf Glas war nach dem RTP Prozess beschädigt und konnte nicht gemessen werden. Als Referenz dient daher die Messung direkt nach dem SPC-Prozess. Das Transmissionsspektrum eines unbeschichteten Corning-Glassubstrats ist ebenfalls aufgetragen. In Abb. 5.18 b ist die optische Transmission von SiO_x-Schichten auf ZnO:Al beschichtetem Glas nach dem SPC-Prozess dargestellt.

In Abbildung 5.18 a erkennt man, dass die getemperten SiO_x-Schichten mit zunehmendem Sauerstoffgehalt transparenter werden. Der schnelle Abfall der Transmission im UV-Spektralbereich bis zu 350 nm erfolgt durch Absorption des Lichts gemäß der optischen Bandlücke des SiO_x. Diese verschiebt sich aufgrund der chemischen Anpassung zu SiO₂ mit höherem Sauerstoffgehalt zu höherer Energie [28, 262, 267] bzw. geringerer Wellenlänge. Bei einer Wellenlänge < 350 nm beginnt die Absorption des Lichts durch das Glassubstrates.

Das optische Transmissionsspektrum in Abbildung 5.18 b unterscheidet sich deutlich zu dem in Abb. 5.18 a, da hier auch die optischen Eigenschaften der ZnO:Al-Schicht miteinfließen. Die geringe Transmission im nahen infraroten Spektralbereich wird durch die Absorption von freien Elektronen verursacht (Plasmaoszillation). Einfallendes Licht mit einer geringeren Frequenz als die Plasmafrequenz wird zudem an der ZnO:Al-Schicht reflektiert. Die Oszillationen im sichtbaren Spektralbereich haben ihren Ursprung in der Vielfachreflexion einfallender Lichtstrahlen zwischen der unteren und oberen Grenzschicht der ZnO:Al-Schicht [268]. Bei 400 nm kommt es zur Fundamentalabsorption des Lichts durch die ZnO:Al-Schicht. Man erkennt in Abb. 5.18 b, dass die optische Transmission ebenfalls mit höherem O/Si-Verhältnis der SiO_x-Schicht ansteigt.

Die (n)SiO_x-Schichten stellen somit aus optischer Sicht auch bei geringen Sauerstoffkonzentrationen einen geeigneten Emitter-Ersatz für die sauerstofffreie (n⁺)Si-Schicht dar.

¹⁷Bei höherer Wellenlängen nimmt die Absorption des Lichts durch c-Si deutlich ab und kann daher bei den hier vorgestellten Solarzellkonzepten nicht genutzt werden.

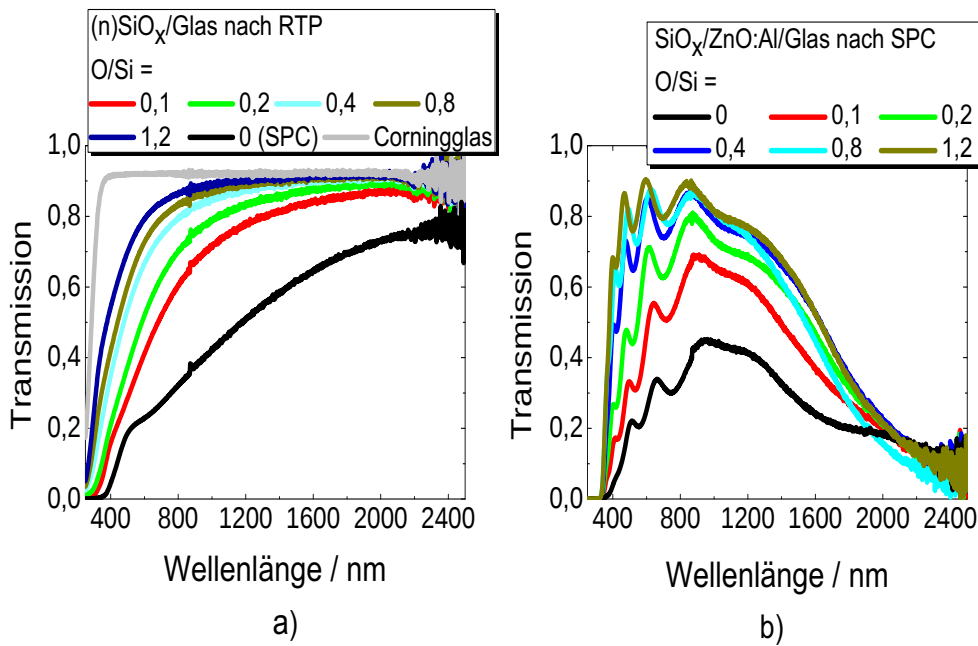


Abbildung 5.18: Wellenlängenabhängige optische Transmission von 40 nm dicken $(n)\text{SiO}_x$ -Schichten auf Glas nach dem RTP-Prozess (Abb. a) und von 40 nm $(n)\text{SiO}_x$ -Schichten auf ZnO:Al beschichtetem Glas nach dem SPC-Prozess. Die sauerstofffreie Si-Schicht auf Glas in Abb. a wurde lediglich einem SPC-Prozess unterworfen. Das Transmissionsspektrum eines unbeschichteten Corning-Glassubstrats ist in Abb. a aufgetragen.

5.4.3 Elektrische Eigenschaften von SiO_x gedeckten ZnO:Al-Schichten

Die ZnO:Al-Schicht in der Struktur aus Abb. 5.17 b muss ihre hohe elektrische Qualität auch nach den Temperschritten beibehalten. Der spezifische Widerstand freiliegender ZnO:Al-Schichten erhöht sich nach dem SPC-Prozess um mehrere Größenordnungen, hauptsächlich durch eine Reduzierung der Ladungsträgerdichte [269, 270]. Erst durch die Verwendung einer 50 nm dicken Si-Deckschicht bleibt die ZnO:Al-Schicht thermisch stabil [269–272]. Zudem erhöht sich die Leitfähigkeit der ZnO:Al-Schicht nach der Temperung um bis zu 50 %. In diesem Abschnitt soll daher untersucht werden, ob eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der ZnO:Al-Schicht nach dem SPC-Prozess auch durch eine $(n)\text{SiO}_x$ -Deckschicht gewährleistet wird.

Abbildung 5.19 zeigt die aus den Hall- und Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Ladungsträgerdichte N_e und Mobilität μ der Elektronen (Abb. 5.19 a) sowie den spezifischen Widerstand ρ (Abb. 5.19 b) von SiO_x gedeckten ZnO:Al-Schichten nach dem SPC-Prozess als Funktion des O/Si-Verhältnisses¹⁸.

¹⁸Das Prinzip der Hallmessung und der Messaufbau sind ausführlich in der Diplomarbeit des Autors beschrieben [271]. Die Hallmessung zur Bestimmung von N_e wurde in der Van-der-Pauw Geometrie durchgeführt [273, 274]. Die gleiche Apparatur wurde auch für die Bestimmung der Leitfähigkeit σ verwendet. Die Mobilität berechnet sich bei Kenntnis von σ und N_e aus dem Drude-Modell zu $\mu = \frac{\sigma}{eN_e}$.

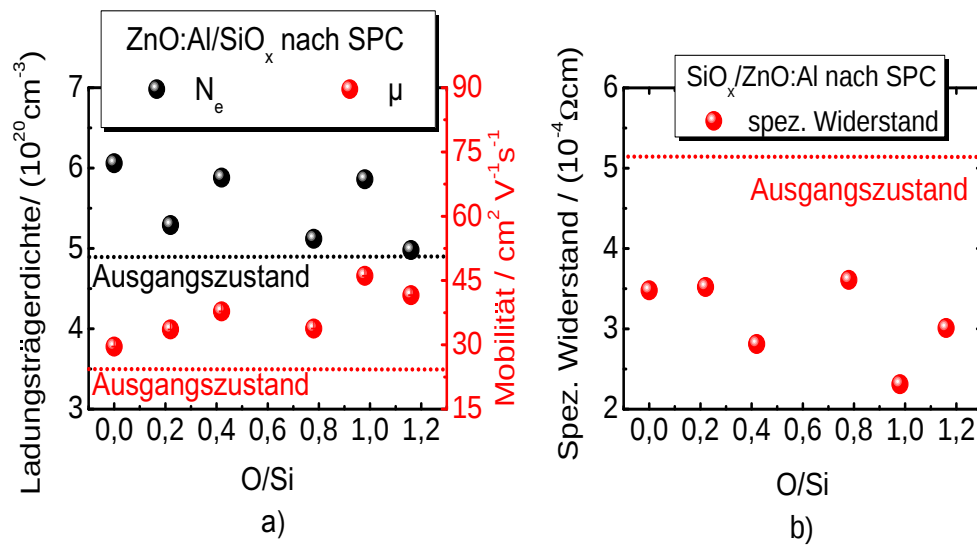


Abbildung 5.19: Aus der Hall- und Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Ladungsträgerdichte N_e und Mobilität μ der Elektronen (Abb. a) sowie der spezifische Widerstand ρ (Abb. b) von SiO_x gedeckten ZnO:Al-Schichten nach dem SPC-Prozess als Funktion des O/Si-Verhältnisses der SiO_x-Schichten. Die Werte vor der Temperung sind als gepunktete Linie dargestellt.

Die Werte vor der Temperung sind als gepunktete Linie dargestellt. Aufgrund der höheren Leitfähigkeit des ZnO:Al im Gegensatz zum (n)SiO_x können die gemessenen elektrischen Eigenschaften direkt der ZnO:Al-Schicht zugeordnet werden [275]. Zudem durchstoßen die Kontaktnadeln die dünne Deckschicht.

In Abb. 5.19a erkennt man, dass nach der SPC-Temperung die Ladungsträgerdichte und die Mobilität der ZnO:Al-Schichten gestiegen sind. Diese Verbesserungen äußern sich in einem deutlich niedrigeren spezifischen Widerstand wie in Abb. 5.19b zu erkennen ist.

Die Ursache für diese Erhöhungen ist in der Fachliteratur noch nicht vollständig verstanden. Es wird jedoch für die Zunahme der Mobilität eine Verringerung der Defektdichte an den Korngrenzen des ZnO:Al infolge der Temperung vermutet [276]. Die Erhöhung von N_e wird durch eine Teil-Diffusion von Wasserstoff aus den hydogenisierten Deckschichten in die ZnO:Al-Schicht erklärt, welcher dort als Donator fungiert [269]. Da die SiO_x-Schichten in diesen Untersuchungen mittels PECVD hergestellt wurden, trifft dieser Fall auch hier zu.

Ein klarer Zusammenhang zwischen N_e und dem O/Si-Verhältnis ist in Abb. 5.19a nicht zu erkennen. Die Mobilität hingegen scheint mit größer werdendem O/Si-Verhältnis anzusteigen. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da bereits äquivalente Temperungen von ZnO:Al mit einer sauerstofffreien Si-Deckschicht zu hohen Mobilitäten führen [277].

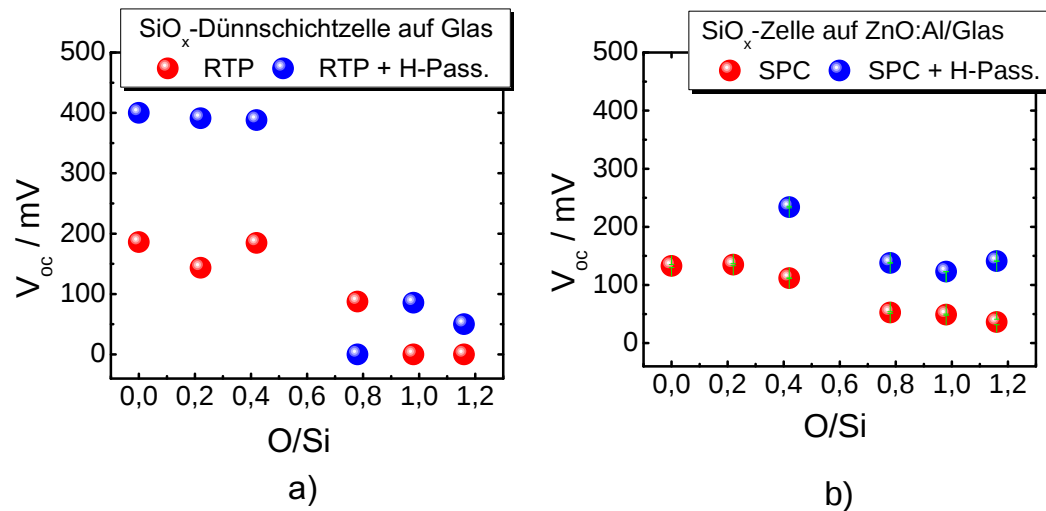


Abbildung 5.20: Mittels Suns V_{OC} ermittelte Leerlaufspannungen von Dünnschichtsolarzellen mit SiO_x Hetero-Emitter als Funktion der O/Si-Verhältnisse der SiO_x -Schichten. Abbildung a zeigt die Leerlaufspannung der SiO_x -Dünnschichtzellen auf Glassubstrat nach dem RTP-Prozess und nach anschließender Wasserstoffpassivierung (H-Pass.) und Abbildung b die Leerlaufspannung der gleichen Systeme auf ZnO:Al beschichtetem Glas nach dem SPC-Prozess und nach anschließender Wasserstoffpassivierung.

Wie Eingangs vermutet wurde, könnte dies an einer fehlerhaften ZnO:Al-Deposition oder Vorreinigung des Glassubstrates liegen, so dass die elektrischen Parameter nicht auf der gesamten Probenfläche konsistent sind. Die Werte für N_e , μ und ρ sollten daher nur als qualitatives Ergebnis betrachtet werden.

Es kann aber festgehalten werden, dass die SiO_x -Schichten im untersuchten Stöchiometriebereich das ZnO:Al vor einer elektrischen Degradation durch den SPC-Prozess bewahren.

5.4.4 Bestimmung der Leerlaufspannung

Um das Potential der (n) SiO_x -Schichten in einer Dünnschichtzelle zu untersuchen, wurden an den in Abbildung 5.17 gezeigten Dünnschicht-Solarzellstrukturen die Leerlaufspannung (V_{OC}) mittels Suns V_{OC} ermittelt. Das V_{OC} dieser Systeme als Funktion der O/Si-Verhältnisse der (n) SiO_x -Schichten ist in Abb. 5.20 dargestellt. Abbildung 5.20 a zeigt die Leerlaufspannung der SiO_x -Dünnschichtzellen auf Glassubstrat nach dem RTP-Prozess und nach anschließender Wasserstoffpassivierung (H-Pass.). Abbildung 5.20 b zeigt die Leerlaufspannung der gleichen Systeme auf ZnO:Al beschichtetem Glas nach dem SPC-Prozess und nach anschließender Wasserstoffpassivierung.

Wie man in Abb. 5.20a erkennen kann, bleibt die Leerlaufspannung direkt nach dem RTP-Prozess im gesamten Stöchiometriebereich unterhalb von 200 mV. Bis zu $\text{O/Si} = 0,4$ bleibt diese in etwa auf dem gleichen Niveau zwischen 150-180 mV, für größere Sauerstoffkonzentrationen fällt das V_{OC} rasch unterhalb von 100 mV.

Bei $O/Si > 0,9$ konnten keine V_{OC} -Werte mehr gemessen werden. Die Wasserstoffpassivierung mit atomarem Wasserstoff führt im Bereich bis $O/Si = 0,4$ zu einer deutlichen Erhöhung der Leerlaufspannung. Durch die Passivierung offener Si-Bindungen an den Korngrenzen des polykristallinen Absorbers [278] und an der Absorber/SiO_x-Grenzfläche erhöht sich die Ladungsträgerlebensdauer im System, die logarithmisch mit der Leerlaufspannung einer Solarzelle verknüpft ist [52].

Für SiO_x-Schichten bis zu $O/Si = 0,4$ erhöht sich das V_{OC} um ca. 200 mV was in etwa auch der Erhöhung bei einer Standard-Dünnschichtzelle entspricht [279]. In diesem Bereich beträgt V_{OC} etwa 400 mV und nimmt nur langsam mit steigendem O/Si -Verhältnis ab. Bei Proben mit $O/Si > 0,4$ zeigt sich nur eine geringe Verbesserung der Leerlaufspannung durch die Wasserstoffpassivierung. Die (n)SiO_x-Hetero-Emitter stellen somit bezüglich dem V_{OC} lediglich für $O/Si \leq 0,4$ einen gleichwertigen Ersatz für den (n⁺)Si-Emitter dar¹⁹.

Ein ähnliches Verhalten wird auch für die SiO_x-Dünnschichtsolarzellen auf ZnO:Al in Abb. 5.20 b beobachtet. Da für diese Proben kein RTP-Prozess durchgeführt werden konnte, sind die V_{OC} -Werte deutlich geringer als in Abb. 5.20 a. Man erkennt aber auch hier, dass die Leerlaufspannung bis $O/Si = 0,4$ nur langsam abfällt. Die V_{OC} -Erhöhung durch das Wasserstoffplasma beträgt hier maximal 150 mV für die SiO_{0,4}-Probe. Die Proben mit geringerem O/Si -Verhältnis standen nach der gescheiterten RTP-Prozessierung nicht mehr zur Verfügung. Nach den bisherigen Ergebnissen lässt sich aber vermuten, dass diese ungefähr die gleichen Resultate liefern würden, wie die SiO_{0,4}-Probe, also $V_{OC} = 350$ mV.

Eine eindeutige Erklärung für den Einbruch der Leerlaufspannung bei $O/Si > 0,4$ kann ohne weiterführende Experimente nicht gegeben werden. Denkbar wäre, dass aufgrund des höheren Sauerstoffgehaltes eine geringere Dichte an dotierten Si-Nanodots vorliegt, was zu einer reduzierten Bandverbiegung führt. In Kapitel 5.3.3.2 konnte eine stabile Bandverbiegung nur bis $O/Si = 0,3$ nachgewiesen werden.

Ebenfalls ist bekannt, dass die Suns V_{OC} -Messung durch hohe Schichtwiderstände des zu kontaktierenden Emitters beeinflusst wird [281]. Bereits bei einer dünnen (n)a-Si-Schicht kann die Abschattung der Probe durch die Kontakt-Metallspitze zu verringerten V_{OC} -Werten führen. Da die Leitfähigkeit des kontaktierten (n)SiO_x-Emitters mit steigendem O/Si -Verhältnis abfällt, könnte dieser Effekt die verringerten V_{OC} -Werte erklären.

¹⁹In aktuellen Arbeiten werden für Dünnschicht-Solarzellen mit sauerstofffreien (n⁺)Si-Emitter unter optimalen Depositionsbedingungen V_{OC} -Werte bis zu 485 mV erreicht [265]. Diese Schichten besitzen eine zusätzliche SiN-Barriere zwischen dem Glas und der Emitterschicht, die als Diffusionsbarriere eine Diffusion von Fremdstoffen aus dem Glas in darüber liegende Schichten während des RTP-Prozesses verhindert [280]. Diese Diffusionsbarriere wurde in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet.

Allerdings kann dadurch nicht die geringe Leerlaufspannung bei den Systemen mit den ZnO:Al-Schichten erklärt werden, da das ZnO:Al einen geringen Schichtwiderstand gewährleistet.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die (n)SiO_x-Schichten im Bereich von $0 < \text{O/Si} \leq 0,4$ als Hetero-Emitter in das Dünnschicht-Zellkonzept in Superstratkonfiguration implementiert werden können. Mit steigendem O/Si-Verhältnis werden die Emitterschichten transparenter, was zu einer geringeren parasitären Absorption führt. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass die SiO_x-Schichten eine darunterliegende ZnO:Alschicht vor einer SPC bedingten elektrischen Degradation bewahren. Mit den (n)SiO_x-Hetero-Emitterschichten als Bestandteil der Dünnschichtzellen sind für $\text{O/Si} \leq 0,4$ in ersten Versuchen offene Klemmspannungen bis zu 410 mV erreicht worden.

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden Si-Nanostrukturen durch die Entmischung von nichtstöchiometrischen, amorphen SiO_x-Schichten mit $0 < \text{O/Si} < 2$ hergestellt, umfassend charakterisiert und erfolgreich in eine Solarzellenstruktur implementiert.

Bezüglich den SiO_x-Schichteigenschaften vor und nach der Entmischung konnten viele Übereinstimmungen der eigenen Resultate mit anderen Arbeiten gefunden werden [29, 34–37, 231, 234, 239, 262, 263].

So wurde in Korrelation mit der Literatur gezeigt, dass die Entmischung der SiO_x-Schichten bei einer Temperatur von 900 °C abgeschlossen ist. Dabei nimmt die Größe und die Dichte an kristallinen Nanodots mit zunehmender Sauerstoffkonzentration ab und die SiO_x-Schichten werden elektrisch isolierender. Der mittlere Durchmesser der Nanodots bewegt sich abhängig vom O/Si-Verhältnis zwischen 5 - 10 nm. Es kommt dabei auch zur Formation von Si-Nanodots, die mit dem Substrat verbunden sind. Dadurch wird eine Substratpassivierung durch die SiO₂-Matrix verhindert. An dieser Stelle wäre eine Substratpassivierung mit SiO₂ bereits vor der SiO_x-Deposition erforderlich.

Bei ausreichend hohem Sauerstoffgehalt sind die Si-Nanodots durch eine Oxidmatrix passiviert und es wurde ein blauverschobenes Photolumineszenzsignal gemessen, das mit der Größe der Nanodots zusammenhängt. Diese Blauverschiebung wird nach bisheriger Erkenntnis durch QC-Effekte verursacht.

In dieser Arbeit wurde erstmalig durch Messung der Oberflächenphotospannung gezeigt, dass durch n- und p-dotierte SiO_x-Schichten eine Bandverbiegung von über 700 meV in einem c-Si-Wafer induziert werden kann. Diese bleibt auch nach der Entmischung vorhanden.

In dieser Arbeit wurden auch erstmals dotierte, entmischte SiO_x-Schichten erfolgreich als Si/SiO₂-ND-HE in das Konzept der polykristallinen Si-Dünnschichtsolarzelle integriert. Es konnte gezeigt werden, dass bereits bei geringem O/Si-Verhältnis die Emitterschichten über eine höhere optische Transparenz verfügen als eine sauerstofffreie Si-Schicht der gleichen Dicke. In ersten Versuchen konnte für $O/Si \leq 0,4$ eine offene Klemmspannungen von bis zu 410 mV erreicht werden. Da es sich hierbei nur um erste Teststrukturen gehandelt hat, sind bei optimierten Prozessbedingungen und höherer Dotierung des Si/SiO₂-ND-HE auch höhere Leerlaufspannungen zu erwarten.

Des Weiteren konnte in dieser Arbeit erstmalig nachgewiesen werden, dass SiO_x-Schichten eine darunterliegende ZnO:Al-Schicht vor der Degradation der elektrischen Eigenschaften infolge der Temperung während der Festphasenkristallisation (600 °C, 24 Stunden) bewahren. Sollte dieser Schutz auch für eine RTP-Prozessierung erweiterbar sein, könnte der Si/SiO₂-ND-HE auch für Dünnschichtsolarzellen mit ZnO:Al Basis eingesetzt werden.

6 Gegenüberstellung der Wachstumsmethoden und Perspektiven

In diesem Kapitel werden die Charakteristika der in Kapitel 4 und 5 untersuchten Si/SiO₂-Nanostrukturen gegenübergestellt. Insbesondere wird die Anwendung der Nanostrukturen als Si/SiO₂-Nanodot-Hetero-Emitter (Si/SiO₂-ND-HE) in einer Solarzelle diskutiert.

Wie bereits in der Einleitung beschrieben wurde, muss bei einem funktionsfähigen Si/SiO₂-ND-HE eine gute Grenzflächenpassivierung des Absorber gewährleistet sein. Zudem muss im Absorbermaterial eine ausreichend hohe Bandverbiegung induziert werden, das heißt der Nanodot-Emitter muss dotierbar sein. Darüber hinaus muss ein elektrischer Transport von Ladungsträgern durch den Emitter möglich sein, was eine hohe Nanodot-Dichte mit geringen Nanodot-Abständen (≤ 2 nm) bedingt. Für eine zukünftige Nutzung von Quanten-Confinement (QC)-Effekte sollte auch die Option vorhanden sein, kristalline Si-Nanodots mit einem Durchmesser von $d \leq 6$ nm herzustellen, die von einer SiO₂-Hülle umgeben sind. Im Folgenden werden die Vor- und Nachteile beider Methoden (Entmischung und Entnetzung) aus wissenschaftlichem und technologischem Blickwinkel betrachtet.

Technologie

Die Entmischung besitzt gegenüber der Entnetzung den Vorteil, dass die Deposition der SiO_x-Schichten mittels PECVD-Verfahren bei einem Druck von etwa 0,1 - 3 mbar erfolgen kann. Die zur Entmischung erforderliche 900 °C-Temperung kann bei Atmosphärendruck durchgeführt werden. Damit ist eine großflächige Herstellung von Si-Nanodots bei geringerem technologischem Aufwand als bei der Entnetzung möglich.

Für die Entnetzung muss nach den bisherigen Ergebnissen die Deposition der a-Si-Schicht und die Temperung bei 600 °C im UHV stattfinden, um eine Oxidation der Oberfläche zu vermeiden. Bereits eine Oxiddicke von wenigen Monolagen ist ausreichend, um eine Entnetzung zu verhindern, so dass die Schicht nach der Temperung als zweidimensionale kristalline Struktur verbleibt. Es ist aber denkbar, dass zu mindestens die a-Si-Deposition ebenfalls mittels PECVD-Deposition durchgeführt werden kann, sofern vor der Temperung im UHV eine vorhandene Oxid-Deckschicht z.B. durch HF-Behandlung entfernt wird.

Formation der Si-Nanodots

Mit beiden Methoden ist es möglich, selbstorganisierte, kristalline Si-Nanodots herzustellen. Bei der Entmischungsmethode ist für die vollständige Entmischung einer SiO_x -Schicht eine Nachbehandlungstemperatur von mindestens 900°C erforderlich. Mit steigendem O/Si-Verhältnis der SiO_x -Schichten sind höhere Temperaturen notwendig, um eine partielle Kristallisation der Si-Nanodots einzuleiten. Amorphe Si (a-Si) Phasen bleiben auch bei der Temperung einer $\text{SiO}_{0,1}$ -Schicht bei 900°C zurück.

Die Kontrolle der Nanodot-Größe erfolgt durch Variation des O/Si-Verhältnisses, bei der eine Erhöhung von O/Si zu einer Verringerung der Nanodot-Durchmesser führt. Gleichzeitig verringert sich aufgrund der erhöhten Kristallisationstemperatur auch die Dichte von kristallinen Nanodots. Die Formation kristalliner Nanodots mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 6 nm erfordert Temperaturen um 1050°C ¹.

Im Gegensatz dazu führt die Entnetzung von (i)a-Si-Schichten aufgrund der Korrelation des Entnetzungsprozesses mit der Kristallisation der initialen Schicht zur Formation von freiliegenden, hochkristallinen Si-Nanodots nach einer Temperung bei nur 600°C . Es bleibt dabei kein a-Si zurück. Die Größe und die Dichte der Nanodots werden durch die initiale a-Si-Schichtdicke bestimmt, die keinen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten besitzt. Eine erhöhte Kristallisationstemperatur von 800°C wurde für die Entnetzung von antimon- und bordotierten Si-Schichten festgestellt. Diese liegt aber dennoch weit unter der für eine Entmischung von SiO_x -Schichten benötigten Temperatur. Auf diese Weise können mittels der Entnetzung bei vergleichsweise geringer Temperatur Si-Nanodots mit beliebigem Durchmesser hergestellt werden. Es ist zu erwarten, dass sich Nanodots mit einem Durchmesser $< 6\text{ nm}$ herstellen lassen, sofern diese vor einer nativen Oxidation geschützt werden.

Formation der SiO_2 -Matrix

Bei der Entmischung entsteht gleichzeitig zu den Si-Nanodots eine SiO_2 -Matrix, die gemäß den PL-Ergebnissen (Kap. 5.3.2.2) erst für $\text{O/Si} \approx 0,9$ die c-Si-Nanodots vollständig umhüllt. Dies wiederum erfordert hohe Kristallisationstemperaturen, so dass die Formation eines dichten Systems aus kristallinen Nanodots, die von einer Oxidhülle umgeben sind, Temperaturen über 1050°C benötigt.

Bei der Entnetzung wird die Oxidmatrix durch einen zusätzlichen Prozessschritt in Form einer Oxidation hergestellt. In der vorliegenden Arbeit wurde dies durch die Plasmaoxidation ermöglicht (Kap. 4.2). Die Oxidation bedeutet einen technologischen Mehraufwand, zudem muss für eine Stapelung von Nanodots jede Entnetzung einzeln durchgeführt werden.

¹Eine Verringerung der initialen Schichtdicke einer SiO_x -Schicht würde die Kristallitgröße nur in einer Dimension einschränken.

Allerdings ermöglicht es diese Methode dadurch ein System aus dicht gestapelten Nanodots herzustellen, da der vertikale Nanodot-Abstand durch die Oxiddicke bestimmt wird. Des Weiteren erlaubt die Plasmaoxidation eine zusätzliche Einflussnahme auf die Nanodot-Größe. So kann durch eine Oxidation der Außenbereiche eines Nanodots der Radius des kristallinen Kerns verringert werden.

Transport von Ladungsträgern

Die Vorteile der kontrollierten Nanodot-Formation bei der Entnetzung spiegeln sich auch im Stromtransport durch die Nanodotschicht wider. Durch Vergleich beider Stromdichten in Durchlassrichtung² zeigt sich, dass der Strom durch eine achtfach entnetzten Nanodotschicht in der gleichen Größenordnung liegt wie der durch eine $\text{SiO}_{0,2}$ -Schicht. Die Ergebnisse in Kapitel 4.2.4 lassen erwarten, dass bei einem mittels Entnetzung hergestellten Si/SiO₂-ND-HE durch eine reduzierte Plasmaoxid-Dicke die Stromdichte um 1-2 Größenordnungen weiter erhöht werden kann.

Passivierung des Substrats

Bei der Entnetzungsmethode zeigt sich bezüglich der Passivierungsqualität des Absorbermaterials (hier ein kristalliner Si (c-Si) -Wafer) ein weiterer Vorteil der Plasmaoxidation. In Kombination mit einer Wasserstoffpassivierung gewährleistet diese eine geringe Zustandsdichte an der c-Si-Wafer/SiO₂-Grenzfläche. Während des Entnetzungsprozesses bleibt das Plasmaoxid und damit die Passivierungsschicht unbeschadet. Dies zeigt sich auch darin, dass sich die niedrige Grenzflächen-Zustandsdichte nach der Entnetzung nur geringfügig geändert hat.

Die Entstehung einer selbstorganisierten, räumlich homogenen SiO₂-Passivierungsschicht durch die Entmischung von sauerstoffreichen SiO_x-Schichten wird selbst für $\text{O/Si} = 1,3$ nicht beobachtet. Stattdessen kommt es zu einem gitterversetzten Wachstum zahlreicher Si-Nanodots auf dem Substrat. Dadurch ist eine hohe Grenzflächen-Zustandsdichte zu erwarten. Die niedrigen Ladungsträgerlebensdauern im c-Si-Volumen mit beidseitiger SiO_x-Beschichtung nach der Entmischung bestätigen diese Vermutung. Durch eine vorherige Plasmaoxidation des Substrats könnte eine gute Grenzflächenpassivierung gewährleistet werden, wenn auch bei der Entmischung die Si-Nanodots das Plasmaoxid nicht durchstoßen.

Passivierung der Si-Nanodots

Die Qualität der Passivierung der SiO₂-Matrix bei der Entmischung zeigt sich in einer höheren Ladungsträgerlebensdauer der Si-Nanodots als es durch das Plasmaoxid bei der Entnetzung der Fall ist.

²Siehe dazu Abb. 4.21 für die achtfach entnetzte Nanodotschicht und Abb. 5.13 für entmischte (i)SiO_x-Schichten.

Ohne eine genaue Spektroskopie der Zustandsdichte und den Ladungen an den Grenzflächen der Nanodots zur Matrix kann die Ursache der höheren Lebensdauer nicht festgestellt werden³. So ist es denkbar, dass die Oxidmatrix mehr E'-Zentren ausbildet, die eine höhere Feldeffekt-Passivierung der Nanodots bewirken (Kap. 2.2.2) oder auch, dass mehr offene Si-Bindungen abgesättigt werden. Es ist auch zu berücksichtigen, dass die ermittelte Ladungsträgerlebensdauer von der Überschussladungsträgerkonzentration abhängt (Kap. 2.2.1). Diese kann für die UV-Photolumineszenzspektroskopie innerhalb der Nanodots nur grob abgeschätzt werden.

Eine hohe Ladungsträgerlebensdauer stellt keine notwendige Voraussetzung für einen konventionellen Hetero-Emitter dar. Allerdings eröffnet sich dadurch die Möglichkeit die Si-Nanodots als Absorbermaterial verwenden zu können. Unter Ausnutzung von Quanteneffekten in Form einer einstellbaren Bandlücke wäre auch der Einsatz als nanostrukturierte Si-Nanodots-Tandem-Zelle denkbar. Dessen Absorberschichten würden dann aus Si-Nanodots mit jeweils unterschiedlichen Nanodotdurchmesser bestehen [48].

Bandverbiegung

Ein wesentlicher Nachteil bei der Entnetzungsmethode ist, dass durch die Entnetzung einer dotierten (n)a-Si:Sb-Schicht und einer (i)a-Si-Schicht eine identische Bandverbiegung von nur etwa 440 meV in einem (p)c-Si-Wafer induziert wird. Durch weitere Experimente mit größeren Nanodots, höherer Nanodotdichte sowie anderen Dotanden könnte herausgefunden werden, ob es sich dabei um einen Selbstreinigungsprozess während des Entnetzungs Vorgangs handelt.

In diesem Fall kann eine Bandverbiegung im c-Si-Wafer durch das nachträgliche Aufbringen einer dünnen, hochdotierten a-Si-Schicht auf den Nanodots induziert werden (Tabelle 4.3). Durch eine Oxidation der dotierten Schicht können die Entnetzung und der Verlust der Dotierung verhindert werden, sowie weitere Nanodotschichten durch Entnetzung hergestellt werden. Gegebenenfalls kann abwechselnd immer eine hochdotierte a-Si-Schicht ohne nachträgliche Entnetzung eingebaut werden.

Im Gegensatz dazu konnte bei der Entmischung durch n- und p-dotierte SiO_x -Schichten mit $0 \leq \text{O/Si} \leq 0,3$ eine Bandverbiegung von $\pm 730 \text{ meV}$ in p- und n-dotierte c-Si-Wafer induziert werden. Die Richtung der Bandverbiegung hängt vom Dotiertyp der SiO_x -Schicht ab. Die Bandverbiegung bleibt auch nach der Entmischung der Schicht stabil. Dadurch eignen sich dotierte, entmischte SiO_x -Schichten im aktuellen Entwicklungsstand als dotierter Si/SiO₂-ND-HE besser als entnetzte a-Si-Schichten.

³Die gängigen Messmethoden wie Kapazitäts-Spannungs-Spektroskopie oder SPV lassen sich für die Nanodotsysteme nicht sinnvoll anwenden. Diese Methoden sind für die Charakterisierung planarer Grenzflächen geeignet, bei der sichergestellt werden kann, dass nur eine Grenzfläche ein Signal liefert. Eine Alternative stellt die *Constant-Final-State-Yield-Spektroskopie* [144], einer Form der Photoelektronenspektroskopie dar. Diese ist in der Lage eine Defektspektroskopie von sehr dünnen Schichten durchzuführen. Allerdings müssten zur Auswertung der Spektren zunächst passende Modelle entwickelt werden.

Quanten-Confinement-Effekte

Hinweise auf QC-Effekte in Form eines blauverschobenen Photolumineszenzsignals wurden in der vorliegenden Arbeit nur bei der Entmischungsmethode für SiO_x -Schichten mit $0,9 < \text{O/Si} < 1,3$ nach der Temperung bei 1050°C beobachtet. Dabei entstehen kristalline Si-Nanodots mit einem mittleren Durchmesser $\leq 6\text{ nm}$. SiO_x -Schichten mit höherem O/Si-Verhältnis konnten mit den hier verwendeten Mitteln nicht mehr kristallisiert werden und bei geringerem O/Si-Verhältnis bildet sich keine geschlossene Oxidhülle um die Nanodots.

Bei den ersten Versuchen, Nanodots mit einem Durchmesser $< 6\text{ nm}$ durch Entnetzung herzustellen, kam es zur vollständigen nativen Oxidation der freiliegenden Nanodots. Dies lässt sich durch eine Lagerung in sauerstofffreier Atmosphäre oder der Deposition einer Deckschicht vermeiden. Für ein deutliches Photolumineszenzsignal müssten auch mehrere Nanodots mit kleinem Durchmesser übereinander gestapelt werden. Aufgrund der einfachen Einflussnahme auf den Nanodotdurchmesser und der steten Gewährleistung einer Oxidhülle, ist die Entnetzungsmethode in Kombination mit der Plasmaoxidation für die Untersuchung und Ausnutzung von QC-Effekten vorteilhafter gegenüber der Entmischungsmethode. Die Untersuchung von QC-Effekten bei entnetzten Si-Nanodots ist sehr vielversprechend und sollte in Zukunft verstärkt untersucht werden.

Zusammenfassung

In der Gesamtheit erkennt man, dass die Entmischung im Gegensatz zur Entnetzung technologisch leichter umzusetzen ist und weniger Prozessschritte erfordert. Die in dieser Arbeit entwickelte Entnetzungsmethode in Kombination mit der Plasmaoxidation bietet dafür eine bessere Kontrolle über die Nanodotgeometrie, der Nanodot-Dichte und der SiO_2 -Matrix. Dies reflektiert sich wiederum auf eine bessere Kontrolle der Absorber-Passivierung und des Stromtransports. Die Entnetzungsmethode stellt daher eine deutliche Weiterentwicklung in der Herstellung eines Si/ SiO_2 -ND-HE dar. Die weiteren Arbeiten sollten darauf zielen eine effiziente Dotierung der entnetzten Schichten zu ermöglichen, sowie Nanodots mit einem Durchmesser $\leq 6\text{ nm}$ herzustellen um QC-Effekte zu untersuchen und nutzbar zu machen.

Da eine hohe, thermisch stabile Bandverbiegung durch dotierte SiO_x -Schichten erreicht wurde und auch die Implementierung in polykristalline Si-Dünnschichtzelle erfolgreich war, sind weitere Experimente mit der Entmischungsmethode sehr spannend. Weitere Versuche sollten bei noch höherer Emitterdotierung durchgeführt werden. Die Kombination der Entmischungsmethode mit der Plasmaoxidation ist sehr vielversprechend, da so eine ganzflächige Passivierungsschicht realisierbar wird. Im Weiteren könnte das von *Cho et. al.* [27] entwickelte Konzept eines Übergittersystems, bestehend aus SiO_2 - und dotierten SiO_x -Schichten auch mit Plasmaoxiden umgesetzt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Methoden zur Herstellung nanostrukturierter Schichtsysteme eingehend untersucht. Dabei handelte es sich zum einen um die Entnetzung dünner amorpher Si-Schichten (a-Si) in Kombination mit einer plasmaunterstützten Oxidation (Plasmaoxidation) und zum anderen um die Entmischung nichtstöchiometrischer SiO_x -Schichten. Ziel war es mit beiden Wachstumsmethoden (Entnetzung und Entmischung) einen Si/SiO₂-Nanodot-Hetero-Emitter (Si/SiO₂-ND-HE) zu konstruieren, der als funktionale Schicht in einer siliziumbasierten Solarzelle integriert werden kann. Der Si/SiO₂-ND-HE besteht aus kristallinen Si (c-Si) - Nanodots, die von einer SiO₂-Matrix umgeben sind.

Gegenüber einem konventionellen a-Si- oder c-Si-Emitter bietet diese Struktur den Vorteil einer geringeren parasitären Lichtabsorption und die Möglichkeit, langfristig sogar Quanteneffekte nutzbar zu machen. Für den Einsatz des Si/SiO₂-ND-HE in einem photovoltaischen Bauelement muss die Passivierung des angrenzenden Absorbers gewährleistet sein. Zudem muss eine Bandverbiegung durch dotierte Si-Nanodots induziert werden und ein Stromtransport durch den Emitter möglich sein. Diese Bedingungen erfordern eine präzise Kontrolle über das Wachstum der Si-Nanodots und der SiO₂-Matrix.

Die vorliegende Arbeit beinhaltet umfangreiche Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften der Si-Nanodots und der SiO₂-Matrix aus dem der Si/SiO₂-ND-HE besteht. Dies ermöglicht es, fundierte Aussagen über deren strukturellen Eigenschaften zu treffen, sowie die Passivierungsmechanismen und des Ladungsträgertransport zu analysieren. Mit der Entnetzungsmethode wurde ein neues Konzept für die Herstellung eines Si/SiO₂-ND-HE entwickelt. Bezüglich der Kontrolle der Dichte und Größe der Si-Nanodots, sowie der Passivierung und dem Ladungsträgertransport ist diese Methode der bislang etablierten Entmischungsmethode weit überlegen. Die Entmischung hingegen konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals erfolgreich in einer polykristallinen Si-Dünnschichtzelle implementiert werden.

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse und Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen der beiden Wachstumsmethoden zusammengefasst. Es wird zudem ein Ausblick auf mögliche Forschungstätigkeiten zur Weiterentwicklung der in dieser Arbeit gewonnen Resultate gegeben.

Plasmaoxidation und Entnetzung

Durch die Temperung einer a-Si-Schicht auf einem oxidierten Substrat im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) bei 600 °C kommt es zur Kristallisation der Schicht und dadurch zur selbstorganisierten Formation von isolierten, kristallinen Si-Nanodots. Dieser Vorgang kann thermodynamisch durch die Minimierung der energetisch ungünstigen c-Si/SiO₂-Grenzfläche erklärt werden [31]. Die Besonderheit der Entnetzung liegt in der Kontrolle der Größe, der Dichte und der kristallinen Struktur der Nanodots durch leicht variierbare Depositionsparameter wie der initialen Schichtdicke und der Entnetzungstemperatur. Dabei wird mit abnehmender initialen Schichtdicke der Durchmesser der Nanodots geringer und deren Dichte nimmt zu.

Bislang wurde die Entnetzung von a-Si-Schichten auf thermisch oxidierte c-Si-Wafer oder Glassubstraten durchgeführt. Die entstehenden Nanodots wurden lediglich bezüglich Ihrer äußeren Struktur (Größe, Dichte, Form) charakterisiert [30–32].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Entnetzung zum ersten Mal auf oxidierte c-Si-Wafer mit einem ultradünnen Oxid (≤ 2 nm) durchgeführt. Die entstandenen Strukturen wurden mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) hinsichtlich ihrer kristallinen Struktur charakterisiert. Des Weiteren wurde die Qualität der Passivierung und die elektrischen Eigenschaften der Si-Nanodots untersucht.

Die ultradünne Oxidation des c-Si-Wafers wurde mittels der von *B. Stegemann et al.* vorgestellten Plasmaoxidation [149, 184, 185, 187] bei 600 °C durchgeführt und in dieser Arbeit weiterentwickelt. Dazu wurden neutrale, thermische Sauerstoffatome bereitgestellt, die eine zwischen 0 - 2 nm exakt einstellbare, homogene Oxidation des c-Si-Wafers ermöglichen. Bei einem 2 nm dicken Oxid konnte eine ähnlich niedrige Zustandsdichten an der c-Si-Wafer-Grenzfläche erreicht werden, wie bei einem 150 nm dicken thermischen Oxid. Es konnte ebenfalls ein Tunnelstrom durch die dünne Oxidschicht nachgewiesen werden. Mit dünnerer Oxiddicke nimmt dabei der Tunnelstrom durch das Oxid zu, gleichzeitig erhöht aber sich die Grenzflächen-Zustandsdichte. Ein guter Kompromiss zwischen der Passivierungsqualität und des Stromtransportes wurde bei einer Oxiddicke von 1,4 nm gefunden.

In HRTEM-Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, dass während des Entnetzungsprozesses die Oxidschicht nicht von den Si-Nanodots durchstoßen wird, die Passivierungsschicht also erhalten bleibt. Dies zeigte sich durch eine fast identische Zustandsdichte an der c-Si-Wafer/SiO₂-Grenzfläche vor und nach der Entnetzung. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass Nanodots mit einem Durchmesser von etwa 15 nm durchweg monokristallin sind und eine runde Form besitzen. Nanodots mit einem Durchmesser von 100 nm besitzen eine polykristalline Struktur und weisen eine ungleichmäßige Form auf, da diese durch eine Koaleszenz vereinzelter kleinerer Nanodots entstehen.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich die Oberfläche der freiliegenden Nanodots mit Hilfe der Plasmaoxidation ebenfalls kontrolliert oxidieren lässt und eine gleiche chemische Struktur wie ein plasmaoxidierte c-Si-Wafer aufweist. Auf der oxidierten Oberfläche der Nanodots lassen sich durch die Entnetzung einer weiteren Schicht neue Nanodots herstellen. Durch stetige Wiederholung dieser Prozesse kann ein System an dicht gestapelten, kristallinen Nanodots beliebiger Größe in einer SiO₂-Matrix hergestellt werden, deren Nanodotabstände durch die variierbare Oxiddicke gegeben ist. Es konnte ein spannungsabhängiger Stromtransport durch ein solches System nachgewiesen werden, der dem eines entmischten SiO_x-Systems mit äquivalent großen Nanodots um mehrere Größenordnungen übersteigt.

Es wurde erstmalig die in c-Si-Wafern induzierte Bandverbiegung von intrinsischen, und antimon-dotierten, entnetzten Schichten gemessen. Allerdings konnte kein Unterschied in der Bandverbiegung zwischen den beiden Systemen nach der Nanodot-Formation festgestellt werden. Durch Abscheidung einer dotierten a-Si-Deckschicht auf den Si-Nanodots ließ sich jedoch eine Bandverbiegung von über 600 meV nachweisen.

Entmischung

Als direktes Vergleichssystem zur Entnetzungsmethode wurde die Entmischung von nichtstöchiometrischen SiO_x-Schichten mit $0 \leq \text{O/Si} \leq 2$ auf c-Si-Wafern untersucht. In Übereinstimmung mit anderen Arbeiten [29, 41] wurde nachgewiesen, dass die Entmischung der gesamten Schicht in a-Si-, c-Si- und SiO₂-Phasen bei einer Temperatur von 900 °C abgeschlossen ist.

Mit steigendem O/Si-Verhältnis nimmt die Dichte und Größe der kristallinen Si-Nanodots ab. Der mittlere Durchmesser der Nanodots bewegte sich abhängig vom O/Si-Verhältnis zwischen 5 - 10 nm. Es kommt dabei auch zur Formation von Si-Nanodots direkt auf dem c-Si-Wafer. Dies bewirkt, dass die SiO₂-Matrix den c-Si-Wafer nicht vollständig passivieren kann und daher nur eine schlechte Passivierung des Absorbers vorhanden ist.

Bei $\text{O/Si} > 0,9$ sind die Si-Nanodots innerhalb der entmischten SiO_x-Schicht mit einer Oxidhülle versehen. Für solche Systeme wurde ein blauverschobenes Photolumineszenzsignal beobachtet, das auf Quanteneffekte zurückzuführen ist.

Der Stromtransport durch entmischte SiO_x-Schichten nimmt in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten mit steigendem O/Si-Verhältnis um mehrere Größenordnungen ab [34]. Grund dafür ist die in dieser Arbeit nachgewiesene geringer werdende Nanodot-Dichte und die Ausbildung einer isolierenden Matrix. Erstmals konnte gezeigt werden, dass für n- und p- dotierte SiO_x-Schichten mit $\text{O/Si} \leq 0,3$ eine Bandverbiegung von über 700 meV in einem c-Si-Wafer induziert wird und diese auch nach der Entmischung vorhanden bleibt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum ersten Mal entmischte, n-dotierte SiO_x -Schichten als Si/SiO₂-ND-HE in einer polykristallinen Silizium-Dünnschichtsolarzelle implementiert. Für $\text{O/Si} \leq 0,4$ konnte eine Leerlaufspannung von bis zu 410 mV erreicht werden, was mit einer sauerstofffreien Si-Emitterschicht vergleichbar ist. Ebenfalls konnte nachgewiesen werden, dass (n)SiO_x-Schichten eine darunterliegende ZnO:Al-Schicht vor der thermisch bedingten Degradation der elektrischen Eigenschaften bei einer Temperung von 600 °C bewahren. Es konnte dadurch gezeigt werden, dass die Entmischungsmethode mit der Dünnschichttechnologie vereinbar ist.

Vergleich beider Methoden

Bei direktem Vergleich der Entnetzungs- und der Entmischungsmethode zur Herstellung eines Si/SiO₂-ND-HE wurde deutlich, dass die Entmischung im Gegensatz zur Entnetzung weniger Prozessschritte benötigt. Dafür ist sie in ihren Möglichkeiten der Nanodot-Formation sehr eingeschränkt. Grund dafür ist, dass die Größe und die Dichte der kristallinen Nanodots im Wesentlichen nur über das O/Si-Verhältnis eingestellt werden kann, welches auch gleichzeitig andere physikalische Parameter beeinflusst.

Bei der Entnetzung können die Si-Nanodot-Eigenschaften durch die Dicke der initialen a-Si-Schicht sowie den Oxidationsparameter kontrolliert werden. Bei der hier entwickelten Methode erfolgt die Formation der SiO₂-Matrix und der Si-Nanodots unabhängig voneinander. Dadurch ist eine unabhängige Kontrolle der Größe und Dichte der Si-Nanodots bei der Herstellung des Si/SiO₂-ND-HE möglich. Dies äußert sich darin, dass die ganzflächige SiO₂-Passivierungsschicht erhalten bleibt und das durch die hohe Nanodot-Dichte eine hohe Stromdichte durch den Emitter realisiert wird.

Im aktuellen Entwicklungsstand konnte mit der Entmischungsmethode eine höhere Bandverbiegung in einem c-Si-Wafer induziert werden als mit der Entnetzungsmethode. Da eine Bandverbiegung Voraussetzung für den Si/SiO₂-ND-HE ist, muss die Entnetzungsmethode in diesem Punkt weiterentwickelt werden.

Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Entnetzungsmethode zur Herstellung eines Si/SiO₂-ND-HE besitzt ein großes Potential mittelfristig die konventionelle Entmischungsmethode zu ersetzen. Zu diesem Zweck muss jedoch in erster Linie noch eine effiziente Dotierung der Si-Nanodots erreicht werden. Durch weitere Experimente mit verschiedenen Dotanden, sowie größeren Nanodots und höherer Nanodot-Dichte könnte herausgefunden werden, ob die bislang geringe Dotiereffizienz durch einen Selbstreinigungsprozess beim Entnetzungsvorgang verursacht wird.

Sollte dies der Fall sein, kann eine Bandverbiegung im c-Si-Wafer durch das nachträgliche Aufbringen einer dünnen hochdotierten a-Si-Schicht auf den Nanodots induziert werden. In der entsprechenden Si/SiO₂-ND-HE-Struktur müssten dann hochdotierte a-Si-Schichten zwischen jeder entnetzten a-Si-Schicht eingebaut werden.

Um auch bei der Entnetzungsmethode Quanteneffekte beobachten zu können, müssten Si-Nanodots mit einem Durchmesser < 6 nm hergestellt werden. Nach den bisherigen Untersuchungen sollte dies durch die Entnetzung einer 1 - 2 nm dicken a-Si-Schicht möglich sein. Ein anderer Weg wäre es, den kristallinen Kern größerer Si-Nanodots durch eine nachträgliche Plasmaoxidation zu verkleinern.

Für eine wirtschaftliche Nutzung der Entnetzungsmethode wäre die Prozessierung bei im HV und nicht wie bislang im UHV vorteilhaft. Die Herausforderung dabei ist die Oxidation der a-Si-Schicht zu vermeiden, da sich andernfalls durch die Temperung keine Si-Nanodots bilden. Bereits vorhandene Oxidschichten könnten mit einer HF-Behandlung entfernt werden.

Ein weiteres zukünftiges Forschungsthema sollte die Optimierung der Plasmaoxid-Dicke sein, um einen maximalen Tunnelstrom bei möglichst geringer Grenzflächen-Defektdichte an den c-Si-Oberflächen zu erhalten. Die Passivierung der Si-Nanodots in einem Si/SiO₂-ND-HE ist nicht von primärer Bedeutung, dafür aber die Passivierung der Grenzfläche zum Absorber. Daher sollte diese mit einer Oxiddicke von 1,4 nm versehen werden und die Si-Nanodots mit einer Oxiddicke < 1 nm.

Bei der Entmischungsmethode könnte durch die Plasmaoxidation des Substrates auch eine ganzflächige Passivierungsschicht realisierbar sein. Im Weiteren könnte das von *Cho et. al.* [27] entwickelte Konzept eines Übergittersystems, bestehend aus SiO₂- und dotierten SiO_x-Schichten auch mit Hilfe der Plasmaoxide umgesetzt werden.

Die hier begonnenen Ansätze zur Implementierung von entmischten SiO_x in Dünnschicht-Solarzellen sollten bei höherer Emitterdotierung weiter fortgeführt werden. Insbesondere muss herausgefunden werden, ob der Si/SiO₂-ND-HE auch bei höheren Temperaturen einen Degradationsschutz des darunter befindlichen ZnO:Al bietet. Es sollte auch untersucht werden, ob eine SiO_x-Schicht eine Diffusionsbarriere für Partikel aus dem ZnO:Al oder dem Glassubstrat darstellt.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung eines Si/SiO ₂ -Nanodot-Hetero-Emitter und seines Energieschemas	2
2.1	Schematische Darstellung des Entnetzungsprozesses	8
2.2	Schematische Darstellung der fünf möglichen Si-Si _{4-j} O _j Bindungstetraeder	10
2.3	Auftragung der Verteilungswahrscheinlichkeiten der Bindungstetraeder für das RM-Modell und das RB-Modell	11
2.4	Eindimensionale Darstellung der Bandlückenaufweitung durch Quanten-Confinement-Effekte	14
2.5	Defektmodell der Si/SiO ₂ -Grenzfläche	22
2.6	Schematische Darstellung des direkten Tunnelns und des Fowler-Nordheim-Tunnelns	24
2.7	Darstellung der Bandverbiegung im c-Si-Wafer durch positive und negative Oberflächenladungen	26
3.1	Aufbau und Bestandteile der UHV-Depositions-und Analytik-Anlage . .	31
3.2	Vereinfachte Darstellung der Plasmaoxidation eines c-Si-Wafers	33
3.3	Funktionsprinzip einer PECVD-Depositionsanlage	35
3.4	Schematische Darstellung der Elektronenstrahl-Verdampfungsanlage Univex 450	36
3.5	Funktionsweise des Rohrofens	37
3.6	Temperaturprofile für die Temperaturbehandlungen im Rohrofen	37
3.7	Aufbau des RTP-Ofens und Temperaturprofil	38
3.8	Transmissions- und Reflexionsmessung am UV-VIS-NIR-Spektrometer .	50
3.9	Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch kristallines Silizium	52
3.10	Technische und physikalische Funktionsweise der SPV-Messung	54
3.11	Kontaktschema für vertikale und laterale I-U Messungen	58
4.1	Schematische Darstellung der Prozessschritte für die Entnetzung dünner a-Si-Schichten auf einem plasmaoxidierten c-Si-Wafer	62
4.2	HRTEM-Querschnittsaufnahme einer c-Si-Wafer/SiO ₂ /a-Si-Struktur . .	66
4.3	XPS-Spektrum der Si 2p Linie eines 2 nm plasmaoxidierten c-Si-Wafers .	67
4.4	D _{it} -Verläufe von plasmaoxidierten c-Si-Wafern mit verschiedenen Nachbehandlungen	68
4.5	Stromdichte durch das Ag/SiO ₂ /(n)c-Si/Al-System	70
4.6	Stromdichte durch das Ag/SiO ₂ /(n)c-Si/Al-System bei verschiedenen Oxidschichtdicken	72
4.7	REM-Aufnahmen von Si-Nanodots nach Entnetzung einer 10 nm a-Si-Schicht bei 1000 °C	75

4.8	RKM-Topographiebild von Si-Nanodots nach der Entnetzung einer 10 nm (i)a-Si-Schicht bei 1000 °C	77
4.9	REM-Aufnahmen von sechs entnetzten Proben mit verschiedener initialer a-Si-Schichtdicke	78
4.10	Durchmesser und Dichte der Nanodots durch Entnetzung	80
4.11	Höhe der Nanodots durch Entnetzung	81
4.12	HRTEM-Querschnittsaufnahmen von Nanodots durch Entnetzung verschiedener Größe	82
4.13	Raman-Spektrum von Si-Nanodots durch Entnetzung auf Quarzglas	84
4.14	REM-Aufnahmen entnetzter Si-Schichten bei unterschiedlichen Entnetzungs-temperaturen	86
4.15	REM-Aufnahmen einer Si-Abscheidung bei 620 °C	88
4.16	REM-Aufnahmen von Proben nach mehrfacher Entnetzung	89
4.17	HRTEM-Querschnittsaufnahme einer achtfach entnetzten Nanodot-Probe	90
4.18	XPS-Spektrum und Anpassung der achtfach entnetzten Si-Nanodotprobe	92
4.19	D_{it} -Verlauf eines plasmaoxidierten c-Si-Wafers und eines plasmaoxidierten c-Si-Wafers nach der Formation von 15 nm großen Si-Nanodots durch Entnetzung	93
4.20	PL-Spektrum und PL-Transienten der achtfach entnetzten Nanodotprobe und eines plasmaoxidierten c-Si-Wafers	95
4.21	Stromdichte durch das Ag/Si-SiO ₂ -Nanostrukturen/(p)c-Si/Al-System	97
4.22	REM- und HRTEM-Aufnahmen von entnetzten Si:Sb-Schichten	99
5.1	EDX-Spektren von PECVD deponierten SiO _x -Schichten mit variierendem N ₀ -Flussverhältnis und die mittels Anpassung bestimmten Si, O, und N-Konzentrationen	109
5.2	Aus EDX-Messungen bestimmte O/Si- und N/Si-Verhältnisse von PECVD deponierten SiO _x -Schichten	110
5.3	XPS-Spektren an SiO _{1,1} -Schichten nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen	113
5.4	FTIR-Messungen an SiO _{1,1} -Schichten nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen	115
5.5	Raman-Spektren von SiO _{1,1} -Schichten nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen und Analyse der bei 1050 °C getemperten Probe	117
5.6	Kristallisationsgrad von SiO _x -Schichten nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen	118
5.7	HRTEM-Querschnittsaufnahmen an unterschiedlich getemperten SiO _{1,1} -Schichten	120
5.8	HRTEM-Querschnittsaufnahmen von getemperten SiO _x -Schichten	122
5.9	Minoritäts-Ladungsträgerlebensdauer photogenerierter Ladungsträger von beidseitig mit SiO _x -Schichten beschichtete (p)c-Si-Wafer	124
5.10	FTIR-Spektren von PECVD deponierten SiO _x -Schichten und die integrierte Absorbanz	126
5.11	Ergebnisse der spektral- und zeitaufgelösten PL-Messungen von getemperten sowie anschließend in Formiergas behandelten SiO _x -Proben	128

5.12	Vergleich der gemessenen PL-Energien mit dem theoretischen Verlauf der Bandlückenenergie von Si-Nanokristallen in Abhängigkeit des Nanodotdurchmessers	132
5.13	Stromdichte durch Al/(n)c-Si/SiO _x /Ag-Systeme für verschiedene SiO _x -Schichten vor und nach einer Temperung bei 900 °C	134
5.14	RKM-Strommessungen von getemperten SiO _{0,1} - und SiO _{1,3} -Schichten . .	135
5.15	Bandverbiegungsmessungen an dotierten c-Si/SiO _x -Systemen	137
5.16	Stromdichte durch Ag/SiO _x /Ag-Systeme für intrinsische und dotierte SiO _x -Schichten.	139
5.17	Schematische Darstellung der Polysilizium-Dünnschichtsolarzellen in Superstratkonfiguration mit (n)SiO _x -Hetero-Emitter	141
5.18	Optische Transmission von (n)SiO _x -Schichten auf Glas und ZnO:Al nach unterschiedlichen Nachbehandlungen als Funktion der Wellenlänge . . .	143
5.19	Elektrische Eigenschaften von SiO _x gedeckten ZnO:Al-Schichten nach dem SPC-Prozess	144
5.20	Leerlaufspannung von SiO _x -Dünnschichtsolarzellen	145

Tabellenverzeichnis

2.1	Zahlenwerte für die Energietermine der Gibb'schen Phasenumwandlung . .	9
3.1	Materialparameter der verwendeten c-Si-Wafer	28
3.2	Materialparameter der verwendeten Glassubstrate	30
3.3	Prozessparameter für die Plasmaoxidation eines c-Si-Wafers	34
3.4	Literaturwerte für die Position der Bindungsenergie und der Halbwertsbreite der fünf Oxidationsstufen von Si im XPS-Spektrum der Si 2p Linie	47
4.1	Stromdichten für den Stromtransport durch (n)c-Si-Wafer/SiO ₂ -Systeme für verschiedene SiO ₂ -Schichtdicken	73
4.2	D _{it} -Werte für einen plasmaoxidierten c-Si-Wafer vor und nach der Formation von c-Si-Nanodots durch Entnetzung	94
4.3	Messung der Bandverbiegung von (p)c-Si-Wafer mit unterschiedlich dotierten Si/SiO ₂ Nanostrukturen	101
5.1	Prozessparameter für die Herstellung der SiO _x -Schichten	107
5.2	Summe der prozentualen Suboxid-Anteile und O/Si-Verhältnisse aus der Anpassung der XPS-Messung von getemperten SiO _{1,1} -Schichten	114
5.3	Energetische Position der PL-Maxima und Ladungsträgerlebensdauer von getemperten und anschließend in Formiergas behandelte SiO _x -Proben	129

Abkürzungsverzeichnis

a-Si	Amorphes Silizium
a-Si:H	Amorphes hydrogenisiertes Silizium
c-Si	Kristallines Silizium, Englisch: crystalline silicon
CZ	Czochralski
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, Englisch: energy dispersive x-ray spectroscopy
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie, Englisch: electron energy loss spectroscopy
Fgas	Formiergas
FS	Farbstoff
FTIRS	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
FWHM	Halbwertsbreite, Englisch: full width at half maximum
FZ	Floatzone
H	Wasserstoff, Englisch: hydrogen
H-Pass	Wasserstoffpassivierung
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, Englisch: high resolution transmission electron microscopy
HV	Hochvakuum
HZB	Helmholtz-Zentrum-Berlin
IZM	Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften
MBE	Molekularstrahlepitaxi, Englisch: molecular beam epitaxy
MIS	Metall-Isolator-Halbleiter, Englisch: metal insulator semiconductor
MLU	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung, Englisch: plasma enhanced chemical vapour deposition
PES	Photoelektronenspektroskopie, Englisch: photoelectron spectroscopy
PL	Photolumineszenz
Poly-Si	Polykristallines Silizium, Englisch: polycrystalline silicon
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung, Englisch: physical vapour deposition
QC	Quanten-Confinement
QSSPC	Quasistationäre Fotoleitfähigkeit, Englisch: quasi-steady-state photo conductance
RBM	Modell für eine zufällige Bindungsverteilung, Englisch: random bond modell
RCA	Reinigungsmethode für Silizium, benannt nach der Radio Company of America
REM	Rasterelektronenmikroskop

RF	Radiofrequenz, entspricht hier 13,56 MHz, Englisch: radio frequency
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion, Englisch: reflection high energy Electron diffraction
RKM	Rasterkraftmikroskop, Englisch: atomic force microscope
RMM	Modell für eine zufällige Mischverteilung, Englisch: random mixture modell
RTP	Schnelle thermische Prozessierung, Englisch: Rapid thermal processing
Si	Silizium
Si-APD	Silizium-Avalanche-Photodiode
Si/SiO₂-ND-HE	Hetero-Emitter mit Silizium Nanodots in einer Siliziumdioxidmatrix
SiO₂	Siliziumdioxid
SiO_x	Nichtstöchiometrisches Siliziumoxid
SPC	Festphasenkristallisation, Englisch: solid phase crystallization
SPV	Oberflächenphotospannung, Englisch: surface photovoltage
SRH	Shockley-Read-Hall
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie, Englisch: transmission electron microscopy
TO-Mode	Transversale optische Mode, Englisch: transverse optical mode
TRPL	Zeitaufgelöste Photolumineszenz, Englisch: time-resolved photoluminescence
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbar(hier: sichtbarer Spektralbereich), Englisch: visual
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Englisch: x-ray photoelectron spectroscopy

Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency. *Key World Energy Statistics 2011*. 2011.
- [2] V. Quaschnig.. *Regenerative Energiesysteme: Technologie - Berechnung - Simulation*. 7. Auflage. Carl Hanser Verlag, 2011.
- [3] V. Quaschnig.. *Erneuerbare Energien und Klimaschutz: Hintergründe - Techniken - Anlagenplanung - Wirtschaftlichkeit*. 2. Auflage. Carl Hanser Verlag, 2009.
- [4] W. Shockley, H.J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.*, 32:510, 1961.
- [5] Zhao, Jianhua and Wang, Aihua and Green, Martin A. and Ferrazza, Francesca. 19.8 % efficient „honeycomb“ textured multicrystalline and 24.4 % monocrystalline silicon solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 73(14):1991–1993, 1998.
- [6] M. A. Green K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 40). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 20(5):606–614, 2012.
- [7] M. A. Green. *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*. 1. Auflage. Springer, 2005.
- [8] L. Tsakalakos. Nanostructures for photovoltaics. *Mater. Sci. Eng., R*, 62(6):175–189, 2008.
- [9] T. Takagahara, K. Takeda. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials. *Phys. Rev. B*, 46(23):15578–15581, 1992.
- [10] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.-C. Cho, C.-W. Jiang, T. Fangsunannarak, W. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, K.-L. Lin. Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells. *Thin Solid Films*, 511–512(0):654–662, 2006.
- [11] A. J. Nozik. Nanoscience and Nanostructures for Photovoltaics and Solar Fuels. *Nano Lett.*, 10(8):2735–2741, 2010.
- [12] P. V. Kamat. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. *J. Phys. Chem. C*, 112(48):18737–18753, 2008.
- [13] A. Pecora, L. Maiolo, G. Fortunato, C. Caligiore. A comparative analysis of silicon dioxide films deposited by ECR-PECVD, TEOS-PECVD and Vapox-APCVD. *J. Non-Cryst. Solids*, 352(9–20):1430–1433, 2006.

- [14] T. Gmitter E. Yablonovitch. A study of n -SIPOS:p-Si heterojunction emitters. *IEEE Electron Device Lett.*, (11):597 – 599, 1985.
- [15] H. G. Wagemann, H. Eschrich. *Photovoltaik: Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben. 2. Auflage.* Vieweg+Teubner Verlag, 2010.
- [16] E. Yablonovitch, T. Gmitter, R. M. Swanson, Y. H. Kwark. A 720 mV open circuit voltage SiO_x :c-Si: SiO_x double heterostructure solar cell. *Appl. Phys. Lett.*, 47(11):1211–1213, 1985.
- [17] M. A. Green. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 9(2):123–135, 2001.
- [18] A. Le Bris, J.-F. Guillemoles. Hot carrier solar cells: Achievable efficiency accounting for heat losses in the absorber and through contacts. *Appl. Phys. Lett.*, 97(11):113506–113506–3, 2010.
- [19] T. L. Chan, H. Kwak, J. H. Eom, S. B. Zhang, J. R. Chelikowsky,. Self-purification in si nanocrystals: An energetics study. *Phys. Rev. B*, 82(11):115421, 2010.
- [20] A. Ghetti. Characterization and modeling of the tunneling current in Si-SiO₂-Si structures with ultra-thin oxide layer. *Microelectron. Eng.*, 59(1–4):127–136, 2001.
- [21] G. F. Alapatt, R. and Singh, K. F. Poole. Fundamental Issues in Manufacturing Photovoltaic Modules Beyond the Current Generation of Materials. *Adv. Optoelectron.*, 2012:1–10, 2012.
- [22] V. Donchev, D. Nesheva, D. Todorova, K. Germanova, E. Valcheva. Characterization of Si-SiO_x nanocomposite layers by comparative analysis of computer simulated and experimental infra-red transmission spectra. *Thin Solid Films*, 520(6):2085–2091, 2012.
- [23] G. Conibeer, I. Perez-Wurfl, X. Hao, Xiaojing D. Di, D. Lin. Si solid-state quantum dot-based materials for tandem solar cells. *Nanoscale Res. Lett.*, 7(1):193, 2012.
- [24] C.-Y. Hsiao, C.-F. Shih, S.-H. Chen, W.-T. Jiang. Comparison of silicon nanocrystals embedded silicon oxide films by sputtering and PECVD. *Thin Solid Films*, 519(15):5086–5089, 2011.
- [25] J. A. Luna-López, G. García-Salgado, T. Díaz-Becerril, J. C. López, D.E. Vázquez-Valerdi, H. Juárez-Santiesteban, E. Rosendo-Andrés, A. Coyopol. FTIR, AFM and PL properties of thin SiO_x films deposited by HFCVD. *Mater. Sci. Eng., B*, 174(1–3):88–92, 2010.
- [26] I. Perez-Wurfl, X. Hao, A. Gentle, D.-H. Kim, G. Conibeer, M. A. Green. Si nanocrystal p-i-n diodes fabricated on quartz substrates for third generation solar cell applications. *Appl. Phys. Lett.*, 95(15):153506–153506–3, 2009.

- [27] E.-C. Cho, S. Park, X. Hao, D. Song, G. Conibeer, S.-C. Park, M. A. Green. Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cells. *Nanotechnology*, 19(24):245201, 2008.
- [28] T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata, S. Hasegawa. Optical properties of Si clusters and Si nanocrystallites in high-temperature annealed SiO_x films. *J. Appl. Phys.*, 83(4):2228–2234, 1998.
- [29] S. Lombardo, S. U. Campisano. Electrical and optical properties of semi-insulating polycrystalline silicon thin films: the role of microstructure and doping. *Mater. Sci. Eng., R*, 17(8):281–336, 1996.
- [30] H. Kondo, T. Ueyama, E. Ikenaga, K. Kobayashi, A. Sakai, M. Ogawa, S. Zaima. Formation of high-density Si nanodots by agglomeration of ultra-thin amorphous Si films. *Thin Solid Films*, 517(1):297–299, 2008.
- [31] Y. Wakayama, T. Tagami, S.-I. Tanaka. Three-dimensional islands of Si and Ge formed on SiO_2 through crystallization and agglomeration from amorphous thin films. *Thin Solid Films*, 350:300–307, 1999.
- [32] Wakayama, Yutaka and Tagami, Takashi and Tanaka, Shun-ichiro. Formation of Si islands from amorphous thin films upon thermal annealing. *Journal of Applied Physics*, 85(12):8492–8494, June 1999.
- [33] M. Zacharias, P. Streitenberger. Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces. *Phys. Rev. B*, 62(12):8391–8396, 2000.
- [34] A. Lombardo, W. U. Campisano, F. Baroetto. Electrical and structural properties of semi-insulating polycrystalline silicon thin films. *Phys. Rev. B*, 47(20):13561–13567, 1993.
- [35] P. Brüesch, T. Stockmeier, F. Stucki, P. A. Buffat. Physical properties of semi-insulating polycrystalline silicon. I. Structure, electronic properties, and electrical conductivity. *J. Appl. Phys.*, 73(11):7677–7689, 1993.
- [36] P. Brüesch, T. Stockmeier, F. Stucki, P. A. Buffat, J. K. N. Lindner. Physical properties of semi-insulating polycrystalline silicon. II. Optical studies of thin films. *J. Appl. Phys.*, 73(11):7691–7700, 1993.
- [37] R. Strehlow, W. H. Lamfried. A New Approach to the Electronic Structure of SiO_x . *Phys. Status Solidi B*, 109(1):K75–K79, 1982.
- [38] E. Martinez, F. Ynduráin. Theoretical study of the electronic structure of SiO_x . *Phys. Rev. B*, 24(10):5718–5725, 1981.
- [39] F. Iacona, S. Lombardo S. U. Campisano. Characterization by x-ray photoelectron spectroscopy of the chemical structure of semi-insulating polycrystalline silicon thin films. *J. Vac. Sci. Technol., B*, 14(4):2693–2700, 1996.

- [40] Y. N. Sun, A. Feldman, E. N. Farabaugh. X-ray photoelectron spectroscopy of O 1s and Si 2p lines in films of SiO_x formed by electron beam evaporation. *Thin Solid Films*, 157:351–360, 1988.
- [41] B. J. Hinds, F. Wang, D. M. Wolfe, C. L. Hinkle, G. Lucovsky. Investigation of postoxidation thermal treatments of Si/ SiO_2 interface in relationship to the kinetics of amorphous Si suboxide decomposition. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16:2171–2176, 1998.
- [42] B. J. Hinds, F. Wang, D. M. Wolfe, C. L. Hinkle, G. Lucovsky. Study of SiO_x decomposition kinetics and formation of Si nanocrystals in an SiO_2 matrix. *J. Non-Cryst. Solids*, 227–230, Part 1(0):507–512, 1998.
- [43] Uwe Kahler. *Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Siliziumnanopartikeln in SiO_2* . Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Deutschland, 2001.
- [44] J. W. Gibbs. *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*. 3. Auflage. John Wiley & Sons, 2009.
- [45] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik - Grundlagen*. 6. Auflage. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [46] E. Bersch, S. Rangan, R. A. Bartynski, E. Garfunkel, V. Vescovo. Band offsets of ultrathin high- κ -oxide films with Si. *Phys. Rev. B*, 78(8):085114, 2008.
- [47] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. 6. Auflage. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [48] E. Cho, M. A. Green, G. Conibeer, D. Song, Y. Cho, G. Scardera, S. Huang, S. Park, X. J. Hao, Y. Huang, L. V. Dao. Silicon Quantum Dots in a Dielectric Matrix for All-Silicon Tandem Solar Cells. *AAAdv. Optoelectron*, 2007:1–11, 2007.
- [49] R. Enderlein, A. Schenk. *Grundlagen der Halbleiterphysik*. 1. Auflage. Akademie-Verlag, 1992.
- [50] S. M. Sze, K. K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience, 1981.
- [51] Jan Schmidt. *Untersuchungen zur Ladungsträgerrekombination an den Oberflächen und im Volumen von kristallinen Silizium-Solarzellen*. Dissertation, Universität Hannover, Deutschland, 1998.
- [52] Caspar Leendertz. *Effizienzlimitierende Rekombinationsprozesse in amorph/kristallinen und polykristallinen Siliziumsolarzellen*. Dissertation, Technischen Universität Berlin, Deutschland, 2012.
- [53] Thomas Barthel. *Spektral- und zeitaufgelöste Photolumineszenz von Silizium-Nanokristallen für Solarzellen der dritten Generation*. Diplomarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, Deutschland, 2011.

- [54] Felix Rieboldt. *Bestimmung von Ladungsträgerlebensdauern in Silizium-Heterostrukturen*. Masterarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, Deutschland, 2010.
- [55] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Auflage. Oldenbourg Verlag, 2005.
- [56] Y. P. Varshni. Band-to-Band Radiative Recombination in Groups IV, VI, and III-V Semiconductors I. *Phys. Status Solidi B*, 19(2):459–514, 1967.
- [57] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, P. P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, and R. Corkish. Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 94(8):4930–4937, October 2003.
- [58] L. Hultdt. Band-to-band auger recombination in indirect gap semiconductors. *Phys. Status Solidi A*, 8(1):173–187, 1971.
- [59] A. Hangleiter, R. Häcker. Enhancement of band-to-band auger recombination by electron-hole correlations.
- [60] W. Shockley, W. T. Read. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.*, 87(5):835–842, 1952.
- [61] R. N. Hall. Electron-Hole Recombination in Germanium. *Phys. Rev.*, 87(2):387, 1952.
- [62] Eades, Wendell D. and Swanson, Richard M. Calculation of surface generation and recombination velocities at the Si-SiO₂ interface. *J. Appl. Phys.*, 58(11):4267–4276, 1985.
- [63] H. Nagel, C. Berge, A. G. Aberle. Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 86(11):6218–6221, 1999.
- [64] A. B. Sproul. Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 76(5):2851–2854, 1994.
- [65] O. Schultz, A. Mette, M. Hermle, S. W. Glunz. Thermal oxidation for crystalline silicon solar cells exceeding 19% efficiency applying industrially feasible process technology. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 16(4):317–324, 2008.
- [66] S. W. Glunz, A. B. Sproul, W. Warta, W. Wettling. Injection-level-dependent recombination velocities at the Si-SiO₂ interface for various dopant concentrations. *J. Appl. Phys.*, 75(3):1611–1615, 1994.
- [67] N. M. Nursam, Y. Ren, K. J. Weber. PECVD Silicon Nitride Passivation on Boron Emitter: The Analysis of Electrostatic Charge on the Interface Properties. *Adv. Optoelectron.*, 2010:1–8, 2010.

- [68] J. Lindmayer, J. H. Reynolds. Charge Distribution in Thermally Grown Silicon Dioxide. *J. Appl. Phys.*, 37(9):3400–3404, 1966.
- [69] F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner. Chemical and electronic structure of the SiO₂/Si interface. *Mat. Sci. Rep.*, 1(2):65–160, 1986.
- [70] E. N. Eleftherios. *The Physics of Solids: Essentials and Beyond. 1. Auflage.* Springer, 2002.
- [71] Heike Angermann. *Chemische Konditionierung der Silicium-Oberfläche: Präparation und Charakterisierung von Wasserstoff-terminierten und naßchemisch oxidierten Si (111)-und Si (100) Oberflächen.* Dissertation, Freie Universität Berlin, Deutschland, 2001.
- [72] K. Ohishi, T. Hattori. Periodic Changes in SiO₂/Si(111) Interface Structures with Progress of Thermal Oxidation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33:L675–L678, 1994.
- [73] H. Hasegawa, H. Ohno. Unified disorder induced gap state model for insulator-semiconductor and metal-semiconductor interfaces. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 4(4):1130–1138, 1986.
- [74] W. Füssel, M. Schmidt, H. Angermann, G. Mende, H. Flietner. Defects at the Si/SiO₂ interface: Their nature and behaviour in technological processes and stress. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 377(2–3):177–183, 1996.
- [75] E. H. Poindexter, P. J. Caplan, B. E. Deal, R. R. Razouk. Interface states and electron spin resonance centers in thermally oxidized (111) and (100) silicon wafers. *J. Appl. Phys.*, 52(2):879–884, 1981.
- [76] P. M. Lenahan, P. V. Dressendorfer. An electron spin resonance study of radiation-induced electrically active paramagnetic centers at the Si/SiO₂ interface. *J. Appl. Phys.*, 54(3):1457–1460, 1983.
- [77] E. Cartier, J. H. Stathis, D. A. Buchanan. Passivation and depassivation of silicon dangling bonds at the si/sio₂ interface by atomic hydrogen. *Appl. Phys. Lett.*, 63:1510–1512, 1993.
- [78] K. L. Brower. Passivation of paramagnetic Si-SiO₂ interface states with molecular hydrogen. *Appl. Phys. Lett.*, 53(6):508–510, 1988.
- [79] P. J. Caplan, E. H. Poindexter B. E. Deal, R. R. Razouk. ESR centers, interface states, and oxide fixed charge in thermally oxidized silicon wafers. *J. Appl. Phys.*, 50(9):5847–5854, 1979.
- [80] A. H. Edwards. Interaction of H and H₂ with the silicon dangling orbital at the (111) Si/SiO₂ interface. *Phys. Rev. B*, 44(4):1832–1838, 1991.
- [81] P. M. Lenahan, P. V. Dressendorfer. Hole traps and trivalent silicon centers in metal/oxide/silicon devices. *J. Appl. Phys.*, 55(10):3495–3499, 1984.

- [82] A. Schenk, G. Heiser. Modeling and simulation of tunneling through ultra-thin gate dielectrics. *J. Appl. Phys.*, 81(12):7900–7908, 1997.
- [83] S. Nagano, M. Tsukiji, K. Ando, E. Hasegawa, A. Ishitani. Mechanism of leakage current through the nanoscale SiO₂ layer. *J. Appl. Phys.*, 75:3530–3535, 1994.
- [84] M. Depas, B. Vermeire, P. W. Mertens, R. L. Van Meirhaeghe, M. M. Heyns. Determination of tunnelling parameters in ultra-thin oxide layer poly-Si/SiO₂/Si structures. *Solid-State Electron.*, 38(8):1465–1471, 1995.
- [85] R. H. Fowler, L. Nordheim. Electron Emission in Intense Electric Fields. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 119(781):173–181, 1928.
- [86] P. F. Bagwell, T. P. Orlando. Landauer’s conductance formula and its generalization to finite voltages. *Phys. Rev. B*, 40(3):1456–1464, 1989.
- [87] A. Gehring, S. Selberherr. Gate Current Modeling for MOSFETs. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2(1):26–44, 2005.
- [88] H. N. Waltenburg, J. T. Yates. Surface chemistry of silicon. *Chem. Rev.*, 95(5):1589–1673, 1995.
- [89] W. Kern, D. Puotinen. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Review*, 31(11):187–206, 1970.
- [90] W. Kern. Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide. *RCA Review.*, 31(11):187–206, 1970.
- [91] K. A. Reinhardt, W. Kern. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology. 2. Auflage.* Elsevier, 2007.
- [92] Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, V. A. Burrows. Infrared spectroscopy of Si(111) and Si(100) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 7(3):2104–2109, 1989.
- [93] H. Angermann, W. Henrion, M. Rebien, D. Fischer, J. T. Zettler, A. Röseler. H-terminated silicon: spectroscopic ellipsometry measurements correlated to the surface electronic properties. *Thin Solid Films*, 313–314(0):552–556, 1998.
- [94] Heraeus. *Quarzglas für die Optik: Daten und Eigenschaften.* 2003.
- [95] Corning. *Corning Eagle XG AMLCD Glass Substrates Material Information.* 2006.
- [96] A. Ichimiya, P. I. Cohen. *Reflection High-Energy Electron Diffraction. 1. Auflage.* Cambridge University Press, 2004.
- [97] A. Bongiorno, A. Pasquarello. Oxygen Diffusion through the Disordered Oxide Network during Silicon Oxidation. *Phys. Rev. Lett.*, 88(12):125901, 2002.

- [98] J. R. Engstrom, T. Engel. Atomic versus molecular reactivity at the gas-solid interface: The adsorption and reaction of atomic oxygen on the Si(100) surface. *Phys. Rev. B*, 41(2):1038–1041, 1990.
- [99] T. Engel. The interaction of molecular and atomic oxygen with Si(100) and Si(111). *Surf. Sci. Rep.*, 18(4):93–144, 1993.
- [100] B. E. Deal, A.S. Grove. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *J. Appl. Phys.*, 36(12):3770–3778, 1965.
- [101] U. Hilleringmann. *Silizium-Halbleitertechnologie*. Teubner Verlag, 2002.
- [102] M. A. Szymanski, A. M. Stoneham, A. Shluger. The different roles of charged and neutral atomic and molecular oxidising species in silicon oxidation from ab initio calculations. *Solid-State Electron.*, 45(8):1233–1240, 2001.
- [103] U. Stroth. *Plasmaphysik: Phänomene, Grundlagen, Anwendungen*. Vieweg+Teubner, 2011.
- [104] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. 1. Auflage*. Wiley-Interscience, 1994.
- [105] Thomas Weber. *Entwicklung eines RTP-Prozessschrittes (rapid thermal processing) zur Optimierung von polykristallinen Silizium-Dünnschichtsolarzellen*. Diplomarbeit, Fachhochschule für Technik und Wirtschaft, Berlin, 2008.
- [106] M. P. Seah, W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.*, 1(1):2–11, 1979.
- [107] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. 2. Auflage*. Springer-Verlag, 1998.
- [108] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 3. Auflage*. Springer US Verlag, 2007.
- [109] Hitachi Ltd. *Instruction Manual for Model S-4100 Field Emission Scanning Electron Microscope*. 1991.
- [110] H. Bethge, J. Heydenreich. *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik. 1. Auflage*. Springer-Verlag, 1982.
- [111] A. J. Garratt-Reed, D. C. Bell. *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope. 1. Auflage*. BIOS Scientific Publishers, 2003.
- [112] D. B. Williams, C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science. 1. Auflage*. Springer US, 1996.
- [113] L. Reimer, H. Kohl. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation . 5. Auflage*. Springer US, 2008.

- [114] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub. *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy: Methodology*. Springer New York, 2010.
- [115] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub. *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy: Techniques*. Springer New York, 2010.
- [116] A. Fadini, F. M. Schnepel. *Schwingungsspektroskopie. Methoden und Anwendung. 1. Auflage*. Thieme Georg Verlag, 1995.
- [117] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, J. Ferraro. *Introductory Raman Spectroscopy. 2. Auflage*. Academic Pr. Inc., 2003.
- [118] W. H. Weber, R. Merlin. *Raman Scattering in Materials Science. 1. Auflage*. Springer Berlin Heidelberg, 2000.
- [119] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Commun.*, 39(5):625–629, 1981.
- [120] C. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, H. Donker, A. M. H. N. Petit, W. M. M. Kessels, M. C. M. van de Sanden. Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra. *J. Appl. Phys.*, 94(5):3582–3588, September 2003.
- [121] P. A. Temple, C. E. Hathaway. Multiphonon Raman Spectrum of Silicon. *Phys. Rev. B*, 7(8):3685–3697, 1973.
- [122] D. Kosemura, A. Ogura. Transverse-optical phonons excited in Si using a high-numerical-aperture lens. *Appl. Phys. Lett.*, 96(21):212106–212106–3, 2010.
- [123] X. Wu, J. Yu, T. Ren, L. Liu. Micro-Raman spectroscopy measurement of stress in silicon. *Microelectron. J.*, 38(1):87–90, 2007.
- [124] C. Ossadnik, S. Veprek, I. Gregora. Applicability of Raman scattering for the characterization of nanocrystalline silicon. *Thin Solid Films*, 337(1–2):148–151, 1999.
- [125] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2007.
- [126] Z. Iqbal, S. Veprek. MRaman scattering from hydrogenated microcrystalline and amorphous silicon. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15(2):377–392, 1982 .
- [127] G. Morell, R. S. Katiyar, S. Z. Weisz, H. Jia, J. Shinar, I. Balberg. Raman study of the network disorder in sputtered and glow discharge a-Si:H films. *J. Appl. Phys.*, 78(8):5120–5125, 1995.
- [128] G. Yue, J. D. Lorentzen, J. Lin, D. Han, Q. Wang. Photoluminescence and Raman studies in thin-film materials: Transition from amorphous to microcrystalline silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 75(4):492–494, 1999.

- [129] L. Houben, M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger, H. Wagner. Structural properties of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth. *Philos. Mag. A*, 77(6):1447–1460, 1998.
- [130] C. Becker, F. Ruske, T. Sontheimer, B. Gorka, U. Bloeck, S. Gall, B. Rech. Microstructure and photovoltaic performance of polycrystalline silicon thin films on temperature-stable ZnO:Al layers. *J. Appl. Phys.*, 106(8):084506, 2009.
- [131] E. Bustarret, M. A. Hachicha, M. Brunel. Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 52(20):1675–1677, 1988.
- [132] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S. S. Chao, S. C. Lee, K. Tanaka. Critical volume fraction of crystallinity for conductivity percolation in phosphorus-doped Si:F:H alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 40(6):534–535, 1982.
- [133] Gerald Troppenz. *Goldverstärkte in situ Raman-Spektroskopie an Elektrodeponiertem Polypyrrol auf (111) Silicium*. Diplomarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, Deutschland, 2012.
- [134] B. C. Smith. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 1. Auflage. CRC Press, 1996.
- [135] H. Günzler, H. Gremlich. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. 4. Auflage. Wiley-VCH Verlag, 2003.
- [136] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 4(3):689–694, 1986.
- [137] L. He, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegawa. Vibrational properties of SiO and SiH in amorphous SiO_x:H films (0 < x < 2.0) prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Non-Cryst. Solids*, 185(3):249–261, 1995.
- [138] J. T. Fitch, S. S. Kim, G. Lucovsky. Thermal stabilization of device quality films deposited at low temperatures. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 8(3):1871–1877, 1990.
- [139] J. D. Ouwers, R. E. I. Schropp. Hydrogen microstructure in hydrogenated amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 54(24):17759–17762, 1996.
- [140] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, N. Maley. Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 45(23):13367–13377, 1992.
- [141] J. F. Watts. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. 2. Auflage. Wiley, 2003.
- [142] P. van der Heide. *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices*. 2. Auflage. Wiley, 2011.
- [143] P. A. Tipler. *Physik*. 1. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, 1994.

- [144] Lars Korte. *Die elektronische Struktur des amorph-kristallinen Silizium-Heterostruktur-Kontakts*. Dissertation, Philipps-Universität Marburg, Deutschland, 2006.
- [145] X. Yu, H. Hantsche. Some aspects of the charging effect in monochromatized focused XPS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346(1):233–236, 1993.
- [146] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, G. Hollinger. Microscopic structure of the SiO₂/Si interface. *Phys. Rev. B*, 38(9):6084–6096, 1988.
- [147] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [148] K. J. Kim, K. T. Park, Ki Tae J. W. Lee. Thickness measurement of SiO₂ films thinner than 1 nm by X-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films*, 500(1–2):356–359, 2006.
- [149] B. Stegemann, D. Sixtensson, T. Lufky, A. Schoepke, I. Didschuns, B. Rech, M. Schmidt. Ultrathin SiO₂ layers on Si(111): preparation, interface gap states and the influence of passivation. *Nanotechnology*, 19(42):424020, 2008.
- [150] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B*, 5(12):4709–4714, 1972.
- [151] N. Koshizaki, H. Umehara, T. Oyama. XPS characterization and optical properties of Si/SiO₂, Si/Al₂O₃ and Si/MgO co-sputtered films. *Thin Solid Films*, 325(1–2):130–136, 1998.
- [152] M. P. Seah, S. J. Spencer, F. Bensebaa, I. Vickridge, H. Danzebrink, M. Krumrey, T. Gross, W. Oesterle, E. Wendler, B. Rheinländer, Y. Azuma, I. Kojima, N. Suzuki, M. Suzuki, S. Tanuma, D. W. Moon, H. J. Lee, H. M. Cho, H. Y. Chen, A. T. S. Wee, T. Osipowicz, J. S. Pan, W. A. Jordaan, R. Hauert, U. Klotz, C. van der Marel, M. Verheijen, Y. Tamminga, C. Jeynes, P. Bailey, S. Biswas, U. Falke, N. V. Nguyen, D. Chandler-Horowitz, J. R. Ehrstein, D. Muller, J. A. Dura. Critical review of the current status of thickness measurements for ultra-thin SiO₂ on Si Part V: Results of a CCQM pilot study. *Surf. Interface Anal.*, 36(9):1269–1303, 2004.
- [153] XPSPEAK 4.1. <http://xpspeak.software.informer.com/>.
- [154] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications. 1. Auflage*. Cambridge University Press, 1994.
- [155] D. Bonnell. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications. 2. Auflage*. Wiley-VCH, 2000.
- [156] C. F. H. Gondran D. K. Michelson. Effect of probe tip size on atomic force microscopy roughness values for very smooth samples. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 24(4):1185–1190, 2006.

- [157] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro. WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *The Review of scientific instruments*, 78(1):013705, 2007.
- [158] M. A. Case, B. C. Stout. *Photoluminescence: Applications, Types and Efficacy. 1. Auflage*. Nova Science Publishers, 2012.
- [159] A. Patane, N. Balkan. *Semiconductor Research: Experimental Techniques*. Springer-Verlag, 2012.
- [160] M. Green, M. Keevers. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 3:189–192, 1995.
- [161] V. Yu. Timoshenko, A. B. Petrenko, M. N. Stolyarov, Th. Dittrich, W. Fuessel, J. Rappich. Quantitative analysis of room temperature photoluminescence of c-Si wafers excited by short laser pulses. *J. Appl. Phys.*, 85(8):4171–4175, 1999.
- [162] R. A. Sinton, A. Cuevas. Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. *Appl. Phys. Lett.*, 69(17):2510–2512, 1996.
- [163] D. C. Gupta, F. R. Bacher, W. M. Hughes. *Recombination Lifetime Measurements in Silicon*. American Society for Testing & Materials, 1998.
- [164] L. Kronik, Y. Shapira. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surf. Sci. Rep.*, 37(1–5):1–206, 1999.
- [165] Abdelazize Laades. *Preparation and Characterization of Amorphous/Crystalline Silicon Heterojunctions (α -Si:H/c-Si)*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Deutschland, 2005.
- [166] R. Hull. *Properties of Crystalline Silicon. 1. Auflage*. The Institution of Engineering and Technology, 1999.
- [167] D. K. Schroder. Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications. *Meas. Sci. Technol.*, 12(3):R16–R31, 2001.
- [168] K. Heilig, E. Kolbig, J. Reineke. Electrical Properties of Silicon/Lead Boro-Alumino-Silicate Glass Interfaces. Insulator Charge and Distribution of Interface States Studied by Photovoltage Measurements. *Phys. Status Solidi A*, 114(2):579–586, 1989.
- [169] J. L. Alay, M. Hirose. The valence band alignment at ultrathin SiO₂/Si interfaces. *J. Appl. Phys.*, 81(3):1606–1608, 1997.
- [170] J. P. Kleider, A. S. Gudovskikh, P. Roca i Cabarrocas. Determination of the conduction band offset between hydrogenated amorphous silicon and crystalline silicon from surface inversion layer conductance measurements. *Appl. Phys. Lett.*, 92(16):162101–162101–3, 2008.

- [171] Y. W. Lam. Surface-state density and surface potential in MIS capacitors by surface photovoltage measurements. I. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 4(9):1370–1375, 1971.
- [172] Y. W. Lam, E. H. Rhoderick. Surface-state density and surface potential in MIS capacitors by surface photovoltage measurements. II. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 4(9):1376–1389, 1971.
- [173] C. G. B. Garrett, W. H. Brattain. Physical Theory of Semiconductor Surfaces. *Physical Review*, 99(2):376–387, 1955.
- [174] M. R. Page, E. Iwaniczko, Y. Xu, L. Roybal, R. E. Bauer, H. C. Yuan, Q. Wang, D. L. Meier. Photoconductive decay lifetime and Suns- V_{oc} diagnostics of efficient heterojunction solar cells. In *Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC '08. 33rd IEEE*, pages 1–4, 2008.
- [175] Orman Gref. *Passivierende Tunneloxide für Silizium basierte Solarzellen: Eigenschaften und Synthese mittels Plasmaoxidation*. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Deutschland, 2012.
- [176] M. Roczen, M. Schade, E. Malguth, G. Callsen, T. Barthel, O. Gref, J. A. Töfflinger, A. Schöpke, M. Schmidt, H. S. Leipner, F. Ruske, M. R. Phillips, A. Hoffmann, L. Korte, B. Rech. Structural investigations of silicon nanostructures grown by self-organized island formation for photovoltaic applications. *Appl. Phys. A*, 108(3):719–726, 2012.
- [177] M. Roczen, E. Malguth, M. Schade, A. Schöpke, A. Laades, M. Blech, O. Gref, T. Barthel, J. A. Töfflinger, M. Schmidt, H. S. Leipner, L. Korte, B. Rech. Comparison of growth methods for Si/SiO₂ nanostructures as nanodot hetero-emitters for photovoltaic applications, *J. Non-Cryst. Solids*. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2011.11.024, 2011.
- [178] E. Malguth, M. Roczen, O. Gref, A. Schoepke, M. Schmidt. Development of ultrathin tunneling oxides and Si/SiO₂ nanostructures for the application in silicon solar cells. *Phys. Status Solidi A*, 208(3):612–615, 2011.
- [179] H. Tomita, T. Kikuchi, K. Furuyahi. Hydrogen Desorption Behaviors of HF-Treated Silicon Wafer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30:897–901, 1991.
- [180] F. Bechstedt. *Principles of Surface Physics*. Springer-Verlag, 2003.
- [181] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi. Structural analysis of Si(111)-7x7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3(3):1502–1506, 1985.
- [182] F.J. Giessibl. Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy. *Science*, 267(5194):68–71, 1995.
- [183] L.T. Vinh, M. Eddrief, C.A. Sébenne, P. Dumas, A. Taleb-Ibrahimi, R. Gunther, Y. J. Chabal, J. Derrien. Low temperature formation of Si(111)7x7 surfaces from

- chemically prepared H/Si(111)-(1x1) surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 64(24):3308–3310, 1994.
- [184] B. Stegemann, D. Sixtensson, T. Lufsky, U. Bloeck, M. Schmidt. Ultrahigh Vacuum Preparation and Passivation of Abrupt SiO₂/Si(111) Interfaces. *CHIMIA*, 61(12):826–830, 2007.
- [185] B. Stegemann, A. Schoepke, D. Sixtensson, B. Gorka, T. Lussky, M. Schmidt. Hydrogen passivation of interfacial gap state defects at UHV-prepared ultrathin SiO₂ layers on Si(111), Si(110), and Si(100). *Physica E*, 41(6):1019–1024, 2009.
- [186] Daniel Sixtensson. *Ultrathin SiO₂ layers on Si(111): preparation, interface gap states, influence of passivation and photoelectric properties*. Master of Science Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, 2008.
- [187] B. Stegemann, L. Korte, O. Gref, T. Lussky, M. Schmidt, H. Angermann. Low-Temperature Preparation of SiO₂ Tunnel Oxides on c-Si with Chemically Abrupt Interfaces and Low Densities of Defect States. *Proceedings 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Hamburg, Deutschland:1615–1619, 2011.
- [188] J.M. Westra, P. Sutta, T. Sontheimer, V. Vavrunova, S. Gall, R.A.C.M.M. van Swaaij, M. Zeman. Crystallization Process of Amorphous Silicon Films on Glass Monitored by In-Situ XRD. *Proceedings 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Hamburg, Deutschland:2490–2493, 2009.
- [189] S. C. Jain, S. K. Agarwal, W. N. Borle, S. Tata. Total emissivity of silicon at high temperatures. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 4(8):1207–1209, 1971.
- [190] Omega Engineering. Table of total emissivity. <http://www.omega.com/temperature/z/pdf/z088-089.pdf>.
- [191] R. A. B. Devine, J.-P. Duraud, E. Dooryhée. *Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide*. Wiley, 2011.
- [192] K. Hirose, H. Nohira, K. Azuma, T. Hattori. Photoelectron spectroscopy studies of SiO₂/Si interfaces. *Prog. Surf. Sci.*, 82(1):3–54, 2007.
- [193] Y. J. Chabal. *Fundamental Aspects of Silicon Oxidation. 1. Auflage*. Springer-Verlag, 2001.
- [194] T. Hattori, K. Takahashi, H. Nohira, T. Ohmi. Layer-By-Layer Oxidation of Silicon. *Solid State Phenom.*, 76-77:139–144, 2001.
- [195] W. H. Brattain, W. Shockley. Density of Surface States on Silicon Deduced from Contact Potential Measurements. *Phys. Rev.*, 72(4):345, 1947.
- [196] P. Handler. Surface Conductivity of Cleaved Silicon Surfaces. *Phys. Rev.*, 126(3):971–975, 1962.

- [197] K. Shlozaki, K. Okasaka, J. Nakano, H. Koide. Improvement of stress-induced surface microroughness for highly reliable gate oxide. *Proceedings of the Third Symposium on Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films*, Hamburg, Deutschland:1615–1619, 1994.
- [198] E. P. EerNisse. Stress in thermal SiO₂ during growth. *Appl. Phys. Lett.*, 35(1):8–10, 1979.
- [199] A. Sarikov, B. Stegemann, M. Schmidt. A model of the passivation of ultrathin SiO₂ layer/Si substrate interfaces by atomic hydrogen from a thermalised plasma source. *Thin Solid Films*, 518(16):4662–4666, 2010.
- [200] J. D. Plummer M. L. Reed. Chemistry of Si-SiO₂ interface trap annealing. *J. Appl. Phys.*, 63(12):5776–5793, 1988.
- [201] F. Thuselt. *Physik der Halbleiterbauelemente*. Springer-Verlag, 2004.
- [202] S. Chand, S. Balaj. Simulation studies of current transport in metal-insulator-semiconductor Schottky barrier diodes. *Physica B*, 390(1–2):179–184, 2007.
- [203] T. Arizumi, M. Hirose. Transport Properties of Metal-Silicon Schottky Barriers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 8:749–754, 1969.
- [204] S. M. Vernon, W. A. Anderson. Temperature effects in Schottky-barrier silicon solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 26(12):707–709, 1975.
- [205] R. Sharma. Temperature Dependence of I-V Characteristics of Au/n-Si Schottky Barrier Diode. *Journal of Electron Devices*, 8:286–292, 2010.
- [206] M. A. Green, J. Shewchun. Current multiplication in metal-insulator-semiconductor (MIS) tunnel diodes. *Solid State Electron.*, 17(4):349–365, 1974.
- [207] M. Razavy. *Quantum Theory of Tunneling*. World Scientific Publishing Co., 2003.
- [208] F. Marinello, M. Balcon, P. Schiavuta, S. Carmignato, E. Savio. Thermal drift study on different commercial scanning probe microscopes during the initial warming-up phase. *Meas. Sci. Technol.*, 22(9):094016, 2011.
- [209] M. D. Abràmoff, P. J. Magalhaes, S. J. Ram. Image processing with ImageJ. *Biophotonics international*, 11(7):36–42, 2004.
- [210] Persönliche Korrespondenz mit Martin Schade, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften.
- [211] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada. Growth of native oxide on a silicon surface. *J. Appl. Phys.*, 68(3):1272–1281, 1990.
- [212] Y. Kang, Y. Qiu, Z. Lei, M. Hu. An application of Raman spectroscopy on the measurement of residual stress in porous silicon. *Opt. Lasers Eng.*, 43(8):847–855, 2005.

- [213] L. Zhen-Kun, K. Yi-Lan, H. Ming, Q. Yu, X. Han, N. Hong-Pan. An Experimental Analysis of Residual Stress Measurements in Porous Silicon Using Micro-Raman Spectroscopy. *Chin. Phys. Lett.*, 21(2):403, 2004.
- [214] W. Zhi-Meng, L. Qing-Song, X. Jian-Ping, G. Xin-Hua, Z. Ying, S. Jian. Effect of substrate temperature and pressure on properties of microcrystalline silicon films. *Chin. Phys. B*, 15(6):1320–1324, 2006.
- [215] K. Oura, V.G. Lifshits, A. A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama. *Surface Science: An Introduction. 1. Auflage*. Springer Verlag, 2003.
- [216] Y. Sayad, A. Kaminski, D. Blanc, A. Nouiri, M. Lemiti. Determination of diffusion length in photovoltaic crystalline silicon by modelisation of light beam induced current. *Superlattices Microstruct.*, 45(4–5):393–401, 2009.
- [217] T. Markvart, L. Castaner. *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications. 1. Auflage*. Elsevier Science & Technology, 2003.
- [218] J. Wong, J. L. Huang, B. Eggleston, M. A. Green, O. Kunz, R. Evans, M. Keevers, R. J. Egan. Lifetime limiting recombination pathway in thin-film polycrystalline silicon on glass solar cells. *J. Appl. Phys.*, 107(12):123705–123705–6, 2010.
- [219] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper. 4. Auflage*. Springer-Verlag, 2010.
- [220] W. Wensheng, W. Tianmin, Z. Chunxi, L. Guohua, H. Hexiang, D. Kun. Preferred growth of nanocrystalline silicon in boron-doped nc-Si:H Films. *Vacuum*, 74(1):69–75, 2004.
- [221] A. Laades, M. Burkhardt, M. Roczen, C. Klimm, M. Blech, A. Lawerenz. Detailed investigation of the structural and passivation properties of silicon oxynitrides for silicon solar cells. *Phys. Status Solidi C*, Article in Press, 2012.
- [222] E. Riedel. *Anorganische Chemie. 6. Auflage*. Gruyter, 2007.
- [223] K. Haga, H. Watanabe. Optical Properties of Plasma-Deposited Silicon-Oxygen Alloy Films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29:636–639, 1990.
- [224] Florian Einsele. *Amorphe Siliziumoxidschichten zur Oberflächenpassivierung und Kontaktierung von Heterostruktur-Solarzellen aus amorphem und kristallinem Silizium*. Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Deutschland, 2010.
- [225] Y. Hui-Dong, S. Zhong-Yi. The role of hydrogen in hydrogenated microcrystalline silicon film and in deposition process with VHF-PECVD technique. *Chin. Phys.*, 15(6):1374–1378, 2006.
- [226] I. Beckers, N. H. Nickel, W. Pilz, W. Fuhs. Influence of hydrogen on the structural order of microcrystalline silicon during the growth process. *J. Non-Cryst. Solids*, 227–230, Part 2(0):847–851, May 1998.

- [227] E. Katsia, E. Amanatides, D. Mataras, A. Soto, G. A. Voyiatzis. Total SiH_4/H_2 pressure effect on microcrystalline silicon thin films growth and structure. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 87(1–4):157–167, 2005.
- [228] R. Rao, F. Kail, P. Roca i Cabarrocas. Effect of substrate on hydrogen in and out diffusion from a-Si:H thin films. *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, 18(10):1051–1056, 2007.
- [229] W. B. Fowler, A. H. Edwards. Defects and defect processes in silicon dioxide. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 146(1–4):11–25, 1998.
- [230] A. Samanta, D. Das. Studies on the structural properties of SiO:H films prepared from $\text{SiH}_4 + \text{CO}_2 + \text{He}$ plasma in RF-PECVD. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(5):588–596, 2009.
- [231] X. Y. Chen, Y. F. Lu, L. J. Tang, Y. H. Wu, B. J. Cho, X. J. Xu, J. R. Dong, W. D. Song. Annealing and oxidation of silicon oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 97(1):014913 –014913–10, 2005.
- [232] A. Kucirková, K. Navrátil, J. Zemek. Depth inhomogeneity of deposited thin films: application to semi-insulating polycrystalline silicon films. *Thin Solid Films*, 323(1–2):53–58, 1998.
- [233] A. Morimoto, H. Noriyama, T. Shimizu. Structure and Defects in Amorphous Si-O Films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26:22–27, 1987.
- [234] K. Haga, H. Watanabe. A structural interpretation of Si-O-Si vibrational absorption of high-photoconductive amorphous a-SiO_x:H films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 195(1–2):72–75, 1996.
- [235] Josef Stein. *Niedrigtemperatur-Deposition von Siliziumdioxid mittels Remote PECVD*. Dissertation, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Deutschland, 1999.
- [236] N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg. *Inorganic Chemistry. 1. Auflage*. Academic Press, 2001.
- [237] S. Uma, A.D. McConnell, M. Asheghi, K. Kurabayashi, and K. E. Goodson. Temperature-Dependent Thermal Conductivity of Undoped Polycrystalline Silicon Layers 1. *Int. J. Thermophys.*, 22(2):605–616, 2001.
- [238] M. Jun, Y. Kim, M. Han, J. Kim, K. Kim. Polycrystalline silicon oxidation method improving surface roughness at the oxide/polycrystalline silicon interface. *Appl. Phys. Lett.*, 66(17):2206 –2208, 1995.
- [239] T. Mueller, S. Schwertheim, M. Scherff, W. R. Fahrner. High quality passivation for heterojunction solar cells by hydrogenated amorphous silicon suboxide films. *Appl. Phys. Lett.*, 92(3):033504–033504–3, 2008.

- [240] W. McMillan, T. Trupke, J. Weber, M. Wagner, U. Mareck, Y. C. Chou, J. Wong. Electrical Wafer Quality and Correlation to Cell Efficiency. Technical report, BT Imaging Pty Ltd, , Metrology & Failure Analysis, 2010.
- [241] D. V. Tsu, G. Lucovsky, B. N. Davidson. Effects of the nearest neighbors and the alloy matrix on SiH stretching vibrations in the amorphous SiO_xH ($0 < x < 2$) alloy system. *Phys Rev B Condens Matter.*, 40(3):1795–1805, 1989.
- [242] C. Ballif S. Olibet, E. Vallat-Sauvain. Model for a-Si:H/c-Si interface recombination based on the amphoteric nature of silicon dangling bonds. *Phys. Rev. B*, 76(3):035326, 2007.
- [243] S. Honda, T. Mates, M. Ledinsky, J. Oswald, A. Fejfar, A. and J. Kocka, T. Yamazaki, Y. Uraoka, T. Fuyuki. Effect of hydrogen passivation on polycrystalline silicon thin films. *Thin Solid Films*, 487(1–2):152–156, 2005.
- [244] S. J. Lee, S. H. Kim, D. W. Kim, K. H. Kim, B. K. Kim, Beom, J. Jang. Effect of hydrogen plasma passivation on performance of HIT solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95(1):81–83, 2011.
- [245] B. Tuttle, J. B. Adams. Energetics of hydrogen in amorphous silicon: An ab initio study. *Phys. Rev. B*, 57(20):12859–12868, May 1998.
- [246] J. Yeh, S. Lee. Structural and optical properties of amorphous silicon oxynitride. *J. Appl. Phys.*, 79(2):656–663, 1996.
- [247] M. J. Kerr, A. Cuevas. Very low bulk and surface recombination in oxidized silicon wafers. *Semicond. Sci. Technol.*, 17(1):35–38, 2002.
- [248] M. Stutzmann, . The defect density in amorphous silicon. *Philos. Mag. B*, 60(4):531–546, 1989.
- [249] Y. Jung, J. Yoon. Hydrogen Passivation of Luminescence-Quenching Defects in Si Nanocrystals. *J. Korean Phys. Soc.*, 53(915):2670, 2008.
- [250] A. R. Wilkinson, R. G. Elliman. Passivation of Si nanocrystals in SiO_2 : Atomic versus molecular hydrogen. *Applied Physics Letters*, 83(26):5512–5514, 2003.
- [251] D. Hiller, M. Jivanescu, A. Stesmans, M Zacharias. Pb_0 centers at the Si-nanocrystal/ SiO_2 interface as the dominant photoluminescence quenching defect. *J. Appl. Phys.*, 107(8):084309–084309–4, 2010.
- [252] S. Cheylan, R. G. Elliman. Effect of hydrogen on the photoluminescence of Si nanocrystals embedded in a SiO_2 matrix. *Appl. Phys. Lett.*, 78(9):1225–1227, 2001.
- [253] M. Stutzmann. Optical Properties of Silicon Nanostructures. *Phys. Status Solidi C*, 192(2):273–286, 1995.
- [254] A. Sa’ar. Photoluminescence from silicon nanostructures: The mutual role of quantum confinement and surface chemistry. *J. Nanophotonics*, 3(1):032501–032501–42, 2009.

- [255] A. Sa'ar. On the origin of photoluminescence from silicon nanostructures: a new perspective. *Phys. Status Solidi C*, 8(6):1764–1768, 2011.
- [256] L. Vaccaro, M. Cannas, V. Radzig, R. Boscaino. Luminescence of the surface nonbridging oxygen hole center in silica: Spectral and decay properties. *Phys. Rev. B*, 78(7):075421, 2008.
- [257] S. M. Prokes, W. E. Carlos, S. Veprek, Ch. Ossadnik, Ch. Defect studies in as-deposited and processed nanocrystalline Si/SiO₂ structures. *Phys. Rev. B*, 58(23):15632–15635, 1998.
- [258] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen. *Phys. Rev. Lett.*, 82(1):197–200, 1999.
- [259] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B*, 48(15):11024–11036, 1993.
- [260] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, V. Pailard. Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size. *Phys. Rev. B*, 62(23):15942–15951, 2000.
- [261] J. P. Proot, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. Electronic structure and optical properties of silicon crystallites. *Appl. Surf. Sci.*, 65–66(0):423–425, 1993.
- [262] G. Zuther. Dielectric and optical properties of SiO_x. *Phys. Status Solidi A*, 59(1):K109–K113, 1980.
- [263] A. A. Evtukh, V. G. Litovchenko, M. O. Semenenko. Electrical and emission properties of nanocomposite SiO_x(Si) and SiO_x(Si) films. *J. Vac. Sci. Technol., B*, 24(2):945–949, 2006.
- [264] C. Becker, E. Conrad, P. Dogan, F. Fenske, B. Gorka, T. Hänel, K. Y. Lee, B. Rau, F. Ruske, T. Weber, M. Berginski, J. Hüpkens, S. Gall, B. Rech. Solid-phase crystallization of amorphous silicon on ZnO:Al for thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6–7):855–858, 2009.
- [265] Tobias Sontheimer. *Design of electron beam evaporated Si thin films for solid phase crystallized solar cells on glass*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Deutschland, 2011.
- [266] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech. *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells. 1. Auflage*. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [267] H. R. Philipp. Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO₂. *J. Phys. Chem. Solids*, 32(8):1935–1945, 1971.
- [268] O. Stenzel. *Das Dünnschichtspektrum. 1. Auflage*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1996.

- [269] F. Ruske, M. Roczen, K. Lee, M. Wimmer, S. Gall, J. Hüpkes, D. Hrunski, B. Rech. Improved electrical transport in Al-doped zinc oxide by thermal treatment. *J. Appl. Phys.*, 107(1):013708–013708–8, 2010.
- [270] K. Y. Lee, C. Becker, M. Muske, F. Ruske, S. Gall, B. Rech, M. Berginski, J. Hüpkes. Temperature stability of ZnO:Al film properties for poly-Si thin-film devices. *Appl. Phys. Lett.*, 91(24):241911–241911–3, 2007.
- [271] Maurizio Roczen. *Elektrische und optische Charakterisierung von temperaturstabilem ZnO:Al als transparente leitfähige Oxidschicht für Dünnschichtsolarzellen*. Diplomarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, Deutschland, 2009.
- [272] Mark Wimmer. *Thermische Nachbehandlung von aluminiumdotiertem Zinkoxid und die Silizium/Zinkoxid-Grenzfläche*. Dissertation, Technische Universität, Deutschland, 2011.
- [273] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Repts.*, 13:1–9, 1958.
- [274] L. J. van der Pauw. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Tech. Rev.*, 20:220–224, 1958.
- [275] B. Arnaudov, T. Paskova, S. Evtimova, E. Valcheva, M. Heuken, B. Monemar. Multilayer model for Hall effect data analysis of semiconductor structures with step-changed conductivity. *Phys. Rev. B*, 67(4):045314, 2003.
- [276] G. Vollweiler K. Ellmer. Electrical transport parameters of heavily-doped zinc oxide and zinc magnesium oxide single and multilayer films heteroepitaxially grown on oxide single crystals. *Thin Solid Films*, 496(1):104–111, 2006.
- [277] M. Wimmer, F. Ruske, S. Scherf, B. Rech. Improving the electrical and optical properties of DC-sputtered ZnO:Al by thermal post deposition treatments. *Thin Solid Films*, 520(12):4203–4207, 2012.
- [278] Benjamin Gorka. *Hydrogen Passivation of Polycrystalline Si Thin Film Solar Cells*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Deutschland, 2010.
- [279] B. Gorka, B. Rau, Björn, P. Dogan, C. Becker, F. Ruske, S. Gall, B. Rech. Influence of Hydrogen Plasma on the Defect Passivation of Polycrystalline Si Thin Film Solar Cells. *Plasma Processes Polym.*, 6(1):36–40, 2009.
- [280] M. J. Deen, W. D. Brown, K. B. Sundaram, S. I. Raider. *Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films: Proceedings of the Symposium on Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films*. The Electrochemical Society, 1997.
- [281] N. P. Harder, A. B. Sproul, T. Brammer, A. G. Aberle. Effects of sheet resistance and contact shading on the characterization of solar cells by open-circuit voltage measurements. *J. Appl. Phys.*, 94(4):2473 –2479, 2003.

Publikationsliste

Publikationen die im Zusammenhang mit dem Promotionsvorhaben stehen.

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- A. Laades, M. Burkhardt, M. Roczen, C. Klimm, M. Blech, A. Lawerenz. Detailed investigation of the structural and passivation properties of silicon oxynitrides for silicon solar cells. *Phys. Status Solidi C*, Article in Press, 2012.
- M. Roczen, M. Schade, E. Malguth, G. Callsen, T. Barthel, O. Gref, J. A. Töfflinger, A. Schöpke, M. Schmidt, H. S. Leipner, F. Ruske, M. R. Phillips, A. Hoffmann, L. Korte, B. Rech. Structural investigations of silicon nanostructures grown by self-organized island formation for photovoltaic applications. *Appl. Phys. A*, 108(3):719-726, 2012.
- M. Roczen, E. Malguth, M. Schade, A. Schöpke, A. Laades, M. Blech, O. Gref, T. Barthel, J. A. Töfflinger, M. Schmidt, H. S. Leipner, L. Korte, B. Rech. Comparison of growth methods for Si/SiO₂ nanostructures as nanodot hetero-emitters for photovoltaic applications. *J. Non-Cryst. Solids* (2011), DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2011.11.024.
- E. Malguth, M. Roczen, O. Gref, A. Schoepke, M. Schmidt. Development of ultra-thin tunneling oxides and Si/SiO₂ nanostructures for the application in silicon solar cells. *Phys. Status Solidi A*, 208(3):612-615, 2011.

Beiträge für Konferenzen und Workshops (Nur als Erstautor)

- M. Roczen, J. A. Töfflinger, M. Schade, O. Gref, A. Schöpke, C. Leendertz, L. Korte, B. Rech. Self-organized Si/SiO₂ nanodots on tunneling oxides for photovoltaic applications. *Workshop: Advanced concepts in silicon based photovoltaics, Oslo, Norway, 2012. Posterpräsentation*
- M. Roczen, M. Schade, T. Barthel, J. A. Töfflinger, A. Laades, M. Blech, E. Malguth, H. S. Leipner, L. Korte, B. Rech. Structural and electrical properties of silicon/silicon dioxide nanostructures grown by decomposition of SiO_x for photovoltaic applications. *DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Berlin, Deutschland, 2012. Vortrag*

- M. Roczen, J. A. Töfflinger, M. Schade, O. Gref, T. Barthel, A. Schöpke, L. Korte, B. Rech. Preparation and characterization of tunneling oxides and self organized Si/SiO₂ nanodots for photovoltaic applications. *International Conference: Next Generation Solar Energy, Erlangen, Deutschland, 2011. Posterpräsentation*
- M. Roczen, E. Malguth, M. Schade, O. Gref, T. Barthel, J. A. Töfflinger, A. Schöpke, M. Schmidt, L. Korte, B. Rech. Growth and characterization of Si/SiO₂ nanostructures as hetero-emitter for photovoltaic applications. *24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Nara, Japan, 2011. Vortrag*
- M. Roczen, E. Malguth, M. Schade, O. Gref, T. Barthel, A. Schöpke, M. Schmidt. Self-organizing growth of freestanding silicon nanodots for photovoltaic applications. *Quantsol 2011 Winter workshop, Bad Hofgastein, Österreich, 2011. Vortrag*
- M. Roczen, E. Malguth, O. Gref, A. Schöpke, M. Schmidt. Preparation of ultra-thin tunneling oxides and Si/SiO₂ Nanodots for photovoltaic applications. *16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Berlin, Deutschland, 2010. Posterpräsentation*
- M. Roczen, E. Malguth, T. Barthel, O. Gref, M. Schmidt. Structural and optical properties of MBE grown silicon nanodots for photovoltaic applications. *DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Regensburg, Deutschland, 2010. Vortrag*

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften die nicht im Zusammenhang mit dem Promotionsvorhaben stehen

- H. Angermann, K. Wolke, C. Gottschalk, A. Moldovan, M. Roczen, J. Fittkau, M. Zimmer, J. Rentsch. Electronic interface properties of silicon substrates after ozone based wet-chemical oxidation studied by SPV measurements. *Appl. Surf. Sci.* (2012), DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.170.
- F. Ruske, M. Roczen, K. Lee, M. Wimmer, S. Gall, J. Hüpkens, D. Hrunski, B. Rech. Improved electrical transport in Al-doped zinc oxide by thermal treatment. *J. Appl. Phys.* 107, 013708, 2010.
- M. Bär, M. Wimmer, R. G. Wilks, M. Roczen, D. Gerlach, F. Ruske, K. Lips, B. Rech, L. Weinhardt, M. Blum, S. Pookpanratana, S. Krause, Y. Zhang, C. Heske, W. Yang, J. D. Denlinger. Impact of solid-phase crystallization of amorphous silicon on the structure of the buried Si/ZnO thin film solar cell interface. *Appl. Phys. Lett.* 97, 072105, 2010.
- M. Pagels, F. Reinhardt, B. Pollakowski, M. Roczen, C. Becker, K. Lips, B. Rech, B. Kanngießner, B. Beckhoff GIXRF-NEXAFS investigations on buried ZnO/Si interfaces: A first insight in changes of chemical states due to annealing of the specimen. *Nucl. Instrum. Methods B* 268, 370, 2010.

Danksagungen

So wie die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Nanodotsysteme hatte auch ich eine umgebende Matrix, welche sich positiv auf die Promotionsarbeit und auf meine Person ausgewirkt hat. Zentraler Aspekt dieses Kapitels ist es, die einzelnen Komponenten dieser Matrix zu identifizieren und ihnen meinen Dank auszusprechen.

An erster Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei **Professor Dr. Bernd Rech** bedanken. Zum einen für die Möglichkeit auf dem spannenden und herausfordernden Gebiet der Si-Nanophotovoltaik¹ am Helmholtz-Zentrum Berlin meine Promotionsarbeit verrichten zu dürfen. Zum anderen möchte ich mich aber auch für seine Funktion als mein betreuenden Doktorvater bedanken. Insbesondere auch als er bei einer unerwarteten Änderung in der Gruppenleitung sehr rasch eine für mich optimale Lösung gefunden hat. Und zuletzt möchte ich mich natürlich auch für die Begutachtung der Arbeit bedanken.

Ich möchte mich sehr bei **Prof. Dr. Martin Kittler** aus der BTU Cottbus bedanken, der sich freundlicherweise dazu bereit erklärt hat, das Zweitgutachten der Promotionsarbeit zu verfassen.

Bei **Prof. Dr. Barbara Wagner** möchte ich mich für die erst kürzlich begonnene, aber spannende Zusammenarbeit zur Modellierung des Entnetzungsmechanismus bedanken und dass sie freundlicherweise das Drittgutachten meiner Arbeit verfasst hat.

Dr. Enno Malguth hat mich während den ersten beiden Jahren meiner Promotion intensiv betreut. An seinem umfangreichen Wissen über die Physik teilzuhaben, war für mich ein großer Gewinn und seine herzliche und seine sehr menschliche Art hat die Zusammenarbeit im gemeinsamen Büro zu einer angenehmen Zeit gemacht. Ich hoffe, dass wir auch weiterhin in Kontakt bleiben. Unter Umständen brauche ich erneute Hilfe beim Finden eines Geocaches.

Dr. Florian Ruske hat die Betreuung meiner Promotion im letzten Jahr übernommen und mit einer frischen Sichtweise viele neue Ideen eingebracht. Die Zusammenarbeit mit ihm empfand ich schon als Diplomand als große Bereicherung und daran hat sich auch bis heute nichts geändert.

Ich möchte mich bei **Amaru Töfflinger**, meinen Arbeitskollegen, Zimmergenossen und Freund bedanken. Gerne erinnere ich mich an lange und gehaltvolle Diskussionen über die vielen physikalischen Probleme, die mit dem Wachstum und der Charakterisierung

¹Siehe dazu Kapitel 1 - 7

von Nanostrukturen einhergehen. Aber mit viel mehr Freude erinnere ich mich an die gemeinsamen Spieleabenden, Buzz-Runden, 33'er und vieles mehr. An Tagen an denen es nicht optimal mit der Arbeit lief, wusste er mich immer wieder neu aufzubauen: entweder mit den passenden Worten oder seinem bemerkenswerten Talent als Jongleur.

Meinen beiden Diplomanden **Thomas Barthel** und **Orman Gref** und meinem Sommerstudenten **José Ignacio Ordonéz** danke ich für eine schöne und ergebnisreiche Zusammenarbeit. Für Orman Gref existieren Begriffe wie „geht nicht“ und „zu kompliziert“ nicht, was sich auch in seiner beispiellosen Arbeitsweise widerspiegelt hat. Thomas Barthel, zählt zu meinen ältesten Freunden und hat mir gezeigt, wie man frustrierende Momente mit Humor nimmt. PL an Si-Nanodots mit einem Monochromator von Leonardo da Vinci durchzuführen ist keine leichte Sache, aber er hat es geschafft. José Ignacio Ordonéz hat die Arbeit von Thomas in selbstständiger Weise fortgesetzt, daher sage ich muchas gracias, José.

Ganz besonderen Dank gebührt den „Nanodots“, den Mitgliedern der Nandotgruppe aus E-I1, durch deren Unterstützung und Zusammenarbeit die Fertigstellung der Arbeit erst möglich war. Mein Dank geht an: **Dr. Lars Korte** und **Dr. Caspar Leendertz**, die beide nach dem Weggang von Enno Malguth abwechselnd die Gruppenleitung übernommen haben. Caspar Leendertz stand darüber hinaus auch mehrmals als geduldiger Korrekturleser zur Verfügung; **Thomas Lussky** für die Einweisung in der Handhabung der MBE und seinem Reparaturtalent, die sich mit einem Montgomery Scott vergleichen lassen; **Dagmar Patzek** für ihr freundliches Wesen, der Unterstützung bei der Kontaktierung meiner Proben und den I-U Messungen; **Dr. habil. Manfred Schmidt** für die Diskussionen zur Interpretation der SPV-Messungen; **Dr. Andreas Schöpke** für Diskussionen der XPS-Spektren und der Unterstützung bei den RKM-Aufnahmen und **Dr. Heike Angermann** für die Diskussionen über die Grenzflächeneigenschaften von Si.

Weiterhin möchte ich mich bei den aktuellen und ehemaligen Diplomanden und Doktoranden der E-I1 Truppe bedanken: **Robert Rössler** und **Stefanie Greil** für ZnO:Al-Depositionen und der Keks-Flatrate, wobei mir letzteres besser geschmeckt hat. Dank der Gesellschaft von Stefanie Greil war die Phase des Zusammenschreibens nicht immer mit Ärger und Frust verbunden; **Dr. Tobias Sontheimer** und **Dr. Mark Wimmer** für viele freudige Stunden im Institut, meiner Krönung zum Nanodotking und dass sie mich während den weniger erfolgreichen Zeiten aufgemuntert haben. Tobias Sontheimer stand ebenfalls als geduldiger Korrekturleser zur Verfügung; **Simon Steffens** für seine Unterstützung bei der Implementierung von SiO_x in den Dünnschichtzellen und der längsten Schachpartie der Welt; **Felix Rieboldt** danke ich für erhellende Diskussionen zu SPV-Messungen und braungebrannte Sandwiches. Ganz besonders möchte ich mich bei **Simone Scherf** bedanken, die über die gemeinsamen Jahren zu einer wichtigen Freundin und Vertrauensperson geworden ist, mit der ich die Höhen und Tiefen des Institutslebens geteilt habe. Alleine dafür dass sie mir die Spielwiese gezeigt hat, bin ich ihr schon zu ewigem Dank verpflichtet. Sollte ich mal wieder die Freude haben, mit ihr zusammenarbeiten zu dürfen, würde für mich die Stepstone-Aussage zutreffen.

Technischen Support habe ich von **Kerstin Jacob** und **Anja Scheu** erhalten, die auch kurzfristig meine Proben gereinigt und HF-Behandlungen durchgeführt haben. **Martin Reiche**, **Stefan Common** und **Conrad Erhard** danke ich für die Depositionen von ZnO:Al- und SiO_x-Schichten. **Carola Klimm** danke ich für die zahlreichen REM-Aufnahmen, den EDX-Spektroskopien und den gemeinsamen Diskussionen.

Unserer unverzichtbaren Institutssekretärin **Marion Krusche** möchte ich für ihre kompetente administrative Unterstützung bei vielen Verwaltungsangelegenheiten danken. Marion Krusche ist es zu verdanken, dass wir alle unseren Forschungen in Ruhe nachgehen können, während sie tapfer Tag für Tag den Dschungel des Verwaltungsapparates beschreitet.

Ich danke dem Rest des gesamten E-I1-Teams für drei gemeinsame, schöne Jahre und dem Beweis, dass arbeiten Spass machen kann wenn man die richtigen Kollegen um sich hat.

Den Mitgliedern des SINOVA-Projekts möchte ich für die fruchtbare Zusammenarbeit danken und den aufschlussreichen Projekttreffen. Ganz besonders möchte ich dabei **Martin Schade** aus dem IZM in Halle danken, der die zahlreichen HRTEM-Aufnahmen durchgeführt hat, mit mir die Ergebnisse diskutiert hat, mich nach Halle für eine Besichtigung des HRTEM eingeladen hat und mir beim Verfassen meiner ersten Publikationen beraten hat. In Berlin wartet ein Bier auf Herrn Schade. Auch möchte ich mich bei **Florian Geiger** für die HRTEM-Probenpräparation bedanken und dass er sie mir in aller Ruhe gezeigt und erklärt hat.

Dr. Abdelazize Laades aus dem CIS-Institut für Mikrosensorik und Photovoltaik GmbH danke ich für die Depositionen der SiO_x-Schichten und der fruchtbaren und äußerst angenehmen Zusammenarbeit. Ich freue mich diese in Zukunft weiter fortsetzen zu können. Vielen Dank an dieser Stelle an **Michael Blech** für die gemeinsamen FTIR-Messungen und den Diskussionen über die Spektren.

Bei meiner Freundin, **Stefanie Gerbrecht**, bedanke ich mich für ihre liebevolle Unterstützung, die ich während der gesamten Promotionsphase von ihr erhalten habe. Insbesondere hat sie mit schier unendlicher Geduld meine etwas schlechteren Phasen ertragen und mich immer wieder neu aufgebaut. Ich hoffe, dass ich jetzt nach der Abgabe meiner Arbeit die Gelegenheit bekomme, mich für all Ihre unschätzbare Hilfe und Unterstützung revanchieren zu dürfen.

Ganz am unteren Ende möchte ich mich nun bei meiner Mutter **Miriam** und meinem Bruder **Rainer** bedanken, denn sie stellen auch die Basis für die Fertigstellung der Promotionsarbeit dar. Sie waren immer für mich da wenn ich sie gebraucht habe, ungeachtet der geographischen Entfernungen und haben mir in jeglicher Hinsicht den Rücken freigehalten, so dass ich mich ganz auf die Arbeit konzentrieren konnte. Da ich mich bei ihnen dafür ohnehin nicht genug bedanken kann, widme ich beiden und auch meinen verstorbenen Großeltern diese Arbeit.