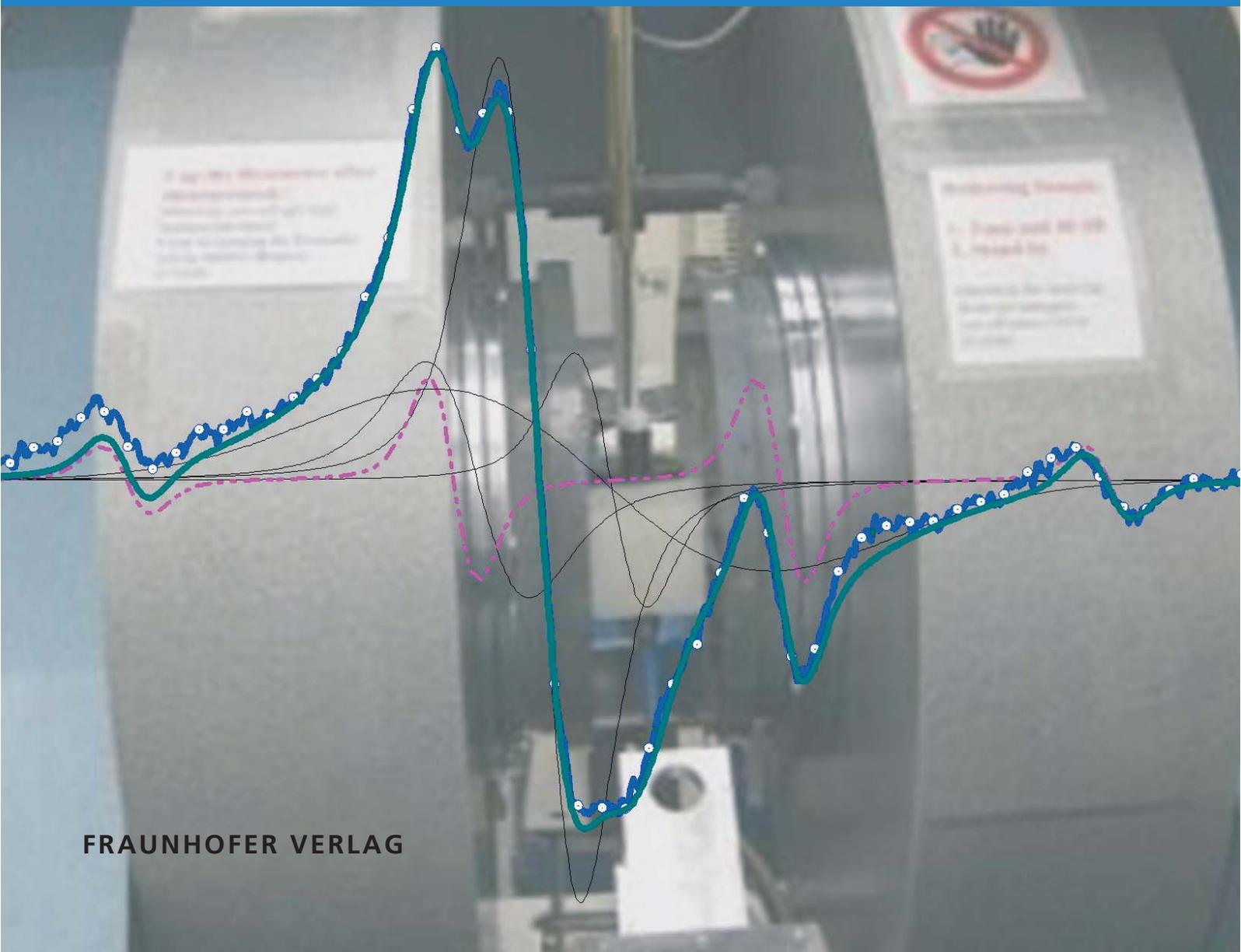


Saskia Kühnhold-Pospischil

OBERFLÄCHEN-PASSIVIERUNG VON KRISTALLINEM SILICIUM DURCH ALUMINIUMOXID



Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE

SOLARE ENERGIE- UND SYSTEMFORSCHUNG /
SOLAR ENERGY AND SYSTEMS RESEARCH

Oberflächen-Passivierung von kristallinem Silicium durch Aluminiumoxid

Saskia Kühnhold-Pospischil

FRAUNHOFER VERLAG

Kontakt:

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstraße 2
79110 Freiburg
Telefon +49 761/4588-5150
Fax +49 761/4588-9342
E-Mail info@ise.fraunhofer.de
URL www.ise.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über www.dnb.de abrufbar.
ISBN (Print): 978-3-8396-1253-8

Reihe: »Solare Energie- und Systemforschung / Solar Energy and Systems Research«

D 25

Zugl.: Freiburg, Univ., Diss., 2016

Druck: Fraunhofer Verlag Mediendienstleistung

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2018

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.



OBERFLÄCHEN-PASSIVIERUNG VON KRISTALLINEM SILICIUM DURCH ALUMINIUMOXID

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades an der
Technischen Fakultät
der Albert-Ludwigs-Universität
Freiburg im Breisgau.

Vorgelegt von

Saskia Kühnhold-Pospischil

Angefertigt am
Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE),
Freiburg im Breisgau,

an der Physikalischen Chemie,
Fakultät für Chemie,
sowie am
Freiburger Materialforschungszentrum (FMF),
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.

Eingereicht am 6. Dezember 2016

Referentin: Prof. Dr. M. Zacharias
Prorektorin für Innovation und
Technologietransfer,
Professur für Nanotechnologie,
Institut für Mikrosystemtechnik - IMTEK,
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Koreferent: Prof. Dr. S. Weber
Professur für Physikalische Chemie und
geschäftsführender Direktor des Instituts,
Fakultät für Chemie,
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Twinkle twinkle little Spin
Are you single or are you twin?
Are you real or are you false?
How I crave your resonant pulse
—JOHN A. WEIL—

Kurzbeschreibung (Abstract)

Amorphe Aluminiumoxid-Schichten (Al_2O_3 -Schichten) eignen sich hervorragend zur Passivierung kristalliner Silicium-Oberflächen (Si-Oberflächen), was insbesondere in der Photovoltaik zu einem enormen Anstieg der Solarzellen-Effizienz führen kann. Die hohen Passivierqualität von Al_2O_3 -Schichten auf Si-Oberflächen lässt sich durch eine Reduktion von Si-Oberflächenrekombinationsströmen erklären, wobei dies zum einen durch eine relativ niedrige Defektdichte an der Grenzfläche zwischen Si und den Al_2O_3 -Schichten und zum anderen durch eine relativ hohe Dichte an negativen fixen Ladungsträgern an der Grenzfläche zwischen Si und Al_2O_3 erklärt werden kann.

Die Passiviereigenschaften von Al_2O_3 -Schichten auf Si-Oberflächen sind stark Temperaturabhängig. Ausgezeichnete Passivierqualitäten von Al_2O_3 -Schichten erfordern nach der Abscheidung auf Si einen Temper-Schritt zur Aktivierung der Passivierschicht. Überschreitet jedoch die angewendete Wärmebehandlung eine gewisse Höchsttemperatur oder eine gewisse Dauer, so kann eine deutliche Degradation der Al_2O_3 -Passivierschichten beobachtet werden. Neben dem Einfluss der Wärmebehandlungen von Al_2O_3 -Schichten auf Si, haben auch die Al_2O_3 -Schichtdicke und der Al_2O_3 -Herstellungsprozess einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der Si/ Al_2O_3 -Grenzfläche.

Die genauen physikalischen Ursachen der Passiviereigenschaften von Al_2O_3 -Schichten auf kristallinem Si sind bisher nicht vollständig verstanden und sind daher Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Zu diesem Zweck wurden Temperatur-induzierte Aktivierungs- und Degradations-Phänomene von Si/ Al_2O_3 -Proben in Abhängigkeit der Al_2O_3 -Schichtdicke sowie unterschiedlicher Al_2O_3 -Herstellungsverfahren experimentell untersucht.

Der Schwerpunkt lag dabei auf der Untersuchung von Temperatur-induzierten Veränderungen auf molekularer und atomarer Ebene. Zur Untersuchung

von Wechselwirkungsmechanismen zwischen Si und Al₂O₃-Schichten wurden zusätzliche, thermisch gewachsene Siliciumdioxid-Schichten (SiO₂-Schichten) mit variierender Schichtdicke zwischen Si und Al₂O₃ eingesetzt. Erneut wurden diese Strukturen in Abhängigkeit unterschiedlicher Temperatur-behandlungen und Al₂O₃-Schichtdicken untersucht. Die erzielten experimentellen Ergebnisse wurden teilweise durch Simulationen theoretisch beschrieben, worauf im Anschluss grundlegende Modelle zur Beschreibung von Si/Al₂O₃-Grenzflächen erstellt werden konnten.

Auf Basis der hier durchgeführten Untersuchungen war es unter Anderem möglich, ein Modell zur Beschreibung des schichtdickenabhängigen Phänomens *Blistering* zu entwickeln. Außerdem konnte erstmalig die Aktivierungsenergie der negativen Grenzflächen-Ladungsträger zwischen Si und Al₂O₃ bestimmt werden. Auch hier wurde ein Modell zur Entstehung der negativen Ladungsträger entwickelt. Des Weiteren war es möglich, mit Hilfe von Simulationen auf die wesentlichen Defektstrukturen an der Si/Al₂O₃-Grenzfläche zu schließen. So konnte beispielsweise mit dem *Si dangling bond* Defekt (Si-db) ein Defekt identifiziert werden, welcher wesentlich zur Rekombination von Minoritätsladungsträgern an der Si/Al₂O₃-Grenzfläche beiträgt und dessen Ursprung hochenergetische Partikel während der Plasmaabscheidung bilden könnten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die vorliegende Arbeit weitere grundlegende Fassetten für ein vollständigeres Verständnis der Passiviereigenschaften von Al₂O₃-Schichten auf Si-Oberflächen liefert. Das Ziel, eines Tages die Interface-Eigenschaften zwischen Si und Al₂O₃-Schichten gezielt einstellen zu können, ist so etwas näher gerückt.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xv
Tabellenverzeichnis	xix
Symbolverzeichnis	xxi
Abkürzungsverzeichnis	xxix
1 Einleitung	1
1.1 Al ₂ O ₃ zur Si-Oberflächenpassivierung	1
1.2 Gliederung der Arbeit	4
2 Grundlagen: Al₂O₃, die <i>c</i>-Si-Oberfläche und das Si/Al₂O₃-Interface	7
2.1 Kapitel-Einleitung	7
2.2 Beschichtungsverfahren amorpher Al ₂ O ₃ -Schichten	7
2.2.1 ALD-Beschichtungsverfahren	8
2.2.2 PECVD Beschichtung	11
2.3 Kristalline und amorphe Phasen von Al ₂ O ₃	12
2.3.1 Wesentliche Unterschiede zwischen amorphen und kristallinen Al ₂ O ₃ -Strukturen	13
2.3.2 Al ₂ O ₃ als Oxid-Ionenkristall	13
2.3.3 Struktur von amorphem Al ₂ O ₃	14
2.3.4 Strukturformel	15
2.4 <i>c</i> -Si-Oberflächen-Rekombinationsprozesse	15
2.4.1 Intrinsische Verluste: Auger- und strahlende Rekombination	16
2.4.2 Extrinsische Verluste: Shockley-Read-Hall-Rekombination	17
2.5 <i>c</i> -Si-Oberflächenpassivierung durch Al ₂ O ₃	18

2.5.1	Chemische Passivierung	19
2.5.2	Feldeffekt-Passivierung	21
2.5.3	Reduzierte Rekombinationsrate durch Al_2O_3	23
2.5.4	Passiviermechanismen von Th-ALD-, PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten im Vergleich	24
2.5.5	Temperatur-induzierte Degradation der Al_2O_3 -Passivierung	25
2.6	Weitere Eigenschaften des Si/ Al_2O_3 -Interfaces	26
2.6.1	Paramagnetische Momente am Si/ Al_2O_3 -Interface	26
2.6.2	Zusammenhang zwischen strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Al_2O_3 auf <i>c</i> -Si	30
2.6.3	Molekulare Zusammensetzung von Al_2O_3 auf <i>c</i> -Si	31
2.7	Kapitel Zusammenfassung	33
2.7.1	Chemische Passivierung	33
2.7.2	Feld-Effekt-Passivierung	34
3	Charakterisierungsmethoden	37
3.1	Kapitel-Einleitung	37
3.2	Fourier transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	37
3.3	Quasi Steady State Photo-Conductance (QSSPC)	38
3.3.1	Transiente Methode	38
3.3.2	Quasi-Steady-State Methode	38
3.4	Ellipsometrie	39
3.5	Corona Oxide Characterization of Semiconductors (COCOS)	39
3.5.1	Bestimmung der D_{it}	40
3.5.2	Bestimmung der Q_{tot}	41
3.6	X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD)	42
3.7	Elektronen Paramagnetische Resonanz (EPR)	42
3.7.1	EPR-Einleitung	42
3.7.2	EPR-Messungen und Zeeman-Aufspaltung	43
3.7.3	Sättigung und Relaxation	45
3.7.4	Temperaturabhängigkeit des EPR-Signals	47
3.7.5	Simulation der EPR-Spektren: Spin-Hamiltonion	48
3.7.6	EPR-Gerät und technische Details zu EPR-Messungen	51
4	Untersuchung von Si/SiO₂/Al₂O₃-Stacks	53
4.1	Kapitel Einleitung	53
4.2	Experimentelle Durchführung	53
4.3	Experimentelle Ergebnisse	55

4.3.1	Ergebnisse: Schichtdicke und Brechungsindex	55
4.3.2	Ergebnisse: D_{it} , Q_{tot} und τ_{eff}	56
4.3.3	Ergebnisse: Molekül-Struktur	57
4.3.4	Ergebnisse: Paramagnetische Defekte	60
4.3.5	Ergebnisse: Defekte und Sauerstoff-Plasma	63
4.4	Diskussion der Ergebnisse	65
4.4.1	Zuordnung der EPR-Signale	65
4.4.2	Q_{tot} , D_{it} und paramagnetische Momente am Si/Al ₂ O ₃ - Interface	67
4.4.3	Q_{tot} , D_{it} und paramagnetische Momente in Si/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	70
4.4.4	Fernwirkung von Al ₂ O ₃ auf das Si/SiO ₂ -Interface	71
4.5	Kapitel Zusammenfassung	75
5	Aktivierungsenergie von Q_{tot} und D_{it} in Th-ALD-Al₂O₃	77
5.1	Kapitel-Einleitung	77
5.2	Experimentelle Durchführung	78
5.3	Experimentelle Ergebnisse	79
5.3.1	Ergebnisse: Q_{tot} und D_{it}	79
5.3.2	Ergebnisse: Molekül-Struktur	82
5.3.3	Ergebnisse: Paramagnetische Defekte	83
5.3.4	Ergebnisse: Untersuchung der Temper-Atmosphäre	83
5.4	Diskussion der Ergebnisse	83
5.4.1	Polarisation oder Elektronentransport?	83
5.4.2	Entstehung Q_{tot}	85
5.4.3	Entstehung D_{it}	85
5.4.4	Zusammenhang zwischen D_{it} und Q_{tot}	86
5.4.5	Modellbildung	86
5.5	Kapitel Zusammenfassung	89
6	Degradation von PECVD-Al₂O₃-Schichten	91
6.1	Kapitel Einleitung	91
6.2	Experimentelle Durchführung	92
6.3	Experimentelle Ergebnisse	92
6.3.1	Ergebnisse: D_{it} - und Q_{tot} und τ_{eff}	92
6.3.2	Ergebnisse: Lichtmikroskopie	96
6.3.3	Ergebnisse: Brechungsindex und Schichtdicke	96
6.3.4	Ergebnisse: Röntgen-Strukturanalyse	99
6.3.5	Ergebnisse: Molekül-Struktur	100
6.4	Ergebnisse: DFT-Simulationen	105

6.5	Diskussion der Ergebnisse	106
6.5.1	Kristallisation	106
6.5.2	Auswirkungen der Kristallisation auf das Si/Al ₂ O ₃ -Interface	108
6.5.3	Blistering	109
6.5.4	Aktivierung und Degradation	110
6.6	Kapitel Zusammenfassung	113
7	Ein Vergleich von Th-, PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten	115
7.1	Kapitel-Einleitung	115
7.2	Experimentelle Durchführung	115
7.3	Experimentelle Ergebnisse	116
7.3.1	Ergebnisse: Schichtdicken und Brechungsindizes	116
7.3.2	Ergebnisse: τ_{eff}	117
7.3.3	Ergebnisse: D_{it}	118
7.3.4	Ergebnisse: Q_{tot}	118
7.3.5	Ergebnisse: Molekül-Struktur	118
7.3.6	Ergebnisse: Paramagnetische Defekte	120
7.4	Diskussion der Ergebnisse	122
7.4.1	Aktivierung, Q_{tot} und D_{it}	122
7.4.2	PE-ALD- und PECVD-Al ₂ O ₃ -Schichten	122
7.4.3	Th-, PE-ALD- und PECVD-Al ₂ O ₃ -Schichten auf Si	124
7.5	Kapitel Zusammenfassung	126
8	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	129
8.1	Forschungsvorhaben und Herangehensweise	129
8.2	Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse	130
8.2.1	Kurzzusammenfassung	130
8.2.2	Ausführliche Zusammenfassung	131
8.3	Schlussfolgerungen	134
9	Summary and Conclusions in English	135
9.1	Goal and Approach	135
9.2	Summary of Main Results	136
9.2.1	Short Summary	136
9.2.2	Extended Summary	137
9.3	Conclusions	140
	Literaturverzeichnis	141

Liste eigener Publikationen	161
Danksagung	163

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der <i>OpAL</i> -Anlage nach [37].	9
2.2	Schematische Darstellung der ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Beschichtungsprozesse nach [37].	10
2.3	Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs der PE-, Th-ALD- und PECVD-Beschichtung von Al_2O_3 nach Richter [37].	11
2.4	Schematische Darstellung des PECVD Prozesses.	12
2.5	τ_{eff} in Abhängigkeit von Δn , welche durch <i>Auger</i> - und <i>SRH-Rekombination</i> limitierten ist.	16
2.6	Banddiagramm der Si-Oberfläche mit und ohne Al_2O_3	19
3.1	Banddiagramm des Si/ Al_2O_3 Interfaces in Verbindung mit einer Kelvin-Sonde und Korona-Ladungen nach [129].	41
3.2	EPR Spektrometer und Zeeman-Aufspaltung.	45
3.3	Temperaturabhängigkeit der Spinzustandsbesetzung.	47
3.4	Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte und der Leitfähigkeit von Si [62, 140].	49
4.1	Experimentelle Durchführung von Kapitel 4 [85].	54
4.2	D_{it} , Q_{tot} und τ_{eff} der Si/ SiO_2 / Al_2O_3 -Proben [85].	56
4.3	FTIR-Spektren der Si/ SiO_2 / Al_2O_3 -Proben [85].	58
4.4	FTIR SiO_2 -Amplitude und -Wellenzahl der Si/ SiO_2 / Al_2O_3 -Proben.	59
4.5	FTIR H_2O -Peak-Signal der Si/ SiO_2 / Al_2O_3 -Proben.	60
4.6	EPR-Spektren mit Simulation von: Si mit 40 nm Al_2O_3 ohne Tempern, von Si mit einer 15 nm Th- SiO_2 -Schicht und von Si mit 40 nm Al_2O_3 nach Tempern [85].	61

4.7	EPR-Amplituden und Linienbreite ΔB_{pp} der Si/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -Proben [85].	62
4.8	Amplituden der g -Werte in Abhängigkeit der Al ₂ O ₃ -Schichtdicke [85].. . . .	64
4.9	Modell des Si/Al ₂ O ₃ -Interfaces vor und nach thermischer Aktivierung [85].. . . .	69
4.10	Modell zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Defekten an der Si/SiO ₂ -Grenzfläche und dem Sauerstoff-Plasma der Al ₂ O ₃ -Beschichtung [85].. . . .	73
5.1	Q_{tot} und D_{it} von Th-ALD-Al ₂ O ₃ in Abhängigkeit der Temperaturdauer und Temperatur [93]	80
5.2	D_{it} und Q_{tot} von Th-ALD-Al ₂ O ₃ auf Si als Funktion der Temperaturdauer bei 220°C [93].	81
5.3	FTIR-Spektrum von Th-ALD-Al ₂ O ₃ auf Si vor und nach Tempern.	82
5.4	EPR-Spektrum von Th-ALD-Al ₂ O ₃ auf Si vor und nach Tempern.	84
5.5	Modell zur mikroskopischen Erklärung von Q_{tot} , D_{it} und deren Zusammenhang in Th-ALD-Al ₂ O ₃ -Schichten [93].	87
6.1	Schematische Darstellung des experimentellen Ablaufs [41].	92
6.2	D_{it} , Q_{tot} und τ_{eff} nach der Temperatur-induzierten Aktivierung und nach Degradation von PECVD-Al ₂ O ₃ -Schichten und deren Schichtdickenabhängigkeit [41]	93
6.3	Mikroskopieaufnahmen des schichtdickenabhängigen Phänomens <i>Blistering</i> in PECVD-Al ₂ O ₃ [41].	95
6.4	Brechungsindex und Schichtdicke nach der Aktivierung und nach Degradation von PECVD-Al ₂ O ₃ -Schichten und deren Schichtdickenabhängigkeit [41].	97
6.5	Ätzrate nach der Aktivierung und nach Degradation von PECVD-Al ₂ O ₃ -Schichten und deren Schichtdickenabhängigkeit [41].	98
6.6	XRD-Spektrum nach Abscheidung und nach Degradation von PECVD-Al ₂ O ₃ -Schichten und deren Schichtdickenabhängigkeit [41].	99
6.7	FTIR-Spektren einer PECVD-Al ₂ O ₃ -Schicht mit 110 nm vor und nach Degradation und der zugehörigen Simulation [41]	100
6.8	Temperatur-induzierte Veränderung der FTIR-Peak-Positionen von PECVD-Al ₂ O ₃ in Abhängigkeit der Temperatur und Schichtdicke [41].	102

6.9	FTIR-Peak-Amplitude, Linienbreite und Peak-Position des FTIR-Signals von SiO_2 des $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Interfaces in Abhängigkeit der Temperatur und Al_2O_3 -Schichtdicke [41].	103
6.10	Amplitude des zu $\text{O} - \text{C} - \text{O}$, CH_3 , $\text{C} = \text{O}$ oder $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ gehörenden FTIR-Signals in Abhängigkeit der Temper-Temperatur und Al_2O_3 -Schichtdicke [41]	105
6.11	DFT-Simulationen des $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Interfaces von $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf Si [41].	107
6.12	Schematische Darstellung der Zusammenhänge zwischen schichtdickenabhängiger Kristallisation, der damit verbundenen Degradation und Blistering.	112
7.1	Brechungsindex für PECVD-, PE-ALD- und Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten vor und nach einem Temper-Schritt.	116
7.2	D_{it} , Q_{tot} und τ_{eff} für PE-ALD-, Th-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten vor und nach Tempern.	117
7.3	FTIR-Spektrum von PE-ALD-, PECVD- und Th-ADL- Al_2O_3 -Schichten auf Si nach einem Temper-Schritt.	119
7.4	EPR Spektren von PECVD und in einer PE-ALD Al_2O_3 Schicht und Simulationen.	120

Tabellenverzeichnis

2.1	Mittlere Koordinationszahl von Al_2O_3 , Massendichte und Kristallformationen in Anlehnung an Gutiérrez und Johansson [46].	21
2.2	Literaturübersicht über paramagnetische Momente in $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [85].	28
2.3	Übersicht über PECVD und PE-ALD FTIR Peaks [41, 85]. . .	32
4.1	$\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -EPR-Amplituden nach einer Sauerstoff-Plasma-Behandlung [85].	63
7.1	Bestimmte g -Werte der PECVD und PE-ALD Al_2O_3 -Schichten.	121
7.2	Vergleich der PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -EPR-Amplituden von P_{b0^-} zu Si-db-Defekten.	122

Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
Lateinisch		
$\mathbf{1}$	Einheitsmatrix	—
\mathbf{A}	Kopplungs-Tensor	—
A_{iso}	Isotroper Kopplungs-Tensor	—
\mathbf{A}'	Anisotroper Kopplungs-Tensor	—
A	Amplitude	—
B	Magnetfeld	mT
B_0	Externes Magnetfeld	mT
B_z	Magnetfeld in z-Richtung	mT
ΔB_{pp}	Peak to Peak Linienbreite des EPR-Signals	mT
B_{os}	Externes oszillierendes Magnetfeld, in dieser Arbeit angeregt durch Mikrowelle	mT
B_1	Magnetfeldamplitude der Mikrowelle	mT
d	Schichtdicke	nm
D_{it}	Grenzflächen-Defektdichte oder äquivalent dazu Interface-Defektdichte	$\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$
e	Elementarladung	C
$E' - \textit{like}$	Paramagnetischer Defekt in SiO_2	—
E_α	Energetisch niedriger Spinzustand	eV
E_β	Energetisch höherer Spinzustand	eV
ΔE	Energiedifferenz	eV

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
E_A	Aktivierungsenergie	eV
E_C	Leitungsbandkante	eV
E_F	Fermienergie	eV
E_V	Valenzbandkante	eV
f_{abs}	Optische Konstante	–
\mathbf{g}	g-Tensor	–
g	Effektiver Landé-Faktor (g-Faktor)	–
g_e	Landé-Faktor des Elektrons	–
g_N	Landé-Faktor des Kerns	–
\hbar	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum: $\hbar = h/2\pi = 6,63 \times 10^{-34}/2\pi$	Js
\mathbf{H}	Hamilton-Operator	–
I_S	Sättigungsstrom	mA
\mathbf{J}	Summe aus Elektronen-Spin und Elektronen-Bahndrehimpuls	\hbar
k_B	Boltzmann-Konstante	J K^{-1}
k_Q	Zerfallskonstante von Q_{tot}	s^{-1}
\mathbf{I}	Kernspinoperator	–
\mathbf{L}	Elektronen Bahndrehimpuls	\hbar
L_D	Extrinsische Debye Länge	cm
m	Masse	kg
M	Magnetisierung	$\text{JT}^{-1} \text{m}^{-3}$
M_0	Magnetisierung ohne äußeres Magnetfeld	$\text{JT}^{-1} \text{m}^{-3}$
m_s	Spinquantenzahl des Elektronenspins	\hbar
M_z	Magnetisierung in einem Magnetfeld in z-Richtung	$\text{JT}^{-1} \text{m}^{-3}$
n	Freie Elektronen-Konzentrationen	cm^{-3}
n	Brechungsindex	–
n^+	Stark n -dotiert	cm^{-3}

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
n_α	Elektronen Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustands α	—
n_β	Elektronen Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustands β	—
n_0	Freie Elektronen-Konzentrationen im thermischen Gleichgewicht	cm^{-3}
N_A	Akzeptor Konzentration	cm^{-3}
N_C	Zustandsdichte Leitungsband	$\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-3}$
Δn	Überschuss-Elektronen-Konzentration	cm^{-3}
N_D	Donator Konzentration	cm^{-3}
n_i	Intrinsische Elektronen-Konzentrationen	cm^{-3}
N_V	Zustandsdichte Valenzband	cm^{-3}
$n - \text{Si}$	n dotiertes Silicium	cm^{-3}
p	Freie Löcher-Konzentrationen	cm^{-3}
P	Leistung der Mikrowelle	μW
p^+	Stark p dotiert	cm^{-3}
P_{b1}	Paramagnetischer Defekt an der Grenzfläche (bzw. am Interface) zwischen (111) Si und SiO_2	—
P_b	Paramagnetischer Defekt an der Grenzfläche (bzw. am Interface) zwischen Si und SiO_2	—
P_{b0}	Paramagnetischer Defekt an der Grenzfläche (bzw. am Interface) zwischen (100) Si und SiO_2	—
p_0	Freie Löcher-Konzentrationen im thermischen Gleichgewicht	cm^{-3}
Δp	Überschuss-Löcher-Konzentration	cm^{-3}
p_i	Intrinsische Löcher-Konzentrationen	cm^{-3}
$p - \text{Si}$	p dotiertes Silicium	cm^{-3}
Q	Gütefaktor des EPR-Resonators	—

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
q	Ladung	C
Q_C	Korona-Ladungen	C
Q_f	Dichte fixer Ladungsträger an der Si/Al ₂ O ₃ -Grenzfläche (bzw. -Interface)	cm ⁻²
Q_{it}	Störstellen-Ladungsträgerdichte an der Si/Al ₂ O ₃ -Grenzfläche (bzw. -Interface)	cm ⁻²
Q_{tot}	Gesamte Ladungsträgerdichte an der Si/Al ₂ O ₃ -Grenzfläche (bzw. -Interface)	cm ⁻²
Q_{sb}	Gesamte Ladungsträgerdichte der Verarmungszone an der Si/Al ₂ O ₃ -Grenzfläche (bzw. -Interface)	cm ⁻²
r	Radius	cm
\mathbf{S}	Elektronen-Spin-Operator	–
S_z	Projektion des Spins in z-Richtung	\hbar
Si – db	Paramagnetischer Defekt der Si-Oberfläche	–
t	Zeit	s
T	Absolute Temperatur	K
T_1	Spin-Gitter-Relaxations-Zeit	s
T_S	Spin-Temperatur	–
U	Spannung	mV
U	Korrelationsenergie	eV
$V_{Al_2O_3}$	Potentialdifferenz der Aluminiumoxidschicht	V
$V_{CPD,Dunkel}$	Kontaktpotential-Differenz, gemessen in Dunkelheit	V
$V_{CPD,Hell}$	Kontaktpotential-Differenz, gemessen unter starker Beleuchtung	V
V_{CPD}	Kontaktpotential-Differenz (Contact potential difference)	V

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
V_m	Potentialdifferenz zur Elektronen-Ionisierung aus Metall (Kelvin Sonde)	V
V_{ms}	Differenz der Elektronen-Ionisierungsenergien zwischen Metall (Kelvin Sonde) und der Si-Fermienergie	V
V_s	Potentialdifferenz zur Elektronen-Ionisierung, bezogen auf die Si-Fermienergie	V
V_{sb}	Potentialdifferenz der Raumladungszone	V
v_{th}	Thermische Geschwindigkeit	cm s^{-1}
W	Waferdicke	μm

Griechisch

α	Aluminiumoxid-Kristallphase	—
α	Spin-Grundzustand	—
β	Aluminiumoxid-Kristallphase	—
β	angeregter Spin-Zustand	—
β	Boltzmann-Faktor: $\beta = q/k_B T$	C eV^{-1}
$\Delta\nu$	Linienbreite der Mikrowelle im Resonantor	Hz
ϵ_S	Permeabilität eines Halbleiters	$\text{VsA}^{-1} \text{m}^{-1}$
η	Wirkungsgrad einer Solarzelle	%
γ	Aluminiumoxid-Kristallphase	—
γ	Gyromagnetisches Verhältnis	Askg^{-1}
κ	Aluminiumoxid-Kristallphase	—
λ	Wellenlänge	nm
μ_0	Permeabilität des Vakuums	$\text{T}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^3$
μ	Magnetisches Moment	A m^2
μ_e	Magnetisches Moment des Elektrons	A m^2

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
μ_B	Bohrsches Magneton: $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}$	J T^{-1}
μ_e	Elektronen Beweglichkeit	$\text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$
μ_J	Magnetisches Moment durch Gesamtdrehimpuls	A m^2
μ_N	Kernmagneton	J T^{-1}
μ_p	Löcher Beweglichkeit	$\text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$
μ_S	Magnetisches Moment durch Elektronenspin	A m^2
ν	Frequenz	Hz
ν_{res}	Resonanz-Frequenz	Hz
$\Psi_0(0)$	Spinwellenfunktion für s-Orbitale am Ort des Kerns ($r = 0$)	—
ρ	Leitfähigkeit	$\text{W}^{-1} \text{cm}^{-1}$
σ_g	Chemische Verschiebung mit $0 \leq \sigma^2 \ll 1$	—
τ_{eff}	Effektive Lebensdauer	s
τ_{intr}	Effektive Lebensdauer lediglich durch intrinsische Rekombination bestimmt	s
τ_{SRH}	Effektive Lebensdauer lediglich durch Shockley Read Hall Rekombination bestimmt	s
θ	Einfallswinkel des Röntgenstrahls	°
Tiefgestellt		
abs	Absolut	—
Coulomb	Coulomb-Abstoßung	—
e	Elektronen	—
C	Korona-Ladung oder Leitungsband (conduction band)	—
E, Zeeman	Zeeman-Aufspaltung von Elektronen-Spinzuständen	—
eff	Effektiv	—

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
Fein	Energieaufspaltung durch Wechselwirkung zwischen einem Elektronen-Spin mit sich selbst oder mit anderen Elektronen-Spins	—
Hyperfein	Energieaufspaltung durch Wechselwirkung zwischen einem Elektronen-Spin und Kernen	—
i, intr	Intrinsisch	—
int	Intern	—
iso	Isotrop	—
it	Störstellen an der Si/Al ₂ O ₃ -Grenzfläche (bzw. -Interface)	—
J	Gesamtdrehimpuls	—
l	Drehimpuls	—
m	Metall	—
max	Maximum	—
min	Minimum	—
N	Atomkern	—
N, Quadrupol	Energieaufspaltung durch Wechselwirkung eines Kerns mit dem Quadrupol des Kerns	—
N, Zeeman	Zeeman-Aufspaltung von Kern-Spinzuständen	—
Off	Offset	—
os	Oszillierend	—
Relaxation	Relaxation durch Spin-Gitter Wechselwirkung	—
res	Resonanz	—
S	Halbleiter (Semiconductor)	—
s	Spin	—
sb	Halbleiter-Bandverbiegung	—
SRH	Shockley Read Hall	—
th	Thermisch	—

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
tot	Gesamtheit	—
z	In z-Richtung	—
Hochgestellt		
'	Transponiert und komplex konjugiert	—
T	Transponiert	—

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ALD	Atomlagenabscheidung (Atomic layer deposition)
APCVD	Chemische Gasphasenabscheidung unter Normaldruck
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Al	Aluminium
COCOS	Corona Oxide Characterization of Semiconductors
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
EPR	Paramagnetische Resonanz
FTIR	Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie
HF	Flusssäure
HNO ₃	Salpetersäure
H ₂	Wasserstoff
H	Wasserstoffatom
ICP	Plasmaerzeugung durch induktive Kopplung (Inductive coupled plasma)
N ₂	Stickstoff
PE – ALD	Plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasen Abscheidung (Plasma enhanced chemical vapor deposition)
PERC	Passivated Emitter and Rear Cell

Abkürzung	Bedeutung
PV	Photovoltaic
QSSPC	Quasi Steady State Photo-Conductance
SiO ₂	Siliciumdioxid (stöchiometrisch, bezieht sich in der vorliegenden Arbeit auf thermisch gewachsenes Siliciumdioxid)
SiO _x	Siliciumdioxid (nicht stöchiometrisch, bezieht sich in der vorliegenden Arbeit auf das intrinsische Siliciumdioxid zwischen Si und Al ₂ O ₃)
Si	Silicium
TMAI	Trimethylaluminium
Th – ALD	Thermische Atomlagenabscheidung
X – PERT	Passivated Emitter and Rear Totally Diffused Cell
XRD	Röntgen Beugung
a – Si : B	Amorphes Si mit Bor Dotierung
a – Si	Amorphes Si

1.1 Al₂O₃ zur Si-Oberflächenpassivierung

Aluminiumoxid (Al₂O₃) wurde viele Jahre als Alternative zu Siliciumdioxid (SiO₂) im Bereich der Halbleitertechnologie untersucht [1]. Neben sehr guten Eigenschaften für die Halbleitertechnologie, wie einer vergleichsweise hohen Dielektrizitätskonstante von $7 - 9$ ¹, einer großen Bandlücke von ungefähr 8,8 eV und niedrigen Defektdichten an Si/Al₂O₃-Grenzflächen von ungefähr $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, bringt Al₂O₃ jedoch auch einen wesentlichen Nachteil mit sich: An Grenzflächen (im Folgenden auch als Interfaces bezeichnet) zwischen Al₂O₃ und Si entsteht eine relativ hohe Dichte an negativ geladenen fixen Ladungsträgern [2–4]. Eine Vielzahl wissenschaftlicher Arbeiten befasste sich daraufhin damit, die Entstehung dieser fixen Ladungsträger möglichst zu verhindern [1, 5, 6]. Doch bisher misslingen diese Versuche alle [1, 5, 6]. Al₂O₃-Schichten angewendet als Oberflächenpassivierung in Silicium (Si) basierten Solarzellen, führen jedoch aufgrund dieser Ladungsträger zu einer verbesserten Zelleffizienz [7, 8].

Das theoretische Maximum einer rein Si basierten Solarzellen-Effizienz liegt bei ungefähr 29 % [9]. Dieses Limit ist vor allem durch das Zusammenspiel zwischen dem Sonnenspektrum und der Si-Bandlücke gegeben [9]. Theoretische Berechnungen, welche ein realistisches Bild einer herstellbaren Solarzelle annehmen, ergeben maximal mögliche Zelleffizienzen von ungefähr 26 % [10]. Die höchste Solarzellen-Effizienz auf der Basis von Si konnte dieses theoretisch berechnete Maximum mit 26,3 % sogar übertreffen [11]. Um solch hohe Effizien-

¹SiO₂ besitzt eine Dielektrizitätskonstante von 3,9

zen zu erreichen, müssen Si-basierte Solarzellen optimiert werden. Ein wesentlicher Beitrag zu einer solchen Optimierung ist die Si-Oberflächenpassivierung. Al_2O_3 ist eine unter verschiedenen Möglichkeiten Si-Oberflächen zu passivieren. In den letzten zehn Jahren wurden daher eine Reihe verschiedenster Al_2O_3 -Beschichtungsmethoden für qualitativ hochwertiges, amorphes Al_2O_3 entwickelt. Beispiele dafür sind *Plasmaunterstützte* (PE-), *thermische* (Th-) und *räumliche Atomlagen Beschichtung* (ALD), *Plasma unterstützte chemische Gasphasenabscheidung* (PECVD), *chemische Gasphasenabscheidung unter Normaldruck* (APCVD) und *Sputtern* [12–19]. Einige der eben genannten Beschichtungstechnologien wie PECVD, APCVD und räumliche-ALD, haben den Weg in die Si-Photovoltaik-Industrie gefunden. Vor allem durch die Etablierung des, für die Industrie relevanten, PECVD- Al_2O_3 -Abscheideprozesses, gewannen neuartige Solarzellkonzepte für hocheffiziente Solarzellen in der industriellen Fertigung immer mehr an Bedeutung [17]. Ein bekanntes Beispiel dafür ist die sogenannte *Passivated Emitter and Rear Cell*-(PERC) Solarzelle [20].

Amorphes Al_2O_3 passiviert die Si-Oberfläche im Wesentlichen durch zwei Mechanismen: der erste Mechanismus basiert auf einer relativ geringen Dichte an Interface-Defekten (D_{it}). An dieser Stelle wird von chemischer Passivierung gesprochen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die geringen D_{it} Werte am Si/ Al_2O_3 Interface einerseits mit einer dünnen SiO_x Zwischenschicht zwischen Si und Al_2O_3 in Verbindung steht, und andererseits mit einer Defektpassivierung durch Wasserstoff [8, 12, 21, 22]. Der zweite Mechanismus basiert auf den festen grenzflächennahen negativen Ladungsträgern am Al_2O_3 /Si-Interface (Q_{f}), welche zu einer Bandverbiegung führen. Dieses Phänomen wird als Feldeffekt-Passivierung bezeichnet. Aufgrund der negativen Ladungsträger ist Al_2O_3 besonders gut zur Oberflächenpassivierung von p - [23–25] und p^+ -Si-Oberflächen [26–29] geeignet.

Erst durch einen geeigneten Temper-Schritt nach der Al_2O_3 -Beschichtung auf Si können hohe Passivierqualitäten erzielt werden. Man spricht in diesem Zusammenhang von *Aktivierung*. Optimale Temper-Temperaturen liegen im Bereich zwischen 350°C und 450°C bei Temper-Dauern zwischen wenigen Minuten bis etwa einer halben Stunde [8]. Wird jedoch eine gewisse Temperatur (ab ungefähr $\geq 720^\circ\text{C}$) oder eine gewisse Temper-Dauer überschritten, kann eine deutliche Degradation der hohen Passiviereigenschaften beobachtet werden [8, 30]. In diesem Zusammenhang ist auch die Al_2O_3 -Schichtdicke ein interessanter Parameter. Temperatur-induzierte Veränderungen von Al_2O_3 -Schichten sind häufig stark von der Al_2O_3 -Schichtdicke abhängig.

Ein bekanntes schichtdickenabhängiges Phänomen ist die Temperatur-induzierte Entstehung von Blasen in Al₂O₃-Schichten, welches *Blistering* genannt wird [31, 32]. Zur Weiterentwicklung neuartiger Solarzellenkonzepte oder der weiteren Steigerung der Solarzellen-Effizienz durch verbesserte Oberflächen-Passivierungen ist die Vermeidung von Degradationseffekten essenziell.

Die genauen mikroskopischen Ursachen der Oberflächen-Passiviereigenschaften von Si durch Al₂O₃ sind bisher nicht vollständig verstanden. Beispielsweise sind weder die physikalischen Ursachen der grenzflächennahen Ladungsträger Q_f noch die genauen physikalischen Ursachen der Si/Al₂O₃-Defektdichten am Interface D_{it} vollständig verstanden [8]. Im Folgenden werden gängige Ansätze zur Erklärung von Q_f und D_{it} erläutert. Zur Erklärung der grenzflächennahen Ladungsträgern Q_f können in der Literatur im Wesentlichen zwei Erklärungsmodelle gefunden werden: in dem einen dieser Modelle wird davon ausgegangen, dass eine erhöhte Dichte an Aluminium Tetraedern (Al-Tetraedern) am Si/Al₂O₃-Interface in Verbindung mit Q_f steht. In einem anderen Modell verursachen geladene Punktdefekte Q_f . Ein Zusammenhang dieser Ansätze ist bisher nicht bekannt. Eine Zusammenfassung zu dieser Thematik ist in Dingemans und Kessels zu finden [8]. Ebenso ist die Struktur der D_{it} am Interface nicht vollständig geklärt. Eine weitverbreitete Vorstellung diesbezüglich ist, dass sich das Si/Al₂O₃-Interface sehr ähnlich dem Si/SiO₂-Interface verhält. Durch diese Analogie werden in der Regel Erklärungsmodelle für D_{it} aufgestellt [8]. Doch gibt es auch an dieser Stelle Ungereimtheiten. Ein Beispiel dafür ist die Degradation. Die Degradation von Al₂O₃-Schichten auf Si geht, unter anderem, mit einer Steigerung der D_{it} einher [33]. Zieht man nun als Analogie das Si/SiO₂-Interface heran, müsste diese Degradation durch einen Temper-Schritt in wasserstoffhaltiger Atmosphäre wieder rückgängig gemacht werden können [34]. Dem ist jedoch nicht so [33]. Damit scheint sich das Si/Al₂O₃-Interface nicht vollständig auf das Si/SiO₂-Interface reduzieren zu lassen. Durch ein tieferes physikalisches Verständnis der Oberflächenpassivierung von Al₂O₃ auf Si wäre es denkbar, dass Oberflächeneigenschaften zwischen Si und Al₂O₃ eines Tages gezielt einstellbar sein könnten. Ebenso könnte es so möglich sein, neuartige und eventuell kostengünstigere Materialien zur Oberflächenpassivierung zu entwickeln. Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, die mikroskopischen Ursachen der Al₂O₃-Passivierung auf Si zu verstehen. Dazu wurden die Interfaceparameter Q_f und D_{it} möglichst stark und möglichst unabhängig voneinander variiert, um so diese Größen untersuchen zu können. Die Veränderungen von Q_f und D_{it} wurden im Wesentlichen durch drei Ansätze erzielt:

- Variation der Temperaturbehandlungen
- Variation der Al₂O₃ Beschichtungsmethoden
- Abscheidung einer zusätzlichen SiO₂ Schicht zwischen Si und Al₂O₃.

Zur Charakterisierung der unterschiedlichen Probenstrukturen wurden Ellipsometrie, Infrarotspektroskopie, Elektronen-Paramagnetische-Resonanz, Photo-Leitfähigkeitsmessungen und Corona induzierte Kapazitäts-Spannungsmessungen durchgeführt.

1.2 Gliederung der Arbeit

Nach der Einleitung und Motivation in das Forschungsgebiet dieser Arbeit (**Kapitel 1**), gibt es im Folgenden einen Überblick über die Inhalte dieser Arbeit:

In **Kapitel 2** werden die notwendigen Grundlagen zum Verständnis der vorliegenden Arbeit erläutert.

In **Kapitel 3** werden die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden aufgezählt und teilweise ausführlich besprochen. Hierbei werden wichtige Kenngrößen und Besonderheiten der verwendeten Charakterisierungsmethoden im Zusammenspiel mit den verwendeten Proben jeweils erläutert.

Das **Kapitel 4** umfasst die experimentellen Ergebnisse, welche an Si/Al₂O₃-Proben mit und ohne einer zusätzlichen thermisch gewachsenen SiO₂-Schicht zwischen Si und Al₂O₃ erzielt wurden. Der Fokus liegt dabei auf der Untersuchung von paramagnetischen Defekten am Si/Al₂O₃-Interface, sowie im Al₂O₃-Bulk und den jeweiligen Zusammenhängen mit Q_f und D_{it} . Durch die theoretische Modellierung der paramagnetischen Defektstrukturen in Si/(SiO₂)/Al₂O₃-Proben, wird ein mikroskopisches Modell zur Beschreibung der Temperatur-induzierten Aktivierung der Passivierung von Al₂O₃ auf Si vorgestellt.

In **Kapitel 5** wird die Aktivierungsenergie der D_{it} und Q_f von Th-ALD-Al₂O₃-Schichten auf Si experimentell bestimmt. Basierend auf den dadurch gewonnenen Erkenntnissen wird ein mikroskopisches Modell zur Entstehung von D_{it} und Q_f am Si/Al₂O₃-Interface vorgestellt.

Das **Kapitel 6** umfasst experimentelle Untersuchungen welche an PECVD- Al_2O_3 -Schichten erzielt wurden. Der Schwerpunkt liegt in der Untersuchung der Temperatur-induzierten Aktivierung und Degradation und deren Zusammenhang mit strukturellen Veränderungen der PECVD- Al_2O_3 -Schicht auf Si. Neben der Temperatur ist auch die PECVD- Al_2O_3 -Schichtdicke ein wesentlicher Parameter bei diesen Untersuchungen. Ein Modell zur Beschreibung des schichtdickenabhängigen Phänomens *Blistering* wird vorgestellt. Auch wird ein enger Zusammenhang zwischen der Al_2O_3 -Kristallisation und der Degradation der Passivierung hergestellt.

In der Vorliegenden Arbeit wurden drei auf unterschiedliche Arten hergestellte Al_2O_3 -Schichten untersucht. Es handelt sich dabei namentlich um Th-, PEALD und PECVD Al_2O_3 -Schichten. In **Kapitel 7** werden diese drei Al_2O_3 -Schichten untersucht und die Ergebnisse werden untereinander verglichen.

Die Kapitel **8** und **9** fassen die wesentlichen Ergebnisse in deutscher und in englischer Sprache zusammen.

2

Grundlagen: Al_2O_3 , die c-Si-Oberfläche und das Si/ Al_2O_3 -Interface

2.1 Kapitel-Einleitung

In dem folgenden Kapitel werden zunächst die Beschichtungsverfahren zur Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten amorphen Al_2O_3 -Schichten erläutert. Darauf folgt eine Einführung der strukturellen Eigenschaften von kristallinem sowie amorphem Al_2O_3 und zwar getrennt von einer Si-Oberfläche. Im nächsten Schritt werden dann Si-Oberflächen-Rekombinationsprozesse betrachtet. Mit den so gewonnenen Grundlagen über Al_2O_3 und der Si-Oberfläche werden dann physikalische, elektrische und strukturelle Eigenschaften des Al_2O_3 /Si-Interfaces beschrieben.

2.2 Beschichtungsverfahren amorpher Al_2O_3 -Schichten

Die dünnen amorphen Al_2O_3 -Schichten auf Si wurden in der vorliegenden Arbeit mithilfe der Beschichtungsmethoden PECVD, Th-ALD- und PE-ALD hergestellt. Anders als bei PE-ALD- und PECVD-Beschichtungsprozessen, findet bei der Th-ALD-Beschichtung keine Plasmaanwendung während der Beschichtung statt. Ausführliche Informationen zu den Al_2O_3 -Beschichtungsverfahren PECVD und ALD können in den Dissertationen von Saint-Cast, Seiffe sowie von Richter gefunden werden [35–37]. Die in dieser Arbeit verwendete PECVD-Anlage zur Erzeugung dünner amorpher Al_2O_3 -Schichten wurde auf einer kommerziell erhältlichen halbautomatischen Beschichtungs-

anlage namens *SiNA* von der Firma *Meyer Burger* durchgeführt¹ [17, 38]. Neben der Herstellung von Al₂O₃-Schichten mit hervorragenden Passivierungseigenschaften, ist die soeben genannte PECVD-Anlage auch aufgrund ihres hohen Durchsatzes von ungefähr 3400 Wafern pro Stunde für die Si-Oberflächen-Passivierung in der PV Industrie von großem Interesse [17, 38]. Auch die Herstellung dünner Al₂O₃-Schichten mit Hilfe des ALD-Verfahrens, wurden an einer kommerziell erhältlichen Anlage namens *OpALTM* von der Firma *Oxford Instruments* durchgeführt. Gegenüber dem PECVD-Prozess sind die hier verwendeten ALD-Al₂O₃-Beschichtungsprozesse jedoch vergleichsweise langsam und damit nicht relevant für industrielle Anwendungen. Aus wissenschaftlicher Sicht sind die ALD-Al₂O₃-Schichten jedoch von großem Interesse. Im Vergleich zu PECVD-Schichten, können mit Hilfe der ALD-Technik deutlich geordneter Al₂O₃-Schichten erzeugt werden und damit eignen sich die so entstandenen ALD-Schichten hervorragend zur wissenschaftlichen Analyse der Passivierung-Mechanismen.

2.2.1 ALD-Beschichtungsverfahren

Die in dieser Arbeit verwendete ALD-Anlage ist in Abbildung 2.1 skizziert. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage, ihrer Eigenschaften und der Herleitung der in dieser Arbeit verwendeten Parameter zur Al₂O₃ Beschichtung, ist in der Dissertation von Richter zu finden [37].

Alle in dieser Arbeit untersuchten ALD Al₂O₃ Schichten wurden bei einer Proben temperatur von 180°C und einem Hintergrunddruck zwischen ungefähr 0,1 mbar bis 0,2 mbar hergestellt. Im Allgemeinen basiert der ALD Prozess auf zwei sich selbst limitierenden Halbreaktionen (siehe dazu auch Abbildung 2.2 a)). Per Definition besteht ein *ALD-Zyklus* aus genau diesen zwei Halbreaktionen. Je nach ALD-Beschichtungsprozess, unterscheiden sich diese zwei Halbreaktionen. Die in dieser Arbeit verwendeten ALD-Al₂O₃-Schichten wurden durch zwei verschiedene Methoden erzeugt.

Die eine dieser Methoden wird *plasmaunterstützte* (PE-) ALD- und die andere Methode wird *thermische* (Th-) ALD-Methode genannt. Bei beiden soeben genannten Beschichtungsarten werden Sauerstoff und Argon während des gesamten Beschichtungs-Prozesses konstant in die Kammer eingelassen. Bei der PE-ALD Beschichtung wird als erste Halbreaktion *Trimethylaluminium* (TMAI) in die Probenkammer eingelassen und als zweite Halbreaktion ein Plasma in der Probenkammer gezündet. Das Plasma dient zur Anregung des Sauerstoffs

¹Die Anlage welche in dieser Arbeit verwendet wurde, wurde von der Firma *Roth&Rau* hergestellt. *Meyer Burger* hat die Firma *Roth&Rau* 2014 übernommen.

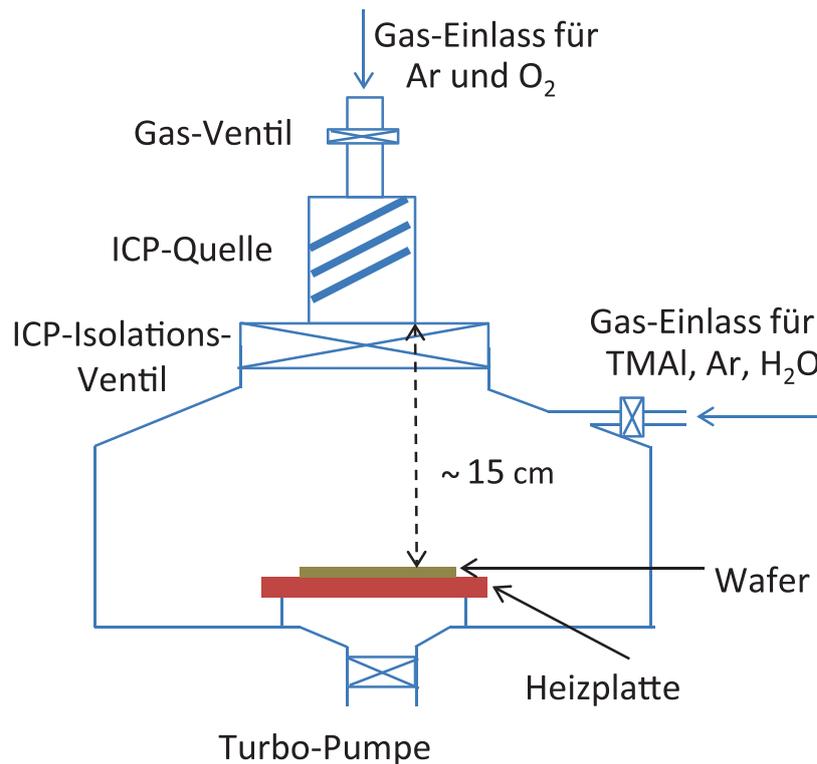


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der *OpAL*-Anlage nach [37]. Oberhalb und rechts von der Prozesskammer können die jeweiligen Prozessgase in die Kammer eingelassen werden. Der Druck wird über eine Turbopumpe kontrolliert. Das Plasma wird durch induktive Kopplung erzeugt (ICP).

und man spricht bei dieser Halbreaktion daher von Sauerstoffplasma. Um das Sauerstoffplasma zu zünden, wird dem Prozessgas die nötige Energie durch induktive Kopplung zugeführt (*Inductive Coupled Plasma*, kurz *ICP*). Für die hier verwendeten Prozesse war die Plasmaleistung ungefähr 140 W . Das Plasma ist ca. 15 cm von der Probenoberfläche entfernt und hat damit keinen direkten Kontakt zur Probenoberfläche.

Im Unterschied zu der PE-ALD- Al_2O_3 -Beschichtung wird bei der Th-ALD-Beschichtung anstelle des Plasmas H_2O in die Probenkammer eingelassen. Der zeitliche Ablauf der PE- sowie der Th-ALD-Beschichtungsmethoden ist in Abbildung 2.3 a) und b) skizziert. Wie aus diesen Abbildungen zu erkennen ist, dauert ein Zyklus der hier verwendeten ALD-Beschichtungen ungefähr 7 s . Die Dauer, bei der TMAI oder H_2O in die Probenkammer eingelassen werden, und ebenso die Dauer, bei der das Sauerstoffplasma brennt, sind lediglich wenige ms. Die Dauer eines Zyklusses ist damit hauptsächlich durch die Re-

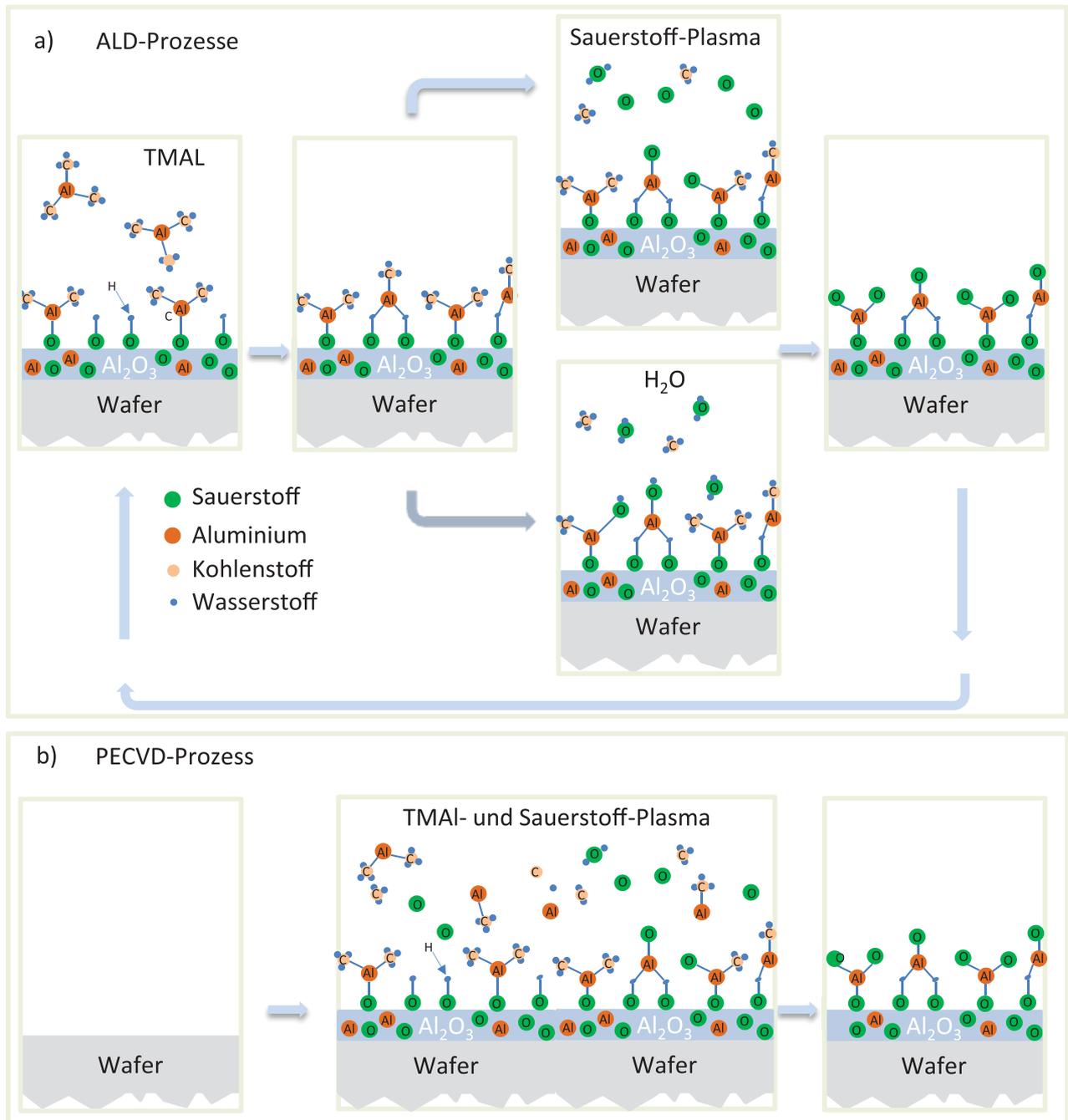


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des ALD- Al_2O_3 -Beschichtungsprozesses nach [37] in a) und des PECVD- Al_2O_3 -Beschichtungsprozesses b).

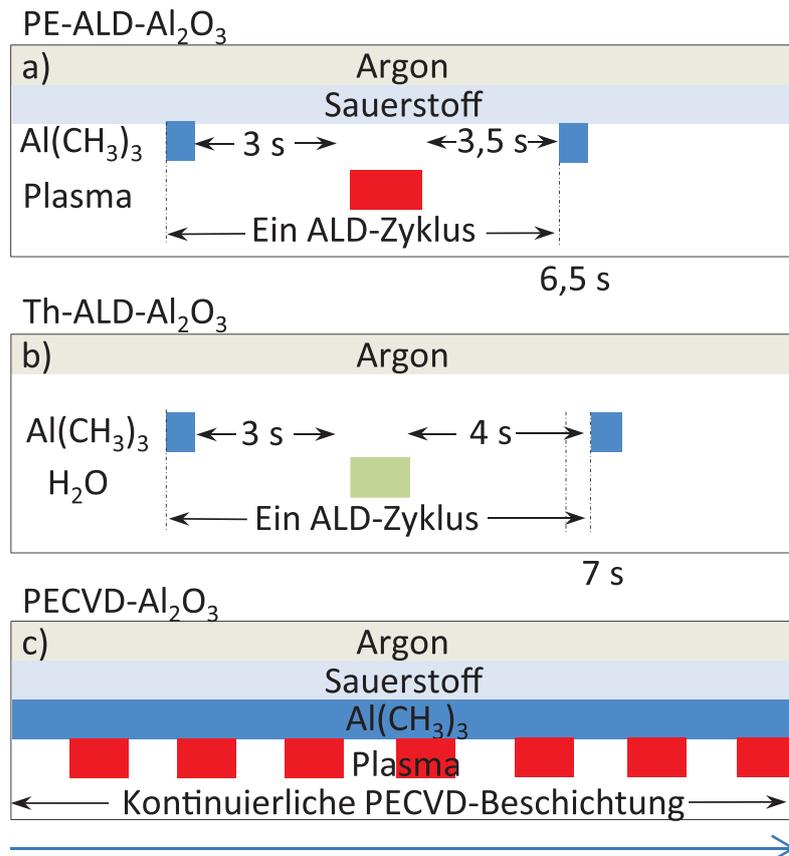


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs der PE-, Th-ALD- und PECVD- Beschichtung von Al₂O₃ nach Richter [37].

aktionszeiten nach dem Gas-Einlass, beziehungsweise nach dem Zünden des Plasmas gegeben. Je nach gewünschter Schichtdicke werden die *ALD-Zyklen* wiederholt. Beispielweise wird eine Schicht mit einer Al₂O₃ Schichtdicke von 20 nm durch ungefähr 200 Zyklen erzeugt.

2.2.2 PECVD Beschichtung

Auch bei dem PECVD-Prozess findet die Al₂O₃-Beschichtung unter Vakuum (bei ungefähr 0,15 mbar) statt. Bei diesem Beschichtungsprozess wächst die dünne Al₂O₃-Schicht auf den Wafern, während diese unter Plasmaquellen und entsprechenden Gaseinlässen durchgeföhren werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mit den Reaktionsgasen TMAI und Sauerstoff hergestellt. Als Reaktionsträger wurde Argon verwendet. Die Temperatur während der Abscheidung war 300°C [35]. Zur Plasmazündung werden Mikrowellen mit einer Frequenz von 2,45 GHz, durch eine lineare Kupferan-

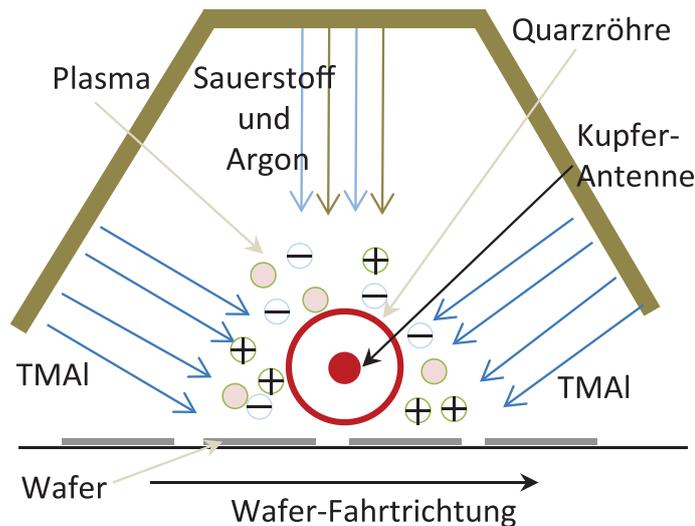


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten PECVD Prozesses zur Herstellung von Al_2O_3 Schichten.

tenne in die Beschichtungskammer eingeleitet [39]. Die Kupferantenne ist mit einer Quarzhöhre ummantelt. Um das Aufheizen der Quarzhöhre zu minimieren (Joulesche Wärmenetwicklung) und um eine ausreichende Homogenität des Plasmas zu erzeugen, wird die Mikrowelle zusätzlich gepulst [40]. In dieser Arbeit wurden Pulsdauern von wenigen ms verwendet. Die Plasmaleistung lag damit bei ungefähr 3,5 kW. Die PECVD-Beschichtung ist in Abbildung 2.4 skizziert.

2.3 Kristalline und amorphe Phasen von Al_2O_3

Durch die soeben beschriebenen Al_2O_3 -Herstellungsverfahren (ALD und PECVD) entstehen amorphe Al_2O_3 -Schichten. Interessanterweise werden lediglich durch amorphe Al_2O_3 -Schichten hervorragende Si-Oberflächen-Passivierungen erzielt. Der Grund dafür ist Diskussionsgegenstand der Literatur [41]. Damit scheint es offensichtlich zu sein, dass die Al_2O_3 -Struktur wesentlich mit der guten Passivierwirkung von Al_2O_3 auf Si in Verbindung steht. Zur Erklärung der Passivier-Eigenschaften werden daher häufig Formalismen der Al_2O_3 -Strukturbeschreibung genommen, deren Ursprung in der Kristallographie zu finden ist [8, 42]. Im Folgenden wird daher die Beschreibung kristalliner Al_2O_3 -Phasen eingeführt. Im nächsten Schritt werden diese Begriffe verwendet um amorphe Al_2O_3 -Phasen zu beschreiben. Die folgenden Betrachtungen werden zunächst unabhängig von der Si-Oberfläche durchgeführt.

2.3.1 Wesentliche Unterschiede zwischen amorphen und kristallinen Al_2O_3 -Strukturen

Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher amorpher und kristalliner Al_2O_3 -Strukturen. Die wohl auffälligsten Unterschiede zwischen amorphen und kristallinen Al_2O_3 -Strukturen können wie folgt zusammengefasst werden:

- Anders als in kristallinem Al_2O_3 liegt in amorphem Al_2O_3 keine Fernordnung vor [43].
- Die mittleren Bindungswinkel atomarer Bindungen in Al_2O_3 -Molekülen sind in amorphen Materialien durch eine breite Verteilung gegeben [43]. In kristallinem Al_2O_3 lassen sich diese Verteilungen durch einen scharfen Peak beschreiben [43–45].
- Kristallines Al_2O_3 besitzt lediglich die Koordinationszahlen 4 und 6 [43, 46]. Außerdem ist der prozentuale Anteil der Koordinationszahlen 4 und 6 gleichbedeutend mit einer bestimmten Kristallformation. Anders als in kristallinem Al_2O_3 liegen in amorphem Al_2O_3 die Koordinationszahlen 3, 4, 5 und 6 vor [43, 46].

2.3.2 Al_2O_3 als Oxid-Ionenkristall

Wie soeben erwähnt (Unterabschnitt 2.3.1), gibt es eine ganze Reihe an kristallinen Phasen von Al_2O_3 . Die erste Stufe der Kristallisation von Al_2O_3 ist das metastabile $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [46]. Durch weitere Temperatureinwirkungen durchläuft Al_2O_3 weitere metastabile Al_2O_3 -Phasen, bis Al_2O_3 letztlich zu der einzig stabilen Phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristallisiert [46, 47]. Alle kristallinen Phasen von Al_2O_3 können als Oxid-Ionenkristall beschrieben werden. In einem solchen Bild nehmen die Al-Atome bestimmte Zwischengitter-Plätze ein [47, 48]. Das Oxid-Kristallgitter kann als dichteste Kugelpackungen der Formen *Kubisch Flächenzentriert* (*face center cubic* kurz *fcc*) oder *Hexagonal dichteste Kugelpackung* (*hexagonal close packed* kurz *hcp*) beschrieben werden. Die Al-Ionen besetzen in diesen Strukturen interstitielle Oktaeder- oder Tetraederplätzen. In der Literatur wird die Strukturformel von $[\text{Al}_2^{+3}\text{O}_3^{-2}]^0$ daher häufig in Tetraeder $[\text{Al}_1^{+3}\text{xO}_4^{-2}]$ und Oktaeder $[\text{Al}_1^{+3}\text{yO}_6^{-4}]$ zerlegt [42, 49–51]. In diesem Zusammenhang ist häufig vereinfacht die Rede von Al-Oktaedern und Al-Tetraedern. Sowohl in der *hcp* als auch in der *fcc* Oxid-Ionenkristallstruktur gibt es pro Sauerstoff-Gitterplatz genau einen Oktaeder- und zwei Tetraeder-Zwischengitterplätze, welche mit Al Atomen besetzt werden können. Abhängig

davon welche dieser Zwischengitter-Plätze besetzt oder unbesetzt sind, nimmt Al_2O_3 unterschiedliche Kristallformationen ein [43, 46]. Beispielsweise sind bei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund-Struktur) 2/3 der Oktaederplätze im *hcp*-Oxid-Kristallgitter besetzt (1/3 der Oktaederplätze bleiben leer) [44]. Bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Defekt-Spinell-Struktur) sind die Al-Atome auf Oktaeder- und Tetraederplätze im *fcc*-Oxid-Kristallgitter ungeordnet verteilt, wobei die Besetzung der Oktaederplätze mit 60% bis 70% im Vergleich zu Tetraederplätzen dominiert [46, 46, 47]. Ein weiteres Beispiel ist $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. In dieser Struktur sind die Oktaeder- und Tetraederplätze im *fcc*-Oxid-Ionenkristall im Verhältnis 1 : 1 verteilt [45, 47, 48]. Gleichbedeutend zu den eben eingeführten Begriffen des Oktaeders und Tetraeders sind die Begriffe Al-Koordinationszahlen. In der Tetraeder-Formation besitzt Al die Koordinationszahl 4, in der Oktaeder-Formation entsprechend die Koordinationszahl 6. Allgemein gesprochen gilt damit, dass kristalline Al_2O_3 -Phasen lediglich aus Al Atomen mit Koordinationszahlen 4 und 6 bestehen [43, 48].

Die Massendichte der kristallinen Phasen von Al_2O_3 variiert mit beispielsweise 3,66 g/cm^3 für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und 3,98 g/cm^3 für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ relativ stark [46].

Im Gegensatz dazu sind die Bindungslängen zwischen zwei Atomen in den verschiedenen Al_2O_3 -Formationen relativ konstant. Beispielsweise ist der mittlere Atomabstand zwischen Al und O in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit 1,91 Å identisch und für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit 1,87 Å sehr ähnlich dazu [43]. Auch die Winkel der Bindungsarme zwischen zwei Atomen weisen keine großen Abweichungen zwischen unterschiedlichen Al_2O_3 -Kristallformationen auf [43].

2.3.3 Struktur von amorphem Al_2O_3

Ebenso wie bei kristallinem Al_2O_3 gibt es auch bei amorphen Al_2O_3 unterschiedliche Formationen [43, 46]. Beispielsweise variiert die Massendichte in amorphem Al_2O_3 zwischen 2,9 g/cm^3 bis 3,3 g/cm^3 [43, 46]. Anders als in kristallinem Al_2O_3 treten in amorphem Al_2O_3 neben den Koordinationszahlen 4 und 6 auch die Koordinationszahlen 3 und 5 auf, wobei die Koordinationszahlen 4 und 5 in amorphem Al_2O_3 am häufigsten vertreten sind [43, 46]. Interessanterweise sind jedoch die inter-atomaren Abstände zwischen zwei Atomen in amorphem Al_2O_3 vergleichbar zu den Abständen in kristallinem Al_2O_3 [43]. Jedoch ist ein deutlicher Unterschied zwischen amorphem- und kristallinem- Al_2O_3 in den mittleren Winkeln der Atombindungen zu erkennen [43, 46]. Anders als in kristallinen Phasen, folgen die mittleren Winkel der atomaren Bindungsarme in amorphem Al_2O_3 einer breiten Verteilungsfunktion über einige 10° [43, 46]. Die in dieser Arbeit verwendeten amorphen Al_2O_3 -Schichten zur

c-Si-Oberflächen-Passivierung weisen eine Massendichte zwischen $3,1 \text{ g/cm}^3$ bis $3,3 \text{ g/cm}^3$ auf [8, 52]. In diesem Massendichtebereich liegt das Verhältnis der Koordinationszahlen 4, 5 und 6 zwischen 76/22/2 und 65/31/6 [46].

2.3.4 Strukturformel

Interessanterweise ist die Strukturformel von Al_2O_3 sehr stabil und liegt in viele Fällen sowohl für amorphes als auch für kristallines Al_2O_3 vor [47, 48]. Erklären kann man dies durch die folgenden Überlegungen: Die Strukturformel Al_2O_3 ist dann erfüllt, wenn die ideale Stöchiometrie der beteiligten Atome (Ionen) Al : O gleich 2 : 3 ist. Al ist ein Element der 3. und O der 6. Hauptgruppe im Periodensystem. Zum Erlangen einer Edelgaskonfiguration gibt Al daher „gerne“ drei Elektronen ab und O nimmt „gerne“ zwei Elektronen auf. Dadurch ist das Verhältnis 2 : 3 von Al : O ein sehr stabiles. Abweichungen der Strukturformel Al_2O_3 können zum Beispiel durch O-Leerstellen entstehen [47, 48]. Al-Leerstellen sind energetisch weniger günstig im Vergleich zu O-Leerstellen, sind aber auch möglich [47, 48].

2.4 *c*-Si-Oberflächen-Rekombinationsprozesse

Die in dieser Arbeit verwendeten Al_2O_3 -Schichten werden zur Oberflächenpassivierung von *c*-Si verwendet. Um die Notwendigkeit dieser Passivierung zu motivieren, wird im Folgenden die Thematik der Si-Oberflächenrekombination behandelt. Ganz allgemein gesprochen besteht eine Si-Solarzelle in der Regel aus einem dünnen Si-Wafer mit großer Oberfläche. Durch dieses Design besteht eine Solarzelle vor allem aus einer Si-Oberfläche und weniger aus Si-Bulk-Material. Jedoch trägt die Si-Oberfläche wesentlich zu defektbasierten Rekombinations-Prozessen bei (man spricht von *extrinsischen* Rekombinations-Prozessen) und limitiert damit häufig die Solarzellen-Effizienz ². Neben den *extrinsischen* Rekombinationsprozessen treten auch *intrinsische* Rekombinationsprozesse in Si auf [53]. Beide Rekombinationsprozesse werden im Folgenden erläutert.

²Die Effizienz einer Solarzelle ist definiert als Quotient aus elektrisch nutzbarer Leistung einer Zelle und der eingestrahlteten Lichtleistung.

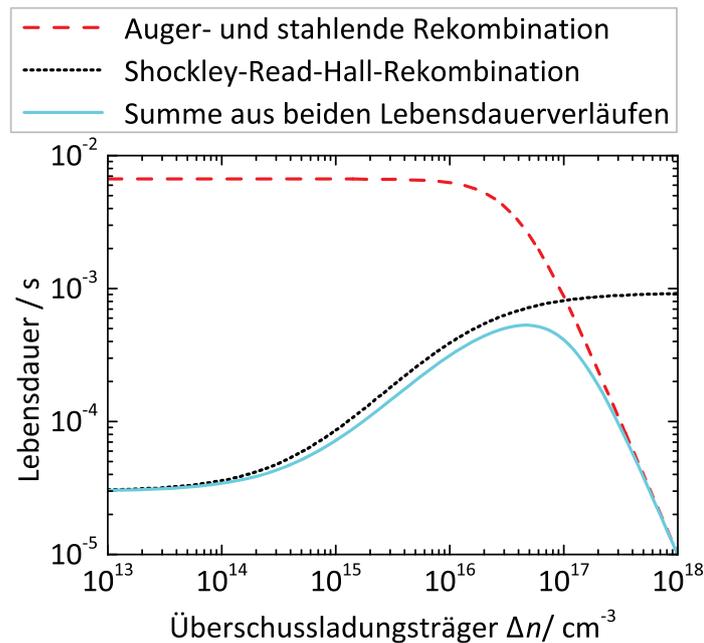


Abbildung 2.5: Darstellung des funktionalen Zusammenhangs von τ_{eff} in Abhängigkeit der Überschuss-Ladungsträgerdichten Δn , welche durch *Auger*- und *SRH-Rekombination* limitiert sind. Für die Darstellung wurden realistische Parameter gewählt (siehe Text).

2.4.1 Intrinsische Verluste: Auger- und strahlende Rekombination

In Anlehnung an den aus der Atomphysik bekanntem *Auger Effekt* [54, 55], sind auch bei der *Auger Rekombination* in Si drei Teilchen beteiligt [56–58]. Bei der *Auger Rekombination* in Si rekombinieren ein Elektron und ein Loch, wobei die frei werdende Energie entweder an ein weiteres Elektron oder ein weiteres Loch übertragen werden kann [56–58]. Bei diesem Prozess ist entweder die Wechselwirkung mit Phononen oder die Wechselwirkung mit Defekten beteiligt [56–58]. Mit intrinsisch ist gemeint, dass die Rekombination nicht durch einen perfekteren Si-Kristall oder beispielsweise einer noch besseren Oberflächenbeschichtung verhindert werden kann. Die Rekombinationsrate der *Auger Rekombination* sinkt für hohe Ladungsträgerdichten und Dotierungen [53].

Ein weiterer intrinsischer Rekombinationsmechanismus in Si ist die strahlende Rekombination. Hier rekombiniert ein Elektron und ein Loch, wobei die frei werdende Energie als Photon abgegeben wird.

Die intrinsischen Rekombinationsprozesse werden häufig zu einer gemeinsa-

men Rekombinationsrate (k_i) zusammengefasst: $k_i = 1/\tau_i = 1/\tau_{\text{rad}} + 1/\tau_{\text{Auger}}$ [53, 59]. Hier bezeichnet τ_i die effektive Lebensdauer, welche lediglich durch intrinsische Verluste limitiert ist. Entsprechend bezeichnen τ_{rad} und τ_{Auger} effektive Lebensdauern, welche durch strahlende bzw. Auger-Rekombination limitiert sind.

Da die zugrunde liegenden Zusammenhänge der soeben beschriebenen Rekombinations-Prozesse bisher nicht in allen Details bekannt sind, können diese Verlustmechanismen empirisch beschrieben werden. Für *p*-Si wurde ein solcher Ausdruck beispielsweise von Richter *et al.* ermittelt [59]:

$$\tau_i = \Delta n / np \times (C_n n_0^{0,65} + C_p p_0^{0,65} + C_a \Delta n^{0,8} + B), \quad (2.1)$$

wobei $n = \Delta n + n_0$ und $p = \Delta p + p_0$ die Ladungsträgerdichten darstellt mit Δn bzw. Δp den negativen bzw. positiven Überschussladungsträgerdichten und n_0 bzw. p_0 den negativen bzw. positiven Ladungsträgerdichten im thermischen Gleichgewicht [59]. C_a , C_n und C_p sind Konstanten, welche durch Anpassung der Funktion Gleichung 2.1 an gemessene Daten ermittelt werden [59]. Da $\Delta n = \Delta p$ gilt, ist für *n*-Si Material Δn durch Δp in Gleichung 2.1 zu ersetzen.

2.4.2 Extrinsische Verluste: Shockley-Read-Hall-Rekombination

Die *Shockley-Read-Hall-Rekombination* (SRH Rekombination) von Elektronen und Löchern wird durch Defekte im Kristallgitter und auf der Wafer- Oberfläche hervorgerufen (extrinsische Rekombination) [60, 61]. Si ist ein indirekter Halbleiter [62]. Daher ist die direkte Rekombination von Elektronen aus dem Si-Leitungsband mit Löchern aus dem Si-Valenzband relativ unwahrscheinlich [62]. Defekte, welche sich energetisch in der Bandlücke befinden, erhöhen jedoch die Übergangswahrscheinlichkeit deutlich [62]. Bei den rekombinativen Defekten kann es sich um Kristalldefekte aber auch um Verunreinigungen handeln. Da die Wafer-Oberfläche als eine Unterbrechung der Si-Kristallstruktur betrachtet werden kann ist ersichtlich, weshalb in vielen Fällen gerade die Wafer-Oberfläche wesentlich zur Ladungsträger-Rekombination beiträgt [60, 61]. Die Defekt basierte Rekombinationsrate (k_{SRH}) wurde von Shockley und Read und Hall empirisch bestimmt und lautet für einen Defektzustand in der Si-Bandlücke bei einer Energie E_i [60, 61]:

$$k_{\text{SRH}} = \frac{np - n_{i,\text{eff}}^2}{\tau_{p_0}(n + n_1) + \tau_{n_0}(p + p_1)}, \quad (2.2)$$

wobei

$$n_1 = N_C \exp\left(\frac{E_i - E_C}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

und

$$p_1 = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_i}{k_B T}\right). \quad (2.4)$$

Hier bezeichnen N_C und N_V die Zustandsdichten im Leitungs- und Valenz-Band und E_C und E_V die Energieniveaus der Valenz- und Leitungs-Bandkanten [60]. τ_{p0} und τ_{n0} sind für Si spezifische Zeitkonstanten von Elektronen und Löchern. Diese sind

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

und

$$\tau_{p0} = \frac{1}{v_{th} \sigma_p N_t}, \quad (2.6)$$

wobei v_{th} die thermische Geschwindigkeit, σ die jeweiligen Einfangquerschnitte der Defekte und N_t die Dichte der Defekte darstellt [60]. Die *effektive Ladungsträgerlebensdauer* der *Shockley-Read-Hall-Rekombination* τ_{SRH} kann mit Hilfe von Gl. 2.2 und dem Zusammenhang $\tau_{SRH} = \Delta n / k_{SRH}$ dargestellt werden als [63]:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta p)}{n_0 + p_0 + \Delta n}. \quad (2.7)$$

In Abbildung 2.5 ist beispielhaft τ_{eff} als Funktion von Δn gezeigt. τ_{eff} ist in diesem Fall limitiert durch intrinsische und extrinsische Verluste. Die einzelnen Komponenten der *SRH-Rekombination* sowie der *Auger-Rekombination* sind ebenfalls gezeigt. Folgende Werte wurden für die Darstellung von τ_{eff} in Abbildung 2.5 verwendet: $\tau_{n0} = 30 \times 10^{-6}$, $\tau_{p0} = 900 \times 10^{-6}$ und $N_A = 2 \times 10^{16}$. Wie in Abbildung 2.5 zu sehen ist, limitieren extrinsische Verluste τ_{eff} für niedrige Δn und intrinsische Verluste bei höheren Δn .

2.5 c-Si-Oberflächenpassivierung durch Al₂O₃

Wie in Abschnitt 2.4 erklärt wurde, kann die Ladungsträger-Lebensdauer in Si durch Oberflächen-Rekombinations-Prozesse deutlich reduziert werden, was für hocheffiziente Solarzellen entsprechend verhindert werden muss. Eine Möglichkeit die Oberflächen-Rekombination zu verringern oder sogar zu

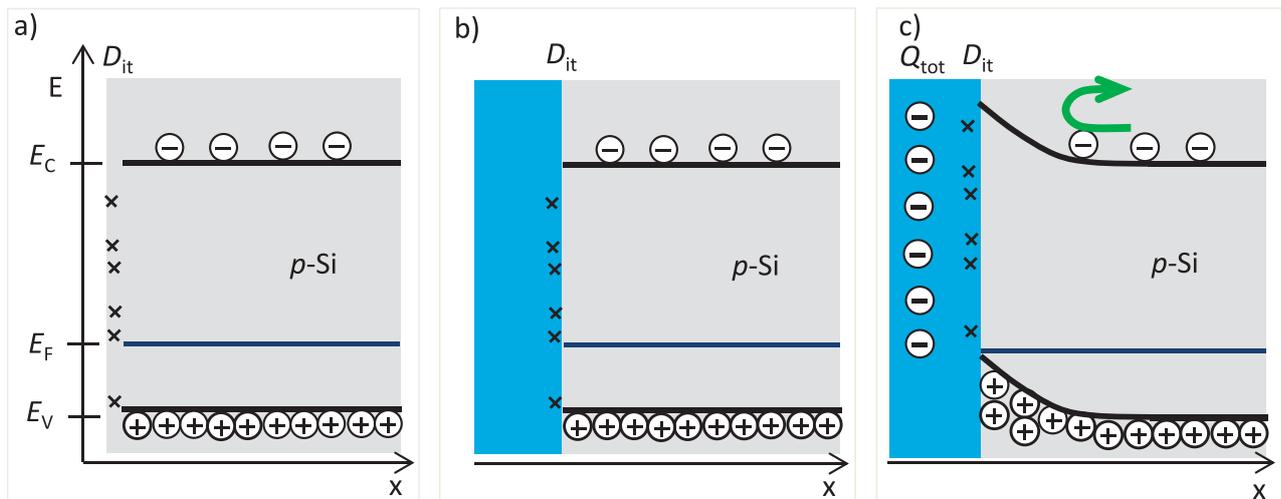


Abbildung 2.6: Banddiagramm der Si-Oberfläche ohne eine Oberflächen-Passivierung in a). Hier ist die D_{it} sehr hoch. In b) ist die *Chemische Passivierung* in hellblau angedeutet. Durch Wasserstoff und durch eine dünne SiO_x-Schicht zwischen Si und Al₂O₃ kann D_{it} reduziert werden. In c) ist der Mechanismus der *Feld-Effekt-Passivierung* von Al₂O₃ auf p -Si zu sehen. Bei p -Si führen negative Ladungsträger am Interface zur Akkumulation (Anhäufung von Löchern und Abstoßung von Elektronen.)

vermeiden ist die Passivierung der Oberflächen. Im Folgenden werden physikalische und molekulare Eigenschaften von Al₂O₃-Passivierschichten auf Si genauer betrachtet.

Direkt nach der Abscheidung von Al₂O₃ auf c -Si sind die Passiviereigenschaften von Al₂O₃ zunächst schlecht. Erst durch einen folgenden, wenige Minuten dauernden Temper-Schritt in einem Temperatur-Bereich zwischen 400°C und 500°C können die hervorragenden Al₂O₃ Passivierqualitäten aktiviert werden. Ein Vergleich der Passivierqualitäten erzielt durch Temper-Schritte in stickstoffhaltigen oder wasserstoffhaltigen Atmosphären (Formier-Gas) zeigt, dass dies keinen signifikanten Einfluss auf die hohen Passivierqualitäten hat [64].

Al₂O₃ passiviert die Si Oberfläche durch zwei Mechanismen, der *chemischen Passivierung* und der *Feld-Effekt-Passivierung*. Beide Mechanismen werden im Folgenden erläutert.

2.5.1 Chemische Passivierung

Die *chemische Passivierung* beruht auf der Reduzierung der Defektdichte (D_{it}) an der c -Si Grenzfläche zu Al₂O₃. Die D_{it} stellt Defekte dar, welche sich ener-

getisch zwischen dem Si Valenz- und Leitungs-Band befinden (vergleiche dazu auch Abbildung 2.6 a)). Der Ursprung der D_{it} kann sehr unterschiedlich sein. Es kann sich dabei um Materialverunreinigungen und/oder Punktdefekte handeln. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die *chemische Passivierung* zum einen mit der Passivierung der D_{it} durch Wasserstoff und zum anderen mit einer dünnen SiO_x-Schicht in Verbindung steht. Diese dünne SiO_x-Schicht wächst bereits während der Al₂O₃-Beschichtung (vergleiche dazu auch Abbildung 2.6 b)) [8, 12]. Außerdem gibt es Hinweise darauf, dass die Wasserstoff-Passivierung und die Passivierung durch die dünne SiO_x-Schicht am Si/Al₂O₃-Interface in Verbindung miteinander stehen [8]. Eine detaillierte Diskussion zu diesem Thema kann in Unterabschnitt 2.6.1 gefunden werden. Daneben ist es jedoch wahrscheinlich, dass auch die Al₂O₃-Struktur eine entscheidende Rolle spielt. Dieser Zusammenhang wird im Folgenden beschrieben. Interessanterweise geben die in Abschnitt 2.3 eingeführten Al₂O₃-Koordinationszahlen bereits einen wichtigen Hinweis auf die mögliche Qualität der Si-Oberflächen-Passivierung durch Al₂O₃. Allgemein gesprochen ist ein wesentliches Ziel der Si-Oberflächen-Passivierung die Minimierung von Defektdichten am Si/Al₂O₃-Interface. Optimale Bedingungen für eine solche Minimierung sind dann gegeben, wenn die Bindungsstrukturen zwischen Si und Dielektrikum möglichst ähnlich sind und außerdem die *mittlere Koordinationszahl* des Dielektrikums kleiner als drei ist [65]. Zur Berechnung der mittleren Koordinationszahl werden die einzelnen Koordinationszahlen der beteiligten Atome eines Moleküls aufaddiert und anschließend durch die Anzahl der Atome in dem jeweiligen Molekül geteilt. Die Zahl drei ist eine experimentell ermittelte Faustregel, welche theoretisch durch die sogenannte *Constrain Theory* begründet werden kann [65]. Die grundlegende Idee der *Constrain Theory* ist, dass gewisse *Bindungskräfte* zwischen verschiedenen offenen Bindungen von Si und der jeweiligen dielektrischen Schicht wirken. Diese *Bindungskräfte* können zu Verspannungen am Interface zwischen Si und der entsprechenden dielektrischen Schicht führen [65, 66]. Diese Verspannungen sind in vielen Fällen eine lineare Funktion der mittleren Koordinationszahl des Dielektrikums. In Tabelle 2.1 sind mittlere Koordinationszahlen von verschiedenen Al₂O₃-Phasen und Massendichten aufgezeigt. Die für die Berechnungen der mittleren Koordinationszahlen (aufgelistet in Tabelle 2.1) notwendigen Größen sind in Gutiérrez und Johansson zu finden [46]. Wie aus Tabelle 2.1 ersichtlich ist, steigt die mittlere Koordinationszahl mit steigender Al₂O₃-Massendichte und Kristallisationsgrad [46]. Die Defektdichte am Interface zwischen Si und einem Dielektrikum ist häufig eine lineare Funktion der mittleren Koordinationzahl. Demnach sind die Defektdichten am Si/Al₂O₃-Interface für amorphe Al₂O₃ Schichten im Vergleich

Tabelle 2.1: Mittlere Koordinationszahl von Al₂O₃ in Abhängigkeit der Massendichte und einiger Kristallformationen. Die Tabelle ist in Anlehnung an Tabelle III aus Gutiérrez und Johansson entstanden [46].

Al ₂ O ₃ -Phase	Massendichte (g/cm ³)	Mittlere Koordinationszahl
Amorph	3	3, 3
Amorph	3, 2	3, 4
Amorph	3, 3	3, 5
γ	3, 7	4, 2
α	4	4, 8

zu kristallinen Schichten kleiner (vergleiche dazu Tabelle 2.1). Auch Al₂O₃-Schichten mit niedrigeren Massendichten im Vergleich zu höheren Massendichten würden demnach niedrigere Defektdichten am Si/Al₂O₃-Interface aufweisen. Diese Überlegungen könnten einen Hinweis darauf geben, weshalb Al₂O₃-Schichten zu Oberflächen-Passivierung von *c*-Si in der Regel amorph sind.

Dem Vergleich zwischen Koordinationszahlen von SiO₂ und Al₂O₃ zufolge, müsste Al₂O₃ deutlich höhere Defektdichten am Si/Al₂O₃-Interface aufweisen als dies experimentell beobachtet wird [65]. Die Diskrepanz zwischen der eben genannten Theorie und den experimentellen Ergebnissen kann durch die dünne SiO_x-Schicht zwischen Si und Al₂O₃ erklärt werden [35, 65].

2.5.2 Feldeffekt-Passivierung

Die Feldeffektpassivierung beruht auf einer negativen, fixen Ladungsträgerdichte (Q_f), welche sich an der Grenzfläche zwischen Si und Al₂O₃ ausbilden kann. Q_f führt zu einer Bandverbiegung im Si (siehe auch Abbildung 2.6 c)). Neben den negativen, fixen Ladungsträgern, gibt es noch weitere negative Ladungsträger am Si/Al₂O₃ Interface. Beispielsweise kann mit Hilfe von Kapazität-Spannungs-Messungen gezeigt werden, dass gewisse Defekte am Si/Al₂O₃ Interface durch gewisse elektrische Spannungen geladen und entladen werden können. Diese Ladungsträger können nach der Anwendung einer gewissen Spannung auch über Stunden und sogar Tage hinweg stabil sein. Diese Art der negativen Ladungsträger wird als *Störstellen-Ladungsträgerdichte am Si/Al₂O₃-Interface* (Q_{it}) bezeichnet [67–69]. Der dominierende Ladungstransport welcher zu Q_{it} führt, basiert auf Tunnelströmen (*Fowler-Nordheim*

tunneling) [67]. Im Gegensatz zu Q_{it} , wird Q_f nicht durch externe Spannungen, sondern durch gewisse Temper-Schritte induziert. Anders als Q_{it} kann Q_f nicht durch externe Spannungen entladen werden [69]. Wobei die maximal getestete Spannung 16 V ist [69]. Die gesamte Dichte an negativen Ladungsträgern am Si/Al₂O₃ Interface setzt sich damit zusammen aus $Q_{tot} = Q_f + Q_{it}$. Üblicherweise werden Ladungsträgerdichten am Si/Al₂O₃-Interface durch Kapazitäts-Spannungs-Messungen oder COCOS-Messungen bestimmt (vgl. Abschnitt 3.5). Bei beiden Methoden wird zur Bestimmung von Q_f Flachbandspannung erzeugt. An dem Punkt der Flachbandspannung ist die Unterscheidung zwischen Q_f und Q_{it} nicht möglich. Auch wenn der Einfluss der Q_{it} in vielen Fällen gering ist, wird im Folgenden von Q_{tot} anstelle von Q_f gesprochen.

Die mikroskopische Ursache von Q_{tot} ist bisher noch ungeklärt [8]. Es ist jedoch recht wahrscheinlich, dass auch Q_{tot} (ebenso wie D_{it}) in Verbindung mit Punktdefekten stehen könnte [8]. Damit steht zumindest ein Teil der D_{it} vermutlich im Zusammenhang mit Q_{tot} . Als mögliche Kandidaten der für Q_{tot} verantwortlichen Punktdefekte gelten Al-*Löcher* oder Sauerstoff-Zwischengitteratome. Beide eben genannten Defekte können als energetisch tiefliegende Akzeptor-Elektronen-Fallen (weit unterhalb der Si Valenzbandkante) agieren [8, 69, 70]. Tatsächlich konnte eine erhöhte O-*Zwischengitteratom*-Dichte am Si/Al₂O₃ Interface mit einer erhöhten Q_{tot} in Verbindung gebracht werden [51]. Eine andere Erklärung für Q_{tot} beruht auf der Arbeit von Lucovsky und Phillips [71]. Den Berechnungen von Lucovsky und Phillips zufolge, kann die Struktur von amorphem Al₂O₃ in drei [AlO₄]⁻ (negativ geladene Tetraeder) und einem Al³⁺ (positiv geladenen Oktaeder) zerlegt werden [71, 72]. Durch kovalente Bindungen bilden, nach Lucovsky und Phillips, drei Tetraeder eine sogenannte *Gruppe* aus [71]. Die genaue Struktur einer solchen *Gruppe* ist vielfältig und von Faktoren wie der Massendichte des Al₂O₃s abhängig [46]. Al³⁺ in dieser hier beschriebenen Struktur, besetzt üblicherweise Oktaeder-*Zwischengitterplätze* [5]. Die Al³⁺ Atome sind durch koordinative Bindungen an nicht-bindende Sauerstofforbitale des Sauerstoff-Ionengitters gebunden [5, 72]. Aufgrund der negativen Ladung der Tetraeder, könnte Q_{tot} auch mit diesen molekularen Strukturen in Verbindung stehen. Tatsächlich konnte experimentell eine erhöhte Dichte an Tetraedern am Si/Al₂O₃ Interface festgestellt werden [21, 50].

Ob sich die beiden soeben beschriebenen Erklärungsmodelle zur Entstehung von Q_{tot} ausschließen oder ob beide Erklärungen eventuell miteinander in Verbindung stehen wurde bisher nicht untersucht.

Interessanterweise konnte beobachtet werden, dass Q_{tot} mit einem zusätzlichen thermisch gewachsenem SiO₂ zwischen Si und Al₂O₃ reduziert werden kann

[73, 74]. Auch hier ist die genaue Ursache unklar. Eine mögliche Erklärung wurde von Mack *et al.* gegeben [74]. Mack *et al.* beschrieben die Abnahme der Q_{tot} mit wachsender thermischer SiO₂ Schichtdicke mit Hilfe einer Exponentialfunktion der Form:

$$Q_{\text{tot}} = Q_{\text{tot,max}} \times \exp\left(-\frac{d}{k_{\text{Q}}}\right) + Q_{\text{Off}}. \quad (2.8)$$

Die Amplitude $Q_{\text{tot,max}}$, die charakteristische Zerfallskonstante k_{Q} und das Offset Q_{Off} wurden in der Arbeit von Mack *et al.* als unabhängige Fitparameter gewählt. Der Parameter d stellt die Schichtdicke des thermisch gewachsenen Oxids zwischen Si und Al₂O₃ dar. Unter der Annahme, dass die Ursache von Q_{tot} auf einem Elektronen-basierter Tunnelprozess von Elektronen aus dem Leitungsband (oder Valenzband) von Si in Defekte im Al₂O₃ beruht, würde man eine Zerfallskonstante k in der Größenordnung von 10⁻¹⁰ eV erwarten [74]. Jedoch sind die von Mack *et al.* bestimmten Zerfallskonstanten in der Größenordnung einiger eV [74]. Mack *et al.* folgerten aus der riesigen Differenz beider Zerfallskonstanten, dass Q_{tot} durch einen Defekt-basierten Elektronen-Transport entstehen könnte [74]. Eine andere Erklärung ist jedoch, dass Q_{tot} nicht mit einem Elektronen-basierten Ladungstransport in Verbindung steht. Unter Umständen hat eine zusätzliche SiO₂-Schicht wesentlich Einfluss auf die Defektstruktur am Si/Al₂O₃-Interface. Beispielsweise könnte mit wachsender SiO₂-Schichtdicke die Dichte an Punktdefekten sinken, welche Unter Umständen mit Q_{tot} in Verbindung stehen könnten (zum Beispiel Aluminium-Löcher oder Sauerstoff-Zwischengitteratomen). Auch die erhöhte Dichte an Al-Tetraedern am Si/Al₂O₃-Interface könnte durch ein zusätzliches SiO₂ gestört werden.

2.5.3 Reduzierte Rekombinationsrate durch Al₂O₃

Die Passivierung von Si-Oberflächen beruht auf der Reduktion der Rekombinationsrate k (vergleiche Abschnitt 2.5). Aufgrund der negativen Ladungsträger von Al₂O₃ am Interface, befindet sich beispielsweise *p*-Typ Si in *Akkumulation*. In diesem Fall lässt sich zeigen, dass die Rekombinationsrate k (vergleiche Gl. 2.2) sowohl durch eine Reduzierung der D_{it} (chemische Passivierung Unterabschnitt 2.5.1) als auch eine Erhöhung der Q_{tot} (Feld-Effekt-Passivierung Unterabschnitt 2.5.2) erreichen werden kann [21, 32]. Der entsprechende Zusammenhang lautet [21, 32]:

$$k \approx \frac{D_{\text{it}}}{Q_{\text{tot}}^2}. \quad (2.9)$$

Aus Gleichung 2.9 ist ersichtlich, dass hohe Q_{tot} -Werte besonders effektiv zur Reduktion der Rekombinationsrate eingesetzt werden können.

Somit sind wesentliche Eigenschaften der Passivierung amorpher Al₂O₃-Schichten auf Si eingeführt. Im Folgenden werden Unterschiede der Si-Oberflächen-Passivierung durch Al₂O₃-Schichten beschrieben, welche sich durch einen Vergleich amorpher PE-ALD, Th-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten ergeben.

2.5.4 Passiviermechanismen von Th-ALD-, PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten im Vergleich

Wie bereits erwähnt, wurden in dieser Arbeit drei unterschiedliche Al₂O₃-Schichten hergestellt und untersucht (Th-ALD-, PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃). Diese drei Schichten unterscheiden sich zunächst in ihrem Herstellungsprozess (vergleiche Abschnitt 2.2). Alle drei in dieser Arbeit untersuchten Al₂O₃-Schichten sind gut geeignet um eine hochqualitative Si-Oberflächen-Passivierung zu erzeugen. In einigen physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich diese Al₂O₃-Schichten dennoch zum Teil stark. Gute Beispiele dafür sind die D_{it} und Q_{tot} . Ohne einen Temper-Schritt von Th-ALD-Al₂O₃-Schichten auf Si weist das Interface zwischen Th-ALD-Al₂O₃ und Si eine geringe Dichte an D_{it} ($D_{\text{it}} \approx 1 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) und ebenso eine geringe Dichte an Q_{tot} ($Q_{\text{tot}} \approx -2 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) auf [8]. Q_{tot} kann jedoch durch eine entsprechende Temperaturbehandlung auf einen Wert von ungefähr $-2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ erhöht werden [8]. Durch diese Eigenschaft sind Th-ALD-Schichten besonders gut geeignet den Feld-Effekt gesondert von der chemischen Passivierung zu untersuchen. Bei PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten auf Si ist das genau andersherum. Direkt nach der Abscheidung weisen diese Schichten eine hohe Dichte an $D_{\text{it}} \approx 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ und ebenso eine hohe Dichte an $Q_{\text{tot}} \approx -6 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ auf. Ein entsprechender Temper-Schritt ist hier vor allem nötig, um die D_{it} zu senken [8, 17, 75]. Daher kann in diesem Fall die chemische Passivierung während der Aktivierung gesondert untersucht werden. Die Aktivierung zur Passivierung und damit die maximale Reduktion der D_{it} in PE-ALD Al₂O₃-Schichten geht mit einer Aktivierungsenergie von $E_{\text{A}} = 1,4 \text{ eV}$ bis $1,5 \text{ eV}$ einher [35, 76].

Durch die soeben beschriebenen unterschiedlichen, Temperatur-induzierten In-

terface-Eigenschaften zwischen PE-ALD-, PECVD- und Th-ALD-Al₂O₃-Schichten auf Si, können unterschiedliche Informationen über Al₂O₃-Schichten auf Si und den dazugehörigen Beschichtungs-Prozessen extrahiert werden. Beispielsweise kann ein Zusammenhang zwischen der Plasmaanregung welche für PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Beschichtungen verwendet wird und den relativ hohen D_{it} an der Grenzfläche zwischen diesen Schichten und Si vermutet werden.

Zusammenfassend lässt sich aber auch sagen, dass alle drei in dieser Arbeit untersuchten Al₂O₃-Schichten (PE-ALD-, PECVD- und Th-ALD) eines gemein haben: erst ein geeigneter Temper-Schritt führt zu hohen Passivierqualitäten. Überschreitet dieser Temper-Schritt jedoch eine gewisse Dauer und Temperaturschwelle (ab ungefähr $\geq 720^\circ\text{C}$), so ist eine deutliche Abnahme der Passivierung zu beobachten. Man spricht von *Degradation* [8, 30]. Mit dieser Thematik befasst sich der folgende Abschnitt.

2.5.5 Temperatur-induzierte Degradation der Al₂O₃-Passivierung

Den Beobachtungen von Richter *et al.* zufolge, ist eine Temperatur-induzierte Degradation von Al₂O₃-Schichten auf Si vor allem auf eine Steigerung der D_{it} und weniger auf einer Verringerung der Q_{tot} zurückzuführen [77]. Diese Beobachtung legt nahe, dass Wasserstoff-de-Passivierung eine wichtige Rolle bei Degradations-Prozessen spielt. Tatsächlich effundiert Wasserstoff bei den Temperaturen welche zur Degradation der Al₂O₃-Schichten führen [33]. Interessanterweise kann die Degradation nicht mit einem darauf folgenden Temper-Schritt in Wasserstoff-Atmosphäre wieder aktiviert werden [33]. Aus dieser Beobachtung heraus kann geschlussfolgert werden, dass vermutlich auch strukturelle Veränderungen zur Temperatur-induzierten Degradation beitragen.

Zusätzlich entstehen in Al₂O₃-Schichten unter der Einwirkung hoher Temperaturen Blasen [31, 32]. Diese Blasen werden üblicherweise *Blistering* genannt. Interessanterweise hat Blistering in der Regel keinen signifikanten Einfluss auf Passiviereigenschaften [31, 32]. Die Blasen in der Al₂O₃ Schicht besitzen etwa eine Größe von 1 μm bis 10 μm [32]. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Blasen, mit dem Ausgasen von Wasserstoff in Verbindung stehen [32].

Sowohl die Temperatur-induzierte Degradation als auch das Blistering sind stark von der Al₂O₃-Schichtdicke abhängig [31, 32]. Mit steigender Al₂O₃-

Schichtdicke treten sowohl die Degradation als auch das Blistering stärker in Erscheinung [31, 32].

Die mikroskopischen Ursachen der Temperatur-induzierten und Schichtdicken abhängigen Degradation sowie des Blisterings von Al₂O₃-Schichten sind bisher nicht vollständig verstanden [31–33]. Jedoch ist es, gerade bei der Entwicklung kostengünstiger und hocheffizienter Solarzellen-Konzepte essenziell, die eben genannte Temperatur-induzierte Degradation und das Blistering zu verhindern. Ein Beispiel für ein solches Solarzellen-Konzept ist der *X-PERT* (Passivated Emitter and Rear Totally Diffused Cell) Ansatz [78, 79]. In diesem Konzept wird ein Stack aus Al₂O₃ und *a*-Si:B als Passivierschicht und gleichzeitig als Dotierquelle verwendet. In diesem Prozess wird zunächst Al₂O₃ auf einem Si-Wafer abgeschieden, gefolgt von einer *a*-Si:B-Abscheidung. In diesem Fall stellt *a*-Si:B die Dotierquelle für die Emitterdiffusion dar. Zur Emitterdiffusion werden dazu Wafer mit dem eben genannten Schichtsystem Temperaturen von $> 820^{\circ}\text{C}$) mit einer Dauern von > 30 min ausgesetzt [78, 79]. Ein anderes Beispiel ist der *Centaurus*-Ansatz [80]. Hier dient Al₂O₃ zur Oberflächenpassivierung aber auch als Diffusionsbarriere. Dazu wird auch hier die Al₂O₃-Schicht einer Temperatur-Behandlung bei $> 820^{\circ}\text{C}$) für > 30 min ausgesetzt [80]. Aber auch Standardprozesse zur Herstellung von Si-Solarzellen wie das Kontaktfeuern (bei 800°C bis 900°C für wenige Sekunden) zum Beispiel können die Passivierqualität von Al₂O₃ bereits beeinträchtigen [8].

Nach dieser Zusammenfassung der Eigenschaften von Al₂O₃ auf Si zur Oberflächenpassivierung (Abschnitt 2.5), folgt nun ein Abschnitt über weitere mikroskopische und elektronische Eigenschaften des Si/Al₂O₃-Interfaces.

2.6 Weitere Eigenschaften des Si/Al₂O₃-Interfaces

2.6.1 Paramagnetische Momente am Si/Al₂O₃-Interface

Wie bereits erwähnt ist es sehr wahrscheinlich, dass die Ursache der D_{it} und Q_{tot} mit Punktdefekten an der Grenzfläche zwischen Si und Al₂O₃ in Verbindung stehen [8]. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass es sich bei Q_{tot} um geladene Punkt-Defekte handelt, welche energetisch weit unterhalb der Si Valenz-Bandkante liegen [8]. Zur Untersuchung dieser geladenen Punktdefekte sind *Elektronen-Paramagnetische-Resonanz*-Messungen (EPR) sehr gut geeignet. Eine Vielzahl an EPR-Untersuchungen wurden an dem Si/Al₂O₃-System durch-

geführt. Eine Literaturzusammenfassung der in Si/Al₂O₃-Systemen beobachteten Defekten und den dazugehörigen *Landé-Faktoren* (g -Werte) sind in Tabelle 2.2 zu sehen. Bei diesen Untersuchungen wurde von der Existenz von P_b , Si-Defekten (Si-db) und E' -like-Defekten berichtet. Diese Defekte sind aus dem Interface von Si/SiO₂ bekannt [8, 81–83]. Dies kann mit der dünnen intrinsischen SiO_x-Schicht in Verbindung gebracht werden. P_b -Defekte sind anisotrop. Bei diesem Defekt ist ein Si-Atom zu drei weiteren Si-Atomen gebunden. Die vierte offene Bindung entsteht durch ein fehlendes Sauerstoffatom. Diese offene Bindung führt zu dem beobachteten paramagnetischen Moment P_b . P_b -Defekte unterscheiden sich in ihren g -Werten abhängig davon, auf welcher Si-Kristallobersfläche (Kristallorientierung) sie sich befinden. P_b -Defekte auf (100)Si-Oberflächen werden P_{b0} genannt. P_b -Defekte können beispielsweise durch hochenergetische Photonen induziert werden [84]. E' -like-Defekte sind isotrop und bezeichnen reine SiO₂-Defekte. Hier ist ein Si Atom dreifach zu Sauerstoff gebunden. Einseitig fehlt das vierte Sauerstoffatom.

Der E' -like Defekt wird in der Regel in SiO₂-Schichten beobachtet, wenn diese durch ein PECVD Beschichtungsverfahren hergestellt werden [84]. Noch ein weiterer isotroper Defekt an Si/Al₂O₃-Grenzschichten wurde berichtet. Man bezeichnet diesen Defekt mit Si-db (Si dangling bond). Dieser Defekt ist bekannt aus dem Interface zwischen Si zu amorphem Si und wird in Verbindung mit beispielsweise mechanischer Schädigung der Si-Oberfläche gebracht [8, 86, 87].

Paramagnetische Momente, Q_{tot} und D_{it}

Interessanterweise verschwinden die beobachteten EPR-Signale nach einem Temper-Schritt wie von Dingemans und Kessels zu PE-ALD- und Th-ALD-Schichten berichtet wurde [8]. Am Beispiel der PE-ALD-Schicht wird kurz erläutert was dies bedeutet: PE-ALD-Al₂O₃-Schichten weisen eine hohe D_{it} und ebenso eine hohe Q_{tot} ohne einen Temper-Schritt auf. Analog dazu sind auch die EPR-Signale groß. Ein Temper-Schritt reduziert das D_{it} -Signal deutlich und erhöht Q_{tot} leicht. Damit einhergehend verschwindet das EPR-Signal. Das bedeutet, dass das EPR-Signal vermutlich nicht mit Q_{tot} sondern eher mit der D_{it} korreliert. Eine Analogie zur Si/SiO₂-Grenzfläche bestärkt diese Vermutung. Die dominierenden Defekte, sowohl an Si/SiO₂- als auch an Si/Al₂O₃-Grenzflächen, sind P_b -Defekte. Es ist so gut wie unumstritten, dass die Passivierung und De-Passivierung des Si/SiO₂-Interfaces gleichbedeutend mit der Wasserstoff-Passivierung und dem -Dissoziieren dieser P_b -Defekte einhergeht [34, 88–90]. Ebenso gilt es als sicher, dass P_b -Defekte gleichbedeutend

Tabelle 2.2: Literaturübersicht über paramagnetische Momente in Si/Al₂O₃, welche mithilfe von *continuous wave* (cw)-X Band EPR gemessen wurden (in Dingemans und Kessels und ebenso in Baldovino *et al.* wurde die EDMR Methode angewendet) [8, 83]. Tabelle ist aus Kühnhold-Pospischil *et al.* übernommen [85]

Dangling bond	g -Wert	Feld/Proben Orientierung	Al ₂ O ₃ Dicke/nm	Temp./K	Ref.
P_{b0}	$g_1 = 2,0087,$ $g_2 = g_3 = 2,0036$	$B [011]$		4	[8]
P_{b0}	$g_1 = 2,0059$	$B [100]$	15	RT	[81]
P_{b0}	$g_1 = 2,0024,$ $g_2 = g_3 = 2,0074$	$B [100],$ $B [111],$ $B [110]$	11	RT	[83]
P_{b0}	$g_1 = g_2 = g_3 = 2,0062,$ $g_1 = 0, g_2 = 2,0017,$ $g_3 = 2,0077,$ $g_1 = 2,0041,$ $g_2 = g_3 = 2,0087$	$B [100],$ $B [111],$ $B [110]$	4	4 und 20	[82]
P_{b1}	$g_1 = 2,0037$	$B [100]$	15	RT	[81]
P_{b1}	id. für alle Feld Orientierungen $g_1 = 2,0034,$ $g_2 = 2,0051,$ $g_3 = 2,0062$	$B [100],$ $B [111],$ $B [110]$	4	4 und 20	[82]
Si-db	$g = 2,0056$	$B [100],$ $B [111]$	15	RT	[81]
Si-db	$g = 2,0055$	$B [011]$		4	[8]
Si-db	$g = 2,0056$ bis $2,0059$	$B [100],$ $B [111],$ $B [110]$	4	4 und 20	[82]
E' -like	$g = 1,999$	$B [011]$		4	[8]

mit der D_{it} des Si/SiO₂-Interfaces sind [34, 88–90]. Die entsprechende Aktivierungsenergie der P_b Wasserstoff-Passivierung liegt zwischen 1,2 eV und 1,5 eV, die Aktivierung der Wasserstoff-Dissoziierung zwischen 2,6 eV und 3 eV [88, 89, 91, 92].

Durch die dünne intrinsisch wachsende SiO_x-Schicht am Si/Al₂O₃-Interface und ebenso durch die Si/SiO_x-Interface-ähnliche Defekt-Struktur des Si/Al₂O₃-Interfaces kann angenommen werden, dass das Wissen über die Wasserstoff-Passivierung und De-Passivierung der P_b Defekte des Si/SiO₂-Interfaces auf das Si/Al₂O₃-Interface übertragen werden kann. Für diese Analogie spricht auch, dass Al₂O₃-Schichten einen Temper-Schritt benötigen um hohe Passivierungsqualitäten zu erreichen. Bei den üblichen Temper-Temperaturen ist Wasserstoff in Si/Al₂O₃ beweglich [22]. Wie bereits erwähnt ist der Temper-Schritt in PE-ALD-Al₂O₃-Schichten vor allem nötig um die D_{it} zu reduzieren. Die entsprechende Aktivierung wurde von Richter *et al.* für PE-ALD-Schichten bestimmt und liegt zwischen $E_A = 1,4$ eV und 1,5 eV [76] und liegt damit in dem gleichen Bereich wie die Aktivierungsenergie der Wasserstoff-Passivierung von P_b Defekten an Si/SiO₂-Grenzflächen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass auch die Aktivierungsenergie der De-Passivierung in Th-ALD-Al₂O₃-Schichten in einem ähnlichen Bereich mit der Wasserstoff-Dissoziierungsenergie von P_b -Defekten am Si/SiO₂-Interface liegt [93].

Zusammenfassend lässt sich damit sagen, dass das Verschwinden des P_{b0} -Signals der Si/Al₂O₃-Grenzfläche nach einem Temper-Schritt mit der Wasserstoff-Passivierung der P_{b0} -Defekte erklärt werden kann. Außerdem kann geschlossen werden, dass das EPR-Signal von Si/Al₂O₃-Systemen zumindest teilweise mit der D_{it} korreliert sein muss. Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass das Verschwinden des Si-db-Signals nach einem Temper-Schritt nicht eindeutig mit einer Wasserstoff-Passivierung verknüpft ist. Es könnte sich hierbei auch um eine Art Schicht-Relaxation handeln [8].

Q_{tot} und negative U

Wie schon erwähnt steigt Q_{tot} während eines Temper-Schritts an der PE-ALD-Al₂O₃-Grenzfläche zu Si leicht an, das EPR-Signal verschwindet aber. Damit scheint Q_{tot} nicht mit dem EPR-Signal zu korrelieren. Nimmt man jedoch an, dass es sich bei den negativen Ladungsträgern Q_{tot} um Defekte handelt, welche mit Elektronen besetzt sind, verwundert diese Beobachtung. Ein Defekt welcher mit einem Elektron besetzt ist, sollte ein paramagnetisches Moment aufweisen und demnach mit der EPR-Methode sichtbar sein. Eine

Lösung für diese Beobachtung könnte sein, dass die entsprechenden Defekte eine sogenannte *negative Korrelations-Energie* (häufig mit *negative U* bezeichnet) aufweisen [94, 95]. Der sogenannte *Hubbard-Holtstein-Hamilton* beschreibt die Elektronen-Abstoßung (Coulomb-Wechselwirkung), aber auch die Anziehung zwischen Elektronen durch Polarisierungseffekte in einem Festkörper (Gitter-Relaxationen). Die effektive Korrelations-Energie (U_{eff}) ist damit die Differenz aus der Energie der Coulomb-Abstoßung (U_{Coulomb}) und der Energie der Anziehung ($U_{\text{Relaxation}}$) [94, 95]:

$$U_{\text{eff}} = U_{\text{Coulomb}} - U_{\text{Relaxation}}. \quad (2.10)$$

Ist U_{eff} positiv, so wird ein Defekt vorzugsweise von einem einzelnen Elektron besetzt. Ist jedoch U_{eff} kleiner als Null, so ist es energetisch günstiger, wenn dieser Defekt mit zwei Elektronen und nicht mit einem besetzt wird. Ein solcher doppelt besetzter Defekt wäre damit nicht paramagnetisch. *Negative U*-Defekte sind für SiO₂-, SiN_x- und SiC-Schichten auf Si bereits häufig beobachtet worden [96–98]. Für Al₂O₃ steht ein Beweis für solche Defekte bisher aber noch aus. Es gibt jedoch bereits theoretische Arbeiten, in denen die Existenz solcher Zustände für amorphes Al₂O₃ auf Si berechnet wurde [70]. In der Arbeit von Fonseca *et al.* sind es Sauerstoff-Zwischengitteratome am Si/Al₂O₃-Interface, welche zweifach geladen werden können [70]. Die Simulation von Fonseca *et al.* wird auch von einigen experimentellen Ergebnissen unterstützt. Zum Beispiel wurde am Si/Al₂O₃-Interface eine erhöhte Konzentration an Sauerstoff-Zwischengitteratomen festgestellt. Diese erhöhte Dichte konnte sogar mit Q_{tot} korreliert werden [51, 69].

2.6.2 Zusammenhang zwischen strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Al₂O₃ auf *c*-Si

Zum Aufbau eines mikroskopischen Verständnisses der Al₂O₃-Passivierung auf Si, können bekannte elektronische Eigenschaften über das Si/Al₂O₃-Interface von großem Interesse sein. Im Folgenden gibt es zu dieser Thematik eine Literaturübersicht. Die elektronischen Eigenschaften von Al₂O₃ selber (beispielsweise die Bandlücke) aber auch die elektronischen Eigenschaften zwischen Si und Al₂O₃ (beispielsweise die Barrierenhöhe), hängen stark von der Al₂O₃-Struktur und sogar von der Al₂O₃-Schichtdicke ab. Amorphes Al₂O₃ hat eine Dichte von ungefähr 3,1 g/cm³ bis 3,3 g/cm³ (vergleiche Abschnitt 2.3) [43, 46]. Kristallines Al₂O₃ besitzt hingegen eine Dichte von ungefähr 4 g/cm³ [46]. Eine niedrigere Dichte führt zu niedrigeren Koordinationszahlen, was wie-

derum zu niedrigeren Bandlücken von Al₂O₃ führt [70, 99]. Für α -Al₂O₃ ist die Bandlücke zum Beispiel ungefähr 8,8 eV und für amorphes Al₂O₃ ungefähr 6,8 eV [70, 99]. Die Barrierenhöhe zwischen Si und Al₂O₃ variiert zwischen 1,9 eV und 2,8 eV für die unterschiedlichen Phasen von Al₂O₃ [70, 99–102]. Die Barrierenhöhe von amorphen Al₂O₃ liegt in der Regel bei 2,1 eV und 2,4 eV [99, 100]. Der Wert zwischen 1,9 eV und 2,0 eV wird beispielsweise für θ -Al₂O₃ beobachtet und der Wert 2,8 eV für α -Al₂O₃ [99]. Die Barrierenhöhe ist unabhängig von der Si-Dotierung und ebenso für Al₂O₃-Schichtdicken in dem Bereich zwischen 5 nm bis 15 nm [103]. Jedoch wächst die Barrierenhöhe mit einem Temper-Schritt unter Sauerstoff-Atmosphäre auf einen Wert von 3 eV an, wobei die Leckströme gleichzeitig reduziert werden [103]. Diese Barrierenhöhe korreliert dabei mit der Stärke an Leckströmen.

2.6.3 Molekulare Zusammensetzung von Al₂O₃ auf c-Si

Die molekulare Zusammensetzung von Al₂O₃-Schichten und dem Si/Al₂O₃-Interface lassen sich beispielsweise mit Hilfe von FTIR (siehe Abschnitt 3.2) untersuchen und im Folgenden ist eine Literaturübersicht der FTIR-Peaks gegeben, welche sich üblicherweise in den hier verwendeten Al₂O₃-Schichten finden lassen (vergleiche auch Tabelle 2.3). Es sei erwähnt, dass Al₂O₃ zur Oberflächenpassivierung von Si-Solarzellen nicht in hochreiner Form vorliegt. Verunreinigungen wie Kohlenstoffverbindungen oder Wasserstoffverbindungen können in den Al₂O₃-Schichten vorhanden sein. Häufig können diese Verunreinigungen auf das Precursor-Material *Trimethylaluminium* (TMAI) zurückgeführt werden. Ein breiter Peak mit einem Maximum bei ungefähr 670 cm⁻¹ besteht aus O – Al – O Deformations-Schwingungen (bending modes) (650 – 700 cm⁻¹), Al – O Streck-Schwingungen (stretching modes) von Al – O in oktaedrischer Matrix (400 cm⁻¹ bis 530 cm⁻¹) und Al – O in tetraedrischer Matrix (750 cm⁻¹ bis 850 cm⁻¹) [104–109]. Der Peak bei etwa 900 cm⁻¹ bis 1300 cm⁻¹ gehört zu Si – O und O – Si – O Streck-Schwingungen [109, 110]. Zwischen 1100 cm⁻¹ bis 1300 cm⁻¹ und 600 cm⁻¹ bis 900 cm⁻¹ können Phononen-Schwingungen aus SiO_x beobachtet werden [111, 112]. Der Peak bei ungefähr 1200 cm⁻¹ bis 1900 cm⁻¹ kann asymmetrischen Vibrations-Moden von H – O – H, O – C – O, CH₃ und C = O zugeschrieben werden [113–117]. Im Bereich von 3000–3800 cm⁻¹ werden Si – OH und O – H Streck-Schwingungen beobachtet [41, 76].

Tabelle 2.3: Übersicht über PECVD und PE-ALD FTIR Peaks nach Kühnhold-Pospischil *et al.* [41, 85].

Wellenzahl/ cm ⁻¹	Molekül	Vibrations- Mode	Umgebung	Ref.
400 – 530	Al – O	Streck- Schwingungen	oktaedrische Matrix	[104–108]
600 – 900		optische Phononen	SiO ₂	[111]
650 – 700	O – Al – O	Deformations- Schwingungen	oktaedrische und tetraedrische Matrix	[104–109]
750 – 850	Al – O	Streck- Schwingungen	tetraedrische Matrix	[104–109]
900 – 1200	Si – O, O – Si – O	Streck- Schwingungen	SiO/SiO ₂	[109, 110]
1900 – 1200	H – O – H, O – C – O, CH ₃ , C = O		asym. Vibrations- Moden	[113–117]
1100 – 1300		optische Phononen	SiO ₂	[111, 112]
1300 – 1750	H – O – H	Deformations- Schwingungen	tetraedrische und oktaedrische Matrix γ -Al ions	[107]
2330 – 2340	O – C – O	Streck- Schwingungen	Al ₂ O ₃	[106]
3000 – 3600	Si – OH	Streck- Schwingungen		[109]
2600 – 3800	O – H	Streck- Schwingungen	Al – OH	[107]

2.7 Kapitel Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zunächst die in dieser Arbeit verwendeten Al_2O_3 -Beschichtungsverfahren PECVD-, PE-ALD- und Th-ALD zur Si-Oberflächen-Passivierung erläutert. Anders als bei den PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Beschichtungsverfahren wird bei dem Th-ALD- Al_2O_3 -Beschichtungsverfahren kein Plasma angewendet. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Al_2O_3 -Schichten unabhängig von den hier betrachteten Beschichtungsverfahren hervorragend zur *c*-Si-Oberflächen-Passivierung geeignet sind. Die Oberflächen-Passivierung beruht auf dem Feldeffekt und der chemischen Passivierung. Die *Feldeffekt-Passivierung* steht mit einer hohen negativen Ladungsträgerdichte Q_{tot} in Verbindung, die *chemische Passivierung* mit einer niedrigen D_{it} . Zum Erzielen einer hohen Qualität der Passivierung benötigt man ferner einen Temper-Schritt für wenige Minuten bei wenigen 100°C im Anschluss an die Al_2O_3 -Abscheidung. Die genauen physikalischen Ursachen der niedrigen D_{it} und der hohen Q_{tot} am Interface zwischen Si und Al_2O_3 sind bisher nicht vollständig verstanden. Im Folgenden werden wesentliche Ansätze zur Erklärung der Passiviermechanismen aus dem vergangenen Kapitel zusammengefasst:

2.7.1 Chemische Passivierung

Es gibt einige Gründe dafür, weshalb eine dünne SiO_2 -Schicht zwischen Si und Al_2O_3 in Kombination mit Wasserstoff eine wesentliche Rolle bei der *chemischen Passivierung* spielt. Gründe dafür sind:

- Die mittlere Koordinationszahl von Al_2O_3 ist ≥ 3 und damit vergleichsweise hoch. Allein aufgrund dieser Koordinationszahl würde man eine deutliche höhere Defektdichten zwischen Si und Al_2O_3 erwarten als dies tatsächlich gemessen werden kann [65]. Damit ist es wahrscheinlich, dass es neben der reinen Al_2O_3 -Passivierung noch weitere Mechanismen zur Oberflächenpassivierung zwischen Si und Al_2O_3 geben muss.
- Eine dünne SiO_x Schicht scheint intrinsisch mit dem Si/ Al_2O_3 -Interface in Verbindung zu stehen [8, 12].
- EPR-Messungen zeigen, dass das Si/ Al_2O_3 -Interface von Defekten dominiert ist, welche von Si/ SiO_2 -Strukturen bekannt sind (P_{b0} , Si-db und E' -like) [34, 88–90].

- P_{b0} -Defekte am Si/SiO₂-Interface können mit Wasserstoff abgesättigt werden [88, 89, 91, 92]. Die Passivierung/ De-Passivierung des Si/SiO₂-Interfaces basiert auf Wasserstoff-Passivierung/ Dissoziierung [34].
- Die Aktivierungsenergie zur Minimierung der D_{it} am Si/Al₂O₃-Interface entspricht gerade der Aktivierung zur Wasserstoff-Passivierung von P_{b0} -Defektem am Si/SiO₂-Interface [76, 88, 89, 91, 92].
- Wasserstoff ist bei den üblichen Temper-Temperaturen in Al₂O₃ beweglich [22].

Außerdem ist es sehr wahrscheinlich, dass die Al₂O₃-Struktur entscheidend zur chemischen Oberflächenpassivierung beiträgt. Lediglich amorphes Al₂O₃ liefert hervorragende *c*-Si-Oberflächenpassivierung [8]. Eine mögliche Erklärung könnte mit Koordinationszahlen in Verbindung stehen: mit sinkender Massendichte/Kristallisationsgrad sinken auch die mittleren Koordinationszahlen und damit auch die Defektdichten am Si/Al₂O₃-Interface [46].

2.7.2 Feld-Effekt-Passivierung

Zur Erklärung des mikroskopischen Ursprungs von Q_{tot} gibt es im Wesentlichen zwei Ansätze: Bei dem ersten dieser Ansätze wird Q_{tot} mit Al-Tetraedern in Al₂O₃ in Verbindung gebracht. Dafür sprechen im Wesentlichen die folgenden Gründe:

- Nach Lucovsky und Phillips kann amorphes Al₂O₃ in drei [AlO₄]⁻ (Tetraeder) und einem Al³⁺ (Oktaeder) zerlegt werden [71]. Damit wären Al-Tetraeder in Al₂O₃ mit negativer Ladung verbunden.
- Lediglich amorphes Al₂O₃ wird zur Oberflächenpassivierung von *c*-Si verwendet und damit Al₂O₃ mit besonders hohen Tetraeder-Anteilen [46]. Wären Tetraeder für Q_{tot} verantwortlich, würden amorphe Al₂O₃-Schichten damit höchste Q_{tot} -Dichten aufweisen und damit zu guter Oberflächenpassivierung führen.
- Das Verhältnis aus Tetraedern zu Oktaedern steigt mit sinkendem Abstand zum Si/Al₂O₃-Interface und ist damit gerade dort am höchsten, wo auch Q_{tot} vermutet wird [21, 50].

Der zweite Ansatz zur mikroskopischen Begründung von Q_{tot} basiert auf negativ geladenen Punktdefekten am Si/Al₂O₃-Interface. Möglicherweise können

aus dem Si kommende Elektronen in diese tiefliegenden Defekte gelangen. Für dieses Modell gibt es vor allem ein Argument:

- Mit wachsender SiO_2 -Schichtdicke zwischen Si und Al_2O_3 sinkt Q_{tot} [73, 74]. Das könnte bedeuten, dass durch die zusätzliche SiO_2 -Schicht der Elektronentransport aus dem Si in die Defekte erschwert wird [73, 74]. Aus dem funktionalen Zusammenhang zwischen Q_{tot} und der SiO_x -Schichtdicke schloss Mack *et al.* auf einen Defekt-basierten Elektronentransport [74].

Selbstverständlich könnte eine zusätzliche SiO_x -Schicht zwischen Si und Al_2O_3 auch Einfluss auf die Al_2O_3 -Struktur selber haben. Die Dichte der Tetraeder beispielsweise könnte durch ein zusätzliches SiO_x verringert werden und damit wäre weiterhin das erste Modell zur Entstehung von Q_{tot} richtig. Gegen eine auf Elektronen basierende Theorie zur Erklärung von Q_{tot} spricht auch, dass Q_{tot} nicht mit paramagnetischen Momenten in Verbindung gebracht werden kann [8]. *Negative U* Zustände könnten jedoch hier auch eine Erklärung für die Abwesenheit paramagnetischer Momente sein [94, 95]. In diesem Falle besetzen zwei Elektronen jeweils einen Defektzustand und weisen damit kein paramagnetisches Moment auf [94, 95]. Eventuell sind auch beide eben genannten möglichen Gründe für Q_{tot} miteinander verknüpft. Weitere Untersuchungen sind nötig um mögliche Ursachen von Q_{tot} besser verstehen zu können.

3

Charakterisierungsmethoden

3.1 Kapitel-Einleitung

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden eingeführt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der *Corona Oxide Characterization of Semiconductors* Methode (COCOS) zur Bestimmung der *Interface Trap Density* (D_{it}) und der fixen Ladungsträgerdichten (Q_{tot}) (Abschnitt 3.5), sowie auf der zur Untersuchung paramagnetischer Defektstrukturen angewendeten Elektronen-Paramagnetischen-Resonanz-Methode (EPR) (Abschnitt 3.7).

3.2 Fourier transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Zur Untersuchung molekularer Zusammensetzungen der Al_2O_3 -Schichten und den dazugehörigen SiO_2 -Schichten zwischen Si und Al_2O_3 , wurden Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Messungen durchgeführt. Dazu wurde ein IR-Spektrometer mit dem Namen *IFS-113v* der Firma *Bruker Co.* in einem Wellenzahlenbereich zwischen 4000 cm^{-1} und 500 cm^{-1} verwendet. Die Messungen wurden in Analogie zu [118] durchgeführt. Der Fehler der Wellenzahlen beläuft sich auf 3 cm^{-1} und ist durch eine interne Kalibrierung des Geräts gegeben. Für den Fehler der Amplituden wurden Standardabweichungen bestimmt und sind entsprechend bei der Präsentation der experimentellen Ergebnisse gegeben. Zur Bestimmung der Position und Amplitude der beobachteten FTIR Peaks, sowie der Subtraktion einer Basislinie (Polynom zweiter

Ordnung) wurde die Software mit dem Namen *fityk 0.9.8* verwendet [119]. Die FTIR Peaks wurden mit Gauß-Funktionen gefittet.

3.3 Quasi Steady State Photo-Conductance (QSSPC)

Die Quasi-Steady-State-Photo-Conductance (QSSPC) Methode wurde in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung der effektiven Minoritätsladungsträgerlebensdauer (τ_{eff}) verwendet [120]. Dazu wurde ein Gerät mit dem Namen *WCT 120* der Firma *Sinton lifetime tester* verwendet [120]. Der Fehler der, durch diese Methode bestimmten, τ_{eff} liegt bei 11 % [121].

Die QSSPC-Methode beruht auf der Licht-induzierten Injektion und der anschließenden Rekombination von Ladungsträgern in einem Si Wafer. Abhängig von der Größe von τ_{eff} gibt es im Wesentlichen zwei unterschiedliche Methoden zur Bestimmung von τ_{eff} . Beide Methoden werden im Folgenden erläutert:

3.3.1 Transiente Methode

Für relativ hohe τ_{eff} -Werte wird die sogenannte *transiente Methode* verwendet [120]. Bei dieser Methode wird ein gegenüber τ_{eff} kurzer Lichtblitz verwendet. Dabei spielt der genaue Verlauf der Licht-induzierten Ladungsträger-Injektion keine Rolle. Lediglich der Zerfall der Ladungsträgerdichten ohne den Einfluss des Lichts wird gemessen. Zur Bestimmung der Ladungsträgerdichten wird ein Schwingkreis verwendet, welche unterhalb des Wafers positioniert ist. Da τ_{eff} eine Funktion der Ladungsträgerdichte ist, wird dieser Zerfall mit einer Differentialgleichung beschrieben [120]:

$$-\frac{d\Delta n(t)}{dt} = k(t)\Delta n(t). \quad (3.1)$$

Hier ist $\Delta n(t)$ die Überschussladungsträgerdichte und $k(t)$ die Zerfallsrate ($k(t) = 1/\tau_{\text{eff}}(t)$).

3.3.2 Quasi-Steady-State Methode

Die zweite Methode wird generalisierte Quasi-Steady-State-Methode (QSSPC) genannt [122]. Diese Methode sollte für τ_{eff} -Werte kleiner als 200 μs verwendet werden. Bei dieser Methode ist die Dauer des verwendeten Lichtblitzes

in der Größenordnung von τ_{eff} und damit spielt auch der zeitliche Intensitätsverlauf des Lichtblitzes eine Rolle bei der Bestimmung von τ_{eff} . In diesem Fall muss die Generation, die Rekombination sowie die Änderung der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$ während des Lichtblitzes betrachtet werden. Die effektive Lebensdauer kann nun bestimmt werden durch [53]:

$$\tau_{\text{QSSPC}} = \frac{\Delta n(t)W}{N_{\text{ph}}f_{\text{abs}} - W \frac{d\Delta n}{dt}}, \quad (3.2)$$

wobei τ_{QSSPC} die effektive Lebensdauer bezeichnet, welche mit Hilfe der QSSPC-Methode bestimmt wird, $N_{\text{ph}}(t)$ bezeichnet den Photonenstrom pro Flächeneinheit, f_{abs} die sogenannte *optische Konstante* und W die Waferdicke. f_{abs} ist mit der Wahrscheinlichkeit korreliert, dass ein Photon ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. Diese Größe kann durch Reflexions- und Transmissions-Messungen bestimmt werden. f_{abs} ist für glatte Waferoberflächen ungefähr 0,7 und für texturierte Oberflächen mit einer Antireflexbeschichtung ca. 1,4 [123]. Die Normierung von f_{abs} ist historisch entstanden und ist als 1 definiert, wenn der Ladungsträgerstrom erzeugt durch eine Sonne gerade 38 mA/cm^2 ist. Die genaue Definition von f_{abs} ist in Brody *et al.* zu finden [123].

3.4 Ellipsometrie

Schichtdicken und Brechungsindizes wurden mit Hilfe von *Spektraler Ellipsometrie* gemessen. Dazu wurde ein Wellenlängenbereich zwischen 250 nm bis 1000 nm verwendet. Das verwendete Gerät ist von der Firma *Woollam Co. Inc.* und hat den Namen *M-2000F* [124–126]. Zur Modellierung der gemessenen Daten wurde ein Model mit dem Namen *Cauchy Model* verwendet [127]. Dieses Modell nimmt an, dass keine Absorption durch die zu untersuchende dielektrische Schicht vorhanden ist [127]. In dem hier betrachteten Wellenlängenbereich ist dies für Al_2O_3 erfüllt [128].

3.5 Corona Oxide Characterization of Semiconductors (COCOS)

Zur Bestimmung der D_{it} und der Q_{f} wurde eine Methode mit dem Namen *Corona Oxide Characterization of Semiconductors* (COCOS) der Firma *Semilab* (*PV2000*) verwendet [129]. Eine informative Übersicht über diese Methode

kann auch in der Dissertation von Richter gefunden werden [37]. Die COCOS-Methode beruht auf der Messung der Kontaktpotential-Differenz (V_{CPD}) zwischen einer *Kelvin Sonde* (Metallelektrode) und einer Probe (einem dünnen Dielektrikum auf einem Si-Wafer). Damit ist die COCOS-Methode kontaktlos. Durch Korona-Ladungen (Q_C) wird die V_{CPD} variiert. Die Q_C werden zu diesem Zweck direkt auf die zu untersuchende Probe aufgebracht. Q_C wird in dem Maße geändert, dass das Interface zwischen p -Typ Si und dem Dielektrikum zunächst Akkumulation, dann Verarmung und zuletzt Inversion durchläuft (im Fall von n -Typ Si wird zunächst Inversion, Verarmung und zum Schluss Akkumulation erzeugt). Durch Q_C induzierte Änderungen der V_{CPD} können entweder durch Potentialänderungen in dem dünnen Dielektrikum auf dem Wafer entstehen ($V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$), oder aber durch eine Potentialänderungen in der Raumladungszone (V_{sb}) [129]:

$$V_{\text{CPD}} = V_{\text{sb}}(Q_C) + V_{\text{Al}_2\text{O}_3}(Q_C) + V_{\text{ms}}, \quad (3.3)$$

wobei V_{ms} die Potentialdifferenz der Elektronen-Ionisierung zwischen Metall V_m und Halbleiter V_s darstellt (vergleiche dazu auch Abbildung 3.1). Unter dem Einfluss starker Beleuchtung werden so viel Ladungsträger generiert, dass die Ladung in der Raumladungszone vernachlässigt werden kann ($V_{\text{sb}} = 0$). Bei der COCOS-Methode wird nun V_{CPD} in Dunkelheit ($V_{\text{CPD,Dunkel}}$) und zusätzlich unter dem Einfluss einer starken Lichtquelle ($V_{\text{CPD,Hell}}$) bestimmt. Beide Verläufe werden voneinander subtrahiert und damit kann $V_{\text{sb}}(Q_C)$ bestimmt werden. Mit Hilfe dieser Messung können nun D_{it} und Q_f bzw. Q_{tot} bestimmt werden.

3.5.1 Bestimmung der D_{it}

Aufgrund von Ladungserhaltung erzeugen die Q_C Spiegelladungen in der zu untersuchenden Probe. In einem Halbleiter können diese Spiegelladungen entweder in der Raumladungszone (Q_{sc}) oder aber durch Elektroneneinfang in der D_{it} (Q_{it}) erzeugt werden [129]. Damit gilt [129]:

$$Q_C = Q_{\text{sc}} + Q_{\text{it}} \quad (3.4)$$

Q_{sc} kann mit Hilfe von [129]:

$$Q_{\text{sc}} = \pm \frac{\sqrt{3}\epsilon_s k_B T}{qL_D} F\left(V_{\text{sb}}, \frac{n_0}{p_0}\right) \quad (3.5)$$

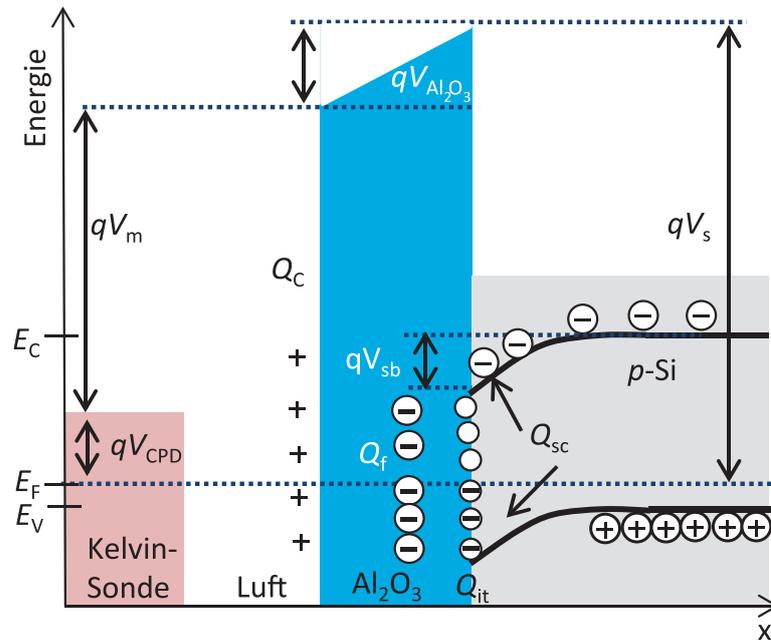


Abbildung 3.1: Banddiagramm des Si/Al₂O₃ Interfaces in Verbindung mit einer Kelvin-Sonde und Korona-Ladungen nach [129].

bestimmt werden, wobei $F(V_{sb}, \frac{n_0}{p_0})$ die sogenannte Raumladungszonen-Funktion ist und durch [129]:

$$F(V_{sb}, \frac{n_0}{p_0}) = \pm[(\exp(\beta V_{sb}) + \beta V_{sb} - 1) + \frac{n_0}{p_0}(\exp(\beta V_{sb}) - \beta V_{sb} - 1)]^{1/2}. \quad (3.6)$$

gegeben ist [129]. Hier bezeichnet q die Elementarladung, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, β ist definiert als $\beta = q/k_B T$, ϵ_s die Permeabilität des Halbleiters, L_D die extrinsische Debye-Länge, n_0 und p_0 freie Ladungsträgerkonzentrationen in dem Halbleiter[129]. Q_C und V_{sb} (siehe Abschnitt 3.5) sind bekannt und durch die Berechnung von Q_{sc} kann nun Q_{it} bestimmt werden (vergleiche Gleichung 3.4) [129]. Die erste Ableitung der Q_{it} nach der Oberflächen-Barrieren-Höhe $V_{sb}(Q_C)$ ergibt die D_{it} [129]:

$$D_{it} = \frac{dQ_{it}}{dV_{sb}}. \quad (3.7)$$

3.5.2 Bestimmung der Q_{tot}

Zur Bestimmung von Q_f wird erneut Ladungserhaltung heran gezogen. Die gesamten Ladungsträger der betrachteten Halbleiter/Dielektrikum-Struktur

setzt sich zusammen aus: Q_C , die durch die Korona-Ladungen induzierten Spiegelladungen (Q_{sc} und Q_{it}) und eventuell vorhandenen fixen Ladungsträgern (Q_f). Damit gilt [129]:

$$Q_C + Q_{sc} + Q_{it} + Q_f = 0. \quad (3.8)$$

Wie bereits erwähnt, verschwindet V_{sb} am Punkt der Flachbandspannung ($V_{CPD,Dunkel} = V_{CPD,Hell}$) und damit auch Q_{sc} . Daraus kann nun Q_f bestimmt werden [129]. Da am Punkt der Flachbandspannung Q_{it} nicht bestimmt werden kann, wird im Folgenden immer von Q_{tot} anstelle von Q_f gesprochen. Mit Q_{tot} ist im Folgenden immer die Ladungsträgerdichte am Punkt der Flachbandspannung gemeint. Ein maximaler Fehler dieser Methode wurde von Schuldis *et al.* bestimmt und liegt bei 25 % für D_{it} und etwa 10 % für Q_{tot} [130].

3.6 X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD)

X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD) wurde verwendet um den Kristallisationsgrad der Al_2O_3 -Schichten zu bestimmen. Ein Gerät mit dem Namen *X'PertMRD* der Firma *Philips* mit einer CuK_α Quelle ($\lambda = 0,154\text{ nm}$) wurde verwendet. Peakbreiten und Positionen wurden mit der Software *fityk 0.9.8* durchgeführt [119]. Die einzelnen Komponenten wurden mit Gauß-Peaks gefittet.

3.7 Elektronen Paramagnetische Resonanz (EPR)

3.7.1 EPR-Einleitung

Zur Untersuchung paramagnetischer Defektstrukturen in Al_2O_3 -Schichten selber und dem Si/ Al_2O_3 -Interface wurden EPR-Messungen durchgeführt. Da ein Zusammenhang zwischen gewissen Defekten und der D_{it} sowie der Q_{tot} vermutet werden kann (vergleiche dazu Kapitel 2), sind EPR-Messungen zur Untersuchung der Al_2O_3 -Passiviermechanismen auf Si von großem Interesse. Allgemein gesprochen geben EPR-Messungen Aufschluss über Systeme, bei denen auf Elektronen basierte magnetische Momente ungleich Null zu beobachten sind. Diese magnetischen Momente können beispielsweise durch Elektronen-Spins oder elektronische Bahndrehimpulse entstehen. EPR-Messungen geben Aufschluss über die mikroskopische Struktur der magnetischen Momente aber auch über die chemische Zusammensetzung, in der sich die magnetische Mo-

mente befinden. Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen der EPR-Methode gegeben.

3.7.2 EPR-Messungen und Zeeman-Aufspaltung

Ein Elektron in einem Atom besitzt einen Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} welcher sich aus der vektoriellen Summe aus Elektronen-Spin \mathbf{S} und Bahndrehimpuls \mathbf{L} zusammensetzt [131]. Mit einem Drehimpuls ist auch ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}_J$ verbunden [131]:

$$\boldsymbol{\mu}_J = -\frac{g_e}{\hbar} \mu_B \mathbf{J} = -\gamma \mathbf{J}. \quad (3.9)$$

Hier bezeichnet $\gamma = g\mu_B/\hbar$ das *Gyromagnetische Verhältnis* mit $\hbar = h/2\pi$ dem reduzierten Planckschen-Wirkungsquantum, $\mu_B = e\hbar/2m_e$ dem *Bohrschen Magneton*, e der Elementarladung, m_e der Masse des Elektrons und g_e dem *Landé-Faktor* oder einfach g -Faktor des freien Elektrons [131]. Für den Fall von reinem Spin-Magnetismus ist $\mathbf{L} = 0$ und damit vereinfacht sich Gleichung 3.9 zu [131]:

$$\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{g_e}{\hbar} \mu_B \mathbf{S} = -\gamma \mathbf{S}. \quad (3.10)$$

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Annahme von reinem Spin-Magnetismus in vielen Fällen für Festkörper erfüllt ist [132]. Der Grund dafür ist, dass in Festkörpern der Bahndrehimpuls stark mit dem umliegenden Kristallgitter wechselwirkt und damit der Drehimpuls vom Spin häufig entkoppelt wird. Dieses Phänomen wird *quenching* genannt [132].

In einem äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 kann die Energie des magnetischen Moments (Gleichung 3.10) durch das Skalarprodukt dieser Größen beschrieben werden [131]:

$$E = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_0 = E_0 + \gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_0, \quad (3.11)$$

wobei E_0 die Energie des elektronischen Grundzustands ohne eine Aufspaltung bezeichnet. Unter der Annahme \mathbf{B}_0 zeigt in z -Richtung ($\mathbf{B}_0 = B_z$) ergibt Gleichung 3.11 [131]:

$$E = E_0 + m_s \hbar B_z, \quad (3.12)$$

wobei m_s die Magnetquantenzahl des Spins darstellt. Für ein Elektron mit einem Spin $S = 1/2$ gilt $m_s = \pm 1/2$. Im Folgenden wird der energetisch tiefer liegende Zustand als α (bzw. E_α) und der energetisch höher liegende Zustand

mit β (bzw. E_β) bezeichnet. Damit ergibt sich die Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus zu [131]:

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = g_e \mu_B B_z. \quad (3.13)$$

Diese Energieaufspaltung eines magnetischen Moments in einem externen Magnetfeld wird *Zeeman-Effekt* oder *Zeeman-Aufspaltung* genannte (Vergleiche Abbildung 3.2) [133]. Tatsächlich ist es jedoch so, dass am Ort des Elektrons nicht nur das äußere Magnetfeld \mathbf{B}_0 , sondern auch durch magnetische Momente umliegender Moleküle, Atomkerne oder Elektronen z.B. interne Magnetfelder (\mathbf{B}_{int}) wirken können [131]. Das effektive Magnetfeld am Ort des Elektrons setzt sich damit aus der Summe externer und interner Magnetfelder zusammen: $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\text{int}}$ [131]. Unter der Annahme $\mathbf{B}_{\text{int}} = -\sigma_g \mathbf{B}_0$ folgt $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0(1 - \sigma_g)$ und damit ergibt Gleichung 3.13 [131]:

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = g_e \mu_B B_{\text{eff}} = g_e \mu_B B_0(1 - \sigma_g). \quad (3.14)$$

Mit der Definition $g = g_e(1 - \sigma_g)$ folgt damit [131]:

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = g \mu_B B_0, \quad (3.15)$$

wobei σ_g als *chemical shift* bezeichnet wird [131]. g ist nun der tatsächliche g -Wert, welcher im Falle von resonanter Kopplung zwischen den Energie-Zuständen (vergleiche Gleichung 3.15) bestimmt wird [131]:

$$h\nu = g \mu_B B_0, \quad (3.16)$$

wobei ν die dem Energie-Übergang entsprechende Frequenz bezeichnet. Übergänge zwischen den Energie-Niveaus E_β und E_α können nun mit Hilfe eines zweiten Magnetfelds (\mathbf{B}_{os}) induziert werden. \mathbf{B}_{os} muss oszillieren und sollte orthogonal zu \mathbf{B}_0 sein. Wenn die Energie des oszillierenden Feldes gerade mit der Energiedifferenz der aufgespaltenen Energiezustände ΔE übereinstimmt ($\Delta E = h\nu$), spricht man von Resonanz. In diesem Fall induziert \mathbf{B}_{os} magnetische Dipolübergänge zwischen den aufgespaltenen Energiezuständen. Im Allgemeinen gilt $|\mathbf{B}_0| \gg |\mathbf{B}_{\text{os}}|$. In dieser Arbeit wurde das oszillierende Magnetfeld mit Hilfe einer elektromagnetischen Welle (Mikrowelle) erzeugt.

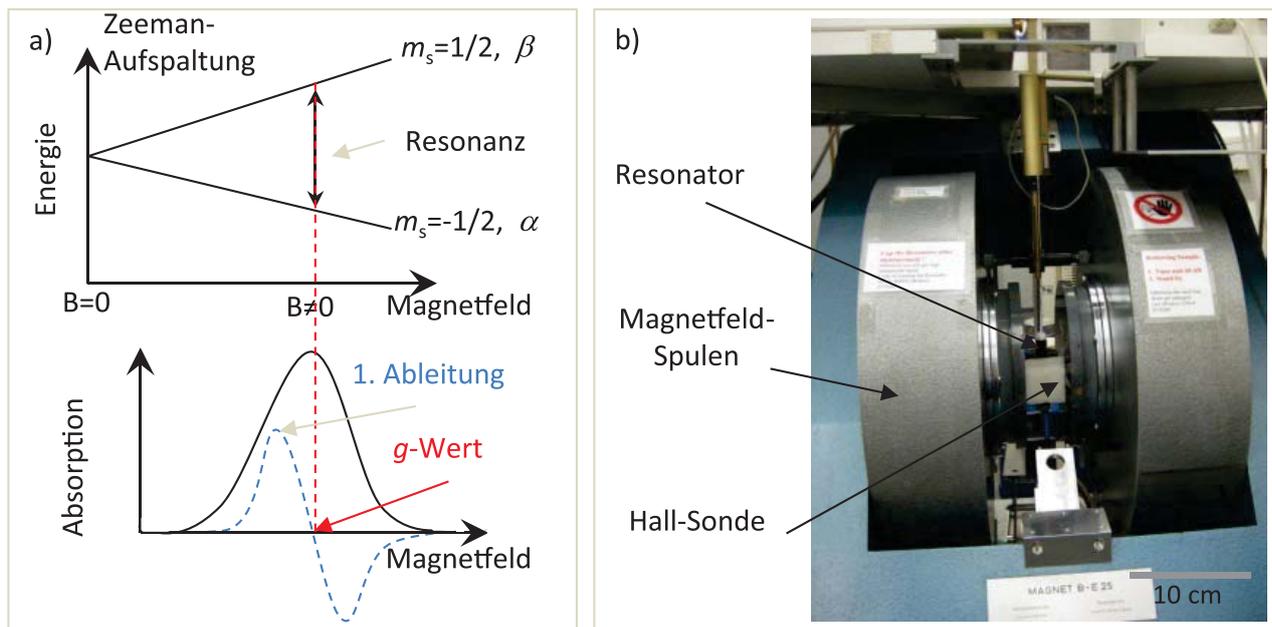


Abbildung 3.2: a) Zeeman-Aufspaltung eines Spin-Zustands in einem äußeren Magnetfeld. Die Bestimmung des g -Werts ist angedeutet. b) EPR Spektrometer (EMX) der Firma Bruker Biospin.

3.7.3 Sättigung und Relaxation

Wie in dem vorherigen Abschnitt beschrieben (Unterabschnitt 3.7.2), basieren EPR-Messungen auf induzierten Elektronen-Übergängen zwischen zwei Spin-Zuständen α und β . Ohne die Einwirkung eines äußeren elektromagnetischen Feldes ist die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände n_α und n_β durch die Boltzmann-Verteilung gegeben und damit gilt [134]:

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (3.17)$$

wobei n die Besetzungswahrscheinlichkeit des jeweiligen Zustands darstellt, T die Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante und ΔE die Energiedifferenz zwischen den Zuständen α und β [134]. Bei Raumtemperatur ($T \approx 290$ K) ergibt dieses Verhältnis $n_\beta/n_\alpha = 0,998$. Dies entspricht in etwa einem Besetzungsverhältnis von 1002 zu 1000 Elektronen in den Zuständen α und β . Elektronen in dem angeregten Zustand β relaxieren nach einer gewissen Zeit zurück in den Zustand α . In der Regel basiert die Relaxation des angeregten Spin-Zustands in Festkörpern auf der Wechselwirkungen mit dem umliegenden Gitter [134]. Die Energiedifferenz der relaxierenden Elektronen, kann so als

Gitterschwingungen abgegeben werden [134]. Damit ist verständlich, dass die Relaxation stark Temperatur abhängig ist. Für einen Elektronen-Spin $s = 1/2$ und unter der Annahme, dass mehrere Phononen unterschiedlicher Frequenzen an einem solchen Streuprozess beteiligt sind, kann die relative Besetzung der Zustände α und β mit Hilfe der sogenannten *Spin-Temperatur* T_S beschrieben werden [135]:

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} \approx 1 - \frac{2}{k_B T_S} \mu B_z. \quad (3.18)$$

T_S entspricht im thermischen Gleichgewicht gerade der Temperatur des Gitters. Außerhalb dieses Bereichs ist die T_S jedoch in der Regel größer als die Temperatur des Gitters. Durch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem oszillierenden magnetischen Feld der Mikrowelle, werden Übergänge zwischen den Zuständen α und β induziert [134]. Die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge ist proportional zu der Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeiten von Elektronen der jeweiligen Energie-Zustände α und β . Damit kann die Wahrscheinlichkeit der Elektronenanregung A_{n_α/n_β} dargestellt werden als [134]:

$$A_{n_\beta/n_\alpha} \propto n_\alpha - n_\beta, \quad (3.19)$$

wobei die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände α und β neben der Temperatur (vergleiche Gleichung 3.17) auch von der Leistung des elektromagnetischen Feldes abhängt [135]. Sind die Raten der Anregung sowie der Relaxation in der gleichen Größenordnung, treten Sättigungseffekte auf (Vergleiche Abbildung 3.3 b) [134]. Daher ist die Relaxationsrate der Elektronen eine wichtige Kenngröße. Mit Hilfe der *Bloch-Gleichungen* wird die Spin-Gitter-Relaxationszeit häufig durch den Parameter T_1 beschrieben und ist definiert als [134]:

$$\frac{dM_z}{dt} = - \left(\frac{M_z - M_0}{T_1} \right), \quad (3.20)$$

wobei M_z die gesamte Magnetisierung einer Probe in Richtung des statischen Magnetfeldes B_z darstellt und M_0 die Magnetisierung ohne ein äußeres Magnetfeld. Dabei gilt $\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$, wobei μ_i die einzelnen magnetischen Momente darstellen. T_1 kann nun über [136–138]

$$T_1 = 1,97 \times 10^{-7} \frac{\Delta B_{pp}}{g B_1^2}, \quad (3.21)$$

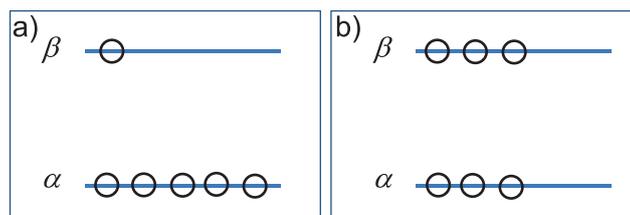


Abbildung 3.3: Besetzung der Spinzustände α und β in a) für tiefe Temperaturen und in b) für hohe Temperaturen oder hohe Mikrowellenleistung. Im Fall b) verschwindet das EPR-Signal.

bestimmt werden. Hier bezeichnet ΔB_{pp} die Peak-to-Peak Linienbreite eines gemessenen g -Faktors und B_1 die Amplitude des Magnetfeldes der Mikrowelle am Ort der zu messenden Probe.

3.7.4 Temperaturabhängigkeit des EPR-Signals

Durch den Zusammenhang zwischen T_1 und der Linienbreite ΔB_{pp} (vergleiche Gleichung 3.21) wird deutlich, dass T_1 mit sinkender Temperatur und Mikrowellenleistung sinkt. Das wiederum bedeutet, dass für Messungen mit sinkender Temperatur die Mikrowellenleistung gesenkt werden muss um Sättigung zu vermeiden. Neben den Temperatur- und Leistungsabhängigkeiten der Besetzungswahrscheinlichkeiten der Spin-Zustände α und β , muss auch der Einfluss der Temperatur auf Si und den damit verbundenem Einfluss auf die EPR-Messung betrachtet werden. In Abbildung 3.4 a) ist der qualitative Zusammenhang zwischen Ladungsträgerdichten und der Temperatur dargestellt. Gezeigt sind die Verläufe für 10 Ωcm und 100 Ωcm n -Si-Substrate. Wie zu erkennen ist, stimmen die Ladungsträgerdichten für Temperaturen oberhalb ca. 500 K für alle Dotierkonzentrationen überein. Hier werden so viele Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt, dass die Ladungsträgerdichte durch die Dotierung vernachlässigt werden kann. Dieser Bereich wird *intrinsisch* genannt. Zwischen ungefähr 500 K und 150 K ist die Ladungsträgerkonzentration relativ stabil. Hier ist die Ladungsträgerdichte durch die Konzentration der Dotieratome bestimmt. Für Temperaturen unterhalb von ungefähr 150 K fällt die Ladungsträgerdichte ab. Hier reicht die thermische Energie nicht mehr aus um Ladungsträger aus den Dotieratomen anzuregen. Völlig anders als die soeben beschriebene Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte verhält sich die Mobilität der Ladungsträger in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Ladungsträger-Mobilität ist durch Streuprozesse bestimmt, welche sich

üblicherweise aus Phononen- und Defekt- Streuung zusammensetzen. In Si ist die Phononen-Streuung durch *akustische Phononen* am wahrscheinlichsten und besitzt eine Temperaturabhängigkeit von $T^{-3/2}$ [139]. Der Streuprozess durch Defekte hat eine Temperaturabhängigkeit von $T^{3/2}$ [139]. Üblicherweise kann in Si eine effektive Temperaturabhängigkeit von ungefähr $T^{-2,2}$ für Löcher und ungefähr $T^{-2,4}$ für Elektronen beobachtet werden [139]. Um Spin-Übergänge zwischen den Spin-Zuständen α und β zu induzieren wird (vergleiche z.B. Unterabschnitt 3.7.2) Mikrowellenstrahlung verwendet. Die Spin-Übergänge werden durch das Magnetfeld der elektromagnetischen Mikrowelle induziert. Jedoch koppelt das elektrische Feld der Mikrowelle an Elektronen in Si. Dadurch ist die Leitfähigkeit ρ von Si eine entscheidende Größe. Si ist ein Halbleiter und damit ist die Leitfähigkeit stark Temperaturabhängig [140]. Die Leitfähigkeit ist definiert als [62, 141]:

$$\rho = e(n\mu_e + p\mu_p), \quad (3.22)$$

mit n und p den jeweiligen Ladungsträgerdichten, e der Elementarladung und μ_e bzw. μ_p den Ladungsträger-Mobilitäten. Durch die eben beschriebenen Temperaturabhängigkeiten der Ladungsträgerdichten und Mobilitäten ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit welche in Abbildung 3.4 b) dargestellt ist. In dieser Arbeit wurde für die EPR-Messungen 100 Ωcm p -Typ Si verwendet. Die zu diesem Material zugehörige Leitfähigkeit ist mit einem roten Pfeil in Abbildung 3.4 b) gekennzeichnet. Wie zu erkennen ist, nimmt die Leitfähigkeit für 100 Ωcm mit sinkender Temperatur zwischen ungefähr 300 K und ungefähr 100 K zu [140]. Das wiederum bedeutet, dass die Absorption der Mikrowelle mit sinkender Temperatur (ausgehend von Raumtemperatur) zunächst zunimmt und erst ab Temperaturen unterhalb von ungefähr 100 K abnimmt. Damit ist ersichtlich, dass EPR-Messungen an Si-Proben entweder bei Raumtemperatur oder aber bei tiefen Temperaturen unterhalb einer gewissen Schwelltemperatur sinnvoll sind. Selbstverständlich ist es dazu extrem sinnvoll, hoch-ohmiges Si-Material zu verwenden (Abbildung 3.4 b)).

3.7.5 Simulation der EPR-Spektren: Spin-Hamiltonion

Die in dieser Arbeit entstandenen EPR-Messungen wurden mit dem Programm *Matlab* mithilfe der Toolbox *EasySpin* simuliert.[142] Die theoretische Beschreibung paramagnetischer Momente und der dazu gehörigen Wechselwirkungen mit umliegenden magnetischen Momenten ist selbstverständlich beliebig kompliziert. Zur vereinfachten theoretische Beschreibung paramagnetischer Momente benutzt *EasySpin* daher den so genannten *statischen Spin-Hamiltonion*,

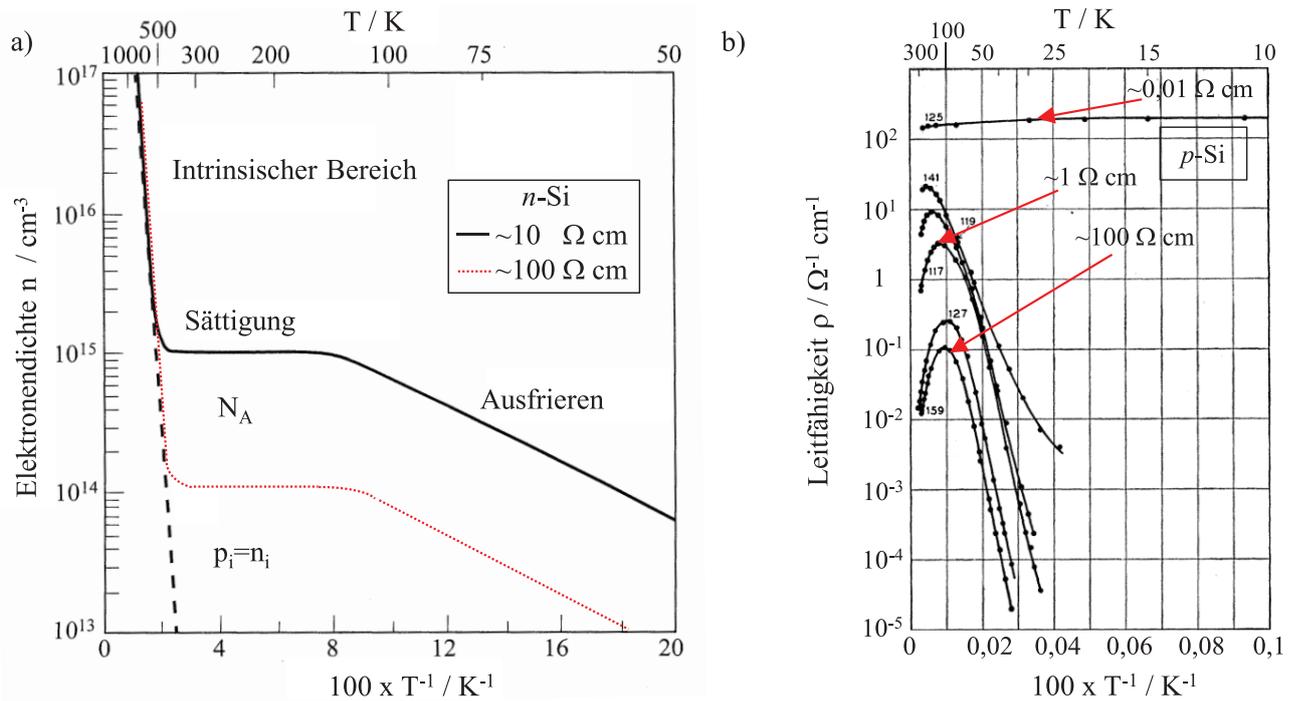


Abbildung 3.4: Temperaturabhängigkeit der a) Ladungsträgerdichte und der b) Leitfähigkeit von Si. Abbildung a) ist eine Kopie aus [62] und b) ist eine Kopie aus [140]. Beide Abbildungen wurden nachträglich verändert.

welcher im Folgenden eingeführt wird. Die Vereinfachung besteht darin, dass lediglich Spin relevante Hamiltonoperatoren betrachtet werden und nicht der gesamte Festkörper. Hinzu kommt, dass lediglich die Beschreibung des Grundzustands in vielen Fällen ausreicht. Damit kann der sogenannte *Abragam-Pyrce-Hamilton* eingeführt werden [143]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{E,Zeeman} + \mathbf{H}_{N,Zeeman} + \mathbf{H}_{Hyperfein} + \mathbf{H}_{Fein} + \mathbf{H}_{N,Quadrupol}. \quad (3.23)$$

Der erste Term in Gleichung 3.23 beschreibt die Wechselwirkung zwischen einem Elektronenspin und dem äußeren Magnetfeld. Der zweite Term ist analog dazu für einen Kernspin. Der dritte Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen einem Elektronenspin und einem Kernspin, was zu der sogenannten Hyperfein-Aufspaltung führt. Der vierte Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen miteinander oder aber dem Elektron mit sich selbst, was zu der Feinstruktur-Aufspaltung führen kann. Der letzte Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen einem Kern-Spin und dem Quadrupol eines Kerns. In der Regel sind die Einflüsse der Kern-Zeeman-Aufspaltung, sowie der Einfluss der Wechselwirkung eines Kernspins mit seinem Quadrupol-

moment gering auf EPR-Spektren und werden im Folgenden vernachlässigt. Außerdem wurden in dieser Arbeit lediglich Spins mit $s = 1/2$ betrachtet und damit kann auch der Term der Feinstruktur vernachlässigt werden. Damit reduziert sich der Hamilton-Operator Gleichung 3.23 zu:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{E,Zeeman}} + \mathbf{H}_{\text{Hyperfein}}. \quad (3.24)$$

Diese zwei Terme werden im Folgenden erläutert.

Zeeman-Term

Der Zeeman-Term kann allgemein geschrieben werden als $\mu_B \mathbf{B}_0 g \mathbf{S}$ [135]. Erneut bezeichnet hier \mathbf{B}_0 das äußere Magnetfeld, \mathbf{S} den Spinoperator und g den g -Tensor. Im allgemeinen können g -Tensoren verschiedenste Symmetrien annehmen [135]. Man unterscheidet zwischen axialer, kubischer und orthorombischer Symmetrie [135]. Zur Simulation der EPR-Spektren dieser Arbeit wurden lediglich kubische Symmetrien angenommen.

Hyperfein-Kopplung

Der Hyperfeinkopplungs-Term kann im Allgemeinen geschrieben werden als [135]: $\mathbf{H}_{\text{HF}} = \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I}$, wobei \mathbf{I} den Kern-Spinoperator und \mathbf{A} den Kopplungs-Tensor darstellt. Der Kopplungs-Tensor kann in der Regel mit einem isotropen und einem anisotropen Term dargestellt werden [135]:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}' + A_{\text{iso}} \mathbf{1}, \quad (3.25)$$

wobei der Index *iso* den isotropen Term bezeichnet und $\mathbf{1}$ die Einheitsmatrix. Damit kann der Hyperfeinkopplungs-Term geschrieben werden als [135]:

$$\mathbf{H}_{\text{HF}} = \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I} = \mathbf{S} \mathbf{A}' \mathbf{I} + A_{\text{iso}} \mathbf{S} \mathbf{I}. \quad (3.26)$$

Der Term A_{iso} kann mit Hilfe des sogenannten *Fermi-Kontakt-Hamiltons* beschrieben werden und lautet [135]:

$$A_{\text{iso}} = \frac{2}{3} \frac{\mu_0}{\hbar} g_e \mu_B g_N \mu_N |\Psi_{0(0)}|^2. \quad (3.27)$$

Der anisotrope Term \mathbf{A}' kann aus dem *Dipol-Dipol Kontakt Hamilton* berechnet werden [135]:

$$\mathbf{S}\mathbf{A}'\mathbf{I} = -\frac{\mu_0}{4\pi}g_e\mu_Bg_N\mu_N \left[\frac{\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{I}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I}^T \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right]. \quad (3.28)$$

Der anisotropen Term \mathbf{A}' wurde für die EPR-Simulation dieser Arbeit vernachlässigt.

3.7.6 EPR-Gerät und technische Details zu EPR-Messungen

EPR-Messungen wurden an einem *EMX-Spektrometer* der Firma *Bruker Biospin* durchgeführt (siehe Foto Abbildung 3.2 b)). Magnetfeldstärken von $B_0 \approx 350$ mT wurden verwendet in Kombination mit einer Mikrowellenfrequenz von ungefähr 9,8 GHz (X-Band). Als Resonator wurde ein *Super High Q* Resonator mit dem Namen *ER4122SHQ* der Firma *Bruker Biospin* verwendet. Um die EPR-Signale zu verstärken wurde das Lock-In Verfahren verwendet. Dazu wurde eine Modulationsfrequenz von 100 kHz eingesetzt. Durch das Lock-In Verfahren wird nicht die Mikrowellen-Absorption sondern die Änderung der Absorption detektiert (vergleiche dazu Abbildung 3.2 a)). Im Fall von Resonanz ist die Änderung maximal und damit kann g am Punkt des Nulldurchgangs bestimmt werden.

Q-Wert und EPR-Amplituden

Der *Q-Wert* ist gegeben durch $Q = \nu_{\text{res}}/\Delta\nu$, wobei ν_{res} die Mikrowellenresonanzfrequenz darstellt und $\Delta\nu$ die Linienbreite der Mikrowelle in dem Resonator. Q entspricht damit dem Gütefaktor des Resonators. In der vorliegenden Arbeit war der Q -Wert in einem Bereich von ungefähr 2600 bis 2800 bei einer Mikrowellenleistung von ungefähr 19,97 mW. Der hier verwendete Resonator hat ohne eine Probe einen Q -Wert von ungefähr 7000. Der Verlust des Q -Werts hat mit den Si-basierten Proben dieser Arbeit zu tun. Der Grund dafür ist, dass Si Mikrowellenleistung absorbiert. Damit ist der Q -Wert mit der Menge an Si im Resonator korreliert. Damit die Leistung der Mikrowelle im Resonator in etwa vergleichbar für alle Messungen in dieser Arbeit war, wurde Q konstant gehalten. Jedoch ist die Messung des Q Wertes fehlerbehaftet. Die Unsicherheit liegt bei ungefähr 30%. Daher wurde für alle Amplituden der EPR-Messungen ein Fehler von 30% angenommen.

Um EPR-Amplituden zwischen verschiedenen EPR-Messungen vergleichen zu können, wurden die ermittelten EPR-Spektren mit der jeweiligen Probenmasse normiert.

Probenpräparation und Material

Für eine EPR-Messung wurden in der Regel Proben mit einer Masse von ungefähr 1,18 g bis 1,19 g verwendet. Eine Probe bestand aus ungefähr 12 Si-Streifen mit einer Breite von ungefähr 2,3 mm, einer Höhe von ungefähr 2 cm und einer Dicke von ungefähr $250 \mu\text{m}$ Si plus die auf dem Si-Wafer abgeschiedenen Schichtsystem von einigen Nanometern. Zur Probenherstellung wurden die Si/Al₂O₃ Proben in die jeweiligen Streifen mit Hilfe eines Diamant-Schneiders gebrochen. Die verwendeten Si-Wafer wiesen eine Kristalloberfläche (100) auf. Die (100)Si-Oberfläche wurde parallel zum Magnetfeld ausgerichtet ($B_z || [010]$). Um die Mikrowellenverluste durch das Si Material möglichst gering zu halten, wurde in dieser Arbeit hoch-ohmiges Si Material verwendet ($100 \Omega\text{cm}$). Dennoch kann bei Raumtemperatur die Mikrowellenabsorption nicht völlig vernachlässigt werden. Durch die Mikrowellenabsorption kommt es, neben der Schwächung der Mikrowellenleitung, noch zu einem weiteren Phänomen. Die Si basierten Proben erwärmen sich während einer Messung und verändern damit die Resonator-Resonanz-Bedingung. Es kommt zu Frequenz-Verschiebungen und damit ist auch die Bestimmung der g -Werte fehlerbehaftet.

Fehlerabschätzung in der Bestimmung von g

Die Magnetfeldkalibrierung wurde mit Hilfe eines Standards mit dem Namen *Li:LiF* durchgeführt [144]. Der damit verbundene Fehler zur Bestimmung von g beträgt lediglich $\Delta g \approx 1 \times 10^{-7}$ [144]. Der Messfehler zur Bestimmung der g Werte wird daher nicht durch diesen Standard sondern durch den Fehler der Magnetfeldmessung, in diesem Fall einer Hallsonde ($\Delta B \approx 0,01 \text{ mT}$) und des Mikrowellen-Frequenz-Zählers ($\nu \approx 1 \times 10^{-5} \text{ GHz}$) bestimmt. Durch Fehlerfortpflanzung ($\Delta g = \left| \frac{\partial g}{\partial \nu} \right| \Delta \nu + \left| \frac{\partial g}{\partial B} \right| \Delta B$) kann ein Fehler zur Bestimmung von g zu $\Delta g = 6 \times 10^{-5}$ bestimmt werden. Durch Bestimmung der Standardabweichungen über sechs Proben wurde jedoch ein maximalen Fehler von $\Delta g = 2 \times 10^{-4}$ bestimmt. Dieser maximale Fehler wurde für alle, in dieser Arbeit bestimmten, g -Werte angenommen.

4

Untersuchung von Si/SiO₂/Al₂O₃-Stacks

4.1 Kapitel Einleitung

Das Interface zwischen Si und Al₂O₃ spielt eine zentrale Rolle bei der Oberflächenpassivierung. Die genauen physikalischen Gründe für die hervorragenden Passiviereigenschaften zwischen Si und Al₂O₃ sind noch nicht vollständig verstanden. Um das Zusammenspiel zwischen Si und Al₂O₃ zu untersuchen, wurden für die folgenden Versuche Si/Al₂O₃-Proben mit einer zusätzlichen, thermisch gewachsenen, SiO₂-Schicht mit variierender Schichtdicke untersucht. Durch diese zusätzliche SiO₂-Schicht zwischen Si und Al₂O₃ werden die Eigenschaften der Al₂O₃ Passivierung auf Si drastisch verändert: sowohl die D_{it} als auch die Q_{tot} werden reduziert.

Zur Untersuchung der Defekte am Si/(SiO₂)/Al₂O₃-Interface und in der Al₂O₃-Schicht selber, wurden im Folgenden COCOS- und EPR-Messungen durchgeführt. Die Aufenthalts-Orte der Defekte in dem Si/(SiO₂)/Al₂O₃-System wurde durch variierende Al₂O₃-Schichtdicken untersucht. Für die strukturellen Untersuchungen der Proben wurden Ellipsometrie- und FTIR-Messungen durchgeführt.

Die Inhalte des folgenden Kapitels stimmen im Wesentlichen mit den von Kühnhold-Pospischil *et al.* publizierten Inhalten überein [85].

4.2 Experimentelle Durchführung

p -Typ 4", 100 Ω cm, Float Zone (FZ), monokristalline Si-Wafer mit glanzgeätzter Oberfläche wurden für die folgenden Experimente verwendet.

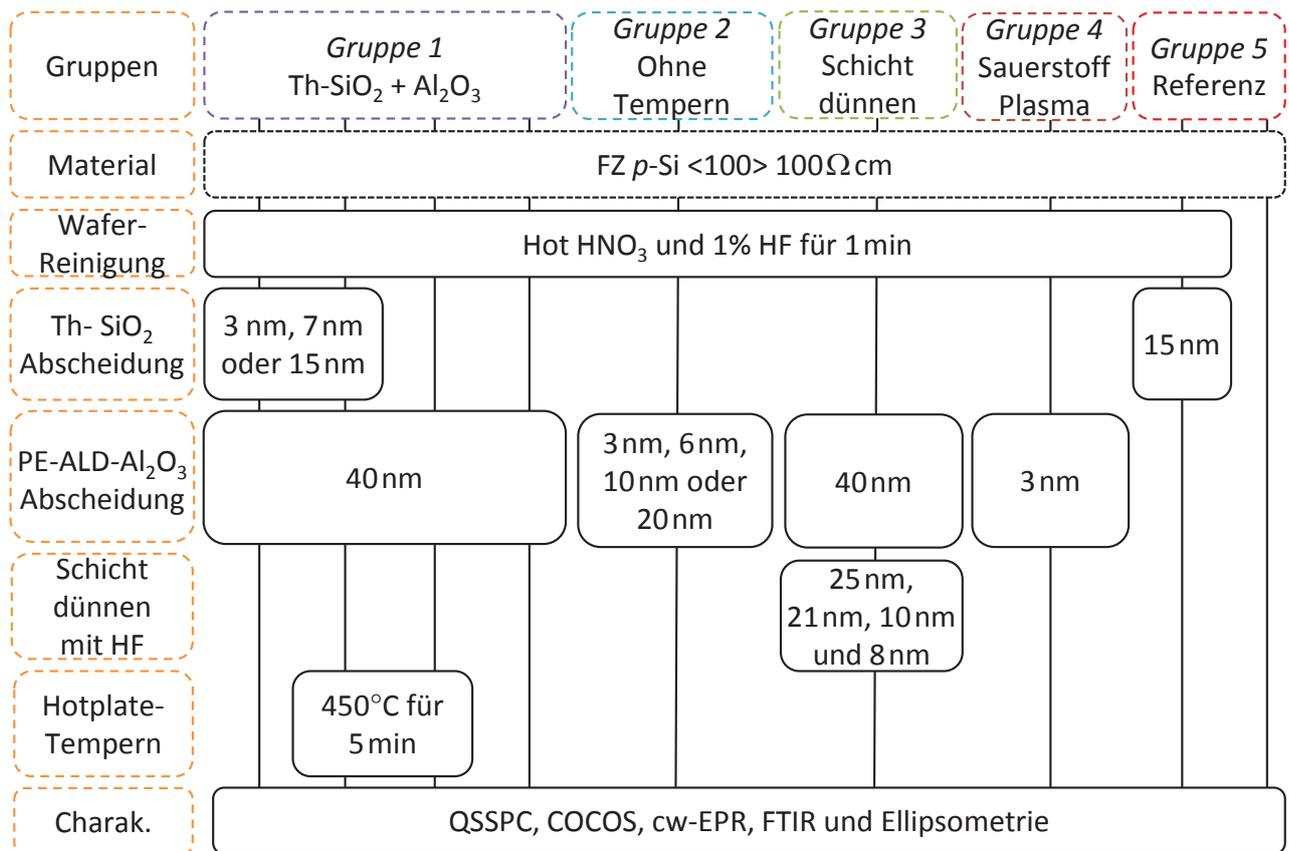


Abbildung 4.1: Experimentelle Durchführung. Die Graphik ist aus Kühnhold-Pospischil *et al.* übernommen [85].

Die Wafer-Kristallorientierung war (100). Die Si-Wafer wurden mit einer 110°C heißen und 70 %igen Salpetersäure (HNO₃) gefolgt von einem 1 %igen Dip in Flusssäure (HF) gereinigt. Ein Rohofen mit dem Namen *E 2000 XL* von *Centrotherm Photovoltaics* wurde zur Abscheidung der thermische gewachsenen SiO₂-Schicht (Th-SiO₂-Schicht) verwendet. Die PE-ALD-Al₂O₃-Abscheidung wurde wie in Unterabschnitt 2.2.1 beschrieben durchgeführt. Sowohl die Th-SiO₂-Schichten als auch die PE-ALD-Al₂O₃-Schichten wurden auf beide Wafer-Seiten abgeschieden. Ein Plan der experimentellen Durchführung ist in Abbildung 4.1 zu sehen und wird im Folgenden erläutert.

In *Gruppe 1* (siehe Abbildung 4.1) wurde zunächst die Th-SiO₂-Schicht mit einer Schichtdicke von 15 nm auf Si abgeschieden. Danach wurde diese Schicht mit verdünnter HF auf 3 nm und 7 nm zurückgeätzt. Die drei Proben mit den Schichtdicken (3 nm, 7 nm und 15 nm) wurden dann jeweils mit 40 nm PE-ALD-Al₂O₃ beschichtet. Nach der Beschichtung wurden die Wafer in zwei

Hälften aufgeteilt, wobei nur eine Hälfte anschließend auf einer Hotplate in Laboratmosphäre für 5 min bei 450°C getempert wurde.

In *Gruppe 2* wurden fünf verschiedene PE-ALD- Al_2O_3 -Schichtdicken abgedungen (3 nm, 6 nm, 10 nm und 20 nm). Die unterschiedlichen Schichtdicken wurde durch Unterschiede in der ALD-Zyklen-Anzahl erzielt (vergleiche dazu Unterabschnitt 2.2.1).

In *Gruppe 3* wurden durch zusätzliche Ätzschritte vier verschiedene Al_2O_3 -Schichtdicken erzeugt (5 nm, 10 nm, 21 nm und 25 nm). Dazu wurde zunächst eine Al_2O_3 -Schicht von 40 nm auf einem Wafer abgedungen. Danach wurde diese Schicht mit variierender Ätzdauer mit HF zurückgeätzt.

In *Gruppe 4* wurde eine 3 nm dünne Al_2O_3 -Schicht einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Dabei wurden die Plasma-Prozessparameter so gewählt, als wenn eine 40 nm dicke PE-ALD- Al_2O_3 -Schicht abgedungen würde, bei der jedoch die TMAI-Schritte ausgelassen werden. So war die 3 nm dünne Al_2O_3 -Schicht einer Plasma-Behandlung ausgesetzt, welche vergleichbar zu einer 40 nm dicken Al_2O_3 -Beschichtung ist.

In *Gruppe 5* wurden zwei weitere Proben untersucht. Bei der Einen handelte es sich um einen Si-Wafer mit 15 nm Th-SiO₂. Die andere Probe bestand nur aus Si ohne jegliche Beschichtung.

Die soeben aufgelisteten Gruppen wurden nach der Prozessierung jeweils mittels FTIR- (Abschnitt 3.2), EPR- (Abschnitt 3.7), Ellipsometrie- (Abschnitt Abschnitt 3.4), QSSPC- (Abschnitt 3.3) und COCOS-Messungen (Abschnitt 3.5) untersucht.

4.3 Experimentelle Ergebnisse

4.3.1 Ergebnisse: Schichtdicke und Brechungsindex

Die Schichtdicken und Brechungsindizes der verwendeten Proben wurden durch spektrale Ellipsometrie bestimmt. Der Brechungsindex bei 600 nm ergab in etwa $n = 1,4$ für das verwendete Th-SiO₂ und ungefähr $n = 1,6$ für die PE-ALD- Al_2O_3 -Schichten.

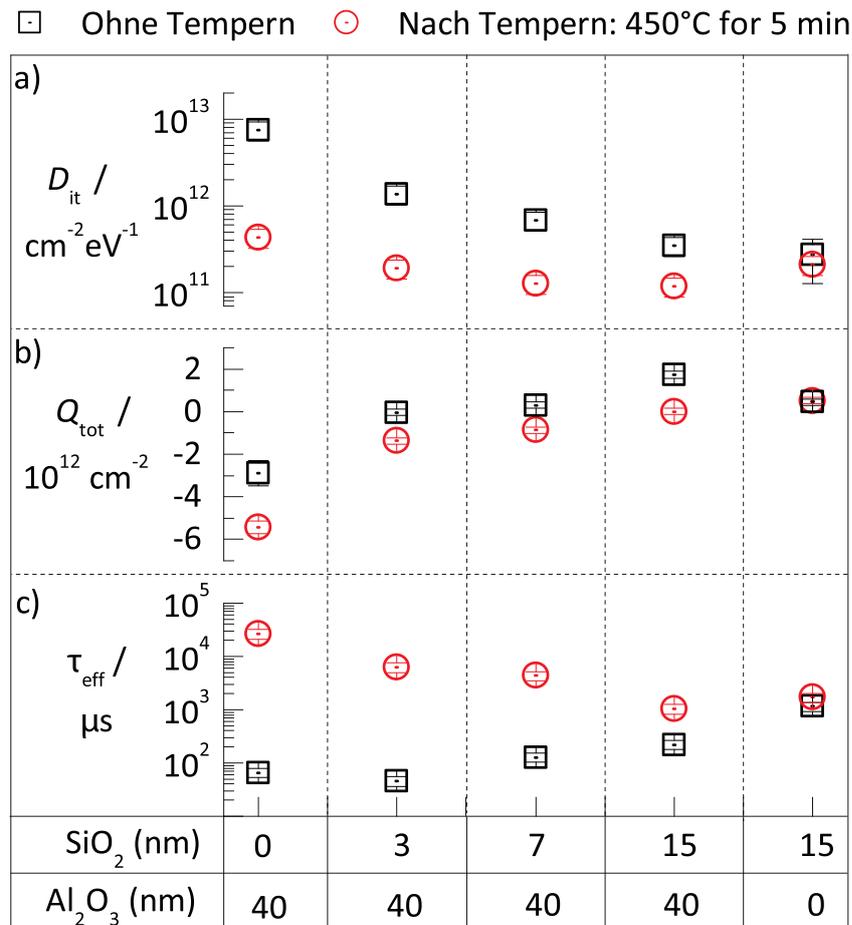


Abbildung 4.2: D_{it} a), Q_{tot} b) und τ_{eff} c) der Si/SiO₂/Al₂O₃-Proben mit variierender SiO₂-Schichtdicke vor und nach einem Temper-Schritt (*Gruppe 1*). Als Referenz ist eine Probe mit 15 nm Th-SiO₂ gezeigt (*Gruppe 5*). Die Graphik ist aus Kühnhold-Pospischil *et al.* übernommen [85].

4.3.2 Ergebnisse: D_{it} , Q_{tot} und τ_{eff}

D_{it} , Q_{tot} und die τ_{eff} von Proben der *Gruppe 1* sind in Abbildung 4.2 zu sehen. Die schwarzen Quadrate stellen die Datenpunkte von Proben ohne einen Temper-Schritt dar, die roten Kreise die Datenpunkte nach einem Temper-Schritt bei 450°C für 5 min. Jeder Datenpunkt besteht aus dem Mittelwert zweier Messungen. Die jeweiligen Fehler wurden bestimmt wie in den Abschnitt 3.5 und Abschnitt 3.3 beschrieben. Wie aus Abbildung 4.2 a) und b) zu erkennen ist, wird die D_{it} der Si/(SiO₂)/Al₂O₃-Proben durch einen Temper-Schritt deutlich reduziert, $|Q_{tot}|$ steigt hingegen leicht an („ Q_{tot} wird negativer“). Diese Beobachtung ist identisch für Proben mit und ohne zusätzlicher Th-SiO₂-Schicht zwischen Si und Al₂O₃. Außerdem ist zu erkennen, dass Th-SiO₂-

Schichten ohne eine zusätzliche Al_2O_3 -Schicht positive Ladungsträger aufweisen. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Literatur [145].

Nach dem Temper-Schritt konnten die höchsten D_{it} -Werte für Th-SiO₂-Schichten ohne einer zusätzlichen Al_2O_3 -Schicht beobachtet werden. Weiter kann aus Abbildung 4.2 a) und b) entnommen werden, dass sowohl die D_{it} als auch $|Q_{\text{tot}}|$ der Si/ Al_2O_3 -Proben mit steigender SiO₂-Schichtdicke abnehmen. Diese Beobachtung ist identisch für Proben vor und nach dem angewendeten Temper-Schritt und ist konsistent zu den Untersuchungen von Dingemans und Kessels und Mack *et al.* [8, 74].

Aus Abbildung 4.2 c) ist zu erkennen, dass τ_{eff} nach einem Temper-Schritt ansteigt. Jedoch nimmt diese Temperatur-induzierte Steigerung von τ_{eff} mit steigender Th-SiO₂-Schichtdicke ab. Ein Vergleich von τ_{eff} mit D_{it} und Q_{tot} Werten zeigt, dass hohe τ_{eff} Werte mit niedrigen D_{it} und hohen negativen $|Q_{\text{tot}}|$ Werten korrelieren. Das bedeutet auch, dass τ_{eff} nach einem Temper-Schritt mit steigender SiO₂-Schichtdicke abnimmt. Nach dem angewendeten Temper-Schritt wurden so höchste τ_{eff} -Werte für Proben mit Al_2O_3 -Schichten ohne einer zusätzlichen Th-SiO₂-Schicht gemessen.

4.3.3 Ergebnisse: Molekül-Struktur

In Abbildung 4.3 sind die FTIR-Spektren exemplarisch für eine Probe mit 40 nm Al_2O_3 auf Si (*Gruppe 1*), für eine Probe mit 15 nm Th-SiO₂ und einer zusätzlich 40 nm Al_2O_3 -Schicht (*Gruppe 1*) und für eine Probe mit 15 nm Th-SiO₂ ohne Al_2O_3 (*Gruppe 5*) dargestellt. Die FTIR-Spektren in Abbildung 4.3 a) und b) wurden nach Tempern aufgenommen. Die dünnen (schwarzen) Linien in Abbildung 4.3 sind einzelne Fit-Komponenten. Dabei wurde der Fit durchgeführt wie in Abschnitt 3.2 beschrieben. Auf der Grundlage dieser Fits wurden alle untersuchten Probenstrukturen (siehe Abbildung 4.1) untersucht und verglichen. Die jeweilige FTIR-Peakposition korreliert mit den jeweiligen Molekül-Vibrationsmoden und die relative Höhe der Peaks kann Aufschluss über die relativen Anteile der Moleküle in einer Schicht geben.

Der Vergleich zwischen Spektren, welche vor und nach dem Temper-Schritt aufgenommen wurden, zeigte keinerlei Temperatur-induzierte Veränderungen auf (Spektren vor einem Temper-Schritt sind nicht gezeigt).

Das FTIR-Spektrum der Probe mit 40 nm Al_2O_3 in Abbildung 4.3 a) weist die bereits bekannten Molekül-Vibrationsmoden für Al_2O_3 auf [41, 76] (vergleiche auch Unterabschnitt 2.6.3).

Um eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gefitteten Kurven und den experimentellen Ergebnissen zu erzielen, wurden für die Vibrationsmoden der

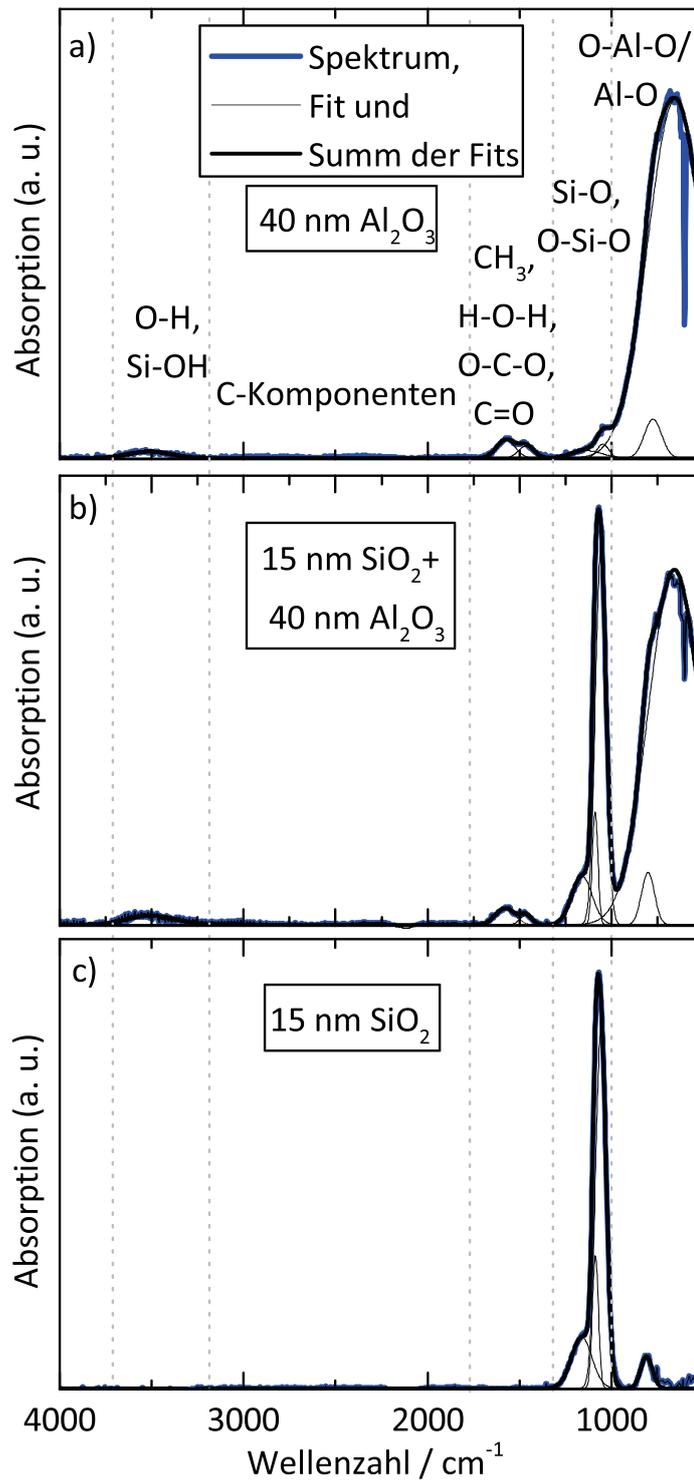


Abbildung 4.3: FTIR-Spektren nach einem Temper-Schritt einer Probe mit 40 nm Al₂O₃ auf Si in a) (*Gruppe 1*), einer Probe mit 15 nm Th-SiO₂ und 40 nm Al₂O₃ auf Si in b) (*Gruppe 1*) und einer Probe mit 15 nm Th-SiO₂ auf Si (*Gruppe 5*) in c). Die Graphik ist aus Kühnhold-Pospischil *et al.* [85].

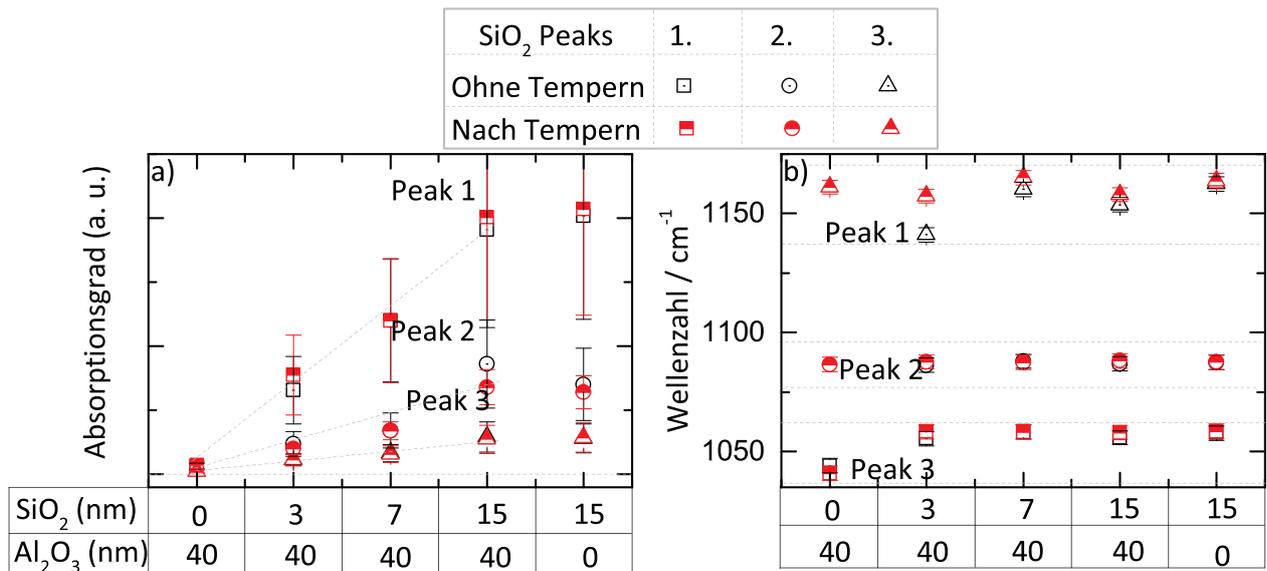


Abbildung 4.4: FTIR-Amplituden in a) und Peak-Positionen in b) der drei SiO₂-Peaks vor und nach einem Temper-Schritt.

Th-SiO₂-Schicht drei Gauß-Peaks verwendet (siehe Abbildung 4.3 c)). Da es in dem Wellenzahlenbereich zwischen 1050 cm⁻¹ und 1150 cm⁻¹ eine Vielzahl an sich überlagernden Sauerstoff-Vibrationsmoden und, damit verbunden, auch eine Vielzahl an Sauerstoff-Phononen-Peaks gibt [111], kann diese theoretische Beschreibung so gewählt werden. Um die FTIR-Spektren aller hier untersuchten Proben in dem Wellenzahlenbereich der SiO₂-Vibrations- und SiO₂-Phononen-Moden vergleichen zu können, wurden die eben genannten drei SiO₂-Peaks für alle Proben angefitet. Entsprechend wurde auch die Probe mit einer Al₂O₃-Schicht auf Si ohne eine Th-SiO₂-Zwischenschicht behandelt. Das bedeutet, dass die drei SiO₂-Peaks auf das intrinsisch gewachsene SiO_x zwischen Si und Al₂O₃ angewendet wurde. In Abbildung 4.4 a) sind die entsprechenden drei Peak-Amplituden sowie in Abbildung 4.4 b) die zugehörigen Peak-Positionen der drei SiO₂-Peaks (beschriftet mit *Peak 1*, *Peak 2* und *Peak 3*) dargestellt. Gezeigt sind diese Werte für 40 nm Al₂O₃ auf Si (ohne Th-SiO₂), mit einer 3 nm, 7 nm oder 15 nm dicken Th-SiO₂ zwischen Si und Al₂O₃, sowie einer Probe mit 15 nm Th-SiO₂ (ohne Al₂O₃). Jeder Datenpunkt repräsentiert den Mittelwert aus zwei Messungen.

Für Al₂O₃-Proben ohne thermisch abgeschiedene SiO₂-Zwischenschicht konnten die Peaks *Peak 1* und *Peak 2* erst nach einem Temper-Schritt beobachtet werden. Die Peak-Position *Peak 3* der Al₂O₃-Probe ohne eine zusätzliche Th-SiO₂-Schicht ist im Verhältnis zu den Peak-Positionen der Proben mit ei-

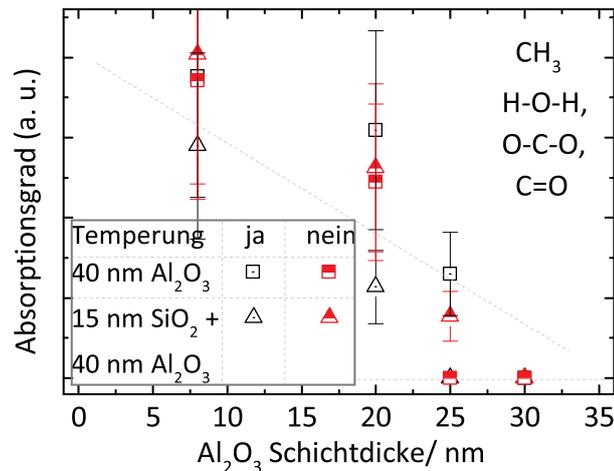


Abbildung 4.5: Amplituden der Vibrationsmoden von CH₃, CO₂, H₂O oder CO (1300 cm⁻¹ bis 1700 cm⁻¹) als Funktion der Al₂O₃ Schichtdicke.

ner zusätzlichen Th-SiO₂-Schicht zu deutlich kleinere Wellenzahlen verschoben (unabhängig vom Temper-Schritt). Für Proben mit einer zusätzlichen Th-SiO₂-Schicht steigen die Amplituden der drei Peaks mit zunehmender SiO₂-Schichtdicke an. Mit Ausnahme des *Peak 3* der reinen Al₂O₃-Probe ist zu erkennen, dass die Peak-Positionen aller drei Peaks unabhängig von der SiO₂-Schichtdicke sind. Die soeben beschriebenen Beobachtungen waren des Weiteren identisch für Proben vor und nach einem Temper-Schritt.

Außerdem kann aus Abbildung 4.5 entnommen werden, dass die Amplituden der beiden FTIR-Peaks in dem Wellenzahlenbereich zwischen 1300 cm⁻¹ und 1700 cm⁻¹ linear mit sinkender Al₂O₃-Schichtdicke abnehmen. Diese Beobachtung ist unabhängig vom Probenotyp (gemeint ist z.B. Th-SiO₂ Schichtdicke) und ebenso unabhängig von einem Temper-Schritt. In dem eben genannten Wellenzahlenbereich kommt es zu einer Überlagerung der Vibrationsmoden von einer ganzen Reihe an Molekülen. Es kann sich dabei um CH₃, H₂O, CO₂ oder CO handeln (vergleiche dazu Unterabschnitt 2.6.3). In Abbildung 4.5 ist die lineare Abnahme von einem der beiden soeben beschriebenen Peaks exemplarisch dargestellt.

4.3.4 Ergebnisse: Paramagnetische Defekte

Um ein tieferes Verständnis der Defektstrukturen von Proben mit und ohne einer zusätzlichen Th-SiO₂-Schicht zwischen Si und Al₂O₃ zu bekommen, wurden EPR-Messungen durchgeführt (vergleiche Abschnitt 3.7).

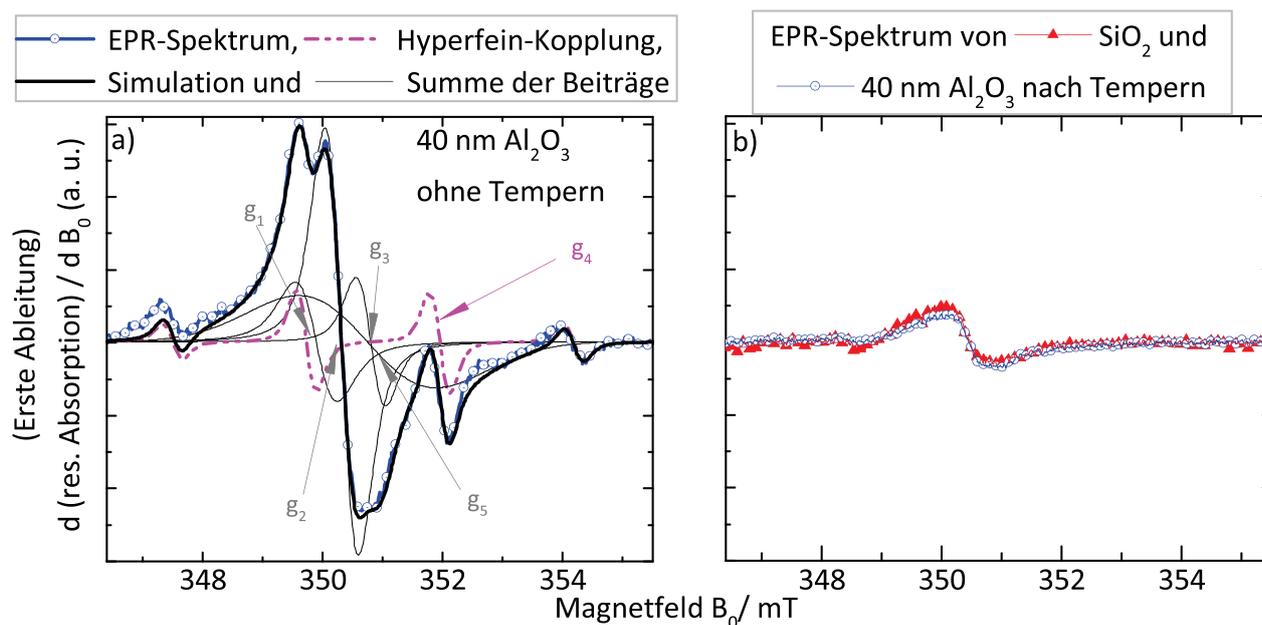


Abbildung 4.6: EPR-Spektrum einer Si Probe mit 40 nm Al_2O_3 ohne Tempern mit der dazugehörigen Simulation a). Fünf g -Werte (angedeutet durch g_1 bis g_5) wurden für die Simulation verwendet. In b) ist das EPR-Spektrum von Si mit einer 15 nm Th- SiO_2 -Schicht und von Si beschichtet mit 40 nm Al_2O_3 nach Tempern gezeigt. Die Graphik ist aus Kühnhold-Pospischil *et al.* übernommen [85].

In Abbildung 4.6 a) ist exemplarisch ein EPR-Spektrum einer Probe mit 40 nm Al_2O_3 ohne einen Temper-Schritt gezeigt. Kombiniert man die für PE-ALD- Al_2O_3 bekannten paramagnetischen Momente, namentlich P_{b0} (gekennzeichnet durch g_1 und g_3) und Si-db (g_2), und fügt man zusätzlich noch eine Hyperfein-Kopplung hinzu (g_4), sowie einen weiteren breiten Peak (g_5), so können alle hier beobachteten EPR-Spektren (*Gruppe 1* bis *Gruppe 4*) simuliert werden (vergleiche dazu Unterabschnitt 3.7.5) und Unterabschnitt 2.6.1). Eine solche Simulation ist exemplarisch in Abbildung 4.6 (schwarze, durchgezogene Linie) zu sehen. Die einzelnen Beiträge der Simulation sind durch dünne (schwarze) Linien gezeigt. Nur die Hyperfein-Kopplung ist durch eine gestrichelte Linie (pink farbend) gezeigt. Nach einem Temper-Schritt von 450°C für 5 min verschwinden alle oben genannten paramagnetischen Momente (siehe Abbildung 4.6 b). Zurück bleibt ein schwaches sehr breites Signal, welches identisch ist zu dem EPR-Signal von Si-Proben ohne jegliche Beschichtung. Aus den Simulationen aller EPR-Spektren konnten fünf g -Werte extrahiert werden.

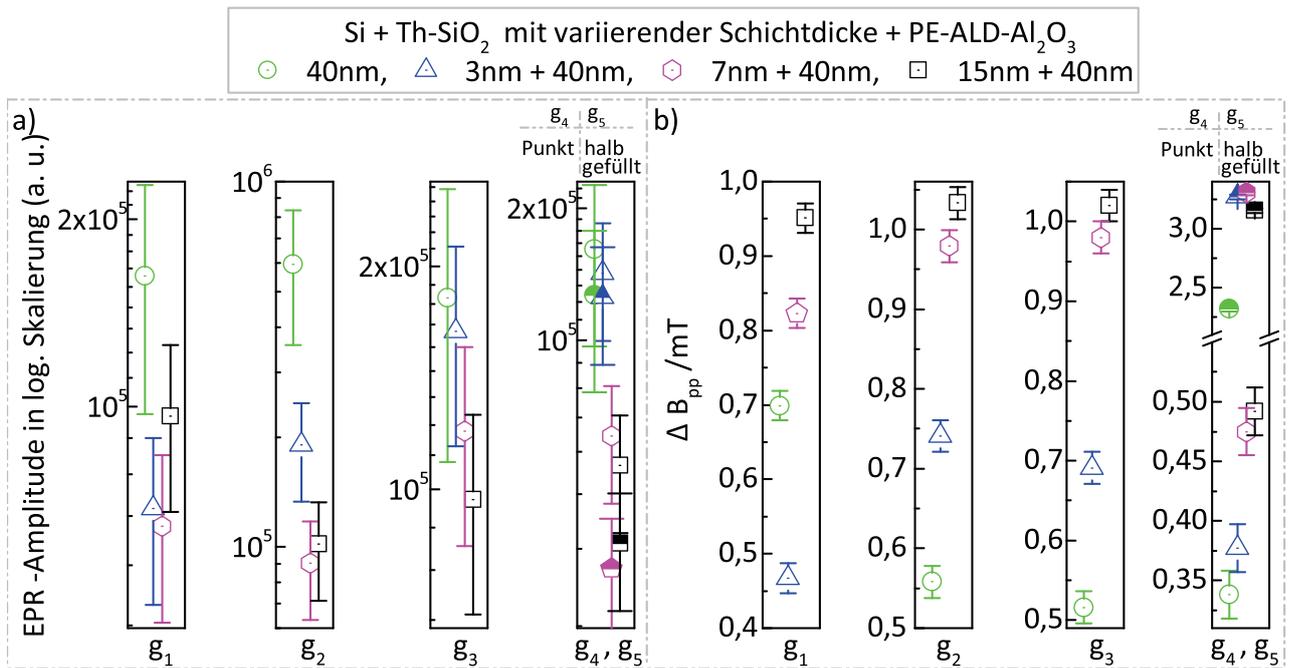


Abbildung 4.7: a) EPR-Amplituden und in b) die zugehörige Linienbreite ΔB_{pp} von g_1 , g_2 , g_3 , g_4 und g_5 für Proben ohne einen Temper-Schritt mit 3 nm bis 15 nm Th-SiO₂ zwischen Si und Al₂O₃, sowie für Al₂O₃-Schichten auf Si ohne eine zusätzliche Th-SiO₂-Zwischenschicht (*Group 1*). Die Graphik ist aus Kühnhold-Pospischil *et al.* übernommen [85].

Diese sind: $g_1 = 2,0081 \pm 0,0002$, $g_2 = 2,0054 \pm 0,0002$, $g_3 = 2,00030 \pm 0,0002$, $g_4 = 2,0026 \pm 0,0002$ und $g_5 = 2,0029 \pm 0,0002$. Die entsprechenden Hyperfein-Kopplungskonstanten lauten $A_1 = 2,23 \pm 0,014 \text{ mT}$, $A_2 = 2,23 \pm 0,011 \text{ mT}$ und $A_3 = 2,23 \pm 0,021 \text{ mT}$.

Amplituden und *Peak to Peak Linienbreiten* (ΔB_{pp}) der g -Werte g_1 , g_2 , g_3 , g_4 und g_5 von Si/Al₂O₃-Proben mit und ohne einer zusätzlichen Th-SiO₂-Schicht mit variierenden Schichtdicken sind in Abbildung 4.7 a) zu sehen (*Group 1*). Ein Vergleich der Amplituden aller fünf g -Werte zwischen Proben mit und ohne einer zusätzlichen 3 nm SiO₂-Schicht zwischen Si und Al₂O₃ zeigt, dass die g_2 -Amplitude um ca. einen Faktor fünf sinkt und damit die Amplitude von g_2 die stärkste Amplituden-Abnahme aufweist. Die Amplituden der g -Werte g_1 , g_4 und g_5 zeigten nur sehr schwache Änderungen mit einer zusätzlichen Th-SiO₂-Schicht von 3 nm und für die Amplitude von g_3 konnte keine signifikante Änderung beobachtet werden. Mit Ausnahme der EPR-Amplituden von g_4 und g_5 konnten nur sehr kleine Änderung der EPR-Amplituden für Proben mit einer SiO₂-Schichtdicken zwischen 3 nm und 15 nm beobachtet werden. Die zu

g_4 und g_5 gehörenden Amplituden hingegen sinken kontinuierlich mit wachsender Th-SiO₂-Schichtdicke. Interessanterweise ist die Abnahme der Amplituden von g_4 und g_5 sehr ähnlich. Ein Vergleich der Linienbreiten ΔB_{pp} von g_1 , g_2 und g_3 von Si/Al₂O₃-Proben ohne einer Th-SiO₂-Zwischenschicht mit solchen mit einer 15 nm dicken SiO₂-Zwischenschicht ergab ungefähr eine Verdopplung von ΔB_{pp} durch die Zwischenschicht (vergleiche Abbildung 4.7 b)). ΔB_{pp} von g_4 und g_5 zeigte eine etwas geringere Änderung.

In Abbildung 4.8 sind die Amplituden der fünf g -Werte (g_1 , g_2 , g_3 , g_4 und g_5) als Funktion der Al₂O₃-Schichtdicke gezeigt (*Gruppe 2* und *Gruppe 3*). Ausgenommen für sehr dünne Al₂O₃-Schichtdicken (3 bis 8 nm), sind die Amplituden der g -Werte g_1 , g_2 und g_3 unabhängig von der Al₂O₃-Schichtdicke (siehe Abbildung 4.8 a), b) und c)). Doch die Amplituden von g_4 und g_5 sinken mit dünner werdender Al₂O₃-Schichtdicke (siehe Abbildung 4.8 d)). Der Verlauf mit dem sich die Amplituden von g_4 und g_5 in Abhängigkeit der Schichtdicken verhalten, ist für g_4 und g_5 identisch. Des Weiteren ist in Abbildung 4.8 die Schichtdicken-Abhängigkeit für Proben gezeigt, bei denen die Al₂O₃-Schichtdicke zum einen durch eine Variation der ALD-Zyklenanzahl (*Gruppe 2*) und zum anderen durch das Schichtrückätzen mit Hilfe von HF erzielt wurde (*Gruppe 3*). Die so erzeugten Schichtdicken (*Gruppe 3* und *Gruppe 3*) zeigten für alle fünf g -Werte identische g -Wert-Amplitudenabhängigkeiten von der Al₂O₃-Schichtdicke (vergleiche Abbildung 4.8).

Tabelle 4.1: Vergleich der EPR Amplituden g_1 , g_2 und g_3 von Si/Al₂O₃ Proben mit 3 nm Al₂O₃, 3 nm Al₂O₃ mit zusätzlicher Sauerstoff-Plasma-Behandlung und 20 nm Al₂O₃. Die Tabelle ist aus Kühnhold-Pospischil *et al.* übernommen [85].

Schicht	Amplitude g_1	Amplitude g_2	Amplitude g_3
3 nm	$(11, 1 \pm 3, 3) \times 10^4$	$(25, 3 \pm 7, 6) \times 10^4$	$(11, 0 \pm 3, 3) \times 10^4$
3 nm + Plasma	$(21, 5 \pm 6, 5) \times 10^4$	$(50, 5 \pm 15, 2) \times 10^4$	$(23, 5 \pm 7, 0) \times 10^4$
20 nm	$(19, 8 \pm 5, 9) \times 10^4$	$(49, 6 \pm 14, 9) \times 10^4$	$(15, 1 \pm 4, 5) \times 10^4$

4.3.5 Ergebnisse: Defekte und Sauerstoff-Plasma

Um ein tieferes Verständnis für den physikalischen Ursprung der paramagnetischen Momente in Si/(SiO₂)/Al₂O₃-Systemen zu bekommen, wurde eine Al₂O₃-Schicht mit 3 nm Schichtdicke einem Sauerstoff-Plasma (äquivalent zu

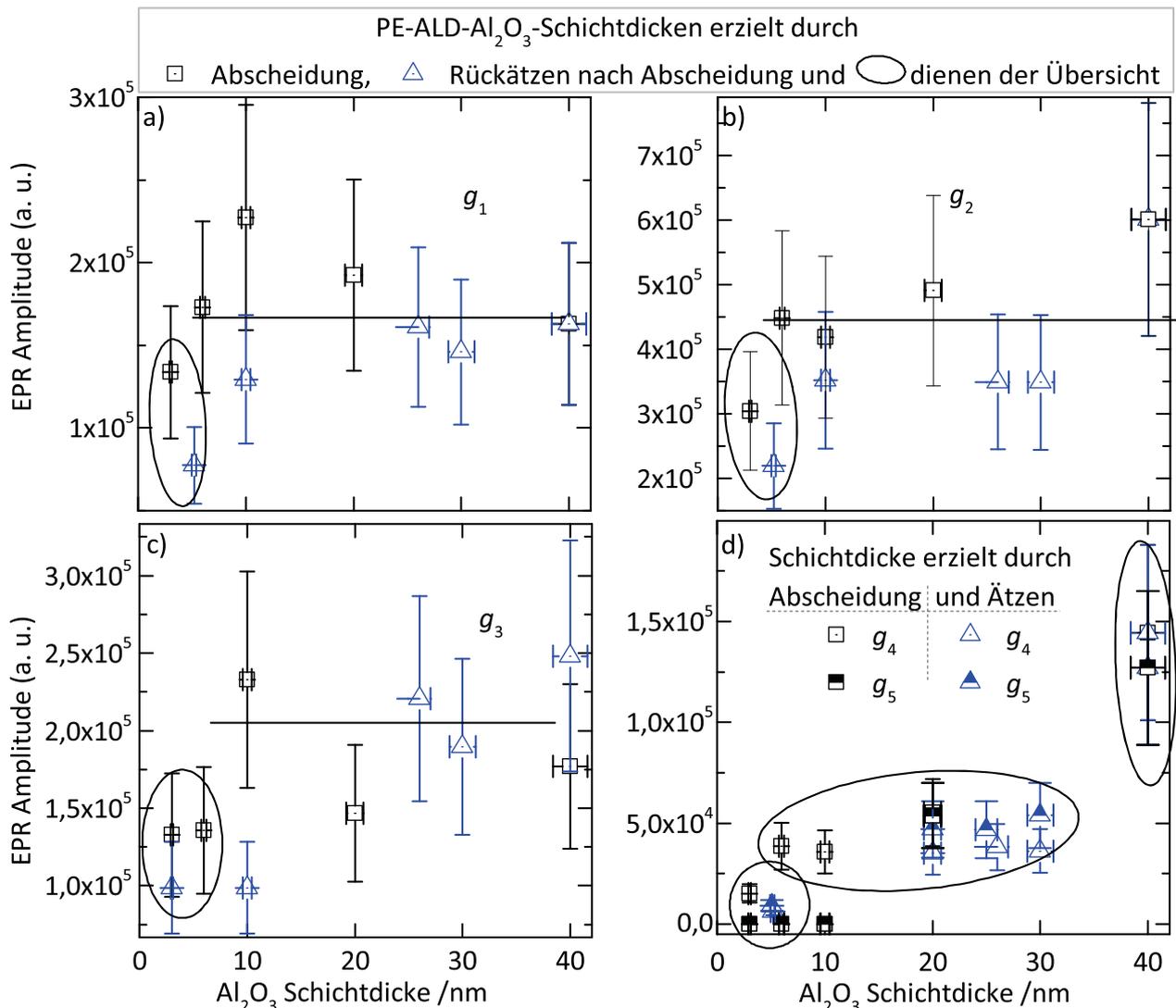


Abbildung 4.8: Amplituden aller fünf g -Werte: g_1 a), g_2 b), g_3 c) und g_4 sowie g_5 d) in Abhängigkeit von der Al₂O₃-Schichtdicke. Die durchgezogenen (schwarzen) Linien dienen lediglich der Übersicht. Die Schichtdickenabhängigkeit der Amplituden ist identisch für Al₂O₃-Schichtdicken, erzeugt durch Variation der ALD-Zyklen-Anzahl (*Gruppe 2*), sowie durch das Rückätzen mit HF (*Gruppe 3*). Die Graphik ist aus Kühnhold-Pospischil *et al.* übernommen [85].

einer Beschichtung einer 40 nm dicken PE-ALD-Al₂O₃-Schicht ohne TMAI) ausgesetzt. Diese Probe wurde dann mit Hilfe der EPR-Methode untersucht. Die g -Werte selber wiesen keinerlei Unterschiede auf (nicht gezeigt). Doch die Amplituden der g -Werte g_1 , g_2 und g_3 waren nach der Sauerstoff-Plasma-Behandlung erhöht. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Als

Vergleich sind zusätzlich die EPR-Amplituden von g_1 , g_2 und g_3 für eine Al_2O_3 -Schicht mit 20 nm und 3 nm Schichtdicke gezeigt.

4.4 Diskussion der Ergebnisse

4.4.1 Zuordnung der EPR-Signale

Ohne einen Temper-Schritt können in $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben mit und ohne einer zusätzlichen Th-SiO_2 -Schicht fünf g -Werte ($g_1 = 2,0081 \pm 0,0002$, $g_2 = 2,0054 \pm 0,0002$, $g_3 = 2,0003 \pm 0,0002$, $g_4 = 2,0026 \pm 0,0002$ und $g_5 = 2,0029 \pm 0,0002$) bestimmt werden. Durch eine Schichtdicken-Variation der Al_2O_3 -Schicht können die Aufenthaltsorte der paramagnetischen Momente bestimmt werden. Außer für sehr dünne Al_2O_3 -Schichten (≤ 8 nm), waren die Amplituden der g -Werte von g_1 , g_2 und g_3 unabhängig von der Al_2O_3 -Schichtdicke. Damit ist es sehr wahrscheinlich, dass sich diese Defekte sehr dicht am $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Interface befinden. Die Amplituden der g -Werte von g_4 und g_5 sinken mit dünner werdender Al_2O_3 -Schichtdicke. Außerdem wurde beobachtet, dass sich die Abhängigkeiten der Amplituden g_4 und g_5 von der Al_2O_3 -Schichtdicke nahezu identisch verhalten. Damit haben g_4 und g_5 vermutlich den gleichen mikroskopischen Ursprung.

Aufgrund der so extrahierten örtlichen Positionen und g -Werten, können die detektierten paramagnetischen Momente gewissen Defekten zugeordnet werden (vergleiche dazu auch Tabelle 2.2). Daraus lässt sich folgern, dass die g -Werte g_1 und g_3 zu P_{b0} -Defekten gehören und g_2 zu Si-dbs. Die Hyperfein-Kopplung welche im Zusammenhang mit g_4 beobachtet wurde, weist eine Kopplung zu drei fast identischen Protonen auf. Die damit verbundenen Hyperfein-Kopplungskonstanten sind $A_1 = 2,23 \pm 0,01$ mT, $A_2 = 2,23 \pm 0,01$ mT und $A_3 = 2,23 \pm 0,02$ mT. Sowohl die Hyperfein-Konstanten als auch der dazugehörige g -Wert stimmen sehr gut mit Literaturwerten von Methyl-Radikalen überein. Beispielsweise weißt amorphes SiO_2 nach einer Behandlung durch γ -Strahlung Methyl-Radikale auf mit einer Hyperfein-Kopplungskonstante von $A = 2,3 \pm 0,05$ mT und einem dazugehörenden g -Wert von $g = 2,0026 \pm 0,0005$ [146–149]. Ebenso wurden Methyl-Radikale mit einem $g = 2,0024 \pm 0,0005$ und $A = 2,3$ mT in festem N_2O beobachtet [150]. In SiO_2 befinden sich die eben genannten Methyl-Radikale in Störstellen, im Folgenden *Voids* genannt.

Der Durchmesser dieser Voids liegt in SiO_2 -Schichten bei ungefähr 57 nm und stellt damit eine riesige Fehlstelle dar [147]. In den hier betrachteten Al_2O_3 -

Schichten muss, allein auf Grund der vorliegenden Al₂O₃-Schichtdicken, auf deutlich kleinere Durchmesser dieser Voids geschlossen werden. Der Ursprung für die Methyl-Radikale in den hier untersuchten Al₂O₃-Schichten kann durch das Precursor-Material TMAI erklärt werden (vergleiche Abschnitt Unterabschnitt 2.2.2).

Die Amplituden der g -Werte, welche CH₃-Radikalen zugeschrieben werden können (g_4 und g_5), sinken nicht linear mit abnehmender Al₂O₃-Schichtdicke. Die kleinsten Amplituden der g -Werte g_4 und g_5 wurden für Al₂O₃-Schichtdicken unterhalb von 8 nm beobachtet. Die Amplituden beider g -Werte sind nahezu Null in diesem Schichtdickenbereich. Im Vergleich dazu, sind die Amplituden von g_4 und g_5 für Al₂O₃-Schichtdicken dicker als 30 nm um etwa fünf Größenordnungen höher. Zwischen 8 nm und 30 nm verändern sich die Amplituden der g -Werte g_4 und g_5 kaum. Die soeben beschriebene Schichtdickenabhängigkeit der Amplituden von g_4 und g_5 war identisch, sowohl für Schichtdicken, welche durch eine Variation der ALD-Zyklusanzahl, als auch solche, die durch einen Ätzprozess entstanden waren. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte sein, dass die Voids, welche die CH₃-Radikale gefangen halten, nicht homogen über die Al₂O₃-Schichtdicke verteilt sind. Die mikroskopische Ursache für eine solche inhomogene Verteilung könnte durch schichtdickenabhängige Verspannungen der Al₂O₃-Schicht erklärt werden. Ein Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Schichtverspannung wurde beispielsweise in Si/SiO₂-Schichten beobachtet [151]. Außerdem wurde auch ein Zusammenhang zwischen Void-Dichte und Schichtverspannung in Kohlenstoffschichten auf Si gezeigt [152].

Eine inhomogene Void-Dichte über die Al₂O₃-Schichtdicke könnte auch einen neuen Erklärungsansatz für das schichtdickenabhängige Phänomenen *Blistering* in Al₂O₃-Schichten geben [31, 32]. *Blistering* bezeichnet Temperaturinduzierte Blasen in Al₂O₃-Schichten. Ebenso wie die Void-Dichte hängt auch die Dichte der Blasen sehr stark von der Al₂O₃-Schichtdicke ab [31, 32]. Ebenso scheint die Blasendichte, in Analogie zu der Void-Dichte, am Si/Al₂O₃-Interface sehr gering zu sein [32]. zumindest konnte bisher keine Korrelation zwischen der Blister-Blasen-Dichte und einer Degradation der Oberflächen-Passivierung beobachtet werden. Möglicherweise hängen die Voids und die Entstehung der Blasen wie folgt zusammen: Durch die Einwirkung von Temperatur effundieren vor allem Wasserstoffverbindungen aus den Al₂O₃-Schichten [22, 33]. Mit steigender Void-Dichte in Al₂O₃ könnte die Wahrscheinlichkeit steigen, dass ausgasenden Verbindungen auf Voids stoßen und dort festgehalten

werden. Mit steigender Temperatur könnte auch der Gasdruck der gefangenen Wasserstoffverbindungen in den Voids ansteigen, bis diese zerstört würden. Damit würden Voids eine Art Nukleationszentrum der Blister-Blasen darstellen.

Interessanterweise wurde ein Zusammenhang zwischen den zwei FTIR-Peaks in dem Wellenzahlenbereich zwischen 1300 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} und CH_3 vermutet [115]. Da aber in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass das FTIR-Signal in diesem Wellenzahlen-Bereich unabhängig von einem Temper-Schritt ist, das EPR-Signal der CH_3 -Radikale jedoch nach einem Temper-Schritt nicht mehr nachgewiesen werden konnte, kann die Verknüpfung zwischen CH_3 -Radikalen und FTIR-Signal mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

4.4.2 Q_{tot} , D_{it} und paramagnetische Momente am Si/ Al_2O_3 -Interface

COCOS-Messungen zeigen, dass PE- Al_2O_3 -Schichten auf Si hohe (negative) $|Q_{\text{tot}}|$ sowie hohe D_{it} direkt nach der Abscheidung (ohne Temper-Schritt) aufweisen. Nach einem Temper-Schritt steigt Q_{tot} leicht, wobei die D_{it} deutlich sinkt. Alle fünf beobachteten g -Faktoren konnten jedoch nach einem Temper-Schritt nicht mehr detektiert werden. Damit kann auf eine Korrelation zwischen den beobachteten Si-db-Defekten, den P_{b0} -Defekten und der D_{it} geschlossen werden. Keine Korrelation besteht jedoch zwischen Q_{tot} , Si-db-Defekten und P_{b0} -Defekten ¹.

Wie in Unterabschnitt 2.5.2 erläutert, ist die mikroskopische Ursache von Q_{tot} bisher nicht geklärt. Eine mögliche mikroskopische Ursache von Q_{tot} könnten geladene Punktdefekte sein [8]. Wie jedoch soeben erläutert, ist Q_{tot} mit keinem der hier beobachteten paramagnetischen Momente direkt verknüpft. Es ist jedoch naheliegend, dass es sich bei negativ geladenen Punktdefekte um Defekte handelt, welche mit mindestens einem Elektron besetzt sind. Defekte, welche mit einem Elektron besetzt sind, müssten jedoch ein paramagnetisches Moment aufweisen. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die entsprechenden Punktdefekte eine negative Korrelationsenergie aufweisen (vergleiche dazu Unterunterabschnitt 2.6.1) [94, 95]. Wie in Unterabschnitt 2.5.2 beschrieben, könnten Sauerstoff-Zwischengitteratome für Q_{tot} verantwortlich sein [8]. Das

¹Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die beobachtete Korrelation zwischen P_{b0} -Defekten und D_{it} konsistent zu Ergebnissen von Si/ SiO_2 -Systemen ist [90]. Ebenso konnten auch positiv geladene fixe Ladungsträger (Q_{tot}) in Si/ SiO_2 -Systemen nicht mit paramagnetischen Momenten in Verbindung gebracht werden [153].

Modell von Fonseca *et al.* zeigt, dass gerade Sauerstoff-Zwischengitteratome am Si/Al₂O₃ Interface eine solche negative Korrelationsenergie aufweisen können [70]. Die Quelle der Elektronen könnte beispielsweise Si sein [74, 93]. Elektronen aus dem Si könnten über Defekte der Interface-SiO_x-Schicht zu den entsprechenden Punktdefekten in Al₂O₃ gelangen [93]. Zumindest ein Teil der hier beobachteten paramagnetischen Si-db und P_{b0} Defekte könnten solche Elektronen-Transport-Defekte darstellen.

Relativ hohe D_{it} -Werte konnten für Th-SiO₂-Schichten mit einer Schichtdicke von 15 nm nach dem Temper-Schritt beobachtet werden. Die gleiche Th-SiO₂-Probe mit einer zusätzlichen Al₂O₃-Schicht wies jedoch im Vergleich zu allen hier untersuchten Proben die niedrigsten D_{it} -Werte nach dem Temper-Schritt auf. Diese Beobachtung kann mit der Diffusion von Wasserstoff aus Al₂O₃ an das Si/Al₂O₃-Interface erklärt werden [8]. D_{it} bzw. P_{b0} -Defekte sind dafür bekannt, dass sie durch Wasserstoff passiviert werden können (siehe dazu auch Unterabschnitt 2.6.1). Auch Si-db können durch einen Temper-Schritt passiviert werden, jedoch sind hier die genauen Mechanismen Diskussionsgegenstand in der Literatur (vergleiche Unterabschnitt 2.6.1).

Auf Basis der vorangegangenen Diskussion kann eine mögliche Modellvorstellung der Vorgänge am Si/Al₂O₃-Interface vor und nach einem Temper-Schritt postuliert werden: Ohne einen Temper-Schritt sind die Interface-Defekte Si-db und P_{b0} mit einzelnen Elektronen besetzt und die damit verbundenen paramagnetischen Momente können detektiert werden. Eventuell können Elektronen über diese Defekte zu Defekten in Al₂O₃ an der Grenzfläche zu Si gelangen, welche sich energetisch weit unterhalb der Si-Bandkante befinden und damit zu der negativen Ladung am Si/Al₂O₃-Interface führen. Diese Modellvorstellung ist in Abbildung 4.9 a) skizziert. Durch einen Temper-Schritt werden P_{b0} -Defekte mit Wasserstoff abgesättigt und auch Si-dbs verschwinden (vergleiche Abbildung 4.9 b)). Unter der Annahme, dass es sich bei Si-dbs und P_{b0} -Defekten um Elektronen-Transport-Defekte handelt, würde die Wasserstoffsättigung der Si-dbs und P_{b0} -Defekte einen weiteren Elektronentransport verhindern.

Das Verschwinden der paramagnetischen Momente der Methyl-Radikale (g_4 und g_5) während eines Temper-Schritts könnte unter Umständen mit der Effusion von CH₃ in Verbindung stehen. Die Effusion von CO-Molekülen bei den hier verwendeten Temper-Temperaturen wurde für PE-ALD Al₂O₃ beispielsweise bereits gezeigt [33]. Eine weitere Erklärung wäre, dass sich die CH₃

Radikale während des Temperns mit benachbarten Atomen, Molekülen oder Wasserstoffatomen zu nicht paramagnetischen Molekülen verbinden.

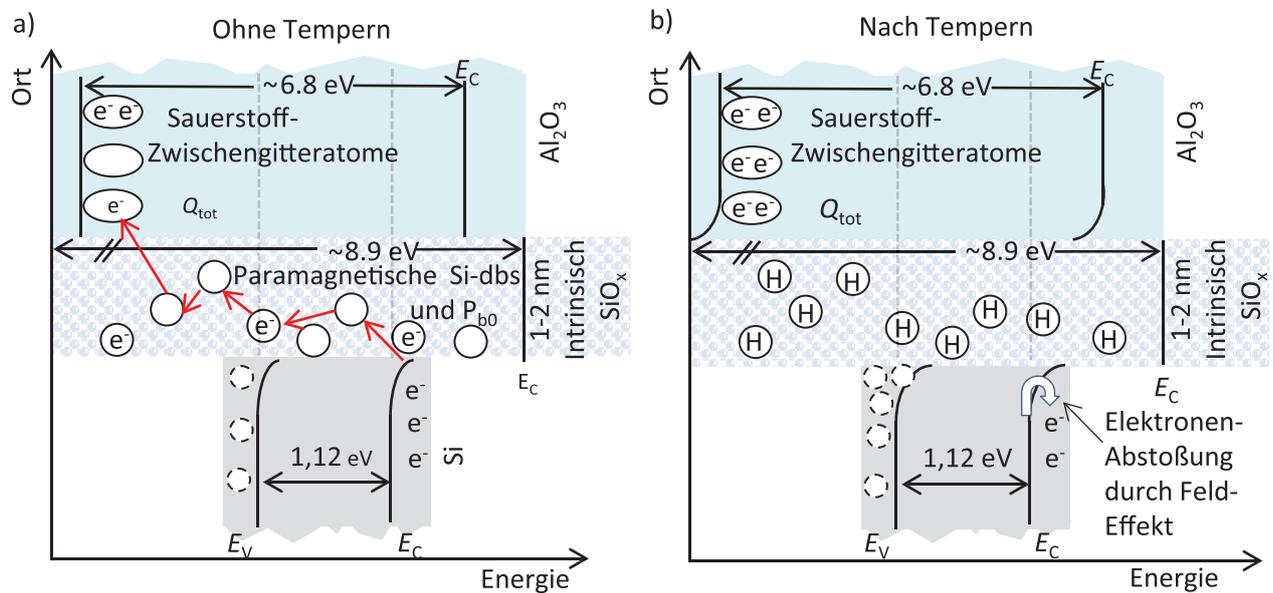


Abbildung 4.9: Modellvorstellung des Si/Al₂O₃-Interfaces vor und nach einem Temper-Schritt. Gestrichelte Kreise stellen Löcher im Si Valenzband dar, Kreise mit durchgezogener Linie repräsentieren Si-db- sowie P_{b0}-Defekte und oval geformte Symbole sollen Sauerstoff-Zwischengitteratome darstellen. a) Ohne einen Temper-Schritt weist PE-ALD-Al₂O₃ eine hohe Dichte an paramagnetischen Si-db- und P_{b0}-Defekten auf. Diese ungesättigten Bindungen stellen eventuell Transport-Defekte für Elektronen dar. Elektronen aus Si könnten so über Si-db-Defekte sowie P_{b0}-Defekte zu den Defekten in Al₂O₃ (z.B. Sauerstoff-Zwischengitteratomen) gelangen. Dieser Elektronen-Defekt-Transport wird durch einen Temper-Schritt beschleunigt, was für die leichte Erhöhung von Q_{tot} nach einem Temper-Schritt verantwortlich ist. b) während des Temperns werden die Si-db- und P_{b0}-Defekte mit Wasserstoff passiviert (angedeutet durch H). Eventuell verhindert dies wiederum einen weiteren Elektronen-Transport. Hinzu kommt, dass der Elektronen-Transport durch die Bandverbiegung, welche durch Q_{tot} entsteht, zusätzlich unterdrückt wird. Da Q_{tot} nicht paramagnetisch ist, könnten die entsprechenden Defekte in Al₂O₃ negative Korrelationsenergie aufweisen (angedeutet durch die Defekt-Besetzung mit zwei Elektronen). Die Graphik ist aus Kühnhold-Pospischil *et al.* übernommen [85].

4.4.3 $Q_{\text{tot}}, D_{\text{it}}$ und paramagnetische Momente in Si/SiO₂/Al₂O₃

Durch den Einfluss einer zusätzlichen Th-SiO₂-Schicht von 3 nm zwischen Si und Al₂O₃ sinken sowohl Q_{tot} als auch D_{it} um ungefähr 90 % ohne einen Temper-Schritt und um ungefähr 70 % nach einem Temper-Schritt. Aus den FTIR-Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Struktur der Al₂O₃-Bindungen durch eine zusätzliche Th-SiO₂-Schicht zwischen Si und Al₂O₃ nicht drastisch beeinflusst wird. Genauso wenig zeigten die mit Wasserstoff oder Kohlenstoff in Verbindung stehenden FTIR-Peaks Veränderungen mit einer zusätzlichen Th-SiO₂-Zwischenschicht auf. Beide Aussagen sind außerdem korrekt für Proben vor und nach einem Temper-Schritt. Die Amplituden der drei beobachteten Th-SiO₂-Peaks stieg jedoch mit wachsender Th-SiO₂ Schichtdicke an, wobei die Linienbreiten und Peakpositionen keine signifikante Änderung aufwies. Erneut konnte diese Beobachtung vor und nach einem Temper-Schritt gemacht werden. Anders für die Probe mit reinem Al₂O₃. Hier waren *Peaks 1* und *Peak 2* der SiO₂-Vibrationsbanden erst nach einem Temper-Schritt zu sehen. Zusätzlich war die Peak-Position des *Peaks 3* bei deutlich kleineren Wellenzahlen im Vergleich zu Proben mit einer zusätzlichen Th-SiO₂-Schicht. Außerdem nahm die Linienbreite des *Peaks 3* um ca. 30 % während des Temperns ab. Aus diesen Beobachtungen ist zu folgern, dass sich das intrinsische SiO_x, im Gegensatz zu dem thermisch gewachsenem Th-SiO₂, während des Temperns verändert. Es ist bekannt, dass das Interface zwischen Si und Al₂O₃ während eines Temper-Prozesses Sauerstoff reicher wird und die intrinsische SiO_x-Schicht anwächst [21, 41, 51]. Dies könnte erklären, weshalb *Peak 1* und *Peak 2* erst nach einem Temper-Prozess zu detektieren sind. Allgemein lässt sich schlussfolgern, dass sich ein dünnes intrinsisch gewachsenes SiO_x am Si/Al₂O₃-Interface im Vergleich zu thermisch aufgewachsenem Th-SiO₂ strukturell unterschiedlich verhält und zwar unabhängig von einem möglichen Temper-Schritt. Doch aus dem soeben beschriebenen unterschiedlichen Verhalten der SiO_x-Schichten eine Korrelation mit den Interface-Größen D_{it} und Q_{tot} herzustellen, ist schwierig.

Vergleicht man jedoch die Amplitude des paramagnetischen Moments von Si-db (g_2) einer Probe mit und ohne einer zusätzlichen Th-SiO₂-Schicht von 3 nm (ohne einen Temper-Schritt), so ist in Analogie zu Q_{tot} und D_{it} eine deutliche Veränderung dieser Amplitude zu erkennen. Die Veränderungen der Amplituden von g_1 und g_3 (P_{b0}) mit einer zusätzlichen SiO₂-Schicht waren kaum zu erkennen. Aufgrund dieser Beobachtungen kann zunächst gefolgert werden,

dass die D_{it} wesentlich von Si-db-Defekten und weniger von P_{b0} -Defekten geprägt ist. Da sich außerdem die Amplituden von Si-db- und P_{b0} -Defekten im Bezug auf die zusätzliche SiO_2 -Schicht unterschiedlich verhalten, kann vermutet werden, dass der mikroskopische Ursprung von Si-db- und P_{b0} -Defekten nicht derselbe ist. Die zweite Aussage wird durch den folgenden Abschnitt bestätigt.

4.4.4 Fernwirkung von Al_2O_3 auf das Si/ SiO_2 -Interface

Si/ SiO_2 -Proben ohne zusätzliches Al_2O_3 wiesen kein EPR-Signal auf. Damit muss geschlossen werden, dass die Konzentration der P_{b0} - und Si-db-Defekten des hier untersuchten Si/ SiO_2 -Interfaces unterhalb der Auflösungsgrenze des verwendeten EPR-Geräts liegen. Jedoch wiesen SiO_2 -Schichten mit einer zusätzlichen Al_2O_3 -Schicht P_{b0} -, Si-db-Interface-Defekte und CH_3 -Radikale auf. Das bedeutet nun, dass die beobachteten P_{b0} - und Si-db-Interface-Defekte mit Al_2O_3 in Verbindung stehen. Für diese Tatsache können zwei unterschiedliche Erklärungsmodelle identifiziert werden, welche im Folgenden als *direkte* und *indirekte* Wechselwirkung zwischen Si und Al_2O_3 bezeichnet werden.

Indirekt Wechselwirkung zwischen Si und Al_2O_3

Als *indirekte* Wechselwirkung ist im Folgenden gemeint, dass nicht die Al_2O_3 -Schicht zu P_{b0} - und Si-db-defekten führt, sondern der Beschichtungsprozess der Al_2O_3 -Schicht. P_{b0} - und Si-db-Defekte könnten zum Beispiel durch hoch-energetische Photonen und Partikel aus dem Sauerstoff-Plasma der Al_2O_3 -Beschichtung entstehen. Wie im Unterabschnitt 2.6.1 beschrieben, können Si-db durch mechanische Schädigungen der Si-Oberfläche entstehen und P_{b0} -Defekte durch Schädigung einer SiO_x -Schicht durch hoch-energetische Photonen [86]. Auch von diesem Aspekt aus gesehen, wäre ein Zusammenhang zwischen P_{b0} -, Si-db-Defekten und dem Sauerstoff-Plasma denkbar. Darüber hinaus wird ein Zusammenhang zwischen P_{b0} -, Si-db-Defekten und dem Sauerstoff-Plasma durch folgende Beobachtung weiter gestützt: Amplituden welche P_{b0} - und Si-db-Defekten zugeordnet werden konnten, sinken mit sinkender Al_2O_3 -Schichtdicke ab einer Al_2O_3 -Schichtdicke von 8 nm. Oberhalb dieser Schichtdicke zeigen die P_{b0} - und Si-db-Defekte jedoch keine Al_2O_3 -Schichtdicken-Abhängigkeit. Durch eine Sauerstoff-Plasma-Behandlung von Al_2O_3 -Schichten mit 3 nm-Schichtdicke konnten jedoch Amplituden der P_{b0} - und Si-db-Defekte erzeugt werden, welche identisch zu Al_2O_3 -Schichten mit Schichtdicken größer

als 8 nm sind. Eine weitere Beobachtung spricht für einen Zusammenhang zwischen P_{b0} -, Si-db-Defekten und dem Sauerstoff-Plasma. Wie gezeigt werden konnte, beeinflusst eine zusätzliche Th-SiO₂-Schicht zwischen Si und Al₂O₃ die Amplituden von g_1 (P_{b0}) und g_3 (P_{b0}) kaum, jedoch wurde eine starke Änderung der Amplitude von g_2 beobachtet (Si-db). Th-SiO₂ ist transparent bis ungefähr 400 nm und weist für noch kleinere Wellenlängen einen sehr kleinen, mit sinkender Wellenlänge langsam ansteigenden Extinktionskoeffizient auf [154]. Dadurch könnte es sein, dass die Si-Oberfläche durch das Th-SiO₂ zwar vor Schädigungen durch hochenergetische Partikel aus dem Plasma geschützt wird, nicht aber vor hochenergetischen Photonen. Das soeben beschriebene Modell ist in Abbildung 4.10 a) und b) skizziert.

Gegen einen Zusammenhang zwischen P_{b0} -, Si-db-Defekten und Sauerstoff-Plasma spricht, dass die EPR-Amplituden sowohl für dünne Al₂O₃-Schichten, erzeugt durch Unterschiede der Zyklen-Anzahl, als auch durch das Rückätzen von dicken Al₂O₃-Schichten identische Schichtdickenabhängigkeiten aufweisen. Dünne Al₂O₃-Schichten, welche durch Rückätzen erzeugt wurden, müssten identische Plasma-Schädigungen aufweisen, wie Schichten ohne einen Rückätzprozess.

Direkte Wechselwirkung zwischen Si und Al₂O₃

Ein *direkter* Einfluss von Al₂O₃-Schichten auf die Defektstruktur an der Si/SiO₂-Grenzfläche könnte wie folgt aussehen: Partikel aus Al₂O₃ könnten zum Interface diffundieren und dort zu Defekten führen. Interessanterweise wurden solche Beobachtungen an Si/SiO₂-Proben gemacht, auf welche zusätzlich SiN_x-Schichten abgeschieden wurden [155]. Jin *et al.* beschichteten Si-Wafer zunächst mit 50 nm Th-SiO₂ und führten dann eine CVD-SiN_x Beschichtung durch [155]. Ein Vergleich der beobachteten P_b -Signale zeigte, dass die zusätzliche SiN_x-Schicht zu einem deutlichen Anstieg der P_b -Amplitude und zu einer Verbreiterung der ΔB_{pp} von P_b führte [155]. Im nächsten Schritt entfernten Jin *et al.* die SiN_x-Schicht und die erhöhte Amplitude und die Verbreiterung von ΔB_{pp} blieben identisch [155]. In diesem Fall bestand damit eine direkte Wechselwirkung zwischen dem Si/SiO₂-Interface und der SiN_x-Schicht. Als Erklärung für diese Beobachtung schlugen Jin *et al.* vor, dass N während der Abscheidung an das Si/SiO₂-Interface diffundiert und dort zu Defekten führen könnte [155]. Diese Vermutung passt zu den Untersuchungen von Stesmans und Van Gorp [156]. Stesmans und Van Gorp konnten am Interface zwischen Si und SiN_x einen mit Stickstoff in Verbindung stehenden P_b Defekt identifizieren, wel-

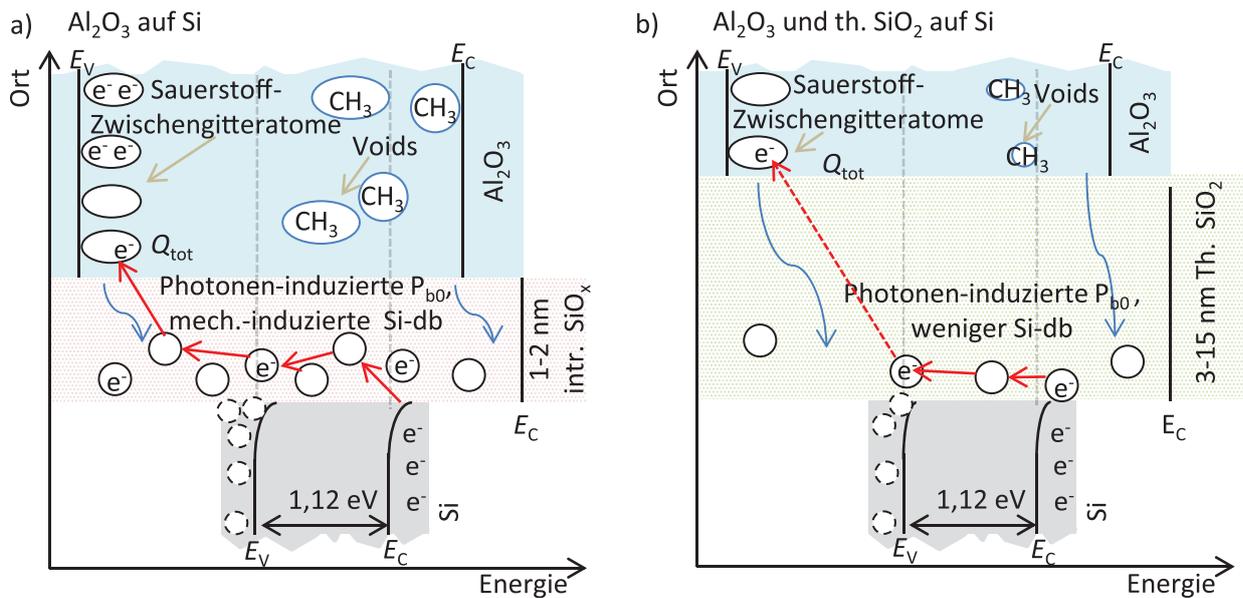


Abbildung 4.10: Banddiagramm des Si/Al₂O₃-Interfaces. In a) ohne und in b) mit einem zusätzlichen Th-SiO₂ zwischen Si und Al₂O₃. Gestrichelte Kreise stellen Löcher im Si-Valenzband dar, Kreise mit durchgezogener Linie repräsentieren Si-dbs sowie P_{b0}, oval geformte (schwarze) Symbole stellen Sauerstoff-Zwischengitteratome dar und oval/rund geformte (schwarze) Symbole Voids. Die blauen Pfeile symbolisieren hochenergetische Photonen aus dem Sauerstoff-Plasma. P_{b0}-Defekte werden eventuell durch hochenergetische Photonen und Si-db durch Ionen-Beschuss während der Al₂O₃-Beschichtung induziert. Die zusätzliche SiO₂-Schicht ist transparent für hochenergetische Photonen. Jedoch könnte SiO₂ die Si-Oberfläche vor Ionen schützen. Somit könnte durch eine zusätzliche SiO₂-Schicht vor allem eine Reduktion in Si-db beobachtet werden. Die Sauerstoff-Zwischengitteratome könnten doppelt geladen sein und würden somit kein paramagnetisches Moment aufweisen. Mit ansteigender Th-SiO₂-Schichtdicke ist die Wahrscheinlichkeit für einen Defekt-basierten Elektronentransport zwischen Si und Al₂O₃ reduziert. Die Graphik ist aus Kühnhold-Pospischil *et al.* übernommen [85].

cher mit P_{bN} bezeichnet wird [156]. P_{bN} verhält sich bei hohen Temperaturen identisch zu P_{b0} [156]. Ebenso diffundiert N bereits bei einer Temperatur von 450°C durch SiO₂ und besitzt daher einen sehr hohen Diffusionsgrad in SiO₂-Schichten [157].

Ob jedoch das eben beschriebene Modell auf die hier vorgestellten Ergebnisse übertragen werden kann, ist fraglich. Beispielsweise ist die Aktivierungsenergie

der Diffusion von Al in Th-SiO₂ mit $E_A = 5 \cdot 10^{10}$ eV deutlich größer verglichen mit der Aktivierungsenergie von N in Th-SiO₂ [158, 159]. Dazu kommt, dass Al nicht dafür bekannt ist einen P_b ähnlichen Defekt am Si/Al₂O₃-Interface zu verursachen. Eben so wenig wäre zum Beispiel Kohlenstoff dafür bekannt einen P_b ähnlichen Defekt am Si/Al₂O₃ Interface zu verursachen. Damit scheint dieses Modell wenig wahrscheinlich.

Eine weitere Möglichkeit eines direkten Einflusses von Al₂O₃-Schichten auf die Si/SiO₂-Grenzfläche ist, dass P_{b0} - und Si-db-Defekte durch Al₂O₃-induzierte Verspannungen verursacht werden, selbst wenn die Al₂O₃-Schichten durch eine Th-SiO₂-Schicht mit einer maximalen Schichtdicke von 15 nm von der Si-Oberfläche entfernt sind. In diesem Zusammenhang ist das beobachtete Verhalten der Amplitude von g_4 interessant. Die Amplitude von g_4 (CH₃) wird kleiner mit wachsender Th-SiO₂-Schichtdicke und die dazugehörige Linienbreite ΔB_{pp} wird breiter. Wie bereits erwähnt, befinden sich die CH₃-Radikale vermutlich in Voids und zwar innerhalb der Al₂O₃-Schicht. Die Abnahme der Amplitude von g_4 bedeutet nun, dass einerseits die Dichte an CH₃-Radikalen abnimmt und damit vermutlich auch die Dichte an Voids. Die Verbreiterung des Signals spricht dafür, dass die Symmetrie der CH₃-Radikale beeinflusst wird. Dies könnte beispielsweise durch die Wechselwirkung mit der Umgebung erklärt werden und damit eventuell durch eine Verkleinerung der Voids. Das könnte wiederum auf eine Abnahme der Al₂O₃-Verspannung mit wachsender SiO₂-Schichtdicke zwischen Si und Al₂O₃ hinweisen: Ein Zusammenhang zwischen Schichtverspannungen und Void-Dichte wurde beispielsweise von Puchert *et al.* beschrieben [152]. Ebenso konnte auch ein Zusammenhang zwischen P_b -Defekten und SiO₂-Schichtverspannungen in Si/SiO₂-Systeme beobachtet werden [160].

Weitere Untersuchungen sind jedoch nötig um die soeben genannten Erklärungsmodelle zur Beschreibung des Einflusses von Al₂O₃-Schichten auf das Si/SiO₂-Interface zu verifizieren bzw. zu widerlegen.

Ein möglicher Zusammenhang zwischen kleiner werdenden Q_{tot} Werten und steigender SiO₂-Schichtdicke könnte nun sein, dass mit steigender SiO₂-Schichtdicke der Defekt basierte Elektronentransport unwahrscheinlicher wird. Dies ist in Abbildung 4.10 skizziert.

4.5 Kapitel Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Si/(SiO₂)/Al₂O₃-Proben untersucht. Zur Charakterisierung wurden Ellipsometrie-, FTIR-, COCOS-, QSSPC- und EPR-Messungen durchgeführt.

Ohne einen Temper-Schritt konnten mit Hilfe von EPR-Messungen in Si/Al₂O₃-Proben (mit und ohne einer zusätzlichen Th-SiO₂-Zwischenschicht) fünf unterschiedliche g -Werte detektiert werden: $g_1 = 2,0081 \pm 0,0002$, $g_2 = 2,0054 \pm 0,0002$, $g_3 = 2,00030 \pm 0,0002$, $g_4 = 2,0026 \pm 0,0002$ und $g_5 = 2,0029 \pm 0,0002$. Durch eine Schichtdicken-Variation der Al₂O₃-Schicht konnte gezeigt werden, dass g_1 , g_2 , und g_3 dem Si/Al₂O₃-Interface zugeschrieben werden können und g_4 sowie g_5 dem Al₂O₃-Bulk. Außerdem wurde beobachtet, dass die Amplituden-Veränderungen von g_4 und g_5 in Abhängigkeit der Schichtdicken des Al₂O₃- sowie des Th-SiO₂ jeweils identisch sind. Damit kann geschlussfolgert werden, dass g_4 und g_5 den selben Ursprung besitzen.

Durch die Lokalisierung der Defekte innerhalb der Si/(SiO₂)/Al₂O₃-Strukturen und durch einen Vergleich der beobachteten g -Werte mit Literaturwerten können g_1 und g_3 P_{b0} -Defekten, g_2 Si-db und g_4 sowie g_5 Methyl-Radikalen zugeordnet werden. Alle soeben genannten paramagnetischen Momente verschwanden nach einem Temper-Schritt bei 450°C für 5 min. Das Verschwinden der P_{b0} -Defekte kann durch Wasserstoffpassivierung erklärt werden, das Verschwinden der Methylradikale durch beispielsweise Effusion und das der Si-db durch beispielsweise Schichtrelaxation.

Da sowohl P_{b0} - als auch Si-db-Defekte nach einem Temper-Schritt nicht mehr detektierbar sind und außerdem die D_{it} drastisch reduziert wird, kann ein Zusammenhang zwischen P_{b0} -, Si-db-Defekten und der D_{it} hergestellt werden.

Mit einem zusätzlichen Th-SiO₂ zwischen Si und Al₂O₃ reduziert sich sowohl die D_{it} als auch die Amplitude der Si-db-Defekte um ca. 90 %. Die Amplituden der P_{b0} -Defekte und CH₃-Radikale wiesen deutlich geringere Veränderungen auf. Auf Grund dieser Beobachtung kann geschlussfolgert werden, dass die D_{it} am Si/Al₂O₃-Interface wesentlich durch Si-db-Defekte geprägt ist. Ebenso kann geschlussfolgert werden, dass P_{b0} - und Si-db-Defekte nicht den selben mikroskopische Ursprung besitzen.

Da Th-SiO₂-Schichten auf Si ohne eine Al₂O₃-Schicht keine paramagnetischen Momente aufweist, mit einer Al₂O₃-Schicht jedoch schon, müssen die Defekte am Si/SiO₂-Interface mit Al₂O₃ verknüpft sein. Da gezeigt werden konnte, dass das Plasma während der Al₂O₃-Beschichtung sowohl mit der Entstehung der

P_{b0} - als auch der Si-db-Defekte in Verbindung steht, ist ein mögliches Modell für diese Beobachtung das Folgende: P_{b0} -Defekte entstehen durch hochenergetische Photonen und Si-db durch hochenergetische Ionen aus dem Plasma. Eine zusätzliche Th-SiO₂-Schicht schützt die Si-Oberfläche vor hochenergetischen Ionen, nicht aber vor den Photonen. Dieses Modell würde erklären, weshalb die Amplitude der Si-db-Defekte durch ein zusätzliches Th-SiO₂ deutlich stärker abnimmt, als die der P_{b0} -Defekte.

5

Aktivierungsenergie von Q_{tot} und D_{it} in Th-ALD- Al_2O_3

5.1 Kapitel-Einleitung

Wie bereits in Unterabschnitt 2.5.4 beschrieben, weisen Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten auf Si ohne einen Temper-Schritt eine geringe Konzentration von D_{it} ($D_{\text{it}} \approx 1 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) und ebenso eine geringe Dichte an Q_{tot} ($Q_{\text{tot}} \approx -2 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) auf [8]. Durch einen entsprechenden Temper-Schritt kann Q_{tot} jedoch auf einen Wert von ungefähr $Q_{\text{tot}} \approx -2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ erhöht werden [8]. Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten sind daher besonders gut geeignet, um die Aktivierungsenergie von Q_{tot} am Si/ Al_2O_3 -Interface zu bestimmen.

Daher werden in diesem Kapitel Temperatur-induzierte Veränderungen von Q_{tot} und D_{it} in Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten auf Si untersucht. Durch die theoretische Beschreibung der gemessenen Temperatur-induzierten Veränderungen von Q_{tot} und D_{it} in Abhängigkeit der Temper-Dauer und -Temperatur, werden die Aktivierungsenergien von Q_{tot} und D_{it} bestimmt. Q_{tot} und D_{it} wurden mithilfe von COCOS-Messungen ermittelt [37, 129, 161]. Um ein tiefgründigeres Verständnis der Temperatur-induzierten Vorgänge auf mikroskopischer Ebene zu bekommen, wurden als Basismaterialien n -Typ und p -Typ Si-Wafer verwendet und die jeweiligen Temperatur-induzierten Veränderungen wurden verglichen. Um Temperatur-induzierte chemische Veränderungen zu beobachten, wurden FTIR-Messungen durchgeführt.

Die Inhalte des folgenden Kapitels stimmen im Wesentlichen mit den von Kühnhold-Pospischil *et al.* publizierten Inhalten überein [93].

5.2 Experimentelle Durchführung

p -Typ und n -Typ, Float Zone (FZ) Si-Wafer mit einer Basisdotierung von $1\ \Omega\text{cm}$ wurden mit einer 110°C heißen und 70%iger HNO_3 Lösung gereinigt, gefolgt von einem 1%igem HF-Dips. Danach wurden die Wafer einseitig mit 20 nm Th-ALD- Al_2O_3 beschichtet. Die Abscheidung wurde in einer kommerziell erhältlichen ALD-Anlage namens OPAL von *Oxford Instruments* durchgeführt (siehe dazu Abschnitt 2.2). Nach der Abscheidung wurden die Wafer in $1\ \text{cm}^2$ Stücke zerteilt. Um einen systematischen Einfluss durch die Beschichtung selber auszuschließen, wurden die Probenstücke für weitere Untersuchungen zufällig ausgewählt. Alle Waferstücke wurden auf einer Hotplate in Laborluft bei 220°C , 350°C , 420°C , 470°C oder 500°C getempert. Die Temper-Dauern wurden zwischen drei Sekunden und 38 Stunden variiert. Nach dem Tempern wurden Q_{tot} und D_{it} bestimmt. Jeder Q_{tot} - und D_{it} -Datenpunkt repräsentiert den Mittelwert von drei bis neun Messungen. Die größte Fehlerquelle bezüglich der Zeitachse entsteht durch das Auflegen von Waferstücken auf die Hotplate und das darauffolgende wieder herunternehmen. Dieser Fehler wurde als drei Sekunden geschätzt und wird im Folgenden als x -Fehler angenommen. Als y -Fehler wurde die Standardabweichung berechnet. Für Q_{tot} Messungen ergab dieser Fehler maximal 15% und wurde für alle Q_{tot} -Datenpunkte angenommen. Lediglich für Q_{tot} -Werte, welche nach einer Temper-Dauer von nur drei Sekunden ermittelten wurden, wurde ein Fehler von 25% angenommen. Dieser ist damit begründet, dass die Waferstücke eine gewisse Zeit brauchen um im thermischen Gleichgewicht mit der Hotplate zu sein. Die detektierte Unsicherheit in Q_{tot} kann durch mikroskopische Inhomogenitäten von Q_{tot} an der Th-ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ -Grenzfläche erklärt werden [162]. Auch für die D_{it} -Datenpunkte wurde eine Standardabweichung berechnet. Die maximale Abweichung betrug 51% und wurde auch hier für alle Datenpunkte angewendet. Zur Überprüfung von Temperatur-induzierten strukturellen Veränderungen der Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten, wurden FTIR- und EPR-Messungen für Proben vor und nach einem Temper-Schritt bei 500°C für 20 min durchgeführt. Um außerdem den Einfluss der Atmosphäre während eines Temper-Schritts zu isolieren, wurden einige Proben zum Vergleich bei 500°C für 20 min in einem Rohofen unter Stickstoffatmosphäre getempert. Q_{tot} und D_{it} wurden anschließend jeweils bestimmt.

5.3 Experimentelle Ergebnisse

5.3.1 Ergebnisse: Q_{tot} und D_{it}

In Abbildung 5.1 a) ist Q_{tot} für n -Typ und p -Typ basierte Si/Al₂O₃-Proben als Funktion der Temper-Dauer für fünf verschiedene Temper-Temperaturen (220°C, 350°C, 420°C, 470°C oder 500°C) gezeigt. Der Betrag von Q_{tot} steigt mit steigender Temper-Dauer an und erreicht ein Maximum $Q_{\text{tot,max}}$ für Temper-Temperaturen $\geq 420^\circ\text{C}$. Je höher die Temper-Temperatur ist, desto schneller wird der maximale Wert $Q_{\text{tot,max}}$ erreicht. Es ist außerdem zu erkennen, dass p -Typ und n -Typ Si basierte Al₂O₃-Proben identische Verläufe aufweisen. Mit Ausnahme der durchgezogenen Linie, welche die Datenpunkte der 220°C Kurve beschreibt, repräsentieren alle durchgezogenen Linien in Abbildung 5.1 a) und b) gefittete Kurven. Für den Fit wurden lediglich Datenpunkte von p -Typ Si basierten Proben herangezogen. Die Datenpunkte welche durch eine Temper-Temperatur von 220°C entstanden sind, können aufgrund von hoher Fit-Unsicherheiten nicht gefittet werden. Die entsprechende durchgezogene Linie soll einen möglichen Verlauf andeuten. Für den Fit der Kurvenverläufe von Q_{tot} und D_{it} wurden einfache Exponential-Funktionen sowie die *Fehlerfunktion* getestet. Jedoch konnte ausschließlich eine gute Übereinstimmung zwischen ermittelten Datenpunkten und Fit-Funktionen mithilfe von *gestreckten* Exponential-Funktionen erzielt werden:

$$Q_{\text{tot}}(t) = Q_{\text{tot,max}} \times (1 - \exp(-(c(T) \times t)^{\beta(T)})), \quad (5.1)$$

wobei T die Temper-Temperatur darstellt, $Q_{\text{tot,max}}$ die Amplitude und $\beta(T)$ sowie $c(T)$ dimensionslose Parameter. $Q_{\text{tot,max}}$, $\beta(T)$ und $c(T)$ wurden als unabhängige Fit-Parameter verwendet. $Q_{\text{tot,max}}$ ergab $(-5, 25 \pm 0, 09) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und der Parameter β wies einen linearen Anstieg mit der Temperatur auf: $\beta(350^\circ\text{C}) = 0, 28 \pm 0, 02$ und $\beta(500^\circ\text{C}) = 0, 60 \pm 0, 06$. Unter der Annahme, dass die Aktivierung von Q_{tot} ein Arrhenius-Verhalten aufweist, kann folgender Zusammenhang angenommen werden: $c(T) = A \times \exp(\frac{E_A}{k_B \times T})$. Hier bezeichnet E_A die Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante und A eine Amplitude. Mithilfe dieses Zusammenhangs kann eine Aktivierungsenergie von Q_{tot} zu $E_A = (2, 2 \pm 0, 2) \text{ eV}$ bestimmt werden.

Die Temperatur induzierten Veränderungen von D_{it} als Funktion der Temper-Dauer für p -Typ und n -Typ Proben ist in Abbildung 5.1 b) gezeigt. Auch hier weisen Q_{tot} und D_{it} -Werte auf p -Typ und n -Typ Si basierenden Al₂O₃-Proben identische Verläufe auf. Ein starker Anstieg der D_{it} für eine Temper-

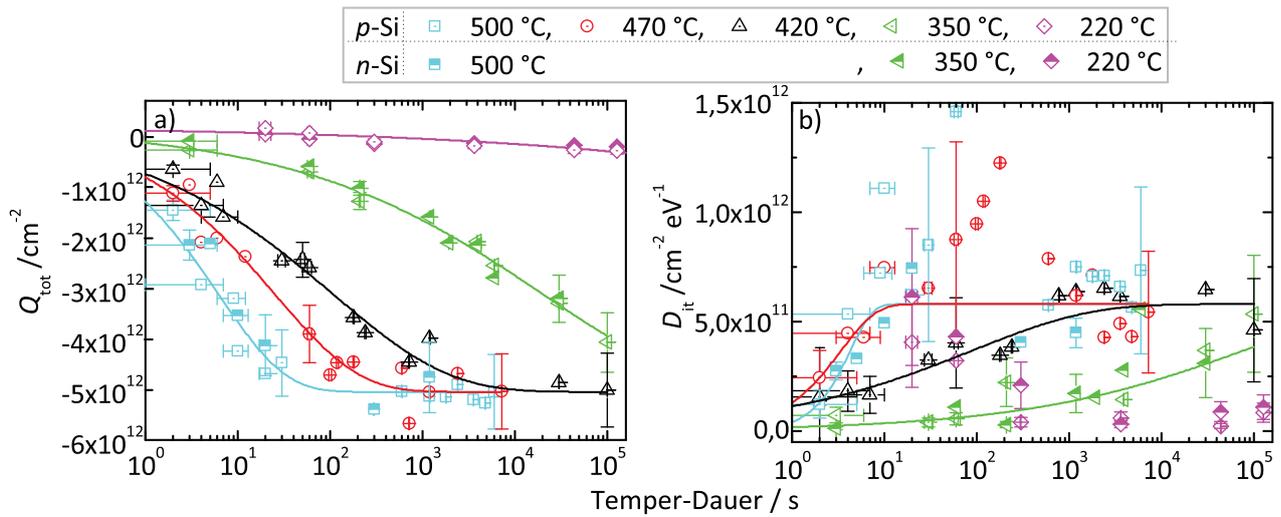


Abbildung 5.1: a) Q_{tot} und b) D_{it} von Th-ALD- Al_2O_3 auf p -Typ und n -Typ (100) Si als Funktion der Temper-Dauer und -Temperaturen: 220°C, 350°C, 420°C, 470°C oder 500°C für 3 s bis 38 h. Gestreckte Exponentialfunktionen wurden zum Fit der p -Typ Datenpunkte verwendet. Als x -Fehler wurden drei Sekunden angenommen. Als y -Fehler wurden maximale Standardabweichungen von 15% für Q_{tot} und 51% für D_{it} ermittelt. Der Übersichtlichkeit halber sind nur einige Standardfehler exemplarisch gezeigt. Die Graphik ist aus Kühnhold-Pospischil *et al.* übernommen [93].

Temperatur bei 470°C und 500°C zwischen drei und 200 s wurde beobachtet. Dieser Anstieg endet in einem Maximum von ungefähr $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. Jedoch sinkt die D_{it} nach diesem Anstieg wieder und nimmt einen Wert von ungefähr $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ an. Dieser Wert wiederum war für alle Temper-Temperaturen in der gleichen Größenordnung. Ausgenommen des eben beschriebenen Peaks der D_{it} , können auch hier gestreckte Exponential-Funktionen (Eq. 5.1) den Temperatur-induzierten Verlauf der D_{it} beschreiben. Die gefitteten Funktionen sind in Abbildung 5.1 b) als durchgezogene Linien zu sehen. Aufgrund des Peaks der D_{it} -Datenpunkte, welche durch eine Temper-Temperatur von 470°C und 500°C entstanden sind, war ein Fit dieser Datenpunkte nur möglich, wenn die Amplitude $D_{\text{it,max}}$ (Benennung in Analogie zu $Q_{\text{tot,max}}$) konstant gehalten wurde. Diese Amplitude $D_{\text{it,max}}$ wiederum wurde von den Fit-Funktionen für die Datenpunktverläufe der Temper-Temperaturen 350°C und 420°C bestimmt. Der mikroskopische Ursprung für den Peak der D_{it} ist unklar und muss daher noch weiter untersucht werden. Eine mögliche Erklärung für den Peak wäre, dass nicht nur eine Reaktion für Temperaturen \geq

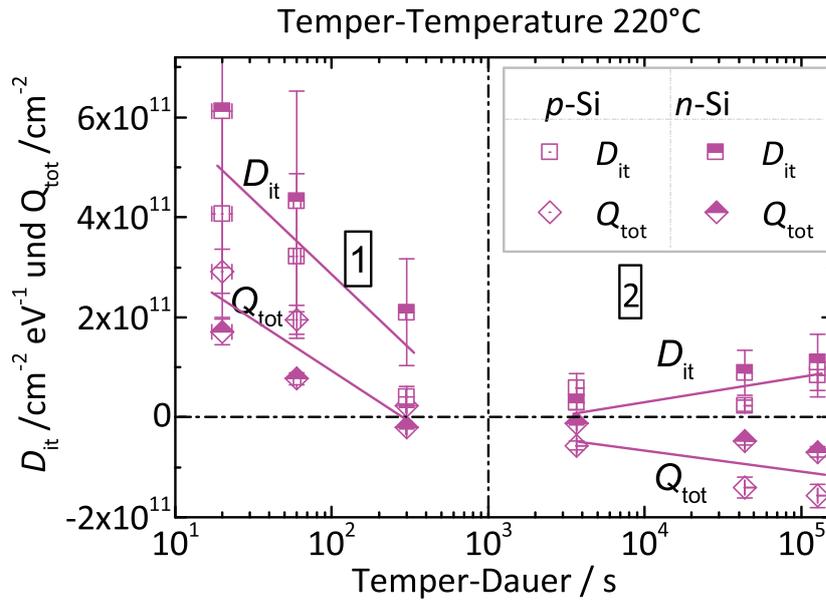


Abbildung 5.2: D_{it} und Q_{tot} von Th-ALD- Al_2O_3 auf (100)Si als Funktion der Temper-Dauer (im Teil 1, zwischen 10 und 1000 s, und in Teil 2, zwischen 1000 und 100000 s) getempert bei 220°C für n -Typ und p -Typ Si-Proben. In Teil 1 ist kein signifikanter Unterschied zwischen n -Typ und p -Typ Si-Proben zu erkennen. In Teil 2 ist der Anstieg von Q_{tot} für p -Typ Si basierte Proben schneller im Vergleich zu n -Typ Si basierten Proben. Ein Anstieg von D_{it} korreliert mit einem Anstieg in $|Q_{tot}|$ und umgekehrt. Die durchgezogenen Linien sollen die Trends verdeutlichen. Die y -Fehler geben Standardabweichungen wieder: 15 % für Q_{tot} und 51 % für D_{it} . Die Graphik ist aus Kühnhold-Pospischil *et al.* übernommen [93].

420°C stattfindet. In Analogie zu Q_{tot} wurde auch eine Aktivierungsenergie der D_{it} bestimmt, welche einen Wert von $E_A = (2,3 \pm 0,7)$ eV ergab. Ebenso wurde auch hier ein linearer Anstieg von $\beta(T)$ mit steigender Temper-Temperatur beobachtet (für $\beta(350^\circ C) = 0,31 \pm 0,09$ und $\beta(500^\circ C) = 1,79 \pm 0,72$). Wie man aus einem Vergleich zwischen Abbildung 5.1 a) und b) erkennen kann, ist ein Anstieg von Q_{tot} mit einem Anstieg von D_{it} korreliert. Diese Beobachtung ist unabhängig von der angewendeten Temper-Temperatur oder Temper-Dauer. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass p -Typ und n -Typ Si basierte Al_2O_3 -Proben für Temper-Temperaturen $T \geq 350^\circ C$ identische Kurvenverläufe für Q_{tot} sowie D_{it} aufweisen. Das ist jedoch anders für die Temper-Temperaturen von $T = 220^\circ C$. Hier konnte ein Unterschied zwischen den Kurvenverläufen von D_{it} und Q_{tot} für p - und n -Typ basierte Al_2O_3 -Proben festgestellt werden (Abbildung 5.2). Um diesen Effekt gut beschreiben zu können,

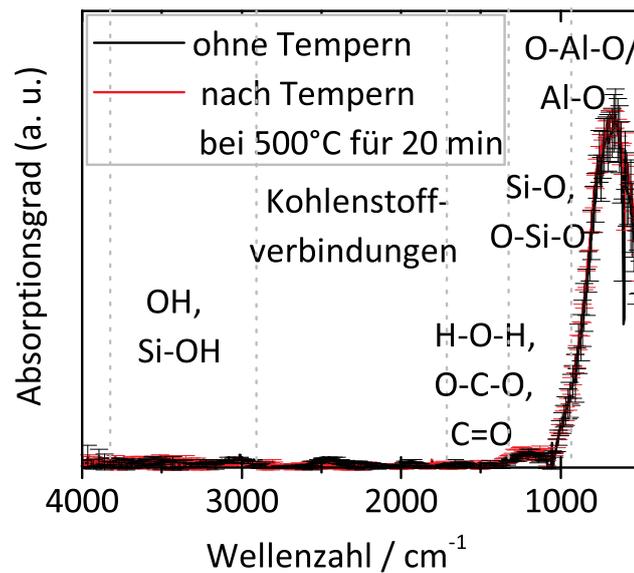


Abbildung 5.3: FTIR-Spektrum ohne eine Temperaturbehandlung und nach einem Temper-Schritt bei 500°C für 300 s. Gezeigt sind die Mittelwerte über je vier Messungen. Als y -Fehler sind Standardabweichungen angegeben.

wurde Abbildung 5.2 in zwei Teile unterteilt (gekennzeichnet mit 1 und 2). In Teil 1 sind Q_{tot} und D_{it} Verläufe für Temper-Dauern zwischen 10 und 1000 s gezeigt. In diesem Teil ist kein deutlicher Unterschied zwischen p -Typ und n -Typ basierten Al_2O_3 -Proben zu beobachten. Q_{tot} sowie D_{it} sinken mit steigender Temper-Dauer. Das positive Vorzeichen von Q_{tot} kann durch die intrinsische SiO_x -Schicht zwischen Si und Al_2O_3 erklärt werden [74, 145]. Im Teil 2 der Abbildung 5.1 sind Q_{tot} und D_{it} Verläufe für Temper-Dauern zwischen 1000 und 100000 s gezeigt. Q_{tot} weist nun ein negatives Vorzeichen auf und die Amplitude steigt mit steigender Temper-Dauer. An dieser Stelle kann nun auch ein Unterschied zwischen p -Typ und n -Typ basierten Al_2O_3 -Proben beobachtet werden. Der Anstieg der Amplitude von $|Q_{\text{tot}}|$ (Q_{tot} wird negativer) ist steiler für p -Typ basierte Al_2O_3 -Proben im Vergleich zu n -Typ basierten Al_2O_3 -Proben. Dieser Unterschied kann jedoch nicht in dem Anstieg von D_{it} beobachtet werden.

5.3.2 Ergebnisse: Molekül-Struktur

In Abbildung 5.3 sind zwei FTIR-Spektren von Si/ Al_2O_3 -Proben zu sehen. Die Vibrationsmoden entsprechen den erwarteten Peaks von Si/ Al_2O_3 -Strukturen (vergleiche dazu Unterabschnitt 2.6.3). Beide Spektren stellen den Mittelwert

aus jeweils vier Messungen dar. Für den y -Fehler wurde die Standardabweichung berechnet. Wie in Abbildung 5.3 zu erkennen ist, kann kein Unterschied zwischen den FTIR-Spektren direkt nach der Al_2O_3 -Abscheidung und nach einer Temperaturbehandlung von 500°C für 20 min detektiert werden.

5.3.3 Ergebnisse: Paramagnetische Defekte

Ebenso wurden EPR-Messungen vor und nach einem Temper-Schritt bei 500°C für 20 min durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.4 zu sehen. Weder vor, noch nach einem Temper-Schritt konnten paramagnetische Momente in Th-ALD- Al_2O_3 detektiert werden. Si ohne eine Al_2O_3 -Schicht weist ein identisches EPR-Spektrum auf.

5.3.4 Ergebnisse: Untersuchung der Temper-Atmosphäre

Ebenso wurde der Einfluss der Temper-Atmosphäre auf die Entstehung von Q_{tot} und D_{it} untersucht. Erneut bei 500°C für 20 min wurden sechs p -Typ basierte Al_2O_3 -Proben in einem Rohofen in Stickstoff Atmosphäre getempert. Danach wurden Q_{tot} und D_{it} bestimmt und die dazugehörige Standardabweichung wurde ermittelt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ergab: $Q_{\text{tot}} = (-4,9 \pm 0,7) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und $D_{\text{it}} = (4,4 \pm 2,2) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. Damit stimmen sowohl Q_{tot} als auch D_{it} mit den Werten überein, welche durch das Tempern an Laborluft erzeugt wurden.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

5.4.1 Polarisation oder Elektronentransport?

Es gibt eine ganze Reihe an *Auflade-Vorgängen*, welche ebenso mit gestreckten Exponential-Funktionen beschrieben werden können. Beispiele dafür sind Polarisationseffekte wie das Aufladen von Glas-Dielektrika und Auflade-Phänomene ausgelöst durch Temperatur- oder Spannungs-induzierte Verspannungen in Halbleiterbauelementen mit $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ -, SiN_x - oder Al_2O_3 -Schichten als Dielektrikum [6, 163–167]. Im Prinzip kann man die soeben genannten Auflade-Vorgänge in zwei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe basiert nicht auf einem Elektronentransport, sondern auf der Polarisation. Die zweite Gruppe basiert jedoch gerade auf dem Transport von Elektronen. Diese Unterteilung kann auf die im Abschnitt 2.7 zusammengefassten mikroskopischen

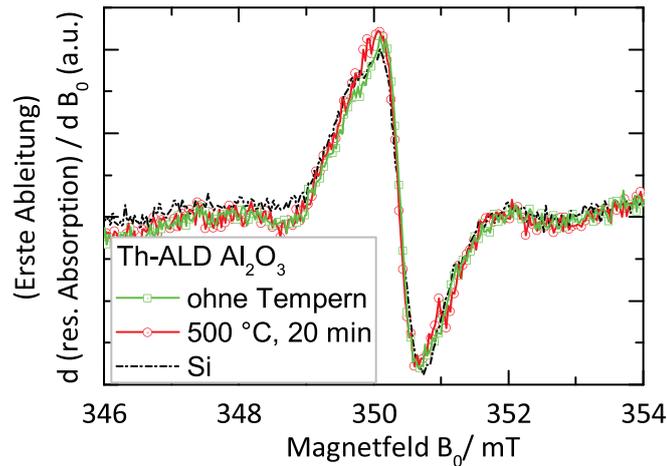


Abbildung 5.4: Das EPR-Spektrum von Th-ALD- Al_2O_3 auf Si vor und nach einem Temper-Schritt bei 500°C für 20 min. Auch das EPR-Spektrum von Si ist gezeigt.

Gründe für Q_{tot} übertragen werden. Eine mögliche Ursache von Q_{tot} basiert auf der Ansammlung von Al-Tetraedern am Si/ Al_2O_3 -Interface und kann im übertragenden Sinne als eine Art Polarisation verstanden werden. Die zweite Begründung basiert auf Punktdefekten, welche durch Elektronenbesetzung zu negativer Ladung führen.

Die *Random Walk*-Theorie

Auf Elektronen-Transport basierende Ladungs-Effekte in Kombination mit gestreckten Exponential-Funktionen werden häufig durch die sogenannte *Random Walk*-Theorie beschrieben [6, 164, 166, 168]. Beispielsweise konnte Zafar *et al.* mit Hilfe dieser Theorie das Auflade-Verhalten von Halbleiterbauelementen mit Al_2O_3 -Dielektrikum beschreiben: Zafar *et al.* benutzte in Analogie zu DiMaria *et al.* für die theoretische Herleitung eine einfache Raten-gleichung, welche den Defekt-basierten Ladungstransport von Elektronen in SiO_2 beschreibt [169]. Zafar *et al.* nahm nun aber, im Unterschied zu DiMaria *et al.* an, dass Al_2O_3 -Schichten Defekte mit unterschiedlichen Einfangquerschnitten für Elektronen aufweisen. Dieser Unterschied führt dazu, dass Ladungsprozesse in SiO_2 durch gewöhnliche Exponential-Funktionen beschrieben werden können, jedoch Ladungsprozesse in Al_2O_3 -Schichten durch gestreckte Exponential-Funktionen. Die Fit-Funktion (Eq. 5.1) welche zur Beschreibung der Ergebnisse dieses Kapitels verwendet wurde, ist identisch zu dem Ausdruck welcher in der Arbeit von Zafar *et al.* hergeleitet wurde [6].

5.4.2 Entstehung Q_{tot}

Ein Vergleich der FTIR-Spektren von Th-ALD- Al_2O_3 vor einem Temper-Schritt und nach einem Temper-Schritt bei 500°C für 300 s ergab keine Unterschiede. Damit scheinen die Temperatur-induzierten Veränderungen von Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten auf Si nicht mit einer drastischen Änderung der Molekülstruktur einher zu gehen. Diese Beobachtung könnte einen Hinweis darauf geben, dass die Ursache von Q_{tot} eher auf einem elektrischen als auf einem strukturellen Prozess beruht. Ebenso das unterschiedliche Lade-Verhalten von p - und n -Typ basierten Al_2O_3 -Proben bei einer Temper-Temperatur von 220°C lässt einen elektrischen Prozess gegenüber einem strukturellen wahrscheinlicher wirken. Für Temperaturen $T \geq 350^\circ\text{C}$ konnte kein Unterschied zwischen p -Typ und n -Typ Si basierten Al_2O_3 -Proben in der Temperatur-induzierten Ausbildung von Q_{tot} festgestellt werden. Unter der Annahme, dass Elektronen für die Ausbildung von Q_{tot} verantwortlich sind, kann diese Beobachtung gut erklärt werden. Bei Temper-Temperaturen von $T \geq 350^\circ\text{C}$ ist der Charakter von $1\ \Omega\text{cm}$ p - und n -Typ Si-Halbleitern dominiert von Elektronen aus dem Si-Valenzband. Dieser Bereich wird intrinsisch genannt [62]. Hier verhält sich p - und n -Typ Si-Material identisch.

5.4.3 Entstehung D_{it}

Die Passivierung und de-Passivierung des Si/ SiO_2 -Interfaces beruht auf Wasserstoff Passivierung und Dissoziierung von P_{b} -Defekten [34, 88, 89]. Die entsprechende Aktivierungsenergie der P_{b} -Wasserstoff-Passivierung liegt zwischen 1,2 eV und 1,5 eV, die Aktivierung der Wasserstoff-Dissoziierung zwischen 2,6 eV und 3 eV (eine detaillierte Diskussion kann in Unterabschnitt 2.6.1 gefunden werden) [88, 89, 91, 92]. Wie in Unterabschnitt 2.6.1 erklärt wurde, gibt es viele Gründe dafür, weshalb dieser Mechanismus vermutlich auf das Si/ Al_2O_3 -Interfaces übertragen werden kann. Einige dieser Gründe dafür sind:

- Am Interface zwischen Si und Al_2O_3 bildet sich bereits während der Abscheidung ein dünnes intrinsisches SiO_x [8, 12].
- Das intrinsische SiO_x besitzt identische Defektstruktur zu einem Interface zwischen Si und einem thermisch gewachsenem SiO_2 (z.B. $P_{\text{b}0^-}$, Si-db- und E' -like-Defekte) [8, 81–83].
- Wasserstoff ist bei den üblichen Temper-Temperaturen in Al_2O_3 mobil [31, 170].

- Die Aktivierungsenergie zur Erniedrigung der D_{it} in PE-ALD- Al_2O_3 -Schichten beträgt $E_A = 1,4 \text{ eV}$ bis $1,5 \text{ eV}$ und stimmt damit mit der Aktivierungsenergie der Passivierung von P_{b0} Defekten überein [76]

Die in dieser Arbeit bestimmte Aktivierungsenergie des Temperatur-induzierten Anstiegs der D_{it} lautet $E_A = (2,3 \pm 0,7) \text{ eV}$ und passt damit zu der Wasserstoff de-Passivierung von P_{b0} Defekten ($2,6 \text{ eV}$ bis 3 eV) [88, 89, 91, 92].

Weiterhin wurde ein Zusammenhang zwischen Wasserstoff-Diffusion in amorphem Si und gestreckter Exponential-Funktion mehrfach gezeigt [171–173]. Damit könnte der Anstieg in D_{it} , welcher durch gestreckte Exponential-Funktionen beschrieben werden kann, eventuell mit der Wasserstoffdiffusion in Al_2O_3 zusammenhängen. Jedoch konnten weder vor, noch nach einem Temper-Schritt bei 500°C für 20 min paramagnetische Momente in den hier untersuchten Proben detektiert werden. Die hier beobachteten EPR-Signale entsprechen dem Signal von reinem Si. Jedoch müssten die bekannten Si/SiO₂-Interfacedefekte (P_{b0} -, Si-db- und E' -like-Defekte) Paramagnetismus aufweisen [8, 81–83]. Eventuell ist die Dichte der entstandenen Defekte unterhalb der Auflösungsgrenze des hier verwendeten EPR-Geräts. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Quelle der hier beobachteten D_{it} nicht aus den bekannten P_{b0} -, Si-db- und E' -like-Defekten resultiert. Zur entgeltigen Klärung der Zusammenhänge sind entsprechend weitere Untersuchungen nötig.

5.4.4 Zusammenhang zwischen D_{it} und Q_{tot}

Interessanterweise liegen die, in dieser Arbeit, bestimmten Aktivierungsenergien von Q_{tot} ($(2,2 \pm 0,2) \text{ eV}$) und D_{it} ($E_A = (2,3 \pm 0,7) \text{ eV}$) in einem sehr ähnlichen Bereich. Auch konnte beobachtet werden, dass eine Veränderung in Q_{tot} mit einer Veränderung in D_{it} korreliert. Damit könnten die Temperatur-induzierten Veränderungen von Q_{tot} und D_{it} miteinander verknüpft sein.

5.4.5 Modellbildung

Aus den vorangegangenen Argumenten werden im Folgenden zwei mikroskopische Modelle zur Erklärung von Q_{tot} und D_{it} vorgeschlagen.

Modell Nummer 1: Der Zwei-Stufen-Prozess

Das folgende Modell basiert auf einem zweistufigen Prozess. Th-ALD- Al_2O_3 besitzt eine niedrige D_{it} nach der Abscheidung.

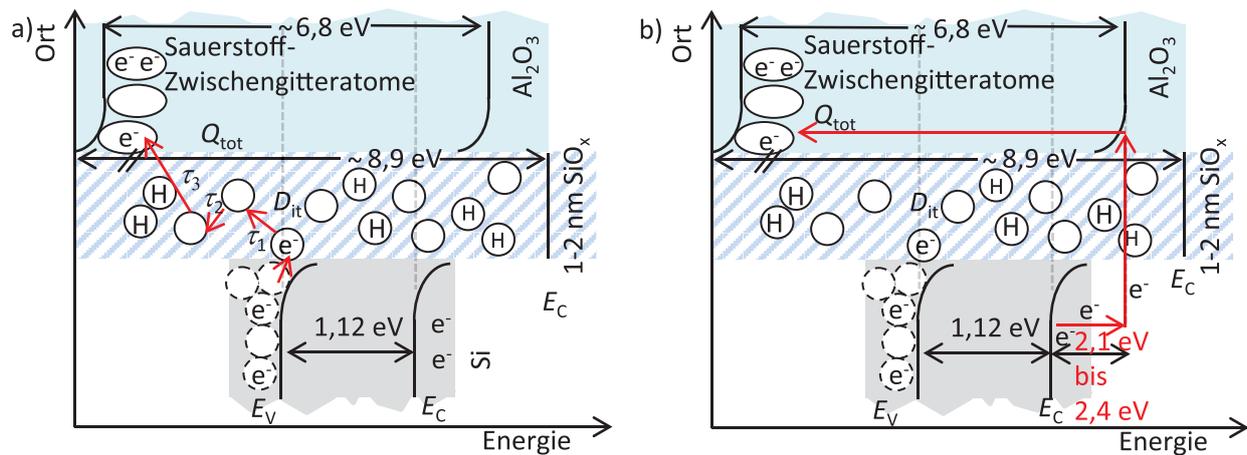


Abbildung 5.5: Illustration der mikroskopischen Modelle zur Entstehung von Q_{tot} und D_{it} . Kreise mit durchgezogenen Linien repräsentieren P_{b0} -Defekte am Si/ Al_2O_3 -Interface und Kreise mit gestrichelten Linien repräsentieren Löcher im Silicium Valenzband. Sauerstoff-Zwischengitteratom an der Grenzschicht zwischen Si und Al_2O_3 werden durch Ovale repräsentiert. Sauerstoff-Zwischengitteratom liegen energetisch deutlich unterhalb der Si-Valenzbandkante. Die doppelt geladenen (zwei Elektronen) Sauerstoff-Zwischengitteratome sollen eine negative Korrelationsenergie andeuten (vergleiche dazu auch 2.6.1). In a) Model 1: τ_1 , τ_2 und τ_3 bezeichnen beispielhaft unterschiedliche Zerfallszeiten von Elektronen, welche z.B. über P_{b0} -Defekte zu den Oxid-Zwischengitteratomen gelangen. Die unterschiedlichen Zerfallszeiten sind ein möglicher Grund für gestreckte Exponential-Funktionen. In b) Model 2: Elektronen werden über die Barriere zwischen Si und Al_2O_3 gehoben und können zu den Sauerstoff-Zwischengitteratomen gelangen. Die Illustration ist teilweise aus Kühnhold-Pospischil *et al.* übernommen [93].

Der oben genannten Argumentationskette zufolge könnte dies bedeutet, dass Wasserstoff P_{b0} -Defekte und andere mit SiO_x in Verbindung stehende Defekte am Interface passivieren. In diesem Fall sind die Defekte am Si/ Al_2O_3 -Interface durch Wasserstoffatome besetzt. Dies wiederum könnte zur Folge haben, dass Elektronen aus dem Si nicht durch einen Defekt-basierten Ladungstransport zu den energetisch günstiger liegenden Defekt im Al_2O_3 (z.B. Sauerstoff-Zwischengitteratome) gelangen können. Durch die Einwirkung eines Temperaturschritts kommt es zu einer schrittweisen de-Passivierung von P_{b0} -Defekten am Si/ Al_2O_3 -Interface. Dadurch erst wäre der Defekt-basierte Ladungstransport von Elektronen möglich. Das soeben beschriebene Modell ist in Abbildung 5.5 a) illustriert. Interessanterweise kann dieses Modell auch

eine weitere experimentelle Beobachtung erklären. Wie bereits erwähnt, weisen PE-ALD- Al_2O_3 -Schichten auf Si hohe Q_{tot} und ebenso hohe D_{it} Werte auf [8]. Auch hier sind die vorherrschenden Defekte P_{b0} und Si-dbs [8]. Es könnte also sein, dass die hohe Dichte an P_{b0} - und Si-dbs-Defekten am PE-ALD- Al_2O_3 /Si-Interface genügend Möglichkeiten für den Elektronentransport bieten. Die Beobachtung, dass die negative Ladungsträgerdichte Q_{tot} mit einer zusätzlichen SiO_2 -Schicht zwischen Si und Al_2O_3 sinkt, ist kein Widerspruch zu diesem Modell. Auch wenn das soeben beschriebene Modell plausibel klingen mag, gibt es kritische Punkte an diesem Modell: Beispielsweise müssen die Interface-Defekte zunächst einmal mit Wasserstoff besetzt sein und im nächsten Schritt mit Elektronen. Im Prinzip ist das möglich, da beispielsweise P_{b0} -Defekte *amphoter* sind [84]. Das bedeutet, dass diese Defekte abhängig von der Fermi-Energie mit Wasserstoff oder Elektronen besetzt sein können [84]. Damit müsste sich aber die Fermi-Energie während des Temper-Schrittes entsprechend ändern. Es sei außerdem erwähnt, dass ein Anstieg in D_{it} zwar mit einem Anstieg von $|Q_{\text{tot}}|$ korreliert ist und ebenso die Aktivierungsenergien beider Größen sehr ähnlich ist, dennoch stellen diese Beobachtungen keinen Beweis für eine tatsächliche Kopplung beider Größen dar. Damit gibt es noch ein zweites Modell zur mikroskopischen Erklärung von Q_{tot} .

Modell Nummer 2: Der Tunnelprozess

Eine weitere Modellvorstellung kann aufgrund der Übereinstimmung zwischen den bestimmten Aktivierungsenergien (insbesondere die Aktivierungsenergie von Q_{tot}) und der Barrieren-Höhe von 2,1 bis 2,4 eV zwischen Si und amorphen Al_2O_3 vorgeschlagen werden (vergleiche dazu auch den Unterabschnitt 2.6.2) [70, 99, 100, 102]. Damit könnte es auch sein, dass Elektronen durch die thermische Anregung die Barriere zwischen Si und amorphen Al_2O_3 überwinden können und so Defekte in Al_2O_3 aufladen. Dazu müssten die Elektronen die dünne SiO_x -Schicht beispielsweise durch einen Tunnelprozess überwinden. Für ein solches Modell müsste jedoch der Zusammenhang zwischen dem Tunnelprozess, der Elektronenanregung und der gestreckten Exponentialfunktion von Q_{tot} untersucht werden. Ebenso würde man für einen solchen Prozess eher ein beschleunigtes und nicht, wie beobachtet, ein verlangsamtes Aufladeverhalten von n -Typ Si basierten Al_2O_3 -Proben erwarten.

Wo kommen die Elektronen her?

Die an einem Ladungstransport beteiligten Elektronen könnten aus dem Si-Leitungs- oder Valenz-Band stammen. Bei einer Temperatur von 220°C konnte beobachtet werden, dass die negativen Ladungsträger Q_{tot} langsamer für n -Typ Si basierte Al_2O_3 -Proben im Vergleich zu p -Typ Si basierte Al_2O_3 -Proben ausgebildet werden. Unter der Annahme, Elektronen aus dem Leitungsband würden zu Q_{tot} führen, müsste die erhöhte Elektronendichte von n -Typ-Si basierten Proben im Vergleich zu p -Typ-Si basierten Proben eine Beschleunigung der Aufladung bedeuten. Folglich ist die mikroskopische Ursache von Q_{tot} nicht so simpel. Eine Möglichkeit wäre ein Modell, welches von Fonseca *et al.* vorgestellt wurde [70]. Fonseca *et al.* modellierte mit Hilfe der sogenannten *Dichte-Funktional*-Theorie eine amorphe (low density model") Al_2O_3 -Schicht auf Si [70]. Die Simulationen zeigen, dass alleine durch die Bindung von Al_2O_3 auf Si eine zusätzliche, offene Bindung an der Si/ Al_2O_3 -Grenzfläche entsteht. Diese offene Bindung wiederum führt zu einem zusätzlichen Loch im Valenzband von Si, welches ein Sauerstoff-Zwischengitteratom am Si/ Al_2O_3 -Interface hervorruft [70]. So entsteht ein Elektronentransport von den offenen Bindungen in Si zu den Sauerstoff-Zwischengitteratomen, was erneut neue Löcher im Si-Valenzband hervorruft [70]. Das entscheidende bei diesem Modell ist, dass der Ladungsaustausch zwischen dem Si-Valenzband und Sauerstoff-Zwischengitteratomen im Al_2O_3 stattfindet [70]. Das Modell von Fonseca *et al.* wurde durch einige experimentelle Beobachtungen unterstützt. Eine höhere Dichte an Sauerstoff-Zwischengitteratomen am Si/ Al_2O_3 -Interface wurde beispielsweise beobachtet und konnte mit Q_{tot} korreliert werden [51, 69]. Auf der Grundlage dieses Modells könnte man nun annehmen, dass die erhöhte Konzentration von Löchern in p -Typ-Si im Vergleich zu n -Typ Si die Ursache für den schnelleren Anstieg der $|Q_{\text{tot}}|$ darstellt.

5.5 Kapitel Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Aktivierungsenergien von Q_{tot} ($E_A = (2, 2 \pm 0, 2)$ eV) und D_{it} ($E_A = (2, 3 \pm 0, 7)$ eV) bestimmt, welche sich am Interface zwischen Si und Th-ALD- Al_2O_3 befinden. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien wurden die Funktionen von Q_{tot} und D_{it} in Abhängigkeit von der Temperatur mit gestreckten Exponential-Funktionen gefittet. Auf der Grundlage der in diesem Kapitel erzielten Beobachtungen, wurden zwei mikroskopische Modelle zur Erklärung der Temperatur-induzierten

Veränderungen von Q_{tot} und D_{it} aufgestellt. Das erste Modells nimmt einen Defekt-basierter Ladungstransport von Elektronen an, welcher zu Q_{tot} führt. Bei den Transport-Defekten handelt es sich in diesem Modell um SiO_x -Defekte, welche zwischen Si und Al_2O_3 lokalisiert sind. Weiter wird in diesem Modell angenommen, dass die grenzflächennahen Defekte zwischen Si und Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten ohne einen Temper-Schritt mit Wasserstoff passiviert sind und sich daher nicht als Transport-Defekte für Elektronen eignen. Erst durch die Einwirkung eines Temper-Prozesses kommt es zu einer de-Passivierung und der Defekt basierte Transport der Elektronen kann stattfinden. In dem zweiten Modell ermöglicht die thermische Anregung den Elektronen, die Barriere zwischen Si/ Al_2O_3 zu überwinden. Die dünne SiO_x -Schicht könnte mit Hilfe eines Tunnelprozesses überwunden wurden. Weitere Untersuchungen sind nötig um herauszubekommen, welches der genannten Modelle die Temperatur-induzieren Vorgänge in Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten besser beschreiben kann.

6

Degradation von PECVD- Al_2O_3 -Schichten

6.1 Kapitel Einleitung

In diesem Kapitel werden Temperatur-induzierte Veränderungen der Al_2O_3 -Schichten auf molekularer Ebene mit Hilfe von FTIR-Messungen (vergleiche Abschnitt 3.2), auf struktureller Ebene mit Hilfe von Ellipsometrie- und XRD Messungen (vergleiche Abschnitte 3.4 und 3.6) und auf elektronischer Eben mit Hilfe von COCOS- und QSSPC-Messungen (vergleiche Abschnitte 3.5 und 3.3) untersucht. Zur Temperatur-Behandlung wurden zwei Temperaturen gewählt: eine moderate Temperatur (450°C) und eine hohe Temperatur (820°C). Durch den Einfluss der moderaten Temperatur wird die Al_2O_3 -Passivierung zunächst aktiviert, durch die Einwirkung der hohen Temperatur kommt es dann zur Degradation der Passivierung (vergleiche Abschnitt 2.5). Die einhergehenden Veränderungen für beide Prozesse werden im Folgenden gezeigt. Des Weiteren wurde der Einfluss der Al_2O_3 -Schichtdicke (10 nm, 20 nm und 110 nm) auf die Degradation und das Blistering untersucht. Ein Teil der beobachteten molekularen Veränderungen am $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x/\text{Si}$ -Interface konnte durch Simulationen basierend auf der *Dichte-Funktional-Theorie* bestätigt werden.

Die in diesem Kapitel untersuchten Al_2O_3 -Schichten wurden mit dem PECVD-Beschichtungsverfahren hergestellt, damit die Resultate möglichst übergangslos für die industrielle Anwendung der Solarzellenproduktion übernommen werden können. Des weiteren stimmen die Inhalte des folgenden Kapitels im Wesentlichen mit den von Kühnhold *et al.* publizierten Inhalten überein [41].

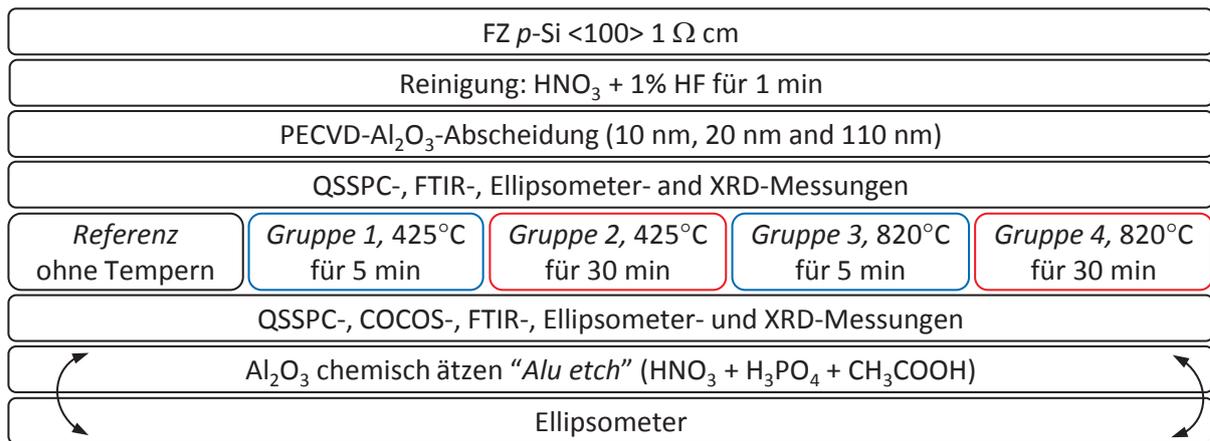


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des experimentellen Ablaufs. Die Graphik ist aus Kühnhold *et al.* übernommen [41].

6.2 Experimentelle Durchführung

Der experimentelle Ablauf ist in Abbildung 6.1 zu sehen. Für die folgenden Experimente wurde 4" Float Zone (FZ) p -Typ Si-Wafer mit einer Basisdotierung von $1\ \Omega\text{cm}$ und glanzgeätzter Oberfläche verwendet. Die Wafer-Kristallorientierung war (100). Die Si-Wafer wurden mit heißer (110°C) 70%iger HNO_3 -Lösung gefolgt von einem 1%igen HF-Dip gereinigt. Im Anschluss wurde die Al_2O_3 -Abscheidung durchgeführt. Drei unterschiedliche Al_2O_3 -Schichtdicken (10 nm, 20 nm und 110 nm) wurden jeweils auf beiden Seiten der Wafer abgeschieden. Die Abscheidung wurde in der halb-automatisierten PECVD-Anlage *SiNA* durchgeführt (siehe dazu Unterabschnitt 2.2.2). Nach der Abscheidung folgte eine Temperaturbehandlung in einem Rohrofen in Formiergas-Atmosphäre mit einem Gasmischungsverhältnis N_2/H_2 von 95/5. Als Temperaturen wurden 425°C und 820°C gewählt und als Temper-Dauern jeweils 5 min und 30 min. Vor und nach jedem dieser Temper-Schritte wurden die Proben mithilfe von QSSPC-, FTIR-, Ellipsometrie-, COCOS- und XRD-Messungen charakterisiert (vergleiche dazu Kapitel 3).

6.3 Experimentelle Ergebnisse

6.3.1 Ergebnisse: D_{it} - und Q_{tot} und τ_{eff}

Die Ergebnisse erzielt mit der QSSPC- und COCOS-Charakterisierungsmethode sind in Abbildung 6.2 zu sehen. Jeder Datenpunkt repräsentiert den Mit-

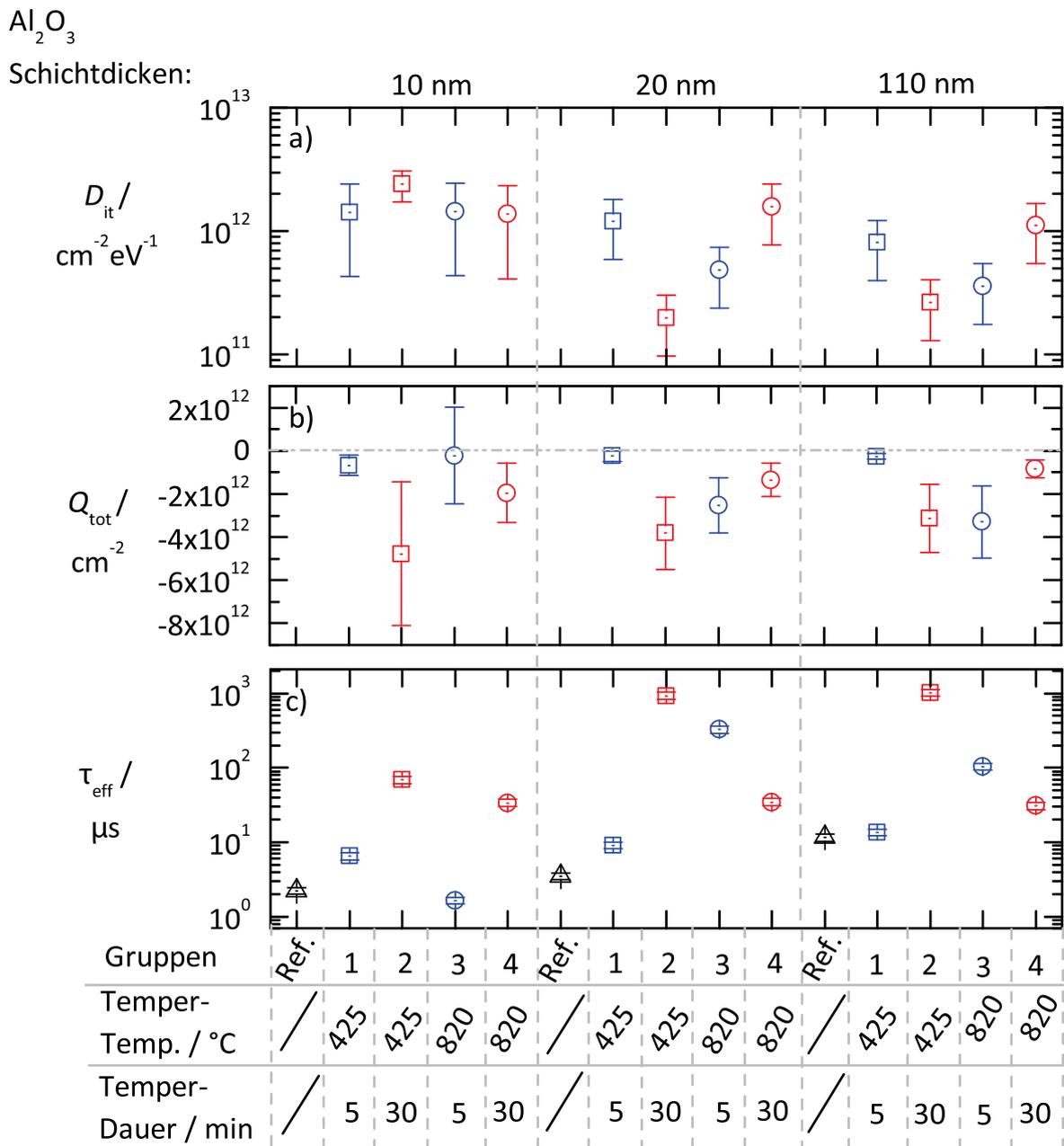


Abbildung 6.2: D_{it} in a), Q_{tot} in b) und τ_{eff} in c) von Si/Al₂O₃-Proben mit 10 nm, 20 nm und 110 nm Al₂O₃-Schichtdicken vor und nach den angewendeten Temper-Schritten. Die Referenz bezeichnet den Zustand direkt nach der Abscheidung. Die Graphik ist aus Kühnhold *et al.* übernommen [41].

telwert aus drei bis fünf Messpunkten. Die Ausgangswerte von D_{it} und Q_{tot} (also direkt nach der Abscheidung, ohne Temper-Schritt) sind auf Grund hoher D_{it} nicht aussagekräftig und sind deshalb nicht angegeben [174, 175]. Die

Fehlerbalken der D_{it} - und Q_{tot} -Datenpunkte stellen die maximal ermittelte Standardabweichung dar. Für Schichtdicken von 20 nm und 110 nm Al₂O₃ ergab die Standardabweichung 51 %, dieser Wert wurde entsprechend für alle D_{it} - und Q_{tot} -Datenpunkte angenommen. Für Proben mit einer Al₂O₃-Schichtdicke von 10 nm wurde eine maximale Standardabweichung von 100 % ermittelt und auch hier ist diese für die D_{it} - und Q_{tot} der 10 nm dünnen Al₂O₃-Schichten angegeben. Diese hohe Standardabweichung lässt sich durch hohe Leckströme der dünnen Al₂O₃-Schichten erklären. Die D_{it} und Q_{tot} Ergebnisse der 10 nm Schichtdicke werden aufgrund des großen Fehlers nicht im Detail interpretiert. Die maximal ermittelte Standardabweichung der QSSPC Messung aller hier untersuchten Schichtdicken lag unterhalb von 11 %. Als konservative Abschätzung der Ergebnisse wurden jedoch 11 % Abweichung angenommen, wie in Blum *et al.* für die hier verwendete QSSPC-Methode hergeleitet wurde (vergleiche auch Abschnitt 3.3) [121].

Prinzipiell lässt sich sagen, dass sich sowohl die Aktivierung als auch die Degradierung der Proben mit 20 nm und 110 nm Al₂O₃-Schichtdicke sehr ähnlich verhält. Es können drei verschiedene τ_{eff} -Bereiche definiert werden (Abbildung 6.2 c)): niedrige τ_{eff} -Werte ohne einen Temper-Schritt, hohe τ_{eff} -Werte nach gewissen Temperatur-Behandlungen (Aktivierung der Passivierung) und niedrige τ_{eff} -Werte nach gewissen Temperatur-Behandlungen (Degradierung der Passivierung). Diese drei Bereiche werden im Folgenden genauer analysiert: Direkt nach der Abscheidung beträgt τ_{eff} nur wenigen μ s. Dies entspricht in etwa einem Lebensdauer-Niveau von un-passiviertem Si. Die höchste Lebensdauer von über 1 ms konnte für Proben nach einem Temperaturschritt bei 425°C für 30 min beobachtet werden. Diese τ_{eff} Werte liegen in der Größenordnung des theoretischen Maximums von ungefähr 3 ms (vergleiche dazu Abschnitt 2.4) [59]. Doch nach einem Temper-Schritt bei 820°C für 5 min und 30 min, konnte eine deutliche Degradation beobachtet werden. Zwar ist τ_{eff} noch immer auf einem hohen Niveau, doch eine Reduktion von τ_{eff} um ungefähr 64 % für Proben mit 20 nm und um ungefähr 90 % für Proben mit 110 nm Al₂O₃-Schichtdicke konnte beobachtet werden. Eine drastische Degradation von τ_{eff} ist nach einem Temper-Schritt bei 820°C für 30 min zu beobachten. Die Passiviereigenschaften entsprechen erneut in etwa denen von un-passiviertem Si.

Wie aus einem Vergleich zwischen der D_{it} und Q_{tot} auf der einen Seite und τ_{eff} auf der anderen Seite ersichtlich ist (Abbildung 6.2 a), b) und c)), sind hohe τ_{eff} mit niedrigen D_{it} und hohen Q_{tot} Werten korreliert und umgekehrt.

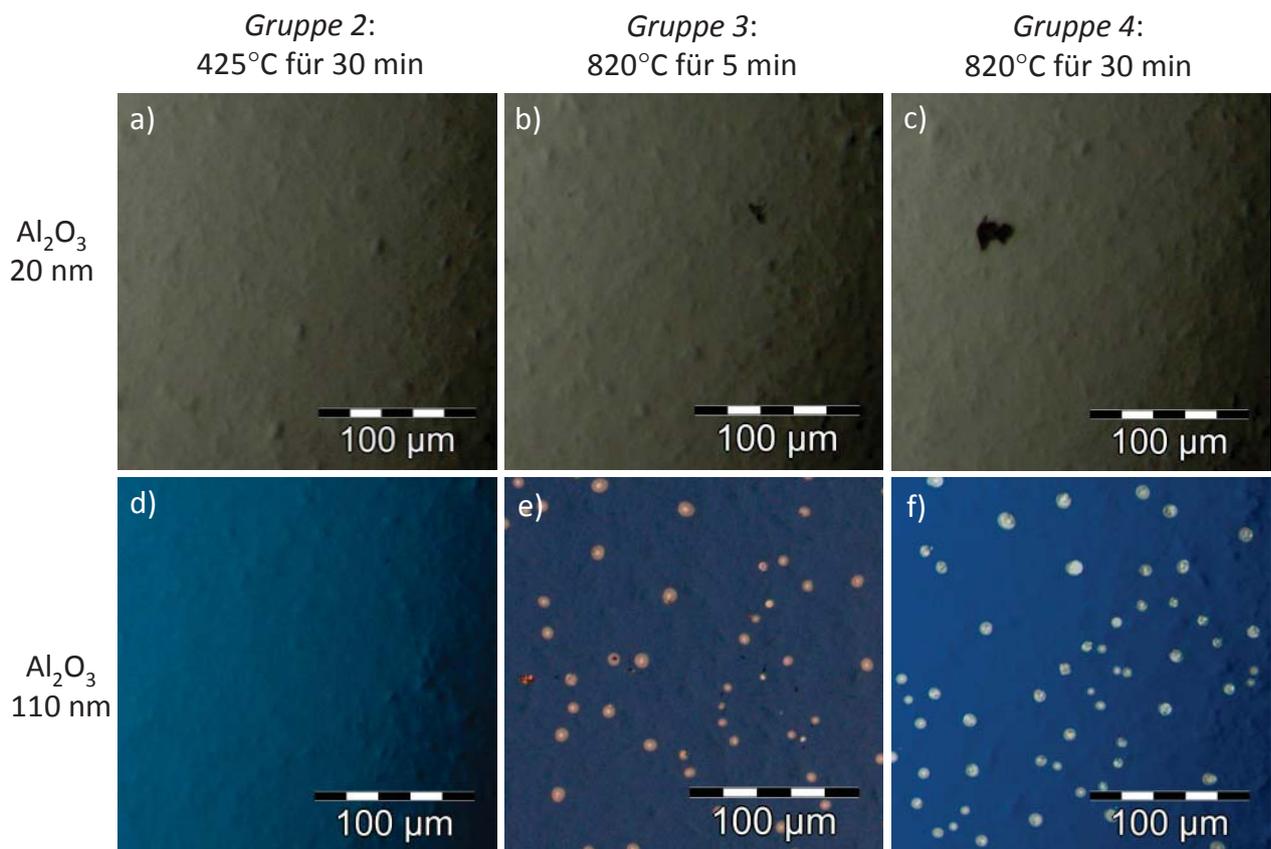


Abbildung 6.3: Lichtmikroskopieaufnahmen von Si mit einer 20 nm dünnen Al_2O_3 -Schicht in a), b) und c) sowie einer 110 nm dünnen Al_2O_3 -Schicht in c), d) und f). In a) und d) sind die Oberflächen beider Schichtdicken nach einem Tempersschritt von 425°C für 30 min zu sehen, in b) und e) nach 820°C für 5 min und in c) und f) nach 820°C für 30 min [41]. Für Si mit einer 110 nm dünnen Al_2O_3 -Schicht ist die Blasenbildung (*Blistering*) nach Tempersritten bei 820°C für 5 min und 30 min deutlich zu erkennen. Die Graphik ist aus Kühnhold *et al.* übernommen [41].

Die Prozentuale Veränderung von Q_{tot} und D_{it} (bezogen auf das jeweilige Maximum von Q_{tot} und D_{it}) während der Aktivierung sowie der darauf folgenden Degradation für 20 nm Al_2O_3 ergibt folgende Werte: Die Aktivierung der Passivierung (425°C für 30 min) geht einher mit einem Anstieg um ungefähr 90 % in Q_{tot} und einer Reduktion um 80 % in D_{it} . Die Degradation hingegen (820°C für 30 min), geht einher mit einer Reduktion um ungefähr 65 % in Q_{tot} und einer Steigerung um 90 % in D_{it} . Für 110 nm Al_2O_3 geht die Aktivierung der Passivierung (425°C für 30 min) einher mit einem Anstieg um ungefähr 22 % in Q_{tot} und einer Reduktion um 67 % in D_{it} . Die Degradation hingegen (820°C

für 30 min) geht einher mit einer Reduktion um ungefähr 70 % in Q_{tot} und einer Steigerung um 75 % in D_{it} einher. Die D_{it} Werte der 10 nm Al₂O₃-Schicht bleiben unabhängig von den angewendeten Temper-Schritten auf einem relativ hohen Niveau. Eine klare Aussage über das Temperatur-induzierte Verhalten von Q_{tot} der 10 nm Al₂O₃-Schicht treffen zu können, ist auf Grund des großen Fehlers schwierig. τ_{eff} ist auch bei der 10 nm Al₂O₃-Schicht maximal nach einem Temper-Schritt bei 425°C für 30 min (200 μs). Nach einem Temper-Schritt bei 820°C für 30 min erreicht die dünne Schicht das gleiche, niedrige τ_{eff} -Niveau wie die Proben mit 20 nm und 110 nm Al₂O₃-Schichtdicke.

6.3.2 Ergebnisse: Lichtmikroskopie

Zur genaueren Untersuchung der Temperatur-induzierte Degradation wurden Lichtmikroskopieaufnahmen der Proben mit allen drei Schichtdicken jeweils vor und nach den angewendeten Temper-Schritten aufgenommen. Unabhängig von der Temperatur-Behandlung konnten weder bei Proben mit 10 nm dünnem Al₂O₃ noch bei Proben mit 20 nm dünnem Al₂O₃ optische Veränderungen beobachtet werden. Beispielhaft sind in Abbildung 6.3 a) bis c) die Aufnahmen der Oberfläche einer Probe mit 20 nm Al₂O₃-Schichtdicke nach mehreren Temper-Schritten gezeigt. Für Proben mit einer Schichtdicke von 110 nm Al₂O₃ hingegen konnte die Ausbildung von *Blistering* bei den Temper-Schritten von 820°C (5 min und 30 min) beobachtet werden [31, 32]. Außerdem konnten auch Unterschiede zwischen den einzelnen Temper-Schritten in der Al₂O₃-Färbung beobachtet werden. Dies kann auf Änderungen der Schichtdicke oder auch der optischen Dichte hinweisen. Um diesen Vermutungen nachzugehen wurden Ellipsometrie-Messungen durchgeführt.

6.3.3 Ergebnisse: Brechungsindex und Schichtdicke

In Abbildung 6.4 sind die normierten Schichtdicken mit den dazugehörigen Brechungsindizes aller hier untersuchten Proben ohne einen Temper-Schritt und nach den angewendeten Temper-Schritten gezeigt. Die Schichtdicken wurden jeweils bezüglich ihrer gemessenen Schichtdicken ohne einen Temper-Schritt normiert. Die einzelnen Messpunkte repräsentieren den Mittelwert aus zwei bis neun Messungen. Die Fehlerbalken der Schichtdicke sind als 10 % angegeben, was für prozessbedingte Schichtdicken-Inhomogenitäten der Al₂O₃-Schichten Rechnung trägt. Für den Brechungsindex sind Standardabweichungen der jeweiligen Messungen angegeben. Wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist, steigt der Brechungsindex mit steigender Temper-Temperatur und Temper-Dauer an.

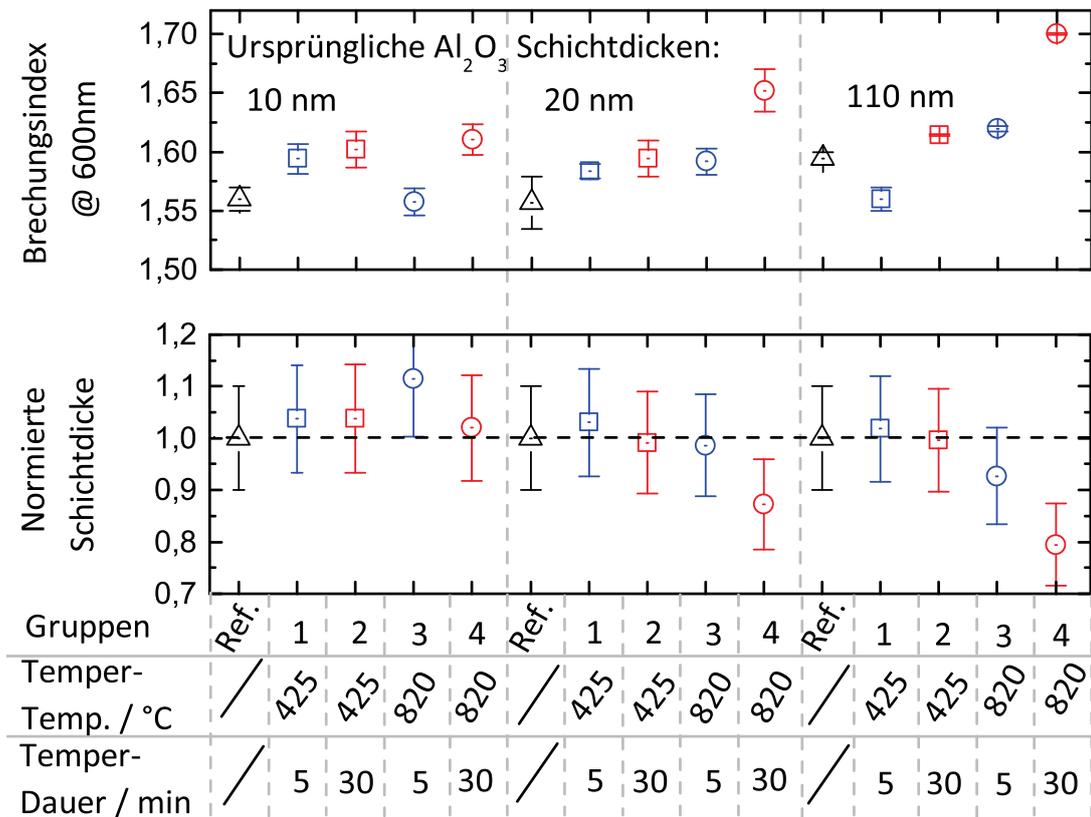


Abbildung 6.4: Brechungsindex und normierte Schichtdicke für 10 nm, 20 nm und 110 nm Al_2O_3 -Schichtdicken ohne einen Temper-Schritt und nach Temper-Schritten bei 425°C und 820°C für 5 min und 30 min. Die gemessenen Schichtdicken wurden jeweils mit der ursprünglich gemessenen Schichtdicke (ohne einen Temper-Schritt) normiert. Die Graphik ist aus Kühnhold *et al.* übernommen [41].

Dieser Trend ist besonders auffällig für die Proben mit 20 nm und 110 nm Al_2O_3 -Schichtdicke. Ein besonders drastischer Anstieg ist für eine Temperaturbehandlung bei 820°C für 30 min zu erkennen. Für Al_2O_3 -Schichten mit 10 nm-Schichtdicke beträgt dieser Anstieg lediglich 3%. Für Al_2O_3 -Schichten mit 110 nm-Schichtdicke ist ein Anstieg des Brechungsindex um 26% zu erkennen. Für Proben mit 20 nm und 110 nm Al_2O_3 Schichtdicken geht dieser Anstieg mit einer Reduktion der Schichtdicke einher. Eine solche Temperaturinduzierte Schichtdickenreduktion wurde bereits von Jakschik *et al.* für PEALD- Al_2O_3 -Schichten beschrieben [176]. Die maximale Schichtdickenreduktion konnte für Al_2O_3 -Schichten mit einer Schichtdicke von 110 nm beobachtet werden. Mit einem Temper-Schritt bei 820°C für 30 min betrug diese 20%.

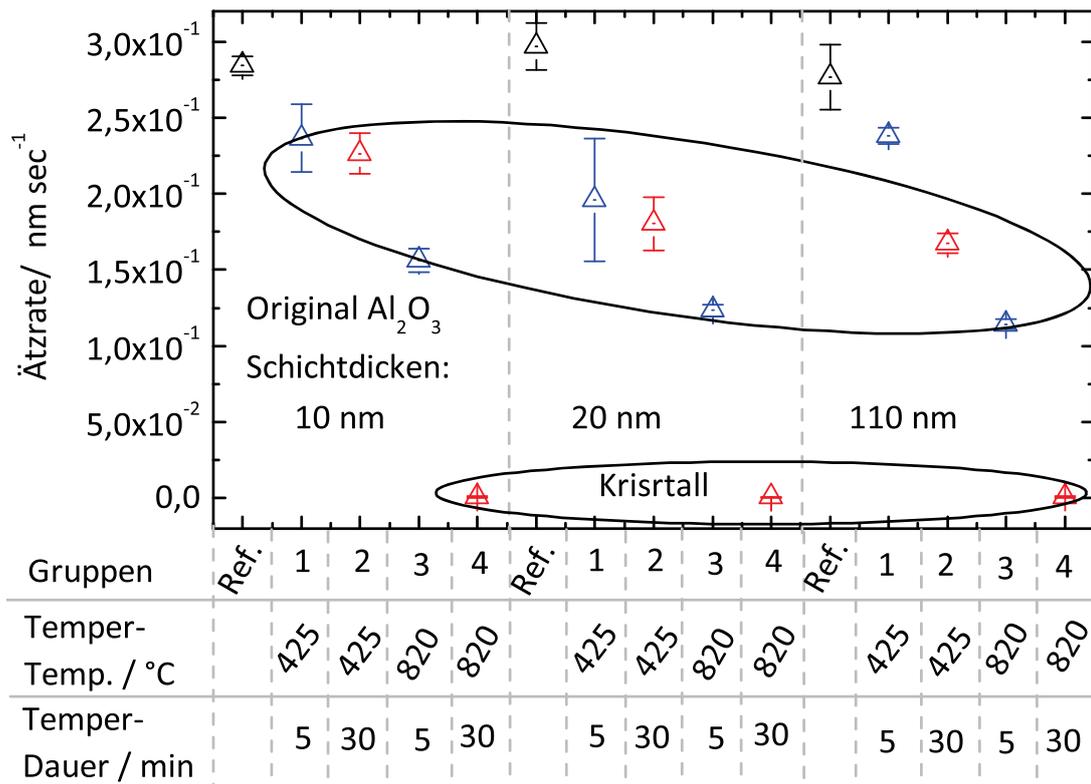


Abbildung 6.5: Ätzrate von Al₂O₃ in *Aluminum Etchant* mit 10 nm, 20 nm und 110 nm Al₂O₃-Schichtdicke [41]. Unabhängig von der Al₂O₃-Schichtdicke sinkt die Ätzrate mit steigender Temperatur und -Dauer. Die Graphik ist aus Kühnhold *et al.* übernommen [41].

Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Al₂O₃-Schichten sich (zumindest für Al₂O₃-Schichtdicken ab 20 nm) durch Temperatur-Einwirkung verdichten.

Um diesem Verdacht nachzugehen, wurde die Ätzrate der drei Al₂O₃-Schichtdicken vor und nach den jeweiligen Temper-Schritten untersucht. Als Ätzlösung wurde die kommerziell erhältliche Lösung namens *Aluminum Etchant* verwendet. Diese besteht aus HNO₃, H₃PO₄ und CH₃COOH. In Abbildung 6.5 sind die jeweiligen Ätzraten angegeben. Es ist zu erkennen, dass die Ätzraten mit steigender Temperatur und Temperatur-Dauer sinken. Schichten welche bei 820°C für 30 min getempert wurden, waren völlig resistent gegenüber der *Aluminum Etchant*-Ätzlösung. Sogar eine Behandlung der Proben mit 20 %iger HF-Lösung für einige Minuten konnte keinerlei Schichtdickenreduktion bewirken. Für amorphes Al₂O₃ auf Si mit den hier untersuchten Schichtdicken (10 nm, 20 nm und 110 nm) reichen einige Sekunden in einer 1 % HF-Lösung um

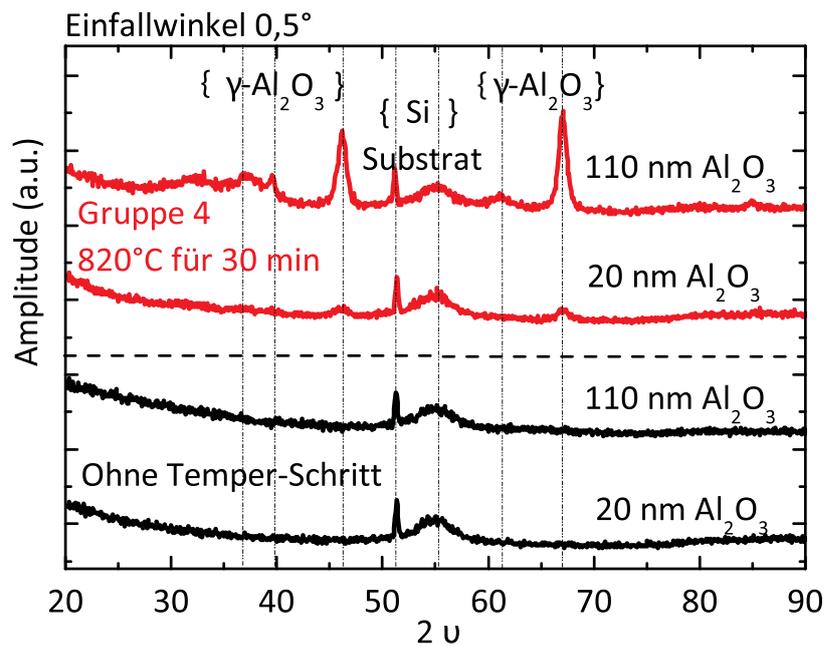


Abbildung 6.6: XRD-Spektrum von Al_2O_3 mit 20 nm und 110 nm. Ohne einen Temper-Schritt sind die hier Untersuchten Al_2O_3 -Schicht amorph [41]. Nach einem Temper-Schritt bei 820°C für 30 min ist die Struktur von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu erkennen. Die Kristallisation ist deutlicher für Al_2O_3 -Schichten mit 110 nm Al_2O_3 -Schichtdicke zu erkennen. Die Graphik ist aus Kühnhold *et al.* übernommen [41].

diese vollständig zu entfernen. Die Resistenz gegenüber der 20 % HF-Lösung deutet auf eine deutliche Strukturveränderung der Al_2O_3 -Schichten hin.

6.3.4 Ergebnisse: Röntgen-Strukturanalyse

Um dieser Vermutung nach zu gehen, wurden XRD-Messungen durchgeführt. In Abbildung 6.6 sind XRD-Spektren von Proben mit 20 nm und 110 nm Al_2O_3 ohne einen Temper-Schritt und nach einem Temper-Schritt bei 820°C für 30 min zu sehen. Unabhängig von der Temper-Behandlung sind in allen Spektren zwei Peaks in dem Bereich $2\theta = [50^\circ - 60^\circ]$ zu erkennen. Zusätzliche Peaks wurden für die Proben nach einem Temper-Schritt bei 820°C für 30 min erkannt. Die zusätzlichen Peaks waren besonders ausgeprägt für Al_2O_3 -Schichten mit 110 nm Al_2O_3 -Schichtdicke. Diese Beobachtungen unterstützen die Vermutung, dass die Temperatur-induzierten Veränderungen in Al_2O_3 mit strukturellen Veränderungen einhergehen.

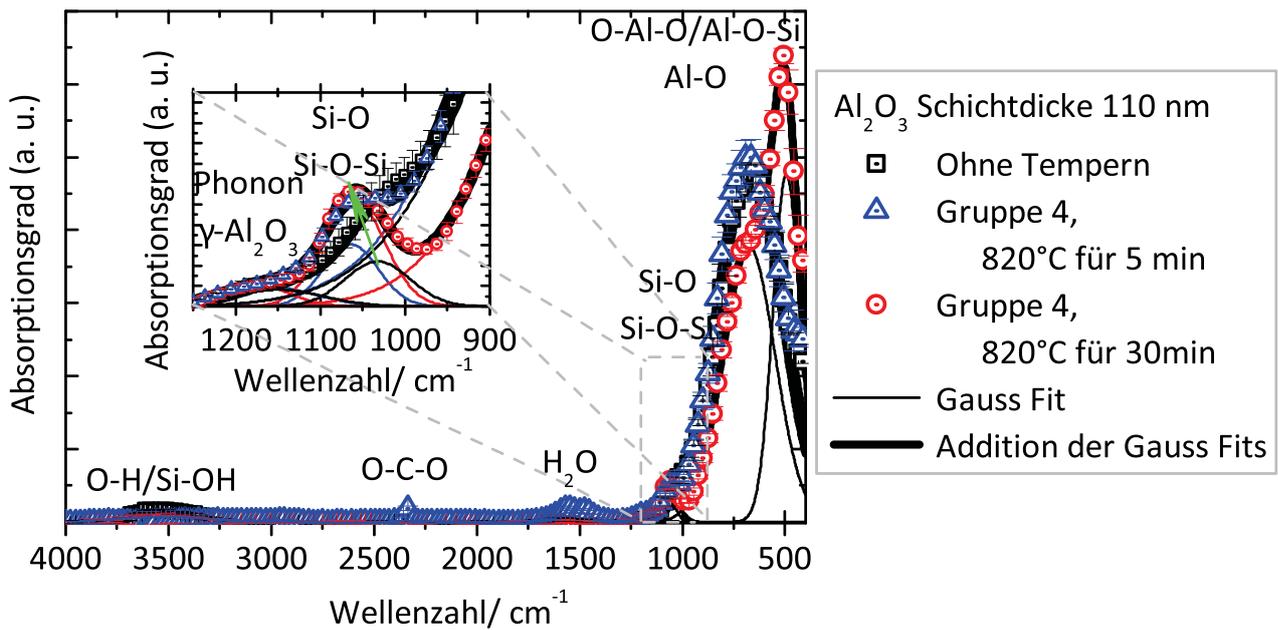


Abbildung 6.7: FTIR-Spektren einer PECVD- Al_2O_3 -Schicht auf Si mit 110 nm Al_2O_3 -Schichtdicke ohne einen Temper-Schritt (Vierecke) und nach einem Temper-Schritt bei 820°C für 5 min (Dreiecke) und 30 min (Kreise) [41]. Die einzelnen FTIR-Komponenten wurden mit Gauß-Peaks modelliert (schwarze, dünne Linien). Die Summe der einzelnen Komponenten ist durch schwarze, dicke Linien gezeigt [41]. Die dargestellten Messpunkte repräsentieren den Mittelwert aus acht Messungen für das Spektrum ohne einen Temper-Schritt (Vierecke), aus vier Messungen nach einem Temper-Schritt bei 820°C für 5 min (Dreiecke) und aus drei Messungen für Proben nach einem Temper-Schritt bei 820°C für 30 min (Kreise) [41]. Fehlerbalken repräsentieren die zugehörige Standardabweichungen. Die Graphik ist aus Kühnhold *et al.* übernommen [41].

6.3.5 Ergebnisse: Molekül-Struktur

Auch FTIR-Messungen wurden durchgeführt, um ein tieferes Verständnis der Temperatur-induzierten Vorgänge in Al_2O_3 zu erlangen. Alle hier untersuchten Proben (Vergleiche dazu 6.1) wurden mit der FTIR-Methode untersucht. Bei allen FTIR-Spektren wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Für jeden Probentyp wurden mehrere Spektren aufgenommen und der entsprechende Mittelwert wurde gebildet. Beispielhaft ist in Abbildung 6.7 das FTIR-Spektrum für Proben mit einer Schichtdicke von 110 nm Al_2O_3 ohne einen Temper-Schritt und nach einem Temper-Schritt bei 820°C für 5 min und 30 min zu sehen (schwarze Rechtecke, blaue Dreiecke und rote Kreise). Alle FTIR

Spektren wurden mit Gauß-Peaks (dünne, schwarze Linien) gefittet. Die Summe der einzelnen Gauß-Peaks ist als dicke schwarze Linie zu sehen.

Al₂O₃-Moden

Alle hier untersuchten Proben (mit der Ausnahme der Proben welche bei 820°C für 30 min getempert wurden), weisen einen breiten Al₂O₃-Peak in dem Bereich zwischen 350 cm⁻¹ und 1250 cm⁻¹ auf. Die Halbwertsbreite (FWHM) dieses breiten Peaks ist in etwa 180 cm⁻¹. Wie aus dem Unterabschnitt 2.6.3 zu entnehmen ist, setzt sich dieser breite Peak vermutlich aus drei unterschiedlichen Al₂O₃-Schwingungs-Moden zusammen: O – Al – O-Deformations-Schwingungen (bending modes) (650–700 cm⁻¹), Al – O-Steck-Schwingungen (stretching modes) von Al – O in oktaedrischer Matrix (400 – 530 cm⁻¹) und Al – O in tetraedrischer Matrix (750 – 850 cm⁻¹) [104–109]. Ohne einen Temper-Schritt liegt das Maximum des Al₂O₃-Peaks bei ungefähr 655 cm⁻¹. Wie aus Abbildung 6.7 zu erkennen ist, wandert das Maximum des breiten Al₂O₃-Peaks zu höheren Wellenzahlen mit steigender Temper-Temperatur und -Dauer. Diese Veränderung wurde für alle Proben und für alle Temperaturbehandlungen beobachtet. Nach einem Temper-Schritt bei 820°C für 30 min teilt sich der breite Al₂O₃-Peak in zwei Peaks auf (siehe dazu Abbildung 6.7): einer der Peaks liegt in dem Wellenzahlenbereich zwischen etwa 480 cm⁻¹ und etwa 500 cm⁻¹, der zweite Peak liegt in dem Wellenzahlenbereich zwischen etwa 670 cm⁻¹ und etwa 690 cm⁻¹. Außerdem wurde beobachtet, dass die soeben beschriebene Temperatur-induzierte Al₂O₃-Peak-Positionsveränderung, sowie das Temperatur-induzierte Aufspalten des Al₂O₃-Peaks in zwei Peaks, stark von der Al₂O₃-Schichtdicke abhängt. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6.8 zu sehen. Bei gleicher Temper-Temperatur und -Dauer, ist die Verschiebung der Al₂O₃-Peak-Position zu höheren Wellenzahlen mit steigender Al₂O₃-Schichtdicke schwächer ausgeprägt. Umgekehrt verhält es sich mit der Aufspaltung des Al₂O₃-Peaks: Mit steigender Al₂O₃-Schichtdicke sinkt die Wellenzahl-Position des neu entstandenen Peaks stärker. Interessanterweise ist das Verhältnis der beiden Al₂O₃-Amplituden, welche nach einem Temper-Schritt bei 820°C für 30 min zu beobachten sind, unabhängig von der Al₂O₃-Schichtdicke und liegt zwischen 1,38 und 1,39.

SiO₂-Moden

Die FTIR-Peak-Amplituden, welche SiO_x-Schwingungsmoden zugeschrieben werden können (bei ungefähr 900 cm⁻¹ bis 1200 cm⁻¹), wachsen mit steigen-

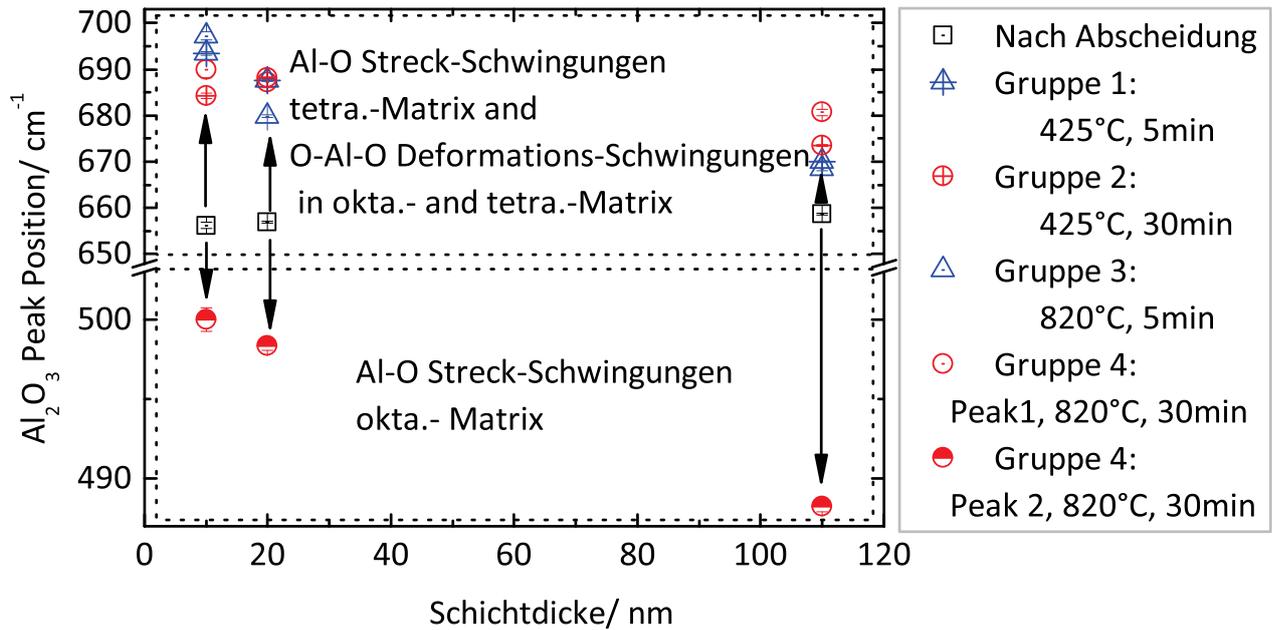


Abbildung 6.8: Temperatur-induzierte Veränderungen der FTIR-Peak-Positionen von PECVD- Al_2O_3 -Schichten mit 10 nm, 20 nm und 110 nm Schichtdicken [41]. Ohne einen Temper-Schritt und mit Temper-Temperaturen von 425°C ist Al_2O_3 durch einen breiten einzelnen Peak mit einer Peak-Position zwischen 660 cm^{-1} und 650 cm^{-1} . Durch Temper-Temperaturen von 820°C spaltet sich dieser Peak in zwei Peaks auf [41]. Die FTIR-Peak-Position ist mit der Al_2O_3 -Zusammensetzung verknüpft. Niedrigere Wellenzahlen geben einen geringeren Anteil an Al-Oktaedern (im Vergleich zu Al-Tetraedern) an und höhere Wellenzahlen einen höheren Anteil an Al-Oktaedern [104–107, 107–109]. Die Graphik ist aus Kühnhold *et al.* übernommen [41].

der Temper-Temperatur und -Dauer an (vergleiche dazu Abbildung 6.9 a) [109, 110]. Diese Beobachtung wurde bereits von Hoex *et al.* für PE-ALD- Al_2O_3 Schichten berichtet [21]. Zusätzlich zu diesem Anwachsen der SiO_x -Amplitude, konnte außerdem eine SiO_x -Peak-Verschiebung zu höheren Wellenzahlen mit steigender Temper-Temperatur und -Dauer beobachtet werden. Erreicht das SiO_x -Peak-Maximum eine Wellenzahl von ungefähr 1060 cm^{-1} , ist keine weitere Verschiebung dieses Peaks zu beobachten. Außerdem konnte beobachtet werden, dass die Linienbreiten der SiO_2 -Peaks mit steigender Temper-Dauer, Temper-Temperatur und Al_2O_3 -Schichtdicke abnehmen. Ein Vergleich der zu SiO_x gehörenden Absorptionsamplituden zwischen Proben mit 10 nm, 20 nm und 110 nm Al_2O_3 -Schichtdicken für gleiche Temper-Temperaturen und

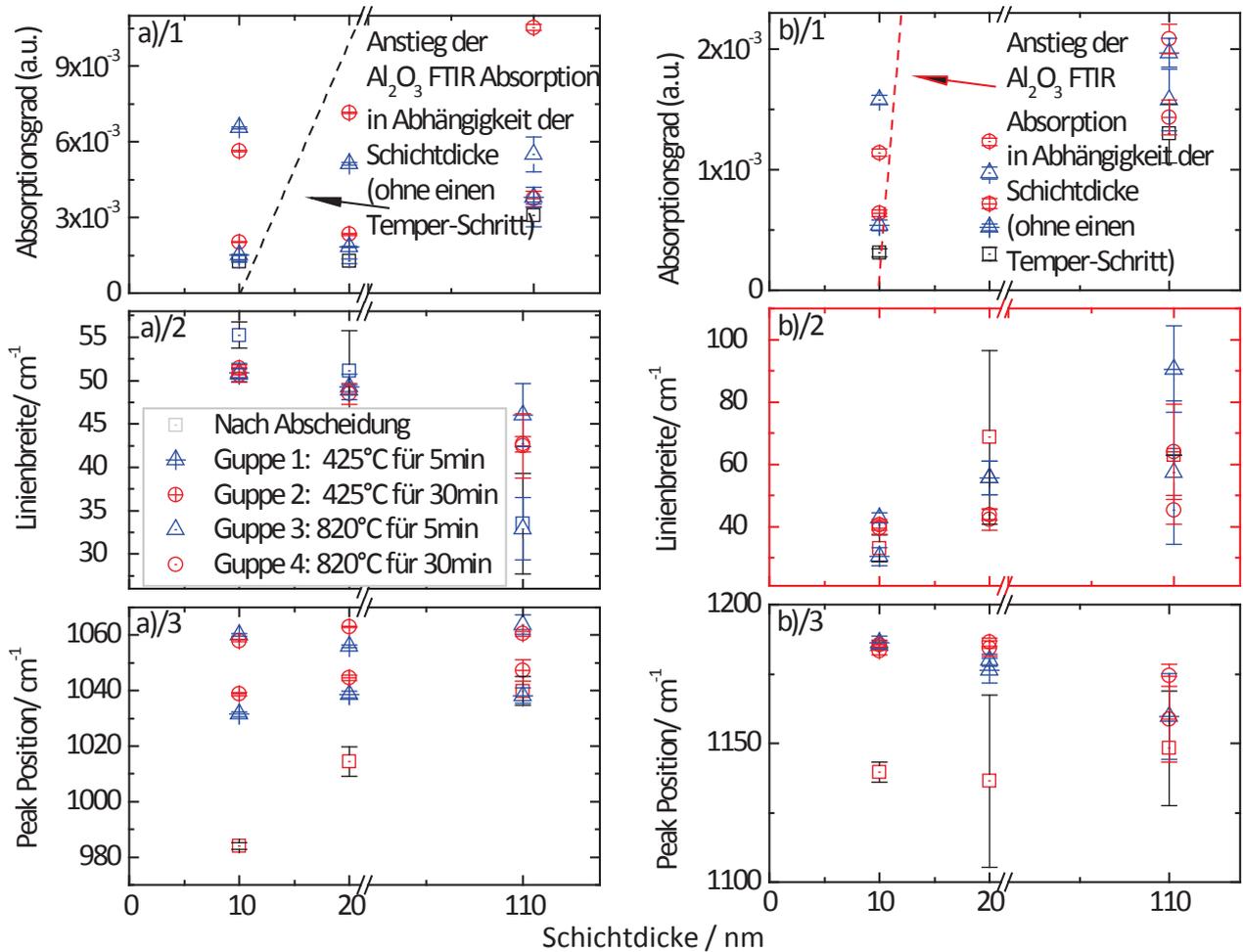


Abbildung 6.9: FTIR-Peak-Amplitude, Linienbreite und Peak-Position des FTIR-Signals von SiO_2 des $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Interfaces in a) und von SiO_2 -Phononen-Vibrationsmoden in b) [41]. Die SiO_2 -Peak-Amplitude nimmt mit steigender Temperatur und Temperatur-Dauer zu, die Peak-Position wandert zu höheren Wellenzahlen und die Linienbreite wird schmaler. Die soeben beschriebenen Vorgänge werden stärker mit wachsender Al_2O_3 -Schichtdicke [41]. Ebenso wachsen die Vibrationsmoden der SiO_2 -Phononen-Peaks mit steigender Temperatur und Temperatur-Dauer an. Die zugehörigen Linienbreiten und die Peak-Position bleiben unverändert. Die Graphik ist aus Kühnhold *et al.* übernommen [41].

-Dauern zeigt, dass die Absorptionsamplituden mit zunehmender Schichtdicke ansteigen. Dieser Anstieg der SiO_2 -Amplitude ist jedoch nicht linear von der Al_2O_3 -Schichtdicke abhängig. Auch ein Vergleich der zu den FTIR- SiO_x -Peaks gehörenden Linienbreiten zwischen unterschiedlichen Schichtdicken zeigt, dass

die Linienbreiten mit wachsender Al_2O_3 -Schichtdicke schmaler werden. Ebenfalls zeigt die zu SiO_x gehörende Peak-Position eine Schichtdickenabhängigkeit. Der Grenzwert der Wellenzahl, welcher bei ungefähr 1060 cm^{-1} liegt, wird mit steigender Schichtdicke bei immer niedrigeren Temper-Dauern und Temper-Temperaturen erreicht.

Die Amplitude der FTIR-Peaks, welche den Vibrationsmoden von Phononen in SiO_x zugeschrieben werden können (bei ungefähr 1100 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1}), steigt ebenso mit zunehmender Temper-Temperatur, Temper-Dauer und Al_2O_3 -Schichtdicke an [111, 112]. Jedoch konnte keine eindeutige Korrelation zwischen FTIR-Peak-Linienbreiten sowie FTIR-Peak-Positionen mit der Temper-Dauer, Temper-Temperatur und Al_2O_3 -Schichtdicke beobachtet werden. Das soeben beschriebene Verhalten ist in Abbildung 6.9 b) zu sehen. Die Absorptionsmoden, welche zu $\text{Si} - \text{OH}$ oder $\text{O} - \text{H}$ Streckschwingungen in $\text{Al} - \text{OH}$ gehören (bei ungefähr 2600 cm^{-1} bis 3800 cm^{-1}), konnten lediglich in Al_2O_3 -Schichten mit 110 nm Schichtdicke beobachtet werden [107]. Es wurde außerdem beobachtet, dass diese Absorptionsamplitude mit steigender Temper-Dauer und Temper-Temperatur abnimmt (vergleiche Abbildung 6.7).

H – O – H, O – C – O, C = O und CH_3 Moden

Die FTIR-Absorptionsbanden in dem Wellenzahlenbereich zwischen 1300 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} können nicht eindeutig bestimmten Molekülen zugeordnet werden [106, 107, 109]. Hier überlagern sich einige Vibrationsmoden. Die Vibrationsmoden können zum einen asymmetrischen Vibrationsmoden von $\text{H} - \text{O} - \text{H}$, $\text{O} - \text{C} - \text{O}$, CH_3 und $\text{C} = \text{O}$ zugeschrieben oder auch $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ Deformationsschwingungen in Al_2O_3 -tetraedrischer und Al_2O_3 -oktaedrischer Matrix in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [106, 107, 109]. Ohne einen Temper-Schritt ist in diesem Wellenzahlenbereich lediglich ein einzelner Peak zu sehen. Für niedrige Temper-Temperaturen spaltet sich der einzelne, breite Peak in zwei Peaks auf. Beide Amplituden der Peaks steigen mit steigender Temper-Temperatur und Temper-Dauer an. Jedoch mit einer Temper-Temperatur von 820°C für 30 min verschwinden beide Peaks. Das soeben beschriebene Verhalten ist in Abbildung 6.10 gezeigt.

Die Absorptionsamplitude welche $\text{C} - \text{O}$ zugeschrieben werden kann (bei ungefähr 2330 cm^{-1} bis 2340 cm^{-1}) [106], entsteht bei einer Temper-Temperatur von 820°C für 5 min und verschwindet auch wieder nach einer Temper-Dauer von 30 min bei 820°C . Diese Absorptionsbande ist im Vergleich zu den anderen hier diskutierten Peaks eher schwach ausgeprägt. Das Verhältnis zwischen Al_2O_3 -Peak-Amplitude und CO -Peak-Amplitude ist sehr ähnlich für

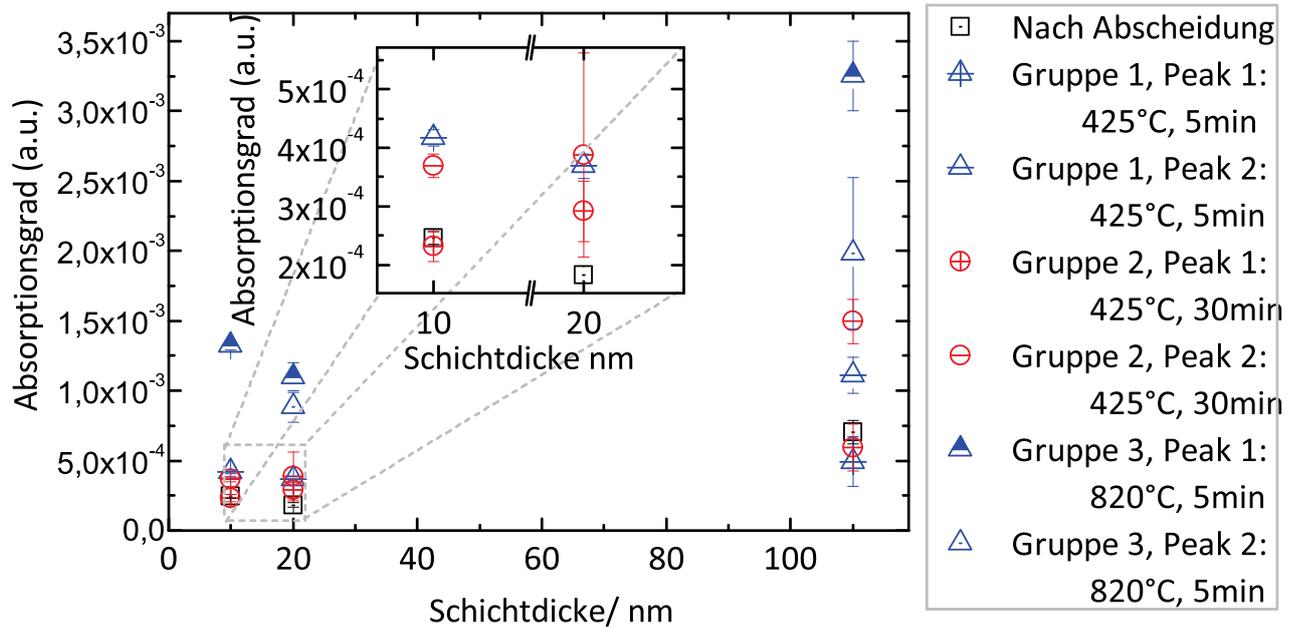


Abbildung 6.10: Amplitude der zu $\text{O}-\text{C}-\text{O}$, CH_3 , $\text{C}=\text{O}$ oder $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ gehörenden Vibrationsmoden in einem Wellenzahlenbereich zwischen 1300 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} [106, 107, 109]. Ohne einen Temper-Schritt ist lediglich ein breiter Peak in dem angegebenen Wellenzahlenbereich zu sehen [41]. Durch einen Temper-Schritt spaltet sich dieser Peak in zwei Peaks auf und beide Peaks wachsen mit steigender Temper-Dauer und Temper-Temperatur an [41]. Beide Peaks verschwinden nach einem Temperatur-Schritt bei 820°C für 30 min. Die Graphik ist aus Kühnhold *et al.* übernommen [41].

10 nm (ungefähr $4,5 \times 10^2$), 20 nm (ungefähr $7,7 \times 10^2$) und 110 nm (ungefähr $3,9 \times 10^2$) Al_2O_3 Schichtdicken.

6.4 Ergebnisse: DFT-Simulationen

Die Eigenschaften des Interfaces zwischen Si und Al_2O_3 sind entscheidend für die Qualität der Oberflächenpassivierung. Doch durch FTIR-Messungen ist die Unterscheidung zwischen Al_2O_3 -Bulk und Si/ Al_2O_3 -Interface nicht möglich. Aus diesem Grund wurden DFT-Simulationen des Interfaces im Rahmen der Veröffentlichung Kühnhold *et al.* von Francesco Colonna durchgeführt [41]. Eine Superzelle bestehend aus 4-Monolagen Si mit (100) Si-Oberflächenorientierung, wurde mit drei Monolagen von κ - Al_2O_3 in Kontakt gebracht. Wie im Kapitel 2.1 erwähnt, wurde in der vorliegenden Arbeit zur Oberflächenpassivierung

amorphes Al_2O_3 verwendet. Amorphes Al_2O_3 besteht mehrheitlich aus Tetraedern im Vergleich zu Oktaedern. Die Simulation von amorphen Schichten ist nicht trivial und aus diesem Grund wurde eine kristalline Al_2O_3 -Phase gewählt, bei der der Anteil an Tetraedern vergleichsweise hoch ist. κ - Al_2O_3 besitzt ein Verhältnis aus Tetraedern zu Oktaedern von 1 : 1 (mehr Informationen zu diesem Thema können in Unterabschnitt 2.3.2 gefunden werden). Um für die dünne, intrinsisch wachsende SiO_x -Schicht zwischen Si und Al_2O_3 Rechnung zu tragen, wurden Sauerstoffatome von je vier Al_2O_3 -Tetraedern und vier Al_2O_3 -Oktaedern als Bindung zwischen Si und Al_2O_3 gewählt. Stöchiometrisch bedeutet das, dass die Hälfte der Sauerstoffatome zur Si-Oberfläche gehört und die andere Hälfte der Sauerstoffatome zum Al_2O_3 -Bulk. Noch zwei weitere Monolagen aus Al_2O_3 -Tetraedern und Al_2O_3 -Oktaedern wurden auf der ersten Monolage Al_2O_3 für die Simulation verwendet. Wasserstoffatome wurde verwendet um die offenen Bindungen an den Rändern zu sättigen. Die soeben beschriebene Probenstruktur wurde periodisch in alle Raumrichtungen wiederholt. Die Strukturen wurden mit Hilfe der *ab initio* Methode auf Basis der *Dichte-Funktional-Theorie* relaxiert [177, 178]. Das Ergebnis der soeben beschriebenen Struktur nach Relaxation ist in Abbildung 6.11 a) zu sehen. Im nächsten Schritt wurden drei zusätzliche Sauerstoffatome in Si als Zwischengitteratome in das Si/ Al_2O_3 -Interface hinzugefügt. Das dazugehörige Ergebnis nach Relaxation ist in Abbildung 6.11 b) zu sehen. Wie zu erkennen ist, führt der zusätzlicher Sauerstoff zu zusätzlichen Al_2O_3 -Oktaedern.

6.5 Diskussion der Ergebnisse

6.5.1 Kristallisation

Kristallisation und Al_2O_3 -Schichtdicke

Wie aus den XRD-Ergebnissen hervorgeht, kristallisiert das amorphe Al_2O_3 mit einem Temper-Schritt bei 820°C für 30 min zu γ - Al_2O_3 . Die Peak-Breiten der XRD-Komponenten waren für Al_2O_3 -Schichten mit 110 nm Schichtdicke um ungefähr 15 % schmaler als für Al_2O_3 -Schichten mit 20 nm-Schichtdicke. Damit kann gefolgert werden, dass der Al_2O_3 -Kristallisationsgrad mit wachsender Al_2O_3 -Schichtdicke zunimmt. Diese Beobachtung stimmt mit den Untersuchungen von Jakschik *et al.* überein [176]. Weshalb dickere Al_2O_3 -Schichten schneller kristallisieren, kann durch die folgenden Einflüssen begründet werden:

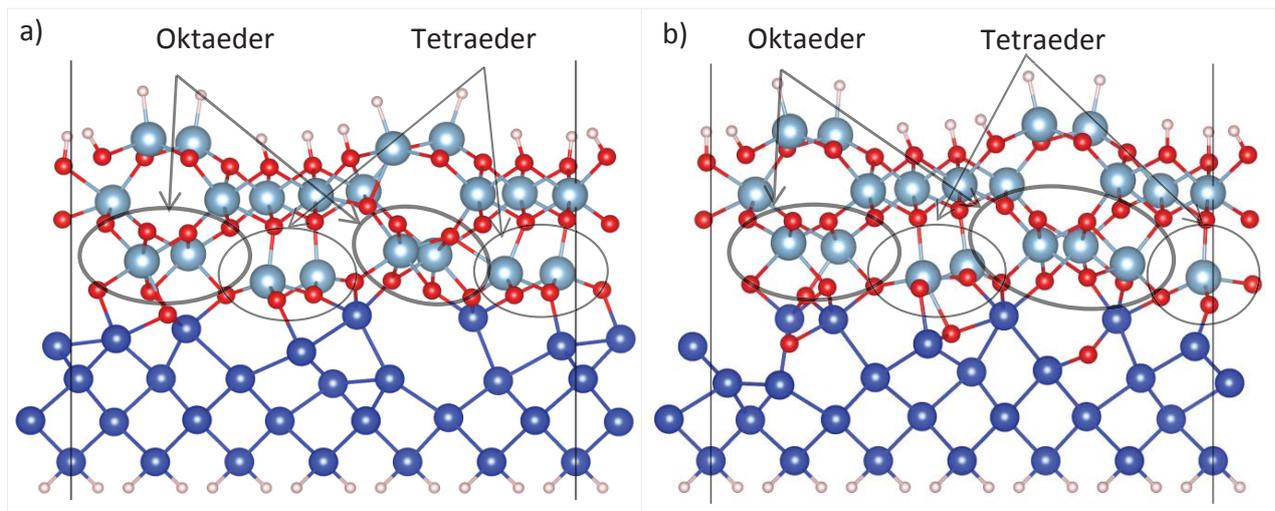


Abbildung 6.11: DFT-Simulationen des Si/Al₂O₃-Interfaces von κ -Al₂O₃ auf Si [41]. In a) ohne zusätzlichen Sauerstoff am Si/Al₂O₃-Interface und in b) mit zusätzlichem Sauerstoff. Der zusätzliche Sauerstoff am Interface führt zu der Ausbildung weiterer Oktaeder am Si/Al₂O₃-Interface. (Die Graphik ist aus Kühnhold *et al.* übernommen [41]. Die Simulationen wurden von Francesco Colonna im Rahmen der Veröffentlichung Kühnhold *et al.* durchgeführt [41].)

- Eine dünnere Al₂O₃-Schicht besitzt weniger Moleküle womit die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung gegenüber dickeren Schichten reduziert ist.
- Mit sinkender Schichtdicke steigt die Verspannung in der Al₂O₃-Schicht und damit wird eine Kristallisation erschwert [151, 179].
- Die Wechselwirkung zwischen der Si-Oberfläche und der amorphen bzw. kristallinen Al₂O₃-Phase hat Einfluss auf die Kristallisation [180].

Die hier beobachtete Kristallisation der Al₂O₃-Schichten konnte nicht nur mit Hilfe der XRD-Methode beobachtet werden. Auch die Ergebnisse aus Ellipsometrie, FTIR und der Ätzrate lassen sich mit der Kristallisation korrelieren und werden im Folgenden diskutiert.

Massenverdichtung

Kombiniert man die Beobachtung der Temperatur-induzierten Reduktion der Schichtdicke, der Erhöhung des Brechungsindex, sowie der Steigerung der Ätzrate, kann auf eine Temperatur-induzierte Massenverdichtung geschlossen

werden ¹. Die stärkste Verdichtung wurde für alle drei Schichten bei einer Temper-Temperatur von 820°C und einer Dauer von 30 min beobachtet. Mit steigender Al_2O_3 -Schichtdicke konnten höhere Massenverdichtungen beobachtet werden. Es ist naheliegend, dass die Kristallisation mit einem Anstieg der Massenverdichtung einhergeht.

FTIR und Kristallisation

Die Kristallisation von amorphem Al_2O_3 zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bedeutet eine Erhöhung von Al^{3+} -Ionen in Al_2O_3 -Oktaeder-Matrix gegenüber Al-Atomen, welche Tetraederplätze besetzen (vergleiche dazu Abschnitt 2.3). Diese Veränderung kann mit den hier durchgeführten FTIR-Messungen korreliert werden. Die Amplitude des FTIR-Peaks, welcher Al – O-Streck-Schwingungen in oktaedrischen Al_2O_3 -Matrizen ($400 - 530 \text{ cm}^{-1}$) zugeschrieben werden kann, wächst mit steigender Temper-Dauer und Temper-Temperatur. Auch hier konnte beobachtet werden, dass diese Veränderung mit wachsender Al_2O_3 -Schichtdicke zunimmt.

6.5.2 Auswirkungen der Kristallisation auf das Si/ Al_2O_3 -Interface

Kristallisation und das SiO_x -Interface

Auch FTIR-Schwingungsmoden, welche SiO_x zugeschrieben werden können ($900\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$), zeigen Temperatur-induzierte Veränderungen. Mit steigender Temper-Dauer und Temper-Temperatur steigt die Amplitude des FTIR-Peaks von SiO_x , die Linienbreite dieses Peaks nimmt ab und die Peakposition wird zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Verschiebung der Peakposition sättigt bei ungefähr 1600 cm^{-1} . Die drei eben genannten Phänomene deuten darauf hin, dass das SiO_x -Interface zwischen Al_2O_3 und Si während eines Temper-Schrittes anwächst und von Si – O zu O – Si – O (SiO_x zu SiO_2) umstrukturiert wird [51, 109, 110]. Erneut sind auch diese Veränderungen von der ursprünglichen Al_2O_3 -Schichtdicke abhängig. Ohne einen Temper-Schritt ist die SiO_x -Peak Amplitude für Al_2O_3 -Schichten mit Schichtdicken von 10 nm und 20 nm im Vergleich zu den Al_2O_3 -Schichten mit 110 nm um etwa 70 % kleiner. Auch die entsprechenden Peakpositionen der dünneren Schichten weisen

¹eine Erhöhung des Brechungsindex und eine Reduktion der Schichtdicke reicht nicht aus um auf eine erhöhte Massendichte zu schließen sonder lediglich auf eine erhöhte optische Dichte.

eine um etwa 10 % kleinere Wellenzahl auf und die entsprechende Linienbreite ist um etwa 40 % breiter. Ein Vergleich zwischen der SiO_2 - und der Al_2O_3 -Peak-Amplitude mit steigender Al_2O_3 Schichtdicke zeigt, dass der Anstieg der SiO_2 -Amplitude gegenüber der Al_2O_3 -Amplitude verringert ist (vergleiche Abbildung 4.4 a)/1). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass sich die Moleküle der beobachteten SiO_x -Vibrationsmoden nicht innerhalb der Al_2O_3 -Schicht befinden. TEM-Messungen bestätigen, dass sich am Interface zwischen Si und Al_2O_3 eine SiO_x -Schicht während des Al_2O_3 -Wachstums ausbildet und dass diese mit einem Temper-Schritt anwächst [8, 12]. Dickere Al_2O_3 -Schichten besitzen mehr Sauerstoff und damit wäre eine größere Ansammlung an SiO_x -Molekülen am Interface nicht verwunderlich. Außerdem kann das soeben beschriebene Phänomen mit der beobachteten Schichtdicken-abhängigen Massenverdichtung in Verbindung stehen. Mit steigender Massendichte ist die Temperatur-induzierte Effusion von beispielsweise Sauerstoff erschwert. Da mit der Kristallisation von Al_2O_3 eine erhöhte Dichte an Oktaedern (AlO_6) im Vergleich zu Tetraedern (AlO_4) einhergeht, könnte eine erhöhte Sauerstoffdichte am Si/ Al_2O_3 -Interface die Wahrscheinlichkeit der Kristallisation erhöhen. Denn Oktaeder besitzen im Vergleich zu Tetraedern pro Al-Atom zwei Sauerstoffatome mehr. Diese Vermutung konnte mit Hilfe von DFT-Simulationen bestätigt werden. Die steigende Sauerstoff-Dichte am Si/ Al_2O_3 -Interface mit steigender Al_2O_3 -Dichte gibt damit noch einen weiteren Grund, weshalb die Kristallisation mit steigender Al_2O_3 -Schichtdicke ansteigt.

Kristallisation, Q_{tot} und D_{it}

Durch die Kristallisation der Al_2O_3 -Schichten werden auch die Interface-Eigenschaften verändert. Beispielsweise bedeutet die Kristallisation vom Al_2O_3 eine Steigerung der mittleren Koordinationszahl am Si/ Al_2O_3 -Interface (siehe Unterabschnitt 2.5.1). Dies wiederum korreliert mit einer Steigerung der D_{it} . Zusätzlich bewirkt die Kristallisation der Al_2O_3 Schichten eine deutliche Erhöhung an Al_2O_3 -Oktaedern im Vergleich zu Al_2O_3 -Tetraedern (siehe 2.3). Dies wiederum könnte mit der reduzierten Dichte an Q_{tot} am Interface zwischen Si und kristallinem Al_2O_3 in Verbindung stehen.

6.5.3 Blistering

Ein Zusammenhang zwischen Blistering und dem Ausgasen von Wasserstoffverbindung gilt als sehr wahrscheinlich [32]. Aus den Untersuchungen des FTIR-Peaks, welcher mit Si – OH und O – H Vibrationsmoden in Verbindung ge-

bracht werden kann, ist ersichtlich, dass Wasserstoff in den hier untersuchten Al_2O_3 -Schichten vorhanden ist. Der soeben genannte FTIR-Peak konnte lediglich für Al_2O_3 -Schichten mit einer Schichtdicke von 110 nm beobachtet werden. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass ein Großteil des Wasserstoffs im Al_2O_3 Bulk selber und nicht am Interface positioniert ist. Damit kann geschlossen werden, dass es sich bei dem eben genannten Peak vor allem um O – H und nicht um Si – OH handelt. Es wurde außerdem beobachtet, dass die Amplitude des O – H-Peaks mit steigender Temper-Dauer und Temper-Temperatur abnimmt. Damit ist es sehr wahrscheinlich, dass Wasserstoff während der hier angewendeten Temper-Schritte aus Al_2O_3 effundiert. Diese Beobachtung ist konsistent zu Dingemans *et al.* [22]. Ein mögliches Model zur Entstehung von Blistering könnte nun wie folgt aussehen: Während eines Temper-Schritts diffundiert Wasserstoff durch die Al_2O_3 Schicht. Trifft dieser Wasserstoff auf Fehlstellen, zum Beispiel Void, kann dieser dort festgehalten werden. Durch steigende Temper-Temperatur und Temper-Dauer könnte der Gasdruck in solchen Voids steigen bis es zur Zerstörung der entsprechenden Voids kommt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Temperatur-induzierte Massenverdichtung der Al_2O_3 -Schichten Auswirkungen auf die Effusion von Wasserstoffverbindungen hat. Dies könnte ein Hinweis auf die Schichtdickenabhängigkeit von Blistering geben. Bei gleicher Temperatur-Einwirkung weisen dickere Al_2O_3 -Schichten im Vergleich zu dünneren Schichten eine höhere Massendichte auf. Damit wäre die Diffusion von Wasserstoff in dickeren Al_2O_3 -Schichten erschwert. Dies könnte zum Beispiel zur Folge haben, dass Wasserstoff, welcher in Voids gefangen ist, in dickeren Schichten erst bei höheren Gasdrücken aus den Voids gelangen könnte. Zusätzlich weisen dickere Al_2O_3 -Schichten geringere Verspannungen auf, womit die Dichte an Voids größer sein könnte. Zumindest wurde ein solcher Zusammenhang in amorphen Kohlenstoffschichten auf Si beobachtet [152]. Ebenso wird diese Vermutung von den Ergebnissen aus Kapitel 4 unterstützt. Hier konnte beobachtet werden, dass das EPR-Signal der CH_3 -Radikale für Schichten mit einer Dicke von 40 nm im Vergleich zu Schichten mit nur 10 nm Dicke um ungefähr fünf Größenordnungen größer ist. Das wiederum bedeutet, dass die Voiddichte für Schichtdicken ab 40 nm deutlich höher ist als für dünnere Al_2O_3 -Schichtdicken.

6.5.4 Aktivierung und Degradation

Die Temperatur-induzierte Aktivierung und Degradation der Al_2O_3 -Schichten konnte anhand der Interface-Eigenschaften Q_{tot} und D_{it} sowie der τ_{eff} untersucht werden.

Aktivierung

Durch einen Temper-Schritt bei 425°C für 30 min wurden für alle hier untersuchten Al₂O₃-Schichtdicken (10 nm, 20 nm und 110 nm) niedrigste D_{it} und höchste Q_{tot} Werte beobachtet. Dies korreliert mit einer hohen Lebensdauer. In diesem Fall wird von Aktivierung gesprochen. Ein Vergleich der Massendichte, der FTIR- und COCOS-Ergebnisse ohne einen Temper-Schritt und nach der Aktivierung der Passivierung zeigen, dass die Aktivierung vor allem in der Reduktion der D_{it} und der Steigerung der Q_{tot} zu sehen ist. Jedoch kann die Aktivierung nicht mit prägnanten Änderungen in den FTIR-Spektren oder mit einer Änderung der Massendichte korreliert werden. Diese Beobachtung ist des Weiteren für alle Schichtdicken identisch. Wie beispielsweise in Unterabschnitt 6.5.3 erwähnt, geht aus den FTIR-Messungen hervor, dass sich Wasserstoff im Al₂O₃-Bulk befindet. Dafür sprechen auch Untersuchungen von Dingemans *et al.* [22]. Dingemans *et al.* konnte weiterhin zeigen, dass ein Temper-Schritt bei 400°C für 10 min die Wasserstoffkonzentration am Si/Al₂O₃-Interface erhöht [22]. Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass Interfacedefekte durch Wasserstoff passiviert werden können und damit die D_{it} reduziert wird (eine detailliert Diskussion zu diesem Thema ist auch in Unterabschnitt 2.6.1 zu finden). Dass Wasserstoff bei der Aktivierung eine wichtige Rolle spielt, wird durch weitere Beobachtung bestätigt: Ein Vergleich von τ_{eff} zwischen Al₂O₃-Schichten mit 10 nm Schichtdicken und 20 nm bzw. 110 nm ergibt, dass τ_{eff} für Al₂O₃-Schichten mit 10 nm Schichtdicke um insgesamt eine Größenordnung niedriger ist als dies für Al₂O₃-Schichten mit 20 nm und 110 nm der Fall ist. Dies könnte damit erklärt werden, dass insgesamt die Wasserstoffmenge mit sinkender Al₂O₃-Schichtdicke abnimmt. Zusätzlich können außerdem die erhöhte Schichtverspannung in dünneren Schichten und zum anderen die niedrigere Massendichte in dünneren Schichten zu einer verstärkten Wasserstoff-Effusion führen. Die eben genannten Effekte könnten so zu einer höheren D_{it} führen.

Der mit der Aktivierung einhergehende Anstieg in Q_{tot} wurde in den Kapiteln 4 und 5 behandelt.

Degradation

Durch einen Temperatur-Schritt bei 820°C für 5 min und 30 min wurden für alle hier untersuchten Al₂O₃-Schichtdicken hohe D_{it} und niedrige Q_{tot} beobachtet. Dies korreliert mit einer niedrigen Lebensdauer. In diesem Fall wird

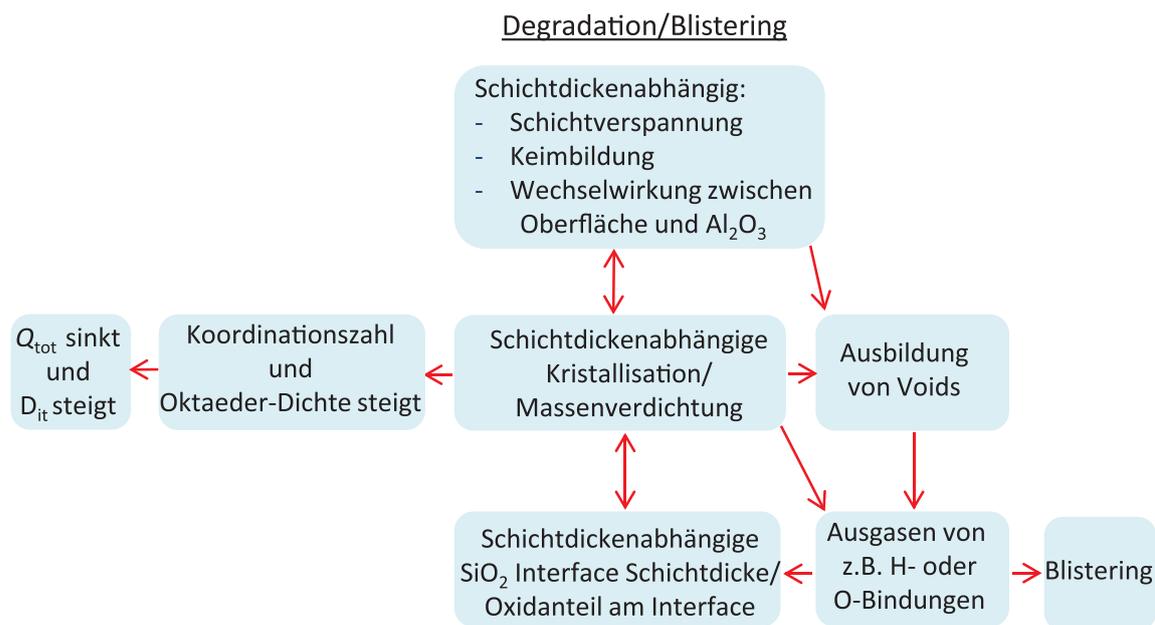


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung der Zusammenhänge zwischen schichtdickenabhängiger Kristallisation, der damit verbundenen Degradation und Blistering. Es sei erwähnt, dass neben des angedeuteten Zusammenhangs zwischen D_{it} und mittlerer Koordinationszahlen auch die Wasserstoff-Effusion eine wichtige Rolle spielen könnte.

von Degradation gesprochen. Die hier beobachtete Degradation geht mit einer deutlichen Steigerung der D_{it} und mit einer etwas schwächer ausgeprägten Senkung der Q_{tot} einher. Diese Degradation kann im Wesentlichen mit den folgenden drei Mechanismen korreliert werden:

- Kristallisation von Al_2O_3 : Wie in Unterunterabschnitt 6.5.2 beschrieben, führt die Kristallisation der Al_2O_3 Schichten zu einer Reduktion von Q_{tot} (erhöhte Dichte an Oktaedern) und einer Steigerung in D_{it} (Vergrößerte mittlere Koordinationszahl).
- Anwachsen und Umstrukturierung des SiO_x -Interfaces: Wie in Unterunterabschnitt 6.5.2 beschrieben, führt eine Steigerung der Sauerstoffdichte zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit der Kristallisation.
- Wasserstoff de-Passivierung: durch die Temperatur-induzierte Abnahme der FTIR-Amplitude, welche zu O – H gehört, ist die Effusion von Wasserstoff aus Al_2O_3 während der hier verwendeten Temper-Schritte wahrscheinlich. Eine Steigerung der D_{it} durch Wasserstoff de-Passivierung ist damit naheliegend.

Der Zusammenhang zwischen Degradation, Kristallisation, Blistering und die entsprechenden Schichtdickenabhängigkeiten ist in Abbildung 6.12 zu sehen.

6.6 Kapitel Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Temperatur-induzierte Aktivierung, Degradierung und das Blistering von PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivierung der PECVD- Al_2O_3 -Passivierung nicht mit einer prägnanten Molekülstruktur-Änderung und ebenso wenig mit einer prägnanten Änderung der Massendichte einhergeht, sondern vor allem auf der Reduktion der D_{it} beruht. Die Reduktion der D_{it} kann auf Wasserstoff-Passivierung zurückgeführt werden.

Die Degradation hingegen kann mit der Kristallisation von amorphen Al_2O_3 zu γ - Al_2O_3 erklärt werden. Die Kristallisation von Al_2O_3 konnte neben XRD-Messungen auch mit Hilfe von FTIR- und Ellipsometrie-Messungen beobachtet werden. FTIR-Messungen ergaben, dass der Anteil an Al-Oktaedern gegenüber Al-Tetraedern durch die Kristallisation ansteigt. Mit Hilfe von Ellipsometrie-Messungen konnte eine, mit der Kristallisation einhergehende Massenverdichtung beobachtet werden. Durch die Kristallisation von Al_2O_3 -Schichten ändern sich die Interface-Eigenschaften zwischen Si und Al_2O_3 . Durch eine erhöhte Dichte an Al-Oktaedern kann es zu einer Reduktion von Q_{tot} kommen. Der Anstieg der D_{it} kann durch höhere mittlere Koordinationszahlen erklärt werden.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Kristallisation von der Al_2O_3 -Schichtdicke abhängt. Bei gleicher Temperatur und Temper-Dauer, weisen dickere Al_2O_3 -Schichten einen höheren Kristallisationsgrad auf. Damit verbunden, weisen dickere Al_2O_3 -Schichten höhere Massendichten auf. Unter anderem aus diesem Grund ist das Ausgasen von Wasserstoff-Verbindungen in dickeren Schichten erschwert. Dies könnte eine Ursache für das schichtdickenabhängige Phänomen Blistering sein.

7

Ein Vergleich von Th-, PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten

7.1 Kapitel-Einleitung

Eine Möglichkeit zur Untersuchung der chemischen und der Feld-Effekt-Passivierung beruht darauf, Th-ALD-, PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten miteinander zu vergleichen. Wie in Unterabschnitt 2.5.4 beschrieben, weisen Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten auf Si ohne einen Temper-Schritt niedrige D_{it} - und niedrige Q_{tot} -Werte auf. Hingegen führen PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten zu hohen D_{it} - und hohen Q_{tot} -Werten. In Th-ALD-Schichten ist ein Temper-Schritt vor allem zur Steigerung von Q_{tot} und bei PE-ALD- und PECVD-Schichten vor allem zur Reduktion der D_{it} nötig. Aufgrund dieser physikalisch unterschiedlichen Eigenschaften zwischen PE-ALD- und PECVD- auf einer Seite und Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten auf der anderen Seite eignen sich diese Schichten im Vergleich hervorragend zur Untersuchung der D_{it} und Q_{tot} . In diesem Kapitel werden daher physikalische Eigenschaften dieser drei Al_2O_3 -Schichten experimentell untersucht und die Ergebnisse werden verglichen. Zur Charakterisierung der Th-ALD-, PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten wurden Ellipsometrie, FTIR, COCOS, QSSPC und EPR Messungen durchgeführt.

7.2 Experimentelle Durchführung

Für die folgenden Experimente wurden 4" *p*-Typ Float Zone (FZ) Si-Wafer mit glanzgeätzter Oberfläche verwendet. Die Basisdotierung der Wafer für EPR-Experimente war $100 \Omega\text{cm}$, für alle weiteren Experimente $1 \Omega\text{cm}$. Vor der Al_2O_3 -Beschichtung wurden die Wafer mit einer 110°C heißen und 70%igen HNO_3 -Lösung, gefolgt von einem 1%igen HF -Dip gereinigt. Die Beschichtun-

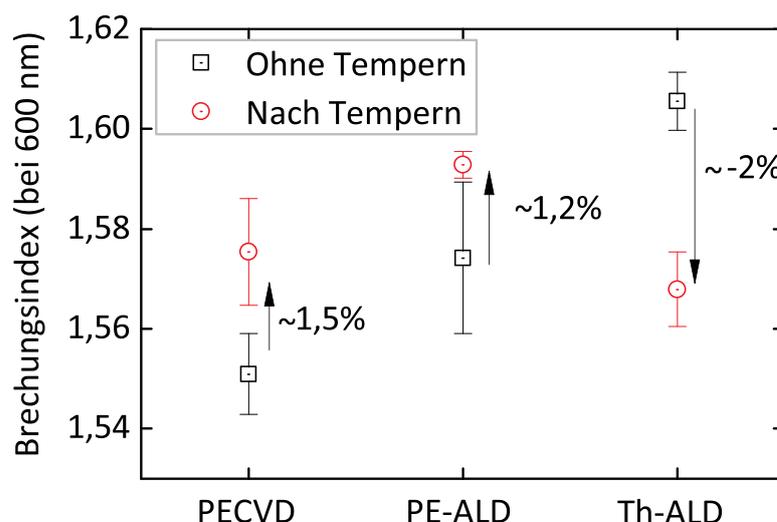


Abbildung 7.1: Brechungsindex für PECVD-, PE-ALD- und Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten vor und nach einem Temper-Schritt bei 450°C für 5 min. Jeder Datenpunkt besteht aus dem Mittelwert von vier Messpunkten. Der Fehler stellt die Standardabweichung dar.

gen wurden wie in Unterabschnitt 2.2.1 durchgeführt. Alle Proben wurden nach der Abscheidung mithilfe von Ellipsometrie, FTIR, COCOS, QSSPC und EPR untersucht. Nähere Informationen zu den Charakterisierungsmethoden können in dem Kapitel 3 gefunden werden. Nach der Charakterisierung folgte ein Temperaturschritt von 450°C für 5 min auf einer Hotplate in Laboratmosphäre. Erneut wurden alle genannten Charakterisierungsmethoden angewendet.

7.3 Experimentelle Ergebnisse

7.3.1 Ergebnisse: Schichtdicken und Brechungsindizes

Zum Vergleich der drei Al_2O_3 -Schichtarten (Th-ALD-, PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3) wurde die Schichtdicke konstant gehalten. Ellipsometriemessungen ergaben Schichtdicken von ca. (20 ± 2) nm für alle drei Al_2O_3 -Schichttypen nach der Abscheidung (ohne einen Temper-Schritt). Durch einen Temper-Schritt von 450°C für 5 min nehmen die Schichtdicken von PE-ALD-, PECVD- und Th-ALD- Al_2O_3 Schichten um ca. 3% ab. Der Brechungsindex veränderte sich ebenfalls während des Temporns. Interessanterweise stieg der Brechungsindex für PE-ALD- und PECVD-Schichten an, für Th-ALD-Schichten nahm er jedoch um ca. 2% ab. Dieses Verhalten ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

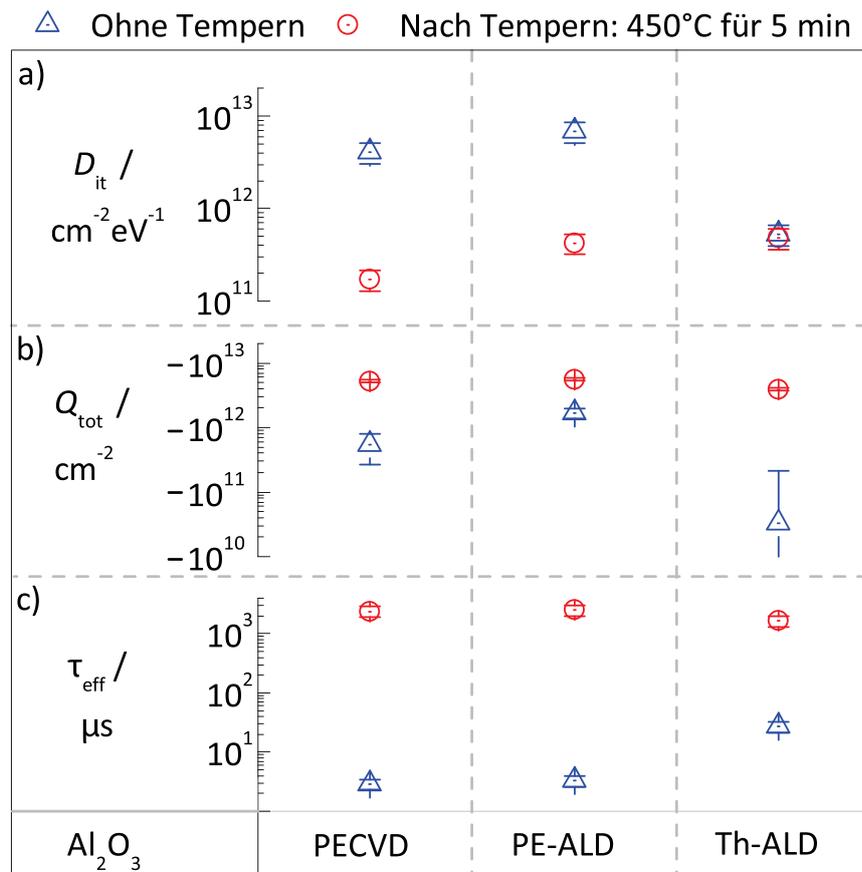


Abbildung 7.2: D_{it} a), Q_{tot} b) und τ_{eff} c) für PE-ALD-, Th-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten ohne einen Temper-Schritt und nach einen Temper-Schritt bei 450°C für 5 min. Jeder Datenpunkt besteht aus vier Messpunkten. Die jeweilige Standardabweichung ist gegeben. Die Ergebnisse stimmen gut mit der Literatur überein [7, 8, 37].

7.3.2 Ergebnisse: τ_{eff}

Direkt nach der Abscheidung ist τ_{eff} für alle drei Schichten sehr gering (vergleiche Abbildung 7.2). Für PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten liegt sie bei nur wenigen μs . Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten weisen eine etwas höhere Lebensdauer von $30 \mu\text{s}$ direkt nach der Abscheidung auf. Eine Temperaturbehandlung der Schichten erhöht die Lebensdauer aller drei Schichten deutlich. PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten erreichen ein Lebensdauerniveau von $\tau_{eff} \approx 2,4 \text{ ms}$. Hingegen erreicht die Th-ALD- Al_2O_3 -Schicht zwar eine hohe aber doch um ca. 35% geringere Lebensdauer gegenüber PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf. Vergleichbare Ergebnisse wurden bereits vielfach publiziert [8, 17, 21, 37, 181].

7.3.3 Ergebnisse: D_{it}

Ohne einen Temper-Schritt ist die D_{it} der PECVD-Al₂O₃-Schicht mit $D_{it} \approx 4 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, etwas niedriger im Vergleich zu PE-ALD-Al₂O₃-Schichten mit $D_{it} \approx 7 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Die niedrigsten Defektdichten mit $D_{it} \approx 4 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ konnte jedoch für Th-ALD-Al₂O₃ Schichten beobachtet werden. Für den Fall von PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten, führt der Temper-Schritt zu einer Reduzierung von D_{it} um mehr als eine Größenordnung. Erneut ist die D_{it} der PECVD-Al₂O₃-Schicht etwas geringer im Vergleich zu PE-ALD-Al₂O₃-Schichten. Im Fall der Th-ALD- Al₂O₃-Schicht hingegen ist die Änderung der D_{it} durch einen Temper-Schritt nicht signifikant. Diese Ergebnisse stimmen gut mit der Literatur überein [7, 8, 37].

7.3.4 Ergebnisse: Q_{tot}

Für PE-ALD-Al₂O₃ und PECVD-Al₂O₃ Schichten ist $|Q_{tot}|$ bereits relativ hoch (negativ), auch ohne einen Temper-Schritt. Ein Temper-Schritt erhöht hier die negative Ladungsträgerdichte nur leicht und zwar auf $Q_{tot} \approx -5 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Für Th-ALD-Al₂O₃-Schichten ist hingegen $Q_{tot} \approx -3 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ und damit ohne einen Temper-Schritt klein. Durch den Temper-Schritt erhöht sich die negative Ladungsträgerdichte von Th-ALD-Al₂O₃-Schichten auf $Q_{tot} \approx -4 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Auch diese Ergebnisse stimmen gut mit der Literatur überein [7, 7, 8, 17, 37].

7.3.5 Ergebnisse: Molekül-Struktur

Um ein tieferes Verständnis für molekulare Unterschiede zwischen den Th-ALD-, PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten zu bekommen wurden FTIR-Messungen durchgeführt. FTIR-Spektren wurden vor und nach einem Temper-Schritt aufgenommen. In Abbildung 7.3 a) bis c) sind die entsprechenden Spektren abgebildet. Die gemessenen Datenpunkte sind durch dicke blaue Linien dargestellt. Jedes Spektrum stellt den Mittelwert von vier Messungen dar und die jeweilige Standardabweichung ist als Fehlerbalken gekennzeichnet. Die gezeigten Spektren wurden nach einem Temper-Schritt bei 450°C und einer Zeitdauer von 5 min aufgenommen. Die schwarzen, dünnen Linien in Abbildung 7.3 stellen einzelne Beiträge der Spektrensimulation dar. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten der drei Spektren (Abbildung 7.3 a), b) und c)) aufgezählt und miteinander verglichen (eine Literaturübersicht der Al₂O₃-FTIR-Peakpositionen und der dazugehörigen Moleküle ist in Unterabschnitt 2.6.3

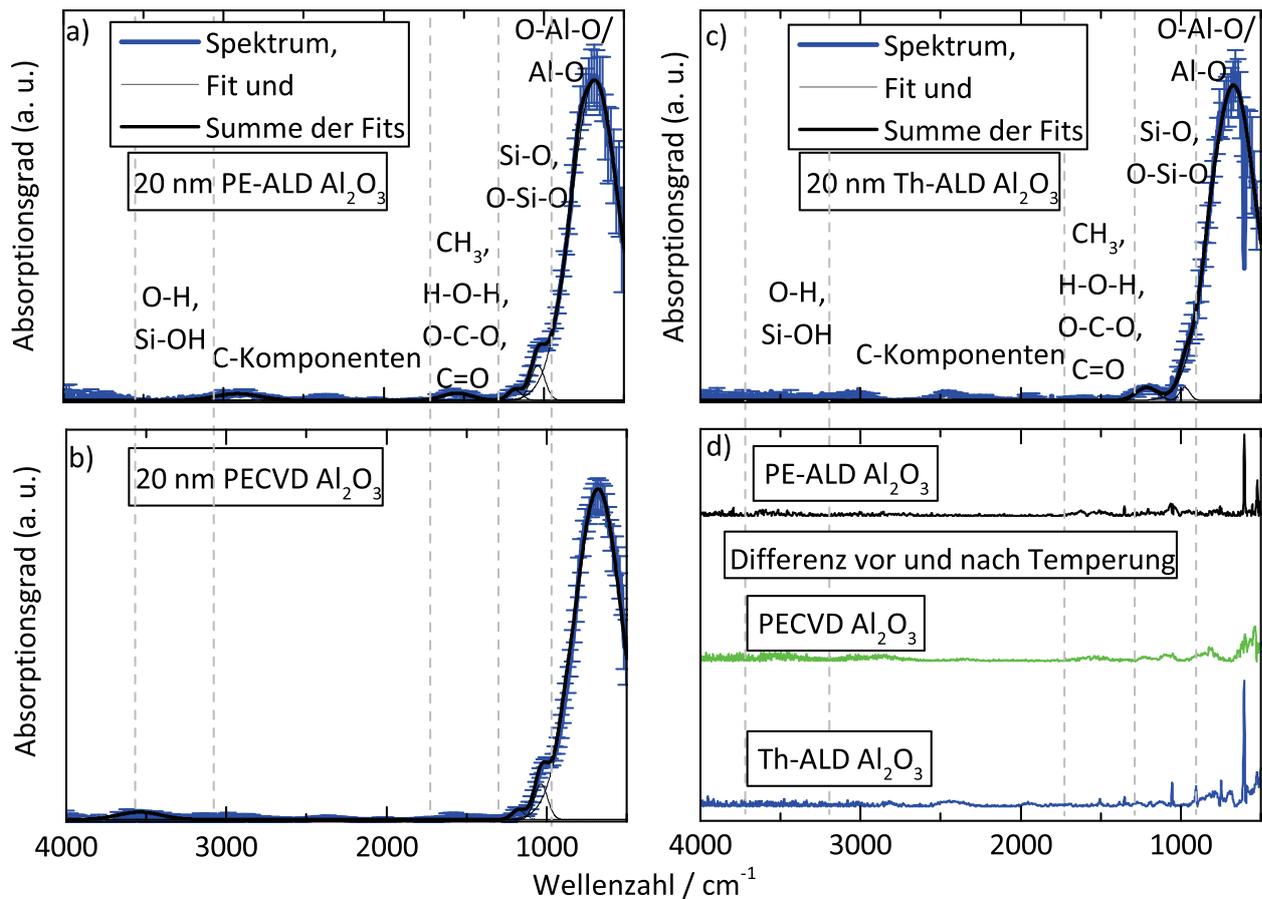


Abbildung 7.3: FTIR-Spektrum von PE-ALD- a), PECVD- b) und Th-ADL- c) Al_2O_3 -Schichten auf Si nach einem Temper-Schritt bei 450°C für 5 min. In d) sind die Differenzspektren gezeigt, welche vor und nach dem genannten Temper-Schritt erhalten wurden.

zu finden). Linienbreiten, Amplituden und Peakposition der FTIR-Moden von Al_2O_3 ($400 - 850 \text{ cm}^{-1}$) sind für alle drei hier untersuchten Al_2O_3 -Schichten sehr ähnlich. Auch die Peaks, welche zu Kohlenstoffverbindungen, Si-OH oder O-H gehören können ($4000 - 1700 \text{ cm}^{-1}$), sind für alle drei Spektren sehr ähnlich. In diesem Bereich ist jedoch auch das Signal- zu Rausch-Verhältnis sehr groß. Daher ist jede Aussage in diesem Bereich und damit auch der Vergleich zwischen den drei Al_2O_3 -Schichten schwierig. Jedoch in den Wellenzahlenbereichen von SiO_x (zwischen ungefähr 900 cm^{-1} und 1300 cm^{-1}) sowie in dem Bereich von H_2O , CO_2 , CH_3 und CO ($1900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$), können Unterschiede zwischen den Spektren der drei Schichten beobachtet werden. Zunächst fällt auf, dass der Peak welcher H_2O , CO_2 , CH_3 und CO zugeschrieben werden kann, für PE-ALD- Al_2O_3 -Schichten am deutlichsten zu sehen ist. Für PECVD-

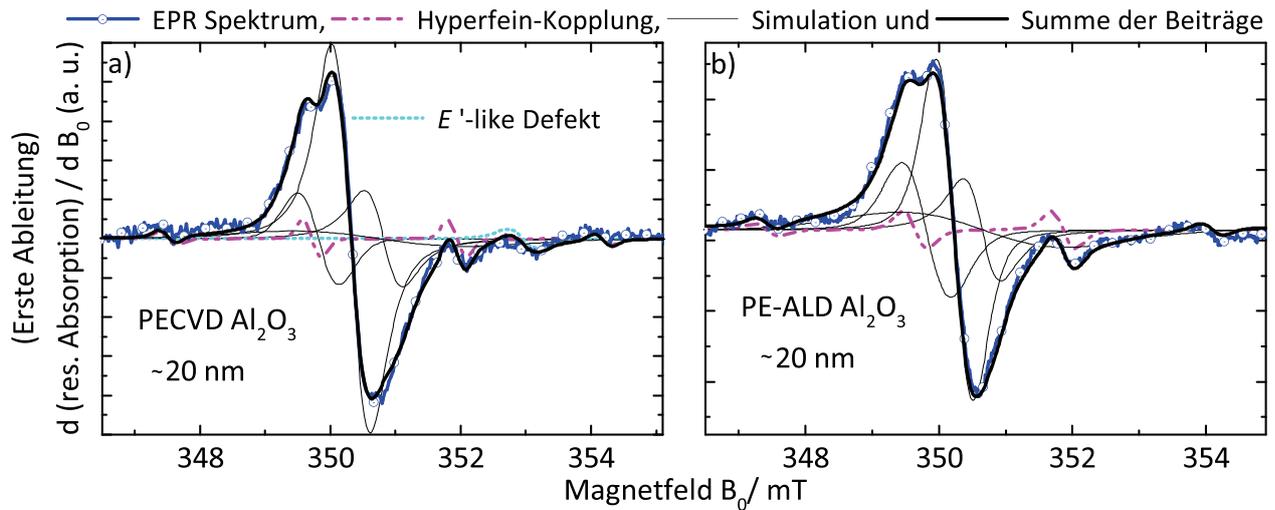


Abbildung 7.4: EPR-Spektrum in a) einer PECVD und in b) einer PE-ALD Al_2O_3 Schicht. Zu sehen sind die Spektren mit den jeweiligen Simulationen.

Schichten ist der Peak schwächer ausgeprägt, für Th-ALD-Schichten ist dieser eigentlich nicht zu sehen. Des Weiteren fällt auf, dass der SiO_2 -Peak (zwischen ungefähr 900 cm^{-1} und 1200 cm^{-1}) für PE-ALD- und PECVD-Schichten sehr ähnlich bezüglich der Peak-Position (bei ungefähr 1038 cm^{-1}) und ebenso bezüglich der Peak-Linienbreiten und Amplituden ist. Hingegen ist der Peak für Th-ALD deutlich schwächer ausgeprägt und zu deutlich niedrigeren Wellenzahlen verschoben (der Peak liegt bei ungefähr 980 cm^{-1}). Anders herum verhält es sich mit dem SiO_x -Phononen-Peak (zwischen etwa 1100 cm^{-1} und 1300 cm^{-1}). Dieser Peak ist, im Vergleich zu PE-ALD- und PECVD-Schichten, für Th-ALD-Schichten deutlich breiter und stärker ausgeprägt.

Um Temperatur-induziert Unterschiede zu beobachten, wurden entsprechend FTIR-Spektren vor und nach einem Temper-Schritt aufgenommen und diese voneinander subtrahiert. In Abbildung 7.3 c) sind diese Differenzspektren zu sehen. Im Rahmen der Auflösung des verwendeten FTIR-Geräts zeigen die Differenzspektren keine signifikanten Unterschiede in dem betrachteten Wellenzahlenbereich. Die Fluktuationen in dem Wellenzahlenbereich zwischen etwa 0 cm^{-1} und 400 cm^{-1} sind Artefakte des verwendeten Detektors.

7.3.6 Ergebnisse: Paramagnetische Defekte

Zur Untersuchung paramagnetischer Defekte in den drei Al_2O_3 -Schichten, wurden EPR-Messungen durchgeführt. Das EPR-Spektrum der PECVD-Probe oh-

Tabelle 7.1: g -Werte aus den Simulationen der PECVD und PE-ALD Al_2O_3 Schichten.

Defekt	PECVD- Al_2O_3	PE-ALD- Al_2O_3
g_1 (P_{b0})	$2,0085 \pm 0,0002$	$2,0079 \pm 0,0002$
g_2 (Si-db)	$2,0057 \pm 0,0002$	$2,0055 \pm 0,0002$
g_3 (P_{b0})	$2,0031 \pm 0,0002$	$2,0031 \pm 0,0002$
g_4 (CH_3)	$2,0027 \pm 0,0002$	$2,0031 \pm 0,0002$
g_5 (CH_3)	$2,0025 \pm 0,0002$	$2,0025 \pm 0,0002$
g_6 (E' -like)	$1,9906 \pm 0,0002$	

ne einen Temper-Schritt ist in Abbildung 7.4 a) zu sehen. Ein analoges Spektrum für die PE-ALD-Schicht ist in Abbildung 7.4 b) zu sehen. Die schwarze, durchgezogene Linie stellt das Ergebnis der Simulationen dar, welche in Analogie zu den Simulationen in Kapitel 4 durchgeführt wurden (vergleiche dazu auch Unterabschnitt 3.7.5 und Unterabschnitt 2.6.1). Die dünneren schwarzen Linien, sowie die gestrichelte, magenta-farbige Linie, stellen die einzelnen Beiträge der Simulationen dar. Für das EPR-Spektrum der PE-ALD- Al_2O_3 -Schicht wurden fünf g -Werte für die Simulation verwendet. Namentlich handelt es sich dabei um P_{b0} (g_1 und g_3), Si-db (g_2), CH_3 (g_4) und einen zusätzlichen, breiten Peak (g_4), welcher ebenso mit CH_3 in Verbindung steht (vergleiche dazu Kapitel 4). Für die Simulation des EPR-Spektrums der PECVD- Al_2O_3 -Schicht konnte noch ein weiterer Defekt identifiziert werden (g_6). Durch den Vergleich dieses g -Werts mit der Literatur kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei diesem sechsten Defekt um einen E' -like-Defekt handelt (vergleiche dazu Unterabschnitt 2.6.1). Auch E' -like-Defekte sind, ebenso wie g_1 , g_2 , g_3 und g_4 , bekannt aus dem Si/SiO₂-Interface. E' -like-Defekte werden in SiO₂ Schichten nur dann beobachtet, wenn diese durch ein PECVD-Beschichtungsverfahren hergestellt wurden [84]. Das Ergebnis der sechs verschiedenen g -Werte der jeweiligen Simulation sind in Tabelle 7.1 zu sehen. Die zu g_4 gehörigen Hyperfeinkopplungs-Konstanten ergaben für die PE-ALD- Al_2O_3 -Schicht $A_1 = (2,47 \pm 0,02)$ mT, $A_2 = (2,33 \pm 0,02)$ mT und $A_3 = (2,21 \pm 0,02)$ mT und für PECVD- Al_2O_3 -Schicht $A_1 = (2,22 \pm 0,02)$ mT, $A_2 = (2,35 \pm 0,02)$ mT und $A_3 = (2,24 \pm 0,02)$ mT.

Bis auf eine Ausnahme (g_6), sind die beobachteten g -Werte für PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten identisch (Vergleiche Tabelle 7.1). In Tabelle 7.2 ist

Tabelle 7.2: Vergleich der PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-EPR-Amplituden von P_{b0} - (g_1 zu g_3) zu Si-db-Defekten (g_2).

Schicht	A_{g_1}/A_{g_2}	A_{g_3}/A_{g_2}	A_{g_4}/A_{g_2}	A_{g_6}/A_{g_2}
PE-ALD Al ₂ O ₃	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,03$
PECVD Al ₂ O ₃	$0,4 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	

das Verhältnis der Amplituden von P_{b0} zu Si-db für PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten zu sehen. Im Rahmen des angegebenen Fehlers sind die gebildeten Verhältnisse identisch. Nach einem Temper-Schritt bei 450°C für 5 min verschwinden alle beobachteten EPR-Komponenten (vergleiche Abbildung 4.6 b) in Kapitel 4). Diese Beobachtung ist konform mit der Literatur [8]. Anders als PE-ALD- und PECVD-Schichten weisen Th-ALD-Al₂O₃-Schichten, sowohl vor einem Temper-Schritt, als auch nach einem Temper-Schritt von 450°C für 5 min, kein EPR-Signal auf (vergleiche Abbildung 4.6 b) in Kapitel 4).

7.4 Diskussion der Ergebnisse

7.4.1 Aktivierung, Q_{tot} und D_{it}

Ohne einen Temper-Schritt weisen Th-ALD-Al₂O₃-Schichten gegenüber PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten die besten τ_{eff} -Werte auf. PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten weisen τ_{eff} -Werte auf gleichem, sehr niedrigem Niveau auf. Ein Temper-Schritt von 450°C von 5 min in Laboratmosphäre erhöht τ_{eff} aller drei Schichtenarten deutlich. Die Erhöhung von τ_{eff} aller drei Schichten kann mit den Temperatur-induzierten Veränderung von Q_{tot} und D_{it} korreliert werden. Der Gewinn in τ_{eff} durch einen Temper-Schritt kann, im Fall von PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten, vor allem mit einer Reduzierung der D_{it} erklärt werden. Wobei dieser Trend für PE-ALD-Schichten am ausgeprägtesten ist. Bei Th-ALD-Al₂O₃-Schichten hingegen, kann der Gewinn in τ_{eff} vor allem durch einen Anstieg in $|Q_{tot}|$ erklärt werden ("Q_{tot} wird negativer"). Diese Beobachtung ist konsistent mit der Literatur [8, 17, 21, 37, 181].

7.4.2 PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten

Wie soeben beschrieben, verhalten sich PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten, in Bezug auf τ_{eff} , Q_{tot} und D_{it} ähnlich. Die etwas geringere D_{it} (vor und

nach dem Temper-Schritt) der PECVD- gegenüber PE-ALD- Al_2O_3 -Schichten könnte damit zusammenhängen, dass PECVD-Schichten eine etwas höhere Konzentration an Wasserstoff (7%) im Vergleich zu PE-ALD- Al_2O_3 -Schichten (3%) besitzen [35, 37]. Wie in Unterabschnitt 2.6.1 erläutert, ist es wahrscheinlich, dass die D_{it} durch Wasserstoff passiviert werden können. Auch die FTIR-Spektren der PE-ALD- sowie der PECVD- Al_2O_3 -Schichten sind sehr ähnlich.

Aus der Peakposition der Al_2O_3 -Vibrationsmoden kann geschlussfolgert werden, dass sowohl PE-ALD- als auch PECVD- Al_2O_3 -Schichten vor und nach einem Temper-Schritt amorph sind [41]. Ebenso sind die Vibrationsmoden, welche SiO_2 zugeordnet werden können, für PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si sehr ähnlich. Das bedeutet, dass die SiO_x -Schicht zwischen PE-ALD- sowie PECVD- Al_2O_3 -Schichten eine vergleichbare Schichtdicke sowie einen vergleichbaren Sauerstoffanteil aufweist [41]. Auch konnten sowohl in PE-ALD- als auch in PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si die paramagnetischen Defekte P_{b0} , Si-db und CH_3 detektiert werden. Auch die relativen Verhältnisse zwischen P_{b0} - und Si-db-Amplituden waren identisch für beide Schichttypen auf Si. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass auch die relative Dichte der P_{b0} - und Si-db-Defekte in PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten und Si vergleichbar sind. Gemeinsam mit den FTIR-Resultaten kann so geschlussfolgert werden, dass das Interface zwischen PE-ALD- sowie PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si sehr ähnlich ist.

Zusätzlich konnten für PECVD- Al_2O_3 -Schichten ein weiterer paramagnetischer Defekt identifiziert werden (ohne einen Temper-Schritt). Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser Defekt mit einem E' -like-Defekt in Verbindung steht. E' -like-Defekte sind reine SiO_2 -Defekte und können damit auch mit der dünnen SiO_x -Schicht zwischen Si und Al_2O_3 in Verbindung gebracht werden. E' -like-Defekte sind mit dem PECVD-Beschichtungsverfahren verknüpft [84]. Damit ist es wahrscheinlich, dass diese während der Al_2O_3 -Beschichtung entstehen und vermutlich mit einer SiO_x -Schädigung durch das Plasma im Zusammenhang gebracht werden können. Da jedoch die Passiviereigenschaften von PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten sehr ähnlich sind, PECVD- Al_2O_3 -Schichten sogar eine geringere D_{it} als PE-ALD- Al_2O_3 -Schichten aufweist, scheinen E' -like-Defekte die Passivierung nicht zu beeinflussen.

Alle hier beobachteten paramagnetischen Momente verschwinden durch einen Temper-Schritt bei 450°C für 5 min. Diese Beobachtung ist konform mit der Literatur [8]. Das Verschwinden der P_{b0} Defekte kann mit einer Wasserstoff-

Passivierung in Verbindung gebracht werden (siehe dazu Unterabschnitt 2.6.1), das Verschwinden der Methylradikale kann durch das Ausgasen dieser Komponenten erklärt werden (siehe dazu Unterabschnitt 4.4.2), das Verschwinden von Si-db- und E' -like-Defekten könnte mit der Temperatur-induzierten Umstrukturierung des SiO_x -Interfaces in Verbindung stehen (siehe dazu Unterabschnitt 6.5.2).

Neben dem Verschwinden der paramagnetischen Momente durch einen Temper-Schritt reduziert sich auch die Schichtdicke aller hier untersuchten Schichtarten um ca. 3%. Der Brechungsindex der PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten stieg hingegen leicht an (Abbildung 7.1). Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten durch einen Temper-Schritt verdichtet werden (vergleiche dazu Kapitel 6). Diese Verdichtung könnte auf eine beginnende Kristallisation der Al_2O_3 -Schichten hinweisen [41].

7.4.3 Th-, PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si

Im Gegensatz zu den weitreichenden Übereinstimmungen zwischen PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten, zeigen Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten demgegenüber deutlich Unterschiede.

D_{it} , Q_{tot} und das Si/ Al_2O_3 -Interface

Ein Zusammenhang zwischen D_{it} und P_{b0} -Defekten gilt als sehr wahrscheinlich (vergleiche Unterabschnitt 2.6.1). Außerdem konnte in Kapitel 4 gezeigt werden, dass die Amplituden von P_{b0} und Si-db-Signalen nach einer Plasma-behandlung deutlich ansteigen. Weder vor, noch nach einem Temper-Schritt weisen Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten ein paramagnetisches Moment auf¹. Damit könnten die Unterschiede der D_{it} mit unterschiedlichen Abscheidemethoden erklärt werden: die Beschichtung der PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten werden durch ein Plasma unterstützt, Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten wachsen ohne eine Plasmaanwendung auf (vergleiche dazu Abschnitt 2.2). Dies könnte einen möglichen Hinweis darauf geben, weshalb Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten diese paramagnetischen Defekte nicht aufweisen. Tatsächlich konnte ein Zusammenhang zwischen einer Sauerstoff-Plasma-Anwendung auf Al_2O_3 -Schichten und

¹Aus der Literatur ist bekannt, dass auch das Interface zwischen Si und Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten von P_{b0} -Defekten und Si-dbs dominiert ist [8]. Daher muss geschlossen werden, dass die Dichte der P_{b0} - und Si-db-Defekte am Si/ Al_2O_3 -Interface unterhalb der Auflösung des hier verwendeten EPR-Geräts liegen.

paramagnetischen Momenten P_{b0} und Si-db nachgewiesen werden (vergleiche Kapitel 4).

Eine weitere mögliche Begründung dafür, weshalb in Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten keine paramagnetischen Momente nachgewiesen werden konnten, kann mit Hilfe der FTIR-Ergebnisse gegeben werden. P_{b0} -, Si-db- und E' -like-Defekte stehen mit dem Si/ Al_2O_3 -Interface in Verbindung (vergleiche dazu Unterabschnitt 2.6.1). Vibrations-Moden, welche das SiO_x -Interface betreffen, liegen zwischen 900 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} . Die SiO_2 -Peak-Amplitude des Th-ALD- Al_2O_3 /Si-Interfaces ist deutlich kleiner im Vergleich zu der entsprechenden SiO_2 -Amplitude von PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 /Si-Grenzflächen. Die kleinere Amplitude spricht dafür, dass die intrinsisch wachsende SiO_x -Schicht zwischen Si und Th-ALD- Al_2O_3 dünner ist als bei PE-ALD- oder PECVD- Al_2O_3 Schichten. Dazu konnte dieser Peak, erneut im Vergleich zu PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 /Si-Grenzflächen, für die Th-ALD- Al_2O_3 /Si-Grenzflächen bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen beobachtet werden. Die Position des SiO_x -Peaks steht in Verbindung mit der SiO_x -Phase: Wellenzahl-Positionen welche mit O – Si – O-Bindungen in Verbindung stehen sind höher im Vergleich zu Vibrationsmoden welche mit Si – O-Bindungen in Verbindung stehen [110]. Daraus lässt sich schließen, dass der Anteil an O – Si – O-Bindungen an Th-ALD- Al_2O_3 Grenzflächen zu Si geringer ist als in PE-ALD- sowie PECVD- Al_2O_3 -Grenzflächen zu Si.

Die Ursache für diesen strukturellen Unterschied könnte mit den unterschiedlichen Beschichtungsverfahren in Verbindung stehen. Bei einer Beschichtungs-Temperatur von 180°C ist die Schichtwachstumsrate für PE-ALD- im Vergleich zu Th-ALD- Al_2O_3 Schichten um ca. 20% höher [37]. Die Schichtwachstumsrate der PECVD- Al_2O_3 -Schicht liegt sogar noch deutlich darüber [35]. Der erste Schritt bei der ALD- Al_2O_3 -Beschichtung ist das Sauerstoffwachstum und damit könnte erklärt werden, weshalb die SiO_x -Schicht zwischen Si und Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten dünner ist als dies bei PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten der Fall ist. Die SiO_x -Schicht zwischen Si und PE-ALD- sowie PECVD- Al_2O_3 ist nur ungefähr 1 nm bis 2 nm dünn [21, 35]. Damit müsste die SiO_x -Schicht zwischen Si und Th-ALD- Al_2O_3 sogar noch unterhalb dieser Schichtdicke liegen. Tatsächlich konnte für sehr dünne SiO_x -Schichten auf Si ein Zusammenhang zwischen Stöchiometrie und Schichtdicke beobachtet werden: mit sinkender SiO_x -Schichtdicke steigt der Anteil Si – O-Bindungen gegenüber O – Si – O-Bindungen an [182]. Dies wiederum unterstützt die vorherige Interpretation der FTIR-Ergebnisse bezüglich des SiO_x Interfaces.

Auch die niedrigeren negativen $|Q_{\text{tot}}|$ -Werte der Th-ALD-Al₂O₃-Schicht, gemessen vor einem Temper-Schritt, könnten mit der geringeren Dichte an Sauerstoff-Atomen am Th-ALD-Al₂O₃-Interface zu Si in Verbindung stehen. Eine mögliche mikroskopische Erklärung für Q_{tot} beruht auf Sauerstoff-Zwischengitteratomen am Si/Al₂O₃-Interface [70]. Es konnte theoretisch gezeigt werden, dass diese Oxid-Zwischengitteratome am Si/Al₂O₃-Interface negativ geladen sein können [70]. Experimentell konnte tatsächlich eine erhöhte Konzentration an Oxid-Zwischengitteratomen am Si/Al₂O₃-Interface, mit einer erhöhten Dichte an negativen $|Q_{\text{tot}}|$ korreliert werden [51, 69]. Wie in Kapitel 6 gezeigt wurde, wird die SiO_x-Schicht zwischen Si/Al₂O₃ durch einen Temper-Schritt sauerstoffreicher. Das wiederum könnte erklären, weshalb Q_{tot} mit einem Temper-Schritt steigt.

Si/Al₂O₃ Bulk-Defekte

Wie gezeigt wurde, konnten die CH₃-Radikale lediglich in PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten, nicht aber in Th-ALD-Al₂O₃-Schichten beobachtet werden. Wie in Kapitel 4 beschrieben, befinden sich die hier beobachteten Radikale wahrscheinlich in Voids innerhalb der Al₂O₃-Schicht. Demnach könnte geschlossen werden, dass die Voiddichte in Th-ALD-Al₂O₃ gegenüber PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten geringer ist [152]. Eine geringere Voiddichte könnte auch das Effusionsverhalten von Gasen aus der Th-ALD-Al₂O₃-Schicht beeinflussen. Die Temperatur-induzierte Schichtdicken-Reduktion in Kombination mit einem reduzierten Brechungsindex der Th-ALD-Al₂O₃-Schicht könnte ein Hinweis darauf geben, dass deutlich mehr Gase aus Th-ALD-Al₂O₃-Schichten während eines Temper-Schritts ungestört effundieren können, als dies bei PECVD- und PE-ALD-Al₂O₃-Schichten der Fall ist. Damit ist gemeint, dass unter der Annahme, Th-ALD-Al₂O₃-Schichten besitzen eine geringere Void-Dichte, die Wahrscheinlichkeit geringer wäre, dass flüchtige Gase auf Voids treffen und somit ungehinderter effundieren könnten.

7.5 Kapitel Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Th-ALD-, PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃-Schichten zur Si-Oberflächenpassivierung untersucht. Zu diesem Zweck wurden τ_{eff} , D_{it} und Q_{tot} von den jeweiligen Al₂O₃-Schichten auf Si bestimmt. Um Unterschiede in den Passiviereigenschaften zwischen den hier verwendeten drei Passivierschichtarten (Th-ALD-, PE-ALD- und PECVD-Al₂O₃) zu untersuchen,

wurden strukturelle Untersuchungen mit Hilfe von FTIR- und Ellipsometrie-Messungen durchgeführt. Paramagnetische Defekte wurden mit Hilfe von EPR untersucht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten in all den hier untersuchten Eigenschaften sehr ähnlich sind. PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si weisen eine nahezu identische molekulare Zusammensetzung auf. Auch die paramagnetischen Defektstrukturen und die Passiviereigenschaften von PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si sind sehr ähnlich. Ein Unterschied in der paramagnetischen Defektstruktur konnte jedoch detektiert werden: anders als bei PE-ALD- Al_2O_3 -Schichten konnten E' -like-Defekte in PECVD- Al_2O_3 -Schichten mit Hilfe der EPR-Methode nachgewiesen werden. Da jedoch PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si sehr ähnliche Passiviereigenschaften aufweisen, scheinen E' -like-Defekte τ_{eff} zumindest nicht stark zu beeinflussen.

Alle beobachteten paramagnetischen Momente verschwinden während des hier angewendeten Temper-Schritts. Diese Beobachtung stimmt gut mit Untersuchungen überein, welche an SiO_2 -Schichten auf Si durchgeführt wurden [84]. Ebenso weisen PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si nach deren Abscheidung hohe D_{it} und hohe $|Q_{\text{tot}}|$ -Werte auf. In diesem Zustand ist die Oberflächenpassivierung schlecht. Die thermische Aktivierung zur Passivierung (Tempern) geht vor allem mit einer Reduktion der D_{it} einher.

Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten auf Si hingegen zeigen nur wenige Übereinstimmungen in den hier untersuchten Eigenschaften mit PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf. Ein Beispiel dafür ist, dass auch Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten nach der Abscheidung zunächst schlechte Passivierqualitäten auf Si aufweisen. Ebenso wie bei PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten ist also ein Temper-Schritt nötig, um die Passivierung zu aktivieren. Anders als bei PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten besteht die thermische Aktivierung zur Passivierung jedoch vor allem in der Steigerung von $|Q_{\text{tot}}|$ (Q_{tot} wird negativer"). Mithilfe von EPR- und COCOS-Messungen konnte außerdem gezeigt werden, dass Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten auf Si weniger Interface- und ebenso weniger Bulk-Defekte als PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten aufweisen. Wobei mit Interface-Defekten D_{it} , $P_{\text{b0-}}$, Si-db- und E' -like-Defekte gemeint sind und mit Bulk-Defekten CH_3 -Radikale. Durch FTIR-Messungen konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass die SiO_x -Schicht zwischen Si und Th-ALD- Al_2O_3 dünner im Vergleich zu SiO_x -Schichten zwischen PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si ist. Im Vergleich zu dem Interface zwischen PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si konnte ebenso mithilfe von FTIR-Messungen ein höherer

Anteil an Si – O-Bindungen gegenüber O – Si – O-Bindungen am Th-ALD- Al_2O_3 -Interface zu Si festgestellt werden. Da P_{b0} -, Si-db-, und E' -like-Defekte typische Si/ SiO_x -Interface-Defekte darstellen, könnte die niedrigere Interface-Defektdichte mit der anders strukturierten SiO_x -Zwischenschicht am Interface zwischen Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten und Si in Verbindung stehen. Das Ausbleiben des CH_3 -Signals in Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten könnte eventuell mit einer geringeren Dichte an Voids in Verbindung stehen.

8

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

8.1 Forschungsvorhaben und Herangehensweise

Das Ziel dieser Arbeit war es, mikroskopische Mechanismen zwischen Al_2O_3 und Si zu untersuchen, um so ein tieferes Verständnis über Al_2O_3 zur Si-Oberflächenpassivierung zu erlangen. Dabei lag der Forschungsschwerpunkt in der Untersuchung der Temperatur-induzierten Aktivierung und Degradation der Al_2O_3 -Passivierqualität auf Si. Die Qualität der Al_2O_3 -Passivierschicht wurde anhand der effektiven Lebensdauer τ_{eff} , der Interfacedefektdichte D_{it} und der Ladungsträgerdichte Q_{tot} beurteilt. Ausgehend von diesen Größen wurden Vergleiche zu weiteren Eigenschaften wie beispielsweise der molekularen Zusammensetzung oder der Defektstrukturen der Al_2O_3 -Schichten auf Si gemacht. Dadurch konnten Korrelationen zwischen der Aktivierung sowie der Degradation von Al_2O_3 -Schichten auf Si mit weiteren Veränderungen in diesen Schichten hergestellt werden. Da sowohl die Aktivierung der Passivierung, als auch die Degradation der Passivierung, sowie elektrische und mechanische Eigenschaften von Al_2O_3 -Schichten eine deutliche Al_2O_3 -Schichtdickenabhängigkeit aufweisen, war die Al_2O_3 -Schichtdicke in dieser Arbeit ein wichtiger Parameter.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit zur Untersuchung der Al_2O_3 -Passiviereigenschaften auf Si beruht in dem Vergleich von drei, auf verschiedene Arten hergestellte Al_2O_3 -Schichten (Th-ALD-, PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3). Diese drei Al_2O_3 -Schichten weisen hervorragende Oberflächenpassiviereigenschaften auf Si auf. Das interessante an diesem Vergleich ist, dass sich diese drei Al_2O_3 -Schichten in dem Temperatur-induzierten Verhalten im Bezug auf D_{it}

und Q_{tot} deutlich unterscheiden. Dadurch konnten Einblicke in mikroskopische Zusammenhänge der Si und Al_2O_3 -Interfaceeigenschaften gewonnen werden.

Auch diente ein zusätzliches, thermisch gewachsenes SiO_2 zwischen Si und Al_2O_3 zur gezielten Veränderung der Wechselwirkungsstärke zwischen Si und Al_2O_3 . Dadurch war es möglich, beobachtete Eigenschaften konkreten Wechselwirkungsmechanismen zwischen Si und Al_2O_3 zuzuweisen.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen konnten teilweise simulativ rekonstruiert werden und dienten als Grundlage zur Modellbildung des Si/ Al_2O_3 -Interfaces und der Al_2O_3 -Schichten selber.

8.2 Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

8.2.1 Kurzzusammenfassung

Im Folgenden sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst, wobei eine ausführlichere Darstellung im darauf folgenden Unterabschnitt 8.2.2 zu finden ist.

- Es konnte ermittelt werden, dass Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten im Vergleich zu PE- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten eine deutlich höhere Konzentration an Si – O- Bindungen gegenüber O – Si – O-Bindungen aufweisen. Dies könnte ein Hinweis für die niedrigere Q_{tot} -Konzentration an Th-ALD- Al_2O_3 -Grenzflächen zu Si sein.
- Die EPR-Spektren von PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten mit variierenden Al_2O_3 -Schichtdicken auf Si konnten simuliert werden. Aufbauend auf diesen Simulationen wurde eine Vielzahl an Ergebnissen geniert. Beispiele dafür sind
 - Es konnte gezeigt werden, dass E' -like-Defekte keinen Einfluss auf die D_{it} haben.
 - Weiterhin wurde festgestellt, dass die paramagnetischen Interface-Defekte (Si-db- und P_{b0} -Defekte) mit dem Sauerstoff-Plasma während der PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Beschichtung in Verbindung stehen.
 - Auch konnte gezeigt werden, dass Si-db- und P_{b0} -Defekte nicht die gleiche mikroskopische Ursache haben können.

- Der dominierende Defekt der D_{it} konnte spezifiziert werden. Es handelt sich dabei um Si-db-Defekte.
- Eine Vielzahl an Ergebnissen dieser Arbeit deuten darauf hin, dass Al_2O_3 -Schichtverspannungen die Temperatur-induzierte Aktivierung, die Degradation sowie die Kristallisation stark beeinflussen.
- Untersuchungen an PE- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten haben gezeigt, dass sich diese Schichten in den hier untersuchten Eigenschaften, bis auf eine Ausnahme, sehr ähnlich sind. Bei der eben erwähnten Ausnahme handelt es sich um E' -like-Defekte, welche lediglich in PECVD- Al_2O_3 -Schichten detektiert werden konnten (direkt nach der Abscheidung, also ohne einen Temper-Schritt).
- Ein Zusammenhang zwischen der Degradation von Al_2O_3 -Schichten und der Kristallisation konnte hergestellt werden.
- Auf der Basis der hier erzielten experimentellen Ergebnisse konnte ein Modell zur Begründung der Schichtdickenabhängigkeit des ungewollten Nebeneffekts *Blistering* entwickelt werden.
- Die Aktivierungsenergie der de-Passivierung in Th-ALD- Al_2O_3 wurde bestimmt zu $E_A = (2,3 \pm 0,7)$ eV.
- Die Aktivierungsenergie der Q_{tot} in Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten auf Si wurde bestimmt zu $E_A = (2,2 \pm 0,2)$ eV.

8.2.2 Ausführliche Zusammenfassung

Q_{tot} am PE-ALD-, PECVD- und Th-ALD- Al_2O_3 /Si-Interface

Mithilfe von FTIR-Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass das Interface von Th-ALD- Al_2O_3 auf Si im Vergleich zu PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten, deutlich mehr $Si - O$ -Bindungen gegenüber $O - Si - O$ -Bindungen aufweist. Da eventuell eine erhöhte Dichte an Sauerstoff-Zwischengitteratomen mit Q_{tot} in Verbindung steht, könnte dies einen Hinweis geben, weshalb Th-ALD- Al_2O_3 -Schichten im Vergleich zu PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten eine geringere negative fixe Ladungsträgerdichte Q_{tot} aufweisen.

Simulation der EPR-Spektren von PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 auf Si

Simulationen der EPR-Spektren von PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si konnte erfolgreich durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurde ein Spin-Hamilton eingesetzt, welcher sich aus einem Zeeman- und einem Hyperfeinkopplungs-Term zusammensetzt. Erst mit Hilfe dieser Simulationen war es möglich, die Defekt-Strukturen am Si/ Al_2O_3 -Interface kategorisch zu beschreiben und damit grundlegende Erkenntnisse über dieses System zu erzielen. Die in den folgenden Abschnitten genannten Ergebnisse, in welchen die Rede von paramagnetischen Momenten ist (namentlich P_{b0} , Si-db, E' und CH_3 -Radikale), bauen Beispielsweise auf diesen Simulationen auf.

Al_2O_3 -Schichtverspannungen

Auch wenn Al_2O_3 -Schichtverspannungen in dieser Arbeit nicht direkt analysiert wurden, gibt es eine Reihe an indirekten Hinweisen darauf, dass Al_2O_3 -Schichtverspannungen wesentlich Einfluss auf die Eigenschaften von Si/ Al_2O_3 -Systemen haben. Ein wichtiges Argument für einen wesentlichen Einfluss von Schichtverspannungen sind die in dieser Arbeit beobachteten Al_2O_3 -schicht-dickenabhängigen Eigenschaften wie Kristallisation, Degradation, Blistering sowie die Amplituden von Si-db-, P_{b0} -Defekten und CH_3 -Radikalen. Ebenso könnten die Veränderungen der D_{it} , Q_{tot} , Si-db- und CH_3 -Amplituden mit einer zusätzlichen Th- SiO_2 -Schicht zwischen Si und Al_2O_3 Hinweise darauf geben, dass Al_2O_3 -Schichtverspannungen wesentlich zu den Si/ Al_2O_3 -Interfaceeigenschaften beitragen.

Vergleich von PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si

Durch die hier erzielten Ergebnisse konnten kaum Unterschiede zwischen den PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten erkannt werden, weder strukturell auf molekularer Ebene, noch in den Bulk- und Interface-Defektstrukturen. Eine Ausnahme war jedoch die Detektion von E' -like-Defekten in PECVD-Schichten, aufgenommen direkt nach der Abscheidung, also vor einem Temper-Schritt. E' -like-Defekte sind auch von SiO_2 -Schichten bekannt, welche mit dem PECVD-Abschideverfahren hergestellt werden. Des Weiteren wurde festgestellt, dass dieser Defekt nicht zur D_{it} beiträgt.

Ursache der Interface-Defekte

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl Si-db-Defekte als auch P_{b0} -Defekte in Verbindung mit dem Sauerstoff-Plasma während der Al_2O_3 -Beschichtung stehen. Es konnte jedoch weiter gezeigt werden, dass die mikroskopische Ursache dieser Defekte dennoch nicht die Gleiche ist. Eine Erklärung wäre, dass P_{b0} -Defekte durch hochenergetische Photonen entstehen, Si-db-Defekte jedoch durch hochenergetische Teilchen aus dem Plasma.

Dominierender Defekt der D_{it}

Durch EPR-Messungen an PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si konnten Defektstrukturen am Si/ Al_2O_3 -Interface untersucht werden. Durch zusätzliche, thermisch gewachsene SiO_2 -Schichten zwischen Si und Al_2O_3 konnte herausgefunden werden, dass der dominierenden Defekt der D_{it} Si-db-Defekte sind.

Degradation

Es konnte gezeigt werden, dass die Temperatur-induzierte Degradation von PECVD- Al_2O_3 -Schichten auf Si wesentlich mit der Kristallisation dieser Schichten zusammenhängt. Durch die Kristallisation der Al_2O_3 -Schicht steigt der Anteil an Al-Oktaedern. Möglicherweise führt dies zu der, mit der Degradation einhergehenden, Reduktion von Q_{tot} . Ebenso steigt die Massendichte durch eine Al_2O_3 -Kristallisation, was wiederum eine Steigerung der mittleren Koordinationszahlen mit sich bringt. Da höhere mittlere Koordinationszahlen zu einer Steigerung der D_{it} führen, könnte dies den Anstieg der D_{it} erklären. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die Kristallisation mit anwachsender Al_2O_3 -Schichtdicke beschleunigt wird.

Blistering

Unter der Annahme, dass sich die CH_3 -Radikale (welche mit Hilfe der EPR-Methode beobachtet werden konnten) in Voids innerhalb der Al_2O_3 -Schichten befinden, konnte eine Korrelation zwischen EPR- CH_3 -Signal und Void-Dichte hergestellt werden. Damit konnte geschlussfolgert werden, dass die Dichte an Voids in Al_2O_3 -Schichten mit steigender Al_2O_3 -Schichtdicke ansteigt. Für eine Al_2O_3 -Schicht mit 40 nm gegenüber einer Schichtdicke mit 20 nm ist diese Void-Dichte um fast eine Größenordnung erhöht. Eine erhöhte Dichte an Voids bedeutet eine größere Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich flüchtige Gase in diesen

Voids sammeln können. Durch die zusätzlich während eines Temper-Schritts steigende Massendichte der Al_2O_3 -Schichten könnte der Gasdruck in den Voids so weit ansteigen, dass diese irgendwann zerstört werden. Dies könnte zu dem bekannten Erscheinungsbild führen, welches als Blistering bezeichnet wird.

Bestimmung der Aktivierungsenergien von Q_{tot} und D_{it} in Th-ALD- Al_2O_3

Mit Hilfe von gestreckten Exponentialfunktionen konnte die Aktivierungsenergie der negativen fixen Ladungsträger $|Q_{\text{tot}}|$ ($E_A = (2, 2 \pm 0, 2) \text{ eV}$) und der D_{it} ($E_A = (2, 3 \pm 0, 7) \text{ eV}$) in Th-ALD- Al_2O_3 bestimmt werden. Aufgrund der ähnlichen Aktivierungsenergien kann ein Zusammenhang zwischen der D_{it} und Q_{tot} vermutet werden. Auf Grundlage dieser Beobachtungen werden zwei mikroskopische Modelle zur Erklärung der D_{it} und Q_{tot} vorgeschlagen.

8.3 Schlussfolgerungen

Es wäre nicht nur für den Bereich Si-basierter Solarzellen von Interesse, wenn die Passiviereigenschaften von Al_2O_3 -Schichten auf Si eines Tages vollständig verstanden wären und damit möglicherweise auch die Si/ Al_2O_3 -Interfaceeigenschaften einstellbar würden. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und Interpretationen Temperatur-induzierter Veränderungen an Th-ALD-, PE-ALD- und PECVD- Al_2O_3 -Schichten und deren Schichtdickenabhängigkeiten konnten neuartige Einblicke in das Zusammenspiel zwischen amorphen Al_2O_3 -Schichten und kristallinen Si-Oberflächen aufdecken. In Kombination mit der Simulation und der Modellbildung einiger experimenteller Ergebnisse ist dadurch das Ziel, die Zusammenhänge und Funktionsweisen des Si/ Al_2O_3 -Interfaces vollständig verstehen zu können, ein gutes Stück näher gerückt.

9

Summary and Conclusions in English

9.1 Goal and Approach

This thesis aimed on the understanding of the interaction mechanisms between aluminum oxide (Al_2O_3) and Silicon (Si). The main focus was concentrated on temperature-induced activation and degradation of the Al_2O_3 surface passivation quality on Si.

Within this work, the passivation quality of Al_2O_3 on Si was evaluated by the effective carrier lifetime τ_{eff} , the interface trap density D_{it} , and the density of fixed interface charges Q_{tot} . By correlating these values with other experimentally extracted parameters like the molecular structure and defect structure of Al_2O_3 on Si, information about Al_2O_3 layers on Si could be extracted on a microscopic scale.

Several temperature-induced changes like the activation and degradation of Al_2O_3 layers on Si strongly depend on Al_2O_3 layer thickness. Equally, also electrical and mechanical characteristics of Al_2O_3 layers on Si are layer thickness dependent. Thus, the Al_2O_3 layer thickness was taken as an important parameter for the experiments conducted in this thesis.

To further extract information about temperature-induced microscopic changes, three different Al_2O_3 layers on Si were compared, deposited by Th-ALD, PE-ALD, and PECVD, respectively. Although these three Al_2O_3 layers all provide excellent passivation qualities on Si, temperature-induced changes in D_{it} and Q_{tot} show fundamental differences. Thus, the comparison between these

temperature-induced differences of interface characteristics reveal information about passivation mechanisms between Si and Al₂O₃. Furthermore, a thermal silicon oxide layer was added in between Si and Al₂O₃ for some the samples in order to vary the impact of the interaction between the two materials.

Based on the simulation of some of the obtained results, models on a microscopic scale were established to explain the physics of the Si/Al₂O₃ interface as well as the corresponding Al₂O₃ bulk.

The following section summarizes the main findings and conclusions obtained in this work.

9.2 Summary of Main Results

9.2.1 Short Summary

In this section, a first compressed version of the main results and findings is given. A more detailed conclusion can be found in the following subsection 9.2.2.

- It was demonstrated that the interface between Th-ALD Al₂O₃ and Si reveals a considerably higher concentration of Si – O bonds than O – Si – O bonds. As oxygen interstitials might be connected to Q_{tot} , this observation is an important step towards an explanation of the lower Q_{tot} concentrations at the interface between Th-ALD Al₂O₃ and Si compared to the interfaces of PE-ALD and PECVD Al₂O₃ layers on Si.
- Several results obtained in this work show a possible connection between Al₂O₃ layer stress and interface characteristics between Si and Al₂O₃.
- A theoretical model to simulate the EPR spectra observed for PE-ALD and PECVD Al₂O₃ layers on Si was developed. Based on these simulations, several observations about the Si/Al₂O₃ interface and Al₂O₃ bulk were found for example:
 - Beside one exception, it shown that PE-ALD and PECVD Al₂O₃ layers on Si show very similar characteristics regarding their molecular structure, defect structure, and passivation qualities. Whereat, the exception is that E' -like defects were observed only in PECVD Al₂O₃ layers (before annealing).

- It was observed that E' -like defects do not influence the D_{it} .
 - A correlation between paramagnetic moments at the Si/Al₂O₃ interface (Si-db and P_{b0}) and the oxygen plasma applied during PE-ALD and PECVD Al₂O₃ deposition was extracted.
 - The microscopic origin behind Si-db and P_{b0} defects seem to be different.
 - It has been demonstrated that the dominating defects at the Si/Al₂O₃ interface contributing to D_{it} are Si-db defects.
- A correlation between the degradation of Al₂O₃ passivation layers on Si and the Al₂O₃ crystallization was deduced.
 - Based on experimental observations obtained in this work, a model to explain the process phenomenon *Blistering* is proposed. This phenomenon is highly relevant for all industrial PECVD processes and depends on the layer thickness.
 - The activation energy of Q_{tot} in Th-ALD Al₂O₃ layers was determined to be $E_A = (2.2 \pm 0.2)$ eV.
 - The activation energy for the D_{it} de-passivation of Th-ALD Al₂O₃ was determined to be $E_A = (2.3 \pm 0.7)$ eV.

9.2.2 Extended Summary

Q_{tot} at the PE-ALD, PECVD and Th-ALD Al₂O₃/Si interface

When comparing the interfacial SiO_x layer between Th-ALD, PE-ALD and PECVD Al₂O₃ layers and Si, the interface after Th-ALD deposition shows a lower concentration of O – Si – O molecules than that of Si – O molecules. Due to a possible connection between oxygen interstitials and Q_{tot} , this observation might be linked to the lower concentration of negative fixed charges $|Q_{tot}|$ observed at the interface of Th-ALD Al₂O₃ layers compared to PE-ALD und PECVD Al₂O₃ layers on Si.

Simulations of EPR-spectra obtained from PE-ALD and PECVD Al₂O₃ on Si

Simulations of EPR-spectra obtained for PE-ALD and PECVD Al₂O₃ layers with varying layer thickness on Si were deduced successfully. For the simulation, a spin-Hamilton composed of the Zeeman- and Hyperfein-term was used.

Based on these simulations, a categorical analysis of the defect structure at the Si/Al₂O₃ interface and the Al₂O₃ was feasible. In the following sections, all results containing statements based on paramagnetic moments (P_{b0} , Si-db, E' and CH₃-radicals) are based on these simulations.

Al₂O₃ layer stress

The impact of Al₂O₃ layer stress was not measured or determined within this work. Nevertheless, there are some results which indicate a connection between Al₂O₃ layer stress and interface characteristics. For such a connection, all Al₂O₃ layer thickness dependent phenomena observed in this work (i.e. crystallization, degradation, blistering, changes in amplitudes of Si-db-, P_{b0} -Defects and CH₃-radicals) give important indications. Moreover, also the changes in D_{it} , Q_{tot} , Si-db- and CH₃-amplitudes with an additional Th-SiO₂-layer in-between Si and Al₂O₃ give indications for a connection between Al₂O₃ layer stress and Si/Al₂O₃ interface characteristics.

Comparison between PE-ALD and PECVD Al₂O₃ layers on Si

Besides a single exception, characteristics observed for PE-ALD and PECVD Al₂O₃ layers on Si, were quite similar. This statement is true for the observed Al₂O₃ bulk and interface molecular structure as well as the defect structure and the temperature-induced passivation and degradation characteristics. As mentioned before, one difference was observed; in contrast to PE-ALD Al₂O₃ layers PECVD Al₂O₃ layers without a temperature treatment revealed E' -like defects. These defects are known from SiO₂ layers when deposited by PECVD but do not contribute to D_{it} .

Defects at the PE-ALD and PECVD Al₂O₃ interface to Si

Using the characterization method EPR, defect structures at the interfaces between Th-ALD, PE-ALD and PECVD Al₂O₃ layers on Si were analyzed. With an additional, thermally grown SiO₂ layer in-between Si and Al₂O₃, the defects mainly contributing to D_{it} were isolated to be Si-db defects.

Microscopic reason for interface-defects

it was visible that Si-db defects as well as P_{b0} defects are connected to the oxygen plasma process during the Al₂O₃ layer growth. Nevertheless, it was demonstrated that the microscopic reason for Si-db defects and P_{b0} defects is

attributed to different mechanisms. Probably, P_{b0} defects are caused by high energetic photons related to the oxygen plasma process but Si-db defects are created by high energetic particles also related to the plasma.

Degradation

It was shown that the temperature-induced degradation of PECVD Al_2O_3 layers on Si is linked to the Al_2O_3 layer crystallization, essentially. Without any temperature treatment, all Al_2O_3 layers studied in this thesis are amorphous. With increasing crystallization of these Al_2O_3 layers, the ratio between Al-octahedral to Al-tetrahedral increases. In the same time, also the negative fixed charge density $|Q_{\text{tot}}|$ decreases. As Al-tetrahedral are deemed to be connected to the negative fixed charge density, the increase in Al-octahedral and the decrease in the negative fixed charge density might be connected. Along with the Al_2O_3 layer crystallization process, the Al_2O_3 layer mass density increases which additionally leads to an increase in averaged coordination numbers resulting in an increase in D_{it} . Interestingly, the crystallization process was enhanced with increasing Al_2O_3 layer thickness.

Blistering

Most probably, the amplitude of the paramagnetic moment related to CH_3 radicals is connected to the density of voids in Al_2O_3 . Hence, the void density in Al_2O_3 layers is increasing with increasing Al_2O_3 layer thickness. For example, for an Al_2O_3 layer with 40 nm layer thickness, the void density is of about one order of magnitude higher compared to Al_2O_3 layers with 20 nm layer thickness. Possibly, a higher void density leads to a higher trap probability for volatile particles. Due to the increasing mass density during annealing, the gas pressure might increase inside these voids until they burst. Such destroyed voids might lead to the well-known appearance of the phenomena called blistering.

Extraction of the activation energy of Q_{tot} and D_{it} for Th-ALD Al_2O_3 on Si

Using stretched exponential functions, the temperature-induced charge leading to the negative fixed charge density Q_{tot} at the Th-ALD Al_2O_3 interface to Si was modeled. Consequently, the activation energy of the negative fixed charge density Q_{tot} ($E_A = (2.2 \pm 0.2) \text{ eV}$) was extracted. Along with the increase in Q_{tot} , an increase in D_{it} was observed. Again, this increase was modeled using

stretched exponential functions and the corresponding activation energy was extracted ($E_A = (2.3 \pm 0.7) \text{ eV}$). Due to the similarity between these extracted activation energies for Q_{tot} and D_{it} , a connection between D_{it} and Q_{tot} is proposed. Based on these observations, two microscopic models to explain the reason for D_{it} , Q_{tot} and their connection in Th-ALD Al_2O_3 on Si were presented.

9.3 Conclusions

Not only for the field of Si photovoltaics, the understanding and control of Si/ Al_2O_3 interface properties is highly desirable. Within this thesis, the study on temperature-induced changes on Th-ALD-, PE-ALD- and PECVD- Al_2O_3 layers with varying layer thicknesses on Si was conducted that revealed novel information about these systems. In combination with the theoretical description of some of the results obtained, a significant contribution to the understanding of Si/ Al_2O_3 interface properties was performed.

Literaturverzeichnis

- [1] G. D. Wilk, R. M. Wallace und J. M. Anthony. *High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations*. Journal of Applied Physics, 89(10): S. 5243–5275, 2001.
- [2] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam und S. M. George. *Low-temperature Al_2O_3 atomic layer deposition*. Chemistry of Materials, 16(4): S. 639–645, 2004.
- [3] J. Van Hemmen, S. Heil, J. Klootwijk, F. Roozeboom, C. Hodson, M. Van de Sanden und W. Kessels. *Plasma and thermal ALD of Al_2O_3 in a commercial 200 mm ALD reactor*. Journal of the Electrochemical Society, 154(7): S. G165–G169, 2007.
- [4] J. Robertson. *High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors*. Reports on Progress in Physics, 69(2): S. 327, 2005.
- [5] G. Lucovsky. *Transition from thermally grown gate dielectrics to deposited gate dielectrics for advanced silicon devices: A classification scheme based on bond ionicity*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 19(4): S. 1553–1561, 2001.
- [6] S. Zafar, A. Callegari, E. Gusev und M. V. Fischetti. *Charge trapping in high k gate dielectric stacks*. In *Electron Devices Meeting, International*. IEEE, 2002, S. 517–520.
- [7] R. Hezel und K. Jäger. *Low-temperature surface passivation of silicon for solar cells*. Journal of the Electrochemical Society, 136(2): S. 518–523, 1989.

- [8] G. Dingemans und W. M. M. Kessels. *Status and prospects of Al_2O_3 -based surface passivation schemes for silicon solar cells*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 30(4): S. 040802, 2012.
- [9] M. J. Kerr, A. Cuevas und P. Campbell. *Limiting efficiency of crystalline silicon solar cells due to Coulomb-enhanced Auger recombination*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 11(2): S. 97–104, 2003.
- [10] R. M. Swanson. *Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells*. Proc. of 31th IEEE, S. 889–894, 2005.
- [11] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu und K. Yamamoto. *Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%*. Nature Energy, 2: S. 17032, 2017.
- [12] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden und W. M. M. Kessels. *Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al_2O_3* . Applied Physics Letters, 89: S. 042112, 2006.
- [13] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H. F. W. Dekkers, S. De Wolf und G. Beaucarne. *Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 90(18): S. 3438–3443, 2006.
- [14] B. Vermang, A. Rothschild, A. Racz, J. John, J. Poortmans, R. Mertens, P. Poodt, V. Tiba und F. Roozeboom. *Spatially separated atomic layer deposition of Al_2O_3 , a new option for high-throughput Si solar cell passivation*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 19(6): S. 733–739, 2011.
- [15] H. van Hemmen, S. Heil, J. Klootwijk, F. Roozeboom, C. Hodson, R. van de Sanden und E. Kessels. *Remote plasma and thermal ALD of Al_2O_3 for trench capacitor applications*. ECS Transactions, 3(15): S. 67–77, 2007.
- [16] S. Miyajima, J. Irikawa, A. Yamada und M. Konagai. *High quality aluminum oxide passivation layer for crystalline silicon solar cells deposited*

- by parallel-plate plasma-enhanced chemical vapor deposition.* Applied Physics Express, 3(1): S. 012301, 2009.
- [17] P. Saint-Cast, D. Kania, M. Hofmann, J. Benick, J. Rentsch und R. Preu. *Very low surface recombination velocity on p-type c-Si by high-rate plasma-deposited aluminum oxide.* Applied Physics Letters, 95(15), 2009.
- [18] L. E. Black und K. R. McIntosh. *Surface passivation of c-Si by atmospheric pressure chemical vapor deposition of Al₂O₃.* Applied Physics Letters, 100(20): S. 202107, 2012.
- [19] T. T. Li und A. Cuevas. *Effective surface passivation of crystalline silicon by rf sputtered aluminum oxide.* Rapid Research Letters, 3(5): S. 160–162, 2009.
- [20] A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao und M. A. Green. *22.8% efficient silicon solar cell.* Applied Physics Letters, 55(13): S. 1363–1365, 1989.
- [21] B. Hoex, J. J. H. Gielis, M. C. M. Van de Sanden und W. M. M. Kessels. *On the c-Si surface passivation mechanism by the negative-charge-dielectric Al₂O₃.* Journal of Applied Physics, 104(11): S. 113703, 2008.
- [22] G. Dingemans, W. Beyer, M. C. M. Van de Sanden und W. M. M. Kessels. *Hydrogen induced passivation of Si interfaces by Al₂O₃ films and SiO₂/Al₂O₃ stacks.* Applied Physics Letters, 97(15): S. 152106, 2010.
- [23] P. P. Altermatt, H. Plagwitz, R. Bock, J. Schmidt, R. Brendel, M. J. Kerr und A. Cuevas. *The surface recombination velocity at boron-doped emitters: comparison between various passivation techniques.* Proc. of 21st EU-PVSEC, S. 647–650, 2006.
- [24] J. Benick, A. Leimenstoll und O. Schultz. *Comprehensive studies of passivation quality on boron diffused silicon surfaces.* Proc. of 22nd EU-PVSEC, S. 1244–1247, 2007.
- [25] J. Zhao, J. Schmidt, A. Wang, G. Zhang, B. S. Richards und M. A. Green. *Performance instability in n-type PERT silicon solar cells.* Proc. of 3rd IEEE, 1: S. 923–926, 2003.

- [26] S. W. Glunz, J. Benick, D. Biro, M. Bivour, M. Hermle, D. Pysch, M. Rauer, C. Reichel, A. Richter, M. Rüdiger, C. Schmiga, D. Suwito, A. Wolf und R. Preu. *n-type silicon-enabling efficiencies > 20% in industrial production*. Proc. of 35th IEEE, S. 50–56, 2010.
- [27] B. Hoex, J. Schmidt, R. Bock, P. P. Altermatt, M. C. M. Van de Sanden und W. M. M. Kessels. *Excellent passivation of highly doped p-type Si surfaces by the negative-charge-dielectric Al₂O₃*. Applied Physics Letters, 91(11): S. 112107, 2007.
- [28] J. Benick, B. Hoex, M. C. M. Van de Sanden, W. M. M. Kessels, O. Schultz und S. W. Glunz. *High efficiency n-type Si solar cells on Al₂O₃-passivated boron emitters*. Applied Physics Letters, 92(25): S. 253504–1, 2008.
- [29] J. Benick, B. Hoex, G. Dingemans, W. M. M. Kessels, A. Richter, M. Hermle und S. W. Glunz. *High-efficiency n-type silicon solar cells with front side boron emitter*. In *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2009, S. 863–870.
- [30] J. Benick, A. Richter, M. Hermle und S. W. Glunz. *Thermal stability of the Al₂O₃ passivation on p-type silicon surfaces for solar cell applications*. Rapid Research Letters, 3(7-8): S. 233–235, 2009.
- [31] B. Vermang, H. Goverde, A. Lorenz, A. Uruena De Castro, J. Das, P. Choulat, E. Cornagliotti, A. Rothschild, J. John, J. Poortmans und R. Mertens. *On the blistering of Al₂O₃ passivation layers for Si solar cells*. Proc. of 37th IEEE, S. 3562–3567, 2011.
- [32] P. Saint-Cast, D. Kania, R. Heller, S. Kuehnhold, M. Hofmann, J. Rentsch und R. Preu. *High-temperature stability of c-Si surface passivation by thick PECVD Al₂O₃ with and without hydrogenated capping layers*. Applied Surface Science, 258(21): S. 8371–8376, 2012.
- [33] G. Dingemans, P. Engelhart, R. Seguin, F. Einsele, B. Hoex, M. C. M. Van de Sanden und W. M. M. Kessels. *Stability of Al₂O₃ and Al₂O₃/a–SiN_x : H stacks for surface passivation of crystalline silicon*. Journal of Applied Physics, 106: S. 114907, 2009.
- [34] E. H. Nicollian, J. R. Brews und E. H. Nicollian. *MOS (Metal oxide semiconductor) physics and technology*, Bd. 1987. Wiley New York et al., 1982.

- [35] P. Saint-Cast. *Passivation of Si Surfaces by PECVD Aluminum Oxide*. Doktorarbeit, Universität Konstanz, 2012.
- [36] J. S. Seiffe. *Plasma-based surface modification technologies for crystalline silicon photovoltaics*. Doktorarbeit, Universitätsbibliothek Freiburg, 2013.
- [37] A. Richter. *Aluminum oxide for the surface passivation of high efficiency silicon solar cells: Technology and advanced characterization*. Doktorarbeit, Fraunhofer Verl., 2015.
- [38] S. Roth. *Plasma deposition technology for solar cell manufacturing*. *Vakuum in Forschung und Praxis*, 18(S1): S. 11–14, 2006.
- [39] W. Petasch, E. Räuchle, H. Muegge und K. Muegge. *Duo Plasmaline a linearly extended homogeneous low pressure plasma source*. *Surface and coatings technology*, 93(1): S. 112–118, 1997.
- [40] C. Hunyar, E. Räuchle, L. Alberts, R. Emmerich, M. Graf, M. Kaiser und K.-D. Nauenburg. *A numerical model of the plasmaline microwave plasma source*. In *10th Seminar Computer Modeling & Microwave Power Engineering, Modena, Italy*. 2008.
- [41] S. Kühnhold, P. Saint-Cast, B. Kafle, M. Hofmann, F. Colonna und M. Zacharias. *High-temperature degradation in plasma-enhanced chemical vapor deposition Al_2O_3 surface passivation layers on crystalline silicon*. *Journal of Applied Physics*, 116(5): S. 054507, 2014.
- [42] B. Hoex, M. Bosman, N. Nandakumar und W. M. M. Kessels. *Silicon surface passivation by aluminium oxide studied with electron energy loss spectroscopy*. *Rapid Research Letters*, 7(11): S. 937–941, 2013.
- [43] R. Lizárraga, E. Holmström, S. C. Parker und C. Arrouvel. *Structural characterization of amorphous alumina and its polymorphs from first-principles XPS and NMR calculations*. *Physical Review B*, 83(9): S. 094201, 2011.
- [44] N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo und S. Iwai. *A structural investigation of $\alpha-Al_2O_3$ at 2170 K*. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 36(2): S. 228–230, 1980.

- [45] B. Ollivier, R. Retoux, P. Lacorre, D. Massiot und G. Férey. *Crystal structure of κ -alumina: an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study*. Journal of Materials Chemistry, 7(6): S. 1049–1056, 1997.
- [46] G. Gutiérrez und B. Johansson. *Molecular dynamics study of structural properties of amorphous Al_2O_3* . Physical Review B, 65(10): S. 104202, 2002.
- [47] I. Levin und D. Brandon. *Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences*. Journal of the American Ceramic Society, 81(8): S. 1995–2012, 1998.
- [48] Y. Yourdshahyan, C. Ruberto, M. Halvarsson, L. Bengtsson, V. Langer, B. I. Lundqvist, S. Ruppi und U. Rolander. *Theoretical structure determination of a complex material: $\kappa - Al_2O_3$* . Journal of the American Ceramic Society, 82(6): S. 1365–1380, 1999.
- [49] R. S. Johnson, G. Lucovsky und I. Baumvol. *Physical and electrical properties of noncrystalline Al_2O_3 prepared by remote plasma enhanced chemical vapor deposition*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 19(4): S. 1353–1360, 2001.
- [50] K. Kimoto, Y. Matsui, T. Nabatame, T. Yasuda, T. Mizoguchi, I. Tanaka und A. Toriumi. *Coordination and interface analysis of atomic-layer-deposition Al_2O_3 on Si (001) using energy-loss near-edge structures*. Applied Physics Letters, 83: S. 4306, 2003.
- [51] V. Naumann, M. Otto, R. B. Wehrspohn, M. Werner und C. Hagendorf. *Interface and material characterization of thin ALD- Al_2O_3 layers on crystalline silicon*. Energy Procedia, 27: S. 312–318, 2012.
- [52] G. Dingemans, M. C. M. Van de Sanden und W. M. M. Kessels. *Influence of the deposition temperature on the c - Si surface passivation by Al_2O_3 films synthesized by ALD and PECVD*. Electrochemical and Solid-state letters, 13(3): S. H76–H79, 2010.
- [53] A. Cuevas und D. Macdonald. *Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers*. Solar Energy, 76(1): S. 255–262, 2004.
- [54] P. Auger. *Sur les rayons secondaires produits dans un gaz par des rayons XCR Acad. Sc., 1925, 180, 65. AUGER P. et PERRIN F. Considerations theoriques sur les directions d emission des photo electrons. C. R. Acad. Sc, 180: S. 1742, 1925.*

- [55] L. Meitner. *Über die β -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der γ -Strahlung*. Zeitschrift für Physik, 11(1): S. 35–54, 1922.
- [56] D. B. Laks, G. F. Neumark und S. T. Pantelides. *Accurate interband-Auger-recombination rates in silicon*. Physical Review B, 42(8): S. 5176, 1990.
- [57] M. Govoni, I. Marri und S. Ossicini. *Auger recombination in Si and GaAs semiconductors: Ab initio results*. Physical Review B, 84(7): S. 075215, 2011.
- [58] P. T. Landsberg. *Trap-Auger recombination in silicon of low carrier densities*. Applied Physics Letters, 50(12): S. 745–747, 1987.
- [59] A. Richter, S. W. Glunz, F. Werner, J. Schmidt und A. Cuevas. *Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon*. Physical Review B, 86(16): S. 165202, 2012.
- [60] W. Shockley und W. T. Read. *Statistics of the recombinations of holes and electrons*. Physical Review, 87(5): S. 835, 1952.
- [61] R. N. Hall. *Electron-hole recombination in germanium*. Physical Review, 87(2): S. 387, 1952.
- [62] S. M. Sze und K. K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, 2006.
- [63] S. Rein. *Lifetime spectroscopy: a method of defect characterization in silicon for photovoltaic applications*, Bd. 85. Springer Science & Business Media, 2006.
- [64] G. Dingemans, F. Einsele, W. Beyer, M. C. M. Van de Sanden und W. M. M. Kessels. *Influence of annealing and Al_2O_3 properties on the hydrogen-induced passivation of the Si/SiO₂ interface*. Journal of Applied Physics, 111(9): S. 093713, 2012.
- [65] G. Lucovsky, Y. Wu, H. Niimi, V. Misra und J. C. Phillips. *Bonding constraints and defect formation at interfaces between crystalline silicon and advanced single layer and composite gate dielectrics*. Applied Physics Letters, 74(14): S. 2005–2007, 1999.
- [66] J. C. Phillips. *Spectroscopic and morphological structure of tetrahedral oxide glasses*. Solid State Physics, 37: S. 93–171, 1983.

- [67] A. Kerber, E. Cartier, R. Degraeve, P. J. Roussel, L. Pantisano, T. Kauerauf, G. Groeseneken, H. E. Maes und U. Schwalke. *Charge trapping and dielectric reliability of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ gate stacks with TiN electrodes*. *Electron Devices*, 50(5): S. 1261–1269, 2003.
- [68] F. Benner, P. M. Jordan, M. Knaut, I. Dirnstorfer, J. W. Bartha und T. Mikolajick. *Investigation of the $c\text{-Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ interface for silicon surface passivation*. In *Proc. of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conf.* 2012.
- [69] J. A. Töfflinger, A. Laades, L. Korte, C. Leendertz, L. M. Montañez, U. Stürzebecher, H.-P. Sperlich und B. Rech. *PECVD- $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ passivation stacks on wet chemically oxidized silicon: Constant voltage stress investigations of charge dynamics and interface defect states*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 135: S. 49–56, 2015.
- [70] L. R. C. Fonseca, D. Liu und J. Robertson. *p -type Fermi level pinning at a $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ model interface*. *Applied Physics Letters*, 93(12): S. 2905, 2008.
- [71] G. Lucovsky und J. C. Phillips. *Limitations for aggressively scaled CMOS Si devices due to bond coordination constraints and reduced band offset energies at Si-high- k dielectric interfaces*. *Applied Surface Science*, 166(1): S. 497–503, 2000.
- [72] G. Lucovsky. *A chemical bonding model for the native oxides of the III-V compound semiconductors*. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 19(3): S. 456–462, 1981.
- [73] G. Dingemans, N. M. Terlinden, M. A. Verheijen, M. C. M. Van de Sanden und W. M. M. Kessels. *Controlling the fixed charge and passivation properties of $\text{Si}(100)/\text{Al}_2\text{O}_3$ interfaces using ultrathin SiO_2 interlayers synthesized by atomic layer deposition*. *Journal of Applied Physics*, 110(9): S. 093715, 2011.
- [74] S. Mack, A. Wolf, C. Brosinsky, S. Schmeisser, A. Kimmerle, P. Saint-Cast, M. Hofmann und D. Biro. *Silicon surface passivation by thin thermal oxide/PECVD layer stack systems*. *Journal of Photovoltaics*, 1(2): S. 135–145, 2011.
- [75] J. Benick, A. Richter, T.-T. A. Li, N. E. Grant, K. R. McIntosh, Y. Ren, K. J. Weber, M. Hermle und S. W. Glunz. *Effect of a post-deposition*

- anneal on Al₂O₃/Si interface properties*. Proc. of 35th IEEE, S. 891–896, 2010.
- [76] A. Richter, J. Benick, M. Hermle und S. W. Glunz. *Reaction kinetics during the thermal activation of the silicon surface passivation with atomic layer deposited Al₂O₃*. Applied Physics Letters, 104(6): S. 061606, 2014.
- [77] A. Richter, J. Benick, M. Hermle und S. W. Glunz. *Excellent silicon surface passivation with 5 Å thin ALD Al₂O₃ layers: Influence of different thermal post-deposition treatments*. Rapid Research Letters, 5(5-6): S. 202–204, 2011.
- [78] J. Seiffe, F. Pillath, D. Trogus, A. A. Brand, C. Savio, M. Hofmann und J. Rentsch. *Multifunctional PECVD layers: Dopant source, passivation, and optics*. Proc. of 38th IEEE, S. 1–6, 2012.
- [79] J. Seiffe, A. Gahoi, M. Hofmann, J. Rentsch und R. Preu. *PECVD Al₂O₃/a-Si : B as a dopant source and surface passivation*. Physica Status Solidi A, 210(8): S. 1593–1599, 2013.
- [80] K. A. Münzer, J. Schöne, M. Hein, A. Teppe, R. E. Schlosser, M. Hanke, J. Maier, K. Varner, S. Keller und P. Fath. *Development and implementation of 19% rear passivation and local contact centaurus technology*. Proc. of EU-PVSEC, S. 2292–7, 2011.
- [81] B. J. Jones und R. C. Barklie. *Analysis of defects at the interface between high-k thin films and (100) silicon*. Microelectronic engineering, 80: S. 74–77, 2005.
- [82] J. L. Cantin und H. J. Von Bardeleben. *An electron paramagnetic resonance study of the Si(100)/Al₂O₃ interface defects*. Journal of non-crystalline solids, 303(1): S. 175–178, 2002.
- [83] S. Baldovino, S. Nokhrin, G. Scarel, M. Fanciulli, T. Graf und M. S. Brandt. *Investigation of point defects at the high-k oxides/Si(100) interface by electrically detected magnetic resonance*. Journal of non-crystalline solids, 322(1): S. 168–173, 2003.
- [84] P. M. Lenahan und J. F. Conley Jr. *What can electron paramagnetic resonance tell us about the Si/SiO₂ system*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 16(4): S. 2134–2153, 1998.

- [85] S. Kühnhold-Pospischil, P. Saint-Cast, M. Hofmann, S. Weber, P. Jakes, R.-A. Eichel und J. Granwehr. *A study on Si/Al₂O₃ paramagnetic point defects*. Journal of Applied Physics, 120(19): S. 195304, 2016.
- [86] G. K. Walters und T. L. Estle. *Paramagnetic resonance of defects introduced near the surface of solids by mechanical damage*. Journal of Applied Physics, 32(10): S. 1854–1859, 1961.
- [87] S. De Wolf, C. Ballif und M. Kondo. *Kinetics of a – Si : H bulk defect and a – Si : H/c – Si interface-state reduction*. Physical Review B, 85(11): S. 113302, 2012.
- [88] A. Stesmans. *Interaction of P_b defects at the (111)Si/SiO₂ interface with molecular hydrogen: Simultaneous action of passivation and dissociation*. Journal of Applied Physics, 88: S. 489–497, 2000.
- [89] J. H. Stathis. *Dissociation kinetics of hydrogen-passivated (100)Si/SiO₂ interface defects*. Journal of Applied Physics, 77(12): S. 6205–6207, 1995.
- [90] P. M. Lenahan und P. V. Dressendorfer. *An electron spin resonance study of radiation-induced electrically active paramagnetic centers at the Si/SiO₂ interface*. Journal of Applied Physics, 54(3): S. 1457–1460, 1983.
- [91] M. L. Reed und J. D. Plummer. *Chemistry of Si-SiO₂ interface trap annealing*. Journal of Applied Physics, 63(12): S. 5776–5793, 1988.
- [92] A. Stesmans. *Passivation of P_{b0} and P_{b1} interface defects in thermal (100) Si/SiO₂ with molecular hydrogen*. Applied Physics Letters, 68(15): S. 2076–2078, 1996.
- [93] S. Kühnhold-Pospischil, P. Saint-Cast, A. Richter und M. Hofmann. *Activation energy of negative fixed charges in thermal ALD Al₂O₃*. Applied Physics Letters, 109(6): S. 061602, 2016.
- [94] P. W. Anderson. *Model for the electronic structure of amorphous semiconductors*. Physical Review Letters, 34(15): S. 953, 1975.
- [95] D. Adler und E. J. Yoffa. *Electronic structure of amorphous semiconductors*. Physical Review Letters, 36(20): S. 1197, 1976.

- [96] B. Moyzhes, T. H. Geballe, S. Jeong, D. Gitlin und J. Karp. *Current through SiO₂ gate oxide and its low frequency fluctuations: Trapping on charged dangling bonds with negative Hubbard U*. Journal of Applied Physics, 97(7): S. 4104, 2005.
- [97] S. E. Curry, P. M. Lenahan, D. T. Krick, J. Kanicki und C. T. Kirk. *Evidence for a negative electron-electron correlation energy in the dominant deep trapping center in silicon nitride films*. Applied Physics Letters, 56(14): S. 1359–1361, 1990.
- [98] J. E. Northrup und J. Neugebauer. *Possibility of a Mott-Hubbard ground state for the SiC (0001) surface*. Physical Review B, 57(8): S. R4230, 1998.
- [99] D. Liu, S. J. Clark und J. Robertson. *Oxygen vacancy levels and electron transport in Al₂O₃*. Applied Physics Letters., 96(3): S. 032905, 2010.
- [100] V. V. Afanas'ev, M. Houssa, A. Stesmans und M. M. Heyns. *Electron energy barriers between (100)Si and ultrathin stacks of SiO₂, Al₂O₃, and ZrO₂ insulators*. Applied Physics Letters, 78: S. 3073, 2001.
- [101] V. V. Afanas'ev, M. Houssa, A. Stesmans und M. M. Heyns. *Band alignments in metal-oxide-silicon structures with atomic-layer deposited Al₂O₃ and ZrO₂*. Journal of Applied Physics, 91: S. 3079–3084, 2002.
- [102] S. Zafar, E. Cartier und E. P. Gusev. *Measurement of barrier heights in high permittivity gate dielectric films*. Applied Physics Letters, 80(15): S. 2749–2751, 2002.
- [103] V. V. Afanas'ev, M. Houssa, A. Stesmans, G. J. Adriaenssens und M. M. Heyns. *Energy barriers between (100)Si and Al₂O₃ and ZrO₂-based dielectric stacks: internal electron photoemission measurements*. Microelectronic Engineering, 59(1): S. 335–339, 2001.
- [104] R. Katamreddy, R. Inman, G. Jursich, A. Soulet und C. Takoudis. *ALD and characterization of aluminum oxide deposited on Si (100) using tris (diethylamino) aluminum and water vapor*. Journal of The Electrochemical Society, 153(10): S. C701–C706, 2006.
- [105] A. R. Chowdhuri, C. G. Takoudis, R. F. Klie und N. D. Browning. *Metal-organic chemical vapor deposition of aluminum oxide on Si: Evidence of interface SiO₂ formation*. Applied Physics Letters, 80(22): S. 4241–4243, 2002.

- [106] P. Tarte. *Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 23(7): S. 2127–2143, 1967.
- [107] C. Morterra und G. Magnacca. *A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species*. Catalysis Today, 27(3): S. 497–532, 1996.
- [108] A. C. Dillon, A. W. Ott, J. D. Way und S. M. George. *Surface chemistry of Al_2O_3 deposition using $Al(CH_3)_3$ and H_2O in a binary reaction sequence*. Surface Science, 322(1): S. 230–242, 1995.
- [109] P. V. Bulkin, P. L. Swart und B. M. Lacquet. *Electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapour deposition and optical properties of SiO_x thin films*. Journal of non-crystalline solids, 226(1): S. 58–66, 1998.
- [110] L. X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz und M. Zacharias. *Phase separation of thin SiO layers in amorphous SiO/SiO_2 superlattices during annealing*. Journal of Physics: Condensed Matter, 15(39): S. S2887, 2003.
- [111] S. M. Han und E. S. Aydil. *Detection of combinative infrared absorption bands in thin silicon dioxide films*. Applied Physics Letters, 70: S. 3269–3271, 1997.
- [112] C. T. Kirk. *Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica*. Physical Review B, 38(2): S. 1255, 1988.
- [113] Y. C. Kim, H. H. Park, J. S. Chun und W. J. Lee. *Compositional and structural analysis of aluminum oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 237(1): S. 57–65, 1994.
- [114] D. N. Goldstein, J. A. McCormick und S. M. George. *Al_2O_3 atomic layer deposition with trimethylaluminum and ozone studied by in situ transmission FTIR spectroscopy and quadrupole mass spectrometry*. The Journal of Physical Chemistry C, 112(49): S. 19530–19539, 2008.
- [115] T. O. Kääriäinen und D. C. Cameron. *Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 at Room Temperature*. Plasma Processes and Polymers, 6(S1): S. S237–S241, 2009.

- [116] A. R. McInroy, D. T. Lundie, J. M. Winfield, C. C. Dudman, P. Jones und D. Lennon. *The application of diffuse reflectance infrared spectroscopy and temperature-programmed desorption to investigate the interaction of methanol on η -alumina*. *Langmuir*, 21(24): S. 11092–11098, 2005.
- [117] E. Langereis, J. Keijmel, M. C. M. Van de Sanden und W. M. M. Kessels. *Surface chemistry of plasma-assisted atomic layer deposition of Al_2O_3 studied by infrared spectroscopy*. *Applied Physics Letters*, 92(23): S. 231904–231906, 2008.
- [118] C. Hebling. *Untersuchung von Defekten an Solarzellenmaterial mittels Fourierspektroskopie*. Fakultät für Physik, S. 50, 1991.
- [119] M. Wojdyr. *Fityk: a general-purpose peak fitting program*. *Journal of Applied Crystallography*, 43(5): S. 1126–1128, 2010.
- [120] A. Cuevas, M. Stocks, D. Macdonald und R. Sinton. *Applications of the quasi-steady-state photoconductance technique*. The Australian National University, ANU Research Publications, 1998.
- [121] A. L. Blum, J. S. Swirhun, R. A. Sinton, F. Yan, S. Herasimenka, T. Roth, K. Lauer, J. Haunschild, B. Lim, K. Bothe, Z. Hameiri, B. Seipel, R. Xiong, M. Dhamrin und J. D. Murphy. *Interlaboratory study of eddy-current measurement of excess-carrier recombination lifetime*. *Journal of Photovoltaics*, 4(1): S. 525–531, 2014.
- [122] H. Nagel, C. Berge und A. G. Aberle. *Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors*. *Journal of Applied Physics*, 86(11): S. 6218–6221, 1999.
- [123] J. Brody, A. Rohatgi und A. Ristow. *Guidelines for more accurate determination and interpretation of effective lifetime from measured quasi-steady-state photoconductance*. In *11th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*. Citeseer, 2001, S. 163–6.
- [124] C. M. Herzinger, B. Johs, W. A. McGahan, J. A. Woollam und W. Paulson. *Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation*. *Journal of Applied Physics*, 83(6): S. 3323–3336, 1998.

- [125] J. A. Woollam, B. D. Johs, C. M. Herzinger, J. N. Hilfiker, R. A. Synowicki und C. L. Bungay. *Overview of variable-angle spectroscopic ellipsometry (VASE): I. Basic theory and typical applications*. In *Optical Metrology*. 1999, Bd. 1, S. 3–28.
- [126] B. D. Johs, J. A. Woollam, C. M. Herzinger, J. N. Hilfiker, R. A. Synowicki und C. L. Bungay. *Overview of variable-angle spectroscopic ellipsometry (VASE): II. Advanced applications*. In *Optical Metrology*. 1999, S. 29–58.
- [127] D. Y. Smith, M. Inokuti und W. Karstens. *A generalized Cauchy dispersion formula and the refractivity of elemental semiconductors*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(17): S. 3883, 2001.
- [128] G. Dingemans und W. M. M. Kessels. *Recent progress in the development and understanding of silicon surface passivation by aluminum oxide for photovoltaics*. Proc. of 25th EU-PVSEC, 2010.
- [129] M. Wilson, J. Lagowski, A. Savtchouk, L. Jastrzebski und J. D’Amico. *COCOS (corona oxide characterization of semiconductor) metrology: Physical principles and applications*. In *Gate Dielectric Integrity: Material, Process, and Tool Qualification*, ASTM International. 2000.
- [130] D. Schuldis, A. Richter, J. Benick und M. Hermle. *Influence of different post deposition treatments on the passivation quality and interface properties of thermal ALD Al_2O_3 capped by PECVD SiN_x* . Proc. of 27th EU-PVSEC, S. 24–28, 2012.
- [131] J. A. Weil und J. R. Bolton. *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [132] C. P. Poole. *Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques*. Courier Corporation, 1996.
- [133] P. Zeeman. *The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance*. *Nature*, 55(1424): S. 347, 1897.
- [134] P. H. Rieger. *Electron spin resonance: analysis and interpretation*. Royal Society of Chemistry, 2007.
- [135] N. M. Atherton, M. J. Davies und B. C. Gilbert. *Electron spin resonance*, Bd. 14. Royal Society of Chemistry, 1994.

- [136] G. E. Pake und T. L. Estle. *Physical principles of electron paramagnetic resonance*. Mass., WA Benjamin, Advanced Book Program, 1973.
- [137] J. E. Stehr. *Point defects in oxide and nitride semiconductors*. Doktorarbeit, Library University Giessen, 2011.
- [138] E. Erdem. *Microwave power, temperature, atmospheric and light dependence of intrinsic defects in ZnO nanoparticles: A study of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy*. Journal of Alloys and Compounds, 605: S. 34–44, 2014.
- [139] B. Van Zeghbroeck. *Principles of semiconductor devices*. Colarado University, 2004.
- [140] F. J. Morin und J. P. Maita. *Electrical properties of silicon containing arsenic and boron*. Physical Review, 96(1): S. 28, 1954.
- [141] P. Drude. *Zur elektronentheorie der metalle*. Annalen der Physik, 306(3): S. 566–613, 1900.
- [142] S. Stoll und A. Schweiger. *EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR*. Journal of Magnetic Resonance, 178(1): S. 42–55, 2006.
- [143] A. Abragam und M. H. L. Pryce. *Theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in crystals*. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. The Royal Society, 1951, Bd. 205, S. 135–153.
- [144] A. Stesmans und G. Van Gorp. *Improved measurement of the g factor of conduction electrons in Li particles embedded in LiF:Li*. Physics Letters A, 139(1): S. 95–98, 1989.
- [145] D. M. Brown und P. V. Gray. *Si – SiO₂ Fast Interface State Measurements*. Journal of The Electrochemical Society, 115(7): S. 760–766, 1968.
- [146] A. Stesmans, K. Clemer und V. V. Afanas'ev. *Electron spin resonance probing of fundamental point defects in nanometer-sized silica particles*. Physical Review B, 72(15): S. 155335, 2005.

- [147] G. Buscarino, S. Agnello, F. M. Gelardi und R. Boscaino. *Properties of methyl radical trapped in amorphous SiO₂ and in natural SiO₂-clathrate Melanophlogite*. Journal of Non-Crystalline Solids, 361: S. 9–12, 2013.
- [148] W. R. Austin und R. G. Leisure. *Electron spin resonance identification of a methyl associated organic radical in irradiated amorphous SiO₂*. Journal of Applied Physics, 80(12): S. 6646–6650, 1996.
- [149] E. J. Friebele, D. L. Griscom und K. Rau. *Observation of the methyl radical CH₃ in irradiated, high-purity synthetic fused silica*. Journal of non-crystalline solids, 57(1): S. 167–175, 1983.
- [150] N. P. Benetis und Y. Dmitriev. *Anomalous EPR intensity distribution of the methyl radical quartet adsorbed on the surface of porous materials. Comparison with solid gas matrix isolation*. The Journal of Physical Chemistry A, 117(20): S. 4233–4250, 2013.
- [151] V. Au, C. Charles, D. A. P. Bulla, J. D. Love und R. W. Boswell. *Thickness-dependent stress in plasma-deposited silicon dioxide films*. Journal of Applied Physics, 97(8): S. 84912–84912, 2005.
- [152] M. K. Puchert, P. Y. Timbrell, R. N. Lamb und D. R. McKenzie. *Thickness-dependent stress in sputtered carbon films*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 12(3): S. 727–732, 1994.
- [153] P. J. Caplan, E. H. Poindexter, B. E. Deal und R. R. Razouk. *ESR centers, interface states, and oxide fixed charge in thermally oxidized silicon wafers*. Journal of applied Physics, 50(9): S. 5847–5854, 1979.
- [154] L. Gao, F. Lemarchand und M. Lequime. *Exploitation of multiple incidences spectrometric measurements for thin film reverse engineering*. Optics express, 20(14): S. 15734–15751, 2012.
- [155] H. Jin, K. J. Weber und P. J. Smith. *Defect generation at SiO₂/Si interfaces by low pressure chemical vapor deposition of silicon nitride*. The Australian National University, ANU Research Publications, 2006.
- [156] A. Stesmans und G. Van Gorp. *Si ≡ Si₃ defect at thermally grown (111) Si/Si₃N₄ interfaces*. Physical Review B, 52(12): S. 8904, 1995.
- [157] A. H. Van Ommen. *Diffusion of group III and V elements in SiO₂*. Applied Surface Science, 30(1-4): S. 244–264, 1987.

- [158] E. Cavanagh, J. I. Franco und N. E. W. de Recca. *Al²⁶ Diffusion in SiO₂ of Integrated Circuits*. Japanese Journal of Applied Physics, 15(9): S. 1803, 1976.
- [159] O. Jintsugawa, M. Sakuraba, T. Matsuura und J. Murota. *Thermal nitridation of ultrathin SiO₂ on Si by NH₃*. Surface and interface analysis, 34(1): S. 456–459, 2002.
- [160] A. Stesmans. *Structural relaxation of P_b defects at the (111) Si/SiO₂ interface as a function of oxidation temperature: The P_b-generation-stress relationship*. Physical Review B, 48(4): S. 2418, 1993.
- [161] M. Wilson, J. D’Amico, A. Savtchouk, P. Edelman, A. Findlay, L. Jastrzebski, J. Lagowski, K. Kis-Szabo, F. Korsos, A. Toth, A. Pap, R. Kopecek und K. Peter. *Multifunction metrology platform for photovoltaics*. Proc. of 37th IEEE, S. 1748–1753, 2011.
- [162] F. Werner, B. Veith, D. Zielke, L. Kühnemund, C. Tegenkamp, M. Seibt, R. Brendel und J. Schmidt. *Electronic and chemical properties of the c-Si/Al₂O₃ interface*. Journal of Applied Physics, 109(11): S. 113701, 2011.
- [163] R. Kohlrausch. *Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche*. Annalen der Physik, 167(2): S. 179–214, 1854.
- [164] J. Klafter und M. F. Shlesinger. *On the relationship among three theories of relaxation in disordered systems*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 83(4): S. 848–851, 1986.
- [165] H. Kliem. *Kohlrausch relaxations: new aspects about the everlasting story*. Dielectrics and Electrical Insulation, 12(4): S. 709–718, 2005.
- [166] U. Zaghoul, A. Belarni, F. Coccetti, G. J. Papaioannou, L. Bouscayrol, P. Pons und R. Plana. *A comprehensive study for dielectric charging process in silicon nitride films for RF MEMS switches using Kelvin probe microscopy*. In *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, International*. IEEE, 2009, S. 789–793.
- [167] G. Papaioannou, M. N. Exarchos, V. Theonas, G. Wang und J. Pappolymerou. *Temperature study of the dielectric polarization effects of capacitive RF MEMS switches*. Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on, 53(11): S. 3467–3473, 2005.

- [168] B. Sturman, E. Podivilov und M. Gorkunov. *Origin of stretched exponential relaxation for hopping-transport models*. Physical Review Letters, 91(17): S. 176602, 2003.
- [169] S. T. Pantelides. *The Physics of SiO₂ and Its Interfaces: Proceedings of the International Topical Conference on the Physics of SiO₂ and Its Interfaces Held at the IBM Thomas J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York, March 22-24, 1978*. Elsevier, 2013.
- [170] N. Batra, J. Gope, J. Panigrahi, R. Singh und P. K. Singh. *Influence of deposition temperature of thermal ALD deposited Al₂O₃ films on silicon surface passivation*. AIP Advances, 5(6): S. 067113, 2015.
- [171] W. B. Jackson, J. M. Marshall und M. D. Moyer. *Role of hydrogen in the formation of metastable defects in hydrogenated amorphous silicon*. Physical Review B, 39(2): S. 1164, 1989.
- [172] J. Kakalios, R. A. Street und W. B. Jackson. *Stretched-exponential relaxation arising from dispersive diffusion of hydrogen in amorphous silicon*. Physical Review Letters, 59(9): S. 1037, 1987.
- [173] E. D. Tober, J. Kanicki und M. S. Crowder. *Thermal annealing of light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon nitride*. Applied Physics Letters, 59(14): S. 1723–1725, 1991.
- [174] A. G. Aberle, S. Glunz und W. Warta. *Impact of illumination level and oxide parameters on Shockley-Read-Hall recombination at the Si – SiO₂ interface*. Journal of Applied Physics, 71(9): S. 4422–4431, 1992.
- [175] R. B. M. Girisch, R. P. Mertens und R. F. De Keersmaecker. *Determination of Si – SiO₂ interface recombination parameters using a gate-controlled point-junction diode under illumination*. IEEE Transactions on Electron Devices, 35(2): S. 203–222, 1988.
- [176] S. Jakschik, U. Schroeder, T. Hecht, M. Gutsche, H. Seidl und J. W. Bartha. *Crystallization behavior of thin ALD-Al₂O₃ films*. Thin Solid Films, 425(1): S. 216–220, 2003.
- [177] R. M. Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.

- [178] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón und D. Sánchez-Portal. *The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation*. Journal of Physics: Condensed Matter, 14(11): S. 2745, 2002.
- [179] R. E. Simpson, M. Krbal, P. Fons, A. Kolobov, T. Uruga, H. Tanida und J. Tominaga. *Stress Limited Scaling of $Ge_2Sb_2Te_5$* . In *MRS Proceedings*. Cambridge Univ Press, 2010, Bd. 1251, S. 1251–H06.
- [180] G. Bai, R. Li, H. N. Xu, Y. D. Xia, Z. G. Liu, H. M. Lu und J. Yin. *The thickness dependence of the crystallization behavior in sandwiched amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films*. Physica B: Condensed Matter, 406(23): S. 4436–4439, 2011.
- [181] B. Hoex, J. Schmidt, P. Pohl, M. C. M. Van de Sanden und W. M. M. Kessels. *Silicon surface passivation by atomic layer deposited Al_2O_3* . Journal of Applied Physics, 104(4): S. 044903, 2008.
- [182] S. I. Raider und R. Flitsch. *X-ray photoelectron spectroscopy of SiO_2 - Si interfacial regions: ultrathin oxide films*. IBM Journal of Research and Development, 22(3): S. 294–303, 1978.
- [183] S. Kühnhold, B. Kafle, L. Kroely, P. Saint-Cast, M. Hofmann, J. Rentsch und R. Preu. *Impact of thermal treatment on PECVD Al_2O_3 passivation layers*. Energy Procedia, 27: S. 273–279, 2012.
- [184] C. Schwab, A. Wolf, M. Graf, N. Wöhrle, S. Kühnhold, J. Greulich, G. Kästner, D. Biro und R. Preu. *Recombination and optical properties of wet chemically polished thermal oxide passivated Si surfaces*. IEEE Journal of Photovoltaics, 3(2): S. 613–620, 2013.
- [185] C. Schwab, A. Wolf, M. Graf, J. Nekarda, G. Kästner, M. Zimmer, S. Kühnhold, M. Hofmann, D. Biro und R. Preu. *Passivation of inline wet chemically polished surfaces for industrial PERC devices*. Energy Procedia, 27: S. 573–579, 2012.
- [186] M. Schnabel, M. Canino, S. Kühnhold-Pospischil, J. López-Vidrier, T. Klugermann, C. Weiss, L. López-Conesa, M. Zschintzsch-Dias, C. Summonte, P. Löper, S. Janz und P. R. Wilshaw. *Charge transport in nanocrystalline SiC with and without embedded Si nanocrystals*. Physical Review B, 91(19): S. 195317, 2015.

- [187] B. Kaffle, S. Kuehnhold, W. Beyer, S. Lindekugel, P. Saint-Cast, M. Hofmann und J. Rentsch. *Thermal stability investigations of PECVD Al_2O_3 films discussing a possibility of improving surface passivation by re-hydrogenation after high temperature processes*. Proc. of 27th EU-PVSEC, 2012.
- [188] S. Kühnhold, P. Saint-Cast, M. Hofmann, R. Paramanathan, M. El-Safoury, B. Kaffle, D. Kania, L. Weiss, Y. Heo, E. Billot, P. Owl, J. Rentsch und R. Preu. *PECVD Al_2O_3 for surface passivation: a review of solar cell and thin layer characteristics*. Proc. of 1th African PVSEC, 1(1): S. 6, 2014.

Liste eigener Publikationen

Reviewed Publications

- S. Kühnhold, B. Kafle, L. Kroely, P. Saint-Cast, M. Hofmann, J. Rentsch und R. Preu. *Impact of thermal treatment on PECVD Al₂O₃ passivation layers*. Energy Procedia, 27: S. 273–279, 2012
- P. Saint-Cast, D. Kania, R. Heller, S. Kuehnhold, M. Hofmann, J. Rentsch und R. Preu. *High-temperature stability of c-Si surface passivation by thick PECVD Al₂O₃ with and without hydrogenated capping layers*. Applied Surface Science, 258(21): S. 8371–8376, 2012
- C. Schwab, A. Wolf, M. Graf, N. Wöhrle, S. Kühnhold, J. Greulich, G. Kästner, D. Biro und R. Preu. *Recombination and optical properties of wet chemically polished thermal oxide passivated Si surfaces*. IEEE Journal of Photovoltaics, 3(2): S. 613–620, 2013
- S. Kühnhold, P. Saint-Cast, B. Kafle, M. Hofmann, F. Colonna und M. Zacharias. *High-temperature degradation in plasma-enhanced chemical vapor deposition Al₂O₃ surface passivation layers on crystalline silicon*. Journal of Applied Physics, 116(5): S. 054507, 2014
- S. Kühnhold-Pospischil, P. Saint-Cast, A. Richter und M. Hofmann. *Activation energy of negative fixed charges in thermal ALD Al₂O₃*. Applied Physics Letters, 109(6): S. 061602, 2016
- S. Kühnhold-Pospischil, P. Saint-Cast, M. Hofmann, S. Weber, P. Jakes, R.-A. Eichel und J. Granwehr. *A study on Si/Al₂O₃ paramagnetic point defects*. Journal of Applied Physics, 120(19): S. 195304, 2016

- C. Schwab, A. Wolf, M. Graf, J. Nekarda, G. Kästner, M. Zimmer, S. Kühnhold, M. Hofmann, D. Biro und R. Preu. *Passivation of in-line wet chemically polished surfaces for industrial PERC devices*. Energy Procedia, 27: S. 573–579, 2012
- M. Schnabel, M. Canino, S. Kühnhold-Pospischil, J. López-Vidrier, T. Klugermann, C. Weiss, L. López-Conesa, M. Zschintzsch-Dias, C. Summonte, P. Löper, S. Janz und P. R. Wilshaw. *Charge transport in nanocrystalline SiC with and without embedded Si nanocrystals*. Physical Review B, 91(19): S. 195317, 2015

Non-reviewed Publications

- B. Kafle, S. Kuehnhold, W. Beyer, S. Lindekugel, P. Saint-Cast, M. Hofmann und J. Rentsch. *Thermal stability investigations of PECVD Al₂O₃ films discussing a possibility of improving surface passivation by re-hydrogenation after high temperature processes*. Proc. of 27th EU-PVSEC, 2012
- S. Kühnhold, P. Saint-Cast, M. Hofmann, R. Paramanathan, M. El-Safoury, B. Kafle, D. Kania, L. Weiss, Y. Heo, E. Billot, P. Owal, J. Rentsch und R. Preu. *PECVD Al₂O₃ for surface passivation: a review of solar cell and thin layer characteristics*. Proc. of 1th African PVSEC, 1(1): S. 6, 2014

Wissenschaftliche Vorträge

- *PECVD Al₂O₃ for surface passivation: a review of solar cell and thin layer characteristics*, 1th Africa PVSEC, Durban, March, 2014

Danksagung

Rückblickend kann ich sagen, dass ich in den vergangenen Jahren am Fraunhofer ISE und der Physikalischen Chemie durch Höhen und Tiefen gehen musste. Ohne die vielen Menschen um mich herum, die mir wirklich uneingeschränkt nett und hilfsbereit entgegen getreten sind, könnte ich wohl diese letzten Sätze meiner Dissertation nicht schreiben, weil es nie zu einem Ende gekommen wäre...

An erster Stelle geht mein Dank an meine Doktormutter und Erstgutachterin Frau Prof. Dr. Margit Zacharias. Ich bedanke mich für die für mich vielen wichtigen wissenschaftlichen Diskussionen, den netten und unkomplizierten Umgang miteinander und auch dafür, dass ich mich in der Arbeitsgruppe Nanotechnologie immer willkommen gefühlt habe.

Meinem Zweitgutachter Herrn Prof. Dr. Weber danke ich dafür, dass es möglich war, einen wesentlichen Teil meiner Dissertation in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Ich bedanke mich für die Betreuung und auch für die schöne Zeit welche ich in der Arbeitsgruppe der Physikalischen Chemie verbringen konnte.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Dr. Marc Hofmann bedanken. Marc hat es mir möglich gemacht, meine Dissertation am Fraunhofer ISE anzufertigen. Diese Chance ist rückblickend wegweisend für mich gewesen. Auch bedanke mich für die umfangreiche Betreuung, den netten und unkomplizierten Umgang. In diesem Zuge darf auch Dr. Pierre Saint-Cast nicht fehlen. Ein sehr guter Wissenschaftler und Freund, dessen kritische Fragen mich manchmal fast wahnsinnig gemacht haben, aber gerade diese Fragen waren es, welche letztendlich zu einer deutlichen Qualitätssteigerung meiner Arbeit geführt haben.

Ich bedanke mich auch bei all den vielen Mitarbeitern des Fraunhofer ISE und der Physikalischen Chemie, welche mich bei der täglichen Arbeit unterstützt haben. Besonders danke ich Rainer Neubauer für die vielen für mich durchgeführten nass-chemischen Prozesse, Daniel Trogus für die große Unterstützung mit der riesigen SiCONA, Arpad Rostas für die Unterstützung an den EPR-Anlagen, Karin Zimmermann für die OPAL-Abscheidungen und Dr. Peter Jakes und Dr. Josef Granwehr für elementare und sehr wichtige Hilfestellungen bei der Simulation der EPR-Spektren. Ich danke auch Dr. Till Biskup, Deborah Meyer, Lorenz Heidinger, Dr. Francesco Colonna, Prof. Dr. Christian Elsässer, Dr. Emre Erdem und Dr. Armin Richter für die vielen wichtigen wissenschaftlichen Diskussionen und Hilfestellungen.

Auch zum Gelingen dieser Arbeit hat meine treue Laufgruppe beigetragen. Namentlich bedanke ich mich bei Christian Schetter, Charlotte Weiss, Dr. Philipp Löper und Dr. Stefan Janz für die vielen gemeinsamen Stunden im Mooswald. Das Motto "was im Mooswald besprochen wird bleibt im Mooswald" war in vielen Fällen sehr befreiend für mich.

Ich möchte mich auch bei der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) bedanken, welche die finanzielle Grundlage dieser Arbeit gestellt hat.

Ich möchte mich auch bei all meinen Freunden bedanke, welche mich treu in den letzten Jahren unterstützt haben. Ein ganz besonderes Dankeschön möchte ich an dieser Stelle an Charlotte Weiss richten, dafür dass sie sich so rührend, nett und kompetent viele Stunden mit Julian beschäftigt hat. Eine spitzenmäßige *Patent-Tante*. Ich danke Katharina Czepluch, Barbara Grüner und Familie, Vera Klinger und Familie, Christian Stehle, Kurt-Ullrich Ritzau, Christoph Maurer, Rekha Paramanathan, Philipp Löper, Christian Schetter und vielen mehr.

Mein letztes Dankeschön geht an das Fundament in diesem Leben: meine Familie. Ich danke meiner Mutter und meinen zwei Brüdern Holger und Jonas. Ich danke auch meinem leider verstorbenen Vater, welcher Lehrer für Mathematik und Physik gewesen ist. Gerne würde ich ihm meine Arbeit zeigen. Ich danke meinem Vater dafür, dass er mir beigebracht hat Fragen zu stellen. Mein ganz besonderer Dank geht an meinen lieben Mann Maximilian Pospischil, der mich wahnsinnig unterstützt, viel Mut macht und motiviert. Ich danke außerdem dem kleinen unglaublich süßen Wunder, unserem Sohn Julian. Ein unglaublich

licher Motivator und ein wesentlicher Schutz, um die Bodenhaftung nicht zu verlieren. Ich danke auch für die Geduld mit mir.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberaterinnen oder Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Amorphe Al_2O_3 -Schichten eignen sich hervorragend zur Passivierung kristalliner Si-Oberflächen, was insbesondere in der Photovoltaik zu einem enormen Anstieg der Solarzellen-Effizienz führen kann. In der vorliegenden Arbeit wurden die genauen physikalischen Ursachen der Passivierungseigenschaften von Al_2O_3 -Schichten untersucht. Dazu wurden Temperatur-induzierte Aktivierungs- und Degradations-Phänomene von $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben analysiert. Unter Anderem wurde so ein Modell zur Beschreibung des Phänomens *Blistering* erstellt, die Aktivierungsenergie der negativen Grenzflächen-Ladungsträger bestimmt und mit dem Si-db ein Defekt identifiziert, welcher wesentlich zur Rekombination von Minoritätsladungsträgern an der $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche beiträgt.

