Metall-Isolator-Halbleiter-Tunnelkontakte mit Oxiden und Oxynitriden als Tunnelisolator

Vom Fachbereich Physik der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Rüdiger Bartels
geboren am 24.10.1966 in Schneverdingen

Hamburg
2000

Referentin/Referent: Prof. Dr. Hezel
Korreferentin/Korreferent: Prof. Dr. Henzler
Tag der Promotion: 17.06.1999

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **3**
2.1 Geschichtliche Entwicklung der Theorie von MS- und MIS-Dioden . . . 3
2.2 Grundlagen zur Theorie der MIS-Tunneldiode 4
2.2.1 Schematischer Aufbau und Bandstruktur 4
2.2.2 Einteilung in Minoritäts- und Majoritätsladungsträgerbauelement 7
2.2.3 Elektrostatik der MIS-Tunneldiode 9
2.2.4 Stromkomponenten im Bauelement 12
2.2.5 Herleitung des thermionischen Emissionsstromes 13
2.2.6 Einfluß des Tunnelisolators auf J_{pt} 16
2.2.7 Diffusionsstrom in der Basis 18
2.2.8 Rekombinations-/Generationsstrom in der Raumladungszone . . 19
2.3 Methoden zur Bestimmung des Serienwiderstandes 20
2.4 Die Sättigungsstromdichte 24
2.5 Der Idealitätsfaktor 24
2.6 Die Kenngrößen der Solarzelle 25
2.7 Wachstumsverhalten von dünnen Siliciumoxidschichten 27

3 Probenpräparation **30**
3.1 Die Standard-RCA-Reinigung 30
3.2 Die Bildung der elektrischen Kontakte 35
3.3 Die Präparation der Tunnelisolatoren 36
3.3.1 Plasma-Tunnelisolatoren 36
3.3.2 Thermisch oxidierte Tunnelisolatoren 37
3.4 Aufbau der Plasmaanlagen 37

4 Meßmethoden **41**
4.1 Strom-Spannungs-Messungen 42
4.2 Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Messungen 46
4.3 Kapazitätsmessungen an MIS-Tunneldioden 46
4.4 Ellipsometrische Schichtdickenmessungen 49

4.5 GIR-Spektroskopie 50

5 Ergebnisse zum Standard-Tunnelkontakt 53
5.1 Einfluß der Reinigung auf die Nukleation des Tunnelisolators 53
5.2 GIR-Spektrum eines thermischen Siliciumoxids 54
5.3 Elektrisches Verhalten von Al/SiO_x/*p*-Si-Tunneldioden 56
5.3.1 Variation der Siliciumdotierung 63
5.3.2 Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien 64
5.3.3 Thermische Degradation der MIS-Tunneldioden 69
5.3.4 Kapazitäts-Spannungs-Messungen 70
5.3.5 Die Oberflächenzustandsdichte von dünnen Siliciumoxidschichten 72
5.4 Oxiddickenbestimmung mittels XPS 73
5.4.1 Meßverlauf und Auswertung der Spektren 74
5.4.2 Interpretation der XPS-Spektren 76

6 Ergebnisse plasmanitrierte Oxynitride 79
6.1 Wachstumsverhalten der Tunneloxynitride 79
6.1.1 Variation der Herstellungsparameter 81
6.2 Unterschiede in den GIR-Spektren 84
6.3 Elektrisches Verhalten von Tunneloxynitriden 87
6.3.1 Variation der Siliciumdotierung 92
6.3.2 Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien 94
6.3.3 Die elektrische Degradation von MIS-Tunneldioden 100
6.3.4 Kapazitäts-Spannungs- und Impedanz-Messungen 107
6.4 Stromdichte und Isolatordicke 110

7 Zusammenfassung 113

A Überblick über die untersuchten Systeme 115

Abbildungsverzeichnis

2.1 Schema einer MIS-Tunneldiode 4
2.2 Bänderdiagramm einer MIS-Tunneldiode 5
2.3 Berechnete Abhängigkeit der Elektronen- und Löcherstromdichte von der Tunnelisolatordicke 8
2.4 Die vier Ladungsträgertransportprozesse in MS-Dioden 14
2.5 Ersatzschaltbild einer MIS-Solarzelle 22
2.6 Schema einer Hellkennlinie 26

3.1 Schema vom Prozeßablauf bei der Herstellung von MIS-Tunneldioden . 31
3.2 Gesamtübersicht der verwendeten Plasmaanlage 38
3.3 Bild der Plasmakammer mit Anregung im direkten Plasma (PECVD) . 39
3.4 Bild der Plasmakammer mit Anregung durch ein Mikrowellen-Remote-Plasma (RPECVD) 40

4.1 Verschaltung von Meßgerät, Quelle und Meßtisch 43
4.2 Schema des Probentisches vom Strom-Spannungs-Kennlinienmeßplatz . 44
4.3 Referenzmessung vom Strom-Spannungs-Meßplatz 45
4.4 Impedanz einer Parallelschaltung eines Widerstandes und einer Kapazität 48
4.5 GIR-Reflektionselement mit Strahlengang 50
4.6 Schemazeichnung des FTIR-Spektrometers 51

5.1 Typisches GIR-Spektrum eines thermisch oxidierten Tunnelkontaktes . 55
5.2 Typische Strom-Spannungs-Kennlinie einer MIS-Tunneldiode mit einem thermisch oxidierten Tunnelkontakt 57
5.3 Quotient aus Meßdaten und numerischer Anpassung 58
5.4 Die Korrelation der Fehler von J_0 und n 59
5.5 Dunkel-, Hell- und $J_{sc} - U_{oc}$-Kennlinie eines thermisch oxidierten Tunnelkontaktes 61
5.6 Variation der gemessenen Sättigungsstromdichte mit der Dotierung des Siliciumsubstrates 65
5.7 Gemessene $J - U$-Kennlinien einer MIS-Tunneldiode bei Temperaturen zwischen 87 K und 331 K 66

5.8 Die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsstromdichte einer MIS-Tunneldiode mit thermisch oxidiertem Isolator. 67
5.9 Temperaturabhängigkeit des Idealitätsfaktors einer MIS-Tunneldiode mit thermischem Tunneloxid 68
5.10 Thermische Degradation eines Tunneloxides bei 250°C. 70
5.11 Mott-Schottky-Plot eines thermisch erzeugten Tunneloxid-Kontaktes . . 71
5.12 Die mittels $C-U$-Messungen bestimmte Oberflächenzustandsdichte eines thermischen Oxids 72
5.13 XPS-Spektren der Siliciumoxidschichten im Bereich des Siliciumpeaks . 75
5.14 Vergleich von ellipsometrischer Schichtdicke und XPS-Daten 77

6.1 Variation der Beschichtungsparameter bei HF-Plasmaanregung 82
6.2 Variation der Beschichtungsparameter bei LF-Plasmaanregung 83
6.3 GIR-Spektrum von Remote-Plasmaoxynitriden mit N_2 85
6.4 GIR-Spektren von Remote- und HF-Plasmaoxiden mit O_2 86
6.5 GIR-Spektren von Remote- und HF-Plasmaoxiden mit N_2O 87
6.6 Typische gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie einer MIS-Tunneldiode mit einem im HF-Plasma nitrierten Tunnelkontakt 89
6.7 Typische gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie einer MIS-Tunneldiode mit einem im Remote-Plasma oxidierten Tunnelkontakt 90
6.8 Vergleich der Sperrkennlinie einer MIS-Tunneldiode mit Plasmaoxid-Tunnelisolator vor und nach einem PMA 91
6.9 Variation der Sättigungsstromdichte mit der Siliciumdotierung 93
6.10 Temperaturabhängige $J-U$-Kennlinien einer MIS-Tunneldiode (HF-Plasma mit N_2) 95
6.11 Temperaturabhängige Sättigungsstromdichte einer MIS-Tunneldiode (HF-Plasma mit N_2) 96
6.12 Temperaturabhängiger Idealitätsfaktor einer MIS-Tunneldiode (HF-Plasma N_2) 97
6.13 Temperaturabhängigkeit von $J-U$-Kennlinien einer MIS-Tunneldiode (Remote-Plasma N_2O) 98
6.14 Temperaturabhängige Sättigungsstromdichte einer MIS-Tunneldiode (Remote-Plasma mit N_2O) 99
6.15 Temperaturabhängige Idealitätsfaktor einer MIS-Tunneldiode (Remote-Plasma N_2O) 100
6.16 Thermische Degradation einer MIS-Tunneldiode mit einem Oxynitrid bei 250°C 101
6.17 Thermische Degradation von Tunnelisolatoren 102
6.18 Solarzellenkennlinien vor einem PMA 104
6.19 Solarzellenkennlinien nach einem PMA 106
6.20 Impedanzspektrum einer MIS-Tunneldiode mit LF-Oxynitrid 108

6.21 Absolutwert der Impedanz einer MIS-Tunneldiode mit LF-Oxynitrid . . 109
6.22 Isolatordicken-Abhängigkeit der Vorwärtsstromdichte einer MIS-Tunneldiode 111

Abkürzungsverzeichnis

AES	*Auger Electron Spectroscopy*
AL	*attenuation length*, Schwächungslänge
ARC	*Antireflection Coating*
CVD	*Chemical Vapour Deposition*
DI-Wasser	Bidestilliertes Reinstwasser
E_F	Fermi–Energie
fcc	*face centered cubic*, kubisch flächenzentriert
FET	*Field Effect Transistor*
FTIR	*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
FWHM	*Full Width at Half Maximum*, Gesamt–Halbwertsbreite
LF / HF	*Low / High Frequency*
MBE	*Molecular Beam Epitaxy*, Molekülstrahl–Epitaxie
MIM	*Metal-Insulator-Metal*
MIS	*Metal-Insulator-Semiconductor*
MISIL	*Metal-Insulator-Semiconductor Inversion-Layer*
ML	*Monolayer*, Monolage
MOS	*Metal-Oxide-Semiconductor*
MOSFET	*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*
MPP	*Maximum Power Point*
MWPCD	*Microwave Photoconductance Decay*
PECVD (RPECVD)	*(Remote) Plasma Enhanced CVD*
PMA	*Post Metallization Anneal*
QMA	*Quadrupol Mass Analyzer*
RLZ	Raumladungszone
RTP / RTO	*Rapid Thermal Processing / Oxidation*
sccm	*Standard Cubic Centimeter per second*
STM	*Scanning Tunneling Microscopy*
TOC	*Total Organic Carbon*, Anteil des organischen Kohlenstoffs
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	*Ultraviolett Photoelectron Spectroscopy*
UV	*Ultraviolett*
XPS	*X-ray Photoelectron Spectroscopy*

Kapitel 1

Einleitung

Seit der Erfindung des Transistors vor 50 Jahren verändert und beeinflußt die Mikroelektronik die gesamte moderne Gesellschaft. Die fortschreitende Leistungssteigerung und Miniaturisierung bei Mikrocomputern und anderen technischen Geräten ermöglicht die immer effizientere und schonendere Ausnutzung der natürlichen Ressourcen unserer Umwelt. Die immer höhere Integrationsdichte der Mikrochips erfordert ebenfalls ein immer detaillierteres Bild der physikalischen Vorgänge innerhalb der elementaren Bauelemente dieser Chips. Hierzu gehören z. B. der Metall-Oxid-Halbleiter-Kondensator (MOS-Kondensator) und der Feldeffekttransistor (FET). Nach anfänglichen Oxiddicken von MOS-Kondensatoren von mehr als 100 nm liegen die heutigen Isolatordicken bereits im oberen Nanometerbereich (10–50 nm). Diese Bauelemente sind daher kaum mehr als Kondensatoren, sondern eher als Tunneldioden mit ultradünnen Dielektrika zu betrachten. Die immer dünner werdenden Isolatoren führen zu einer beachtlichen Steigerung der darin herrschenden Feldstärke. Die weiterführende Miniaturisierung kann in den Bauelementen nur noch durch sinkende Versorgungsspannungen realisiert werden, mit denen steigende Taktfrequenzen (kleinere Kapazitäten durch dünnere Isolatoren) einhergehen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Metall-Isolator-Halbleiter-Tunneldioden stellen eine Weiterentwicklung der MOS-Kondensatoren dar. Neben Siliciumoxid- wurden auch Siliciumoxynitrid-Schichten hergestellt, die gegenüber den Siliciumoxid-Schichten eine erhöhte thermische Stabilität aufweisen sollten. Die Motivation für diese Untersuchungen ist die einfache, kostengünstige, reproduzierbare und schnelle Herstellung von Siliciumoxid- oder Siliciumoxynitrid-Tunnelisolatoren im Hinblick auf die Anwendung in Metall-Isolator-Halbleiter-Tunneldioden oder Metall-Isolator-Halbleiter Inversionsschicht- (MISIL) Solarzellen. „Dicke“ Siliciumnitrid-Schichten sind bereits Bestandteil moderner Mikrochips in Form von effektiven Diffusionsbarrieren, Isolatoren zur elektrischen Abkopplung usw.. Die Herstellung dieser Schichten erfolgt dabei mittels plasmaunterstützter Dampfphasenabscheidung (PECVD-Verfahren). Dieses ist in der Industrie bereits als ein gängiges Standardverfahren seit einigen Jahren eingeführt.

Die Herstellung der Gateoxide in FETs bzw. der Isolatoren in MOS-Kondensatoren geschieht heutzutage jedoch immer noch durch thermische Oxidationsverfahren.

Im Gegensatz zu den MOS-Kondensatoren, die in der in der Theorie idealer weise keinen Strom transportieren, stellt die Begrenzung der Stromdichte durch den Tunnelisolator bei MISIL-Solarzellen ein Problem dar. Gleichzeitig sind die Anforderungen an die Homogenität und Reproduzierbarkeit der Schichten sehr hoch. Eine Isolatordicke von 1,1 nm entspricht in etwa drei Atomlagen Siliciumoxid. Um die Verluste in der Stromdichte durch die Tunnelisolatoren klein zu halten, dürfen deren Schichtdicken in MISIL-Solarzellen etwa vier Atomlagen oder 1,7 nm nicht überschreiten. Die umfassende Beschreibung der elektrischen Eigenschaften der MIS-Tunneldioden ist aufgrund der vielen vorkommenden Systemparameter und Strommechanismen schwierig. Aufgrund des einfachen Aufbaus des Bauelements ist jedoch das zu lösende Gleichungssystem nur eindimensional. Das Lösen dieses Gleichungssystems für eine MISIL-Solarzelle ist hingegen weitaus schwieriger, da dort zwei- und teilweise sogar dreidimensionale Effekte eine wichtige Rolle spielen. Das Verständnis und die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Strommechanismen in MIS-Tunneldioden ermöglicht natürlich erst die Interpretation der Strom-Spannungs-Kennlinien. Eines der Hauptanliegen dieser Arbeit ist die Charakterisierung der Parallelen und der Unterschiede zwischen MOS- und MIS-Tunneldioden mit ultradünnen Tunnelisolatoren.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Geschichtliche Entwicklung der Theorie von MS- und MIS-Dioden

Die polaritätsabhängige Leitfähigkeit von Metall-Halbleiter-Systemen bzw. Schottky-Dioden ist bereits seit 1874 [16] experimentell bekannt, entzog sich jedoch der theoretischen Beschreibung bis 1938 [90]. Insbesondere der Einfluß von Oberflächenzuständen auf den dominierenden Leitungsmechanismus (Fermilevel-Pinning) erschwerte die experimentelle Überprüfung der bestehenden Theorie. Die heute für Schottky-Dioden verwandte Theorie wurde zuerst in einem einfachen Modell von Shockley [96] vorgestellt.

Der weitere Grundstein der Theorie zur Beschreibung des Stromtransportes in Metall-Isolator-Halbleiter-Tunneldioden wurde Mitte der 60er Jahre von Gray [39] gelegt. Eine noch oft benutzte Näherung des Tunnelstromes durch den Isolator veröffentlichte Gundlach [43] 1966 mit der Anwendung der quantenmechanischen WKB-Methode [92] (**W**entzel-**K**ramers-**B**rillouin-Methode) auf eine Metall-Isolator-Metall-Struktur (MIM). Diese Näherung wurde von Freeman und Dahlke [36] zur theoretischen Beschreibung von Tunnelstromkomponenten über Oberflächenzustände von Metall-Isolator-Halbleiter-Strukturen (MIS) angewandt. Card und Rhoderick [20] faßten die Ansätze zu einem Modell des MIS-Kontaktsystems im thermodynamischen Gleichgewicht zusammen. Sie berücksichtigten in ihrer Arbeit nur Tunnelisolatoren mit Dicken über 3,0 nm. Green *et al.* veröffentlichten 1974 in [42] und [93] ein numerisches Modell, in dem die Unterteilung von MIS-Tunneldioden in Majoritäts- und Minoritätsladungsträgerbauelemente diskutiert wird. Für vernachlässigbare Grenzflächenzustandsdichten gilt bei Tunnelisolatordicken von 1-2 nm, daß z. B. das System Al/SiO_x/n-Si eine Majoritätsladungsträgerdiode, die Systeme Al/SiO_x/p-Si und Au/SiO_x/n-Si jedoch Minoritätsladungsträgerdioden darstellen. Die Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht durch das Anlegen einer Spannung wurden im gleichen Jahr zuerst von Temple [101] berücksichtigt. Erweiterungen im Hinblick auf

Solarzellen kamen 1977 von SHEWCHUN *et al.* [94] und OLSEN [77] hinzu, wobei der direkte Vergleich von Metall-Isolator-Halbleiter-Solarzellen als Majoritäts- und Minoritätsbauelemente 1980 von NG und CARD [72] durchgeführt wurde. Ebenso erfolgte hier ein Vergleich zwischen p-Si- und n-Si-Tunneldioden. Weiterführende Modelle ergänzten CHATTOPADHYAY und DAW [23] sowie DOGHISH und HO [31, 32], wobei letztere eine umfangreiche Zusammenfassung fast aller Effekte in einem selbstkonsistenten analytischen Modell vorgestellt haben. Andere Aspekte des MIS-Kontaktes als Diode und Solarzelle finden sich in diversen weiteren Artikeln, wie z. B. [21, 22, 52].

In den folgenden Abschnitten sollen kurz die Grundlagen für die physikalische Beschreibung der MIS-Tunneldiode skizziert werden. Dabei werden grundlegende Konzepte der Halbleitertheorie als bekannt vorausgesetzt. Als einführende Literatur sind die Bücher von KOPITZKI [56] oder SZE [99] zu empfehlen. Die Beschreibung der einzelnen Leitungsprozesse im Halbleiter geschieht durch Ratengleichungen, die aus thermodynamischen Grundlagen abgeleitet werden.

2.2 Grundlagen zur Theorie der MIS-Tunneldiode

2.2.1 Schematischer Aufbau und Bandstruktur

Der schematische Aufbau einer MIS-Tunneldiode ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Der simple Aufbau führt zu einer relativ einfachen Prozessierung des Bauelements (siehe Kapitel 3.1). Der Frontkontakt des p-dotierten Substrates besteht aus Aluminium, das auf einen Tunnelisolator mit einer Dicke zwischen $d = 1,0$ nm und $d = 5,0$ nm aufgedampft wird. Der Rückkontakt wird durch Eintempern einer Aluminiumschicht als ohmscher Kontakt ausgeführt.

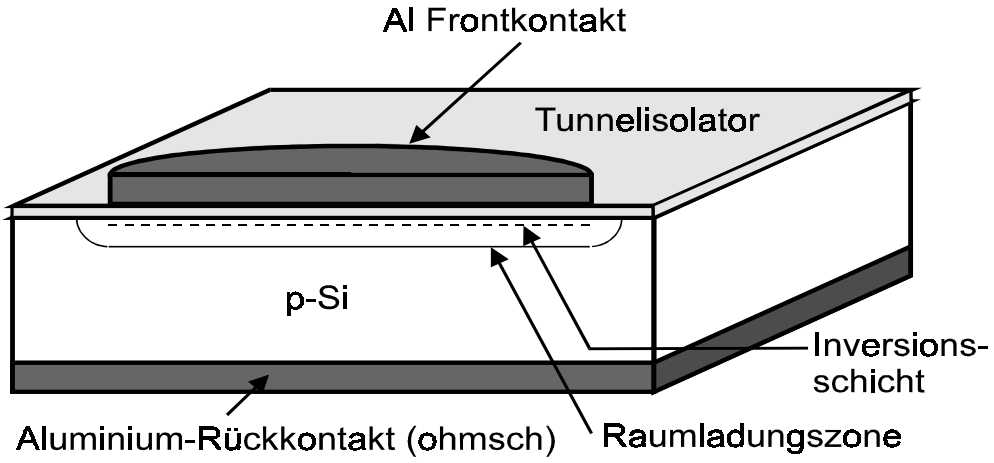

Abbildung 2.1: Schemazeichnung einer Al/Isolator/p-Si MIS-Tunneldiode. Die Raumladungszone sowie die Inversionsschicht sind angedeutet.

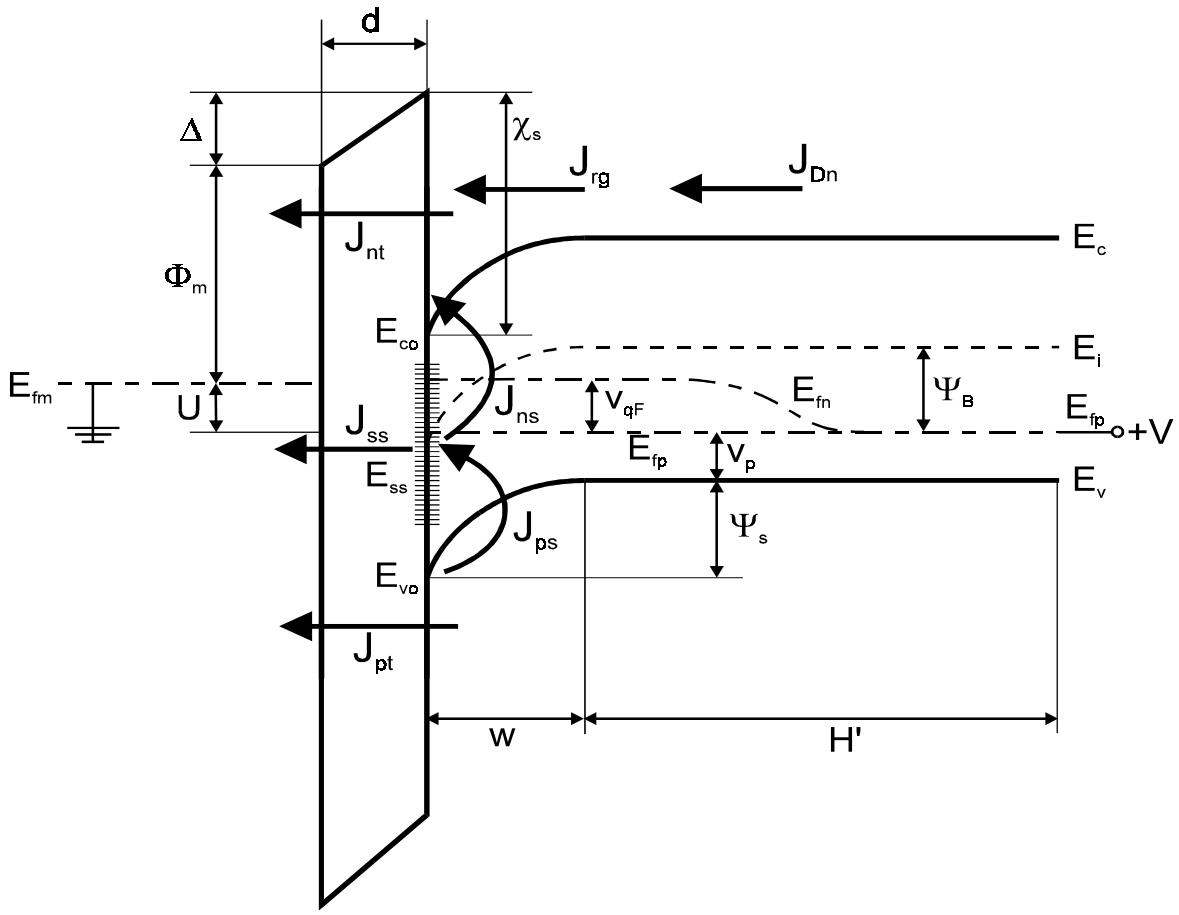

Abbildung 2.2: Die Bandstruktur einer Aluminium/Isolator/p-Si MIS-Tunneldiode im Falle einer im Dunkeln angelegten Vorwärtsspannung (Niedriginjektion). Die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht durch eine angelegte Spannung führt zu einer Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus (IMREFS). Die in das Diagramm eingetragenen Potentiale und Ströme werden in Tabelle 2.1 erklärt. Das Oberflächenpotential Ψ_s ist im dargestellten Fall gerade so groß, daß an der Oberfläche Inversion erreicht wird (E_i unterhalb von E_fp). Da die MIS-Tunneldiode in Durchlaßrichtung gepolt ist, liegt am Halbleiter ein positives Potential an.

Die zu Abbildung 2.1 gehörige Bandstruktur ist in Abbildung 2.2 für eine Aluminium/Isolator/p-Silicium MIS-Tunneldiode im Fall einer angelegten Vorwärtsspannung bei Niedriginjektion dargestellt. Im thermischen Gleichgewicht gleichen sich die Ferminiveaus des Aluminiums und des Halbleiters mittels Ladungstransfer durch den Tunnelisolator an. Der durch die Differenz der Ferminiveaus $\Phi_\mathrm{ms} = \Phi_\mathrm{m} - (\chi_\mathrm{s} + E_\mathrm{g}/2q + \Psi_\mathrm{B})$ an der Metalloberfläche induzierte positive Ladungsüberschuß ruft im Halbleiter eine entsprechende negative Ladung hervor. Hierbei stellt Ψ_B die Differenz zwischen dem intrisischen Ferminiveau E_i und dem Ferminiveau E_F dar. Die Ladung im Halbleiter besteht aus nicht-kompensierten ionisierten Akzeptorionen innerhalb der sich bildenden Raumladungszone, den Elektronen der Inversionsschicht und

Symbol	Bedeutung
E_{fm}	Ferminiveau im Metall
E_{fn}	Quasi-Ferminiveau der Elektronen im Halbleiter
E_{fp}	Quasi-Ferminiveau der Löcher im Halbleiter
E_{i}	Intrinsisches Ferminiveau
E_{v}	Energie des Valenzbandes
E_{c}	Energie des Leitungsbandes
E_{vo}	Valenzbandkante an der Oberfläche
E_{co}	Leitungsbandkante an der Oberfläche
E_{ss}	Energieniveau, bis zu dem alle tieferliegenden Oberflächenzustände mit Elektronen besetzt sein müssen, damit alle Oberflächenzustände insgesamt neutral sind
Φ_{m}	Austrittsarbeit des Metalls
χ_{s}	Elektronenaffinität des Halbleiters
Δ	Potentialabfall über den Tunnelisolator
U	Angelegte Spannung
$\mathrm{v_p}$	Potentialdifferenz zwischen Valenzband und Löcher-Quasi-Ferminiveau
$\mathrm{v_{qF}}$	Aufspaltung der IMREFS
Ψ_{s}	Bandverbiegung an der Oberfläche, Oberflächenpotential
Ψ_{B}	$E_{\mathrm{i}} - E_{\mathrm{Fp}}$ bei p-Halbleitern, $E_{\mathrm{Fp}} - E_{\mathrm{i}}$ bei n-Halbleitern
J_{Dn}	Diffusionsstrom der Elektronen in der quasi-neutralen Basis des p-Halbleiters
J_{rg}	thermischer Generations-/Rekombinationsstrom in der Raumladungszone
J_{nt}	Tunnelstrom der Elektronen durch den Isolator
J_{pt}	Tunnelstrom der Löcher durch den Isolator
J_{ss}	Tunnelstrom vom Metall in Oberflächenzustände
J_{ns}	Rekombinationsstrom von Elektronen in Oberflächenzustände
J_{ps}	Rekombinationsstrom von Löchern in Oberflächenzustände
d	Dicke des Tunnelisolators
w	Breite der Raumladungszone
H'	Dicke des Wafers

Tabelle 2.1: Erklärung der Symbole des MIS-Banddiagramms in Abbildung 2.2.

den Ladungen in den Oberflächenzuständen. Der Ladungstransfer verursacht einen Potentialabfall Δ über den Isolator. Je nach Austrittsarbeitsdifferenz bildet sich dabei an der Halbleiteroberfläche eine Schicht mit Inversion, Verarmung oder Akkumulation. Bezeichnen wir die Differenz $E_{\mathrm{i}} - E_{\mathrm{fp}}$ als Ψ_{B}, dann tritt Inversion für $\Psi_{\mathrm{s}} > \Psi_{\mathrm{B}}$ ein. Der Fall der starken Inversion wird für $\Psi_{\mathrm{s}} > 2\Psi_{\mathrm{B}}$ erreicht. Die waagerechten Striche an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche in Abbildung 2.2 symbolisieren Oberflächenzustände.

Diese sind über die gesamte Bandlücke des Siliciums verteilt (Quasi-Kontinuum von Oberflächenzuständen). Bei der theoretischen Berechnung der Stromdichte J_{ss} über die Oberflächenzustände wird jedoch im folgenden vereinfachend angenommen, daß nur ein Zustand bei der Energie E_{ss} mit der Zustandsdichte N_{it} existiert.

Die Stromkomponenten, die bei der Beschreibung der Strom-Spannungs-Kennlinie der MIS-Tunneldiode berücksichtigt werden müssen, sind der Diffusionsstrom aus der Basis J_{Dn} sowie der Rekombinations-/Generationsstrom in der Raumladungszone J_{rg}, die Stromkomponenten J_{nt} der Elektronen und J_{pt} der Löcher über den Isolator, der Rekombinationsstrom J_{ns} der Elektronen und J_{ps} der Löcher über die Oberflächenzustände, wobei hier noch der Tunnelstrom J_{ss} in den Metallkontakt mit eingeht. Diese Stromkomponenten beschreiben die Kennlinie der Diode vollständig, wenn man von einem möglichen Parallelwiderstand absieht. Der gesamte Strom in der MIS-Tunneldiode lautet somit $J_{\mathrm{t}} = J_{\mathrm{nt}} + J_{\mathrm{pt}} - J_{\mathrm{ss}}$.

2.2.2 Einteilung in Minoritäts- und Majoritätsladungsträgerbauelement

Die Stromkomponenten, die bei der Beschreibung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer auf einem p-dotierten Halbleiter gefertigten MIS-Tunneldiode bei Niedriginjektion berücksichtigt werden müssen, sind der Diffusionsstrom in der Basis J_{Dn}, der Rekombinations-/Generationsstrom in der Raumladungszone J_{rg}, der Tunnelstrom der Elektronen J_{nt} und der der Löcher J_{pt} durch den Isolator, der Oberflächenrekombinationsstrom der Elektronen J_{ns} und der der Löcher J_{ps}. Hierbei wird der Strom J_{ss} vom Metall in die Oberflächenzustände vernachlässigt. Diese sind in Abbildung 2.2 als Strompfade eingezeichnet. Dominiert nun an der Stelle $x = 0$ (d. h. an der Halbleiter/Isolatorgrenzfläche) die Majoritätsstromdichte J_{pt} (Löcher), dann nennt man das Bauelement ein **Majoritätsladungsträgerbauelement**. Dominiert die Minoritätsstromdichte J_{nt}, dann wird das Bauelement als **Minoritätsladungsträgerbauelement** bezeichnet. Bei einer Variation der Dicke des Tunnelisolators wechselt in der Regel der dominante Strommechnismus.

Entfällt bei der MIS-Tunneldiode der Isolator, dann erhält man als Spezialfall eine Schottky-Diode. Es fließen im idealen Fall (**keine** Oberflächenzustände, $J_{\mathrm{rg}} = 0$) nur der Diffusionsstrom der Elektronen in der Basis J_{Dn} und der durch die thermionische Emission bedingte Löcherstrom J_{pt}. Die zum Diffusionsstrom gehörende Sättigungsstromdichte $J_{0.\mathrm{Dn}}$ beträgt bei 300 K für eine typische MIS-Tunneldiode etwa $J_{0.\mathrm{Dn}} = 0{,}5\ \mathrm{pA/cm^2}$. Die Sättigungsstromdichte $J_{0.\mathrm{pt}}$ des thermionischen Emissionsstromes ist mit $J_{0.\mathrm{pt}} = 40\ \mathrm{pA/cm^2}$ jedoch weitaus höher. Dieser hängt hauptsächlich von der angenommenen Barrierenhöhe der Löcher ab (siehe auch Kapitel 2.2.5). Da somit die Elektronenstromdichte (Minoritäten) an der Grenzfläche kleiner ist als die Löcherstromdichte (Majoritäten), stellt die Schottky-Diode ein Majoritätsladungsträgerbauelement dar.

Im Fall eines dicken Tunnelisolators (im allgemeinen für $d > 2{,}0$ nm) ist sowohl die Elektronen- als auch die Löcherstromdichte tunnelbegrenzt. Das Verhältnis der beiden Stromdichten ergibt sich zu

$$\frac{J_{\mathrm{nt}}}{J_{\mathrm{pt}}} = \frac{A^*_{\mathrm{n}}}{A^*_{\mathrm{p}}} \frac{T(e)}{T(h)} \exp\left(-\frac{F_{\mathrm{Bn}} - F_{\mathrm{Bp}}}{v_{\mathrm{T}}}\right) \exp\left(-\frac{V}{v_{\mathrm{T}}}\right) \tag{2.1}$$

wobei $F_{\mathrm{Bn}} = E_{\mathrm{C0}} - E_{\mathrm{Fm}}$ und $F_{\mathrm{Bp}} = E_{\mathrm{Fm}} - E_{\mathrm{V0}}$ gilt. Da (i) die Richardson-Konstante der Elektronen A^*_{n} 3 bis 4 mal größer als die Richardson-Konstante der Löcher A^*_{p} ist, (ii) die Tunnelmasse der Löcher etwa 3 mal größer als die der Elektronen ist und (iii) die Löcher eine ca. 1,5 mal höhere Energiebarriere durchtunneln müssen als Elektronen [78, 72], ergibt sich aus Gleichung 2.1, daß der Elektronenstrom sicher größer

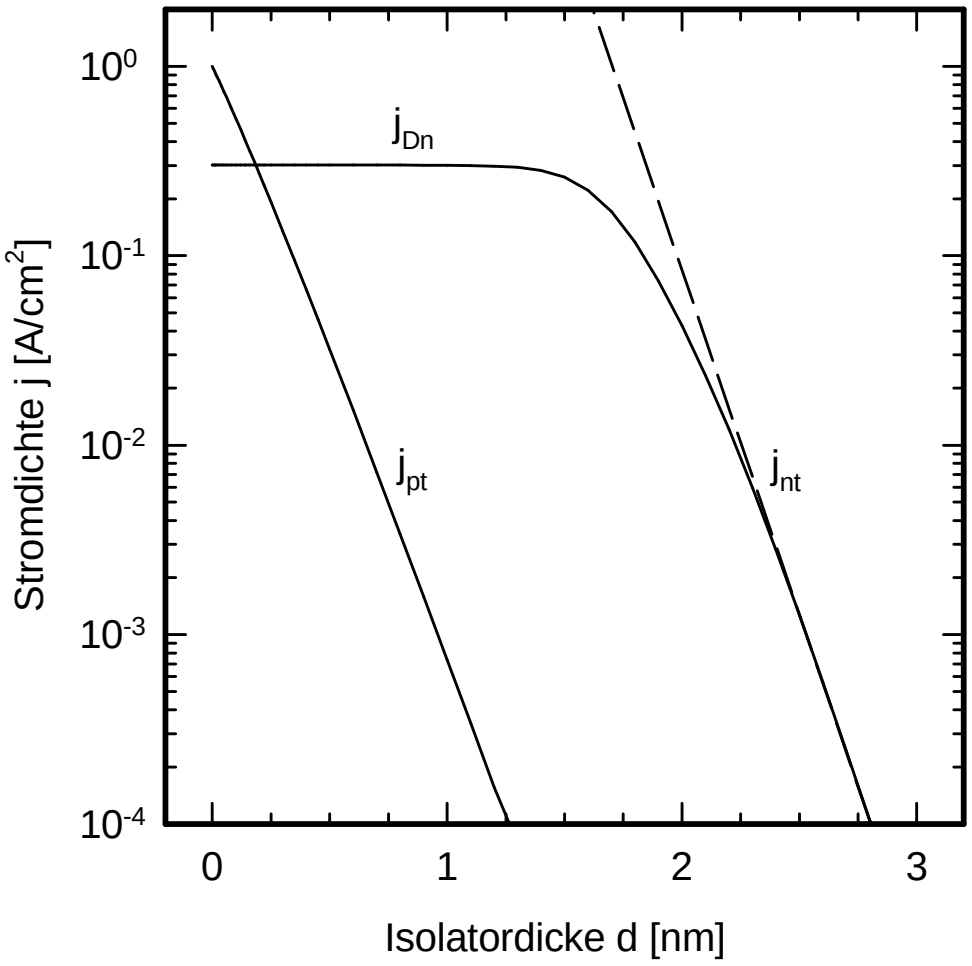

Abbildung 2.3: Berechnete Abhängigkeit der Elektronen- und Löcherstromdichte an der volumenseitigen Kante der Raumladungszone einer idealen Al/SiO_x/p-Si Tunneldiode von der Tunnelisolatordicke (Annahmen: $J_{\mathrm{rg}} = 0$, $J_{\mathrm{ss}} = 0$).

als der Löcherstrom ist, solange die Ungleichung $V < F_{\mathrm{Bp}} - F_{\mathrm{Bn}}$ (1 V für eine ideale Al/SiO_2/0,5 Ωcm p-Si MIS-Tunneldiode) gilt. D. h., die Elektronenstromdichte ist viel größer als die Löcherstromdichte und das Bauelement stellt somit ein Minoritätsladungsträgerbauelement dar.

Im Zwischenbereich mit „normalen“ Tunnelisolatordicken (1,0-1,5 nm) zeigen Simulationen (z.B. mit dem semianalytischen Modell von Doghish und Ho [31]) von idealen MIS-Tunneldioden (d. h. $J_{\mathrm{nt}} = 0$) keine Oberflächenzustände. Aus Simulationen ergibt sich, daß immer noch genügend viele Elektronen aus dem Metall in den Inversionsschicht-Emitter tunneln können, und der Elektronenstrom durch die Diffusion in der Basis beschränkt wird. Der Tunnelstrom der Löcher wird jedoch durch den Isolator sehr stark unterdrückt. Dies führt dazu, daß der Elektronenstrom (Minoritätenstrom) sehr viel größer als der Löcherstrom (Majoritätenstrom) ist. Somit ist diese MIS-Tunneldiode wiederum ein Minoritätsladungsträgerbauelement. In Abbildung 2.3 ist der schematische Verlauf der Löcher- und Elektronenstromdichte an der Halbleiter-/Isolatorgrenzfläche einer Al/SiO_2/p-Si MIS-Tunneldiode als Funktion der Tunnelisolatordicke aufgetragen, wobei die oben erwähnte Unterteilung in Majoritäts- und Minoritätsladungsträgerbauelement deutlich zutage tritt.

Bei realen Al/SiO_xN_y/p-Si MIS-Tunneldioden tritt aufgrund der hohen Oberflächenzustandsdichte eine hohe Oberflächenrekombinationsrate auf. Da es sich in diesem Fall jedoch auch um Rekombination von Elektron-Loch-Paaren im Halbleiter handelt, liegt wiederum ein Minoritätsladungsträgerbauelement vor. Dies ist auch der Grund, warum in der Literatur Solarzellen mit einer ganzflächigen semitransparenten Vorderseitenmetallisierung oftmals als „minMIS“-Solarzellen bezeichnet werden [94].

2.2.3 Elektrostatik der MIS-Tunneldiode

Zur Beschreibung der MIS-Tunneldiode muß neben den Strommechanismen auch die Ladungsverteilung im Bauelement berücksichtigt werden, die nicht wie bei diffundierten pn-Dioden durch das Dotierungsprofil vorgegeben ist, sondern durch die speziellen Kontakteigenschaften, insbesondere der Metallaustrittsarbeit, bestimmt wird. Die Ladungsverteilung besitzt dabei die folgenden Beiträge: Ladungen in den Grenzflächenzuständen Q_{ss}, in der Raumladungszone und in der Inversionsschicht des Halbleiters Q_{sc}, eventuell feste Ladungen im Tunnelisolator Q_{F} und die influenzierten Ladungen im Metall Q_{M}. Für die Summe der Ladungen im Bauelement gilt aufgrund elektrischer Neutralität

$$0 = Q_{\mathrm{M}} + Q_{\mathrm{sc}} + Q_{\mathrm{ss}} + Q_{\mathrm{F}}. \tag{2.2}$$

Die ortsabhängige Verteilung der Ladung im Halbleiter erhält man durch Integrieren der Poissongleichung

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_{\mathrm{s}}} = -\frac{q}{\epsilon_{\mathrm{s}}}\left(p - n + N_{\mathrm{D}}^{+} - N_{\mathrm{A}}^{-}\right), \tag{2.3}$$

die in dieser Form noch allgemeingültig ist. Hierbei sind die Bezeichnungen N_{D}^{+} für die ionisierte Donator- und N_{A}^{-} für die ionisierte Akzeptordichte gewählt, n und p sind die Elektronen- und Löcherdichten im Leitungs- bzw. Valenzband, q ist der Betrag der Elementarladung. n und p können im Fall eines p-dotierten Halbleiters durch

$$n = n_0 e^{\beta'(\Psi+\mathrm{v_{qF}})} = \frac{n_{\mathrm{i}}^2}{N_{\mathrm{A}}^{-}} e^{\beta'(\Psi+\mathrm{v_{qF}})} \quad \text{sowie} \tag{2.4}$$

$$p = p_0 e^{-\beta'\Psi} = N_{\mathrm{A}}^{-} e^{-\beta'\Psi} \quad \text{mit} \tag{2.5}$$

$$\beta' \equiv \frac{q}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{2.6}$$

beschrieben werden (n_{i} ist die intrinsische Ladungsträgerdichte). Hierbei nimmt man den einfachsten Fall eines nicht-entarteten Halbleiters an, man befindet sich im Regime der Niedriginjektion und alle Akzeptoren sind vollständig ionisiert. Niedriginjektion liegt vor, wenn die Konzentration der Überschußladungsträger ($\Delta p = \Delta n$ im feldfreien Gebiet des Halbleiters) viel kleiner als die der Majoritätsladungsträger ist. Ψ ist dabei das Potential relativ zum intrinsischen Ferminiveau in der feldfreien Basis, und $\mathrm{v_{qF}}$ die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus in der Raumladungszone. Vereinfachend ist angenommen, daß die Quasiferminiveaus innerhalb der Raumladungszone waagerecht verlaufen. Durch Integration von Gleichung 2.3 vom Rand der Raumladungszone im Halbleiter bis zur Oberfläche kann man $\mathrm{Q_{sc}}$ mittels

$$E(x) = -\frac{d\Psi}{dx} \quad \text{sowie} \quad Q_{\mathrm{sc}} = -\epsilon_{\mathrm{s}} E_{\mathrm{s}}$$

berechnen. Hierbei ist E_{s} die elektrische Feldstärke an der Oberfläche. Setzt man die Gleichungen 2.4 und 2.5 in die Gleichung 2.3 ein und führt die Integration aus, erhält man folgendes Ergebnis:

$$\begin{aligned} E(x) &= \int_0^{\partial\Psi/\partial x} \frac{\partial\Psi}{\partial x} d\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right) \\ &= -\frac{q}{\epsilon_{\mathrm{s}}} \int_0^{\Psi} d\Psi \left[N_{\mathrm{A}}^{-} \left(e^{-\beta'\Psi} - 1\right) - \frac{n_{\mathrm{i}}^2}{N_{\mathrm{A}}^{-}} \left(e^{\beta'(\Psi+\mathrm{v_{qF}})} - 1\right) \right]. \end{aligned} \tag{2.7}$$

Hier geht die Breite der Raumladungszone indirekt über die Kettenregel in die Berechnung mit ein. Nach Ausführung der Integration ergibt sich für die Ladung Q_{sc} in der Raumladungszone für p-dotiertes Silicium der folgende Ausdruck ([99] Sze, S. 437):

$$Q_{\mathrm{sc}} = \mp\sqrt{2k_{\mathrm{B}}T\epsilon_{\mathrm{s}}N_{\mathrm{A}}}^{-} \left[\beta'\Psi_{\mathrm{s}} + e^{-\beta'\Psi_{\mathrm{s}}} - 1 + \left(\frac{n_{\mathrm{i}}}{N_{\mathrm{A}}^{-}}\right)^2 \left(e^{\beta'\mathrm{v_{qF}}} \left[e^{\beta'\Psi_{\mathrm{s}}} - 1 \right] - \beta'\Psi_{\mathrm{s}} \right) \right]^{1/2}. \tag{2.8}$$

Sowohl die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht durch die Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus $\mathrm{v_{qF}}$ als auch die verschiedenen Zustände der Oberfläche (d. h. Akkumulation, Verarmung und Inversion) werden durch diese Formel berücksichtigt.

Brews hat in [19] verschiedene Gleichungen zur Berechnung der Ladungen in der Inversionsschicht und deren Kapazität verglichen. Die Ansätze unterscheiden sich durch verschiedene Näherungen der Breite der Raumladungszone. Das Vorzeichen von Q_{sc} in Gleichung 2.8 muß so gewählt werden, daß für ein negatives Oberflächenpotential (Bandverbiegung nach oben) die Ladung in der Raumladungszone positiv ist und bei p-Halbleitern somit zum Zustand der Akkumulation gehört.

Die Breite der Raumladungszone kann aus der Poissongleichung 2.3 unter Vernachlässigung der Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht, d. h. für $v_{qF} = 0$, berechnet werden. In diesem Fall gilt

$$\Psi(x) = \int_0^w dx E(x) = -\int_0^w dx \frac{q}{\epsilon_s} N_A (w - x) \tag{2.9}$$

$$= \frac{qN_A}{2\epsilon_s} (w - x)^2 . \tag{2.10}$$

Hierbei bezeichnet w die Breite der Raumladungszone. Mit $\Psi(0) = \Psi_s$ als Randbedingung ergibt sich dann

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_s \Psi_s}{qN_A}}. \tag{2.11}$$

Eine weitergehende Betrachtung unter Einbeziehung der Majoritätsladungsträgerdichte sowie des Potentialabfalls über den Isolator ergibt bei angelegter Spannung

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{qN_A} (\Psi_s - U - \Delta - \beta'^{-1})}. \tag{2.12}$$

Die in den Oberflächenzuständen gespeicherte Ladung Q_{ss} läßt sich durch

$$Q_{ss} = -qD_{it} (E_{fn} - E_{ss}) = -qD_{it} (q (\Psi_s + v_p + v_{qF}) - (E_{ss} - E_{vo})) \tag{2.13}$$

berechnen. Die Größe D_{it} stellt dabei die gemittelte Zustandsdichte der Grenzfläche dar. Das Energieniveau E_{ss} ist dabei die Energie, bis zu der die Oberflächenzustände mit Elektronen gefüllt sein müssen, damit die Gesamtheit der Oberflächenzustände insgesamt elektrisch neutral ist.

Mit diesen beiden Formeln für die Ladungen kann jetzt der Potentialabfall über den Isolator beschrieben werden. Dieser wird zur Berechnung der einzelnen Stromanteile (siehe Kapitel 2.2.4) benötigt. Nach dem Gauß'schen Gesetz gilt die Relation

$$\Delta = \frac{d}{\epsilon_i} (Q_{sc} + Q_{ss} + Q_F) . \tag{2.14}$$

Aus dem Bänderdiagramm in Abbildung 2.2 kann außerdem

$$U + \Phi_m + \Delta - \chi_s - E_g + \Psi_s + v_p = 0 \tag{2.15}$$

abgelesen werden. In diesem Gleichungssystem stellen sowohl das Oberflächenpotential Ψ_s als auch der Spannungsabfall über den Isolator Δ zu bestimmende Größen dar, die miteinander gekoppelt sind. Damit müssen also zum Lösen des Gleichungssystems Ψ_s und Δ selbstkonsistent berechnet werden (siehe z. B. [31]).

2.2.4 Stromkomponenten im Bauelement

Im Bänderdiagramm einer MIS-Tunneldiode (Abbildung 2.2) sind sieben verschiedene Stromkomponenten eingezeichnet. Dabei kann zwischen Strömen, die im Schottky-Kontakt auftreten und den zusätzlich zur Beschreibung der MIS-Tunneldiode benötigten unterschieden werden. In Abbildung 2.4 sind die im idealen Schottky-Kontakt vorkommenden vier Stromkomponenten eingezeichnet, wobei angenommen wurde, daß keine Oberflächenzustände vorhanden sind. Dabei sind (1) und (2) Transportmechanismen, die die Barriere betreffen und (3) und (4) Rekombinationen im Volumen des Halbleiters. Die Transportmechanismen sind dabei (1) der Transport von Löchern über die Barriere durch thermionische Emission, (2) das Tunneln von Löchern durch die Barriere durch thermische Feldemission, (3) die Rekombination-/Generation von Elektron-Loch-Paaren in der Raumladungszone der Diode und (4) Rekombination von Elektron-Loch-Paaren in der neutralen Zone des Halbleiters. Der Stromterm (1) wird in der MIS-Tunneldiode durch zwei Tunnelströme ersetzt: der Tunnelstrom der Elektronen durch den Isolator J_{nt}, der Tunnelstrom der Löcher durch den Isolator J_{pt} sowie der Tunnelstrom vom Metall in Oberflächenzustände J_{ss}. Außerdem erhält man als zusätzliche Strompfade den Rekombinationsstrom von Elektronen in Oberflächenzustände J_{ns} sowie den Rekombinationsstrom von Löchern in Oberflächenzustände J_{ps}.

Die Gleichungen, die den Stromtransport im Volumen beschreiben (J_{Dn} und J_{rg}), lauten im eindimensionalen, stationären Fall ([99], S.51):

$$J_{\mathrm{p}} = q\mu_{\mathrm{p}} pE - qD_{\mathrm{p}} \frac{\partial p}{\partial x} \tag{2.16}$$

$$J_{\mathrm{n}} = q\mu_{\mathrm{n}} nE + qD_{\mathrm{n}} \frac{\partial n}{\partial x} \tag{2.17}$$

$$\frac{\partial J_{\mathrm{p}}}{\partial x} = -q\left(U_{\mathrm{r}} - G\right) \tag{2.18}$$

$$\frac{\partial J_{\mathrm{n}}}{\partial x} = q\left(U_{\mathrm{r}} - G\right), \tag{2.19}$$

wobei die hier fehlende Poissongleichung in Gleichung 2.3 bereits aufgeführt wurde. Hierbei bezeichnet μ_{n} (μ_{p}) die Mobilität, D_{n} (D_{p}) den Diffusionskoeffizienten, G die Generationsrate und U_{r} die Rekombinationsrate der Elektronen (Löcher). Durch das Gleichungssystem wird die Ladungsträgererhaltung berücksichtigt. Der erste Term der rechten Seite von Gleichung 2.16 beschreibt dabei die Stromkomponente in der Raumladungszone, also den Rekombinations-/Generationsstrom in der Raumladungszone J_{rg}, und der zweite die Stromkomponente im feldfreien Teil des Halbleiters, d. h. den Diffusionsstrom in der Basis J_{Dn}.

Für den Fall, daß keine Ladungsträger von Defekten gespeichert („getrappt“) werden, kann die Rekombinationsrate U_{r} folgendermaßen definiert werden:

$$U_{\mathrm{r}} \equiv \frac{p - p_0}{\tau} = \frac{n - n_0}{\tau}. \tag{2.20}$$

n_0 und p_0 stellen die Ladungsträgerdichten im thermodynamischen Gleichgewicht dar, und τ bezeichnet die charakteristische mittlere Dauer bis zur Rekombination der Überschußladungsträger (Lebensdauer der Ladungsträger). Gleichung 2.20 kann auch als Definitionsgleichung für die Ladungsträgerlebensdauer τ verstanden werden. Ohne Trapping von Ladungsträgern ist die Rekombinationsrate für Elektronen und Löcher gleich, da diese immer in Paaren rekombinieren. Daraus ergibt sich auch, daß beim Fehlen eines der beiden Rekombinationspartner in einem bestimmten Bereich des Bauelements die Rekombination dort effektiv unterdrückt werden kann (z. B. Feldeffektpassivierung).

2.2.5 Herleitung des thermionischen Emissionsstromes $\mathbf{J_{pt}}$

In Schottky-Dioden sind neben J_{Dn} und J_{rg} in der Basis noch zwei weitere Transportmechanismen aufgrund der Ausbildung der Barriere zu berücksichtigen: Transport der Majoritätsladungsträger *über* die Barriere und Tunneln *durch* die Barriere, wie in Abbildung 2.4 dargestellt. Der thermisch bedingte Transportprozeß (1) wird als thermionische Emission von Ladungsträgern über eine Barriere bezeichnet und kann im Rahmen der TE-Theorie (**T**hermionic **E**mission theory) [9, 86] berechnet werden. Der Tunnelstrom (2) setzt sich aus Löchern mit Energien zwischen Valenzbandkante und Barrierenhöhe zusammen, die durch die Barriere hindurch tunneln müssen. Wird die Temperatur so weit gesenkt, daß die thermische Energie der Ladungsträger nur noch klein ist im Vergleich zur Barrierenhöhe, dann wird der dominante Transportmechanismus (d. h. der Tunnelstrom) praktisch temperaturunabhängig. Das heißt, da der Anfangs- und der Endzustand beim Tunneln nicht mehr mit der Temperatur variiert, daß sich auch die Tunnelstromdichte nicht mehr ändert.

Bei der thermionischen Emission (Prozeß 1) ist der Majoritätenstrom vom Halbleiter in das Metall $J_{\mathrm{s}\to\mathrm{m}}$ in Richtung senkrecht zur Kontaktfläche (hier als x-Richtung bezeichnet) durch

$$J_{\mathrm{s}\to\mathrm{m}} = \int_{E_{\mathrm{F}}+q\Phi_{\mathrm{Bp}}}^{\infty} q v_{\mathrm{x}}\, dp \tag{2.21}$$

gegeben, d. h. alle Löcher mit einer Energie größer als $E_{\mathrm{F}} + q\Phi_{\mathrm{Bp}}$ und einer Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung werden aufsummiert. Die Löcherdichte pro Energieintervall dE kann durch das Produkt der Zustandsdichte $N(E)$ und Besetzungswahrscheinlichkeit der Löcher im Leitungsband $f(E)$ bestimmt werden, d. h.

$$dp = N(E)\, f(E)\, dE \tag{2.22}$$

$$= N(E)\, f(E)\, m^* v dv, \tag{2.23}$$

wobei $dE = m^* v dv$ ist (quasi-klassische Lösung), mit m^* als effektive Masse der Löcher. Nähert man die Besetzungswahrscheinlichkeit durch das Boltzmanngesetz an, dann erhält man

$$f(E) = \exp\{\beta(E_{\mathrm{C}} - E - q\mathrm{v}_{\mathrm{p}})\}, \tag{2.24}$$

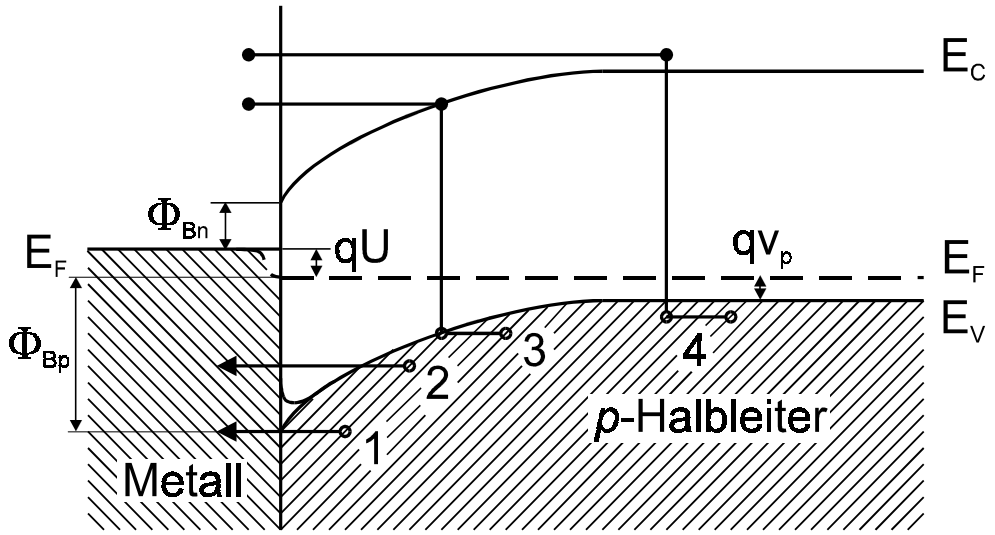

Abbildung 2.4: Die vier Ladungsträgertransportprozesse in einer p-dotierten MS-Diode, hier bei angelegter Durchlaßspannung. Die Struktur zeigt einen p-Halbleiter mit einem Metall mit kleiner Austrittsarbeit. Die Transportprozesse sind (1) Transport von Löchern über die Barriere, (2) Tunneln von Löchern durch die Barriere, (3) Rekombination-/Generation von Elektron-Loch-Paaren in der Raumladungszone und (4) Rekombination von Elektron-Loch-Paaren in der neutralen Zone des p-Halbleiters.

mit $\mathrm{v_p}$ als Differenz zwischen Quasi-Ferminiveau der Löcher und Valenzband. Die Zustandsdichte läßt sich als

$$N(E) = \frac{4\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3}\sqrt{E - E_\mathrm{C}} \tag{2.25}$$

schreiben. Setzt man nun Gleichung 2.24 und 2.25 in die Gleichung 2.23 ein, dann ergibt sich

$$dp = 2\left(\frac{m^*}{h}\right) e^{-\beta' \mathrm{v_p}} \exp\left(-\beta\frac{m^*}{2}v^2\right) 4\pi v^2 dv \quad \text{mit} \tag{2.26}$$

$$v^2 = v_\mathrm{x}^2 + v_\mathrm{y}^2 + v_\mathrm{z}^2 \quad \Rightarrow \quad 4\pi v^2 dv = dv_\mathrm{x} dv_\mathrm{y} dv_\mathrm{z}. \tag{2.27}$$

Einsetzen von Gleichung 2.26 und 2.27 in Gleichung 2.21 und Integrieren über den gesamten in Frage kommenden Phasenraum ergibt dann

$$\begin{aligned} J_{\mathrm{s}\to\mathrm{m}} &= 2q\left(\frac{m^*}{h}\right)^3 e^{-\beta' \mathrm{v_p}} \int_{-v_{0\mathrm{x}}}^{\infty} v_{0\mathrm{x}} \exp\left(-\frac{m^* v_\mathrm{x}^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) dv_\mathrm{x} \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* v_\mathrm{y}^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) dv_\mathrm{y} \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* v_\mathrm{z}^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) dv_\mathrm{z} \\ &= \left(\frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}\right) e^{-\beta' \mathrm{v_p}} \exp\left(-\frac{m^* v_{0\mathrm{x}}^2}{2k_\mathrm{B}T}\right). \end{aligned} \tag{2.28}$$

Dabei bezeichnet $v_{0\mathrm{x}}$ die minimale Geschwindigkeit der Elektronen, die noch über die Barriere gelangen. Dies kann mit U als angelegte Spannung durch $\frac{1}{2}m^*v_{0\mathrm{x}}^2 = q(\Phi_{\mathrm{Bp}} + \mathrm{v_p} - U)$ zu

$$J_{\mathrm{s}\to\mathrm{m}} = A^*\,T^2 e^{-\beta'\Phi_{\mathrm{Bp}}} e^{\beta' U} \tag{2.29}$$

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k_{\mathrm{B}}^2}{h^3} \tag{2.30}$$

umgeschrieben werden, mit A^* als die effektive Richardson-Konstante. Für eine effektive Elektronenmasse von $m^* = m_{\mathrm{e}}$ beträgt diese $A^* = 120,17\ \mathrm{Acm^{-2}K^{-2}}$.

Andererseits ist für $J_{\mathrm{m}\to\mathrm{s}}$ die Barriere für Majoritäten praktisch spannungsunabhängig und für $U = 0$ fließt kein Strom (also $J_{\mathrm{m}\to\mathrm{s}} = -J_{\mathrm{s}\to\mathrm{m}}$). Mit dem gleichen Ansatz ergibt sich dann

$$J_{\mathrm{m}\to\mathrm{s}} = -A^*\,T^2 \exp\left(-\beta'\Phi_{\mathrm{Bp}}\right). \tag{2.31}$$

Faßt man nun die beiden Stromanteile 2.29 und 2.31 zusammen, dann erhält man für den gesamten Majoritätenstrom

$$J_{\mathrm{p}}(U) = J_{0.\mathrm{TE}}\left[\exp(\beta' U) - 1\right] \quad \text{mit} \tag{2.32}$$

$$J_{0.\mathrm{TE}} = A^* T^2 \exp\left(-\beta'\,\Phi_{\mathrm{Bp}}\right). \tag{2.33}$$

Dies ist die bekannte **Schottky-Diodengleichung**. Eine Schottky-Diode bezeichnet man als **Majoritätsladungsträgerbauelement**, da der Majoritätenstrom (die Löcher im p-Halbleiter) gegenüber dem Minoritätenstrom dominiert (d. h. die Prozesse 3 und 4 in Abbildung 2.4 sind vernachlässigbar). Aus der TE-Theorie erhält man einen Ausdruck für die Sättigungsstromdichte $J_{0.\mathrm{TE}}$.

Für die Beschreibung von realen Kennlinien wird im allgemeinen ein weiterer Faktor n im Exponenten eingeführt, der die Nicht-Idealitäten des Kontaktes berücksichtigt und deshalb Idealitätsfaktor genannt wird. Die Gleichung 2.32 muß dann in der Form

$$J(U) = J_{0.\mathrm{TE}}\ \exp\left(\frac{\beta'}{n}U\right)\left[1 - \exp(-\beta' U)\right] \tag{2.34}$$

geschrieben werden, da die Nicht-Idealitäten z. B. durch Spannungs- oder Temperaturabhängigkeiten der verschiedenen „Konstanten“ verursacht werden, die in beide Komponenten $J_{\mathrm{s}\to\mathrm{m}}$ und $J_{\mathrm{m}\to\mathrm{s}}$ eingehen. Gleichung 2.34 ist unter der Bezeichnung Wilson-Gleichung bekannt. Die TE-Theorie sagt folglich zusätzlich einen Idealitätsfaktor von eins voraus. Für einen Idealitätsfaktor von zwei ist Gleichung 2.34 übrigens symmetrisch, d. h. die Durchlaß- und Sperrkennlinie sind identisch. Leitet man nun Gleichung 2.34 nach der Spannung ab und nähert für Spannungen $qU > 3k_{\mathrm{B}}T$, dann erhält man die Gleichung

$$\frac{\partial J}{\partial U} = J_{0.\mathrm{TE}}\,\frac{\beta'}{n}\exp\left(\frac{\beta'}{n}U\right) \simeq J\frac{\beta'}{n}. \tag{2.35}$$

Stellt man diese nun nach den Idealitätsfaktor n um, dann ergibt sich mit

$$n = \beta' J \frac{\partial U}{\partial J} = \frac{\partial U}{\partial ln(J)} \tag{2.36}$$

eine Herleitung der Kleinsignalleitfähigkeit. Diese wird bei den Methoden zur Bestimmung des Serienwiderstandes (siehe Kapitel 2.3) eine Rolle spielen.

In der bisherigen Beschreibung der Kennlinien ist die Reduzierung der Barriere durch Spiegelladungen, die Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe oder der Einfluß von Oberflächenzuständen nur durch den Idealitätsfaktor enthalten. Alle diese Korrekturen sind zum vollständigen Verständnis der Schottky-Diodenkennlinien zu berücksichtigen. Nimmt man an, daß die Barrierenhöhe spannungsabhängig ist, d. h. $\Phi_{\mathrm{Bp}} = \Phi_{\mathrm{Bp}}(U)$, und diese die Abweichung von $n = 1$ verursacht, dann erhält man durch Umschreiben von Gleichung 2.32 den Ausdruck

$$\begin{aligned} \frac{\partial J}{\partial U} &= \beta' J_{0.\mathrm{TE}}\, e^{\beta' U} + A^* T^2\, \frac{\partial \Phi_{\mathrm{Bp}}}{\partial U}\, e^{-\beta' \Phi_{\mathrm{Bp}}}\, e^{\beta' U} \\ &= \beta'\, J \left(1 - \frac{\partial \Phi_{\mathrm{Bp}}}{\partial U}\right). \end{aligned} \tag{2.37}$$

Berücksichtigt man nun noch Gleichung 2.36 als Darstellung des Idealitätsfaktors, dann erhält man

$$\frac{1}{n} = 1 - \frac{\partial \Phi_{\mathrm{Bp}}}{\partial U}. \tag{2.38}$$

Ein Idealitätsfaktor $n > 1$ kann also bei Schottky-Dioden durch die Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe erklärt werden. Nimmt man dies auch für andere Faktoren an, gehen diese ebenso als zusätzliche Terme in die Gleichung 2.38 und somit in den Idealitätsfaktor mit ein. Auf die weitere Interpretation des Idealitätsfaktor wird in Kapitel 2.5 eingegangen.

Die oftmals in der Literatur vorkommende Näherung

$$J(U) = J_0 \left[\exp\left(\frac{\beta'}{n} U\right) - 1\right] \tag{2.39}$$

ist für kleine Spannungen in dieser Form nicht richtig, da die Nicht-Idealitäten hier nur in den Stromanteil $\mathrm{J_{s\to m}}$ mit eingehen und $\mathrm{J_{m\to s}}$ nicht beeinflussen. Bei Spannungen $qU > 3k_{\mathrm{B}}T$ ist die Gleichung jedoch praktisch identisch mit Gleichung 2.34, da der zweite Term in der Klammer vernachlässigbar wird.

2.2.6 Einfluß des Tunnelisolators auf $\mathbf{J_{pt}}$

In der allgemeinen Gleichung der TE-Theorie wird nur der Stromprozeß (1) aus Abbildung 2.4 berücksichtigt. Durch eine einfache Modifikation kann der Prozeß (2) ebenfalls in die Gleichung integriert werden [80]. Die Stromtransportgleichung für die

Majoritäten in der Metall-Isolator-Halbleiter-Tunneldiode lehnt sich deutlich an die Schottky-Gleichung 2.32 an und lautet

$$J_{\mathrm{pt}}(U) = A^* T^2 \, \Theta(d) \, \exp\left(-\beta' \, \Phi_{\mathrm{B}}\right) \left[\exp\left(\beta' \, U\right) - 1\right]. \tag{2.40}$$

Diese Gleichung unterscheidet sich gegenüber der Gleichung 2.32 nur durch die Berücksichtigung der Tunnelwahrscheinlichkeit der jeweiligen Ladungsträger $\Theta\,(d)$ durch den eingeführten Isolator. Dieser kann mittels der WKB-Methode (siehe z. B. [92], S. 183) theoretisch berechnet werden [43]. Die Grundvoraussetzung für die quasi-klassische WKB-Näherung stellt ein sich im Vergleich zur Wellenlänge des Teilchens langsam variierendes Potential dar. Obwohl diese Voraussetzung nicht gegeben ist, erhält man trotz allem eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Die allgemeine Form der Gleichung für die Tunnelwahrscheinlichkeit aus der WKB-Methode lautet

$$\Theta = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_a^b \sqrt{2m^* \left(V(x) - E\right)} dx\right). \tag{2.41}$$

Hierbei sind a und b die klassischen Umkehrpunkte, an denen $V(x) = E$ gilt, wobei $V(x)$ die räumlich variierende Potentialbarriere und m^* die effektive Masse des tunnelnden Teilchens im Isolator bezeichnen. Damit wird bereits angenommen, daß dem Isolator ein Bänderschema zugeordnet werden kann. In unserem Fall ergibt sich mit der Potentialbarriere aus Abbildung 2.2 mit $a = 0$ und $b = d$

$$\Theta(\xi_B, d) = \exp\left(-\frac{2d}{\hbar}\sqrt{2m^* \xi_B}\right). \tag{2.42}$$

Die effektive Masse m^* des tunnelnden Teilchens, die Dicke des Isolators d und die effektive Barrierenhöhe für das Teilchen ξ_B gehen in die berechnete Wahrscheinlichkeit mit ein. Für eine effektive Masse von $m = 0,5 \; m_{\mathrm{e}}$, eine Barrierenhöhe von $\xi_B = 0,80$ eV und einer Isolatordicke von $d = 1,5$ nm erhält man einen Wert von $\Theta = 6,0 \cdot 10^{-5}$. Für $\xi_B = 0$ oder $d = 0$ erhält man konsequenterweise wieder die Schottky-Gleichung 2.32. Die Eigenschaften des Isolators, d. h. dessen Bandstruktur, geht über die beiden Größen m^* und ξ_B ein. Die Dicke des Isolators und insbesondere der Fehler in der Dickenmessung beeinflussen Θ sehr stark. Deshalb ist die genaue Bestimmung der Tunnelisolatordicke sehr wichtig, wenn eine genaue Aussage über die Barrierenhöhe gemacht werden soll. Allgemein wird in der Literatur für ξ_B in Anlehnung an die Barrierenhöhe von SiO_2 $\xi_B = 3,17$ eV angenommen [93, 30, 87], aber Simulationsrechnungen, die die WKB-Methode benutzen, ergeben eine deutlich kleinere Barrierenhöhe von $\xi_B = 0,5 - 0,8$ eV [31].

Die Gleichung 2.42 kann sowohl für Elektronen als auch Löcher aufgestellt werden. Betrachten wir nun einen p-Halbleiter, d. h. die Löcher sind die Majoritäten. Dort findet man aufgrund der Bandstruktur eine höhere Barriere für Löcher, wodurch der Majoritätenstrom stark reduziert wird (siehe Wert für Θ oben). Wird nun die

Bandverbiegung aufgrund einer niedrigen Dotierung groß genug, um die Majoritätsladungsträgerdichte an der Grenzfläche Isolator/Halbleiter effektiv zu senken, kann der Minoritätenstrom aufgrund dieses Effektes größer als der Majoritätenstrom werden, d. h. man erhält ein **Minoritätsladungsträgerbauelement**, wie es die in dieser Arbeit vorgestellte Standard-MIS-Tunneldiode mit thermischem Oxid ist.

Wenn der Strom in der MIS-Tunneldiode bei höheren Spannungen durch den Tunnelprozeß begrenzt wird, dann knickt die Kennlinie in diesem Bereich plateauähnlich ab [42]. Nach dem Einsetzen der Begrenzung durch das Tunneln der Ladungsträger fällt bei einer Spannungserhöhung die zusätzliche Spannung über den Tunnelisolator ab (Δ in Abbildung 2.2). Für höhere Spannungen steigt dann der Vorwärtsstrom wieder stark mit der angelegten Spannung an und das sogenannte Fowler-Nordheim-Tunneln setzt ein [35, 74]. In [87] wird ein detailliertes numerisches Modell für das Tunneln durch ultradünne Dielektrika vorgestellt.

2.2.7 Diffusionsstrom in der Basis

Um den Diffusionsstrom in der Basis zu berechnen, muß man die Gleichungen 2.17, 2.19 sowie 2.20 für den feldfreien Fall betrachten. Bei fehlender Generationsrate (d. h. $G = 0$ in Gleichung 2.19) erhält man dann die folgende Differentialgleichung:

$$D_{\mathrm{n}} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{n - n_0}{\tau}. \tag{2.43}$$

Sie gilt für die Minoritäten im p-dotiertem Substrat, d. h. für die Elektronen. Berücksichtigt man nun, daß definitionsgemäß $L_{\mathrm{n}} \equiv \sqrt{D_{\mathrm{n}} \tau_{\mathrm{n}}}$ und am Rand der Raumladungszone $n = n_0 \exp(\beta' U)$ ist, dann ergibt sich unter diesen Randbedingungen als Lösung der Differentialgleichung

$$n(x) = n_0 + n_0 \left[e^{\beta' U} - 1 \right] \exp\left(-\frac{x}{L_{\mathrm{n}}} \right). \tag{2.44}$$

Dabei ist U die außerhalb des feldfreien Bereiches abfallende Spannung. Nach Gleichung 2.17 berechnet sich die Elektronenstromdichte am Rand der Basis zu

$$J_{\mathrm{n}}(0) = J_{0.\mathrm{b}} \left[e^{\beta' U} - 1 \right] \quad \text{mit} \tag{2.45}$$

$$J_{0.\mathrm{b}} = \frac{q D_{\mathrm{n}} n_0}{L_{\mathrm{n}}} = \frac{q n_i^2}{N_A} \frac{D_n}{L_n}. \tag{2.46}$$

$J_{0.\mathrm{b}}$ bezeichnet die Sättigungsstromdichte der Basis. Für den Fall, daß der Gesamtstrom der Diode durch den Diffusionsstrom in der Basis begrenzt wird, sieht man eine Barriere der Minoritäten von $E = E_{\mathrm{g}}$. Dies hängt damit zusammen, daß die intrinsische Ladungsträgerdichte n_{i} den Exponentialterm $\exp(-\beta E_{\mathrm{g}}/2)$ enthält (mit $\beta = 1/k_{\mathrm{b}} T$). Außerdem erhält man aus der Gleichung für den Idealitätsfaktor einen Wert von eins.

Der Diffusionsstrom stellt einen Minoritätenstrom dar. Bei Niedriginjektion ist die relative Änderung der Ladungsträgerdichte der Majoritäten p im Vergleich zur

relativen Änderung der Ladungsträgerdichte der Minoritäten klein. Deshalb wird bei Niedriginjektion der Strom in dotiertem Material durch die Diffusion der Minoritäten dominiert.

2.2.8 Rekombinations-/Generationsstrom in der Raumladungszone

Störstellen wie Defekte oder Verunreinigungen sind die Ursache für zusätzliche Energieniveaus in der Bandlücke des Halbleiters. Die Rekombination über eine solche Störstelle stellt einen zweistufigen Prozeß dar, in dem die Störstelle zuerst von einem Elektron besetzt wird und dann mit einem Loch rekombiniert oder umgekehrt. Dieser Effekt wird durch die sogenannte Shockley-Read-Hall-Theorie (SRH-Theorie) [97, 46] beschrieben. Im diffundierten Emitter von *pn*-Dioden werden durch den Diffusionsprozeß Defekte und Verunreinigungen in den Kristall mit eingebaut. Diese wirken in der Raumladungszone als sehr effektive Rekombinationszentren. Die bestimmenden Parameter in der SRH-Rekombination sind hierbei die energetische Lage des Trapniveaus E_t in der Bandlücke, die Trapdichte N_t und die Einfangsquerschnitte für Elektronen σ_n und Löcher σ_p. Die Rekombinationsrate U_t über die Störstellen wird durch die Gleichung

$$U_\mathrm{t} = \frac{np - n_\mathrm{i}^2}{\tau_{\mathrm{p}0}\,(n + n_1) + \tau_{\mathrm{n}0}\,(p + p_1)}, \tag{2.47}$$

beschrieben, wobei

$$n_1 = n_\mathrm{i} \exp\{\beta\,(E_\mathrm{t} - E_\mathrm{i})\} \tag{2.48}$$

$$p_1 = n_\mathrm{i} \exp\{-\beta\,(E_\mathrm{t} - E_\mathrm{i})\} \tag{2.49}$$

$$\tau_{\mathrm{n}0} = \frac{1}{\sigma_\mathrm{n} N_\mathrm{t} v_\mathrm{th}} \tag{2.50}$$

$$\tau_{\mathrm{p}0} = \frac{1}{\sigma_\mathrm{p} N_\mathrm{t} v_\mathrm{th}} \tag{2.51}$$

bedeutet. Im einfachsten, symmetrischen Fall kann angenommen werden, daß die Störstelle in der Bandmitte liegt und Elektronen und Löcher identische Einfangquerschnitte besitzen. Dies stellt den Fall mit dem größten Rekombinations-/Generationsstrom dar. Hierfür ergibt sich aus der Theorie für den Rekombinations-/Generationsstrom in der Raumladungszone ein Idealitätsfaktor von zwei [99] und für die Sättigungsstromdichte der Ausdruck

$$J_{0.\mathrm{rg}} = \frac{q n_\mathrm{i} w}{2\tau}. \tag{2.52}$$

Der Rekombinationsstrom in der Raumladungszone kann durch

$$J(U) = J_{0.\mathrm{rg}} \exp\left(\frac{\beta' U}{2}\right)\left[1 - \exp\left(-\beta' U\right)\right] \tag{2.53}$$

beschrieben werden, was folglich zu einer symmetrischen Kennlinie führt.

Der gleiche Formalismus kann zur Beschreibung der Rekombination über Oberflächenzustände benutzt werden. Die Oberflächenzustände verhalten sich äquivalent zu den Traps in der Raumladungszone und fungieren als Rekombinationszentren. Die Oberflächenrekombination an der Rückseite unterscheidet sich dadurch, daß die Ladungsträger im feldfreien Gebiet rekombinieren.

2.3 Methoden zur Bestimmung des Serienwiderstandes

Um die Sättigungsstromdichte einer Diode experimentell zu bestimmen, kann z. B. der Logarithmus der Stromdichte über der Spannung auftragen werden, was nach Gleichung 2.32 oder 2.40 für die einfache Diodengleichung bei Spannungen zwischen einigen $k_\mathrm{B}T/q$ (typischerweise werden $3\,k_\mathrm{B}T/q$ genommen) und $U \ll R_\mathrm{s}J$ eine gerade Linie ergibt. Extrapoliert ergibt der Ordinatenschnittpunkt der Geraden dann den Wert der Sättigungsstromdichte. Häufig ist ein solches Vorgehen jedoch nicht so einfach möglich. Es wird einerseits nur ein kleiner Teil der Kennlinie zur Bestimmung der Sättigungsstromdichte herangezogen, außerdem verfälscht der Serienwiderstand die extrahierten Werte erheblich, da auch schon bei kleinen Stromdichten die Kennlinie beeinflußt wird. Ein weiteres Problem stellen Rekombinationsströme dar, die bei bestimmten Stromdichten sättigen können und einen mit der Spannung variierenden Idealitätsfaktor hervorrufen. Die hier vorgeschlagenen Verfahren zur Berücksichtigung des Serienwiderstandes sind zum großen Teil für Schottky-Dioden entwickelt worden, können aber meist ohne große Probleme für die Kennlinien von MIS-Tunneldiode übernommen werden. Fehler ergeben sich für Tunneldioden mit dicken Isolatoren, da zwischen dem Einfluß des Serienwiderstandes und der Strombegrenzung durch den Tunnelprozeß mit diesen Verfahren nicht unterschieden werden kann.

Für viele Auftragungen stellt die Kleinsignalleitfähigkeit $G = dJ/dU$ (engl.: *small signal conductance*) die Grundlage dar. Ersetzt man in Gleichung 2.40 die Spannung U durch $U - R_\mathrm{s}J$ und löst für Spannungen größer $3\,k_\mathrm{B}T/q$ nach U auf (d. h. vernachlässigt man die -1 im letzten Term), so erhält man

$$U(J) = R_\mathrm{s}J + n\Phi_\mathrm{B} + \frac{nk_\mathrm{B}T}{q}\ln\left(\frac{J}{AA^*\Theta T^2}\right). \tag{2.54}$$

Hierbei bezeichnet die Größe A die Fläche der Diode. Aus dieser Gleichung kann die Leitfähigkeit G berechnet werden. Da bei der Auswertung von Kennlinien die Meßwerte numerisch differenziert werden müssen, benutzt man in diesem Fall die Gleichung

$$G = \frac{dJ}{dU} = \left(\frac{dU}{dJ}\right)^{-1} = J\left(\frac{d(lnJ)}{dU}\right)^{-1} \tag{2.55}$$

zur Bestimmung von G, da dies zu numerisch stabileren Ergebnissen führt. Bei dieser Art der Differenzierung kann die Schrittweite der Meßwerte um 10 mV betragen, ansonsten sollte diese 2 mV nicht übersteigen.

Der Einfluß eines Parallelwiderstandes R_{sh} auf die Kennlinie ist hier vernachlässigt worden. Der Parallelwiderstand wirkt sich hauptsächlich auf die Sperrkennlinie aus. Der Stromanteil kann im Fall von kleinen R_{sh} die Sperrkennlinie dominieren. Da die im folgenden diskutierten Auftragungen von Norde, Cheung und Werner sowie die $J_{\mathrm{sc}} - U_{\mathrm{oc}}$–Kurve nur die Kennlinie in Durchlaßrichtung zur Auswertung heranziehen, kann der Parallelwiderstand hier vernachlässigt werden.

Eine Korrektur bezüglich des Parallelwiderstandes kann leicht durchgeführt werden. Man bestimmt den differentiellen Widerstand bei höheren Sperrspannungen durch eine lineare Regression der Kennlinie in diesem Bereich. Dieses Verfahren konnte bei allen untersuchten Kennlinien erfolgreich angewendet werden.

Auftragung nach Norde

Eine Variante der Kleinsignalleitfähigkeit G, die zuerst von Norde [73] vorgeschlagen wurde, findet man in der Auftragung

$$F(U,J) = \frac{1}{2}U - \frac{k_{\mathrm{B}}T}{q}\ln\left(\frac{J}{AA^*T^2}\right). \tag{2.56}$$

Aus dem Minimum dieser Kurve können sowohl die Schottky-Barriere als auch der Serienwiderstand bestimmt werden. Diese Methode gilt aber nur für den Fall $n = 1$ und kann auch nur bei Schottky-Dioden angewandt werden. Der weitere große Nachteil an der Auswertung der Kennlinien nach Norde liegt darin, daß nur ein geringer Teil der Kennlinie um das Minimum herum für die Bestimmung der Barrierenhöhe benutzt wird, damit also der Großteil der Daten nicht in den zu bestimmenden Parameter mit eingehen und somit vorhandene Information nicht genutzt wird. Dies wird bei anderen Auftragungen vermieden.

Auftragung nach Cheung und Werner

Leitet man die Gleichung 2.54 nach $\ln J$ ab, dann erhält man die von Cheung [25] und Werner [105] (im Artikel als Plot A bezeichnet) vorgeschlagenen Auftragungen für Schottky-Dioden:

$$\frac{dU}{d\ln J} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{q}n + R_{\mathrm{s}}J \tag{2.57}$$

Dieser Plot stellt für Schottky-Dioden die zuverlässigste Auftragung zur Bestimmung des Serienwiderstandes und des Idealitätsfaktors dar [3]. Im Artikel von Werner wurde auch der Plot C [105] vorgestellt, in dem die Funktion $H(J)$ über die Stromdichte aufgetragen wird:

$$H(U,J) = U - \frac{nk_{\mathrm{B}}T}{q}\ln\left(\frac{J}{AA^*T^2}\right). \tag{2.58}$$

Weitere Untersuchungen findet man in [61]. Bei der Anwendung des Verfahrens auf MIS-Tunneldiode muß darauf geachtet werden, daß der Strom nicht tunnelbegrenzt ist, da dies zu einem Abknicken der Funktion $H(J)$ im Falle großer Stromdichten führt.

Zwei-Dioden-Modell

Im Fall von MIS-Tunneldioden mit dünnen Tunnelisolatoren kann die $J-U$-Kennlinie auch durch ein Zwei-Dioden-Modell angenähert werden. Die Tunnelisolatoren müssen jedoch eine Dicke von unter 2 nm besitzen, da sonst die Strom-Spannungs-Charakteristik bei großen Stromstärken nicht mittels eines konstanten Serienwiderstandes angepaßt werden kann. Die Gleichung des Zwei-Dioden-Modells folgt aus dem Ersatzschaltbild in Bild 2.5:

$$J\left(U,J\right)=J_{01}\left[\exp\left(\beta'\frac{U-R_{\mathrm{s}}J}{n_1}\right)-1\right]+J_{02}\left[\exp\left(\beta'\frac{U-R_{\mathrm{s}}J}{n_2}\right)-1\right]+\frac{U-R_{\mathrm{s}}J}{R_{\mathrm{sh}}}-J_{\mathrm{L}} \tag{2.59}$$

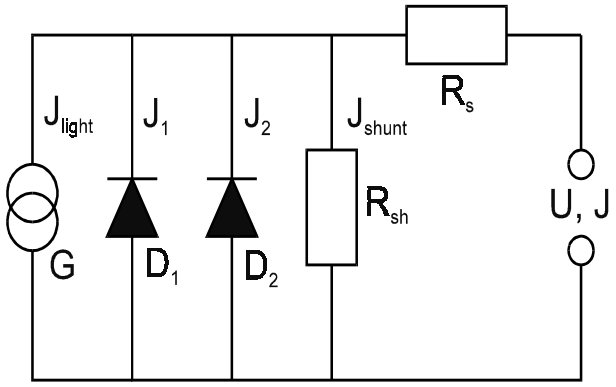

Abbildung 2.5: Ersatzschaltbild einer MIS-Solarzelle mit zwei Dioden, einem Serien- und einem Parallelwiderstand sowie dem lichtgenerierten Strom.

Hierbei bezeichnet $\mathrm{R_{sh}}$ den Parallel- oder Shuntwiderstand und J_{L} den lichtgenerierten Strom. Ein Ersatzschaltbild stellt eine Linearisierung (und damit eine Idealisierung) des realen Bauelementes dar, d. h. die Injektionsabhängigkeiten der verschiedenen Parameter wie z. B. des Serienwiderstandes werden dementsprechend nicht berücksichtigt.

Die Anpassung des Modells an die Kennlinie geschieht mittels eines Programms[1], das eine Kombination aus einem vorgeschalteten Simplex-Downhill- und einem darauffolgenden Levenberg-Marquardt-Algorithmus [84] benutzt. Die implizite Gleichung der Stromdichte wird durch das Newtonverfahren iteriert, welches bei ausreichend genauen Anfangswerten konvergiert. Die Algorithmen ergänzen sich für diese Anwendung vorzüglich, da der Simplex-Downhill-Algorithmus auch bei schlechten Anfangswerten noch konvergiert, der Levenberg-Marquardt-Algorithmus bei guten Startwerten aber genauer und schneller ist. Außerdem ermöglicht dieser Algorithmus eine Berücksichtigung von Fehlerbalken und eine Berechnung der Kovarianzma-

[1] Das Programm wurde im Rahmen von [11] für die numerische Anpassung von Infrarotspektren erstellt und zur numerischen Anpassung von Strom-Spannungs-Kennlinien modifiziert.

trix. Aus dieser können sowohl ein- als auch mehrdimensionale Fehlerintervalle bzw. -ellipsoide extrahiert werden.

Bei der Auswertung der Kennlinien erkennt man, daß die Sättigungsstromdichte stark mit dem Idealitätsfaktor korreliert. Dies zeigt sich besonders deutlich, wenn man die Beziehungen

$$X_1(n) = \frac{\partial J}{\partial J_0} = \exp\left(\beta' \frac{U}{n}\right) - 1 \tag{2.60}$$

$$X_2(n, J_0) = \frac{\partial J}{\partial n} = -\frac{\beta'}{n^2} J_0 U \exp\left(\beta' \frac{U}{n}\right) \tag{2.61}$$

berechnet. Die Ableitungen sind demnach nicht unabhängig, was auch aus Bild 5.4 deutlich hervorgeht, wo die dementsprechende Fehlerellipse aufgetragen ist. Die Richtung dieser Ellipse ergibt sich aus der Richtung des Vektors $X = \left(\frac{\partial J}{\partial J_0}, \frac{\partial J}{\partial n}\right)$. Trägt man die Fehlerellipse von n und $\log(J_0)$ über die Parameter auf, zeigt sich deshalb für $n \cdot \log(J_0)$ ein besonders kleiner, für $\log(J_0)/n$ ein besonders großer Fehler (siehe Abbildung 5.4). Daraus zeigt sich, daß $n \cdot \log(J_0)$ bei der numerischen Anpassung die bessere (weil genauer zu bestimmende) Variable darstellt.

$\mathbf{J_{sc}}$-$\mathbf{U_{oc}}$–Kurve

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Serienwiderstandes R_s speziell von Solarzellen stellt die sogenannte $J_{sc} - U_{oc}$–Methode dar. Es werden dabei unter verschiedenen Beleuchtungsstärken die Leerlaufspannung und der Kurzschlußstrom gemessen. Zusätzlich wird die Diodenkennlinie im Dunkeln sowie bei einer festen Beleuchtungsstärke (z. B. 1 Sonne) gemessen. Diese $J-U$-Kurven erlauben experimentell im Bereich von etwa 0,4 V bis 0,8 V die Bestimmung des injektionsabhängigen Serienwiderstandes unter Beleuchtung $R_{s,light}(J)$ und im Dunkeln $R_{s,dark}(J)$ [1]. Die $J_{sc}-U_{oc}$–Kurve stellt dabei die R_s-korrigierte Strom-Spannungs-Kennlinie dar. Dies hängt damit zusammen, daß die Leerlaufspannung nicht vom Serienwiderstand abhängt, da bei der Messung definitionsgemäß $J = 0$ gilt. Der Kurzschlußstrom wird ebenfalls nicht beeinflußt, da zwar ein Strom fließt, aber dieser nicht durch den Spannungsabfall am Serienwiderstand verändert wird.

Trägt man nun die Dunkelkennlinie, die Werte der $J_{sc} - U_{oc}$–Kurve und der in den ersten Quadranten verschobene Hellkennlinie auf, dann ergibt sich die Bestimmung der verschiedenen Serienwiderstände durch die Gleichungen [1]

$$R_{s,dark}(J) = \frac{\Delta U_d(J)}{J} \quad \text{sowie} \tag{2.62}$$

$$R_{s,light}(J) = \frac{\Delta U_l(J)}{J_{sc} - J}. \tag{2.63}$$

Hierbei stellt ΔU_d die Spannungsdifferenz zwischen Dunkelkennlinie und $J_{sc} - U_{oc}$–Kurve und ΔU_l die Differenz zwischen Hellkennlinie und $J_{sc} - U_{oc}$–Kurve dar. Zwei

Werte des Serienwiderstandes sind von ganz besonderem Interesse: der Serienwiderstand am MPP (**M**aximum **P**ower **P**oint) unter Beleuchtung $R_{s,light}(J_{MPP})$ und der Serienwiderstand bei Leerlaufspannung $U = U_{oc}$ im Dunkeln $R_{s,dark}(J_{Uoc})$ bei jeweils einer Sonne.

2.4 Die Sättigungsstromdichte J_0

Eine der wichtigsten Kenngrößen einer Diode ist die Sättigungsstromdichte J_0 (engl.: *saturation current density*). Diese beschreibt die Rekombination der Ladungsträger im Bauelement. Die zur Rekombination in der Raumladungszone gehörende Sättigungsstromdichte $J_{0.rg}$ wurde bereits in Gleichung 2.52 erwähnt. Die Sättigungsstromdichte $J_{0.b}$ der Basis und $J_{0.e}$ des Emitters ergeben zusammen die Sättigungsstromdichte J_0:

$$J_0 = J_{0.b} + J_{0.e}. \tag{2.64}$$

Die minimale Sättigungsstromdichte, die erreichbar ist, wird durch das Material der Basis vorgegeben. Für eine homogen p-dotierte Basis erhält man unter Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung bei Niedriginjektion (siehe auch Gleichung 2.46)

$$J_{0.b} = \frac{q n_i^2}{N_A} \frac{D_n}{L_n} GF \tag{2.65}$$

mit

$$GF = \frac{\cosh(H'/L_n) + \frac{S_\infty}{S} \sinh(H'/L_n)}{\frac{S_\infty}{S} \cosh(H'/L_n) + \sinh(H'/L_n)}. \tag{2.66}$$

Dabei wurde mit dem sogenannten Geometriefaktor bzw. *geometry factor* von Fahrenbruch und Bube [33] die endliche Dicke H' des Substrates und die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S an der Rückseite des Substrates berücksichtigt. D_n bezeichnet hierbei die Diffusionskonstante und L_n die Diffusionslänge der betrachteten Ladungsträger (in diesem Fall Elektronen, da Minoritätsladungsträgerstrom).

Die Größe $S_\infty \equiv D_n/L_n$ kann als die effektive Rekombinationsgeschwindigkeit des verwendeten Silicium-Materials interpretiert werden. Für gutes Floatzone-Silicium ($S_\infty \approx 300$ cm/s) ergibt sich mit $S_{back} \approx 2 \cdot 10^4$ cm/s und $H' \approx 250$ μm ein Geometriefaktor von etwa $GF \approx 5 - 6$.

Für die Solarzelle ist die Sättigungsstromdichte eine wichtige Größe, da diese maßgeblich die Leerlaufspannung beeinflußt (siehe Gleichung 2.70).

2.5 Der Idealitätsfaktor n

Bei der Herleitung der Schottky-Gleichung 2.34 wurden Abweichungen vom idealen Verhalten der Kennlinie durch den Idealitätsfaktor n berücksichtigt. Theoretisch sind

aber bisher nur Idealitäten mit $n = 1$ und $n = 2$ diskutiert worden (für $n = 2$ ergeben sich bei Schottky-Dioden symmetrische Kennlinien). Abweichungen von diesen ganzzahligen Idealitätsfaktoren können verschiedenste Ursachen haben. Grundsätzlich kommt es dazu, weil viele als konstant angenommene Parameter Abhängigkeiten von der angelegten Spannung und von der Temperatur zeigen. Diese Änderungen gehen bei der Auswertung in den Idealitätsfaktor mit ein.

Die Barrierenhöhe stellt für die Ladungsträger keine Konstante dar. Es ergeben sich z. B. Abhängigkeiten der Barrierenhöhe von Temperatur, der angelegten Spannung o. ä., d. h. $\Phi_\mathrm{B} = \Phi_\mathrm{B}(U, T, \ldots)$. Auch die Richardson-Konstante A^* kann über die Temperaturabhängigkeit der effektiven Masse der Ladungsträger mit der Temperatur variieren. Die Abweichungen des Idealitätsfaktor können aus der Formel 2.34 unter Berücksichtigung dieser Abhängigkeiten hergeleitet werden. Betrachtet man die Variation mit der Spannung, ergibt sich daraus

$$n = \beta' \frac{\partial U}{\partial \ln J} = \left[1 + \frac{\partial \Phi_\mathrm{B}}{\partial U} + \frac{k_\mathrm{B} T}{q} \frac{\partial \ln A^*}{\partial U} \right]^{-1} . \tag{2.67}$$

Durch Umstellen der Formel erreicht man eine lineare Auftragung der Nicht-Idealitäten in der Form

$$\frac{1}{n} - 1 = \frac{\partial \Phi_\mathrm{B}}{\partial U} + \frac{k_\mathrm{B} T}{q} \frac{\partial \ln A^*}{\partial U}. \tag{2.68}$$

Hängt also der Idealitätsfaktor , in der Form $n^{-1} - 1$ aufgetragen, über T oder U aufgetragen, von der jeweiligen Variablen ab, dann ist diese Abweichung direkt der ersten Ableitung von **Nicht-Idealverhalten** zuzurechnen. Die Gleichung 2.68 kann äquivalent mit der Ableitung nach der Temperatur hergeleitet werden. Diese Änderung mit der Temperatur oder der Spannung stellt aber einen anderen Effekt als ein konstanter, von eins verschiedener Idealitätsfaktor dar. Dies kann z. B. durch Rekombinationsmechanismen hervorgerufen werden und zur Interpretation benötigt man keine Variation von „Konstanten“ mit der Temperatur oder der Spannung.

2.6 Die Kenngrößen der Solarzelle

In Abbildung 2.6 ist eine schematische Auftragung der Hellkennlinien von Solarzellen dargestellt. Mit in die Graphik eingetragen sind die wichtigsten Kenngrößen zur Beschreibung einer Solarzellenkennlinie.

Bei Beleuchtung wird die Strom-Spannungs-Kennlinie der idealen Diode näherungsweise durch den generierten, in Sperrichtung fließenden Lichtstrom in den vierten Quadranten verschoben (Superpositionsprinzip). Aus der Diodengleichung

$$J(U) = J_0 \left(e^{\beta' U} - 1 \right) - J_\mathrm{L}$$

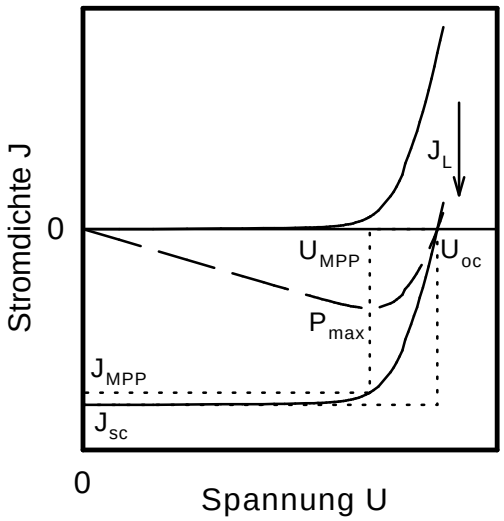

Abbildung 2.6: Das Schema einer Hellkennlinie mit den wichtigsten Kenngrößen. Die Kennlinie wird durch den generierten Lichtstrom J_{L} in den vierten Quadranten verschoben. Die wichtigsten Solarzellenparameter wie J_{sc}, U_{oc} und der MPP sind mit eingezeichnet.

ergeben sich die Solarzellenparameter wie Kurzschlußstrom J_{sc} (engl. *short circuit current*) und Leerlaufspannung U_{oc} (engl. *open circuit voltage*). Die einfache Diodengleichung unter Vernachlässigung des Serienwiderstandes ergibt für den Fall $U = U_{\mathrm{oc}}$

$$J \equiv 0 = J_0 \left(e^{\beta' U_{\mathrm{oc}}/n} - 1 \right) - J_{\mathrm{L}}. \tag{2.69}$$

Benutzt man die Näherung $J_{\mathrm{sc}} \approx J_{\mathrm{L}}$, so folgt für die Leerlaufspannung

$$U_{\mathrm{oc}} = \frac{n}{\beta'} \ln \left(\frac{J_{\mathrm{L}}}{J_0} - 1 \right). \tag{2.70}$$

Bei vorgegebener Beleuchtungsstärke variiert der Wert für den durch Photonen generierten Strom $\mathrm{J_L}$ bei realen Solarzellen höchstens um einen Faktor zwei und wird hauptsächlich durch die Antireflexionsschicht, die Diffusionslänge und die Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit $S_{\mathrm{eff.rear}}$ beeinflußt. Die optische Einkoppelung des Lichtes ist sehr gut verstanden und kann bei Si-Solarzellen separat optimiert werden. Somit stellt die Sättigungsstromdichte die bestimmende Größe für die Leerlaufspannung der Solarzelle dar. Dabei gilt rein rechnerisch, daß im Falle von $n = 1,0$ durch eine Absenkung von J_0 um einen Faktor 10 sich U_{oc} bei Raumtemperatur um 59 mV erhöht. Für eine typische MIS-Tunneldiode mit $J_0 = 5$ pA/cm^2 und $n = 1,05$ ergibt sich bei $J_{\mathrm{L}} = 32$ mA/cm^2 eine Leerlaufspannung der ganzflächig metallisierten MIS-Solarzelle von $U_{\mathrm{oc}} = 609$ mV. Für den Fall einer nur durch die Basis begrenzten Diode ergibt sich für FZ-Silicium mit $J_{0.\mathrm{b}} = 0,03$ pA/cm^2 eine maximale Leerlaufspannung von $U_{\mathrm{oc}} \approx 720$ mV [41].

Der Füllfaktor der Hellkennlinie wird durch den Quotienten

$$FF \equiv \frac{J_{\mathrm{MPP}}\, U_{\mathrm{MPP}}}{J_{\mathrm{sc}}\, U_{\mathrm{oc}}} \tag{2.71}$$

dargestellt, d. h. er beschreibt den Grad der Rechtwinkligkeit der Kennlinie. Die wichtigste Größe einer Solarzelle stellt der Wirkungsgrad η dar (engl. *efficiency*). Dieser ergibt sich aus dem Quotienten zwischen maximaler abgegebener elektrischer Leistung $P_{\max}$ und einfallender Lichtleistung P_{in}, d. h.

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_{\text{MPP}}\, U_{\text{MPP}}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_{\text{sc}}\, U_{\text{oc}}\, FF}{P_{\text{in}}}. \tag{2.72}$$

Der maximale Wirkungsgrad von Solarzellen auf Siliciumbasis, der theoretisch erreicht werden kann, liegt bei etwa 33%. Experimentell erreichen die besten Solarzellen etwa 24% [108].

2.7 Wachstumsverhalten von dünnen Siliciumoxidschichten

Das Wachstumsverhalten von thermisch erzeugten Siliciumoxidfilmen auf Silicium ist aufgrund der technologischen Bedeutung für die Halbleiter-Elektronik bereits ausgiebig untersucht. Das erste Modell für die Oxidation von Silicium wurde 1965 von Deal und Grove [28] vorgestellt, die Schichtdicken bis 100 nm untersuchten. In diesem Modell wurde jedoch fälschlicherweise ein „Steady State“ Prozeß angenommen, in dem für die Konzentration des Sauerstoffs eine lineare Funktion der Position angenommen wurde. Weitere Verbesserungen des Oxidationsmodells führten Blanc [13] und später Massoud [64] ein.

Neuere Modelle nehmen für die Oxidation zwei unterschiedliche Schritte an. Im ersten Schritt findet auf einer hydrophoben Oberfläche eine Bedeckung mit Si–O-Bindungen statt. Dieses geschieht durch Inselwachstum des Siliciumoxides [14]. Die Nukleation beginnt an bereits bestehenden Si–O-Bindungen und Verunreinigungen. An der SiO_2–Si Grenzschicht finden die folgenden Grundreaktionen statt:

$$2\,\text{Si}\,(\text{s}) + \text{O}_2\,(\text{g}) \longrightarrow 2\,\text{SiO}\,(\text{s}) \tag{2.73}$$

$$2\,\text{SiO}\,(\text{s}) + \text{O}_2\,(\text{g}) \longrightarrow 2\text{SiO}_2\,(\text{s}). \tag{2.74}$$

Im weiteren Verlauf oxidieren tiefere Schichten, bevor die Oberfläche vollständig mit Oxidbindungen bedeckt ist. Im zweiten Schritt wird das Wachstum durch die schon bestehende Oxidschicht kinetisch gehemmt, da der Sauerstoff durch diese hindurchdiffundieren muß. Dies geschieht nicht durch Ionendiffusion von einzelnen Sauerstoffatomen, sondern durch das Diffundieren von O_2-Molekülen durch die bereits bestehenden Schichten [14].

Die rückwärtigen Bindungen (engl.: *backbonds*) des Siliciums werden durch die oberflächennahen Si–O-Bindungen geschwächt und bilden so den bevorzugten Angriffspunkt für den eindiffundierenden Sauerstoff. Durch diesen Mechanismus oxidiert in

diesem Schritt die jeweils der Oberfläche am nächsten liegende Schicht. Die Struktur des entstehenden Siliciumoxides besitzt mit steigender Prozeßtemperatur eine dem stöchiometrischen Siliciumdioxid ähnliche Struktur; bei hohen Temperaturen heilt also die SiO_x-Matrix besser aus und es wird zusätzlich mehr Sauerstoff inkorporiert. Dies wurde auch an Infrarotspektren von dünnen Siliciumoxiden beobachtet [11]. Je höher dabei die Prozeßtemperatur liegt, desto kleiner wird die Halbwertsbreite der SiO-Schwingung und desto ähnlicher der SiO_2-Bande des reinen Oxides. Der beschriebene Mechanismus führt zu einer Wurzelabhängigkeit der Schichtdicke mit der Zeit. Dies deckt sich nur anfänglich mit den Experimenten zum Wachstum der Oxynitridschichten (siehe auch Abbildungen 6.1 und 6.2), da die Anregung des Prozeßgases bei diesen Modellen nicht berücksichtigt wurde. Das Wachstum der Oxynitridschichten ist für größere Zeiten logarithmisch mit der Zeit.

Immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung ist die Untersuchung der anfänglichen Nukleation von Sauerstoff auf Silicium [14]. Technologisch bedeutsam ist natürlich die Optimierung der elektrischen und thermischen Eigenschaften von MOS-Strukturen für Gate-Oxide, wie sie in DRAM- (**D**ynamic **R**andom **A**ccess **M**emory), EPROM- (**E**rasable **P**rogrammable **R**ead **O**nly **M**emory), TFT- (**T**hin **F**ilm **T**ransistor) oder STT-Bauelementen (**S**urface **T**unnel **T**ransistor) [85] bis hinunter in den Nanometerbereich benutzt werden [76]. Das Wachstumsverhalten des Oxides ist außerdem stark von der anfänglichen Präparation der Oberfläche abhängig.

Neben der rein thermischen Oxidation von Silicium gibt es noch viele andere Verfahren, um Siliciumoberflächen zu oxidieren. In dieser Arbeit wird neben der thermischen Oxidation die durch ein Plasma unterstützte Oxidation und Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Allein für die verschiedenen Plasmaverfahren gibt es eine Unzahl verschiedenster Plasmaquellen, wie z. B. Niederfrequenz-, Hochfrequenz-, *Glow Discharge*- und Mikrowellenquellen oder Betatronanregung. Ebenso wie die Quellen können auch die Prozeßgase variiert werden, in vielen Untersuchungen wurde z. B. der Sauerstoff durch Distickstoffmonoxid (Stickoxydul, N_2O) als oxidierendes Gas ersetzt. Tang *et al.* [100] haben bei Untersuchungen herausgefunden, daß N_2O eine nitridreiche Zwischenschicht von bis zu 2,5 nm Dicke erzeugen kann, die dann in fast reines SiO_x übergeht. N_2O bildet sowohl Siliciumoxynitrid als auch Siliciumoxid, wie eigene Messungen bestätigen, abhängig von den Prozeßparametern (siehe Kapitel 6). Die Oxidation unter reinsten Bedingungen wird intensiv untersucht [75], sowohl unter UHV-Bedingungen als auch bei Normaldruck. Ein relativ neues Verfahren wird durch den sogenannten RTO-Prozeß (**R**apid **T**hermal **O**xidation, [29, 10]) zur Verfügung gestellt. Mittels Halogenstrahler wird die Probe binnen einiger Sekunden auf Prozeßtemperaturen von ca. 800°C gebracht, dann oxidiert und ebenso schnell wieder abgekühlt. Diese schnellen Prozesse stehen jedoch in Verdacht, das Siliciumsubstrat durch thermische Verspannungen deutlich zu schädigen. Bei der UV-Oxidation wird versucht, durch Bildung von Ozon (O_3) mittels UV-Strahlung die Oxidation zu be-

schleunigen [95]. Neben den thermisch und elektrisch angeregten Oxidationsverfahren gibt es noch chemische Verfahren zur Oxidation von Silicium. Diese Schichten weisen aber meistens nicht die nötige Stabilität für elektrische Anwendungen und für eine weitergehende Prozessierung auf. Als Beispiel sollen hier die anodische Oxidation [67] und die Spraypyrolyse [76] erwähnt werden.

Kapitel 3

Probenpräparation

Die Handhabung und Reinigung des Siliciums nimmt eine zentrale Rolle bei der Prozessierung von MIS-Tunneldioden ein. Das Verständnis für die Reinigung von Silicium bei Anwendungen in der Halbleiterelektronik ist seit 1970 stark verbessert worden. Dies zeigen auch die immer noch vielen Publikationen der letzten Jahren über dieses wichtige Thema und wichtigen Prozeßschritt.

Ältere Verfahren beruhten weitgehend auf „Trial-and-Error"-Verfahren, die Reinigungen wurden empirisch bei der Prozessierung entwickelt, bei der das detaillierte Verständnis für die Vorgänge während der Präparation noch fehlte. Mittlerweile sind durch systematische Untersuchungen die meisten Standard-Prozeßschritte bis hinunter auf die atomare Ebene verstanden. Ebenso nimmt die Qualität des Ausgangsmaterials in Bezug auf Reinheit, Oberflächenrauhigkeit und Homogenität ständig zu, so daß eine schonende Oberflächenpräparation sinnvoller geworden ist. Polierte Oberflächen weisen nach einer optimalen Reinigung RMS-Rauhigkeiten (**r**oot **m**ean **s**quare) im Nanometerbereich über mehrere Quadratmikrometer auf, was durch STM-Messungen (**S**canning **T**unneling **M**icroscopy) bestätigt wurde [45].

In den folgenden Abschnitten wird im Detail die Reinigung (Kapitel 3.1), die Bildung der elektrischen Kontakte (Kapitel 3.2) und der Tunnelisolatoren (Kapitel 3.3) der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben diskutiert. Die zur Herstellung der Standardkontakte nötigen Prozeßschritte sind in Abbildung 3.1 zusammengefaßt. Die niedrigen Prozeßtemperaturen während der Bildung der Kontakte und des Tunnelisolators sind materialschonend und energiesparend.

3.1 Die Standard-RCA-Reinigung

Die chemische Reinigung des Substrates ist für MIS-Tunneldioden von grundlegender Bedeutung, da gerade diese Diodenbauart durch den Inversionsschichtemitter ein stark von der Oberfläche bestimmtes Bauelement ist. Die zur Präparation der Kontakte benötigte Oberfläche sollte chemisch homogen (d. h. wenig Verunreinigungen auf-

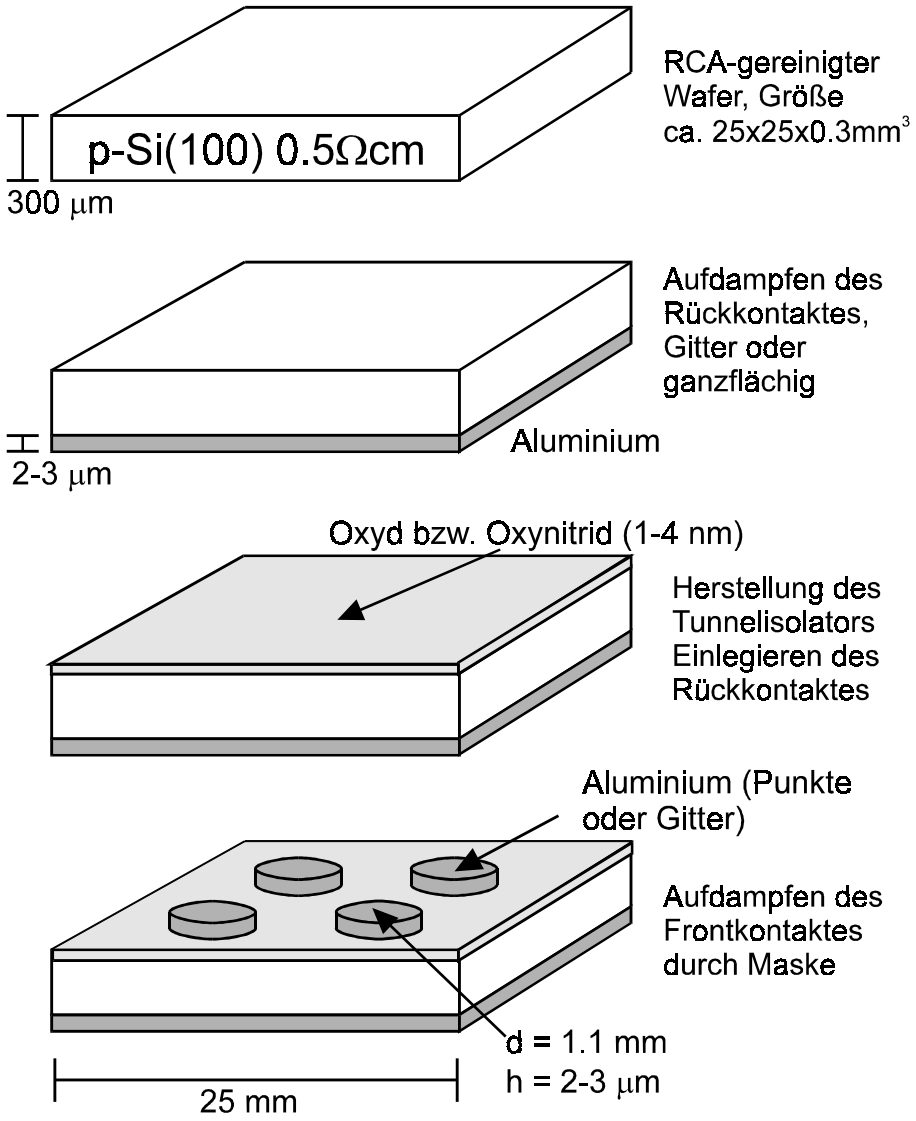

Abbildung 3.1: Schema vom Prozeßablauf bei der Herstellung von MIS-Tunneldioden. Wird eine Solarzelle prozessiert, muß auf der Vorderseite ein Gitter mit Fingern anstatt der Punkte aufgedampft werden. Daran schließt sich ein Schritt mit der Bildung einer Antireflexionsschicht an, die bei der MISIL-Solarzelle gleichzeitig die Inversion im Zwischenfingergebiet erzeugt.

weisen) und eine geringe Rauhigkeit aufweisen, was die Zahl der Streuzentren in der Inversionsschicht deutlich reduziert [37, 107]. Die erzeugte Isolatorschicht muß eine möglichst stöchiometrische Zusammensetzung besitzen (bei Oxid SiO_x, $x \approx 2$, bei Nitrid SiN_x, $x \approx 4/3$) und wenig offene Bindungen (engl. *dangling bonds*) aufweisen. Das native Oxid des Siliciums ($d \approx 0,35$ nm) besitzt keine dieser wichtigen Eigenschaften. Außerdem besitzt das natürliche Oxid eine durch die Umgebung hervorgerufene Kohlenstoffkontamination, welche nur durch Rückätzen des Oxids reduziert werden kann.

Durch die chemische Reinigung läßt sich eine genau definierte, chemisch und physikalisch homogene und auch auf atomarer Ebene glatte Oberfläche *ex situ* reproduzierbar herstellen.

Für die Reinigung wurden in dieser Arbeit ausschließlich Chemikalien der Firma MERCK[1] verwendet, wie sie üblicherweise in der Halbleitertechnologie benutzt werden. Das in den Experimenten verwendete Wasser wurde in einer fünfstufigen Anlage für destilliertes Wasser (DI-Wasser) gereinigt. Nach einem Mischbett-Vollentsalzer[2] folgt eine vierstufige Komplettanlage[3] mit Partikelfilter, Aktivkohlefilter sowie zwei Ionentauschern. Nach Durchlaufen der Anlage besitzt das Wasser eine Leitfähigkeit von typischerweise $\sigma = 0{,}06\text{-}0{,}10\ \mu\text{S/cm}$ (entsprechend 10-17 MΩcm), die während der Reinigung kontrolliert werden kann. Außerdem wurden TOC-Messungen (**t**otal **o**rganic **c**arbon) durchgeführt, bei denen Werte von weniger als 5 ppb TOC gemessen wurden.

Noch höhere DI-Wasserreinheit wird in Anlagen mit ähnlichem Aufbau erreicht, in denen das DI-Wasser ständig durch die letzten vier Filterstufen zirkuliert und dadurch mehrfach gereinigt wird. Eine weitere Verbesserung kann durch einen UV-Sterilisator erreicht werden [8].

Im folgenden wird die am weitesten verbreitete Reinigung für Silicium [55, 102] (RCA[4]- oder Kern-Reinigung) vorgestellt, wie sie in dieser Arbeit nach dem Ritzen mittels eines Diamant-Glasschneiders und Brechen der Proben aus dem Wafer angewendet wurde:

1. Ultraschallbad für 3 Minuten
2. H_2O und NH_4OH (25%) mit H_2O_2 (30%) im Volumenverhältnis 28:7:1 bei 60°C
3. HF-Dip (1%) für 1 Minute bei Raumtemperatur
4. H_2O und HCl (37%) mit H_2O_2 (30%) im Volumenverhältnis 28:7:1 bei 60°C
5. HF-Dip (1%) für 1 Minute bei Raumtemperatur

Nach dem letzten Schritt werden die Proben schnellstmöglich unter reinem Stickstoff trocken geblasen (für eine optimale Prozessierung sollte ein sogenannter Rinser/Dryer benutzt werden). Zwischen den einzelnen Schritten werden die Proben jeweils vier- bis fünfmal in DI-Wasser gespült. Das DI-Wasser sollte dabei einen spezifischen Widerstand von mehr als 10 MΩcm besitzen (d. h. $\sigma < 0{,}1\ \mu\text{S/cm}$).

Falls das Siliciumsubstrat ursprünglich noch einen Sägeschaden aufweisen sollte, führt man vor der Reinigung einen weiteren Schritt mit einer CP4- (5 HNO_3, 3 HF, 3 CH_3COOH, 0,06 Br_2, 25 μm/min) oder NH_4F-Ätze durch, in dem die geschädigte

[1] Merck VLSI selectipur, Staubklasse I
[2] Seradest
[3] Millipore
[4] RCA-Laboratories, Princeton, NJ, USA

Schicht vom Siliciumwafer (typischerweise beidseitig 5 - 10 μm) heruntergeätzt wird. Im Falle eines anisotropen Ätzens der Oberfläche, z. B. für eine Textur[5] zur Reflexionsverminderung, benutzt man hauptsächlich KOH-Lösungen.

In älteren Arbeiten (z. B. [66]) wurden oftmals Reinigungen verwendet, welche nach heutigen Gesichtspunkten die Oberfläche zu sehr schädigen. Es kommen dort insbesondere Chemikalien zur Anwendung, die nicht in der heute erhältlichen Reinheit (Staubklasse VLSI selectipur) dargestellt werden konnten (z. B. Aceton). Des weiteren kann eine milde Reinigung kostengünstiger durchgeführt werden, da mengenmäßig weniger Chemikalien verwendet werden.

Zu den Schritten 2 und 4 gibt es in der Literatur zum Teil unterschiedliche Angaben. Es werden z. B. Mischungsverhältnisse der Chemikalien von 5:5:1 bis hin zu 3:2:2 [66] anstatt 28:7:1 für die Reinigung angegeben. Die höhere Dosierung der Salzsäure sowie der Ammoniaklösung ätzt die Oberfläche stärker und auch inhomogener, es wird dabei mehr Silicium an der Oberfläche abgetragen. Ebenso kritisch ist die Temperatur zu beachten, bei der die Schritte 2 und 4 durchgeführt werden. Es werden oft Temperaturen von 70°C anstatt 60°C angegeben, was etwa eine Verdoppelung der Reaktivität der Chemikalien bedeutet. Bei den hier benutzten qualitativ äußerst hochwertigen Wafern konnte eine sehr milde Reinigung durchgeführt werden. Im Falle einer bereits guten Oberfläche kann ein zu starkes Ätzen (hohe Temperatur, hohe Konzentration) diese schädigen und eine Verschlechterung zur Folge haben (z. B. Aufrauhen oder die Bildung von Di- und Trihydriden bei Wasserstofferminierung), wie eigene Versuche gezeigt haben. Als ebenso schädigend hat sich kochendes DI-Wasser [83] und die Abwesenheit von H_2O_2 im Schritt 4 erwiesen.

Die einzelnen Schritte der Reinigung sollen im folgenden genauer in ihrer Funktion und Wirkung diskutiert werden:

ad 1) Durch das Ultraschallbad werden Splitter vom Schneiden bzw. Brechen der Proben sowie Staub und anderer grober Schmutz entfernt.

ad 2) Das natürliche Oxid wird weggeätzt und die Oberfläche nachfolgend durch das Wasserstoffperoxid wieder aufoxidiert. Die Ammoniaklösung entfernt Fette und ähnliche organische Reste. Außerdem können durch die Bildung von Metallkomplexen Metallverunreinigungen entfernt werden. Im Fall von Eisen bilden sich z. B. in basischer Umgebung Eisen(II)-Hydroxyl-Komplexe $Fe^{2+}(OH)_3^-$ aus. Nickel löst sich hier als $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$-Komplex. Eine sichtbare Blasenbildung bei den NH_4OH- und HCl-Schritten während der Reinigung bedeutet ein lokales, inhomogenes Ätzen der Oberfläche und führt somit zum Aufrauhen [59]. Die von Wacker[6] gelieferten Silicium-

[5] Eine Texturätze erzeugt normalerweise ungeordnete Pyramiden auf der Oberfläche, da hierbei die (111)-Orientierung der Pyramidenseiten langsamer als die (100)-Orientierung der ursprünglichen Oberfläche geätzt werden und somit die (111)-Flanke stehenbleiben.

[6] Wacker Chemitronics GmbH

scheiben weisen bereits eine sehr hochwertige Oberfläche auf, d. h. eine Blasenbildung sollte auf alle Fälle vermieden werden.

ad 3) Es findet ein langsames Ätzen von SiO_2 statt ($\geq$ 10 Å/min); Silicium wird von Flußsäure praktisch nicht geätzt. Bei 50%-iger HF erhält man Ätzraten von ca. 100 nm pro Minute für SiO_2. Nur in mit NH_4F gepufferter Flußsäure wird auch das Silicium geätzt, was aber vermieden werden sollte. Die Oberfläche ist nach diesem Prozeßschritt hydrophob, was auf eine Sättigung der Oberflächenbindungen durch Wasserstoff hinweist. Der HF-Dip erhält hierbei die Topologie der vorherigen Si/SiO_2-Grenzfläche. Durch das darauffolgende Wässern wird das an der Siliciumoberfläche gebundene Fluor durch Wasserstoff ausgetauscht und verringert somit die Kontamination mit Fluoratomen. Das Wasser oxidiert das Silicium [83] jedoch wieder durch die Prozesse

$$\begin{aligned} \mathrm{Si{-}F} \;+\; \mathrm{H^+{-}OH^-} \;&\longrightarrow\; \mathrm{Si{-}OH + HF} \quad \text{und} \\ \mathrm{Si{-}H} \;+\; \mathrm{H^+{-}OH^-} \;&\longrightarrow\; \mathrm{Si{-}OH + H_2}. \end{aligned}$$

Hierbei ist die Zeitskala der ersten Reaktion deutlich kürzer (Minuten) als die der zweiten (Stunden). Deshalb sollte das Wässern schnell und gründlich geschehen, damit sich keine Nukleationskerne für eine unkontrollierte Nachoxidation bilden können. Bei der Wasserstoffpassivierung bilden sich hauptsächlich Monohydride (Si_3–Si–H) und wenige Dihydride (Si_2–Si–H_2) bzw. Trihydride (Si–Si–H_3). Das Verhältnis der Hydride untereinander hängt dabei von der Konzentration der Flußsäure ab, niedrigere Dosierungen bevorzugen dabei die gewollte homogene „Kontamination“ mit Monohydrid [82].

ad 4) Die Oberfläche wird durch H_2O_2 reoxidiert. Dieser Schritt reduziert fast ausschließlich noch verbliebene Metallverunreinigungen auf der Oberfläche. Kupfer bildet z. B. Kupfer(II)-Komplexionen (d. h. geht in Lösung) in HCl durch die Reaktion

$$[\mathrm{Cu(H_2O)_6}]^{2+} \longleftrightarrow [\mathrm{Cu(OH)(H_2O)_5}]^{+} + \mathrm{H^+}.$$

Diese Art von Reaktion ist für die Metalle der Nebengruppe typisch.

ad 5) Das chemische Oxid wird wiederum weggeätzt, um eine hydrophobe Oberfläche zu erzeugen. In diesem Stadium hat man bereits eine Oberfläche mit sehr geringen Verunreinigungen präpariert (unterhalb des Promillebereiches [82]).

Die verschiedenen Tunnelisolatoren benötigen unterschiedliche Ausgangsoberflächen zur optimalen Ausbildung der nur einige zehntel Nanometer dicken Schichten während der weiterführenden Präparation. Für die thermisch erzeugten Oxide erzielte ein abschließender oxidierender Schritt der Oberfläche die besten Resultate. Der abschließende Oxidationsschritt ist hierbei idealerweise der Schritt 4 der RCA-Reinigung.

Es bestand bei den hier verwendeten Wafern die Möglichkeit, ohne den zweiten HF-Dip optimale Ergebnisse zu erzielen; ein zweiter HCl-Schritt brachte im Vergleich dazu keine Verbesserung der MIS-Tunneldioden. Im Gegensatz dazu benötigten jedoch alle Tunnelisolatoren, die in Plasmaprozessen erzeugt wurden, eine hydrophobe Ausgangsoberfläche frei von Si–O-Bindungen, also einen reduzierenden Schritt. Dies gilt sowohl für die in plasma hergestellten Siliciumoxynitride als auch für die Siliciumoxide.

Ein Vorwärmen der Chemikalien während der Reinigung (Becherglasreinigung) ist von Vorteil, weil durch das verwendete Wasserbad die Solltemperatur nicht schnell genug erreicht wird. Dadurch ergibt sich eine verringerte Streuung der nach der Reinigung ellipsometrisch gemessenen Schichtdicken der hergestellten Proben.

Das DI-Wasser spielt bei dieser Reinigung eine zentrale Rolle. Das sofortige Trockenblasen der Proben erklärt sich durch den Kommentar zu Schritt 3; die Bildung des natürlichen Oxides nach einer guten Wasserstoffpassivierung geschieht erst nach einer Nukleationsphase von mehreren Stunden [69]. Die weitergehende Präparation der Proben innerhalb einer Stunde ist daher für die hier untersuchten Kontakte unkritisch bezüglich der Reoxidation der Siliciumoberfläche.

3.2 Die Bildung der elektrischen Kontakte

Zur elektrischen Kontaktierung des Silicium stand eine Aufdampfanlage[7] zum thermischen Verdampfen von Aluminium zur Verfügung. Das Aluminium mit einer Reinheit von 99,99% wird aus einem Wolframschiffchen heraus durch direkte Stromheizung bei Stromstärken von etwa 380 A verdampft. Der Basisdruck in der Aufdampfanlage beträgt hierbei typischerweise etwa $p = 4 \cdot 10^{-7}$ hPa. Während des Bedampfens werden die Vakuumkammer und die elektrischen Zuleitungen mit Wasser gekühlt, um das Ausgasen der Wände so gering wie möglich zu halten und um die Vitondichtungen sowie die Zuleitungen aus Kupfer vor zu großer thermischer Belastung zu schützen.

Beim Aufdampfen der Metallkontakte (sowohl Rück- als auch Frontkontakt) sollte darauf geachtet werden, daß der Druck während des Bedampfens nicht wesentlich über $p = 1 \cdot 10^{-5}$ hPa steigt. Insbesondere der Frontkontakt mit dem Tunnelisolator zeigt hierbei eine große Empfindlichkeit gegenüber erhöhtem Druck in der Kammer beim Aufbringen des Aluminiums. Liegt der Druck oberhalb von $p = 5 \cdot 10^{-5}$ hPa, muß mit einer verminderten elektrischen Leitfähigkeit des Kontaktes gerechnet werden, da sich poröses Aluminium bilden kann. In der Anfangsphase des Beschichtens sollte die Wachstumsrate niedrig gehalten werden, um die Grenzfläche möglichst schonend zu präparieren. Die typischen erreichbaren Endschichtdicken liegen bei ca. 2-3 μm nach einer Beschichtungszeit von etwa 5 min; d. h. die mittlere Beschichtungsrate beträgt ca. 0,6-1 μm/min. Die Rate nimmt aber während des Prozesses deutlich um einen Faktor drei bis vier zu. Dies hängt damit zusammen, daß bei konstanter Heizleistung mit der

[7] Balzers, Typ BA 510

Zeit immer weniger Aluminium im Schiffchen verbleibt und somit der verbleibende Rest immer schneller verdampft wird. Die Proben erwärmen sich während des Bedampfens nicht über 80°C, wie Temperversuche an GIR-Proben gezeigt haben [11].

Aluminiumkontakte mit größeren Schichtdicken können mit dieser Anlage nicht realisiert werden, da die Schiffchen nur begrenzt mit Aluminium beladen werden können und das vorhandene Netzteil eine zu geringe Leistung besitzt. Anlagen mit Elektronenstrahlbedampfer haben diese Einschränkung nicht, die Belastung der Proben durch Röntgenstrahlung ist jedoch immens und führt tendenziell zu schlechteren Kennlinien der MIS-Tunneldioden. Befindet sich zuviel Aluminium im Schiffchen, ist die durch das Netzteil zur Verfügung gestellte Leistung zu gering und das Aufschmelzen sowie Verdampfen des Aluminium dauert zu lange; der Druck im Rezipienten steigt durch Erwärmung zu stark an und die Gefahr, daß das Wolframschiffchen bricht, wächst ebenfalls.

Die Metallkontakte auf der Rückseite stellen nach dem Bedampfen zunächst einmal Schottky-Kontakte dar. Um einen ohmschen Rückkontakt zu fertigen, muß das Aluminium noch bei Temperaturen um 350°C bis 500°C für einige Minuten eingesintert werden. Aluminium und Silicium bilden bei 566°C ein Eutektikum, deshalb darf der Kontakt nicht bei zu hohen Temperaturen nachbearbeitet werden. Neuere Untersuchungen zur Optimierung des Rückkontaktes zeigen, daß sich bei ca. 800°C ein BSF (engl. **b***ack* **s***urface* **f***ield*) ausbildet (dies entspricht normalerweise einer Rückseitendiffusion) und das Aluminium dadurch die Rekombination der Minoritätsladungsträger an der Rückseite erniedrigt [62]. Für den MIS-Frontkontakt ist von Bedeutung, daß Aluminium bei Temperung im Bereich von 200-300°C die Eigenschaft besitzt, im Silicium sogenannte *spikes*, also Spitzen, mit einer Tiefe von etwa 3-10 μm zu bilden, die den MIS-Kontakt zerstören [79, 12].

3.3 Die Präparation der Tunnelisolatoren

3.3.1 Plasma-Tunnelisolatoren

Eine der Hauptaufgaben in dieser Arbeit bestand in der Untersuchung und Herstellung von siliciumhaltigen Tunnelisolatoren, die mit verschiedenen Plasmaverfahren auf den Siliciumwafern hergestellt werden. Dies geschieht in sogenannten PECVD-Anlagen (**P**lasma-**E**nhanced **C**hemical **V**apor **D**eposition), wie sie für die Abscheidung von dicken Schichten industriell üblich sind. Dabei werden Schichten bis einige Mikrometer Dicke durch das Angebot von Silan und weiteren Prozeßgasen auf Silicium abgeschieden. Die Anlagen eignen sich hervorragend, Antireflexionsschichten von Solarzellen mit gut reproduzierbaren Brechungsindizes und Schichtdicken herzustellen.

Diese dicken Schichten besitzen jedoch einen völlig anderen Wachstumsmechanismus als die in dieser Arbeit hergestellten ultradünnen Tunnelisolatoren. Bei den letz-

teren Prozessen wachsen die Schichten **in** das Substrat hinein und werden nicht **auf** das Substrat abgeschieden. Dies beruht darauf, daß während der Plasmabehandlung kein Silan angeboten wird. Das Wachstum der hier diskutierten Schichten ist kinetisch gehemmt, da die erzeugte Schicht selbst eine Diffusionsbarriere gegen Ionen und Moleküle bildet. Somit erhält man nach der Anfangsnukleation der Schicht eine logarithmische Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer. Wenn bei der Prozessierung Silan mit angeboten wird, dann ist das Wachstum der Schicht nicht begrenzt (lineares oder $\sqrt{t}$-Wachstum tritt auf), da die Siliciummatrix nun mitwächst. Dadurch erhält man für dicke Schichten konstante Wachstumsraten, die zur Kontrolle der Schichtdicken beim Prozessieren sehr hilfreich sind.

3.3.2 Thermisch oxidierte Tunnelisolatoren

Die Standardoxidation wurde in einem kommerziell erhältlichen Drei-Zonen-Ofen durchgeführt. Bei einer Temperatur von 500°C befindet man sich in einem Oxidationsregime, in dem die Schicht bereits nach einigen Minuten nur noch sehr langsam wächst. Nach einer Oxidation von 10 Minuten unter einem Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis von 2:3 (2 l/min O_2, 3 l/min N_2) liegt die Dicke der Oxidschicht bei ca. 1,3 nm (ellipsometrische Messung der Schichtdicke, siehe Kapitel 4.4). Führt man die Oxidation bei höheren Temperaturen durch, muß der Sauerstoffluß deutlich abgesenkt werden, um für Tunnelisolatoren noch vertretbare Schichtdicken zu erhalten. Bei 700°C reicht der Restsauerstoff im Ofen unter Stickstoffluß aus, um eine Schicht der gewünschten Dicke von ca. 1,3 nm zu erzeugen.

Senkt man den Sauerstoffdruck im Oxidationsofen, so kann für eine konstante Schichtdicke die Temperatur des Substrates erhöht werden. Schichten, die bei höheren Temperaturen hergestellt werden, zeigen eine bessere Grenzfläche und ebenso eine verbesserte Stöchiometrie. Andererseits wird die Reinheit des Ofens mit steigender Prozeßtemperatur immer wichtiger und das Eindiffundieren von Verunreinigungen ein großes Problem.

3.4 Aufbau der Plasmaanlagen

Die in dieser Arbeit zur Verfügung stehende Plasmaanlage[8] besitzt zwei Plasmakammern mit der Bezeichnung Plasmalab μP. Der Gesamtaufbau des Systems ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Abbildungen 3.3 und 3.4 zeigen den jeweiligen Aufbau der beiden Plasma-Kammern. Bei den Kammern handelt es sich um Kaltwandreaktoren (d. h. die Kammerwände werden extra gekühlt), die eine verminderte Abscheiderate der Prozeßgase an der Kammerwand aufweisen. In den beiden Rezipienten stehen verschiedene Quellen zur Plasmaanregung zur Verfügung:

[8] Oxford Plasma Technology, UK

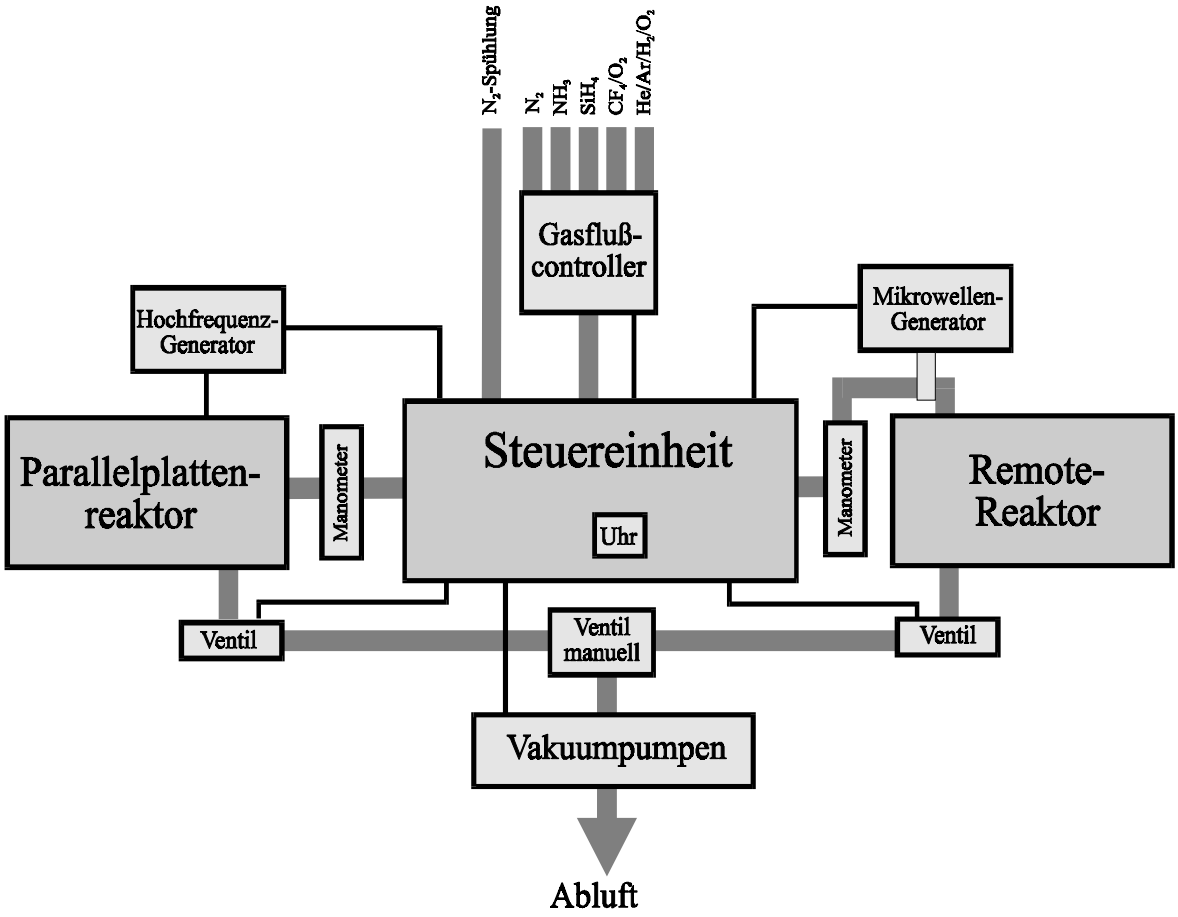

Abbildung 3.2: Gesamtübersicht der verwendeten Plasmaanlage.

1. In der ersten Kammer befindet sich ein Parallelplattenreaktor mit direktem Plasma, d. h. die Proben liegen innerhalb des Plasmas. Es sind zwei verschiedene Generatoren[9,10] angeschlossen und es kann zwischen niedriger (durchstimmbar von 10 kHz bis 100 kHz) und hoher Frequenz (13,56 MHz) umgeschaltet werden. Die Elektroden besitzen einen Durchmesser von d = 24,4 cm. Diese zwei Arten der Anregung werden in dieser Arbeit mit **LF**- (engl. *low frequency*) oder **HF**-Plasma (engl. *high frequency*) bezeichnet. Bei den mit dem LF-Verfahren hergestellten Tunnelisolatoren wird die Anregungsfrequenz in kHz mit angegeben (z. B. LF100).

2. Die zweite Kammer besitzt eine Mikrowellenquelle[11] (2,45 GHz), die ein Prozeßgas (hier Ammoniak, Stickstoff oder Distickstoffmonoxid) in einer sogenannten Downstream-Geometrie außerhalb der Prozeßkammer anregt. Diese Art der Anregung wird als **Remote**-Plasma bezeichnet. Die Probe liegt hierbei außerhalb

[9] Low frequency: Emi EGR800B
[10] High frequency: Advanced Energy RFX-600 mit ATX-600
[11] Microtron 200

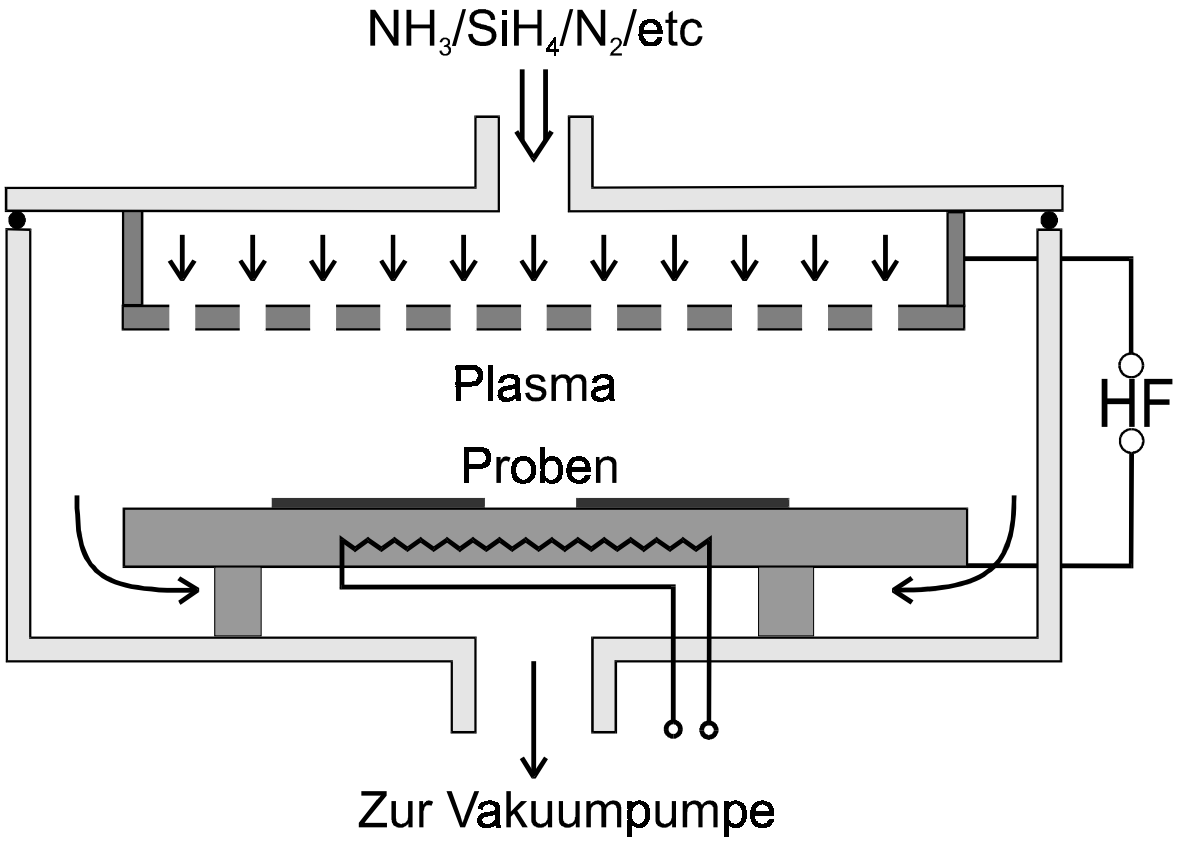

Abbildung 3.3: Bild der Plasmakammer mit Anregung im direkten Plasma (Direkt-PECVD).

des Bereiches, in dem das Plasma brennt.

Als Prozeßgase stehen neben Ammoniak (NH_3) und Silan (SiH_4) auch Stickstoff (N_2), Distickstoffmonoxid (N_2O), Stickstiffdioxid (NO_2), Sauerstoff (O_2) und Wasserstoff (H_2) zur Verfügung. Es besteht die Möglichkeit, Argon (Ar) als Inertgas beizumischen. Als weiteres stand für die Reinigung der Anlage CF_4 92% mit O_2 8% oder C_2F_6 92% mit O_2 8% als Ätzgas zur Verfügung. Bei Temperaturen unterhalb von 50°C und einem Druck von weniger als 130 Pa wirkt das Gas durch das Fluor ätzend. Dabei werden hauptsächlich die Elektrodenplatten geätzt, die Kammerwände bedürfen mechanischer Nacharbeit. Zur reproduzierbaren Herstellung der Tunnelschichten in der Plasmaanlage stellte es sich als unerläßlich heraus, daß die Kammer vor dem Prozessieren gründlich abgeätzt wird und mehrere Minuten lang eine Vorbeschichtung des Probentellers mit Siliciumnitrid erfolgt (siehe auch Kapitel 6.1). Dies dient auch zum Binden von eventuellen Verunreinigungen.

Ein besonderes Augenmerk verdient die unterschiedliche Art der Gaszufuhr bei den zu Verfügung stehenden Kammern. Bei der Anlage mit direktem Plasma werden die Prozeßgase (üblicherweise Ammoniak und Silan) zusammen über Bohrungen in der oberen Elektrode in die Kammer geleitet und auch zusammen durch das Plasma angeregt. Dies ermöglicht auch für große Flächen (z. B. 10×10 cm^2) eine homogene

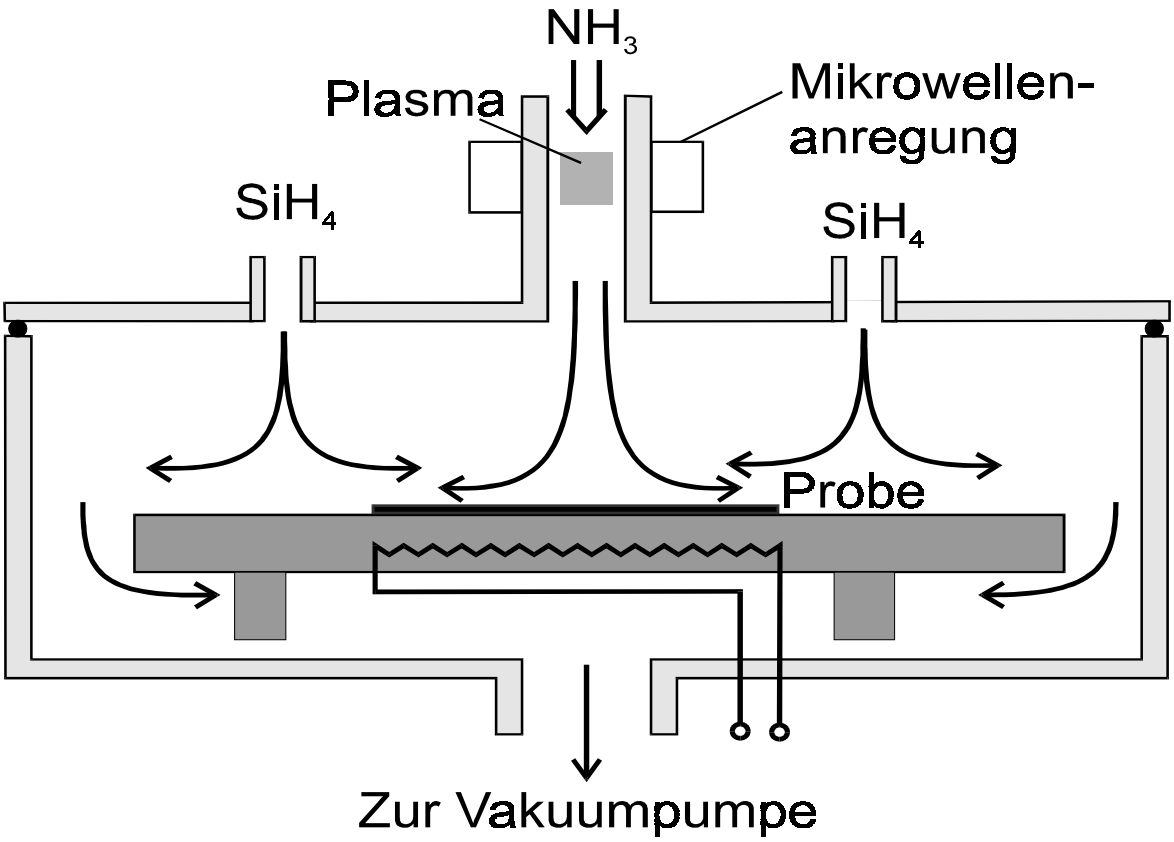

Abbildung 3.4: Bild der Plasmakammer mit Anregung durch ein Mikrowellen-Remote-Plasma (Remote-PECVD oder RPECVD). Es existieren zwei getrennte Gaszuführungen, sodaß das Silan erst an der Probe mit dem angeregten zweiten Prozeßgas reagiert.

Beschichtung. Im Gegensatz dazu werden bei der Remote-Anlage die Gase getrennt eingelassen. Dadurch wird in der RPECVD-Anlage verhindert, daß die Gase bereits in der Zuleitung miteinander reagieren, was sich bei der Arbeit mit Silan als kritisch herausgestellt hat. Das Ammoniak wird oberhalb der eigentlichen Kammer durch die Mikrowellen-Cavity angeregt und dann in sogenannter Downstream-Geometrie in die Kammer eingelassen. Das Silan wird durch Öffnungen oberhalb der Heizplatte seitlich davon eingelassen. Der dadurch homogen beschichtete Bereich beschränkt sich dabei auf den Bereich unterhalb der Auslaßöffnung des angeregten Ammoniaks.

Kapitel 4

Meßmethoden

Die Charakterisierung der hergestellten MIS-Tunneldioden erfolgte in dieser Arbeit mittels verschiedener halbleiterphysikalischer Meßmethoden. Hierbei stellen in den untersuchten MIS-Systemen folgende Parameter wichtige Meßgrößen dar:

- Idealitätsfaktor n sowie Sättigungsstromdichte J_0 aus der im Dunkeln gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinie.
- Barrierenhöhe Φ_{B} des dominanten Strommechanismus bzw. Bandlücke E_{g} aus im Dunkeln bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien.
- Flachbandspannung U_{FB} aus Mott-Schottky-Messungen.
- Leerlaufspannung U_{oc}, Kurzschlußstrom J_{sc}, Wirkungsgrad η und Füllfaktor FF aus der unter Beleuchtung gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinie (nur für Solarzellen).
- Dicke des Tunnelisolators d aus ellipsometrischen Messungen.
- Oberflächenzustandsdichte D_{it} aus Kapazitäts-Spannungs-Messungen bei verschiedenen Modulationsfrequenzen.
- Chemische Zusammensetzung aus Infrarotspektroskopie (GIR-Spektren).

In dieser Arbeit stellt die Abhängigkeit der Stromdichte von der angelegten Spannung eine primäre Meßmethode für die Dioden dar. Das Extrahieren der Diodenkenngrößen aus Strom-Spannungs-Kennlinien, seien es Schottky-, *pn*- oder Tunneldioden, stellt eine nichttriviale Aufgabe dar. Dieses Problem war bis vor kurzem immer noch Gegenstand der Forschung, was durch eine Vielzahl von Veröffentlichungen dokumentiert wird (z. B. [25, 105]). Eine Hauptschwierigkeit bei z. B. der Extraktion des Idealitätsfaktors und der Sättigungsstromdichte stellt die genaue Bestimmung des Serienwiderstandes dar. Um diese beiden Kenngrößen genau ermitteln zu können, muß

die Kennlinie bezüglich des Serienwiderstandes R_s korrigiert werden. Für Solarzellen kann der Serienwiderstand elegant mittels der sogenannten $J_{sc} - U_{oc}$-Kurve bestimmt werden. Dabei wird die Beleuchtungsstärke und damit der Kurzschlußstrom variiert und der Serienwiderstand kann für diesen Stromstärkebereich bestimmt werden [1].

Neben den herkömmlichen Strom-Spannungs-Meßreihen findet man in der Literatur in den letzten Jahren auch zunehmend Daten über temperaturabhängige $J - U$-Charakteristika, speziell für PtSi/Si- [26, 27, 65], Al/CdTe- [70] und Ti/Si- bzw. TiSi/Si-Schottky-Dioden [81] im Temperaturbereich zwischen 60 K und 400 K.

4.1 Strom-Spannungs-Kennlinienmeßplatz

Der zur Verfügung stehende Meßplatz besteht aus einem Vier-Punkt-Meßaufbau, der mit einem KEITHLEY 238 SMU *high current* Meßgerät ausgestattet ist. Im Meßgerät ist eine Quelle integriert, wobei entweder Spannung oder Strom vorgegeben und der jeweils andere Wert gemessen werden kann. Beim Anlegen des Vorgabewertes bedient sich das Meßgerät eines besonderen Mechanismusses, dem sogenannten „remote sensing“. Durch die Auslegung des Meßkreises als Vier-Punkt-Messung kann die angelegte Spannung oder der angelegte Strom direkt an der Probe gemessen und nachgeregelt werden. Bei herkömmlichen Meßplätzen mit einem Vier-Punkt-Aufbau wird von der Quelle ein Wert vorgegeben, und sowohl Strom als auch Spannung müssen an der **Probe** gemessen werden, wobei der gewünschte Vorgabewert bei hohen Stromdichten nicht an der Probe anliegt.

Die Verluste durch den externen Meßkreis (wie z. B. durch zusätzliche Serienwiderstände) werden im zur Verfügung stehenden Meßaufbau automatisch kompensiert, und an der Probe liegt der gewünschte Vorgabewert tatsächlich an. Die Verschaltung des Meßkreises ist in Abbildung 4.1 gezeigt und verdeutlicht dies.

Zur Aufnahme von Kennlinien wurde ein Programm erstellt, um das Meßgerät individuell ansteuern zu können. Die Aufnahme eines Meßwertes geschieht in einem sogenannten Source-Delay-Measure-Zyklus in drei Schritten:

1. Senden des Vorgabewertes an das Meßinstrument mit einer festgelegten Zeitverzögerung.

2. Vom Benutzer definierte Zeitverzögerung der Messung.

3. Meßwerterfassung mit einer vom Meßgerät vorgegebenen Integrationszeit. Je nach Meßgenauigkeit und -bereich liegt diese zwischen 416 μs und 20 ms.

Neben der Kontrolle der Grundeinstellungen (wie Vielfachmessung, Mittelung, zeitverzögertes Messen und die Art des „sensing“) konnte die Aufnahme der Meßdaten individuell gestaltet werden, indem eine Datei mit Spannungswerten eingelesen und diese Spannungs-/Stromwerte dann in der entsprechenden Reihenfolge angefahren und

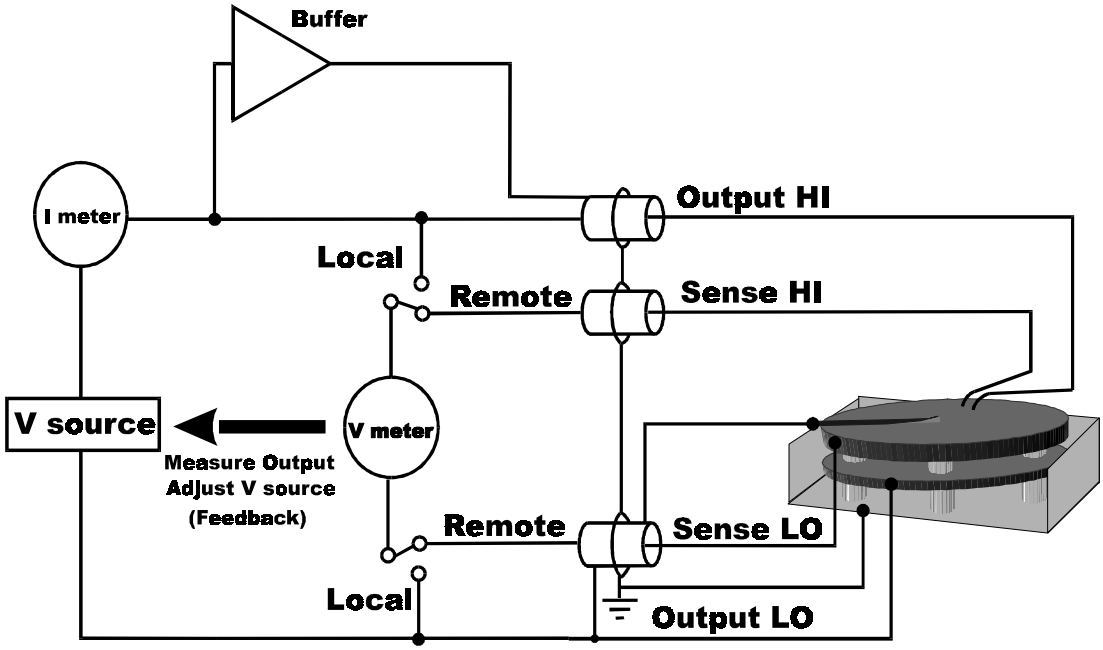

Abbildung 4.1: Verschaltung von Meßgerät, Quelle und Meßtisch.

gemessen wurden. Dies ermöglicht eine freie Gestaltung der Messung. Als Test für die Reproduzierbarkeit der Messung der Diodencharakteristik wurde die Kennlinie mehrfach und in unterschiedlichen Richtungen durchlaufen, um eventuelle Abweichungen (z. B. Transienten beim Spannungsaufbau oder Hysteresen durch Schädigungen im Isolator) nachweisen zu können. Alle Abweichungen lagen jedoch innerhalb der Fehlertoleranzen, so daß die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen als schädigungsarm gelten können.

Quelle	Step size	Meßauflösung			Integra-	Auf-
		4-Digit	5-Digit		tionszeit	lösung
1,5000 V	100 μV	100 μV	10 μV	Fast	416 μs	4-Digit
15,000 V	1 mV	1 mV	100 μV	Medium	4 ms	5-Digit
110,00 V	10 mV	10 mV	1 mV	Line Cycle	20 ms (50 Hz)	5-Digit

Tabelle 4.1: Datenblatt zum KEITHLEY 238 high current source measure unit [51].

Die Kenndaten und Möglichkeiten der kombinierten Quelle und des Meßgerätes sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Der kleinste meßbare Strom wird vom Hersteller mit 10^{-14} A angegeben. Dies entspricht ungefähr dem Wert, um den die Anzeige des Amperemeters ohne jegliche Kontaktierung der Probe und angeschlossene Kabel schwankt. Der Meß-

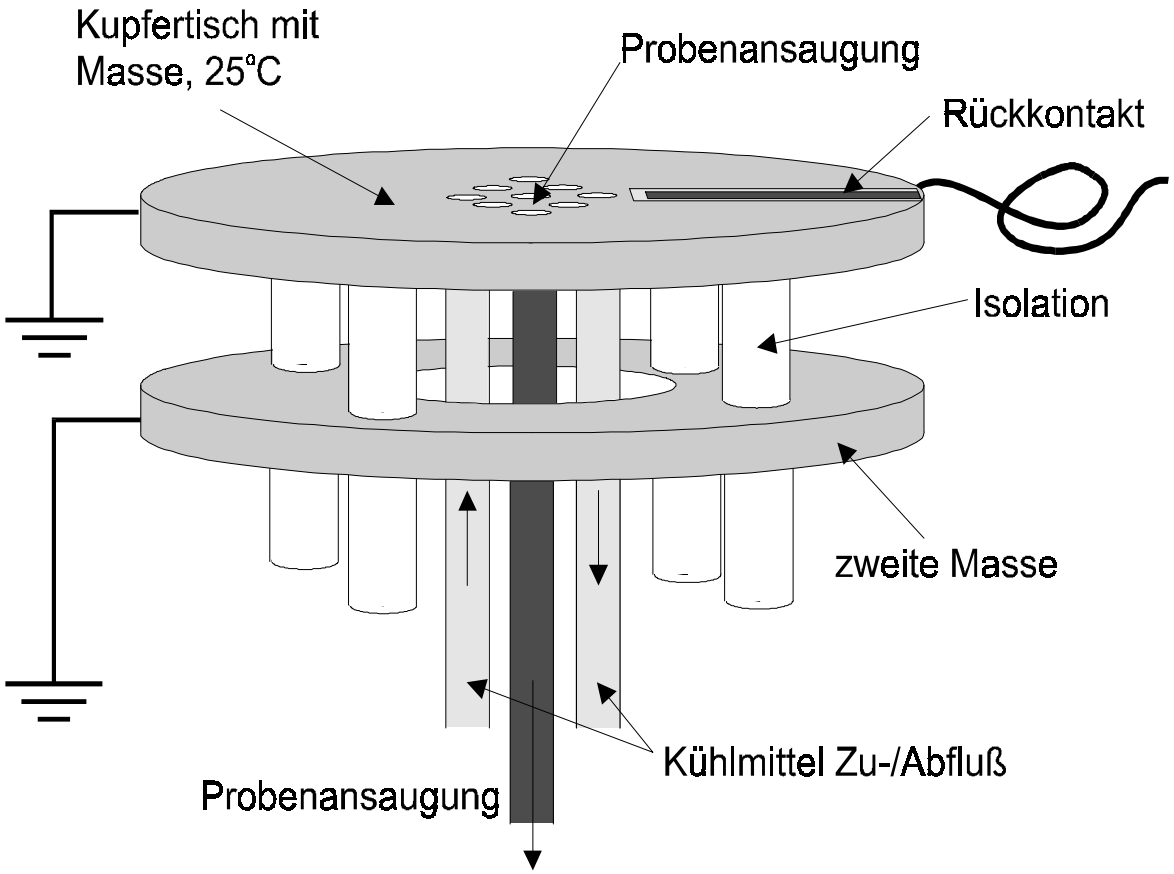

Abbildung 4.2: Schema des Probentisches des Strom-Spannungs-Kennlinienmeßplatzes. Der doppelte Probentisch und die separat geführte Masse verbessern den Abstand zur Masse beträchtlich. Man erhält eine deutlich verbesserte Abschirmung gegenüber einem einfach ausgeführten Tisch. Dadurch können die Möglichkeiten des Meßinstrumentes besser ausgeschöpft werden.

platz erreichte im vorliegenden Aufbau (siehe Abbildungen 4.1 und 4.2) regelmäßig eine Genauigkeit im Gesamtstrom von bis zu $J = 1 \cdot 10^{-11}$ A (dies stellt den Leckstrom bei kontaktiertem Meßtisch ohne Kontaktierung einer Probe auf dem Meßtisch dar), d. h. der Widerstand zur Masse betrug ca. $R = 10^{11}\ \Omega$ (siehe Abbildung 4.3). Dieser hohe Widerstand gegen die Masse des Instrumentes wird im vorliegenden Aufbau durch eine aufwendige doppelte Masse erreicht, die mittels sogenannter Triaxkabel realisiert ist.

Die verwendeten Triaxkabel besitzen nicht wie die vielfach verwendeten BNC- bzw. Koaxialkabel eine einfache äußere Abschirmung, sondern es existiert eine zusätzliche innere mit demselben Potential wie die signalführende Leitung (d. h. ein Leckstrom über das innere Leitungskabel wird verhindert). Die äußere Abschirmung, liegt dabei auf einer gemeinsamen Erde mit dem Meßgerät. Zwischen dem inneren „Hot Wire“, der das Meßsignal führt, und dem inneren Shield besteht ein feldfreier Raum (gleiches Potential). Der Potentialabfall liegt zwischen den beiden Shield-Leitungen, die jedoch

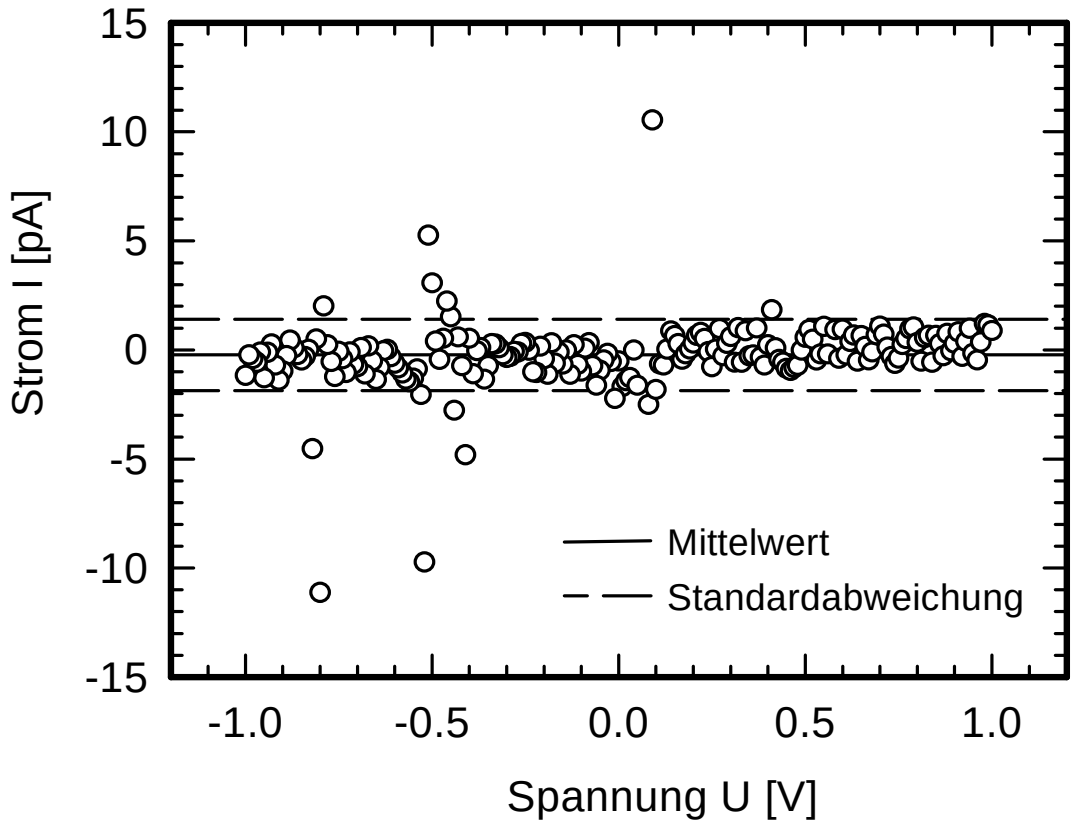

Abbildung 4.3: Referenzmessung vom Strom-Spannungs-Meßplatz mit angeschlossenem Meßtisch ohne kontaktierte Probe. Die Meßwerte stellen den Leckstrom dar. Ebenfalls mit eingezeichnet sind der Mittelwert $\bar{J}$ = -0,22 pA sowie die Standardabweichung σ_{J} = 1,6 pA der Messung.

beide stromlos sind. Dadurch erhöht sich der Leckwiderstand erheblich.

Die doppelte Führung der Abschirmung im Meßaufbau erkennt man in Abbildung 4.2 an der Anordnung des doppelten Probentischs. Der aufwendigere Aufbau des Meßplatzes ermöglicht eine sehr genaue Messung der Vorwärts- und insbesondere der Sperrkennlinie von MIS-Tunneldioden. Die erreichten Minimalströme bedeuten für eine kreisförmige MIS-Tunneldiode mit einem Durchmesser von d = 1 mm eine Genauigkeit in der Stromdichte von $J \approx 10^{-9}$ A/cm^2.

Ein besonderes Problem stellt die Temperaturstabilisierung des Tisches dar. Die zum Temperieren verwendete Flüssigkeit muß einen extrem hohen spezifischen Widerstand aufweisen. Als Kühlmittel wurde in unserem Versuchsaufbau Silicatgel benutzt, was die meisten herkömmlich erhältlichen Schläuche nach einiger Zeit zu durchdringen vermag. So müssen Spezialschläuche verwendet werden oder durch das regelmäßige Wechseln der Schläuche ein Kühlmittelverlust verhindert werden.

Bei der Auswertung der Kennlinien durch eine numerische Anpassung der Meßdaten

an das Zwei-Dioden-Modell (Gleichung 2.59) stabilisieren die Meßpunkte der Sperrkennlinie die Konvergenz des verwendeten LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus deutlich. Der Vorteil liegt im vergrößerten Abszissen-Wertebereich der Anpassung. Die Anzahl der für die freien Parameter relevanten Datenpunkte steigt erheblich, da auch ein Bereich mit einer umgekehrten Krümmung berücksichtigt werden muß, und führt so zu genaueren Ergebnissen. Auch kann detaillierter zwischen J_{02} und R_{sh} unterschieden werden, da der Parallelwiderstand im Gegensatz zu J_{02} eine symmetrische Kennlinie besitzt. Im Vergleich zu den sonst üblichen Anpassungen der Kennlinie im Bereich von 0,5 V bis 0,8 V (für normale MIS-Kontakte) stellen die ermittelten Parameter keine lokalen Werte aus einer deutlich verringerten Datenmenge dar, sondern berücksichtigen die **gesamte** Information der Kennlinie. Das über einen großen Bereich ideale Verhalten der ungetemperten MIS-Tunneldioden ermöglicht diesen Ansatz.

4.2 Temperaturabhängige Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Messung der temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinien erfolgte wiederum mit dem vorhandenen Strom-Spannungs-Meßplatz, jedoch wurde dieser mit einem anderen Probentisch verschaltet. Dieser besteht aus einem umgebenden Dewargefäß, in dem der Probentisch mit der Halterung eingepaßt wurde. Die Proben werden mit einer Schraubvorrichtung auf dem Probentisch fixiert, da sie sich, um die Kondensation von Wasser auf der Probe zu unterbinden, im Vakuum befinden. Die Temperatur kann durch Kühlung mittels flüssigem Stickstoff und durch Heizen des Probentisches zwischen ca. 90 K und 400 K variiert werden. Sie wird durch ein herkömmliches Ni/CrNi-Thermoelement überwacht. Die Eichung der Temperaturskala wurde durch die bekannten Temperaturen von flüssigem Stickstoff (T = 77,4 K), dem Schmelzpunkt von Wasser (T = 273,2 K) sowie der Siedetemperatur von Wasser (T = 373,2 K), alle unter Normaldruck, vorgenommen.

4.3 Kapazitätsmessungen an MIS-Tunneldioden

Wie bereits festgestellt wurde, stellen die Barrierenhöhen des Isolators für die Majoritäten sowie die Minoritäten eine wichtige Kenngröße zur Ermittlung des dominierenden Stromtransportmechanismusses im untersuchten Bauelement dar. Eine der bevorzugten Methoden zur experimentellen Bestimmung dieser Barrierenhöhe ist die Kapazitäts-Spannungs-Messung. Die dazugehörige thermionische Emissionstheorie (TE-Theorie) wurde das erste Mal für Schottky-Dioden hergeleitet und kann in ähnlicher Form auch auf MIS-Tunneldioden angewendet werden.

Durch Anlegen einer Spannung wird die Kapazität der Raumladungszone des Bau-

elementes verändert. In diese Kapazität gehen noch weitere in Reihe geschaltete Kapazitäten mit ein (wie z. B. die Kapazität des Tunnelisolators). Bei den folgenden Rechnungen wurde ein nicht entartetes, homogen dotiertes Substrat angenommen. Unter den Voraussetzungen, daß $\rho \simeq qN_{\mathrm{A}}^{-}$ für $x < W$, $\rho \simeq 0$ und $dU/dx \simeq 0$ für $x > W$ gilt, erhält man aus der Poissongleichung 2.3 für die Breite der Raumladungszone w den folgenden Ausdruck:

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_{\mathrm{s}}}{qN_{\mathrm{A}}^{-}}\left(V_{\mathrm{bi}} - U - \beta'^{-1}\right)}. \tag{4.1}$$

Die Voraussetzungen zur Herleitung dieser Formel entsprechen denen für einen einseitig abrupten $n^{+}p$-Übergang, was auf die in dieser Arbeit untersuchte MIS-Tunneldiode genau zutrifft. Für Silicium mit einer Dotierung von $N_{\mathrm{A}} = 10^{16}$ cm^{-3} ergibt sich z. B. bei $U = 0$ eine Breite von $w = 0,32$ μm. Die Spannung V_{bi} ist hierbei die Spannung am $n^{+}p$-Übergang. Diese ist mit der Barrierenhöhe über

$$\Phi_{\mathrm{B}} = V_{\mathrm{bi}} + \mathrm{v_p} - \frac{k_{\mathrm{B}}T}{q} - \Delta \tag{4.2}$$

verknüpft. Die Ladung in der Raumladungszone und daraus auch durch Ableiten nach der Spannung die differentielle Kapazität kann durch die Gleichungen

$$Q_{\mathrm{sc}} = qN_{\mathrm{A}}^{-}w = \sqrt{2\epsilon_{\mathrm{s}}qN_{\mathrm{A}}^{-}\left(V_{\mathrm{bi}} - U - \beta'^{-1}\right)} \quad \text{und} \tag{4.3}$$

$$C = \frac{\partial Q_{\mathrm{sc}}}{\partial U} = \sqrt{\frac{q\epsilon_{\mathrm{s}}N_{\mathrm{A}}^{-}}{2\left(V_{\mathrm{bi}} - U - \beta'^{-1}\right)}} \tag{4.4}$$

berechnet werden. Daraus folgt dann sofort die in der Literatur (z. B. [86, 99]) übliche Schreibweise

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2\left(V_{\mathrm{bi}} - U - \beta'^{-1}\right)}{q\epsilon_{\mathrm{s}}N_{\mathrm{A}}^{-}}. \tag{4.5}$$

Trägt man also $1/C^2$ über der angelegten Spannung auf, dann erhält man aus der Steigung der Geraden die Dotierung ($N_{\mathrm{A}} \approx const.$) und aus dem Achsenabschnitt die Bandverbiegung Ψ_{s}. Eine solche Mott-Schottky-Kennlinie ist z. B. in Abbildung 5.11 für eine MIS-Tunneldiode dargestellt.

Kann beim Meßplatz die Frequenz der angelegten Wechselspannung variiert werden, dann ermöglicht dies die Unterscheidung von Ladungsträgern in energetisch verschiedenen Traps[1]. Die Antwort der Ladungsträger auf die Anregung ist von der energietischen Lage und dem Einfangs- bzw. Emissionskoeffizienten des jeweiligen Zustands abhängig. Bei niedrigen Frequenzen können alle Ladungsträger folgen, bei hohen Frequenzen (typischerweise im Megahertz-Bereich) sind die in Oberflächenzuständen und tiefen Traps gebundenen Ladungsträger nicht schnell genug, um dem Feld zu folgen.

[1] Als Traps werden Störstellen oder Zustände bezeichnet, in denen Ladungsträger gespeichert werden können. Traps fungieren auch als Rekombinationszentren.

Die Differenz in den Kapazitäten kann genutzt werden, um die Oberflächenzustandsdichte D_{it} zu bestimmen. Dies kann aber nur bei dicken Isolatoren ab etwa 10 nm erfolgen, da die Leckströme, die die Messung verfälschen, sonst zu groß werden.

Bei einer $C-U$–Messung wird neben der Kapazität auch der Leitwert der MIS-Tunneldiode gemessen, d. h. der Leckstrom. Diese beiden Werte ergeben zusammen die komplexwertige Admittanz $1/z$ bzw. Impedanz z. Nimmt man im einfachsten Modell an, daß die Impedanz einer MIS-Tunneldiode durch Parallelschaltung eines Widerstandes R_{sh} und einer Kapazität C beschrieben werden kann, dann ergibt sich

$$\frac{1}{z} = \frac{1}{R_{\mathrm{sh}}} + \mathrm{i}\omega C. \tag{4.6}$$

Die Impedanz ist eine Funktion der Frequenz $\omega = 2\pi f$. Üblicherweise wird bei dieser Beschreibung einer MIS-Tunneldiode der Imaginärteil der Impedanz über dem Realteil aufgetragen und die Frequenz verändert (siehe Abbildung 4.4).

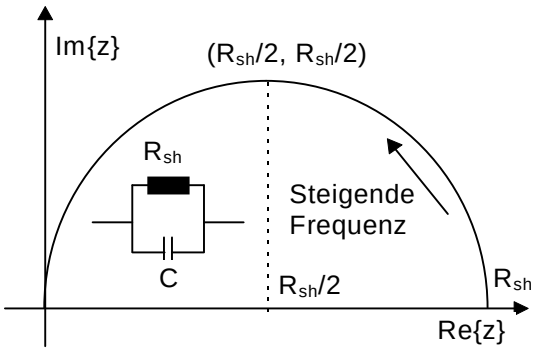

Abbildung 4.4: Impedanz einer Parallelschaltung eines Widerstandes und einer Kapazität. Mit steigender Frequenz nimmt der Realteil ab.

Es ergibt sich ein Halbkreis mit Mittelpunkt $(R_{\mathrm{sh}}/2, 0)$ und Radius $r = R_{\mathrm{sh}}/2$. Die Kapazität geht nur insofern mit ein, als daß sie die Frequenz, bei der $\mathsf{Im}\{\mathrm{z}\}$ maximal wird, bestimmt. Diese beträgt $f = (2\pi RC)^{-1}$.

Wird ein eventuell vorhandener Serienwiderstand R_s in das Schaltbild mit einbezogen, dann erhält man für die Impedanz die Gleichung

$$z = R_{\mathrm{s}} + \frac{R_{\mathrm{sh}}}{1 + \mathrm{i}\omega R_{\mathrm{sh}} C}, \tag{4.7}$$

d. h. der Halbkreis in der komplexen Ebene verschiebt sich in Richtung $\mathsf{Re}\{\mathrm{z}\}$. Eine weitere Verkomplizierug des Impedanzspektrums kann z. B. durch das Auftreten von Oberflächenzuständen verursacht werden. Man kann zeigen, daß diese als zusätzliches paralleles Kapazitäts- und Widerstandspaar im Zweig von R_{sh} auftauchen und so die Impedanz beeinflussen. Dies macht sich in einer Auftragung der Impedanz als weiterer Halbkreis bemerkbar. Weitere Stör- oder Leckwiderstände verzerren die aufgetragenen Spektren.

Der Vorteil der Betrachtung der Impedanz anstatt der Kapazität liegt im zusätzlichen Meßparameter, der Frequenz. Dadurch können die gemessenen Daten eindeutiger interpretiert werden.

Die im Hause durchgeführten Messungen wurden an einem Impedanzmeßplatz durchgeführt. Der Meßaufbau bestand aus einem 1286 electrochemical interface[2] sowie einem 1255 HF frequency response analyser. Dieser Aufbau erlaubt die Aufnahme von Impedanz-Spektren, d. h. die frequenzabhängige Messung von Kapazitäts-Spannungs-Charakteristika. Gleichzeitig wurde auch die Strom-Spannungs-Kennlinie mit aufgenommen, um eine Aussage über den Leckstrom treffen zu können und die Genauigkeit der Messung zu prüfen.

4.4 Ellipsometrische Schichtdickenmessungen

Ellipsometer ermöglichen eine einfache und genaue Bestimmung von Brechungsindizes n und Schichtdicken d von dünnen dielektrischen Filmen mit Dicken bis in den unteren Nanometerbereich. Dabei wird nur die Kenntnis des Brechungsindex n und der Absorptionskonstanten k des Substrates vorausgesetzt. Eine gute Einführung zum Thema findet sich z. B. in [91]. Diese beiden Größen werden zusammen auch als komplexer Brechungsindex ε bezeichnet mit $\varepsilon = n + \mathrm{i}k$ (bei Silicium liegt der komplexe Brechungsindex für eine Wellenlänge von $\lambda = 632{,}8$ nm bei $\varepsilon = 3,88 + 0,016\,\mathrm{i}$).

Die in der Messung bestimmten Größen sind die beiden ellipsometrischen Winkel Δ und Ψ. Diese sind mit den zwei komplexen Reflexionsamplituden für s- und p-Polarisation r_p und r_s durch die Gleichung

$$\rho = \frac{r_\mathrm{p}}{r_\mathrm{s}} = tan\,(\Psi)\,e^{\mathrm{i}\Delta} \tag{4.8}$$

verbunden. Die ellipsometrischen Winkel sind wie folgt definiert:

$$\Psi = \tan^{-1}\left\|\frac{r_\mathrm{p}}{r_\mathrm{s}}\right\| \quad \text{und} \tag{4.9}$$

$$\Delta = \Delta_\mathrm{p} - \Delta_\mathrm{s}. \tag{4.10}$$

Dabei sind Ψ und Δ auf $0 \leq \Psi \leq \pi/2$ und $0 \leq \Delta \leq 2\pi$ beschränkt. Da das Verfahren auf einer interferometrischen Messung basiert, kann die Schichtdicke nur auf einen Basiswert plus eines Vielfachen einer Dickenperiode bestimmt werden. Üblicherweise beträgt der freie Spektralbereich in unserem Fall etwa 1-2 μm.

Das in unserem Institut vorhandene Ellipsometer[3] zur Schichtdickenbestimmung wird durch einen Computer zur Datenaufnahme, Fouriertransformation und Auswertung der Daten komplettiert. Das zur Verfügung stehende Programm berücksichtigt nur ein 1-Schicht-Modell mit Substrat. Das Gerät arbeitet mit einem rotierenden Analysator, was die Genauigkeit der Messung erheblich steigert. Anstatt eines einzelnen (eventuell auch mehrfach aufgenommenen) Meßwertes erhält man eine vom Winkel des

[2] beide Meßgeräte Solartron Schlumberger für Untersuchungen an elektrochemischen Systemen

[3] Plasmos SD2300

Analysators abhängige Intensität des s- bzw. p-polarisierten Lichtes. Die Meßreihen von r_s und r_p können dann durch eine Fouriertransformation in die Winkel Ψ und Δ umgerechnet werden. Beim verwendeten Ellipsometer fällt das Licht eines 10 mW HeNe-Lasers unter 70° durch einen Polarisator auf die Probe, von der das Licht dann durch den rotierenden Analysator auf eine Photodiode reflektiert wird. Der Lichtfleck auf der Probe besitzt eine Ausdehnung von etwa (1×3) mm^2. Der Polarisator wird während der Messung jeweils zwischen s- und p-Polarisation umgeschaltet, der endgültige Meßwert dann noch mal über fünf Einzelmessungen gemittelt. Die so gemessenen Schichtdicken variieren bei Messungen an verschiedenen Punkten der Probe stärker als die Standardabweichung der wiederholten Messung an einem Punkt. Dies ist ein deutlicher Beleg für die Reproduzierbarkeit der Messung.

Im Dickenbereich von mehr als 30 nm können ohne Probleme beide Schichtparameter simultan bestimmt werden. Für dünnere Schichten, wie die hier untersuchten Tunnelisolatoren, muß man jedoch entweder den Brechungsindex oder die Schichtdicke vorher festlegen, um den jeweils anderen Parameter der Schicht bestimmen zu können. Ansonsten konvergiert der Auswertealgorithmus nicht zuverlässig oder der Meßfehler wird zu groß und die Messung beliebig ungenau.

In dieser Arbeit wurde für alle Tunnelisolatoren durchgehend ein Brechungsindex von n = 1,465 angenommen, der dem von stöchiometrischem SiO_2 (Quarzglas) entspricht. Neuere Arbeiten haben jedoch gezeigt, daß dieser Brechungsindex zu klein gewählt ist [47]. Dünne Tunnelisolatoren besitzen einen deutlichen Siliciumüberschuß (entsprechend $x < 2$), somit steigt auch der Brechungsindex an ($n \approx 1,9$). Die Brechungsindices von Tunnelisolatoren konnten jedoch mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht bestimmt werden.

4.5 GIR-Spektroskopie

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der amorphen Tunnelisolatoren wurden GIR-Spektren (**G**razing **I**nternal **R**eflection Spectroscopy) aufgenommen. Das Licht des Spektrometers fällt unter großem Winkel (d. h. streifend) auf die zu untersuchende Schicht, bei den in dieser Arbeit hergestellten Proben lag dieser Winkel bei

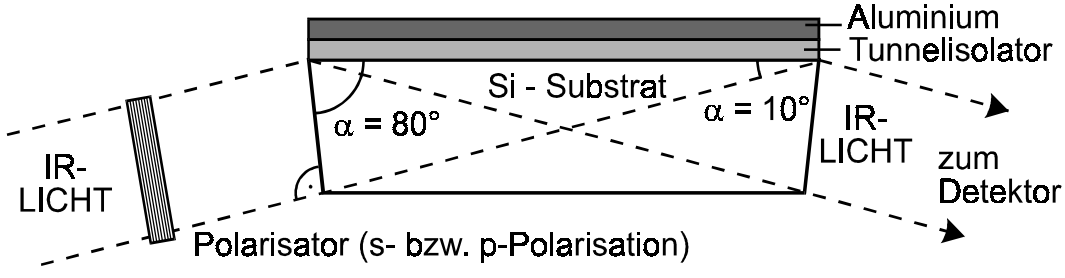

Abbildung 4.5: GIR-Reflektionselement mit Strahlengang.

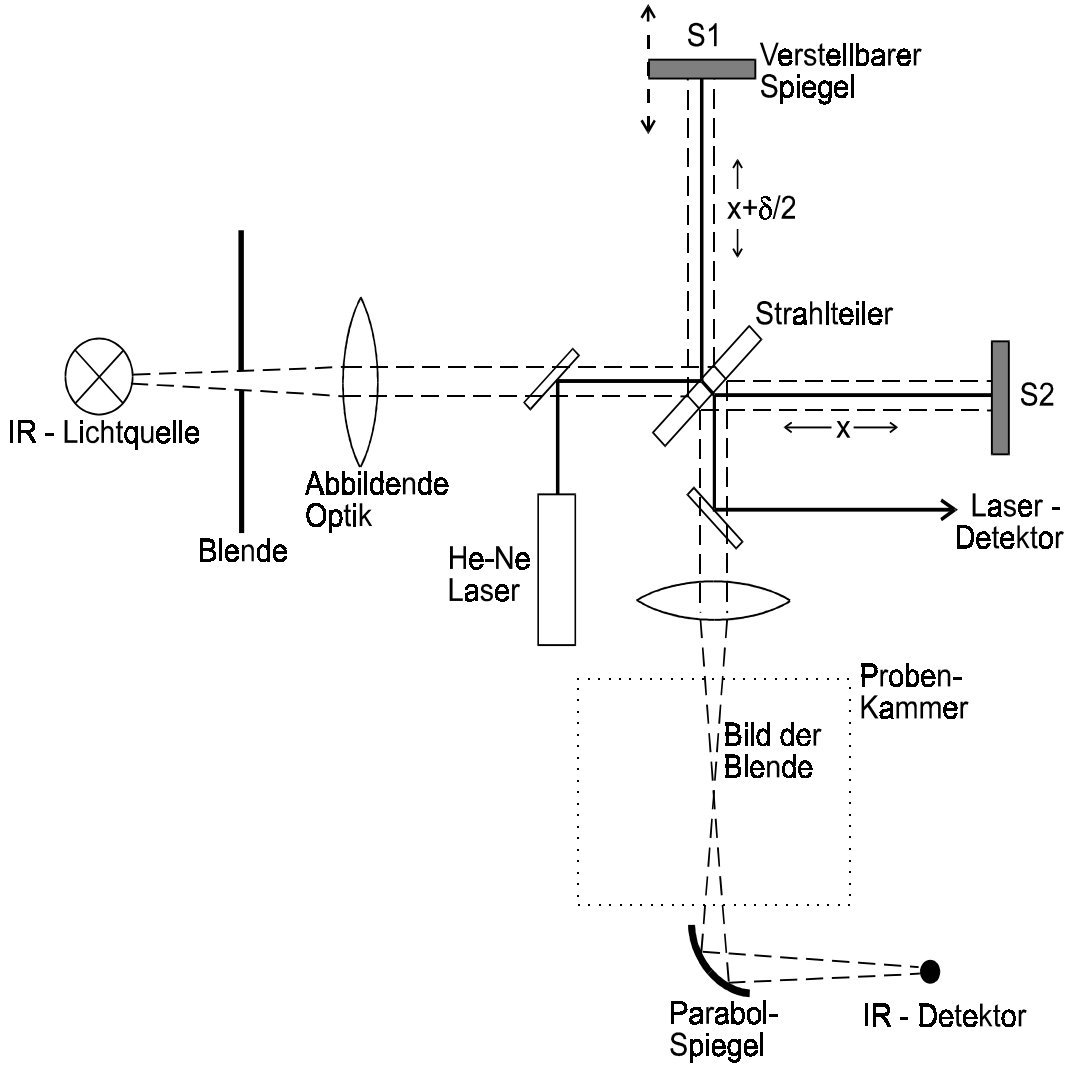

Abbildung 4.6: Schemazeichnung des FTIR-Spektrometers. Die Michelson-Anordnung erlaubt die Transformation in eine Zeitreihe. Die Probe befindet sich im Bild der Blende.

etwa 80°. Die Geometrie des Strahlenganges durch die GIR-Probe sowie den speziellen Aufbau dieser Proben zeigt die Abbildung 4.5.

Das Licht wird polarisiert, bevor es auf die Probe fällt, wobei s-polarisiertes nicht oder kaum, p-polarisiertes Licht jedoch stark absorbiert wird. Das interessierende Spektrum wird dann aus dem Quotienten von s- und p-polarisiertem Licht gebildet, wobei sich dadurch Störungen im Strahlengang beseitigen lassen. Um jetzt noch die Störung, die das Spektrometer durch unterschiedliche Reflektivität bei den verschiedenen Polarisationen erzeugt, eliminieren zu können, wird das Spektrum noch durch eine Referenzmessung einer Probe ohne Tunnelisolator und Metall dividiert. Weitere Einzelheiten über das Meßverfahren und zu den mathematischen Auswertealgorithmen sind [17] oder der Arbeit von Bierhals [11] zu entnehmen.

Die gezeigten Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer[4] (**F**ourier**t**ransformation-**I**infra**r**ot Spektrometer) aufgenommen, das einen DTGS-Detektor (**D**euteriertes **T**rig**l**ycin**s**ulfat) verwendet. Die zur Verfügung stehenden Wellenlängen lagen zwischen 2,5 μm und 25 μm.

Wellenzahl	Beschreibung
465 cm^{-1}	O-Deformation, gegenphasig
800 cm^{-1}	Si- und O-Deformation, gleichphasig
1075 cm^{-1}	Si- und O-Streckschwingung, gleichphasig
1150 cm^{-1}	O-Streckschwingung, gegenphasig

Tabelle 4.2: IR-aktive Phononenmoden in kristallinem SiO_2.

Bei einem FTIR-Spektrometer wird die Probe mit polychromatischem Licht bestrahlt. Durch ein Michelson-Interferometer wird das Ausgangssignal in ein Zeitsignal zerlegt, welches digitalisiert und fouriertransformiert wird. Dadurch erhält man dann das gewünschte Infrarotspektrum. Ein ebenfalls eingekoppelter Helium-Neon-Laser dient als Wellenlängennormal und Justierlaser. Der Aufbau des FTIR-Spektrometers ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Die IR-Lichtquelle besteht aus einem Keramikstab, der auf einer Temperatur von 1400 K stabilisiert wird (Globarlampe).

Als Referenz sind die IR-aktiven Moden von SiO_2 in Tabelle 4.2 aufgelistet. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Stöchiometrie von SiO_x und der Wellenzahl der gleichphasigen Si- und O-Streckschwingung. Dabei nimmt die Wellenzahl für kleiner werdende x (d. h. Siliciumoxid mit Siliciumüberschuß) ab.

[4] Perkin/Elmer Modell 1760

Kapitel 5

Ergebnisse zum Standard-Tunnelkontakt mit thermischem SiO_X

MIS-Tunneldioden werden seit vielen Jahren experimentell untersucht. Ihre einfache Herstellung und guten elektrischen Eigenschaften stellen neben der technologischen Relevanz für die Mikroelektronik die Hauptgründe dafür dar.

Verbesserungen der elektrischen Eigenschaften dieser Kontakte sind aus dem besseren Verständnis der einzelnen Prozeßschritte heraus entwickelt worden. Im folgenden sollen zusätzlich zu den elektrischen Eigenschaften auch die Stöchiometrie und die thermische Stabilität betrachtet werden. Ebenso werden die Mechanismen für den Stromtransport im Detail untersucht.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zum System Aluminium–thermisches Siliciumoxid–*p*-Silicium vorgestellt, welches das am häufigsten und am längsten untersuchte System darstellt. Neben der Stöchiometrie wird besonders auf die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften eingegangen. Die Untersuchung der thermischen Stabilität der MIS-Tunneldioden zielt auf eine verbesserte Handhabbarkeit bei weitergehender Prozessierung.

5.1 Einfluß der Reinigung auf die Nukleation des Tunnelisolators

Die Reinigung erlaubt dem Prozessierer, die Oberfläche vor der Oxidation entweder hydrophob oder hydrophil zu gestalten und auf deren Morphologie einzuwirken. Bei der Oxidation einer hydrophilen, bereits chemisch voroxidierten Siliciumoberfläche (bei nicht zu hoher Konzentration der Oxidationsmittel bildet sich eine Monolage Si–O-Bindungen) entfällt der erste Schritt der Nukleation und die diffusionsbegrenzte Oxi-

dation der Oberfläche setzt sofort ein. Im Vergleich dazu verzögert sich daher die Oxidation einer hydrophilen Siliciumoberfläche deutlich. Man umgeht durch die hydrophil präparierte Oberfläche die Phase des Inselwachstums.

Bei der thermischen Oxidation von hydrophilen Oberflächen zeigte sich, daß die MIS-Tunneldioden deutlich schlechtere Strom-Spannungs-Kennlinien aufweisen, deutliche Inhomogenitäten im Tunnelisolator aufweisen, und beim Tempern eher zerstört werden. Ebenso kritisch hängt ihre Reproduzierbarkeit von der Reinigung ab und wird durch eine chemische Voroxidation der Oberfläche deutlich verbessert.

Bei der Reinigung vor einer thermischen Tunneloxid-Bildung führt man aus diesen Gründen den zweiten Flußsäure-Dip nicht aus. Experimentell zeigte sich, daß die Durchführung einer kompletten RCA-Reinigungssequenz mit einem zusätzlichen Oxidationsschritt (d. h. Wiederholung von Schritt 4 nach dem zweiten HF-Dip) nicht zu einer Verbesserung der Kontakteigenschaften führt.

Neuere Arbeiten zeigen, daß die Präparation der Oberfläche mit Schwefelsäure H_2SO_4 sehr gute Ergebnisse liefert [50]. Infrarot-spektroskopische Untersuchungen dieser chemischen Oxide weisen eine erheblich gesteigerte Qualität gegenüber Schichten auf, die mit H_2O_2 und HCl gefertigt wurden. Diese Isolatoren zeigen eine Stöchiometrie SiO_x ähnlich der von Hochtemperaturoxiden mit x nahe bei zwei. Untersuchungen an MIS-Tunneldioden mit diesen Tunneloxiden erfolgten bei Abschluß dieser Arbeit noch nicht eingehend.

5.2 GIR-Spektrum eines thermischen Siliciumoxids

Die Stöchiometrie der präparierten Tunnelisolatorschichten wurde in dieser Arbeit hauptsächlich durch GIR-Spektroskopie bestimmt. Dabei soll nicht nur die chemische Zusammensetzung ermittelt werden, sondern es sollen auch Aussagen über die Struktur der Tunnelisolatoren (z. B. Nahordnung) getroffen werden.

Parameter	Werte		
ν_0 [cm^{-1}]	770	1070	1190
ν_p^2 [10^3 cm^{-2}]	161 ± 6%	404 ± 3%	64 ± 5%
$\sigma_{1/2}$ [cm^{-1}]	22 ± 7%	11 ± 3%	8 ± 3%
d [nm]	1,04 ± 3%		
α [°]	81,5		

Tabelle 5.1: Fit-Parameter eines bei 500°C thermisch erzeugten Standardoxides.

Eine Erhöhung der Prozeßtemperatur bei der Bildung thermischer Oxide verursacht eine Verringerung der Halbwertsbreite der Deformationsschwingung und eine Erhöhung

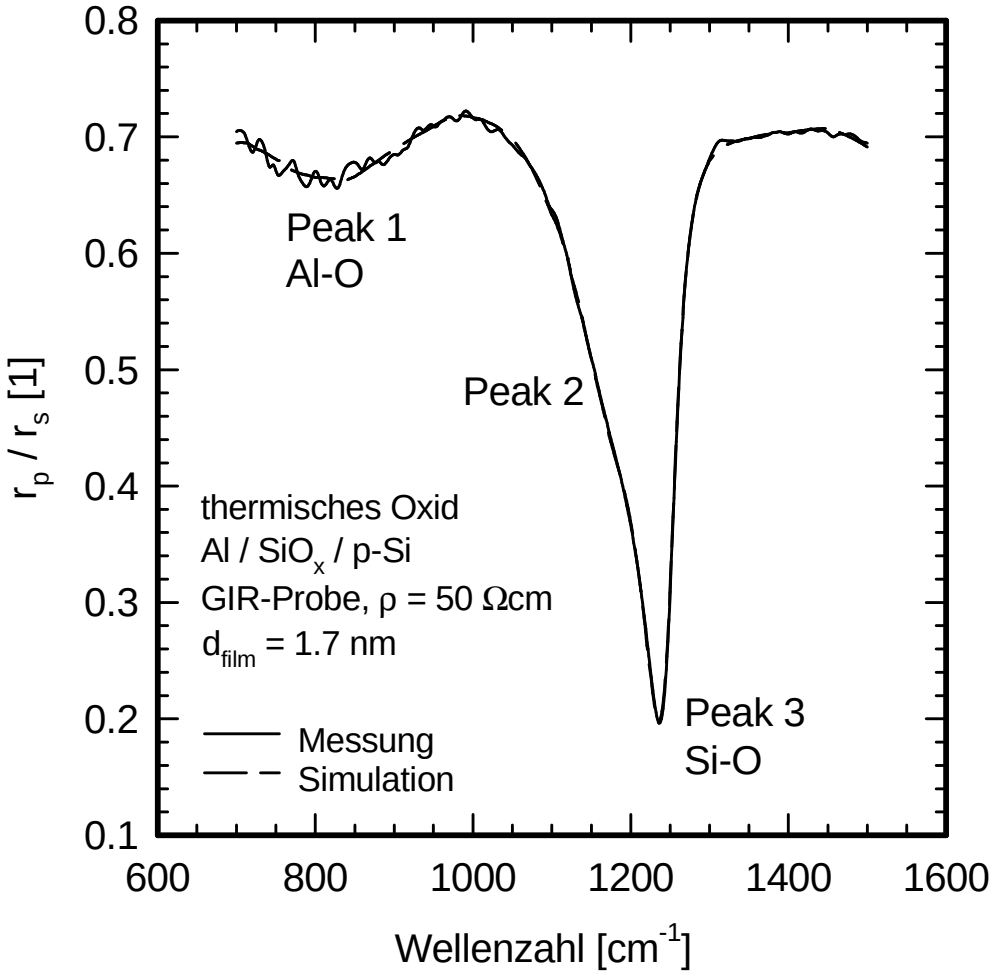

Abbildung 5.1: Typisches GIR-Spektrum eines thermisch oxidierten Tunnelkontaktes. Der Prozeß wurde mit Standardparametern durchgeführt. Die durchgezogene Linie ist das gemessene Spektrum, während die gestrichelte Linie ein numerisch angepaßtes Spektrum wiedergibt.

der Frequenz der Streckschwingungen. Dabei spiegelt die Breite der Schwingungen die lokale Ordnung in der Matrix wider, d. h. ist ein Maß für die Nahordnung in der amorphen Schicht. Steigt die Halbwertsbreite an, dann nehmen die lokalen Spannungen zu. Gleichzeitig ändert sich auch die Stöchiometrie der Schicht. Bei nicht-stöchiometrischen Oxiden bleibt ein Siliciumüberschuß erhalten, es wächst also ein SiO_x mit $x < 2$. Die IR-aktiven Schwingungsfrequenzen von reinem Quarz sind in der Tabelle 4.2 angegeben und stellen die Grenzfrequenzen für stöchiometrische Schichten dar.

Das gemessene GIR-Spektrum eines bei 500°C thermisch erzeugten Standard-Oxides ist in Abbildung 5.1 zu sehen (durchgezogene Linie). Zusätzlich mit einge-

zeichnet ist die numerische Anpassung des Spektrums (gestrichelte Linie). Die Fit-Parameter des Spektrums mit drei Oszillatoren sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Si-O-Deformationsschwingung zeigt eine deutliche Absenkung der Schwingungsfrequenz, die O-Streckschwingung hingegen eine Erhöhung derselben. Daraus kann geschlossen werden, daß der Tunnelisolator einen Siliciumüberschuß aufweist, d. h. SiO_x mit $x < 2$.

5.3 Elektrisches Verhalten von Al/SiO_x/p-Si-Tunneldioden

Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Metall-Isolator-Halbleiter-Tunneldiode beinhaltet alle elektrisch wichtigen Informationen. Die theoretische Beschreibung der Kennlinie ist demnach von großer Wichtigkeit. Die hier untersuchten Kennlinien von Punktkontakten konnten im ungetemperten Fall alle in bis zu fünf Teilbereiche unterteilt werden, in denen verschiedene Mechanismen den Stromtransport dominieren:

1. Bei kleinen Spannungen dominiert der Parallel-Widerstand R_p die Kennlinie.

2. Ein mehr oder weniger ausgeprägter Bereich bis etwa 0,4 V mit einem Idealitätsfaktor zwischen 1,7 und 2,0.

3. Ein Bereich zwischen 0,4 V und 0,6 V mit einem Idealitätsfaktor $n \approx 1$.

4. Bei hohen Spannungen ab etwa 0,6 V ist der Einfluß des Serienwiderstandes R_s bereits deutlich erkennbar.

5. Der Sperrbereich mit einer vom Parallel-Widerstand oder dem Generationsstrom in der Raumladungszone dominierten Kennlinie.

Beim Fit werden die einzelnen freien Parameter also von jeweils unterschiedlichen Abschnitten der Kennlinie bestimmt. Die Sperrkennlinie bestimmt maßgeblich den Wert des Parallelwiderstandes. Die Sperrkennlinie wird außerdem bei höheren Spannungen durch viele verschiedene Effekte mit beeinflußt. Dazu gehört z. B. die sogenannte „Hot carrier injection“ von Ladungsträgern, der Avalanche-Effekt und Einflüsse der im Oxid gespeicherten Ladungen.

Abbildung 5.2 zeigt eine typische gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie eines MIS-Kontaktes mit einem thermisch oxidierten Tunnelisolator (offene Kreise). Zusätzlich eingezeichnet (durchgezogene Linie) ist eine numerische Anpassung an ein Zwei-Dioden-Modell. Die ermittelten Fit-Parameter der Kennlinie ergeben das folgende Bild: die Sättigungsstromdichte liegt mit $J_{01} = 4,3$ pA/cm^2 im Bereich der kleinsten in dieser Arbeit erreichten Werte. Dies wird durch den dazugehörigen Idealitätsfaktor von $n_1 = 1,015$ unterstrichen (zum Vergleich z. B. [66]: $J_{01} = 17$ pA/cm^2, $n = 1,13$).

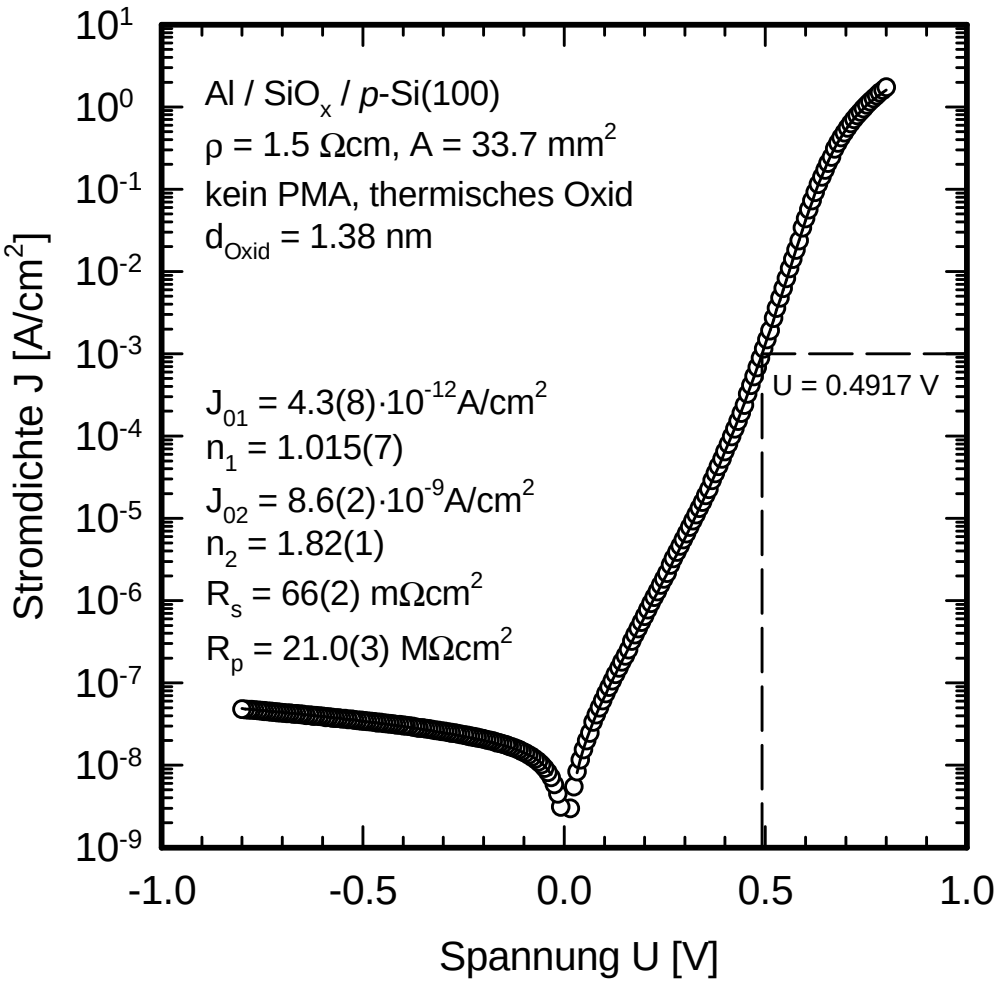

Abbildung 5.2: Typische gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie einer Al/SiO$_x$/p-Si MIS-Tunneldiode mit einem thermisch oxidierten Tunnelisolator (Kreise). Die Sperrkennlinie wurde in den zweiten Quadranten transformiert. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung an die Meßwerte dar (T = 25°C).

Der Serienwiderstand liegt bei $R_\mathrm{s} = 0,066\,\Omega\mathrm{cm}^2$, wobei der Widerstand des Wafers allein $0,045\,\Omega\mathrm{cm}^2$ beträgt. Die zweite Diode im unteren Stromdichtebereich besitzt eine Sättigungsstromdichte von $J_{02} = 8,6$ nA/cm^2 und mit $n_2 = 1,86$ eine Idealität nahe bei zwei, wie es im Idealfall für einen Rekombinationsstrom in der Raumladungszone erwartet wird. Der Parallel-Widerstand, der z. B. durch Aluminium an der Probenseite um mehrere Größenordnungen steigen kann, liegt bei $R_\mathrm{p} = 21$ MΩcm^2. Dieser dominiert die Dunkelkennlinie bei Sperrspannungen unterhalb von -0,4 V und ist für das weitere Anwachsen der Sperrstromdichte verantwortlich. Bei Proben mit einer Fläche von $A = 33,7$ mm^2 (typische Kontaktfläche der hergestellten Dioden) kann ein Parallel-

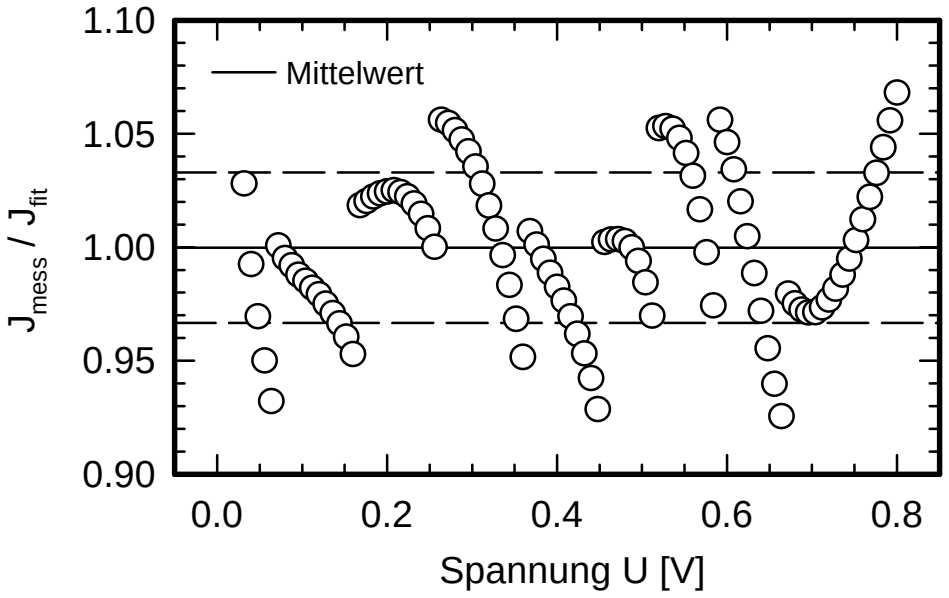

Abbildung 5.3: Der Quotient aus den Meßdaten und der Anpassung aus Abbildung 5.2 zeigt regelmäßige Abweichungen, die eindeutig der Meßbereichsumschaltung des Meßgerätes zugeordnet werden können. Es ist auch zu erkennen, daß die letzte Reihe der Punkte nicht wie bei allen anderen von oben nach unten, sondern umgekehrt verläuft. Dies kann bei fast allen Tunnelisolatoren beobachtet werden. Der Verlauf der Kennlinie kann in diesem Bereich nicht allein durch einen konstanten, spannungsunabhängigen Serienwiderstand beschrieben werden. Möglicherweise vermischt sich die Charakteristik des Serienwiderstandes mit dem in [42] beschriebenen Plateau, das den Anfang der Tunnelbegrenzung für den Stromtransport andeutet.

Widerstand von mehr als $10^9\ \Omega\mathrm{cm}^2$ vom Meßplatz nicht mehr bestimmt werden, da der Gesamtstrom unterhalb der Meßgenauigkeit liegt.

Zur Verdeutlichung, wie genau die theoretische Beschreibung mit dem Zwei-Dioden-Modell die gemessene Kennlinie wiedergibt, wurde in Abbildung 5.3 der Quotient aus berechneter Stromdichte nach Gleichung 2.59 und gemessener Stromdichte aufgetragen. Deutlich sind regelmäßige Abweichungen der gemessenen von der berechneten Kennlinie zu sehen, die mit der automatischen Meßbereichsumschaltung des Meßgerätes korreliert sind. Auf eine Kompensation wurde hier verzichtet, da die Kennlinien-Parameter auch nach Beseitigung dieses Artefaktes nicht genauer bestimmbar waren. Zu beachten ist jedoch, daß bei den letzten Werten oberhalb von +0,7 V nicht mehr die Meßbereichsumschaltung für die Abweichung von der numerischen Anpassung verantwortlich ist, sondern das Modell die Kennlinie in diesem Bereich hoher Stromdichte nicht mehr korrekt wiedergibt. Vergleicht man die Kennlinien von Dioden mit unter-

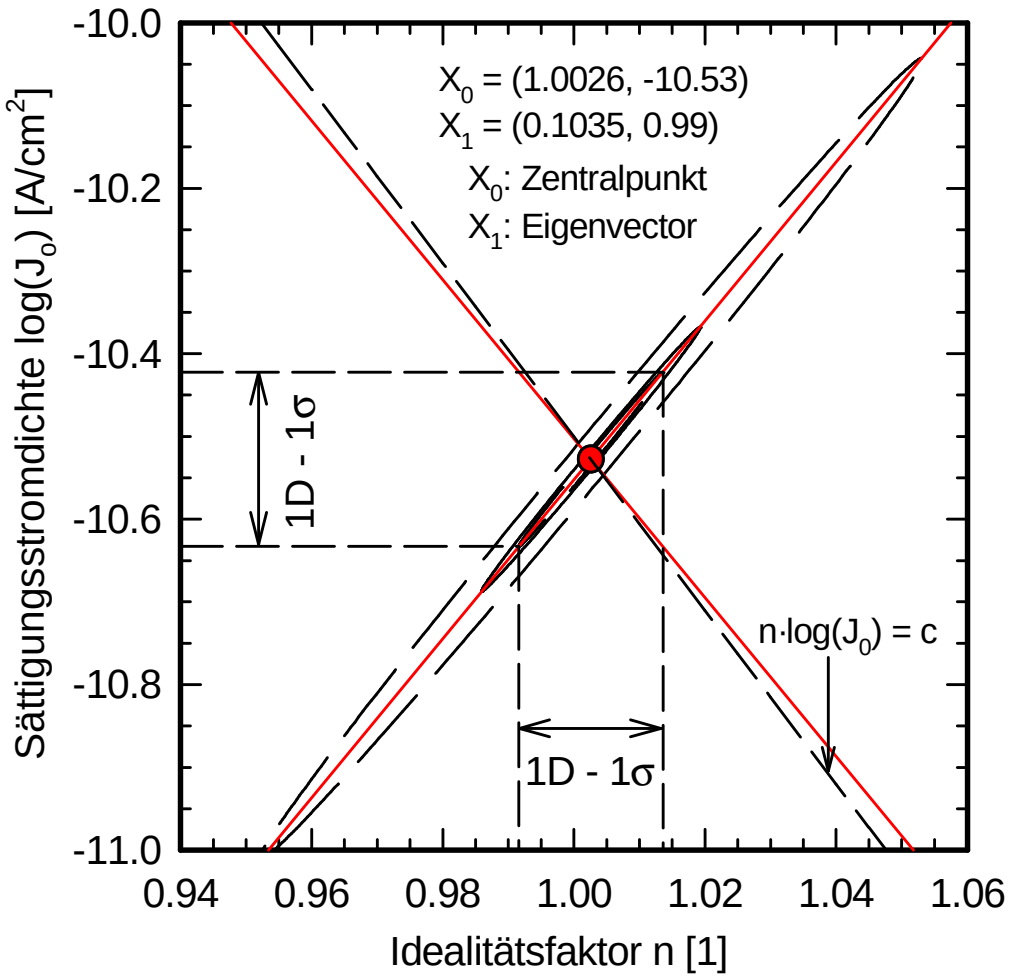

Abbildung 5.4: Die Korrelation der Fehler der Sättigungsstromdichte und des Idealitätsfaktors. Die Fehler der einzelnen Fit-Parameter ergeben sich durch die Projektion der Fehlerellipse auf die jeweilige Achse. Die Korrelation, die sich aus den Gleichungen 2.60 und 2.61 ergibt, ist sehr ausgeprägt. Dies legt nahe, anstatt J_0 und n einzeln besser den Ausdruck $n \cdot \log(J_0)$ zu betrachten, da der Fehler gegenüber den einzelnen Parametern bei der Kurvenanpassung deutlich reduziert ist.

schiedlich dicken Tunnelisolatoren, dann wird die Abweichung um so größer, je dicker der Tunnelisolator ist. Es gibt also trotz der sehr guten Übereinstimmung von Modell und Experiment einen Bereich, der nicht korrekt beschrieben wird. Dies kann z. B. durch eine Begrenzung des Stromes durch den Tunnelisolator hervorgerufen werden; diese Strom-Spannungs-Charakteristik wurde im Modell nicht mit integriert. Ebenso können in diesem Bereich bereits Hochinjektionseffekte eine Rolle spielen.

Neben den Fit-Parametern stellt die Spannung bei konstanter Stromdichte eine einfach zu bestimmende Kenngröße der Dioden dar, um deren Güte zu beurteilen. Diese liegt bei guten kreisförmigen MIS-Tunneldioden bei einer Stromdichte von $J = 1\ \mathrm{mA/cm^2}$ um $U \approx 0,50$ V. Bei der Kennlinie in Abbildung 5.2 liegt diese Spannung bei $U(1\ \mathrm{mA/cm^2}) = 0,4917$ V. Bei einer Standard-MIS-Solarzelle mit einer einfachen Antireflexionsschicht und ohne Textur liegt die Stromdichte an den metallisierten Bereichen der Vorderseite bei einer Beleuchtungsstärke von einer Sonne bei etwa 400 $\mathrm{mA/cm^2}$. Bei diesen Stromdichten können Serienwiderstandseffekte nicht mehr vernachlässigt werden.

Die beiden Bereiche mit Diodencharakteristik können durch verschiedene Strommechanismen erklärt werden. Der Bereich mit einem Idealitätsfaktor von $n \approx 2$ bei kleinen Spannungen rührt vom Rekombinations-/Generationsstrom in der Raumladungszone her. Ein Idealitätsfaktor nahe eins läßt jedoch verschiedene Schlüsse zu. Die gemessene Sättigungsstromdichte liegt noch weit über dem vom Siliciumsubstrat mit $J_{0.\mathrm{Dn}}$ vorgegebenen Limit. Für eine Dotierung von $N_\mathrm{A} = 1 \cdot 10^{17}\mathrm{cm^{-3}}$ ($\rho = 0,19\ \Omega\mathrm{cm}$) ergibt sich ein typischer Wert von $J_{0.\mathrm{Dn}} = 1 \cdot 10^{-13}\mathrm{A/cm^2}$ (Abbildung 5.6). Um genauere Aussagen über den dominanten Transportmechanismus machen zu können, müssen $J-U$-Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden. So können die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Strommechanismen erfaßt und unterscheiden werden. Dazu wird die Temperaturabhängigkeit des Idealitätsfaktors (der nach der Standardtheorie konstant sein sollte) und der Sättigungsstromdichte bestimmt. Aus der Sättigungsstromdichte kann dann die Barrierenhöhe des betreffenden Stromtransportmechanismusses ermittelt werden. Für eine Strombegrenzung durch den Diffusionsstrom in der Basis $J_{0.\mathrm{Dn}}$ erwartet man den Bandabstand des Siliciums ($E_\mathrm{g} = 1,12$ eV bei 300 K) als Barrierenhöhe und einen Idealitätsfaktor von eins.

Die einzelnen Fit-Parameter bei der Zwei-Dioden-Darstellung der Kennlinie sind nicht völlig voneinander unabhängig, wie bereits in Kapitel 2.3 festgestellt worden ist. Die Korrelation zwischen Sättigungsstromdichte und Idealitätsfaktor zeigt die Abbildung 5.4. Im Falle von zwei unabhängigen Parametern müßten die Hauptachsen der Fehlerellipse parallel zu den Achsen liegen. Der normalerweise angegebene Fehler der Parameter stellt die Projektionen der Fehlerellipse auf die Achsen dar. Der Fehler der kombinierten Größe $n \cdot \log(J_0)$ ist nach der Lage der Fehlerellipse deutlich kleiner als die Standardabweichungen der einzelnen Größen. Eine Auftragung der Größe $n \cdot \log(J_0)$ kann also bei Werten, die mit der numerischen Anpassung der Kennlinie gewonnen wurden, zu signifikant besseren Ergebnissen führen. Dies ist im allgemeinen aber nur der Fall, wenn sich der Idealitätsfaktor in der Meßreihe von Kennlinie zu Kennlinie deutlich ändert. Für $n \approx 1$ stellt man oftmals keine gesteigerte Signifikanz der Ergebnisse fest.

Die im Dunkeln gemessene Strom-Spannungs-Charakteristik einer **MIS-I**nversion-**L**ayer-Solarzelle (MISIL-Solarzelle) ist in Abbildung 5.5(a) dargestellt. Der Front-

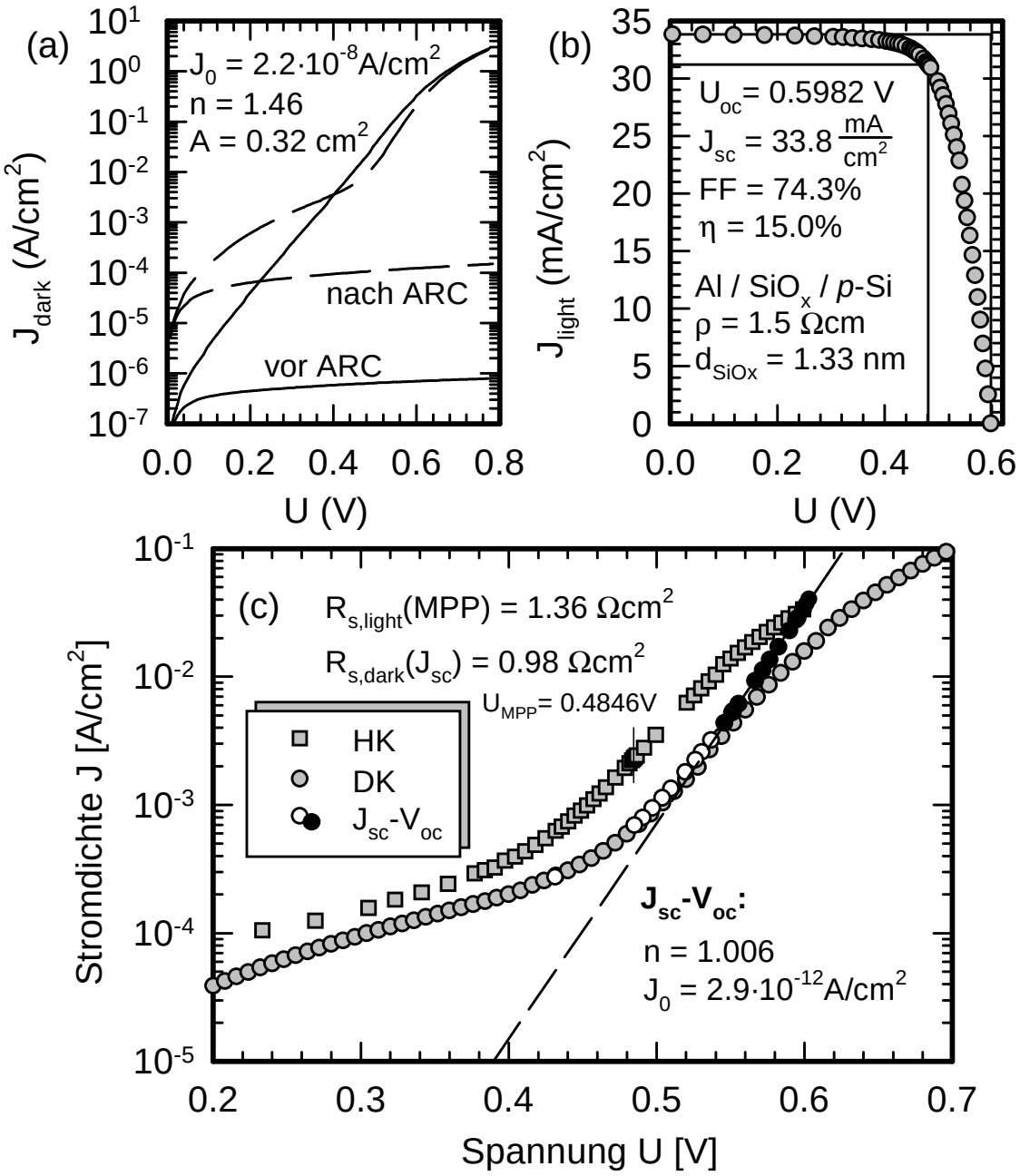

Abbildung 5.5: Gemessene Dunkel-, Hell- und $J_{sc} - U_{oc}$-Kennlinien einer thermisch oxidierten MISIL-Solarzelle. Die Solarzelle hat mit $\eta = 15{,}0\%$ und $U_{oc} = 598$ mV typische Leistungsdaten. Die Auswertung der $J_{sc} - U_{oc}$-Kurve zeigt fast ideales Diodenverhalten. Für kleine Stromdichten läuft die $J_{sc} - U_{oc}$-Charakteristik in die Dunkelkennlinie, da bei dieser der Spannungsabfall über den Serienwiderstand immer kleiner wird. Anhand der Auftragung ist auch zu sehen, daß für Spannungen zwischen 0,5 V und 0,6 V der Serienwiderstand schon einen deutlichen Einfluß hat, da sich die $J_{sc} - U_{oc}$-Kurve von der Dunkelkennlinie löst. In (a) ist zusätzlich die Dunkelkennlinie der Solarzelle vor der SiN-Filmabscheidung gezeigt, wobei die Stromdichte auf die Fläche des Kontaktgitters normiert ist.

kontakt der untersuchten Probe besteht dabei aus einem 2×2 cm^2-Gitter mit einer Stromsammelschiene (Busbar) in der Mitte und 73 Fingern, die eine Breite von 14 μm besitzen und 280 μm Abstand haben. Mit dieser Struktur ergibt sich ein Metallisierungsgrad der Probenvorderseite von 8% bzw. $A = 0,32$ cm^2. Dieser Flächenanteil der beleuchteten Solarzelle wird vom Metall abgeschattet. Vergleicht man die Kennlinie 5.5(a) der Solarzelle vor dem Aufbringen einer Antireflexionsschicht (ARC, *anti reflection coating*) mit der einer kreisförmigen MIS-Tunneldiode wie z. B. in Abbildung 5.2, so sieht man eine deutlich andere Struktur der Kennlinie. Die Sättigungsstromdichte liegt beim der Solarzellengitter bei $J_0 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ A/cm^2, der Idealitätsfaktor bei $n = 1{,}73$.

Diese Charakteristik des kammförmigen Frontkontaktes der MIS-Tunneldiode wird durch Effekte am Rand der Frontkontaktmetallisierung verursacht, die die Strom-Spannungs-Charakteristik völlig dominieren. Der Rand der Kontaktfinger der Solarzelle hat eine Länge von 296 cm im Vergleich zu 0,36 cm eines 1 mm^2-Punktes. Die Vorderseite besitzt vor dem Aufbringen der Antireflexionsschicht noch keinen durchgehenden Emitter, wie dies bei *pn*-Zellen der Fall ist, da das Zwischenfingergebiet nicht invertiert ist und somit keine Querleitfähigkeit besteht. Die Inversion wird erst durch das Aufbringen einer Nitridschicht erzeugt, die durch die dort eingebauten positiven Ladungen eine ausreichende Bandverbiegung induziert. Bei der MISIL-Solarzelle wird also die Inversionsschicht und damit der Emitter durch zwei verschiedene Effekte erzeugt.

Nach dem Aufbringen der Nitridschicht, die gleichzeitig als Antireflexionsschicht fungiert, ändert sich die $J-U$-Charakteristik stark und besitzt nun ähnliche Eigenschaften wie eine kreisförmige MIS-Tunneldiode. Dies wird zunächst durch die verbesserten Diodenparameter deutlich: $J_{01} = 2,2 \cdot 10^{-8}$ A/cm^2 und $n_1 = 1,46$. Hierbei muß beachtet werden, daß die Emitterfläche jetzt 4,0 cm^2 anstatt 0,32 cm^2 beträgt, da nun die Inversionsschicht auch im Zwischenfingergebiet durch das Nitrid induziert wird. Mit dem Aufbringen der Antireflexionsschicht ist ein Temperschritt des Kontaktes verbunden, der in der Literatur auch als PMA (**P**ost **M**etallization **A**nneal) [60] bezeichnet wird. Die Verschiebung der Kennlinie durch eine Temperaturbehandlung zu höheren Spannungen kann auch an kreisförmigen MIS-Tunneldioden beobachtet werden (siehe Kapitel 5.3.3). Wie auch getemperte kreisförmige MIS-Tunneldioden zeigen die Solarzellen-Charakteristiken nach einem Temperschritt zwei Bereiche mit unterschiedlichen Eigenschaften: im unteren Spannungsbereich erscheint ein „Bauch“, der in eine fast ideale Kennlinie im oberen Spannungsbereich übergeht.

Die weitere Auswertung der Kennlinie geschieht durch eine $J_{\mathrm{sc}} - U_{\mathrm{oc}}$-Kurve, die in Abbildung 5.5(c) zu sehen ist. Diese setzt sich aus den Leerlaufspannungen und Kurzschlußströmen von Hellkennlinien, die bei verschiedenen Beleuchtungsstärken gemessen wurden, zusammen. In dieser Meßreihe wurde die Beleuchtungsstärke zwischen 1% und

120% von einer Sonne AM1.5[1] [49] variiert, wobei eine Sonne einer Beleuchtungsstärke von $P = 100$ mW/cm^2 entspricht. Der Meßplatz ist mit einer handelsüblichen Halogenlampe ausgerüstet. Die aus der $J_{sc} - U_{oc}$-Kennlinie extrahierten Diodenparameter entsprechen mit $J_{01} = 2,9 \cdot 10^{-12}$ A/cm^2 und $n = 1,006$ fast einer idealen Diode. Neben diesen Diodenparametern erhält man außerdem den Serienwiderstand am MPP (**m**aximum **p**ower **p**oint) unter Beleuchtung $R_{s,light}(J_{MPP}) = 1,36\,\Omega$cm^2 sowie den Serienwiderstand im Dunkeln $R_{s,dark}(J = J_{sc}) = 0,98\,\Omega$cm^2. Diese Widerstandswerte sind für das Bauelement wichtig, da sie die ohmschen Verluste in der Solarzelle repräsentieren. Betrachtet man den F"ullfaktor in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke, dann ergibt sich für die untersuchten Solarzellen mit dem oben beschriebenen Frontgitter der maximale F"ullfaktor von etwas mehr als 78% typischerweise bei 40-60% von AM1.5. Der Wirkungsgrad steigt also bis etwa einer halben Sonne an. Weitere detaillierte Untersuchungen zu den ohmschen Verlusten in MISIL-Solarzellen finden sich in [57] und [58].

5.3.1 Variation der Siliciumdotierung

Aus der Variation der Sättigungsstromdichte mit der Dotierung bzw. dem spezifischen Widerstand des Siliciumsubstrates kann aus den bekannten Bulk-Materialparametern abgeschätzt werden, ob das Siliciumsubstrat den limitierenden Faktor für den Stromtransport darstellt. Die Sättigungsstromdichte des Siliciumkristalls sollte sich dann wie $J_{0.b}$ aus Gleichung 2.65 verhalten, da der Ladungstransport im Silicium bei Niedriginjektion durch die Diffusion der Ladungsträger in der Basis begrenzt wird.

Die Sättigungsstromdichten J_{01} von MIS-Tunneldioden wurden für verschiedene Dotierungen N_A aus Diodenkennlinien nach dem Verfahren von Cheung bestimmt und in Abbildung 5.6 aufgetragen. Außerdem ist das theoretische Limit für die Sättigungsstromdichte des Volumens aufgetragen, wobei Niedriginjektion, eine Waferdicke von 300 μm, eine homogene Dotierung des Substrates und eine Rekombinationsgeschwindigkeit am Rückkontakt S_{back} von $S_{back} = 2 \cdot 10^4$ cm/s angenommen worden sind. Dies entspricht der Rekombinationsgeschwindigkeit eines bei 500°C einlegierten Al-Rückkontaktes [89]. Die Bedingung der Niedriginjektion gilt für 0,5 Ωcm–Material bis zu einer Stromstärke von etwa 100 mA/cm^2. Neben der Sättigungsstromdichte der ungetemperten Kontakte wurde auch ein PMA für 30 s bei 250°C durchgeführt und J_0 bestimmt. Die Temperung führt zu den besten Werten für die Diodenparameter J_{01} und n. Zur Berechnung des Geometriefaktors GF wurde weiterhin für das Siliciumsubstrat eine intrinsische Ladungsträgerdichte von $n_i = 1,04 \cdot 10^{10}$cm^3 [40] angenommen (T = 300 K). Die Diffusionslänge L_n des Siliciumvolumens wurde mittels PC1D[2] bestimmt. Dabei wurde eine Schockley-Read-Hall-Lebensdauer von 1 ms

[1] Dies steht für **A**ir **M**ass mit $AM = 1/\cos a$. Das übliche Referenzspektrum stellt AM1.5 dar.

[2] Ein Programm von Basore zur Simulation von Halbleiterbauelementen, speziell *pn*-Dioden und Solarzellen [7]

angenommen. Dies stellt für FZ-Silicium einen repräsentativen Wert dar, wie mittels MWPCD-Messungen (**M**icro**w**ave **P**hoto**c**onductance **D**ecay) von SCHMIDT *et al.* in [88] gezeigt wurde. Die in Abbildung 5.6 gemessenen Tunneldioden haben Dicken von etwa H' = 300 μm.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß diese im Vergleich zu den theoretischen Werten des Siliciumsubstrates etwa 1-2 Größenordnungen darüber liegen. Daraus geht hervor, das nicht die Basis der Diode, sondern andere Rekombinationseffekte für die hier beobachteten Sättigungsstromdichten verantwortlich sind.

Eine Möglichkeit zur Klärung der Verluste ist die Vermessung von sogenannten Back-MIS-Solarzellen. In diesem Bauelementdesign wird ein *ganzflächiger* MIS-Tunnelkontakt auf die Rückseite und ein ohmsches Solarzellengitter auf die Vorderseite des Si-Wafers aufgebracht. Der Stromverlauf der Minoritäten ist im Gegensatz zur herkömmlichen MISIL-Solarzelle eindimensional und eignet sich daher hervorragend als Testsystem. Außerdem wird die Rekombination im Substrat deutlich meßbar, da ein Großteil der erzeugten Minoritätsladungsträger (Elektronen) durch den gesamten Kristall zum einsammelnden MIS-Kontakt diffundieren muß.

Messungen des Kurzschlußstromes von Back-MIS Solarzellen zeigen im Vergleich zum theoretisch erwarteten Wert eine deutlich verminderte Stromausbeute. Dies konnte auf eine starke Schädigung der beiden oberflächennahen Schichten des Volumens während der Oxidation zurückgeführt werden. Durch die so erhöhte Rekombination sinkt der Kurzschlußstrom der Back-MIS-Solarzellen beträchtlich. Dieser Umstand muß ebenfalls in die Berechnung von $J_{0.\mathrm{Dn}}$ einfließen. Die Bestimmung der gemittelten Trägerlebensdauer in den geschädigten Wafern ergab $\tau_\mathrm{b} = 50$ μs, d. h. die effektive Trägerlebensdauer des Substrates ist um mehr als einen Faktor 20 gesunken. Wird dies berücksichtigt, erhält man aus der Simulation mit PC-1D den gemessenen Wert für den Kurzschlußstrom.

5.3.2 Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien

Zur genauen Analyse und Identifikation der verschiedenen Stromtransportmechanismen in den MIS-Tunneldioden wurden Strom-Spannungs-Kennlinien bei Temperaturen zwischen 87 K und 331 K gemessen. Über die Auswertung der Kennlinien erhält man die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsstromdichte und des Idealitätsfaktors. Aus dem Verlauf der Sättigungsstromdichte kann die Barrierenhöhe des dominierenden Strommechanismus bestimmt werden.

Abbildung 5.7 zeigt die gemessene Kennlinienschar einer MIS-Tunneldiode mit einem thermisch oxidierten Tunnelisolator in Abhängigkeit von der Temperatur. Es sind Bereiche mit verschiedenen dominierenden Strommechanismen unterscheidbar. Für sehr hohe Stromdichten ($> 0,1$ A/cm^2) bestimmt natürlich der Serienwiderstand die Kennlinien. Für hohe Stromdichten (0,1 A/cm^2 bis hinunter zu etwa 10^{-4} A/cm^2) und Temperaturen oberhalb von 150 K ergibt sich im semilogarithmischen Plot eine

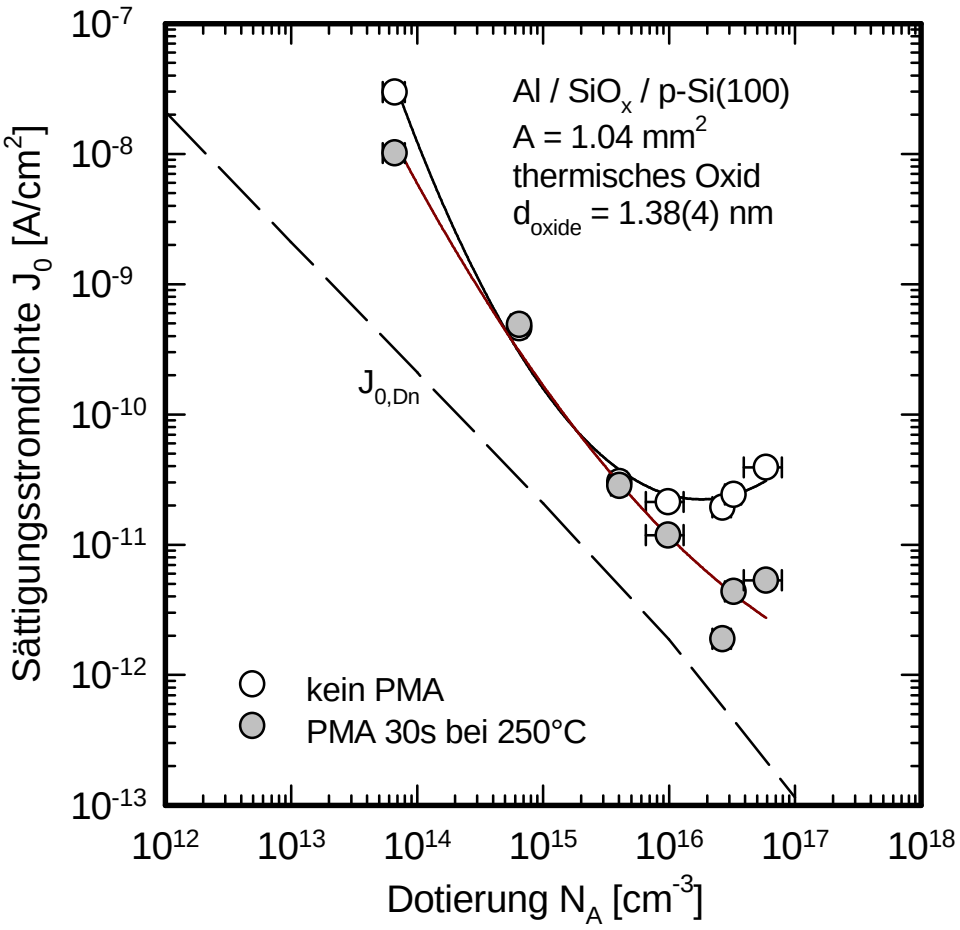

Abbildung 5.6: Variation der gemessenen Sättigungsstromdichte mit der Dotierung des Siliciumsubstrates für eine kreisförmige MIS-Tunneldiode (A = 1,04 mm^2) mit einem thermisch oxidierten Tunnelisolator bei T = 25°C. J_{01} ist vor bzw. nach einem PMA von 30 s bei 250°C angegeben. Die Linien geben den Trend wieder.

lineare Abhängigkeit, die mit einem Idealitätsfaktor nahe eins korreliert. Bei tieferen Temperaturen wechselt der dominierende Transportmechanismus in diesem Stromdichtebereich (deutlich in Abbildung 5.8 zu sehen). Bei tiefen Temperaturen und kleinen Stromdichten ($< 10^{-5}$ A/cm^2) ist zu sehen, daß die Stromdichte in einem Temperaturbereich unterhalb von etwa 160 K von dieser unabhängig ist. Dies könnte durch Tunneln über Oberflächenzustände oder oberflächennahen Volumenzuständen verursacht werden. Dies ist der einzige Strommechanismus, der nicht von der Temperatur abhängt, da er durch ein rein quantenmechanisches Phänomen beschrieben wird.

Bei 300 K ergibt die numerische Anpassung der Kennlinie in Abbildung 5.7 ohne vorherigen PMA die folgenden Diodenparameter: ($J_{01} = 7(2)$ pA/cm^2, $n_1 = 1,04(1)$,

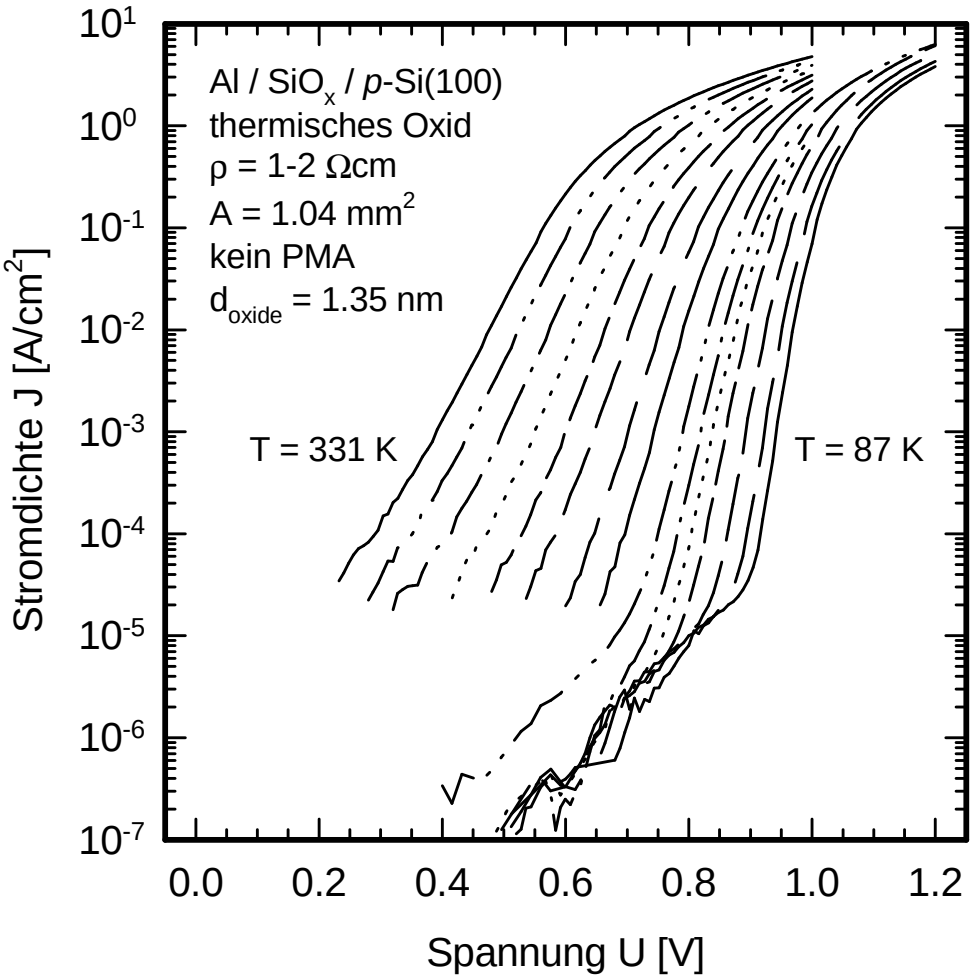

Abbildung 5.7: Gemessene $J-U$-Kennlinien einer MIS-Tunneldiode mit thermisch oxidiertem Tunnelisolator bei Temperaturen zwischen 87 K und 331 K (in Durchlaßrichtung).

$J_{02} = 5,5(2)$ nA/cm^2, $n_2 = 1,65(1)$, $R_\mathrm{s} = 0,096(2)$ Ωcm^2 sowie $R_\mathrm{sh} = 5,9(1)$ MΩcm^2). Beim Serienwiderstand trägt allein das Substrat mit einem Anteil von $R_\mathrm{s.Si} = 0,045(5)$ Ωcm^2 bei. Die Werte in Klammern stellen die Fehler der jeweiligen letzten Stelle dar. Sie resultieren aus der Berücksichtigung der Fehler bei der Auswertung mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus, wobei die Meßwerte einen angenommenen Fehler von 5% besitzen. Dies kann der Abbildung 5.3 als Wert für die Streuung durch die Meßbereichsumschaltung entnommen werden.

Aus den Kennlinien kann durch numerisches Anpassen oder nach dem Verfahren von Cheung die Sättigungsstromdichte J_{01} extrahiert werden. In Abbildung 5.8 wurden die Parameter aus der numerischen Anpassung der Kennlinien aufgetragen. Ein Vergleich beider Verfahren zeigte nur kleine Unterschiede. Typischerweise fällt der Seri-

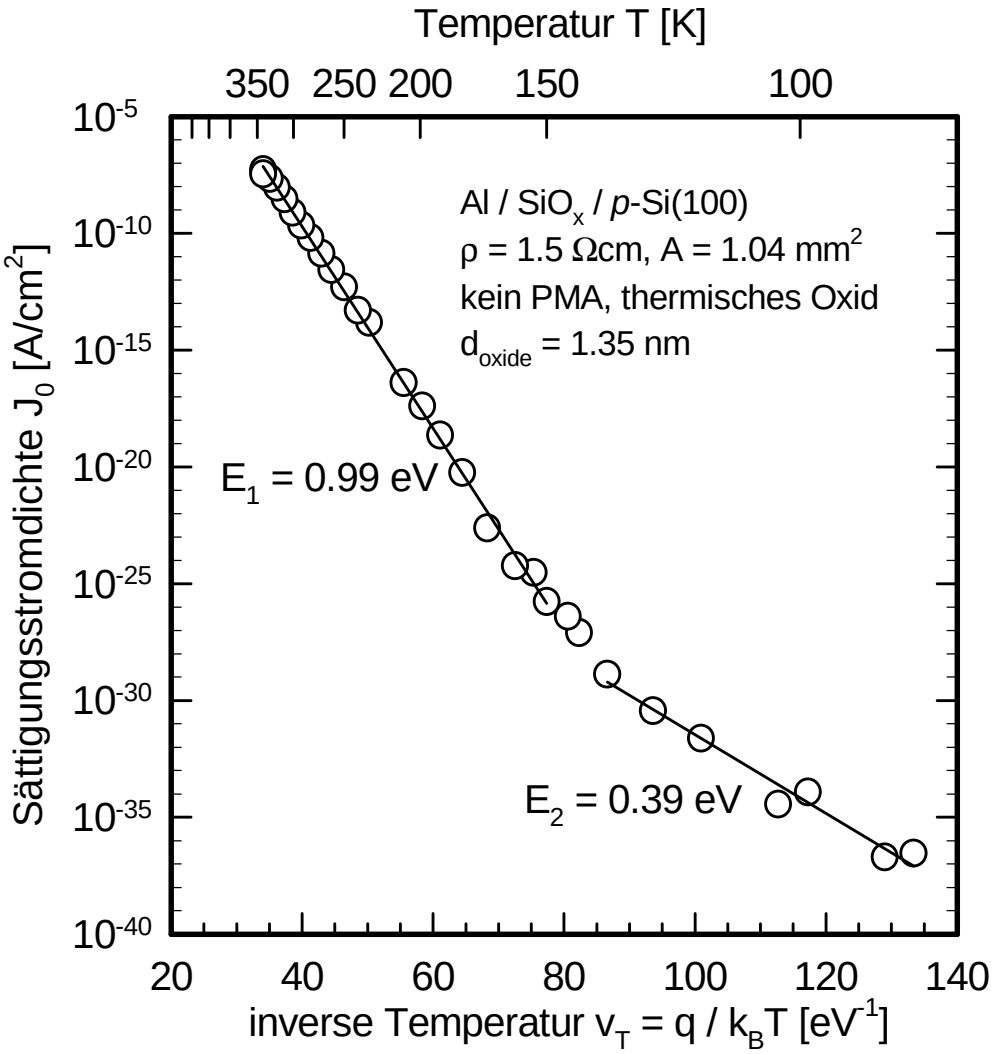

Abbildung 5.8: Messung der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsstromdichte J_{01} einer MIS-Tunneldiode mit einem thermisch oxidierten Tunnelisolator. Die Auswertung zur Bestimmung von J_{01} erfolgte nach dem Verfahren von CHEUNG.

enwiderstand beim Fit zu groß aus, d. h. eine Auftragung über die korrigierte Spannung V_d ergibt für hohe Stromdichten keine Gerade.

Die semilogarithmische Auftragung der Sättigungsstromdichte über der inversen Temperatur (Arhenius-Plot) sollte der Theorie nach eine Gerade mit der Barriere des dominierenden Strommechanismus ergeben. Für Temperaturen oberhalb von 135 K ergibt sich eine Barrierenhöhe von $E_1 = 0,99$ eV (siehe Abbildung 5.8). Dieser Wert ist für eine Schottky-Barriere zu groß, erreicht aber auch nicht den Wert, der für den Diffusionsstrom in Silicium erwartet wird ($E_1 = E_\mathrm{g} = 1,12$ eV). Außerdem beträgt die Barriere für Temperaturen unterhalb von 135 K nur noch $E_2 = 0,39$ eV, d. h. der dominierende Strommechanismus wechselt. Dies zeigt auch die Abbildung 5.9,

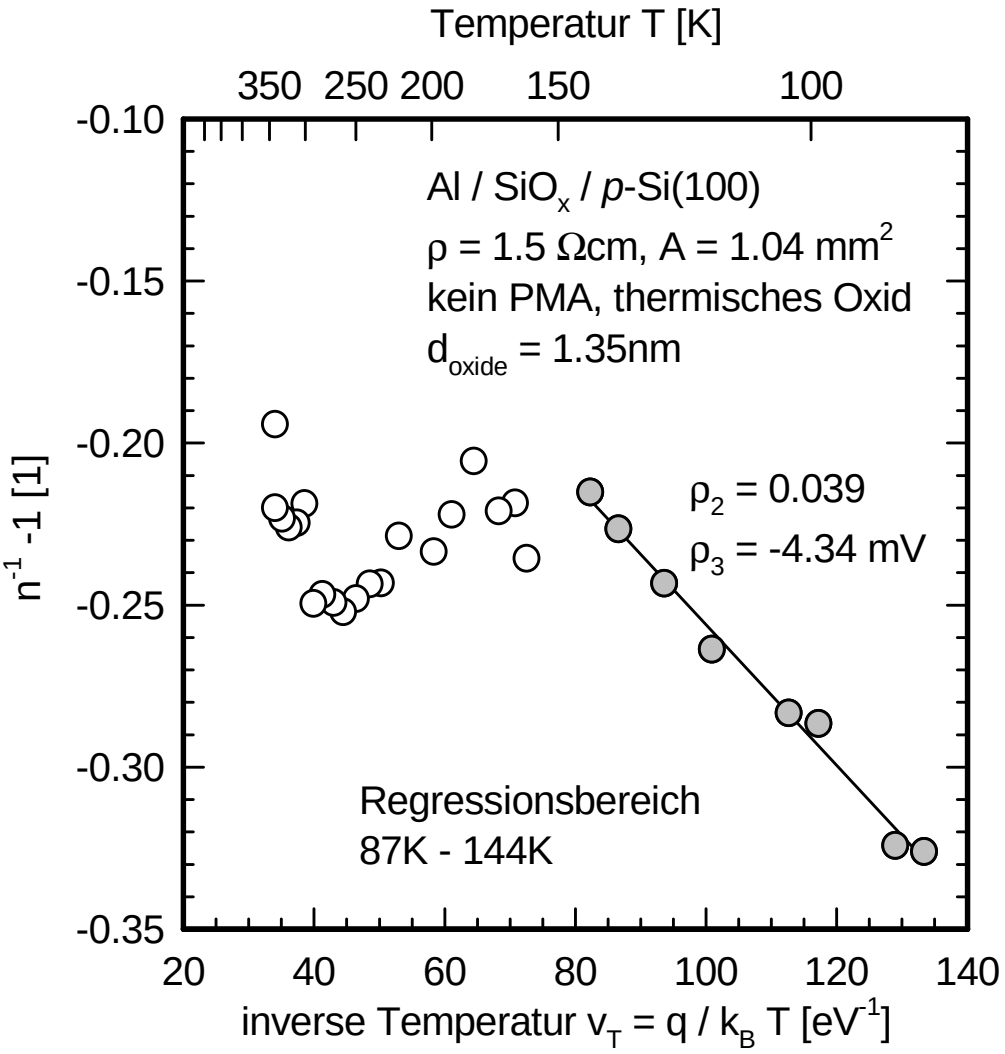

Abbildung 5.9: Gemessene Temperaturabhängigkeit des Idealitätsfaktors einer MIS-Tunneldiode mit einem im Ofen unter O_2 und N_2 hergestellten thermischen Tunneloxides. Die Werte sind im Bereich großer Stromdichten zusammen mit den Sättigungsstromdichten aus Abbildung 5.8 extrahiert worden. Nach der MIS-Standardtheorie sollte der Idealitätsfaktor von der Temperatur unabhängig sein.

in der die Änderung des Idealitätsfaktors mit der Temperatur gemäß Gleichung 2.68 aufgetragen wurde. Auch hier wird eine Änderung im Verhalten des Idealitätsfaktors in einem Temperaturbereich um 135 K deutlich.

Vergleicht man das Verhalten des Idealitätsfaktors in Abbildung 5.9 mit der Standardtheorie der MIS-Tunneldiode, dann steht das Anwachsen des Idealitätsfaktors mit sinkender Temperatur im deutlichen Widerspruch dazu. Die Variation des Idealitätsfaktor ist auch nicht zum in solchen Fällen üblichen empirischen $1 + T_0/T$-Ansatz konform (z. B. [65]), da hier der Idealitätsfaktor mit sinkender Temperatur abnimmt.

Man kann annehmen, daß die Barrierenhöhe des Tunnelisolators räumlich nicht homogen ist. Diese Annahme ist vernünftig, da sich die Barriere mit der Dicke des Isolators ändert [53], und die Dicke des Tunnelisolators (drei bis vier Atomlagen) auf atomarer Skala nicht konstant ist. Bei hohen Temperaturen sehen die Elektronen eine räumlich gemittelte, konstante Barriere, der Strom über die Oberflächenzustände J_{ss} stellt den dominierenden Strommechanismus dar. Bei tiefen Temperaturen ändert sich jedoch dieses Bild. Die thermische Emission über die Barriere mit $E_2 = 0,39$ eV ist der begrenzende Strommechanismus. Wird die Temperatur weiter gesenkt, dann findet der Stromfluß nicht mehr homogen über die gesamte Probenfläche statt, sondern nur noch über die räumlichen Bereiche, wo der Isolator besonders dünn und somit die Barriere besonders niedrig ist. Daraus resultiert eine scheinbare Verringerung der Barriere. Die weitere Diskussion findet sich in Kapitel 6.3.2 zusammen mit den Ergebnissen für MIS-Tunneldioden mit Oxynitriden als Isolator.

5.3.3 Thermische Degradation der MIS-Tunneldioden

Die elektrische Degradation von MIS-Tunneldioden unter thermischer Belastung hat weitreichende Folgen für die Prozessierung von Solarzellen. Die Antireflexionsschicht von Standard-Solarzellen kann erst nach dem Formen des MIS-Frontkontaktes auf das Bauelement abgeschieden werden.

Die maximal zulässige Prozeßtemperatur beim Aufbringen der Antireflexionsschicht hängt von der thermischen Stabilität des Tunnelisolators ab. Ebenso ist jedoch die Passivierung der Oberfläche stark von der Prozeßtemperatur abhängig, wie in [89] gezeigt werden konnte. Eine verbesserte Temperaturstabilität der Tunnelisolatoren führt somit zur Verbesserung der Vorderseitenpassivierung der Solarzellen.

Die Antireflexionsschicht bei der Standard-MISIL-Solarzelle ist eine im Remote-Plasma geformte Siliciumnitridschicht. Diese wird bei einer Probentischtemperatur von 250°C aufgebracht, wobei zum Aufbringen von 85 nm die Beschichtung etwa eine Minute in Anspruch nimmt.

In Abbildung 5.10 ist die Veränderung der elektrischen Kennlinie während einer Temperung bei 250°C dargestellt. Der Kontakt zeigt schon nach 10 s eine deutliche Veränderung. Im unteren Bereich der Diodenkennlinie nimmt die Stromdichte mit der Dauer der Temperung zu. Nach 20 min hat sich ein „Temperbauch“ gebildet, der die Kennlinie bis zu einer Stromdichte von etwa 10 mA/cm^2 beeinflußt. Tempert man die MIS-Tunneldiode weiter, dann wird der Tunnelisolator vollständig zerstört und die Kennlinie bekommt ohmsches Verhalten.

In [11] konnte mittels GIR-Spektroskopie gezeigt werden, daß der Temperbauch mit einer Zunahme von Al–O- und einer Abnahme von Si–O-Bindungen einher geht. Das Tunneloxid wird also während dieses Prozesses aufgrund der höheren Elektronenaffinität des Aluminiums reduziert, das Aluminium selbst oxidiert. Es zeigte sich weiterhin, daß das Aluminium während des Temperns durch den Tunnelisolator hin-

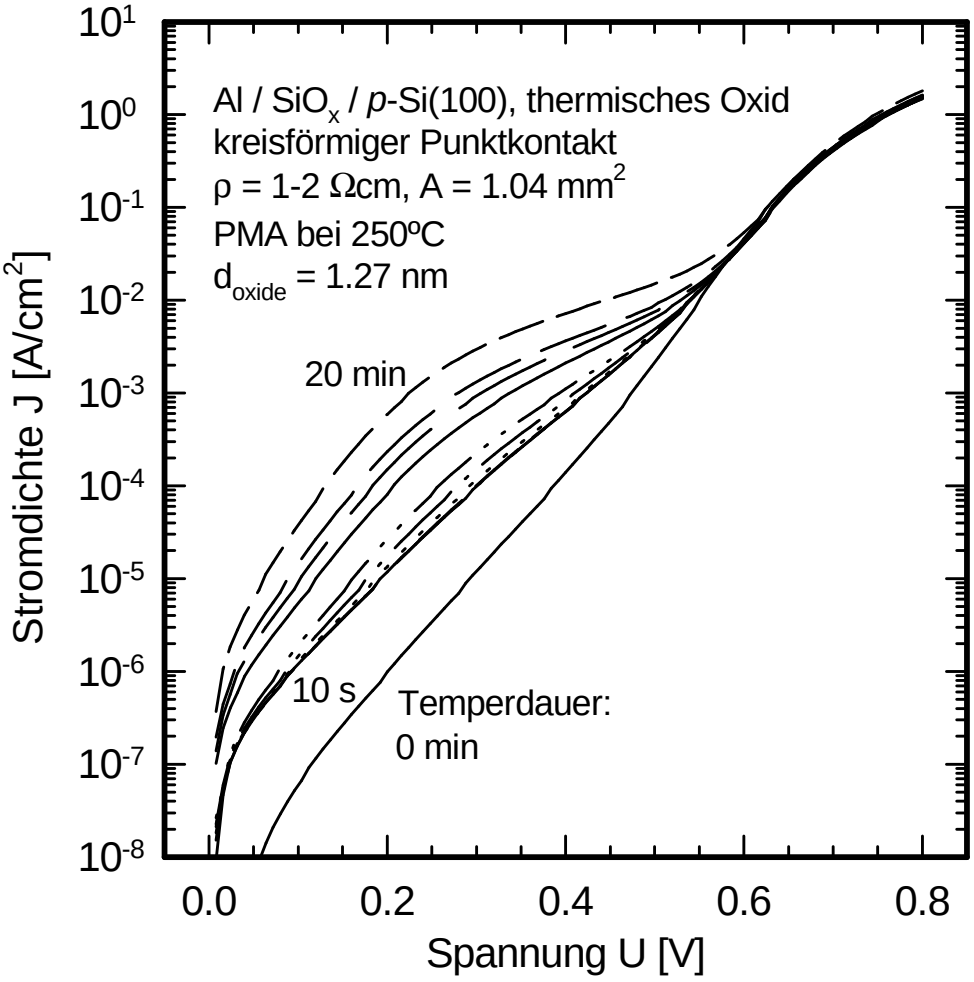

Abbildung 5.10: Gemessene Dunkelkennlinien (25°C) eines Al/SiO$_x$/p-Si MIS-Tunnelkontaktes bei sukzessiver Temperung bei 250°C. Die Temperdauer verdoppelt sich jeweils bei aufeinanderfolgenden Kennlinien.

durch Spikes bildet und somit direkte Strompfade mit dem Siliciumsubstrat ausbildet. Dies ist der wesentliche Grund für die Zerstörung der Diodencharakteristik [12].

5.3.4 Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Aus einem sogenannten Mott-Schottky-Plot kann, wie auch aus temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinien, die Barrierenhöhe eines Metall-Isolator-Halbleiter-Kontaktes extrahiert werden. Die zugrundeliegende Theorie wurde bereits in Kapitel 4.3 diskutiert. In Abbildung 5.11 sieht man die Kapazitätsmessung an einer Standard-Diode mit Tunneloxid. Die Auftragung von $1/C^2$ ergibt in der Tat die aus Gleichung 4.5 erwartete Gerade. Der Ausschnitt in der Abbildung zeigt, wo die Extrapolation der

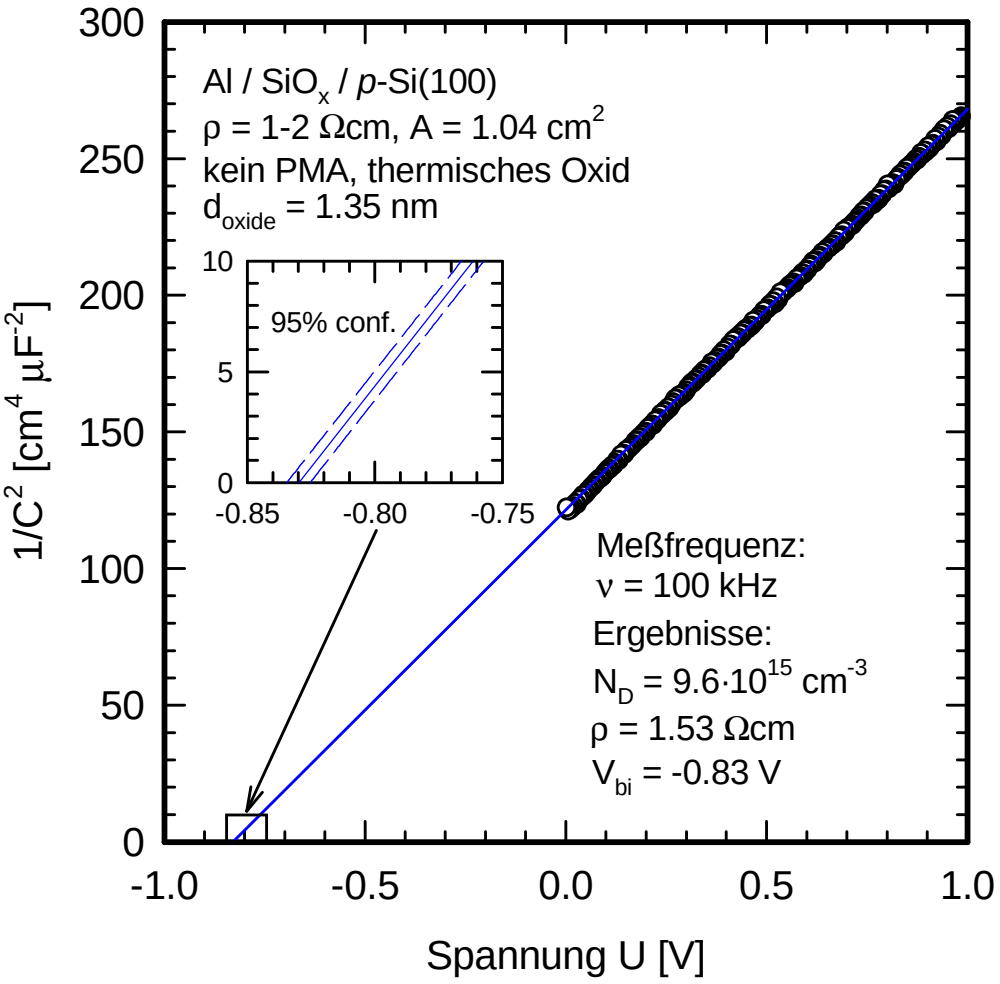

Abbildung 5.11: $1/C^2$-Auftragung der Kapazität einer MIS-Tunneldiode mit einem thermisch oxidierten Tunnelisolator (Mott-Schottky-Plot) ohne PMA.

Meßwerte die Abszisse schneidet. Der Wert von $V_{\mathrm{bi}} - \beta'^{-1} = 0,80$ V ist für eine MIS-Tunneldiode mit thermischen Oxid als Tunnelisolator repräsentativ. Der Ausschnitt zeigt neben der extrapolierten Kennlinie auch das 95%-Intervall der Daten (d. h. 95% der Daten sind innerhalb dieses Intervalles), die eine Unsicherheit von etwa 5 mV zeigen. Daraus ergibt sich bei einer Spannung von U = 0 eine Breite der Raumladungszone von $w = 0,33\ \mu$m. Aus den temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinien konnte eine Barrierenhöhe von $\Phi_{\mathrm{Bn}} = 0,99$ eV ermittelt werden (siehe Abbildung 5.8). Setzt man alle ermittelten Werte in die Gleichung 4.2 ein, dann erhält man mit $v_{\mathrm{p}} = 0,18$ V, $k_{\mathrm{B}}T/q = 0,0259$ V sowie $V_{\mathrm{bi}} = 0,83$ V für den Spannungsabfall Δ über den Isolator einen Wert von $\Delta = 6$ mV, was sich nicht mit eigenen Rechnungen deckt. Hierauf wird in Kapitel 6.3.4 nochmals eingegangen.

Neben der Flachbandspannung kann auch die Dotierung des Materials aus dem Mott-Schottky-Plot bestimmt werden. Die Akzeptordichte im Siliciumsubstrat aus Abbildung 5.11 liegt bei $N_A = 9{,}6{\cdot}10^{15}$ cm^{-3}, was einem spezifischen Widerstand von $\rho = 1{,}53$ Ωcm entspricht. Dies deckt sich gut mit der vom Hersteller für das Material angegebenen spezifischen Widerstand von $\rho = 1$ - 2 Ωcm.

5.3.5 Die Oberflächenzustandsdichte von dünnen Siliciumoxidschichten

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen $C-U$-Messungen kann durch kontaktlose Messung von Kapazitäts-Spannungs-Charakteristiken auch an dünnen Tunnelschichten die quasi-statische Kennlinie aufgenommen werden. Dadurch ist es möglich, die Zustandsdichte der Grenzfläche zu bestimmen. Die sogenannte modulierte Kapazitäts-Spannungs-Messung [98] wurde in Kooperation mit Sinh *et al.* am Hahn-Meitner-Institut (HMI) Berlin/Adlershof durchgeführt. Diese Messung wurde an einem mit

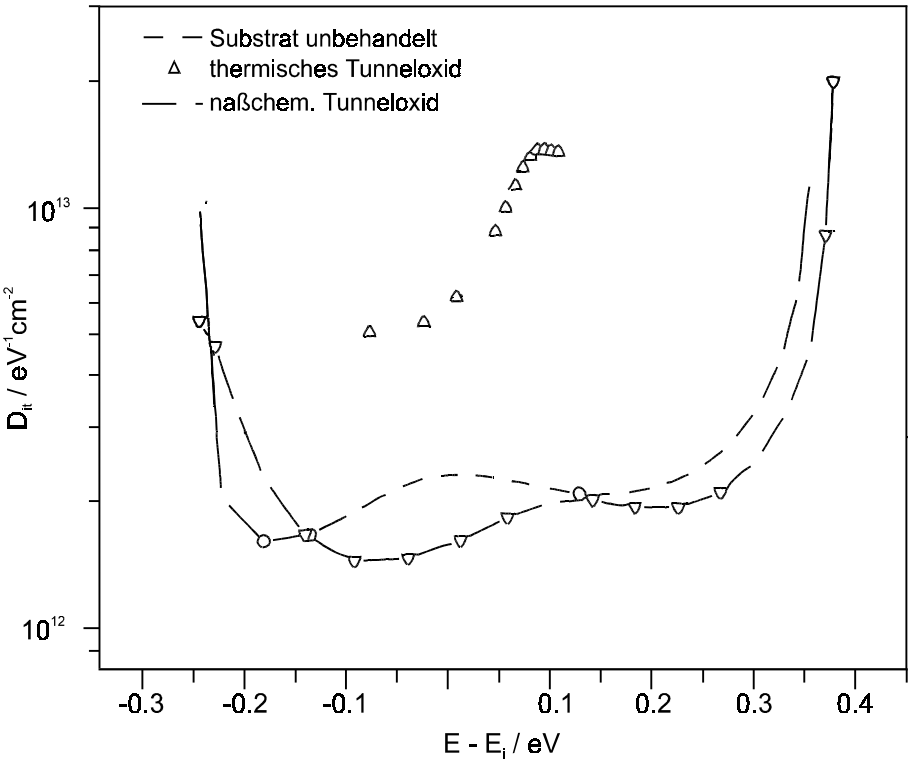

Abbildung 5.12: Die mittels $C-U$-Messungen bestimmte Oberflächenzustandsdichte eines bei 500°C thermisch oxidierten p-Si(100)-Wafers. Zum Vergleich sind die Messungen an einem naßchemischen Oxid und an einem unbehandelten Wafer mit eingezeichnet. Die Messung an der 1,3 nm dicken Schicht wurde durch kontaktlose, modulierte Kapazitäts-Spannungs-Messung [98] von Sinh *et al.* am HMI, Berlin/Adlershof, durchgeführt.

dem Standardprozeß thermisch oxidierten Wafer durchgeführt und ist in Abbildung 5.12 zu sehen. Zum Vergleich sind auch die Zustandsdichten eines unbehandelten Siliciumsubstrates sowie die eines naßchemischen Oxids nach der RCA-Reinigung ohne abschließenden HF-Dip mit aufgetragen.

Deutlich ist die sehr hohe Oberflächenzustandsdichte des thermisch oxidierten Tunnelisolators zu sehen. In der Bandlücke werden Werte von $5 \cdot 10^{12} - 1,3 \cdot 10^{13}$ $\mathrm{eV}^{-1}\mathrm{cm}^{-2}$ erreicht. Dies steht in deutlichem Kontrast zu den Hochtemperaturoxiden, bei denen bereits Zustandsdichten unterhalb von $1 \cdot 10^{10}$ $\mathrm{eV}^{-1}\mathrm{cm}^{-2}$ realisiert worden sind. Insbesondere fällt auf, daß die Oberflächenzustandsdichte nach der Reinigung für den Standardkontakt (siehe Abbildung 5.12: naßchemisches Tunneloxid), d. h. ohne zweiten HF-Dip, etwa um einen Faktor 5 geringer ist als nach der thermischen Oxidation. Das D_{it} nach der Reinigung entspricht ungefähr der Zustandsdichte des unbehandelten Wafers. Diese hohe Oberflächenzustandsdichte steht mit übrigen Ergebnissen dieser Arbeit in gutem Einklang, wonach die elektrischen Eigenschaften der MIS-Tunneldioden bei Temperaturen im Bereich 150-300 K durch Ströme über Oberflächenzustände dominiert werden.

5.4 Oxiddickenbestimmung mittels XPS

Die Angaben zur Dicke der Tunnelisolatoren in dieser Arbeit stammen aus ellipsometrischen Messungen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Dicke der Tunnelisolatoren ellipsometrisch nur näherungsweise gemessen werden kann. Eine Probe direkt nach einer Standard-RCA-Reinigung besitzt laut Ellipsometermessung bereits eine Schicht auf der Oberfläche mit einer Dicke von ca. 0,5 nm bis 0,7 nm, obwohl diese ideal wasserstoffterminiert ist [82]. Glanzgeätzte Wafer zeigen höhere Anfangsdicken als polierte, was auf eine erhöhte RMS-Rauhigkeit[3] der Oberfläche zurückgeführt werden kann. Diese Grunddicke tritt experimentell auf, da der Laserfleck des Ellipsometers eine Ausdehnung von ca. (1×3) mm^2 besitzt und somit aus atomarer Sicht über einen riesigen Bereich gemittelt wird. Die Oberflächenrauhigkeit geht dementsprechend in das Meßergebnis mit ein. Ebenso spielt die Dotierung des verwendeten Siliciumwafers eine Rolle, da sich abhängig von der Elektronenkonzentration an der Oberfläche des Wafers die Reflexion und Absorption des Lichtes ändert. Bei entartet dotiertem Silicium macht sich dieser Effekt bereits stark bemerkbar.

Ellipsometrische Messungen können z. B. durch Messungen mit Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS: **X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy bzw. ESCA: **E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis), TEM (**T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy) oder NRA (**N**uclear **R**eaction **A**nalysis) geeicht werden. Ähnliche Experimente wurden bereits für anodische Oxide zum Vergleich von XPS– und NRA–Messungen z. B. von Mitchell *et al.* [68] durchgeführt.

[3] RMS: **R**oot of **M**ean **S**quare

Bei XPS-Messungen werden nach der Anregung durch hochenergetische Photonen (typischerweise $E_{h\nu} > 100$ eV) Elektronen spektroskopiert, die aus oberflächennahen Schichten der Probe emittiert werden. Bei deutlich kleineren Photonenenergien spricht man von UPS-Messungen, die insbesondere zur Untersuchung von Festkörper-Bandstrukturen benutzt werden. Bei XPS-Messungen werden tiefliegende elektronische Zustände der Atome (d. h. Elektronen in den kernnahen Schalen) und nicht Valenzelektronen angeregt. Dadurch können sowohl die Elemente selbst als auch die Art der Bindung durch eine charakteristische Verschiebung („chemical shift“) identifiziert werden. Typische Energien und Energieverschiebungen sind z. B. in [103] tabelliert.

In diesem Experiment soll die Änderung der Siliciumresonanz mit der Dicke der darüberliegenden Oxidschicht untersucht werden, da so eine Aussage über die Bindungsverhältnisse getroffen werden kann. Die XPS-Messungen an den mit einem Tunneloxid versehenen p-Si-Wafern wurden in Kooperation mit dem Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover durchgeführt. Dies ermöglichte eine Kalibrierung der ellipsometrisch gemessenen Schichtdicken mit aus XPS-Daten errechneten Schichtdicken. Die dort verwendete UHV-Anlage war mit einer Röntgenröhre[4] mit umschaltbarer Al/Mg-Doppelanode ausgestattet, wodurch Spektren mit zwei verschiedenen Anregungsenergien (E_A(Al) = 1486,6 eV, E_A(Mg) = 1253,6 eV) aufgenommen werden konnten. Der zur Verfügung stehende 100 mm Halbkugelanalysator[5] wurde mit einer Transmissionsenergie von $E_{pass} = 150$ eV betrieben. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

5.4.1 Meßverlauf und Auswertung der Spektren

Zuerst wurde für jede Probe ein Übersichtsscan aufgenommen. Dies diente zur Identifizierung der in der Schicht enthaltenen Elemente und zur Entdeckung eventuell vorhandener Verunreinigungen. Dann wurden neben den interessierenden Siliciumemissionen Si 2p (Bindungsenergie $E_b = 99,5$ eV) und Si 2s ($E_b = 155$ eV) sowohl der Oxidpeak O 1s ($E_b = 530$ eV) als auch der Kohlenstoffphotopeak C 1s ($E_b = 252$ eV) vermessen[6]. Diese Messungen wurden sowohl mit Al- als auch mit Mg-Kα-Anregung durchgeführt. Die integrale Intensität des Oxidpeaks gibt Aufschluß über den gesamten Sauerstoffanteil in der Siliciumoxidschicht. Das Kohlenstoffsignal gibt Auskunft über Kontaminationen der Oberfläche durch die Prozessierung oder durch das Probenhandling während der XPS-Messungen. In allen vorliegenden Spektren waren die Verunreinigungen jedoch vernachlässigbar. Das Experiment umfaßte vier Proben mit thermisch präparierten Siliciumoxiden, die ellipsometrisch gemessene Dicken von $d_1 = 2,34(6)$ nm, $d_2 = 2,61(3)$ nm, $d_3 = 3,07(8)$ nm und $d_4 = 4,33(7)$ nm aufwiesen.

[4] Typ LH RQ20/63

[5] Typ LH EA10/100

[6] Die Bezeichnungen 1s, 2s, 2p usw. stehen für die verschiedenen Quantenzustände der Elektronen der betreffenden Atome, d. h. 2p steht z. B. für die L-Schale mit $l = 1$.

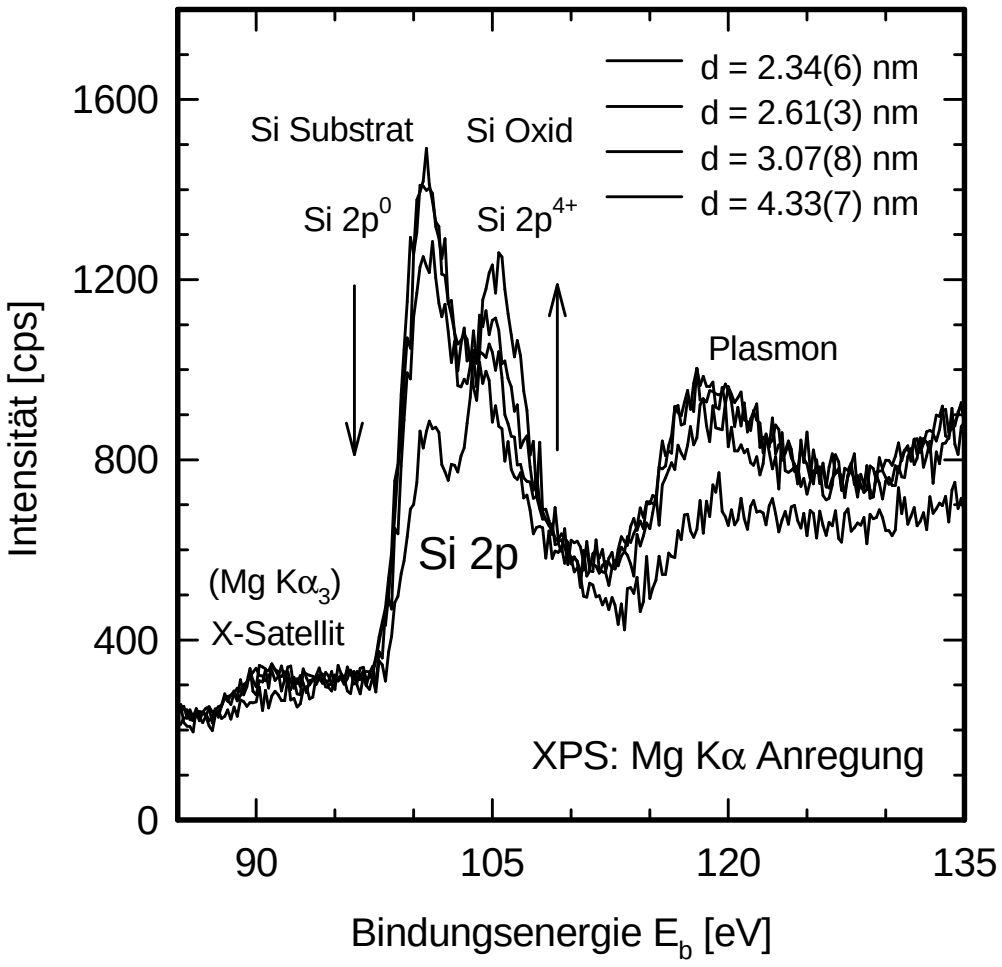

Abbildung 5.13: Gemessene XPS-Spektren von thermisch oxidierten p-Si-Wafern im Bereich des Silicium 2p-Peaks. Deutlich ist die Abnahme der Intensität der Siliciumsubstratresonanz mit zunehmender Schichtdicke und Zunahme der Intensität der Siliciumoxidresonanz zu sehen (Pfeile).

Bei der Auswertung wurden insbesondere die Si 2s- und Si 2p-Emissionen berücksichtigt. Die jeweilige Resonanz setzt sich aus mehreren Einzelkomponenten zusammen, die sich durch die Bindungsverhältnisse und Spinzustände ergeben. Dabei repräsentiert Si $2p^0$ das Siliciumsubstrat (das Silicium ist hier tetraedrisch an vier andere Siliciumatome gebunden) und Si $2p^4$ vollständig oxidiertes Silicium (das Silicium ist an vier Sauerstoffatome gebunden). Die energetische Verschiebung der Si $2p^4$-Resonanz wird als „chemical shift“ E_{cs} bezeichnet.

Eine detaillierte Aufschlüsselung der Si $2p^0$-Emission umfaßt die beiden Spinzustände 3/2 und 1/2, wobei die Bindungsenergie der 1/2-Zustände um 0,51 eV höher

liegt und die 3/2-Zusände doppelt so häufig vorkommen. Daraus ergibt sich eine verdoppelte Intensität A_0 der 3/2-Komponente bei identischer Halbwertsbreite σ_0. Der Plasmonenpeak[7] skaliert mit der Gesamtintensität der 2p-Emissionen, d. h. die Intensität und die Halbwertsbreite des Plasmons skaliert mit zwei Faktoren f_A und f_σ. Die Si $2s^4$-Resonanz ist identisch aufgebaut mit einer höheren Grundenergie. Als letztes muß noch der Untergrund berücksichtigt werden, der aus inelastisch gestreuten Elektronen besteht. Die Untergrundintensität steigt integral mit der Peakintensität.

In Abbildung 5.13 sind die gemessenen Si 2p-Resonanzen aller vier Proben bei einer Anregungsenergie von $E_\mathrm{A}(Mg) = 1253,6$ eV aufgetragen. Der Satellitenpeak sowie die Plasmonenresonanz sind ebenfalls zu erkennen. Zur Übersichtlichkeit wurde der Si 2s-Peak nicht mit dargestellt, der das gleiche Verhalten aufweist. Die Messung zeigt deutlich die Aufspaltung der Si 2p-Emission in Anteile des Substrates und des Oxides. Mit zunehmender Oxidschichtdicke wächst der Si $2p^4$-Peak und der Si $2p^0$-Peak verliert an Intensität. Zusätzlich zu den Si 2p-Daten sind noch die Si 2s-Daten und beide Emissionen bei verschiedenen Anregungsenergien ausgewertet worden. Zur Kontrolle kann auch noch die integrale Intensität des Oxidpeaks mit berücksichtigt werden.

5.4.2 Interpretation der XPS-Spektren

Bei den XPS-Messungen wurde die Silicium-2s/2p-Emission bei 150 eV bzw. 100 eV untersucht. Diese Emission besteht jeweils aus einer vom Siliciumsubstrat und einer verschobenen, vom darüberliegenden Siliciumoxid hervorgerufenen Komponente; die chemische Verschiebung der Emissionslinien beträgt bei dieser Messung zwischen 3 eV und 5 eV.

Das Signal des Siliciumvolumens wird durch die Oxidschicht geschwächt. Die Abschwächung findet gemäß des DE LAMBERT'schen Gesetzes statt, d. h. die integrale Intensität des Siliciumpeaks nimmt exponentiell mit der Oxiddicke ab:

$$I_{\mathrm{s,x}} = I_{\mathrm{s},0} e^{-x/(\lambda_\mathrm{f} \sin\theta)}. \tag{5.1}$$

Die Schwächungslänge oder AL (engl. *electron attenuation length* λ_f), mit der das Signal abschwächt, ist dabei aus anderen Messungen genau bekannt und beträgt bei einer Energie von 100 eV (Si 2p) $\lambda_\mathrm{f} = 2,93 \pm 0,06$ nm [68]. Andererseits steigt das Siliciumoxidsignal mit der Schichtdicke bis auf einen Sättigungswert, wobei die Sättigungsdicke ebenso von der AL abhängt. Die integrale Intensität der Si^{4+}-Resonanz nimmt mit

$$I_{\mathrm{f,x}} = I_{\mathrm{f},\infty} \left(1 - e^{-x/(\lambda_\mathrm{f} \sin\theta)}\right) \tag{5.2}$$

[7] Plasmonen stellen kollektive Anregungen von Leitungsbandelektronen, gequantelte Energien der Schwingungszustände eines quasifreien Elektronengases dar. Das Leitungsband ist während der Messung stärker bevölkert.

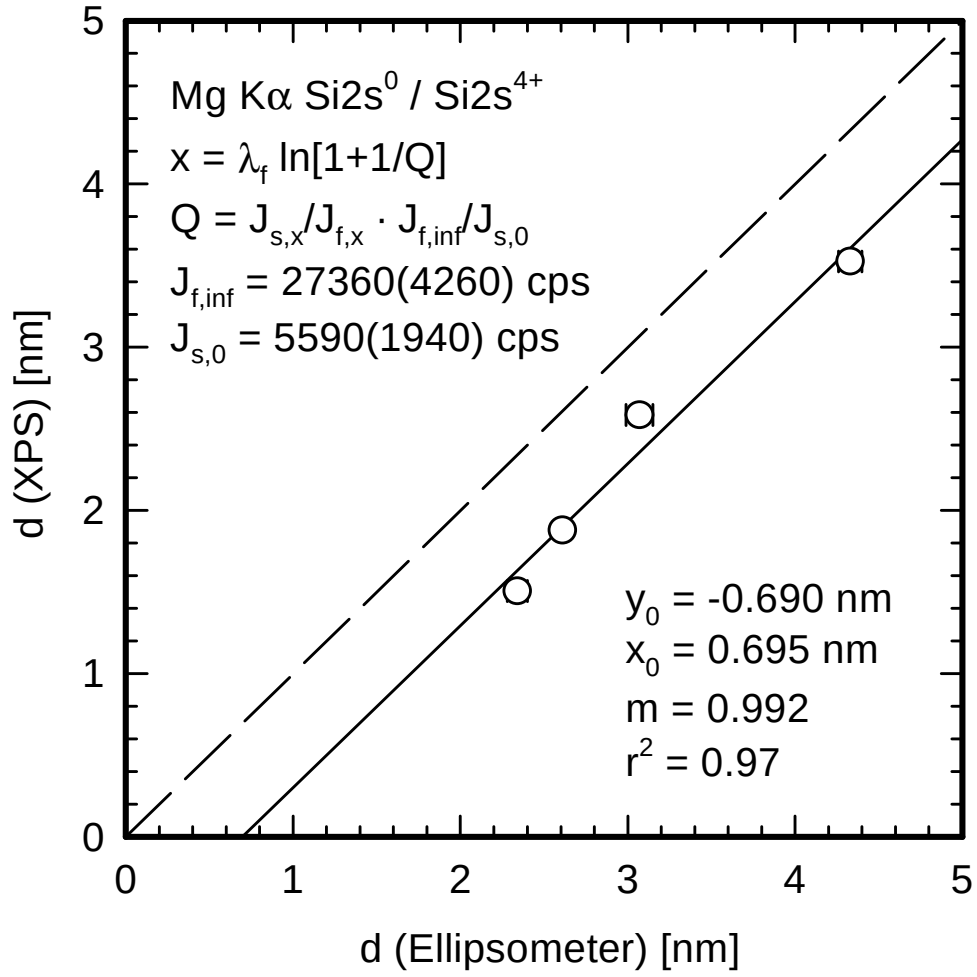

Abbildung 5.14: Absoluteichung der ellipsometrisch gemessenen Schichtdicke durch XPS-Messungen. Die Intensität der nachgewiesenen Elektronen wird nur von der Ausdringtiefe beeinflußt und nicht von der Oberfläche selbst. Die gestrichelte Linie stellt die Winkelhalbierende dar, die durchgezogene eine Regressionsgerade.

zu. Zur Kalibrierung könnte zwar auch direkt die Oxidresonanz als direktes Maß für den eingebauten Sauerstoff herangezogen werden, jedoch variiert der atomare Empfindlichkeitsfaktor mit der Energie. Deswegen würde ein zusätzlicher Faktor in die Auswertung eingehen und die Genauigkeit reduzieren. Ebenso ändert sich die Schwächungslänge mit der Energie. Die Verwendung des Verhältnisses der Si 2p oder Si 2s–Emissionen umgeht diese Probleme. Die Dicke x kann dann aus

$$x = \lambda_{\mathrm{f}} \sin\theta \ln\left(1 + \frac{1}{Q}\right) \quad \text{mit} \tag{5.3}$$

$$Q = \frac{I_{\mathrm{s,x}}}{I_{\mathrm{f,x}}} \frac{I_{\mathrm{f},\infty}}{I_{\mathrm{s.0}}} \tag{5.4}$$

errechnet werden. In die Gleichung 5.4 für Q gehen nur integrale Intensitäten, die numerisch sehr gut bestimmbar sind, mit ein. Der Austrittswinkel ist ebenfalls sehr genau bekannt.

Die aus den XPS-Spektren errechneten Dicken x der Tunnelisolatoren ist in Abbildung 5.14 gezeigt. Es ergibt sich ein Offset zwischen ellipsometrisch gemessener und aus XPS-Daten bestimmter Dicke von $d_{\mathrm{off}} = 0,695$ nm. Die Steigung der Regressionsgraden liegt mit $m = 0,992$ fast bei Eins. Nimmt man an, daß der Dickenunterschied zwischen XPS und Ellipsometermessung nur durch die Oberflächenrauhigkeit verursacht wird, würde man die beobachtete lineare Abhängigkeit erwarten. Dieser beobachtete Dickenoffset stimmt auch mit den ellipsometrisch gemessenen Dicken für frisch gereinigte Si-Wafer überein, d. h. direkt nach einer RCA-Reinigung erhält man mit dem Ellipsometer Schichtdicken von etwa $d \approx 0,6 - 0,8$ nm (in Abhängigkeit von den verwendeten Wafern).

Kapitel 6

Ergebnisse zu Tunnelkontakten mit plasmanitrierten Oxynitriden

Die Motivation für die Wahl von Plasma-Oxynitriden als Tunnelisolatorschichten beruht auf der bereits weiten Anwendung von Plasmanitriden in der Mikroelektronik. Oxynitride besitzen eine höhere Diffusionsbarriere gegenüber Ionen und gegenüber reinem Oxid mit $E_g = 9$ eV einen reduzierten Bandabstand, der über die Stöchiometrie zwischen etwa 5 eV (SiN) und 9 eV (SiO_2) variiert werden kann [44]. Die besonderen Vorteile der plasmanitrierten Oxynitride bzw. plasmaoxidierten Oxide liegen in der Art der Herstellung. Die benötigten Prozeßtemperaturen liegen niedriger als bei thermischer Prozessierung (300°C-400°C gegenüber 500°C beim Oxid bzw. 700°C beim Nitrid) und das Schichtwachstum ist deutlich erhöht (Plasmaprozesse: Sekunden; thermisch: Minuten, d. h. ein Faktor 10-100). Die Stöchiometrie wird sowohl durch die Prozeßgase als auch die Wachstumsparameter beeinflußt. Die Bestimmung der Schichtzusammensetzung erfolgte in dieser Arbeit ausschließlich mittels GIR-Spektroskopie.

6.1 Wachstumsverhalten der Tunneloxynitride

Die ersten Versuche mit PECVD-Oxynitriden beschäftigten sich mit dem Wachstumsverhalten der Schichten. Aufgrund der großen Anzahl von Variationsparametern (Temperatur, Druck, Plasmaleistung, Plasmafrequenz, Beschichtungsdauer, Gasart, Gaszusammensetzung, Gasfluß, ...) wurde zuerst der Einfluß der einzelnen Parameter auf die Schichtdicke festgestellt. Das Ziel war dabei die reproduzierbare und einfach handhabbare Herstellung von Filmen im Dickenbereich von etwa 1 nm bis 5 nm; der Schwerpunkt lag bei Dicken unter 2 nm.

Der Einfluß von „indirekten“ Parametern stellte ein großes Problem bei der Reproduzierbarkeit der Experimente dar. Der Zustand der in Kapitel 3.4 beschriebenen Plasmakammern beeinflußt dabei das Schichtwachstum beträchtlich. So zeigte sich, daß eine Abscheidung von dicken PECVD-Plasmaoxidfilmen (mit SiH_4 und O_2

bzw. NH_3 als Prozeßgas für Antireflexionsschichten) in der Anlage es erschwerten, Schichtdicken und -zusammensetzungen zu reproduzieren. Ebenso leiden die elektrischen Eigenschaften der MIS-Tunneldioden bei identischer Schichtdicke im Vergleich zu Proben, die bei optimal vorbereiteter Kammer produziert wurden. Deswegen wurden vor allen Versuchsreihen mit Tunnelisolatoren die Plasmakammern gründlichst abgeätzt und gereinigt. Direkt vor der Fertigung der Tunnelisolatoren wurde die jeweilige Kammer dann mit etwa 100 nm Siliciumoxynitrid belegt, um eventuelle weitere Verunreinigungen in der Anlage zu binden und reproduzierbare Verhältnisse herzustellen. Erst dann wurden die Proben prozessiert. Dieses Vorgehen ermöglichte eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche mit Streuungen in den Schichtdicken von etwa 10% bis 15% zwischen verschiedenen Chargen. Innerhalb einer Charge war die Streuung bei identischer Prozessierung auf etwa 5% begrenzt.

Generell sollte zwischen dem LF-Plasma (**l**ow **f**requency) mit Frequenzen zwischen 10 kHz und 100 kHz sowie dem HF- (13,56 MHz) und Remote-Plasma (2,45 GHz) unterschieden werden. Das LF-Plasma liegt mit seiner Frequenz deutlich unter der Plasmafrequenz, die durch

$$\omega_{\mathrm{p}}^2 = \frac{N_0 q^2}{\epsilon_0 m} \tag{6.1}$$

gegeben ist und bei einigen Megahertz liegt. Hierbei ist N_0 die Dichte der geladenen (d. h. ionisierten) Teilchen und m die Masse der Ionen bzw. Elektronen. Der Anteil der ionisierten Teilchen liegt hierbei typischerweise bei wenigen Prozent. Dies bedeutet, daß die Elektronen als auch die Ionen im LF-Plasma durch das elektrische Feld kinetische Energie aufnehmen. Die Ionen besitzen im Vergleich zu den Elektronen eine hohe kinetische und elektronische Energie, was Ihnen ermöglicht, eher Bindungen einzugehen oder die Oberfläche zu schädigen. Bei den beiden anderen Plasmaarten werden nur die freien Elektronen direkt angeregt, d. h. die kinetische Energie der Ionen ist klein, aber durch Stoßanregung mit den Elektronen besitzen die Ionen immer noch eine hohe elektronische Anregungsenergie. In diesem Fall sollte nur eine verminderte Schädigung der Oberfläche erfolgen. Neuere Arbeiten legen jedoch nahe, daß auch die Frequenz eines HF-Plasmas nicht ausreicht, die Schädigung zu eliminieren. Erst Frequenzen im Bereich von 100 MHz sollen ausreichen, um eine schonende Beschichtung zu gewährleisten [54]. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht bestätigt werden, da sich die Frequenz des HF-Plasmas nicht variierbar war.

Mit den hier vorgestellten Methoden wurden Isolatoren mit Dicken von bis zu etwa 5 nm hergestellt. Die minimal bzw. maximal erreichbare Dicke ist stark vom verwendeten Plasma abhängig. Da die Schichten bei einer LF-Anregung besonders am Anfang sehr schnell wachsen und man die Beschichtungsdauer sowie die Plasmaleistung nicht beliebig senken kann (bei zu geringer Leistung zündet das LF-Plasma nicht mehr), liegt man bei den Schichten, die mit LF-Plasma erzeugt wurden, bei mindestens 1,5 nm. Bei Beschichtung in einem HF-Plasma treten diese Probleme nicht auf, da die Leistung bis auf ca. P = 10 W (entsprechend P = 17 mW/cm^2) heruntergeregelt werden kann.

6.1.1 Variation der Herstellungsparameter

Nicht alle Parametervariationen führen bei dünnen Schichten zu einer direkten Änderung der Schichtdicke. Abbildung 6.1 zeigt typische Änderungen der Schichtdicken für ein HF-Plasma mit N_2 als Prozeßgas in Abhängigkeit von verschiedenen Prozeßparametern. Bei dem in Abbildung 6.1 dargestellten Versuch wurden die folgenden Standardparameter für die Beschichtung gewählt: T = 450°C, P = 100 W, p = 40 Pa (0,30 Torr), $\Phi(N_2) = 100$ sccm[1] und t = 30 s. Der resultierende Tunnelisolator stellt ein Oxynitrid dar, wie durch GIR-Spektroskopie oder XPS nachgewiesen werden konnte. Von diesem Zentralpunkt ausgehend wurde dann jeweils ein Parameter variiert, um zuerst dessen Einfluß auf die Schichtdicke festzustellen. Später wurden dann die Plasmaparameter unter Berücksichtigung der Schichtdicke und der elektrischen Eigenschaften der fertigen MIS-Tunneldioden optimiert.

Es kann bei den Plasmaprozessen zwischen drei verschiedenen Parameterarten unterschieden werden: (1) direkt die Schichtdicke beeinflussende Parameter wie Leistung, Anregungsart und Zeit, (2) nur schwach die Schichtdicke beeinflussende Parameter wie Gasfluß, Temperatur (über 300°C) oder Gasart und (3) indirekte Parameter, die die Schichtdicke stark beeinflussen, wie z. B. der Zustand der Plasmakammer.

Die Beschichtungsdauer und die ins Plasma eingekoppelte Leistung stellen für die verschiedenen Plasmen zwei experimentell gut zugängliche Parameter zur Dickenvariation dar. Ausgehend von einem Wachstumsmodell ähnlich dem des rein thermischen Oxids steigt die Dicke logarithmisch mit der Beschichtungsdauer an; dies wird durch die Experimente bestätigt. Maßgeblich verantwortlich für diese Abhängigkeit ist die kinetische und elektrische Anregung der Atome. Die Anregungsenergie wird nach der Absorption an die Oberfläche weitergegeben, was eine höhere Reaktivität bewirkt und somit tiefere Temperaturen ermöglicht. Bei der thermischen Anregung mit einer $\sqrt{t}$-Abhängigkeit werden deutlich höhere Temperaturen für gleiche Schichtdicken benötigt. Die Wachstumsrate der Schicht nimmt mit zunehmender Plasmabrenndauer deutlich ab. Mit zunehmender Leistung nimmt die Wachstumsrate der Schicht deutlich zu. Wie aus Abbildung 6.1 (c) erkennbar ist, wurde die Abhängigkeit zwischen Plasmaleistung und Schichtdicke in einem Bereich des Parameterraumes durchgeführt, bei der das Schichtwachstum noch groß ist.

Beim HF-Plasma sieht man keine Abhängigkeit des Schichtwachstums vom Gasfluß (6.1 (d)), obwohl dieser über eine Größenordnung hinweg variiert wurde. Ebenso spielt die Substrattemperatur, wenn sie ca. 250°C übersteigt, nur eine untergeordnete Rolle. Die Variation vom Druck in der Plasmakammer ändert nur unterhalb von 70 Pa (0,5 Torr) das Schichtwachstum. Ab einem Druck von 70 Pa wird die freie Weglänge der Elektronen so klein, daß immer weniger Energie an der Oberfläche transportiert wird und die Reaktivität (und somit die Wachstumsgeschwindigkeit) abnimmt.

[1] die Maßeinheit 1 sccm entspricht einem Volumen von 1 cm^{-3} Gas unter den Standardbedingungen p = 1013 hPa und T = 25°C.

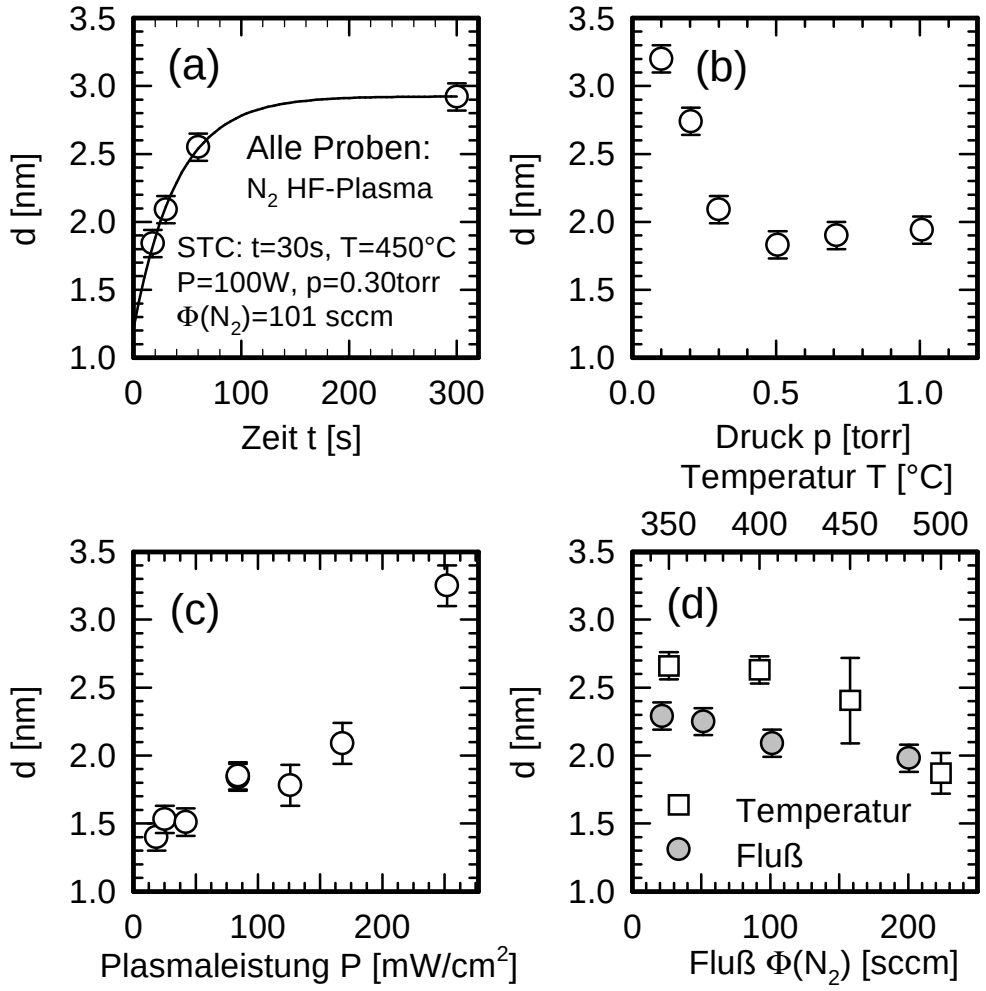

Abbildung 6.1: Variation der Beschichtungsparameter bei Versuchen mit HF-Plasmaanregung. Gezeigt sind typische Abhängigkeiten der Schichtdicke von (a) Zeit, (b) Druck, (c) Plasmaleistung und (d) Temperatur und Fluß. STC bezeichnet dabei die Standardbedingungen, die in Plot (a) aufgeführt sind.

Die Verhältnisse im LF-Plasma sind ähnlich zu denen im HF-Plasma. Es werden nur zusätzlich die Ionen mit angeregt und diese beschleunigen das Schichtwachstum. Die Abbildung 6.2 (a) zeigt dies deutlich. Die Zeitskala ist um einen Faktor 2 kürzer, aber die resultierenden Schichtdicken liegen trotzdem deutlich über denen des HF-Plasmas. Eine mögliche Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Anregungsfrequenz (10-100 kHz) wurde nicht gefunden. Dies liegt daran, daß die benutzten Frequenzen alle deutlich unterhalb der Plasmafrequenz der Ionen liegen. Es wurde ebenso wie beim HF-Plasma auch keine Abhängigkeit vom Gasfluß oder der Temperatur festgestellt. Die Abhängigkeit der Schichtdicke vom Druck in der Plasmakammer erklärt sich beim LF-

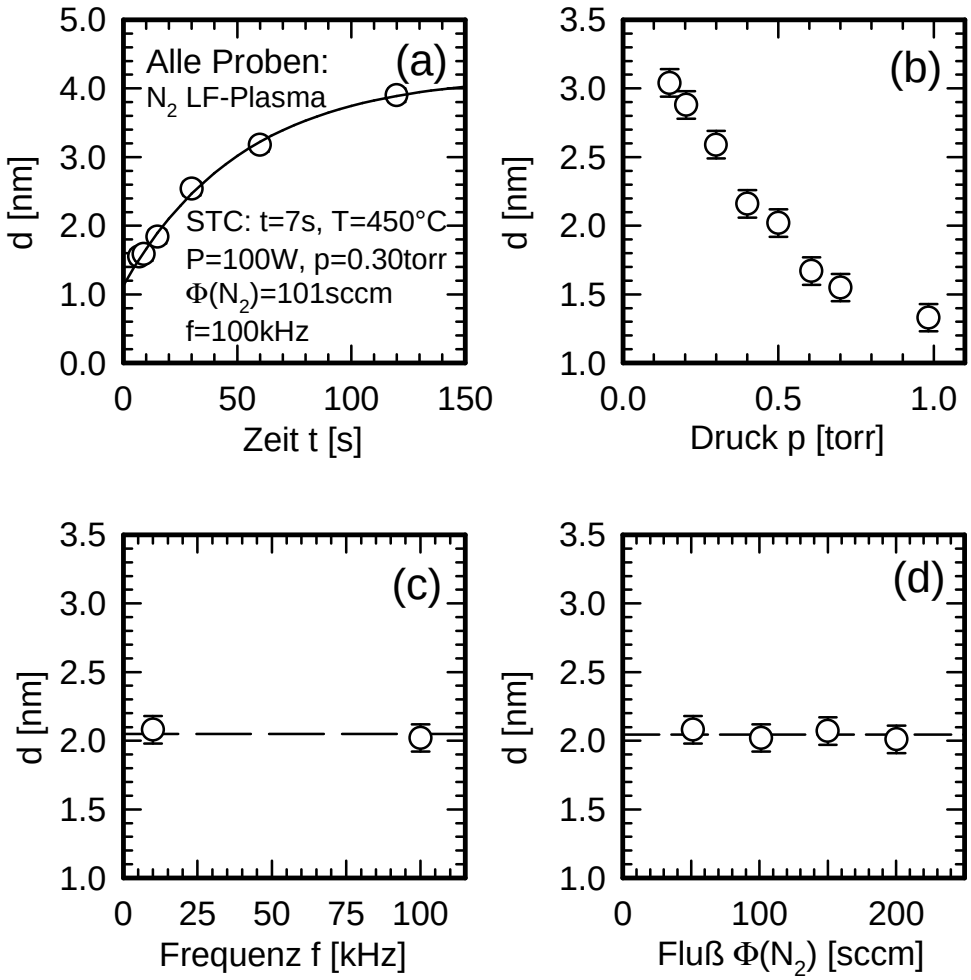

Abbildung 6.2: Variation der Beschichtungsparameter bei Versuchen mit LF-Plasmaanregung. Gezeigt sind typische Abhängigkeiten der Schichtdicke von (a) Zeit, (b) Druck, (c) Plasmafrequenz und (d) Fluß.

Plasma durch die sinkende freie Weglänge der angeregten Teilchen bei zunehmender Plasmadichte bzw. Plasmadruck. Die Anregungsenergie der Atome und Elektronen wird bereits vor der Oberfläche an andere Teilchen weitergegeben und steht somit für die Beschleunigung des Schichtwachstums nicht mehr zur Verfügung. Im Gegensatz zum HF-Plasma geht hierbei auch die freie Weglänge der Ionen mit ein.

Die Wahl einer anderen Gasart ändert dieses Bild nur geringfügig. Der Zusatz von Inertgasen bei der Plasmanitrierung reduziert das Schichtwachstum. Benutzt man die Mikrowellen-Remotequelle zur Plasmaanregung, dann ergibt sich ein Bild ähnlich wie beim HF-Plasma. Ein weiterer Vorteil gegenüber den anderen Quellen ergibt sich für die Remote-Anregung bei der Herstellung von Tunnelisolatoren nicht.

6.2 Unterschiede in den GIR-Spektren

Um die stöchiometrischen und strukturellen Unterschiede zu verstehen, wurden die GIR-Spektren von neuartigen Plasmaoxynitriden sowie Plasmaoxiden mit denen des Standardoxids verglichen. Von primären Interesse ist hierbei natürlich die Zusammensetzung der Schichten. Die hohe Affinität von Silicium gegenüber Sauerstoff ermöglicht dessen Einbau aufgrund des Restsauerstoffs in der Kammer und dem Luftsauerstoff während des Auflegens der Probe auf die Heizplatte bei geöffneter Plasmakammer.

Der Einfluß des Prozeßgases wird in den Spektren deutlich. Die Stöchiometrie des Films wird hauptsächlich durch die Substrattemperatur und das Prozeßgas bestimmt. Dabei erhält man bei N_2O, NO_2 und O_2 Plasmaoxide, bei den Gasen N_2 und NH_3 Plasmaoxynitride. Der Sauerstoff in den Schichten, die mit sauerstofffreien Gasen hergestellt wurden, dringt während des Beschichtens durch Lecks in die Plasmakammer ein und wird in die Schichten inkorporiert.

In den Abbildungen 6.3, 6.4 und 6.5 sind GIR-Spektren von MIS-Systemen mit unterschiedlich hergestellten Tunnelisolatoren gezeigt. Die Parameter der numerischen Anpassung der Spektren sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt, wobei die Werte der drei angepaßten Resonanzen jeweils untereinander aufgelistet sind. Der Tunnelisolator des ersten Systems wurde in einem Remote-Plasma mit N_2 als Prozeßgas gefertigt. Der

No.	Parameter	ν_0 [cm^{-1}]	ν_p^2 [10^3 cm^{-2}]	$\sigma_{1/2}$ [cm^{-1}]	d [nm]	α [°]
1	N_2 Rem.	874 ± 15	271 ± 40	20 ± 1	2,3 ± 0,3	80,2 ± 0,1
		1105 ± 8	439 ± 35	12,4 ± 0,3		
		1203 ± 2	69 ± 11	8,3 ± 0,3		
2	O_2 Rem.	807 ± 4	243 ± 13	16,2 ± 0,4	1,56 ± 0,08	81,5 ± 0,1
		1094 ± 5	546 ± 15	11,1 ± 0,2		
		1206 ± 3	75 ± 6	8,0 ± 0,2		
3	O_2 HF	824 ± 5	212 ± 11	16,5 ± 0,5	1,46 ± 0,10	81,7 ± 0,1
		1101 ± 6	411 ± 14	11,5 ± 0,2		
		1203 ± 2	65 ± 6	7,9 ± 0,2		
4	N_2O Rem.	777 ± 4	265 ± 1	15,9 ± 0,4	1,55 ± 0,06	82,1 ± 0,1
		1088 ± 5	554 ± 12	11,1 ± 0,2		
		1205 ± 3	81 ± 5	8,2 ± 0,2		
5	N_2O HF	787 ± 4	191 ± 10	14,2 ± 0,3	1,24 ± 0,05	81,0 ± 0,1
		1080 ± 5	497 ± 10	11,2 ± 0,1		
		1199 ± 3	69 ± 4	8,1 ± 0,2		

Tabelle 6.1: Bestimmte Parameter der numerischen Anpassung der GIR-Spektren verschiedener MIS-Tunnelisolatoren. Das System 1 stellt ein Plasma-Oxynitrid dar, die Systeme 2-5 Plasma-Oxide.

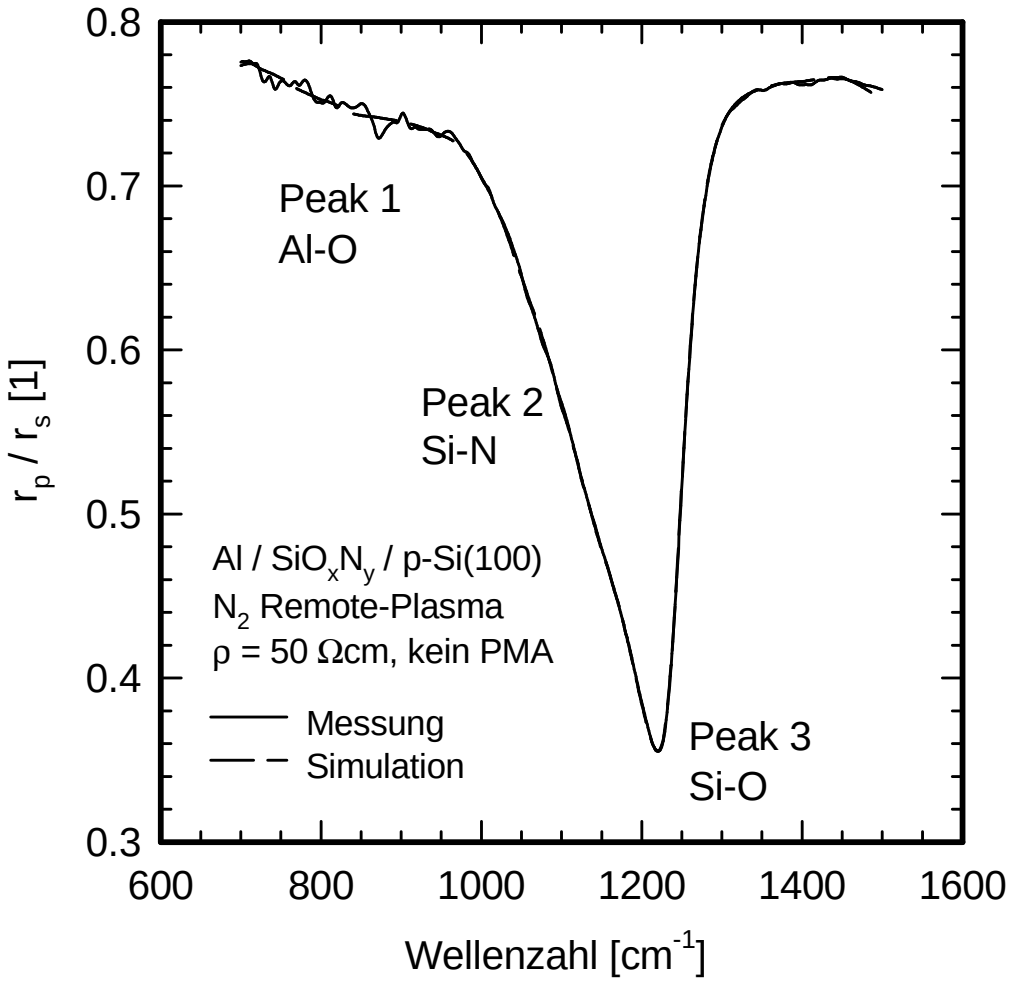

Abbildung 6.3: GIR-Spektrum eines im Remote-Plasma mit dem Prozeßgas Stickstoff hergestellten Tunnelisolators.

Unterschied zum thermischen Oxid zeigt sich an der niederfrequenten Seite des dominanten Peaks, wo zusätzlich eine Si–N-Resonanz erscheint. Der eigentliche Peak scheint deutlich verbreitert, und die Struktur des Peaks wie in Abbildung 5.1 verschwindet. Diese wird durch die Resonanz der Si–N-Schwingung überlagert. Durch den eingebauten Stickstoff erhöht sich die Frequenz der ersten Resonanz um 100 cm^{-1}, die der zweiten um etwa 35 cm^{-1} gegenüber dem thermischen Oxid. Die erste Resonanz unterhalb von 1000 cm^{-1} gehört zu einer Al–O-Schwingung. Während eines PMA's wächst die Intensität der Al–O- und sinkt die Intensität der Si–O-Schwingung, d. h. das Oxynitrid wird vom Aluminium reduziert. Die Stärke der Resonanz hängt wesentlich von der vorhergehenden Temperaturbehandlung ab. Im Falle des N_2 Remote-Plasmas setzt sich der Peak 1 nicht vom dominanten Doppelpeak ab, sondern läuft hinein, was für Oxy-

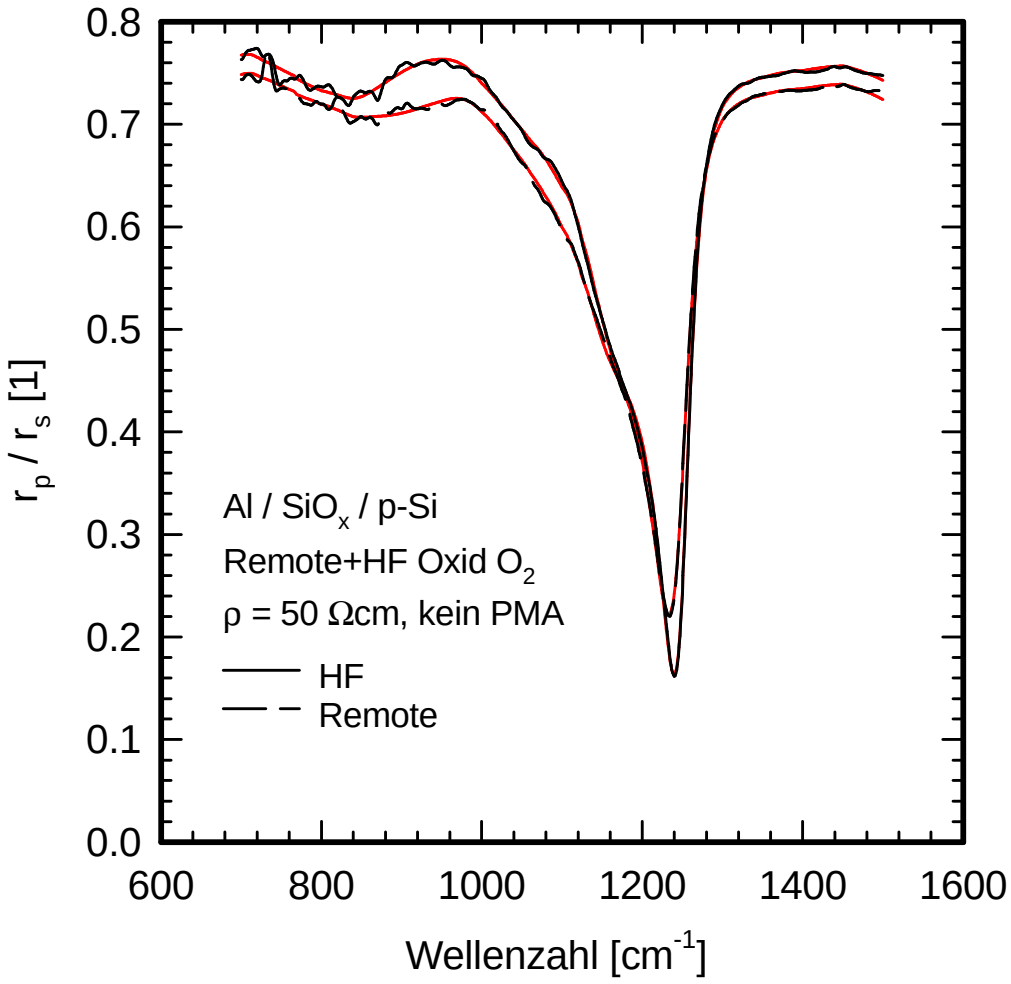

Abbildung 6.4: GIR-Spektren von Remote- und HF-Plasmaoxiden mit O_2 als Prozeßgas. Der Hauptpeak ist deutlich strukturierter als in Abbildung 6.3.

nitridschichten ein typisches Verhalten ist. Der Peak 3 scheint von der Stöchiometrie weitgehend unabhängig. Die Resonanzfrequenz liegt bei den im Plasma hergestellten Schichten zwar um etwa 10 cm^{-1} bis 15 cm^{-1} höher, aber die Halbwertsbreite und die Intensität bleibt weitgehend gleich. Dieser Peak repräsentiert die Si–O-Schwingung. Im Siliciumoxid gibt es kaum O–O-Bindungen, was ebenso für die Oxynitride und die dort möglichen O–N-Bindungen gilt. Der Sauerstoff und der Stickstoff gehen fast nur Bindungen mit Siliciumatomen ein.

Es wurden zum direkten Vergleich mit den thermisch oxidierten Proben auch Plasmaoxidschichten hergestellt, bei denen reiner Sauerstoff als Prozeßgas verwendet wurde. Die Spektren dieser Proben sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Sie ähneln stark denen von thermisch oxidierten Schichten. Auffällig ist die Tatsache, daß in den Spek-

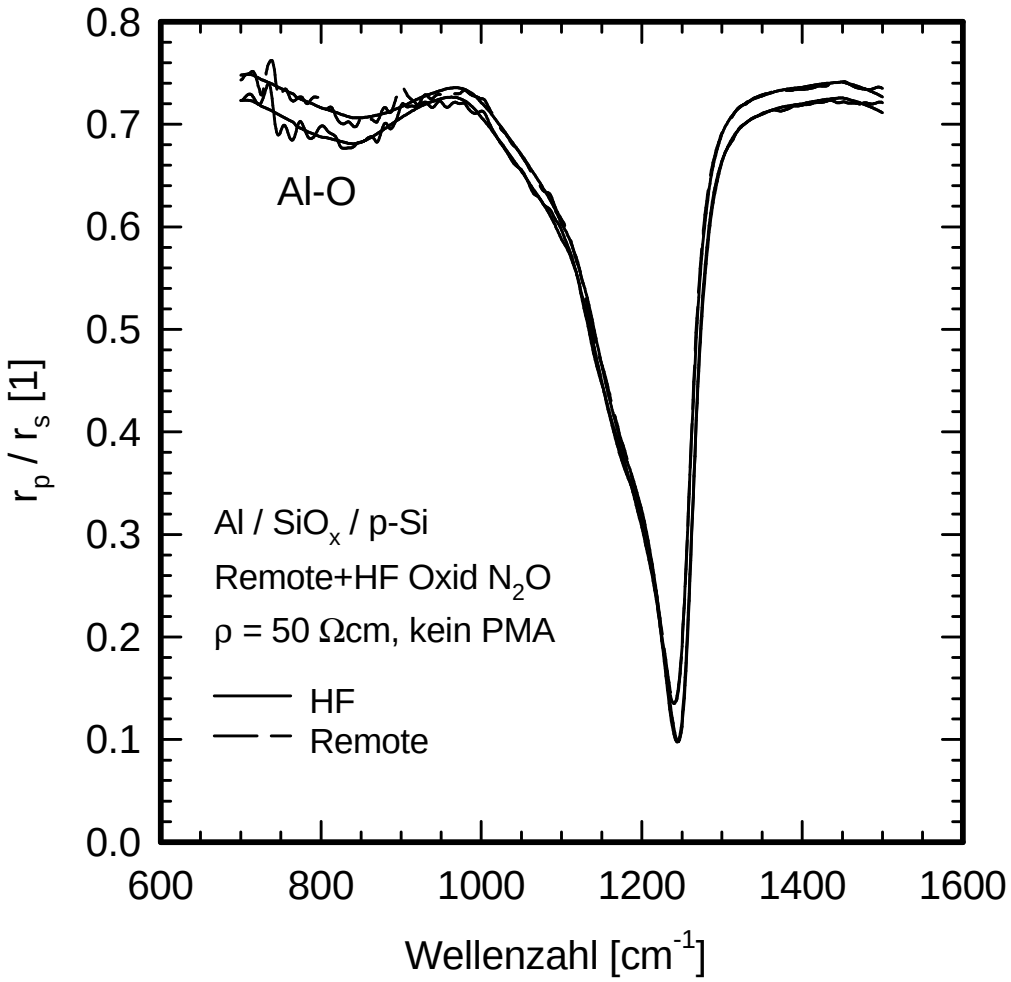

Abbildung 6.5: GIR-Spektren von Remote- und HF-Plasmaoxiden mit N_2O als Prozeßgas. Es ist kein Stickstoffpeak erkennbar, das Spektrum ähnelt dem vom thermischen Oxid.

tren fast kein Einfluß von der Art der Anregung (HF-Plasma oder Remote-Mikrowelle) zu erkennen ist. Für die beiden in einem N_2O-Plasma hergestellten Proben findet man Spektren (siehe Abbildung 6.5), die denen von thermisch oxidierten Proben stark ähneln. In die Isolatorschichten der Proben wurde kein Stickstoff mit eingebaut, wie es die Resonanzfrequenzen der Spektren zeigen.

6.3 Elektrisches Verhalten von Tunneloxynitriden

Das elektrische Verhalten einer MIS-Tunneldiode wird stark von Oberflächenzuständen beeinflußt. Deshalb sollte sich die Art der Herstellung des Tunnelisolators im elektrischen Verhalten der Dioden niederschlagen. Insbesondere LF-Plasmen stehen aufgrund

der energiereichen Ionen im Verdacht, die Oberfläche während des Wachstums deutlich zu schädigen und damit auch die Oberflächenzustandsdichte D_{it} zu erhöhen. Die anfängliche Morphologie der Oberfläche, d. h. die Rauhigkeit und Struktur, sollte bei einer nur drei Atomlagen dicken Schicht ebenso eine Rolle spielen. Dies zeigte sich bereits im Einfluß der Reinigung auf die Eigenschaften der fertigen Tunnelisolatoren, wobei dort die Verunreinigungen im Vordergrund standen.

Die Orientierung des Substrates könnte ebenso eine Rolle spielen, da bei Silicium die (111)-orientierte Oberfläche im Vergleich zur (100)-orientierten eine größere Anzahl von freien Bindungen und somit eine höhere Oberflächenzustandsdichte aufweist. Im Experiment zeigt sich jedoch, das nur die durch die Orientierung um ca. 30% vergrößerte Oberfläche den gemessenen Gesamtstrom von MIS-Tunneldioden um genau diesen Prozentsatz anwachsen läßt. Andere Effekte konnten in diesem Zusammenhang nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 6.6 zeigt die gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie einer MIS-Tunneldiode mit einem im HF-Plasma nitrierten Tunnelisolator. Stickstoff wurde als Prozeßgas verwendet, die Probentemperatur betrug $T = 450°\mathrm{C}$ bei einer Plasmaleistung von $P = 17\ \mathrm{mW/cm^2}$, einem Druck von $p = 70$ Pa (0,50 Torr) und einem Fluß von $\Phi(N_2) = 100$ sccm. Die Schichtdicke von $d = 1,62$ nm wurde mit einer Beschichtungszeit von $t = 30$ s erreicht. Die Spannung von $U(1\mathrm{mA/cm^2}) = 0,4669$ V erscheint im Vergleich zu den thermisch erzeugten Tunnelisolatoren niedrig, jedoch erreicht die Kennlinie nach einem PMA von ca. 30 s bei 250°C eine Spannung von $U(1\mathrm{mA/cm^2}) = 0,4770$ V. Dies ist ein typischer Wert für die besten in dieser Arbeit hergestellten Dioden mit Plasmatunnelisolatoren. Es sei bemerkt, daß der PMA zu einer Verschiebung um bis zu 80 mV entlang der Spannungsachse führt.

Die Kennlinie in Abbildung 6.6 zeigt für MIS-Tunneldioden mit Plasmaoxynitrid-Tunnelisolatoren bereits gute Parameter vor dem PMA. Die Sättigungsstromdichte $J_{01} = 12\ \mathrm{pA/cm^2}$ und der Idealitätsfaktor $n_1 = 1,05$ liegen nur wenig über den Parametern der besten in dieser Arbeit hergestellten MOS-Tunneldioden. Zum Serienwiderstand von $R_{\mathrm{s}} = 31\ \mathrm{m\Omega cm^2}$ trägt das Substrat mit $R_{\mathrm{s.Si}} = 15\ \mathrm{m\Omega cm^2}$ zur Hälfte bei. Identisch zum Standardkontakt liegt der Idealitätsfaktor der zweiten Diode mit $n_2 = 1,86$ nahe bei zwei, die Sättigungsstromdichte beträgt $J_{02} = 36\ \mathrm{nA/cm^2}$ und liegt somit etwas höher. Der Parallelwiderstand ist mit $R_{\mathrm{p}} = 9,0\ \mathrm{M\Omega cm^2}$ ebenso exzellent.

Eine MIS-Tunneldiode mit einem Plasmaoxid als Tunnelisolator kann durch die Verwendung von N_2O als Prozeßgas hergestellt werden. Der Tunnelisolator der MIS-Tunneldiode in Abbildung 6.7 wurde in einem Remote-Plasma hergestellt bei $T = 400°\mathrm{C}$, $p = 30$ Pa (0,20 Torr), $P = 80$ W, $\Phi(\mathrm{N_2O}) = 150$ sccm und einer Plasmabrenndauer von $t = 30$ s. Die Kennlinie weist anfänglich (d. h. vor dem PMA) eine Sättigungsstromdichte von $J_{01} = 770\ \mathrm{pA/cm^2}$ und einen Idealitätsfaktor von $n_1 = 1,13$ auf. Die Spannung bei einer Vorwärtsstromdichte 1 $\mathrm{mA/cm^2}$ liegt dementsprechend bei $U = 0{,}4066$ V.

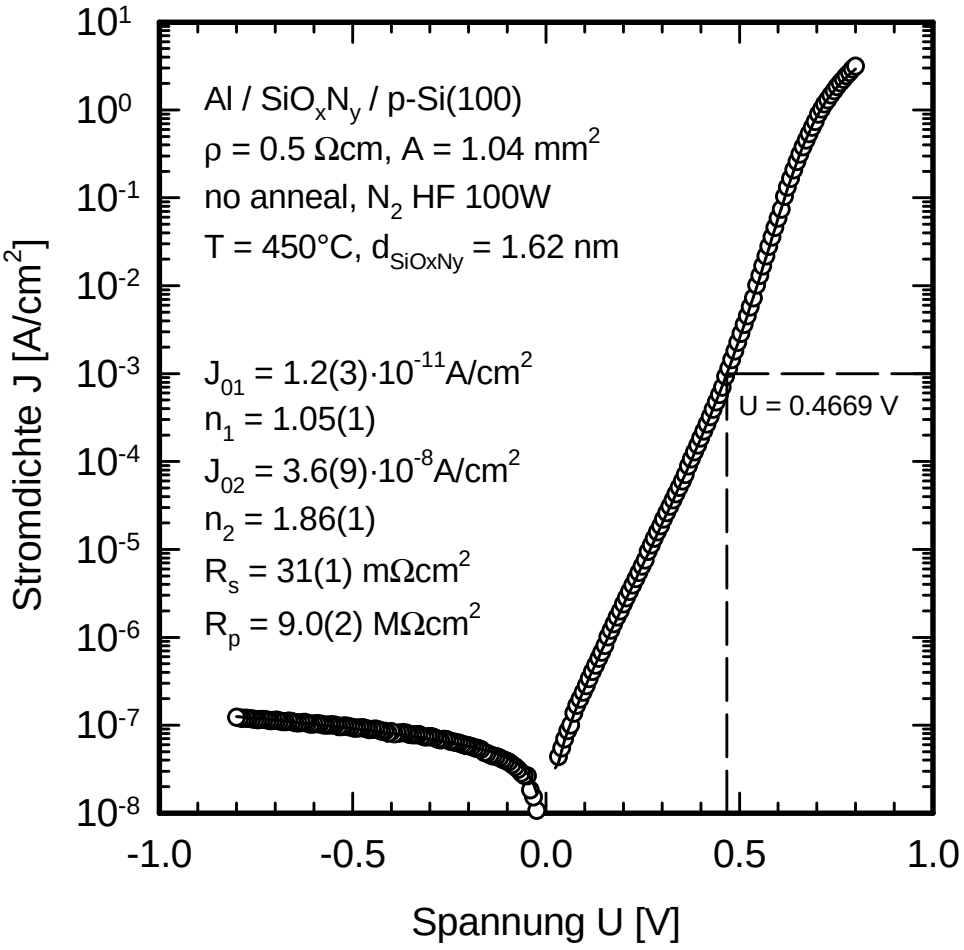

Abbildung 6.6: Typische gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie (T = 25°C) einer Al/Isolator/p-Si Tunneldiode mit einem im HF-Plasma nitrierten Tunnelisolator (Kreise). Als Prozeßgas wurde N_2 verwendet. Die durchgezogene Linie stellt eine numerische Anpassung an die Meßwerte dar. Die Sperrkennlinie wurde in den zweiten Quadranten transformiert.

Die Sperrkennlinien von Dioden liefern Aussagen über den Generationsstrom in der Raumladungszone J_{rg} und über die Generation über Oberflächenzustände J_{ns} und J_{ps}. Dabei stellen die effektive Generations-Lebensdauer in der Raumladungszone $\tau_{\mathrm{g.n}}$ und die Oberflächenzustandsdichte D_{it} die bestimmenden Parameter dar. Ein Vergleich der gemessenen Stromdichten mit gerechneten Kennlinien erlaubt Rückschlüsse auf die vorkommenden Stromkomponenten. Bei der Interpretation der Sperrkennlinien werden keine zusätzlichen Effekte berücksichtigt, da die auftretenden Feldstärken im betrachteten Bereich bis zu einer Sperrspannung von U_r = -0,8 V klein sind.

Die Abbildung 6.8 zeigt die Sperrkennlinie der MIS-Tunneldiode aus Abbildung 6.7 genauer. Neben der Kennlinie sind auch die bezüglich des Parallelwiderstandes

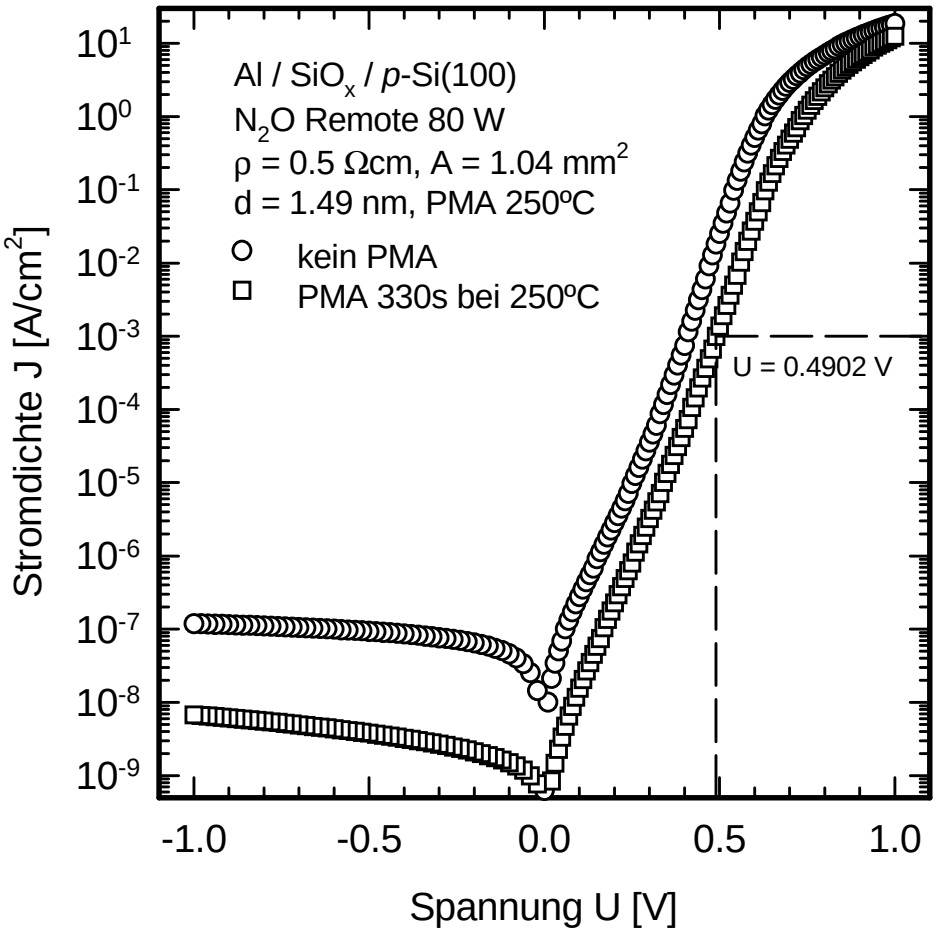

Abbildung 6.7: Typische gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie (T = 25°C) einer MIS-Tunneldiode mit einem im Remote-Plasma oxidierten Tunnelisolator (Kreise). Als Prozeßgas wurde N_2O verwendet. Die Sperrkennlinie wurde in den zweiten Quadranten transformiert. Die Verschiebung der Kennlinie aufgrund eines PMA ist deutlich zu sehen und beträgt $\Delta U = 83{,}6$ mV bei $J = 1$ mA/cm^2.

korrigierten Kennlinien und die theoretische Stromdichte aufgrund der Generation in der Raumladungszone mit eingezeichnet. Eine Möglichkeit, die Daten bezüglich des Parallelwiderstandes $R_\mathrm{p} = 1/G_\mathrm{p}$ zu korrigieren, ist die lineare Regression der Kennlinie für Spannungen kleiner als -0,3 V oder -0,4 V. Dadurch erhält man einen differentiellen Widerstand, der zur Korrektur geeignet ist. Die korrigierten Kennlinien weisen das typische Verhalten für die Sperrkennlinien auf, d. h. die Stromdichte wird für große Spannungen konstant. Die durch eine numerische Anpassung erhaltenen Werte für den Parallelwiderstand unterscheiden sich nur geringfügig von anders ermittelten Werten.

Die ungetemperte Sperrkennlinie der MIS-Tunneldiode mit einem im N_2O herge-

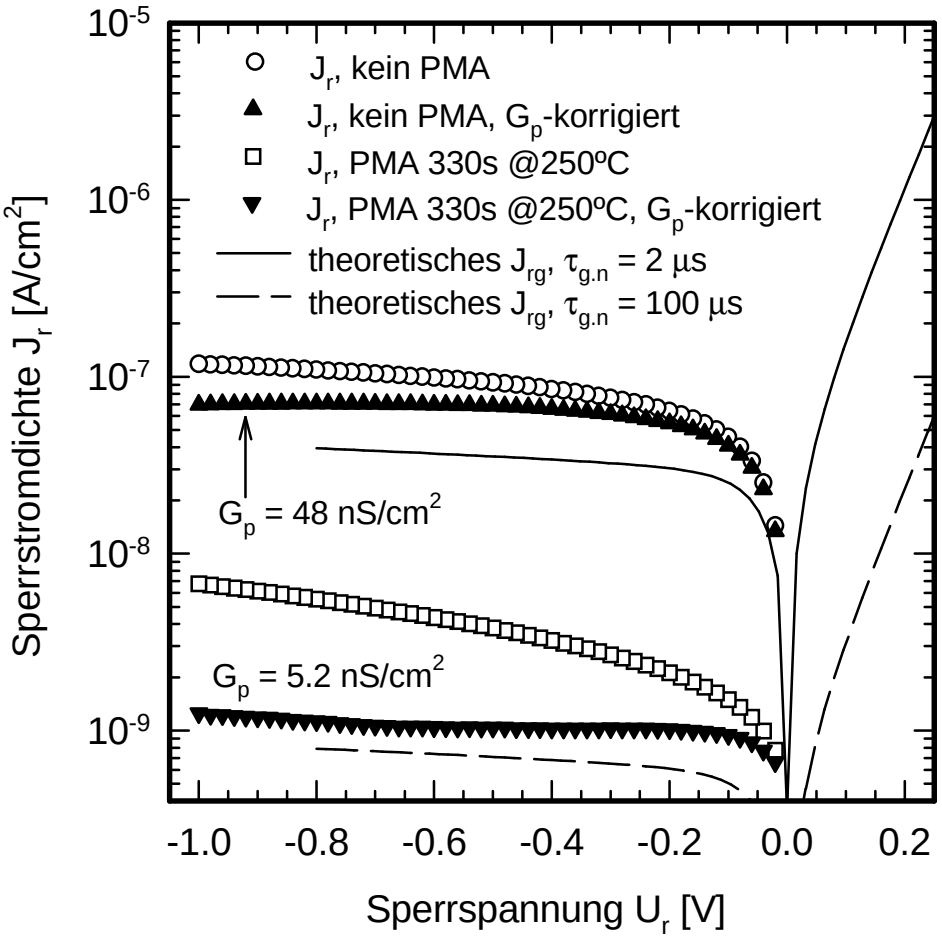

Abbildung 6.8: Vergleich der Sperrkennlinie einer MIS-Tunneldiode (T = 25°C) mit Plasmaoxid-Tunnelisolator vor und nach einem PMA. Mit eingezeichnet sind die R_{p}-korrigierten Kennlinien. Zwei theoretische Kennlinien von J_{rg} mit unterschiedlichen Generations-Lebensdauern sind als Vergleich mit eingezeichnet.

stellten Tunnelisolator in Abbildung 6.8 zeigt eine ungewöhnlich hohe Stromdichte, die mit vergleichsweise schlechten Anfangsparametern J_0 und n einhergeht. Der Parallelwiderstand liegt mit $R_{\mathrm{p}} = 20$ MΩcm^2 bei einem typischen Wert. Würde man diese Stromdichte allein dem Generationsstrom in der Raumladungszone zuschreiben, dann müßte man eine effektive Generations-Lebensdauer in der Raumladungszone von $\tau_{\mathrm{g.n}} \approx 2$ μs annehmen. Dieser Wert steht im Widerspruch zu den guten Sperrkennlinien von pn-Dioden oder MOS-Tunneldioden, die erheblich geringere Stromdichten im Sperrspannungsbereich erzielen.

Die getemperte Kennlinie hingegen weist eine sehr viel geringere Stromdichte auf und der Parallelwiderstand ist auf $R_{\mathrm{p}} = 190$ MΩcm^2 angestiegen. Die Kennlinie

stellt im Sperrbereich für U < -0,2 V in guter Näherung eine Gerade dar. Die unkorrigierte Kennlinie erfordert eine effektive Generations-Lebensdauer von mindestens $\tau_{\mathrm{g.n}} \approx 50\ \mu$s, die bezüglich R_{p} korrigierte von mindestens $\tau_{\mathrm{g.n}} \approx 80\ \mu$s. Die in Abbildung 6.8 eingezeichnete theoretische Kennlinie ist der Übersichtlichkeit halber mit $\tau_{\mathrm{n}} = 100\ \mu$s gerechnet worden. Diese Werte lassen vermuten, daß das FZ-Siliciumsubstrat durch die Plasmaprozesse nur unwesentlich geschädigt wird. Die Oberfläche muß hingegen eine sehr hohe Oberflächenzustandsdichte aufweisen.

Dieses Verhalten ermöglicht auch eine Interpretation der Verschiebung der Kennlinie in Abbildung 6.7. Es kann ausgeschlossen werden, daß das Substrat während des Temperns bei einer Temperatur von 250°C eine starke Verbesserung der effektiven Lebensdauer erfährt. Daraus ergibt sich, daß die hohe gemessene Sperrstromdichte durch einen Generationsstrom über Oberflächenzustände verursacht wird. Dies erfordert eine hohe Oberflächenzustandsdichte D_{it}, die während der Plasmabeschichtung durch einen Beschuß der obersten Atomlagen erzeugt worden ist. Durch das Tempern wird die Oberflächenzustandsdichte deutlich reduziert, die Schicht heilt z. B. durch eine Verringerung der „dangling bonds“ aus. Die Vorwärtskennlinie wird jedoch ebenfalls stark vom Oberflächenrekombinationsstrom beeinflußt. Mit abnehmendem D_{it} wird diese Stromkomponente unterdrückt und die Vorwärtskennlinie verschiebt sich zu höheren Spannungen, wie auch bereits in Abbildung 6.7 gezeigt worden ist.

Messungen an GIR-Proben bestätigen diese Interpretation. Am Anfang des Temperns der Proben konnte ein Ansteigen der Al–O-Bindungskonzentration festgestellt werden, ohne daß gleichzeitig die Si–O-Bindungskonzentration sinkt. Freie Bindungen von Aluminiumatomen und des darunterliegenden Siliciumoxides reagieren folglich durch diese Temperaturbehandlung. Erst dann korrelierte die Al–O- und Si–O-Bindungskonzentration und das Aluminium reduziert die Siliciumoxidschicht.

Die untersuchten Tunnelisolatoren zeigen kein einheitliches Verhalten bei der Verschiebung der Kennlinien. Diese betrug je nach System zwischen 10 mV und 86 mV (siehe Abbildung 6.8). Die erreichten Spannungen der MIS-Tunneldioden bei einer Vorwärtsstromdichte von 1 mA/cm^2 lagen bei optimierten Prozeßparametern und nach einem PMA jedoch bei dem für dieses Gesamtsystem typischen Wert von 0,49 V bis 0,50 V. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Oberflächenzustandsdichte direkt nach der Herstellung (d. h. vor dem PMA) von der Art des Plasmas und des Prozeßgases abhängig ist. Durch das Tempern werden diese Herstellungsdefekte jedoch ausgeheilt und die Strom-Spannungs-Kennlinien gleichen sich an.

6.3.1 Variation der Siliciumdotierung

Wie in Kapitel 5.3.1 wurde die Dotierung des Siliciumsubstrates für verschiedene in HF- und LF-Plasmen hergestellte Tunnelisolatoren variiert. In Abbildung 6.9 ist die Abhängigkeit der Sättigungsstromdichte von der Dotierung für ein HF-Plasma mit NH_3 als Prozeßgas aufgetragen. Dabei wurden die Sättigungsstromdichte n der MIS-

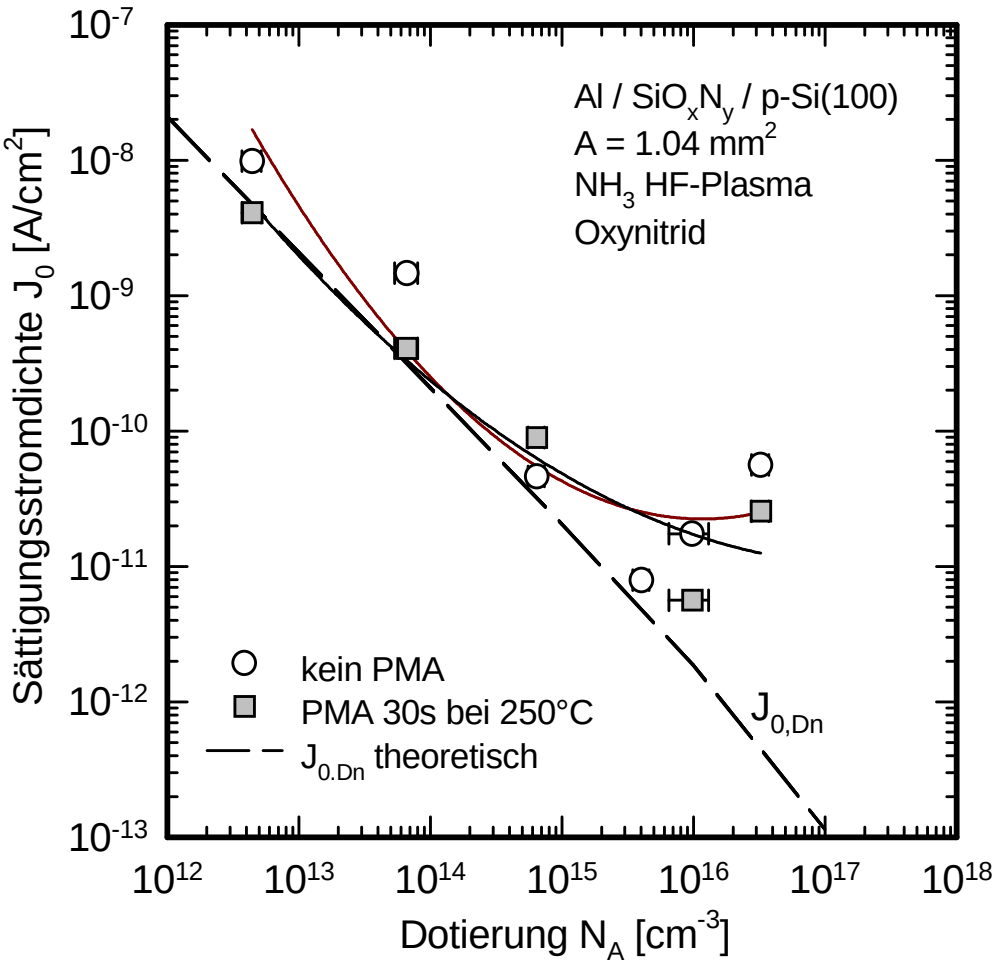

Abbildung 6.9: Variation der Sättigungsstromdichte (T = 25°C) mit der Siliciumdotierung für kreisförmige MIS-Tunneldioden (A = 1,04 mm^2), die einen in einem HF-Plasma mit NH_3 als Prozeßgas hergestellten Tunnelisolator aufweisen. J_{01} ist dabei sowohl für die unbehandelten als auch für getemperte Kontakte (30 s bei 250°C) eingetragen. Die gestrichelte Linie stellt die theoretische Grenze des Substrates $J_{0.Dn}$ dar.

Tunneldioden sowohl vor als auch nach einem PMA (30 s bei 250°C) eingezeichnet. Die ermittelten Werte liegen bei niedrigen Dotierungen nach dem PMA sehr nahe am theoretisch angenommenen Substratgrenzwert $J_{0.\mathrm{Dn}}$. Die Berechnung der theoretischen Sättigungsstromdichte J_0 geschieht wie in Kapitel 5.3.1.

Im Fall einer niedrigen Dotierung liegen die Sättigungsstromdichten der Dioden mit einem HF-Oxynitrid als Tunnelisolator deutlich näher am theoretischen Limit $J_{0.\mathrm{Dn}}$ als die Sättigungsstromdichte von Proben mit thermischem Oxid. Bei den für MISIL-Solarzellen relevanten Dotierungen (auf FZ-Material hergestellt) um $N_\mathrm{A} = 3{\cdot}10^{16}$ cm^{-3}

(0,5 Ωcm) liegen die Unterschiede aber nur noch innerhalb der Fehlergrenzen für beide Werte (HF-Oxynitrid: 5,6 pA/cm^2; Oxid: 4,4 pA/cm^2; beide Werte nach PMA bei 250°C). Bei hohen Dotierungen bleibt die gemessene Sättigungsstromdichte deutlich über dem theoretischen Limit des Substrates. In diesem Bereich wird demnach die Stromdichte nach dem PMA nicht mehr durch das Substrat begrenzt, sondern durch die Si/SiO_x-Grenzfläche. Bei sehr hohen Dotierungen ($> 1 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}) würde die Augerrekombination im Substrat die Grenze für die Sättigungsstromdichte darstellen [2]. Diese liegt jedoch noch außerhalb des in Abbildung 6.9 dargestellten Bereiches und ist folglich für diese Betrachtung nicht relevant. Die Sättigungsstromdichte bei Augerrekombination beträgt für eine Dotierung von $N_A = 1 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} etwa $J_{0.A} = 5 \cdot 10^{-14}$ A/cm^2. Die Sättigungsstromdichte wird also bei den vorliegenden Dioden, bei denen der Tunnelisolator mittels HF-Plasma und Ammoniak als Prozeßgas hergestellt wurde, wiederum von der Rekombination über Oberflächenzustände begrenzt.

6.3.2 Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungs-Kennlinie einer MIS-Tunneldiode mit einem Oxynitrid als Tunnelisolator besitzt ähnliche Hauptmerkmale wie die einer Standard-MOS-Tunneldiode. In Abbildung 6.10 sieht man die gemessenen Kennlinien einer MIS-Tunneldiode, deren Isolator in einem HF-Plasma mit N_2 als Prozeßgas hergestellt wurde. Der Druck während des Plasmaprozesses betrug $p = 50$ Pa (0,37 Torr) bei einer Temperatur des Probentellers von 400°C und einer Plasmaleistung von $P = 0,29$ W/cm^2. Die Dicke des Isolators der MIS-Tunneldiode betrug $d = 1,60$ nm.

In Abbildung 6.10 können wiederum vier Bereiche mit verschiedenen begrenzenden Strommechanismen differenziert werden. Im Bereich hoher Stromdichten und Temperaturen bis hinunter zu T = 150 K zeigen die Kennlinien Idealitätsfaktoren um n = 1,14, was für Dioden mit Oxynitriden aus Plasmaprozessen als Tunnelisolator ohne Temperung nach dem Prozessieren typisch ist. Aus dem Temperaturverlauf der Sättigungsstromdichten erhält man eine Barrierenhöhe von $E_1 = 0,95$ eV (siehe Abbildung 6.11) und einen annähernd konstanten Idealitätsfaktor (siehe Abbildung 6.12). Bei tieferen Temperaturen sinkt die Barrierenhöhe ähnlich wie bei Tunneldioden mit thermischem Tunneloxid auf $E_2 = 0,55$ eV. Gleichzeitig steigt der gemessene Idealitätsfaktor mit der Temperatur an. Bei niedrigen Stromdichten und Temperaturen oberhalb von ca. T = 210 K besitzen die Kennlinien Idealitätsfaktoren zwischen $n = 1,8$ und $n = 1,9$, was auf den Rekombinationsstrom in der Raumladungszone als dominanten Transportmechanismus schließen läßt. Bei noch tieferen Temperaturen und kleinen Stromdichten wird die Stromdichte wie auch schon bei der Standard-MIS-Tunneldiode temperaturunabhängig. In diesem Bereich stellt also wieder das quantenmechanische Tunneln durch die Barriere den begrenzenden Strommechanismus dar. Für eine Temperatur von T = 113 K folgt die Kennlinie im Vorwärtsspannungsbereich von etwa 0,25 V bis 0,70 V der vorausgesagten theoretischen Abhängigkeit von $J = aV^2 \exp(-b/V)$ (siehe

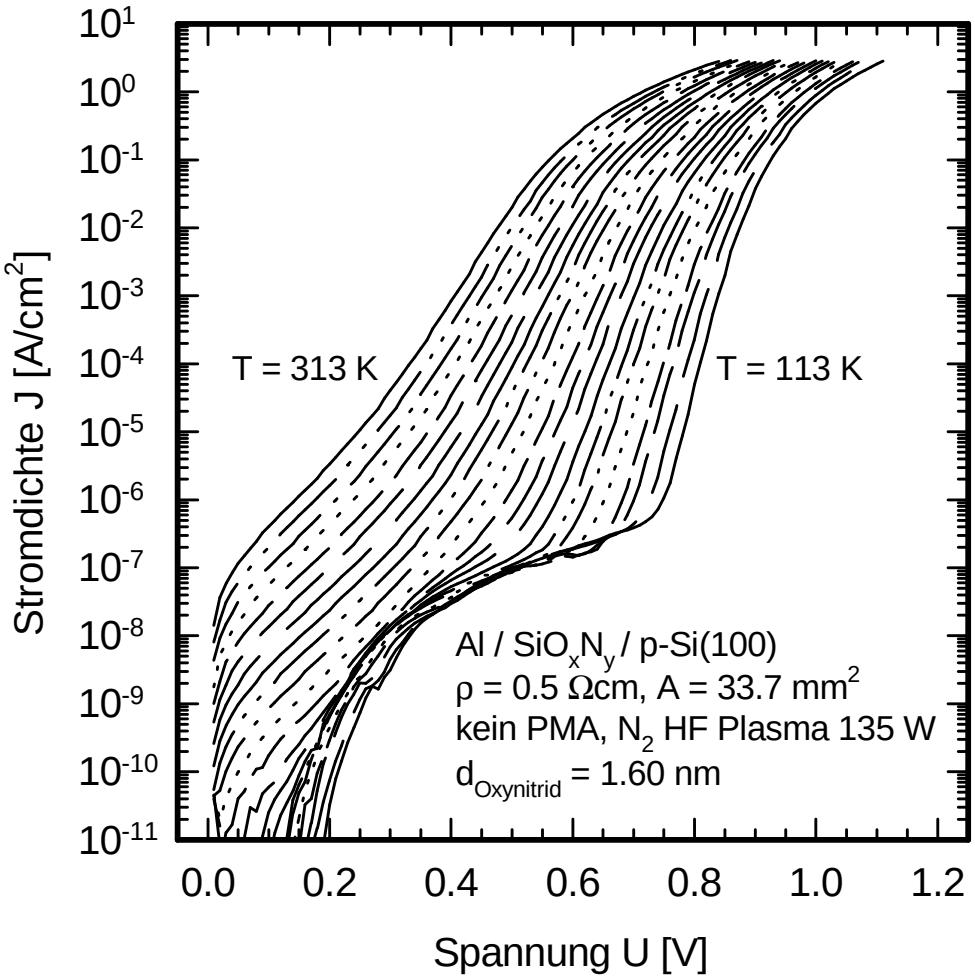

Abbildung 6.10: Gemessene $J-U$-Kennlinien einer MIS-Tunneldiode im Temperaturbereich zwischen 88 K und 323 K. Der Tunnelisolator wurde im HF-Plasma bei T=400°C mit N_2 als Prozeßgas hergestellt.

z. B. [99], S. 403). Eine numerische Anpassung in diesem Bereich ergibt für die Konstanten a und b die Werte $a = 5,5(2)\ \mu\mathrm{A/cm^2}$ sowie $b = 1,37(2)$ V. Für die Konstante b ergibt sich aus der Gleichung

$$b = \frac{4d\sqrt{2m^*}}{3q\hbar}\left(q\Phi_\mathrm{B}\right)^{3/2} \tag{6.2}$$

mit $m^* = 0,3m_\mathrm{e}$ und $\Phi_\mathrm{B} = 0,56$ eV ein Wert von $b = 1,43$ V. Dies stimmt mit den späteren Ergebnissen aus Kapitel 6.4 hervorragend überein. Die einzige Annahme bei der Berechnung war hierbei die effektive Masse der Elektronen. Diese Auswertung war bei der MIS-Tunneldiode mit thermischem Oxid leider nicht möglich, da die Messung zu verrauscht war.

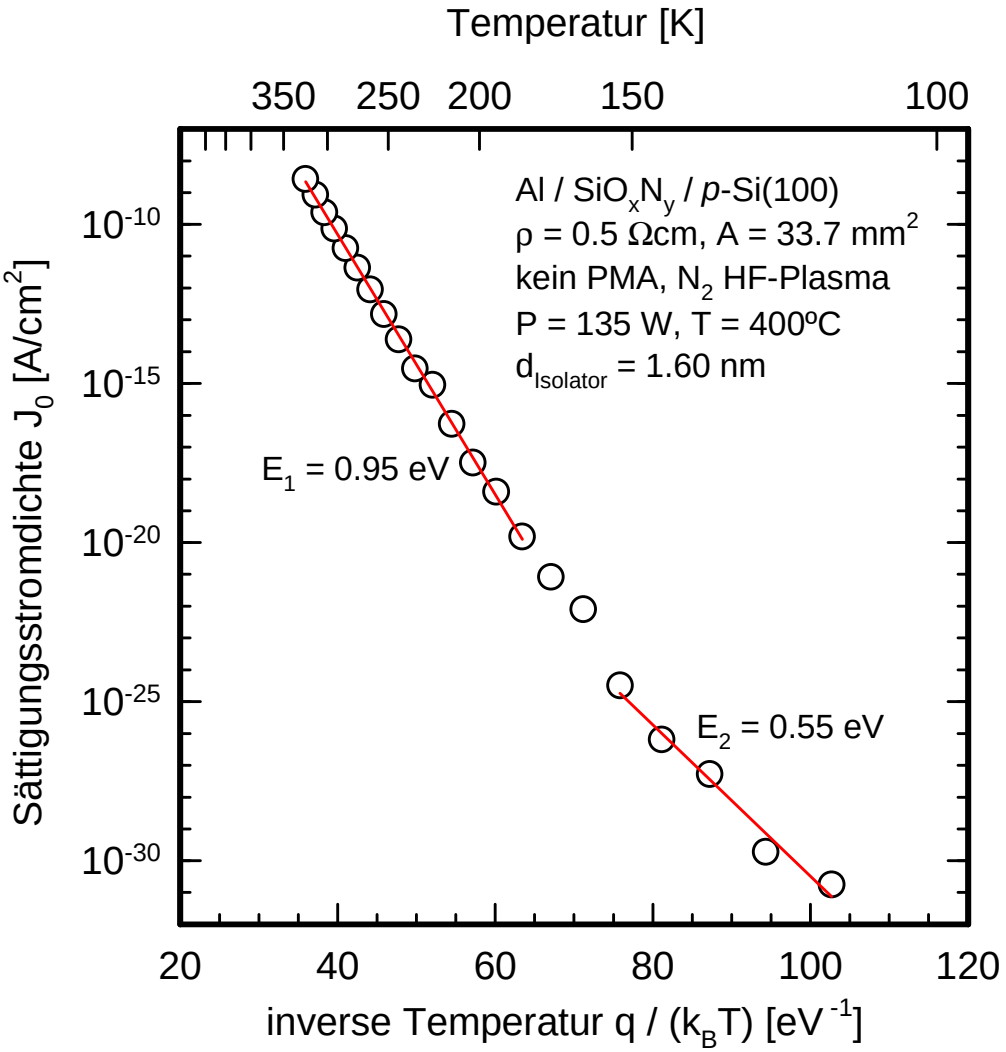

Abbildung 6.11: Die temperaturabhängige Sättigungsstromdichte J_{01} einer MIS-Tunneldiode mit einem im HF-Plasma (N_2) hergestellten Tunnelisolator. Die Auswertung erfolgte nach dem Verfahren von CHEUNG.

In Abbildung 6.12 sieht man eine Auftragung von $(n^{-1} - 1)$ in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Betrachtet man die Störungsrechnung erster Ordnung (siehe Gleichung 2.68), dann ist die Abweichung von einem konstanten Idealitätsfaktor auf Nicht-Idealitäten der Barrierenhöhe oder der Richardson-Konstante zurückzuführen. Bei Temperaturen oberhalb von etwa 150 K ist der Idealitätsfaktor praktisch konstant, wie es von der Theorie erwartet wird. Dies bedeutet, daß das Abweichen des Idealitätsfaktors von eins durch die Oberflächenrekombination hervorgerufen wird und nicht durch Nicht-Idealitäten der Barrierenhöhe oder der Richardson-Konstante [22]. Bei tieferen Temperaturen korreliert das Verhalten des Idealitätsfaktors auch mit der Änderung der Barrierenhöhe von 0,99 eV zu 0,55 eV in Abbildung 6.11, was in demselben Temperaturbereich geschieht. Der Wechsel von einem begrenzenden Transport-

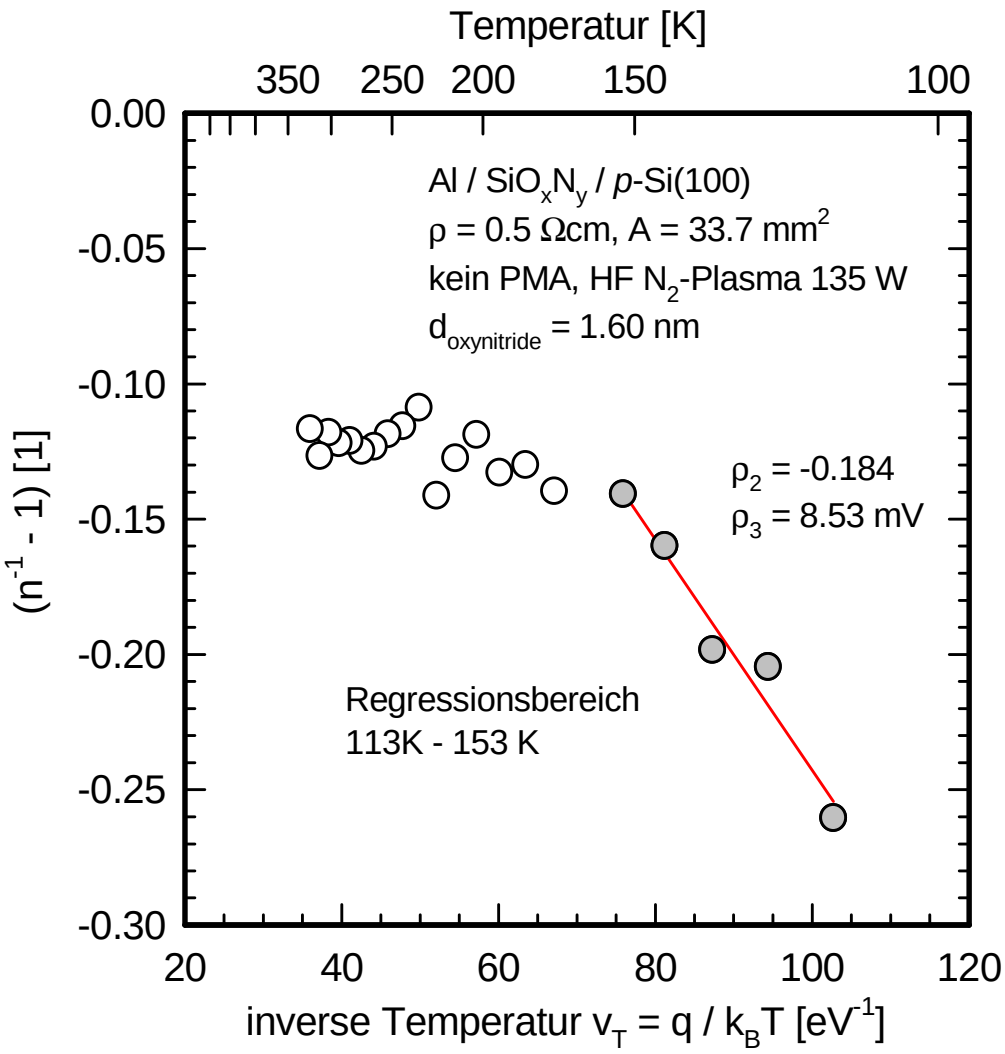

Abbildung 6.12: Der temperaturabhängige Idealitätsfaktor einer im HF-Plasma hergestellten MIS-Tunneldiode. Das Prozeßgas war hierbei Stickstoff.

mechanismus zum anderen geht aus den beiden Abbildungen deutlich hervor.

In [106] wurde von WERNER und GÜTTLER ein Modell vorgestellt, mit dem ein ähnliches Temperaturverhalten des Idealitätsfaktors von Schottky-Dioden erklärt wurde. Diese zeigten über einen großen Temperaturbereich eine Variation des Idealitätsfaktor mit der Temperatur äquivalent zu der in Abbildung 6.12. Dieses Modell setzte nur eine nicht ideal homogene Barriere voraus, d. h. die Barrierenhöhe zeigte eine räumliche Variation. Aus einer angenommenen gaußförmigen Barrierenverteilung, die die Breite $\Delta\sigma$ und den Mittelwert $\Delta\bar{\Phi}_{\mathrm{B}}$ besitzt (was einer Absenkung der Barriere entspricht), können zwei Parameter bestimmt werden, die mit der Änderung des Idealitätsfaktors mit der Temperatur verknüpft sind. Die in [106] hergeleiteten Gleichungen lauten

$$n^{-1}(T) - 1 \;=\; -\rho_2 + \frac{2\,\rho_3}{2k_{\mathrm{B}}T} \quad \text{mit} \tag{6.3}$$

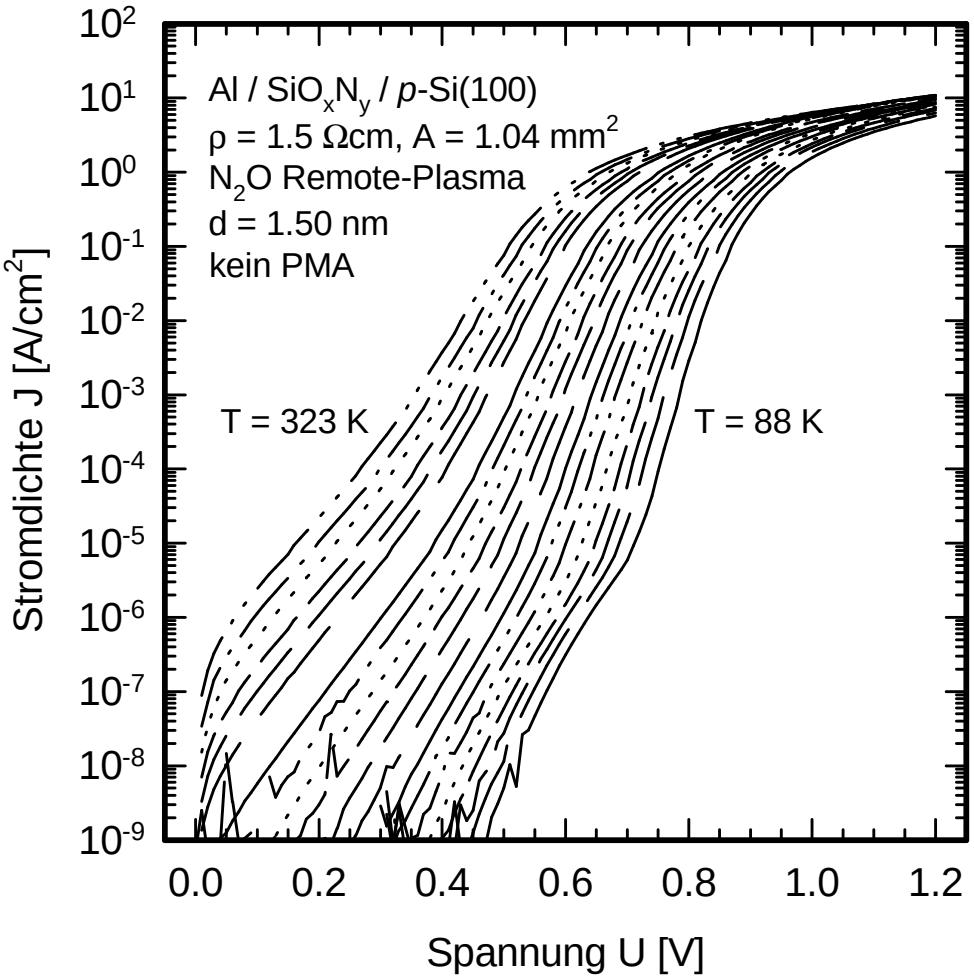

Abbildung 6.13: Die gemessene $J-U$-Kennlinien einer MIS-Tunneldiode im Temperaturbereich zwischen 88 K und 323 K. Der Tunnelisolator wurde in einem Remote-Plasma bei T = 375°C mit N_2O als Prozeßgas hergestellt.

$$\Delta\sigma = \rho_3\, U \tag{6.4}$$

$$\Delta\bar{\Phi}_{\mathrm{B}} = \rho_2 U. \tag{6.5}$$

Diese können identisch auf MIS-Tunneldioden übertragen werden. Damit gewinnen die in Abbildung 6.12 angegebenen Parameter ρ_2 und ρ_3 eine besondere Bedeutung. ρ_3 gibt die Breite der Barrierenverteilung an. Um die Variation des Idealitätsfaktors in Abbildung 6.12 zu erklären, braucht die Barriere nur eine Variation von etwa 8 mV oder weniger als 2% zu aufzuweisen. Eine Variation der Barrierenhöhe in dieser Größenordnung scheint durchaus plausibel, da der Tunnelisolator mit einer Dicke von wenigen Atomlagen sicherlich nicht atomar eben und homogen ist.

In Abbildung 6.13 ist die Temperaturabhängigkeit einer weiteren MIS-Tunneldiode

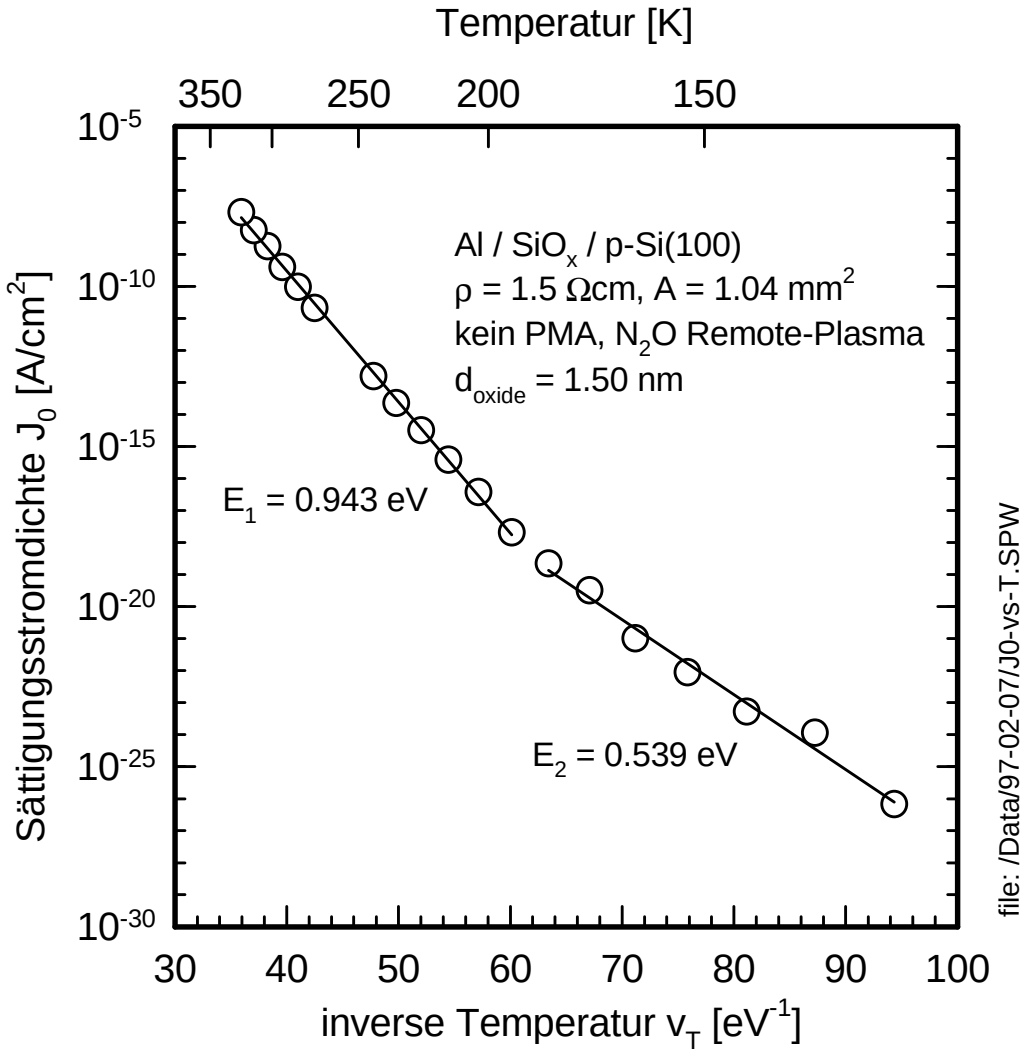

Abbildung 6.14: Die temperaturabhängige Sättigungsstromdichte J_{01} einer MIS-Tunneldiode mit einem im Remote-Plasma (N_2O) hergestellten Tunnelisolator. Die Auswertung erfolgte nach dem Verfahren von CHEUNG.

gezeigt. Der Tunnelisolator wurde in der Remote-Plasmaanlage mit N_2O als Prozeßgas bei 400°C hergestellt. Die Charakteristik der Kennlinien ist bis auf den Bereich bei tiefen Temperaturen und kleinen Stromdichten identisch zu Abbildung 6.10. Es existiert in diesem Bereich demnach kein Strompfad, der bei vergleichbaren Spannungen eine ähnlich hohe Stromdichte zuläßt. Wir führen diesen Effekt auf die bei Remote-prozessierten Proben stark unterdrückte Rekombination in der Raumladungszone zurück.

Die Auswertung der Kennlinien bei hohen Stromdichten ist in den Abbildungen 6.14 und 6.15 gezeigt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsstromdichte ergibt sich eine Barrierenhöhe von $E_1 = 0{,}94$ eV bei Temperaturen oberhalb von 190 K.

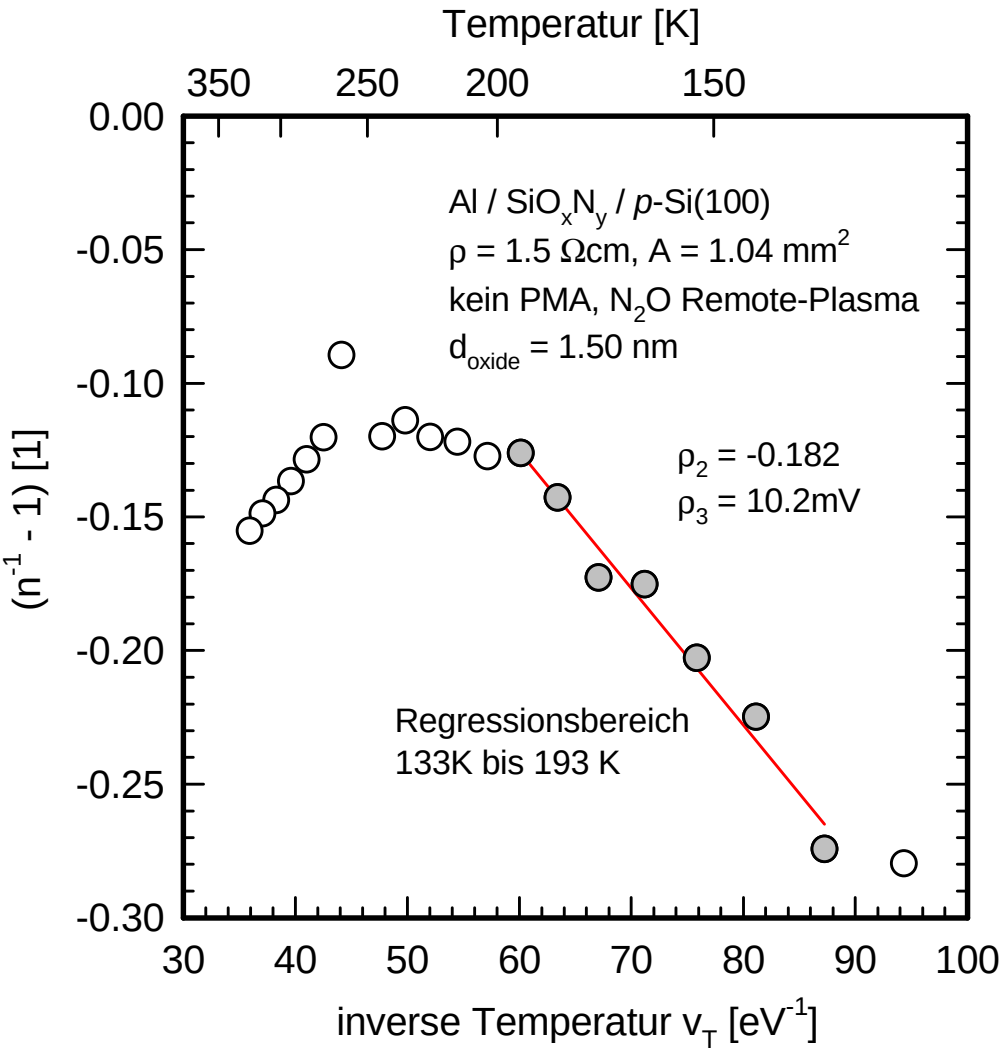

Abbildung 6.15: Der temperaturabhängige Idealitätsfaktor einer MIS-Tunneldiode mit einem Remote-Plasmaoxid als Tunnelisolator. Das verwendete Prozeßgas war N_2O.

Die Barrierenhöhe liegt also wiederum deutlich unter der Bandlücke des Siliciumsubstrates. Bei Temperaturen unterhalb von 190 K ergibt sich eine Barrierenhöhe von $E_2 = 0{,}54$ eV. Wie bei allen anderen untersuchten MIS-Tunneldioden ändert sich das Verhalten des Idealitätsfaktors mit dem Wechsel in der Barrierenhöhe.

6.3.3 Die elektrische Degradation von MIS-Tunneldioden unter thermischer Belastung

Die elektrische Degradation von MIS-Tunneldioden unter thermischer Belastung ist für die weiterführende Prozessierung von MIS-Solarzellen sehr wichtig. Eines der Ziele dieser Arbeit war daher die Herstellung von MIS-Tunneldioden mit verbesserter ther-

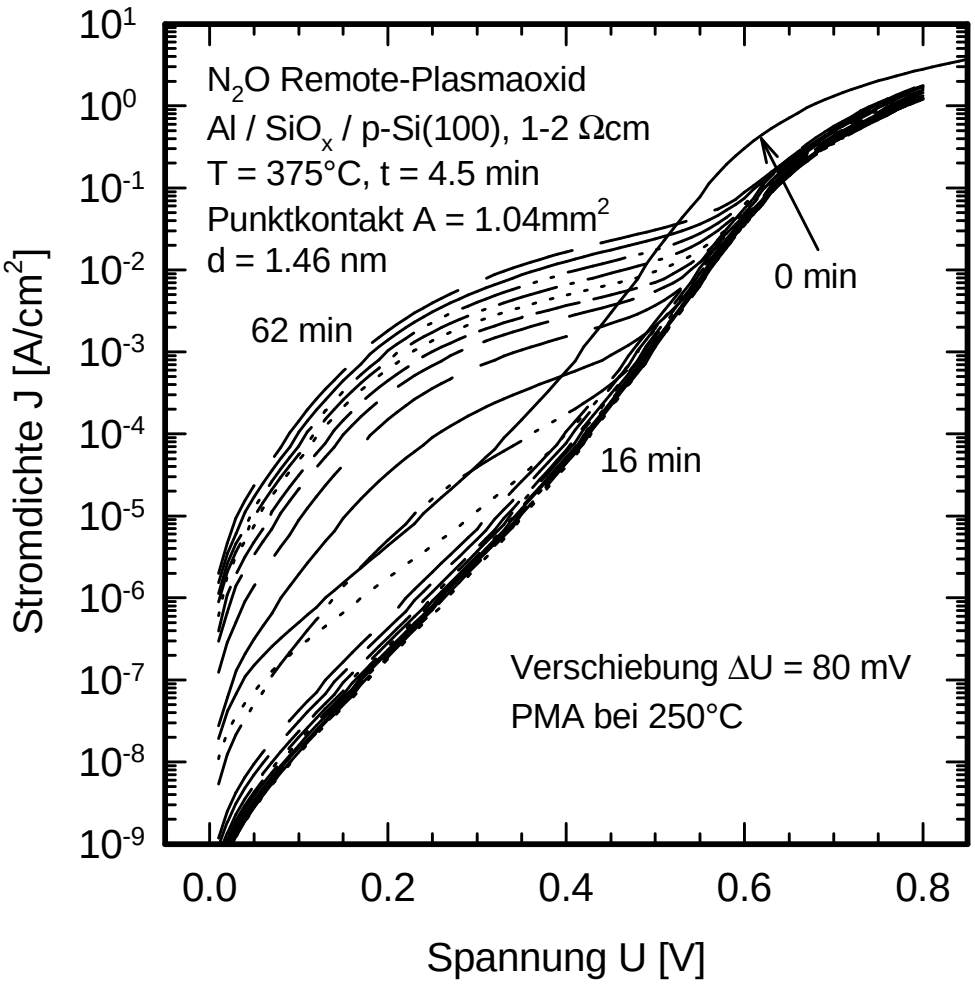

Abbildung 6.16: Die gemessenen Dunkelkennlinien (T = 25°C) einer im Remote-Plasma hergestellten Al/SiO_xN_y/p-Si MIS-Tunneldiode bei sukzessiver Temperung (PMA) an Luft bei 250°C. Die anfängliche Verschiebung der Kennlinie zu höheren Spannungen ist deutlich zu beobachten.

mischer Stabilität. Diese Bemühungen waren erfolgreich, wie in [6] gezeigt wurde. Die Art der Prozessierung der Tunnelisolatoren spielt dabei eine wichtige Rolle.

Die thermische Stabilität der MIS-Tunneldiode wird durch die Reduktion der Tunnelisolatorschicht durch das Aluminium bestimmt. Wird dieser Prozeß unterbunden oder erschwert, sollte die Tunneldiode eine deutlich erhöhte thermische Stabilität aufweisen. Dies wird von Oxynitridschichten erwartet, da die dort vorhandenen Nitridbindungen die Reaktivität des Aluminiums senken. Das System Al/Si_3N_4 weist jedoch auch Instabilitäten gegenüber Tempern auf [4, 6]. Außerdem wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit festgestellt, daß auch Plasmaoxidschichten gegenüber Tempern sehr stabil sind und gegenüber Plasmaoxynitridschichten nicht schlechter sind [5].

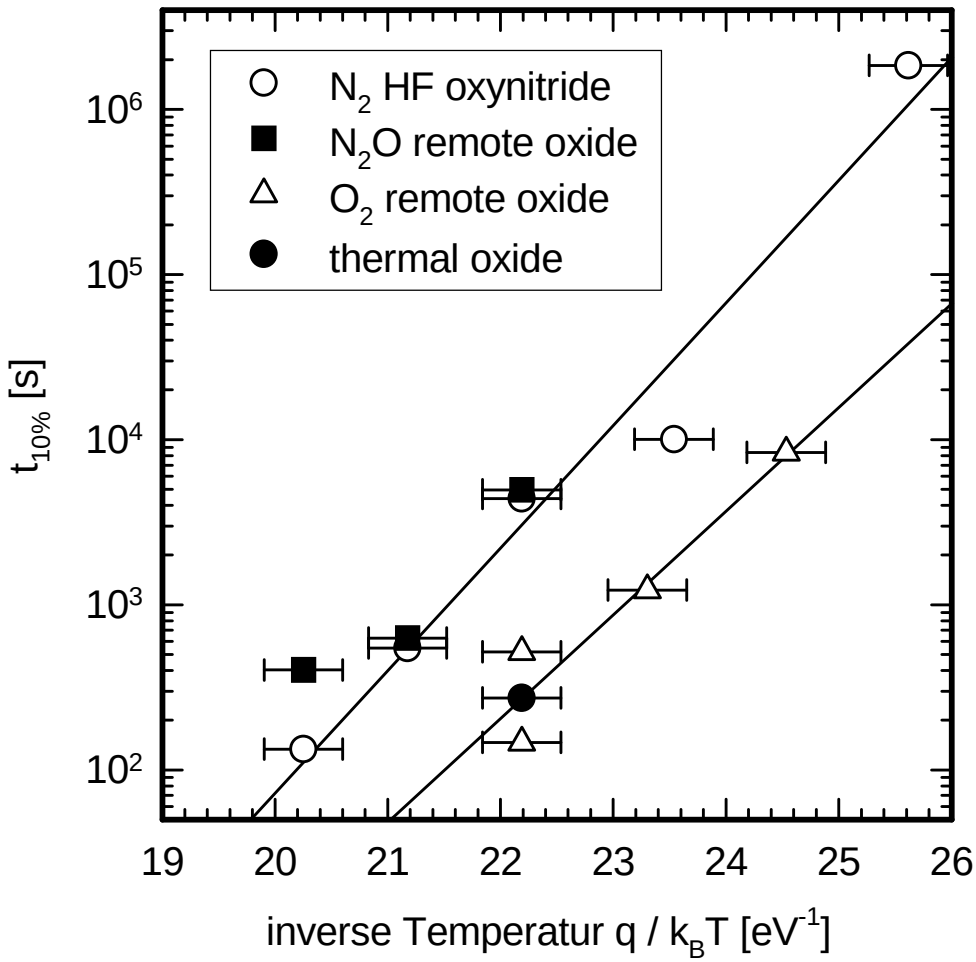

Abbildung 6.17: Die thermische Degradation von Al/SiO_xN_y/p-Si MIS-Tunneldioden bei Temperaturen zwischen 200°C und 300°C. $t_{10\%}$ bedeutet eine 10%-ige Verschlechterung der Sättigungsstromdichte.

Die elektrische Degradation einer MIS-Tunneldiode mit einem thermisch erzeugten Tunneloxid wurde bereits in Kapitel 5.3.3 beschrieben. Die Degradation der elektrischen Kennlinie einer MIS-Tunneldiode mit einem Plasmaoxid (N_2O HF-Plasma) während thermischer Belastung zeigt Abbildung 6.16. Dieses System stellt das thermisch stabilste aller in dieser Arbeit untersuchten MIS-Systeme dar. Der Tunnelisolator wurde bei einer Temperatur von T = 375°C, einem Druck von p = 40 Pa (0,30 Torr), einer Remote-Plasmaleistung von P = 80 W und N_2O als Prozeßgas hergestellt. Dieser Prozeß ergibt reine Oxidschichten, wie aus den parallel gemessenen GIR-Spektren zu sehen ist (siehe auch Abbildung 6.5). Die ellipsometrisch gemessene Dicke des Tunnelisolators betrug d = 1,46 nm nach einer Beschichtungszeit von t = 270 s.

Im ungetemperten Fall besitzen MIS-Tunneldioden mit Oxynitriden in der Regel eine im Vergleich zu den Oxiden relativ große Sättigungsstromdichte. Beim Tempern verschiebt sich dann die Kennlinie zu höheren Spannungen. Im Extremfall beträgt diese Verschiebung bis zu 85 mV; bei einem thermischen Oxid beträgt diese nur etwa 10 mV bis 20 mV und liegt bei Plasmaoxiden und Plasmaoxynitriden typischerweise bei ca. 40 mV. Dies kann auch in Abbildung 6.16 beobachtet werden. Die Spannungsdifferenz zwischen der ungetemperten und der besten Kennlinie nach 965 s (ca. 16 min) beträgt bei einer Stromdichte von $J = 1\text{mA/cm}^2$ $\Delta U = 80$ mV. $U(J = 1\text{mA/cm}^2)$ erreicht einen für die untersuchten MIS-Tunneldioden typischen Wert von $U = 0,4963$ V.

Es konnte in dieser Arbeit bereits gezeigt werden (Kapitel 6.3), daß die Verbesserung der Strom-Spannungs-Kennlinie durch die Absättigung von Oberflächenzuständen in der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Isolator herbeigeführt wird. Die anschließende Degradation der Kennlinie wird durch die Reduktion der Tunnelisolatorschicht hervorgerufen. Dies zeigen eindeutig GIR-Messungen, die sukzessive beim Tempern von GIR-Proben aufgenommen wurden, ansonsten jedoch identisch zu den Tunneldioden prozessiert wurden.

Neben der Abhängigkeit von der Art der Schicht interessiert primär die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Degradation, da die Tunnelisolatoren bei der Herstellung der Antireflexionsschicht Temperaturen von 250°C für ca. 3–4 Minuten ohne großen Schaden überstehen müssen. Bei realen Proben wird die Kennlinie während der Beschichtung verbessert, wie man der Abbildung 6.16 entnehmen kann. Die oben erwähnte Temperzeit von t = 16 min ist mehr als ausreichend zur Prozessierung der Antireflexionsschicht, d. h. die Temperatur während des PMA's kann bei diesem System sogar noch erhöht werden. Um nun auch die Degradation quantitativ zu spezifizieren, wurden für verschiedene Temperaturen (200°C-300°C) die Zeiten ermittelt, nach denen die Sättigungsstromdichten um 10% gegenüber den optimalen Werten verringert waren. Der Verlauf der ermittelten Zeiten ist von der gewählten Prozentzahl unabhängig, d. h. die Steigung bleibt für verschiedene Werte gleich. Dieses Vorgehen berücksichtigt nur den Degradationsprozeß, da bei den Zeiten von der optimalen Kennlinie ausgegangen wird. Abbildung 6.17 zeigt die gemessene Degradationszeit über der inversen Temperatur. Es sind die Ergebnisse von drei verschiedenen Systemen dargestellt. Zum Vergleich wurde ein typischer Wert für das Standard-System mit eingezeichnet (gefüllter Punkt). In der Literatur sind widersprüchliche Angaben zur thermischen Stabilität des Standard Al/SiO_x/p-Si Systems zu finden [18, 38], so daß wir uns auf den Vergleich der bei uns hergestellten MIS-Tunneldioden beschränken. Die gewählte Arhenius-Auftragung ist rein intuitiv. Godfrey und Green [38] ermittelten aus diesem Plot eine Aktivierungsenergie von $2,56 \pm 0,12$ eV, die mit der zur Reduktion des Siliciumoxides durch das Aluminium übereinstimmt. Dies konnte mit den vorliegenden Messungen jedoch nicht bestätigt werden. Aus den Daten der Abbildung 6.17 ergibt sich eine „Aktivierungsenergie" E_A zwischen 1,33 eV und 1,46 eV.

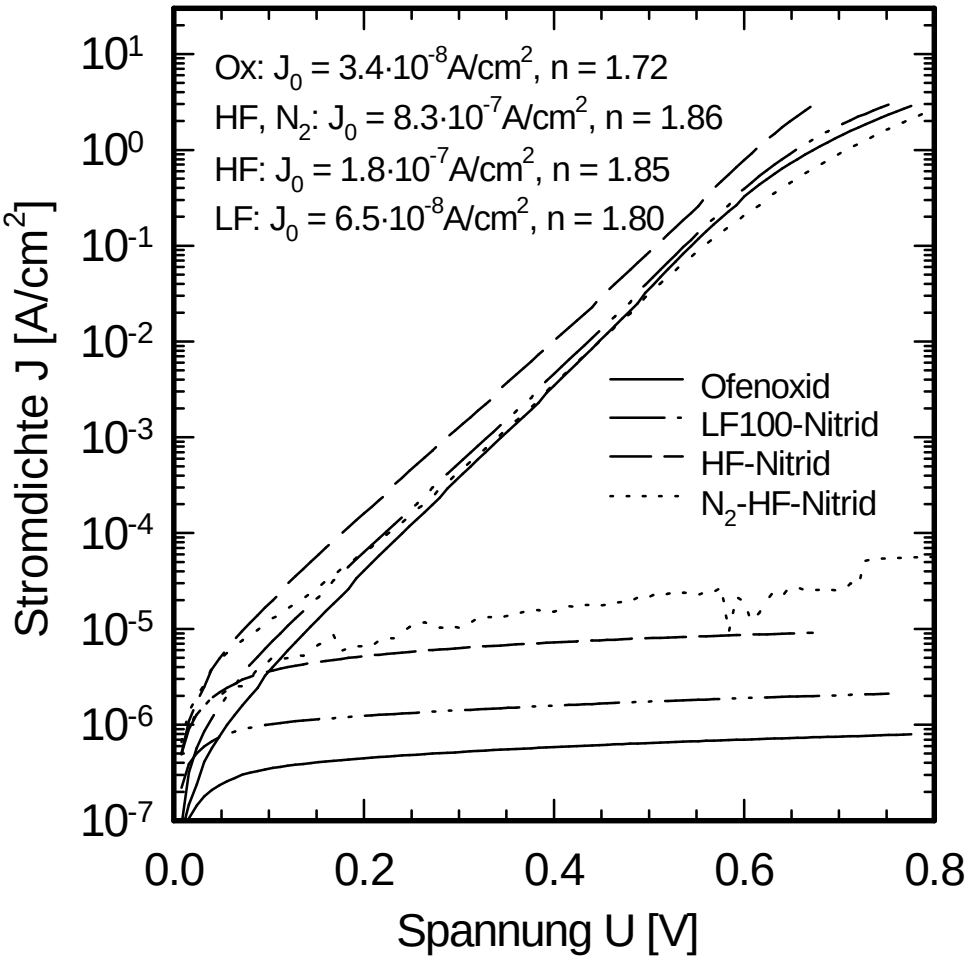

Abbildung 6.18: Die gemessenen Kennlinien von MIS-Tunneldioden mit gitterförmiger Frontelektrode vor einem PMA ohne Antireflexionsschicht. Alle Kennlinien werden durch Randeffekte der Frontmetallisierung dominiert. Es existiert nur unter den Metallfingern eine Inversionsschicht.

Bierhals *et al.* haben in [12] eine weiterführende Erklärung zu den bei der Degradation der Kennlinien stattfindenden Prozessen der Kontakte vorgestellt, die eine sehr gute Interpretation der vorliegenden Daten erlaubt. Ein *zweistufiger* Prozeß führt zur Reduktion des Siliciums und zur Oxidation des Aluminiums. Neben der Reduktion des Siliciums ist die Diffusion des Sauerstoffs zur Reaktionsgrenzfläche ein bestimmender Faktor. Mit diesem Modell ist jedoch die Interpretation der Steigung als Aktivierungsenergie falsch.

Vergleich von MISIL-Solarzellen mit verschiedenen Tunnelisolatoren

Die Untersuchung des Temperverhaltens von MISIL-Solarzellen (MIS-Tunneldioden mit einem Frontgitter und einem Inversionsschichtemitter im Zwischenfingergebiet) zeigt ein ähnliches Ergebnis wie MIS-Tunneldioden mit kreisförmiger Frontmetallisierung. In Abbildung 6.18 sind die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien von vier verschiedenen MIS-Tunneldioden mit gitterförmiger Frontelektrode zu sehen. Dies sind noch *keine* MISIL-Solarzellen, da die Inversionsschicht im Zwischenfingergebiet fehlt. Die Isolatordicken der Tunnelisolatoren betrugen: thermisches Oxid d = 1,33 nm, HF-Plasma mit N_2 d = 1,88 nm, HF-Plasma mit NH_3 d = 1,16 nm und LF100-Plasma mit NH_3 d = 1,88 nm. Die Substratdotierung lag bei $N_A = 3 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}, die Proben waren noch ungetempert. Die Vorwärtskennlinien sind alle vollständig durch Randeffekte des Frontgitters dominiert und zeigen ein fast identisches Verhalten. Die im LF- bzw. HF-Plasma hergestellten Proben besitzen etwas schlechtere Kennlinien als die Proben mit dem thermisch oxidierten Tunnelisolator. Dies ist auch deutlich in den Sperrkennlinien zu erkennen (zur Übersichtlichkeit in den ersten Quadranten transformiert), die bei der Standard-MIS-Tunneldiode die kleinsten Stromdichten aufweist. Etwas aus dem Rahmen fällt die im NH_3-HF-Plasma hergestellte MIS-Tunneldiode. Die Kennlinie ist aufgrund des sehr dünnen Tunnelisolators deutlich weiter zu kleineren Spannungen verschoben als die restlichen Kennlinien.

Tempert man nun die in Abbildung 6.18 dargestellten Proben, dann verhalten sich deren Kennlinien (siehe Abbildung 6.19) ähnlich wie in Abbildung 5.10 und 6.16.

Parameter	th. Oxid	HF-NH_3	HF-NH_3,(2)	HF-N_2	LF100-NH_3
d(Ellip.) [nm]	1,33	1,16	1,39	1,88	1,88
T(PMA) für 5 min (°C)	250	270	250	300	270
n ($J_{sc} - U_{oc}$)	1,01	1,15	1,004	1,01	1,02
J_0 ($J_{sc} - U_{oc}$) [pA/cm^2]	3,4	110	9,7	3,9	5,1
$R_{s.light}$(MPP) [Ωcm^2]	1,48	1,22	4,87	3,16	1,97
$R_{s.dark}(J_{sc})$ [Ωcm^2]	0,99	0,69	0,93	2,42	1,25
U_{oc} [V]	0,5985	0,5794	0,5649	0,5711	0,5916
U(MPP) [V]	0,481	0,465	0,442	0,395	0,461
J_{sc} [mA/cm^2]	33,7	33,7	33,7	31,7	33,8
J(MPP) [mA/cm^2]	31,2	31,4	30,7	23,7	31,0
FF [%]	74,4	70,9	71,3	52,3	71,9
η [%]	15,0	13,1	13,7	7,5	14,3

Tabelle 6.2: Die aus $J_{sc} - U_{oc}$-Kurven ermittelte Diodenparameter von fertigen MISIL-Solarzellen mit unterschiedlichen Tunnelisolatoren. Die Messungen sind alle an hausinternen Meßplätzen durchgeführt worden.

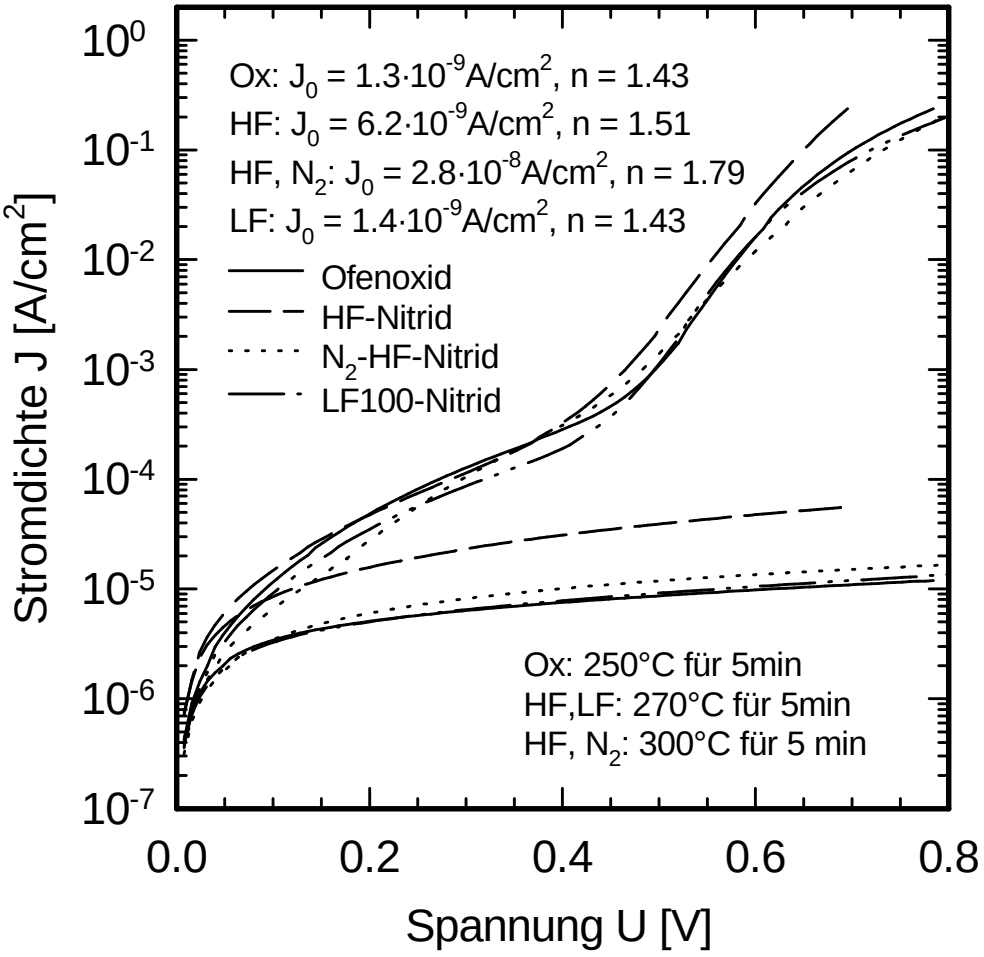

Abbildung 6.19: Die gemessenen Solarzellenkennlinien nach einem PMA. Die Sättigungsstromdichte und der Idealitätsfaktor wurden durch eine Regression im linearen Teil der Kennlinie (U $\approx$ 0,55 V) ermittelt.

Das Tempern ist durch das Aufbringen der Antireflexionsschicht bedingt. Die Strom-Spannungs-Kennlinien verschieben sich im Bereich hoher Stromdichten zu größeren Spannungen und bilden im unteren Stromdichtebereich einen Temperbauch aus. Letzterer ist für Solarzellen nicht relevant, da die Stromdichten deutlich unter den typischen Werten des Kurzschlußstromes bei einer Sonne liegen. Wie schon in Abbildung 6.18 besitzt die NH_3-HF-Diode eine deutlich schlechtere Kennlinie als die anderen, da sie bereits bei niedrigeren Spannungen abknickt.

Aus den $J_{sc} - U_{oc}$–Kurven ergeben sich für die Solarzellen mit dem thermischen Oxid sowie dem LF100-NH_3-Oxynitrid vergleichbare Werte. Diese sind in Tabelle 6.2 aufgeführt, zusammen mit aus der Hellkennlinie ermittelten Parametern. Zusätzlich

finden sich im Tabelle 6.2 die entsprechenden Daten von MISIL-Solarzellen, welche drei andere Tunnelisolatoren aufweisen. Die Werte der anderen beiden Zellen zeigen auf, daß die Isolatorschichtdicken für eine Solarzelle entweder zu groß oder zu klein sind. Im Falle des HF-NH_3-Oxynitrides ist die Dicke des Tunnelisolators zu gering. Die Sättigungsstromdichte sowie der Idealitätsfaktor der MIS-Tunneldiode liegt deutlich über den Vergleichswerten der anderen Dioden. Es ist in Tabelle 6.2 eine weitere Probe mit einem HF-NH_3-Tunnelisolator zum Vergleich aufgeführt. Diese zeigt bis auf einen hohen Serienwiderstand $R_{\mathrm{s.light}}$ mit den Standardzellen vergleichbare Parameter. Im Falle der HF-N_2-Diode ist die Isolatorschichtdicke zu groß. Die Sättigungsstromdichte und der Idealitätsfaktor sind zwar exzellent, aber der Serienwiderstand (sowohl am MPP als auch im Dunkeln) ist deutlich zu hoch. Durch die Optimierung der Schichtdicken kann dieses Problem behoben werden. Im Vergleich zum thermischen Oxid halten die Plasma-Oxynitride jedoch höhere Temperaturen während des Aufbringens der Antireflexionsschicht aus. Die Kennlinie einer MIS-Tunneldiode mit einem thermischen Oxid ist nach 5 min bei T = 270°C komplett degradiert, d. h. der Wirkungsgrad derartiger Solarzellen ist gegenüber einem PMA bei 250°C deutlich verschlechtert.

6.3.4 Kapazitäts-Spannungs- und Impedanz-Messungen

Wie bei den MIS-Tunneldioden mit thermischen Tunneloxiden wurden auch bei den MIS-Tunneldioden mit Oxynitriden frequenzabhängige $C-U$-Messungen durchgeführt. Diese beschränken sich im allgemeinen auf Spannungen im Sperrbereich und kleine Durchlaßspannungen, da sonst die Leckströme bei der Messung zu groß werden und diese verfälschen. Bei diesen Messungen erwartet man wie bei den thermischen Oxiden ein praktisch ideales Verhalten. Die Oberflächenzustände equilibrieren auch bei dickeren Dielektrika mit dem Metall, da die Tunnelwahrscheinlichkeit groß, die Stromdichte und die Relaxationszeit demgegenüber jedoch klein ist.

Die Ergebnisse einer frequenzabhängigen $C-U$-Messung (Admittanz- bzw. Impedanzmessung) sind in Abbildung 6.20 für eine MIS-Tunneldiode (kreisförmige Frontmetallisierung) mit einem LF100-Oxynitrid als Tunnelisolator zu sehen. Die Prozeßparameter wurden wie folgt gewählt: Prozeßtemperatur 450°C, Prozeßgas NH_3, eingestrahlte Leistung P = 21 mW/cm^2, Druck im Rezipienten p = 40 Pa (0,30 Torr), Dotierung des p-Si(100)-Substrates $N_{\mathrm{A}} = 9,8 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}, Beschichtungsdauer t = 15 s. In der Abbildung 6.20 ist der Realteil der Impedanz gegenüber dem Imaginärteil aufgetragen. Die Variable stellt hierbei die Frequenz der Messung dar. Das hier gemessene Verhalten der Impedanz ist für alle untersuchten MIS-Tunneldioden mit Plasma-Oxynitrid und Plasma-Oxidisolatoren repräsentativ. Es wurde eine Tunneldiode ausgewählt, die im LF100-Plasma nitriert wurde, da diese Systeme die dicksten Isolatoren der hier untersuchten Proben besaßen, und somit auch die kleinsten Leckströme und den größten Serienwiderstand. Aus dem Verlauf der Meßdaten ergibt sich für das Ersatzschaltbild eine Parallelschaltung eines Widerstandes und einer Kapazität, wie für eine ideale MIS-

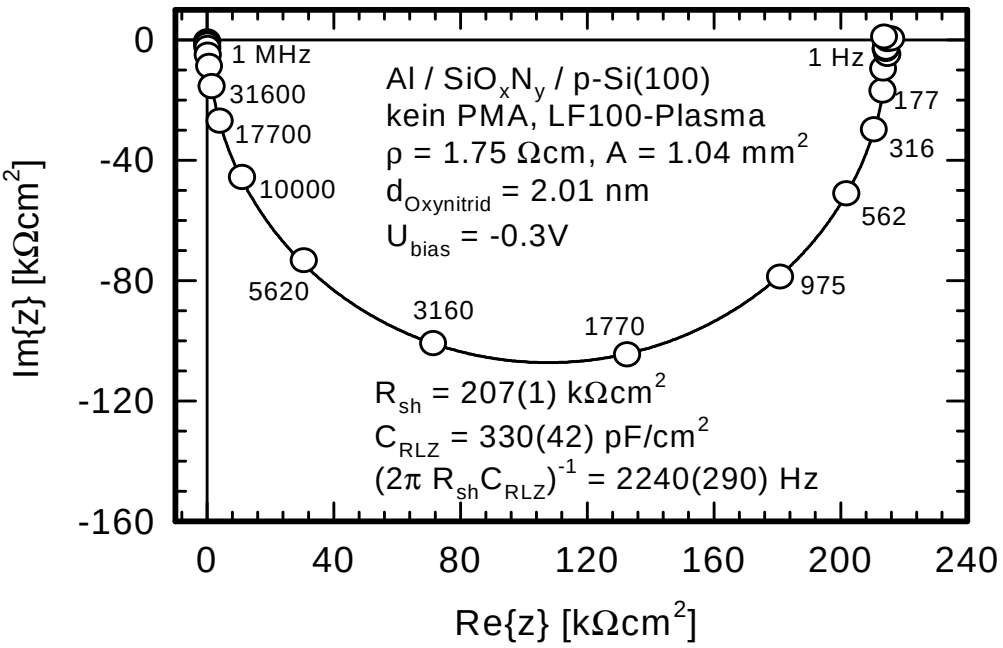

Abbildung 6.20: Impedanzspektrum einer Al/SiO_xN_y/p-Si MIS-Tunneldiode mit einem LF100-Oxynitrid als Tunnelisolator. Die Meßfrequenz wurde bei einer Biasspannung von -0,3 V zwischen 1 Hz und 1 MHz variiert. Die durchgezogene Linie ergibt sich aus dem im Text beschriebenen Ersatzschaltbild.

Tunneldiode erwartet wird. Dieses Modell entspricht auch der durchgezogenen Linie in Abbildung 6.21. Die Übereinstimmung zwischen den Meßdaten und dem Modell ist sehr gut. Dies wird auch aus den kleinen Fehlern für R_{sh} und C_{RLZ} ersichtlich. Trägt man den Betrag der Impedanz über der Frequenz auf (siehe Abbildung 6.21), dann wird aus der Abweichung des Modells von der Messung bei hohen Frequenzen ersichtlich, ob das Ersatzschaltbild durch einen Serienwiderstand ergänzt werden muß oder nicht. Dieser geht als konstanter Wert in das Spektrum mit ein und führt dann bei hohen Frequenzen zu einer konstanten Impedanz. Im vorliegenden Fall ist dies aufgrund des relativ dicken Tunnelisolators mit den sehr kleinen Leckströmen nicht notwendig. Impedanzmessungen mit höheren Frequenzen als den hier verwendeten könnten eine solche Anpassung aber notwendig machen.

Aus der Frequenzabhängigkeit der Impedanz der MIS-Tunneldioden wird deutlich, daß die Kapazität der Oberflächenzustände durch diese Meßmethode nicht sichtbar wird. Diese weitere Kapazität mit einem anderen Frequenzverhalten würde sich in der Messung als ein weiterer Kreis mit einem anderen Radius bemerkbar machen. Diese erscheinen im Impedanzspektrum in Abbildung 6.20 jedoch nicht. Da die Oberflächenzustände mit dem Metall im Gleichgewicht stehen und mit einer Zeitkonstanten

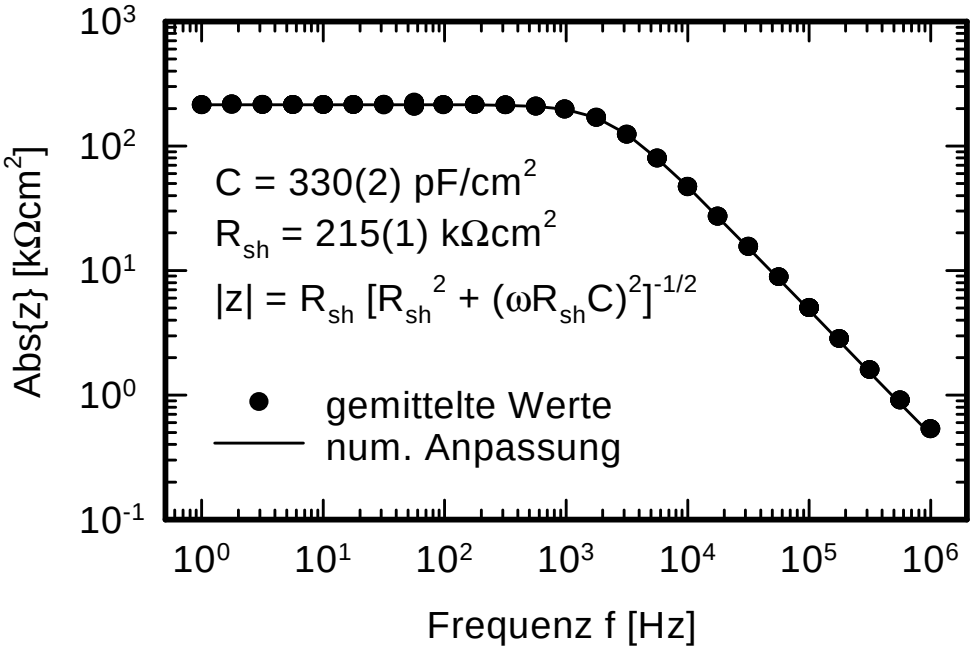

Abbildung 6.21: Absolutwert der Impedanz einer MIS-Tunneldiode mit LF100-Oxynitrid als Tunnelisolator (siehe auch Abbildung 6.20). Bei der Auftragung über der Frequenz ist eine durch den Serienwiderstand verursachte Abweichung der Impedanz bei hohen Frequenzen vom Modell besser sichtbar. Die durchgezogene Linie ergibt sich aus dem im Text beschriebenen Ersatzschaltbild.

deutlich unter 1 ns equilibrieren, müßte die Meßfrequenz über 1 GHz betragen, ehe diese meßbar wären. Diese Meßmethode ist also in dieser Form nicht geeignet, um Oberflächenzustände nachzuweisen.

Die an den verschiedenen Systemen durchgeführten $C-U$-Messungen ergeben Werte für V_{bi} zwischen -0,78 V und -0,86 V. Der Wert für MIS-Tunneldioden mit thermischem Oxid als Isolator liegt mit -0,83 V dazwischen. Berechnet man nach Gleichung 4.2 die resultierende Barrierenhöhe, müssen vorher der Abstand zwischen Ferminiveau und Valenzband $\mathrm{v_p} = k_{\mathrm{B}}T\ln(N_{\mathrm{V}}/N_{\mathrm{A}})$ sowie der Spannungsabfall über den Tunnelisolator Δ bestimmt werden. Für eine Dotierung von $\rho = 0{,}5\ \Omega$cm ergibt sich ein Abstand von $\mathrm{v}_p = 0{,}18$ V. Aus eigenen Rechnungen mit dem Modell von Doghish und Ho ist bekannt, daß Δ typischerweise zwischen 0,1 V und 0,2 V liegt. Daraus ergibt sich mit V_{bi} = -0,83 V eine Barrierenhöhe zwischen 1,08 eV und 1,18 eV. Die aus den $C-U$-Messungen bestimmte Barrierenhöhe ist damit in etwa die Bandlücke des Siliciumsubstrates.

6.4 Abhängigkeit der MIS-Tunnelstromdichte von der Dicke des Tunnelisolators

Die Abhängigkeit zwischen der Dicke des Tunnelisolators und der Stromdichte, die durch die MIS-Tunneldiode fließt, wurde experimentell in dieser Arbeit bisher noch nicht behandelt. Die Auswertung der Strom-Spannungs-Kennlinien erfolgte bisher immer mit dem 2-Dioden-Modell, in das die Dicke des Tunnelisolators nicht direkt als Parameter mit eingeht. Es wurde angenommen, daß der Tunnelisolator so dünn ist, daß er den Stromfluß über die Diode nicht beeinflußt. Dies ist jedoch bereits bei Schichten ab 2,0 nm nicht mehr der Fall. Im folgenden wird hier eine empirische Beschreibung der gemessenen Kennlinien vorgenommen.

Die Dicke des Tunnelisolators geht über die Tunnelwahrscheinlichkeit Θ in Gleichung 2.42 mit in die Sättigungsstromdichte der MIS-Tunneldiode ein. In diesem Modell wird angenommen, daß der Tunnelisolator eine definierte Bandstruktur besitzt, da eine effektive Masse für Elektronen und Löcher sowie ein in erster Näherung parabolisches Band für die E–k-Beziehung angenommen wird. Dies ist das einfachste Modell für die Bandstruktur der Isolatorbandlücke. Mit der Bestimmung der effektiven Masse m^* im Siliciumoxid eines MOS-Bauelementes beschäftigen sich viele neuere Artikel [15, 34, 71]. Gerade in die Berechnung der effektiven Masse geht die Genauigkeit der Dickenmessung des Tunnelisolators als Fehlerquelle mit ein. Ebenso muß für das jeweilige System die Barrierenhöhe aus unabhängigen Messungen bestimmt oder bekannt sein, da beide Größen als Produkt in die Rechnung mit eingehen. Die Schichtdicken wurden in diesen Artikeln mittels $C-U$-Messungen oder spektroskopischer Ellipsometrie bestimmt. Die für Siliciumoxide gefundene (für Elektronen und Löcher unterschiedliche) effektive Masse liegt zwischen $m^* = (0,27 \pm 0,05)\ m_\mathrm{e}$ und $m^* = (0,33 \pm 0,08)\ m_\mathrm{e}$, wobei sich bei allen Autoren die Massen innerhalb der Fehlertoleranzen überschneiden. In Referenz [24] wurde in einer selbstkonsistenten Rechnung der Bandstruktur von α-Quarz eine effektive Elektronenmasse von $m^* = 0,30\ m_\mathrm{e}$ ermittelt. Ein detailliertes numerisches Modell des Stromes über den Tunnelisolator findet sich in [87]. In diesem Artikel berechnen Schenk und Heiser die Transmission der Ladungsträger durch die Barriere unter Berücksichtigung von Spiegelladungen und quantenmechanischen Effekten in einem selbstkonsistenten Modell.

Neben den Problemen bei der theoretischen Beschreibung des Systems ist außerdem immer noch die Erhaltung des transversalen Impulses [104] sowie die Struktur des Interfaces (abrupt oder nicht) Gegenstand von Diskussionen [63]. Die für die Anwendung der WKB-Methode notwendigen Annahmen sind nicht erfüllt, jedoch entspricht die exponentielle Abhängigkeit der experimentellen Ergebnisse von der Dicke dieser Theorie weitestgehend. Auch die Spiegelladung (siehe Schottky-Kontakt) wird nicht von allen Autoren mit berücksichtigt. Allein aus diesen Unterschieden ergeben sich viele nicht übereinstimmende Parameter für ultradünne Siliciumoxide. Daten von

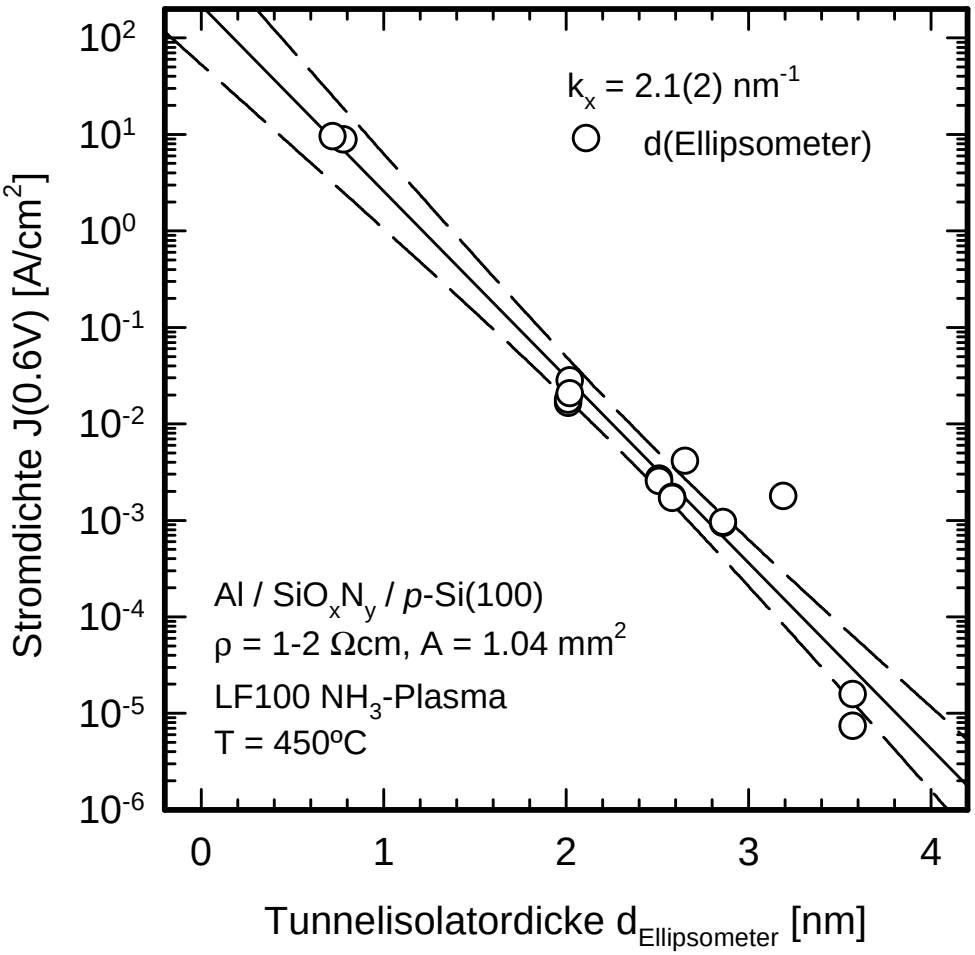

Abbildung 6.22: Abhängigkeit der Vorwärtsstromdichte einer MIS-Tunneldiode bei einer festen Spannung (U = 0,6 V) von der Dicke des Tunnelisolators. Das System besitzt einen im LF-Plasma präparierten Tunnelisolator mit Ammoniak (NH_3) als Prozeßgas.

MIS-Tunneldioden mit Oxynitriden als Tunnelisolatoren sind in diesen Analysen nicht berücksichtigt und werden hier in diesem Zusammenhang zum ersten Mal vorgestellt.

Zur Berechnung der Oxynitrid-Parameter werden, falls nicht anders möglich, die Parameter von Siliciumoxid zugrunde gelegt, wie vorher bereits bei der ellipsometrischen Bestimmung der Schichtdicken. Die ellipsometrisch gemessene Dicken der Oxynitridschichten werden aufgrund der Dickendifferenz zwischen XPS- und ellipsometrischen Messungen um 0,7 nm nach unten korrigiert (siehe Kapitel 5.4). In Abbildung 6.22 sind die bei 0,600 V gemessenen Stromdichten über der unkorrigierten Schichtdicke aufgetragen. Die Schichtdickenkorrektur beeinflußt aber nur den Vorfaktor in Gleichung 6.6, nicht den Wert des Impulses k_x in Richtung senkrecht zum Isolator.

Die Vorwärtsstromdichte bei konstanter Spannung kann wie folgt beschrieben werden:

$$J_{\mathrm{f}}(U) = J_{\mathrm{x}} \exp\left(-\frac{2d}{\hbar}\sqrt{2m^*\xi}\right) = J_{\mathrm{x}} e^{-2k_{\mathrm{x}}d} \quad \text{mit} \tag{6.6}$$

$$k_{\mathrm{x}} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m^*\xi}. \tag{6.7}$$

Das Produkt $(m^* \cdot \xi)$ kann aus Abbildung 6.22 bestimmt werden. Nimmt man für die effektive Masse der Elektronen einen Wert von $m^* = 0,30\ m_{\mathrm{e}}$ entsprechend dem des Siliciumoxides an, dann erhält man aus dem ermittelten Impulswert $k_{\mathrm{x}} = (2,1 \pm 0,2)\ \mathrm{nm}^{-1}$ eine effektive Barrierenhöhe von $\xi = (0,56 \pm 0,14)$ eV. Der relativ große Fehler für ξ resultiert aus dem Fehler des Impulses. Der Vorfaktor J_{x} ergibt sich nach der Korrektur der Isolatordicken um 0,695 nm zu $J_{\mathrm{x}} = 9,9\ \mathrm{A/cm^2}$.

Die dadurch ermittelte Barrierenhöhe unterscheidet sich sehr stark von der für Siliciumdioxid mit 3,17 eV [48]. Dort wurde außerdem eine größere effektive Elektronenmasse von 0,5 m_{e} angenommen, womit sich eine noch kleinere Barrierenhöhe ergeben würde.

Eine umfassende Berücksichtigung aller vorkommender Effekte scheint notwendig, um die Kennlinien verschiedener MIS-Tunneldioden mit hoher Genauigkeit simulieren zu können. Eine einfache Berücksichtigung des Tunnelisolators als trapezförmige Barriere (wie in der WKB-Näherung geschehen) gibt die Barrierenhöhe nicht korrekt wieder. Daraus ergibt sich, daß die aus der WKB-Näherung erhaltene effektive Barriere nur in diesem Modell Gültigkeit besitzt und keinerlei allgemein gültige Aussage über die tatsächliche Barrierenhöhe darstellt.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Den Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen stellte das System Aluminium / thermisches Oxid / p-Silicium dar. Dieses Kontaktsystem bildet die Grundlage der MISIL-Solarzelle. Es sollte festgestellt werden, ob die Ersetzung des thermischen Tunneloxids durch mittels Plasmaverfahren hergestellter ultradünner Tunnelisolatoren gleich gute oder bessere Eigenschaften zeigen oder ob sich technologische Vorteile bei der Präparation der Schichten ergeben. Dies können neben verbesserten elektrischen Eigenschaften z. B. eine bessere Reproduzierbarkeit, eine schnellere, billigere oder einfachere Herstellung o. ä. sein.

Die neu entwickelten Tunnelisolatoren wurden mit dem thermischen Standardoxid mit einer Dicke d = 1,35 nm verglichen, das im Rahmen dieser und anderer Arbeiten genauestens untersucht worden ist. Im Zuge dieser Arbeit wurden insbesondere MIS-Tunneldioden mit ultradünnen plasmanitrierten bzw. plasmaoxidierten Tunnelisolatoren hergestellt, die erstmals ebenso gute elektrische Eigenschaften aufweisen wie Dioden mit thermisch hergestellten Tunneloxiden. Typische Kenngrößen dieser Dioden sind Sättigungsstromdichten von $J_0 = 1 - 5$ pA/cm^2 (bei T = 25°C) und Idealitätsfaktoren von $n = 1,00 - 1,05$, wobei die Dicken der Tunnelisolatoren zwischen 1,35 nm und 1,70 nm lagen.

Die verschiedenen verwendeten Prozeßgase (N_2, N_2O, NO_2, NH_3 und O_2) führen zu unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen der Tunnelisolatoren. Dabei hat die Anregungsfrequenz des Plasmas nur anfänglich einen negativen Einfluß. Durch nachträgliches Tempern erhält man in vielen Fällen sehr gute Strom-Spannungs-Kennlinien. Für die ultradünnen Schichten ergeben Plasmen mit N_2 und NH_3 als Prozeßgase Oxynitride, Plasmen mit N_2O, NO_2 und O_2 Oxide. Dies wurde durch die Auswertung von GIR-Spektren bestätigt.

Beim Standardoxid wie bei den neuartigen Tunnelisolatorschichten wurden durch temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien Barrierenhöhen von 0,95-0,99 eV nachgewiesen. Diese wird durch einen Oberflächenrekombinationsstrom hervorgerufen. Bei tiefen Temperaturen unterhalb von 150 K bis 190 K wechselt der den Stromtrans-

port begrenzende Mechanismus und die Barrierenhöhe ändert sich zu 0,40-0,55 eV. Diese Komponente ist ein Tunnelstrom durch die Barriere und ist stark von der Präparation der Proben abhängig.

Eine genaue Betrachtung der Sperrkennlinien der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten MIS-Tunneldioden mit den besten Diodenparametern zeigt, daß der Generationsstrom in der Raumladungszone deutlich kleiner ist als bei MIS-Tunneldioden mit thermisch hergestellten Tunnelisolatoren. Die gemessenen Stromdichten nach dem Tempern lassen auf effektive Generationslebensdauern der Minoritätsladungsträger von fast 100 μs schließen, verglichen mit 10 μs bei thermisch oxidierten Proben, d. h. die Schädigung des Substrates bzw. der oberflächennahen Schichten des Substrates wird durch die Plasmaverfahren stark verringert. Die deutliche Absenkung der Sperrstromdichte durch einen „post metallization anneal“ (PMA) zeigt außerdem, daß es sich beim Sperrstrom hauptsächlich um einen Oberflächengenerationsstrom handelt, da sich die Volumeneigenschaften des Substrates während der Temperaturbehandlung nicht verbessern werden.

Die gemessenen Impedanzspektren an allen Strukturen zeigen ein fast ideales Mott-Schottky-Verhalten der Tunneldioden. Die ermittelten Spannungen V_{bi} liegen hier zwischen 0,78 V und 0,86 V. Diese Werte decken sich sehr gut mit den aus der Literatur bekannten von Spannungen MOS-Tunneldioden.

Eine wichtige Eigenschaft der untersuchten MIS-Tunneldioden stellt die Stabilität der Strom-Spannungs-Kennlinien unter thermischer Belastung dar (Post metallization anneal, PMA). Eine erhöhte Temperstabilität der Tunnelisolatoren würde es ermöglichen, die Frontpassivierung von MISIL-Solarzellen zu optimieren und damit die Sättigungsstromdichte des Emitters der Solarzellen zu senken. Die Temperstabilität von Plasma-Oxynitriden und Plasma-Oxiden ist gegenüber der von thermischen Oxiden deutlich besser. Die besten Stabilitäten wurden für Oxide, die im Remoteplasma mit N_2O und für Oxynitride, die im HF-Plasma mit N_2 hergestellt worden sind, festgestellt. Hierdurch wird bei MISIL-Solarzellen der Einsatz von SiN-Antireflexschichten möglich, welche bei 300-350°C abgeschieden werden. Wegen der besseren elektronischen Eigenschaften dieser SiN-Filme werden MISIL-Solarzellen mit verbesserten Wirkungsgraden möglich. Die erwartete Klassifizierung zwischen Oxiden und Oxynitriden konnte in diesem Zusammenhang nicht bestätigt werden.

Stichworte:
- MIS • ultrathin insulator • plasma enhanced CVD
- MIS • ultradünne Isolatoren • plasmaunterstützte Dampfphasenabscheidung

Anhang A

Überblick über die untersuchten Systeme

Tabelle A.1 zeigt eine Auflistung der verschiedenen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten MIS-Tunneldioden. Die Variationen der einzelnen Prozeßparameter wurden nicht mit aufgeführt.

Prozeßgas	HF	LF	Remote
NH_3	×	×	×
N_2	×	×	×
N_2O	×		×
NO_2	×		×
O_2	×		×
$NH_3 + H_2$	×		
$NH_3 + O_2$	×		

Tabelle A.1: Eine Auflistung der untersuchten Kombinationen von Prozeßgasen und Plasmaanregungen

Literaturverzeichnis

[1] A. G. Aberle, S. R. Wenham, und M. A. Green, *A new method for accurate measurements of the lumped series resistance of solar cells*, Conf. Record, 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Louisville (1993), 133–138.

[2] P. P. Altermatt, J. Schmidt, G. Heiser, und A. G. Aberle, *Assessment and parameterisation of Coulomb-enhanced Auger recombination coefficients in lowly injected crystalline silicon*, J. Appl. Phys. **82** (1997), 4938–4944.

[3] V. Aubry und F. Meyer, J. Appl. Phys. **76** (1994), 7973.

[4] J. Avila und J. L. Sacedón, *Reactivity at the Al/Si_3N_4 interfaces*, Appl. Phys. Lett. **66** (1995), Nr. 6, 757–759.

[5] R. Bartels, A. G. Aberle, und R. Hezel, *Characterization of min-MIS tunnel diodes with plasma-grown tunnel insulators for silicon solar cell applications*, Conf. Record, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona (1997).

[6] R. Bartels, A. Bierhals, A. G. Aberle, und R. Hezel, *Comparison of silicon oxynitride and silicon oxide as tunnel insulators in MIS silicon solar cells*, Conf. Record, 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Nice (1995), 1272.

[7] P. A. Basore, IEEE Trans. Electr. Dev. **37** (1990), 337.

[8] P. A. Basore und M. E. Buck, *Preoxidation cleaning optimization for crystalline silicon*, Conference Record, 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1991.

[9] H. A. Bethe, *Theory of the boundary layer of crystal rectifiers*, MIT Radiat. Lab. Rep. **43** (1942), Nr. 12.

[10] A. Beyer, G. Ebest, und R. Reich, *Metal-insulator-semiconductor inversion layer solar cells by using rapid thermal processing*, Appl. Phys. Lett. **67** (1995), Nr. 5, 697–699.

[11] A. Bierhals, *Infrarot-spektroskopische Untersuchungen neuartiger Tunnelisolatoren von MIS-Inversionsschichtsolarzellen*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1995.

[12] A. Bierhals, A. G. Aberle, und R. Hezel, *Improved understanding of thermally activated structural changes in Al/SiO_x/p-Si tunnel diodes by means of infrared spectroscopy*, J. Appl. Phys. **83** (1998), Nr. 3.

[13] J. Blanc, Appl. Phys. Lett. **33** (1978), 424.

[14] V. D. Borman, E. P. Gusev, Y. Y. Lebedinski, und V. I. Troyan, *Mechanism of submonolayer oxide formation on silicon surfaces upon thermal oxidation*, Phys. Rev. B **49** (1994), Nr. 8, 5415–5423.

[15] B. Brar, G. D. Wilk, und A. C. Seabaugh, *Direct extraction of the electron tunneling effective mass in ultrathin SiO_2*, Appl. Phys. Lett. **69** (1996), Nr. 18, 2728–2730.

[16] F. Braun, *Ueber die Stromleitung durch Schwefelmetalle*, Ann. d. Phys. **153** (1874).

[17] R. Brendel, *Quantitative infrared study of ultrathin MIS structures by grazing internal reflection*, Applied Physics A **50** (1990), 587–593.

[18] R. Brendel und R. Hezel, *Infrared observation of thermally activated oxide reduction within Al/SiO_x/Si tunneldiodes*, J. Appl. Phys. **71** (1992), Nr. 9, 4377–4381.

[19] J. R. Brews, *A comparison of MOS inversion layer charge and capacitance formulas*, IEEE Trans. Electr. Dev. **ED-33** (1986), Nr. 2, 182–187.

[20] H. C. Card und E. H. Rhoderick, *Studies of tunnel MOS diodes II. thermal equilibrium considerations*, Appl. Phys. **4** (1971), 1602–1611.

[21] P. Chattopadhyay, *Functional dependence of open-circuit voltage on interface parameters and doping concentration of MIS solar cells*, phys. stat. sol. (a) **140** (1993), 587–592.

[22] P. Chattopadhyay und A. N. Daw, *Effect of surface states on the barrier height in a MIS diode in the presence of inversion*, Int. J. Elec. **58** (1985), Nr. 5, 775–779.

[23] P. Chattopadhyay und A. N. Daw, *On the current transport mechanism in a metal-insulator-semiconductor (MIS) diode*, Solid-State Elec. **29** (1986), Nr. 5, 555–560.

[24] J. R. Chelikowsky und M. Schlüter, Phys. Rev. B **15** (1977), 4020.

[25] S. K. Cheung und N. W. Cheung, *Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characterstics*, Appl. Phys. Lett. **49** (1986), Nr. 2, 85–87.

[26] V. W. L. Chin, M. A. Green, und J. W. V. Storey, *Evidence for multiple barrier heights in p-type PtSi Schottky-barrier diodes from I-V-T and photoresponse measurements*, Solid-State Electron. **33** (1990), Nr. 2, 299–308.

[27] V. W. L. Chin, M. A. Green, und J. W. V. Storey, *Current transport mechanisms studied by I-V-T and IR photoemission measurements on a p-doped PtSi Schottky diode*, Solid-State Elec. **36** (1993), Nr. 8, 1107–1116.

[28] B. Deal und A. Grove, *General relationship for the thermal oxidation of silicon*, J. Appl. Phys. **36** (1965), Nr. 12, 3770–3778.

[29] M. Depas, R. L. van Meirhaeghe, W. H. Laflère, und F. Cardon, *Tunnel oxides grown by rapid thermal oxidation*, Microelectronic Engineering **22** (1993).

[30] M. Depas, R. L. van Meirhaeghe, W. H. Laflère, und F. Cardon, *Electrical characteristics of Al/SiO_2/n-Si tunnel diodes with an oxide layer grown by rapid thermal oxidation*, Solid-State Elec. **37** (1994), Nr. 3, 433–441.

[31] M. Y. Doghish und F. D. Ho, *A comprehensive analytical model for metal-insulator-semiconductor (MIS) devices*, IEEE Trans. Electr. Dev. **39** (1992), Nr. 12, 2771–2780.

[32] M. Y. Doghish und F. D. Ho, *A comprehensive analytical model for metal-insulator-semiconductor (MIS) devices: A solar cell application*, IEEE Trans. Electr. Dev. **40** (1993), Nr. 8, 1446–1454.

[33] A. L. Fahrenbruch und R. H. Bube, *Fundamentals of solar cells*, Academic Press, New York, 1983.

[34] A. Faigón und F. Campabadal, *A semi-empirical model for the tunnel current-voltage characteristics in Al-SiO_2-Si(p) structures*, Solid-State Electronics **39** (1996), Nr. 2, 251–260.

[35] R. H. Fowler und I. Nordheim, Proc. R. Soc. London A **119** (1928), 173.

[36] L. B. Freeman und W. E. Dahlke, *Theory of tunneling into interface states*, Solid-State Elec. **13** (1970), 1483–1503.

[37] A. Gergel, *Conductivity of inversion layers and the temperature dependence of the density of the surface states in MIS structures*, Semiconductors **27** (1993), Nr. 6, 500–504.

[38] R. B. Godfrey und M. A. Green, *High-temperature lifetesting of Al / SiO_x / p-Si contacts for MIS solar cells*, Appl. Phys. Lett. **34** (1979), Nr. 12, 860–861.

[39] P. V. Gray, *Tunneling from metal to semiconductors*, Physical Review **140** (1965), Nr. 1A, A179–A186.

[40] M. A. Green, *Intrinsic concentration, effective density of states, and effective mass in silicon*, J. Appl. Phys. **67** (1990), 2944.

[41] M. A. Green, *Silicon solar cells*, University of NSW, Centre for Photovoltaic Devices and Systems, Sydney, 1995.

[42] M. A. Green, F. D. King, und J. Shewchun, *Minority carrier MIS tunnel diodes and their application to electron- and photovoltaic energy conversion - I. theory*, Solid-State Elec. **17** (1974), 551–561.

[43] K. H. Gundlach, *Zur Berechnung des Tunnelstroms durch eine trapezförmige Potentialstufe*, Solid-State Elec. **9** (1966), 949–957.

[44] F. H. P. M. Habraken und A. E. T. Kuiper, *Silicon nitride and oxynitride films*, Materials Science and Engineering, (A Review Journal) **R12** (1994), 123–175.

[45] P. O. Hahn, I. Lampert, und A. Schnegg, *Submicron roughness determination at the Si-SiO_2 interface and correlations to processing steps and electronic properties*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **105** (1988), 247–252.

[46] R. N. Hall, *Electron-hole recombination in germanium*, Phys. Rev. **87** (1952), 387.

[47] K. J. Hebert, S. Zafar, E. A. Irene, R. Kuehn, T. E. McCarthy, und E. K. Demirlioglu, *Measurement of the refractive index of thin SiO_2 films using tunneling current oscillations and ellipsometry*, Appl. Phys. Lett. **68** (1996), Nr. 2, 266–268.

[48] M. Hiroshima, T. Yasaka, S. Miyazaki, und M. Hirose, Proc. of the Int. Conf. on Sol. State Dev. and Mat., Makuhari, Japan (1993).

[49] R. Hulstrom, R. Bird, und C. Riordan, Solar Cells **15** (1985), 365.

[50] C. R. Inomata, *Infrared spectroscopy study of chemical oxides formed by a sequence of RCA standard cleaning treatments*, J. Electrochem. Soc. **143** (1996), Nr. 9, 2995–3000.

[51] KEITHLEY Instruments, *Operator's manual Model 238 high current source measure unit*, Tech. report, Keithley Instruments.

[52] S. Kar und W. E. Dahlke, *Interface states in MOS structures with 20–40Å thick SiO_2 films on nondegenerate Si*, Solid-State Elec. **15** (1972), 221–237.

[53] L. A. Kasprzak, R. B. Laibowitz, und M. Ohring, *Dependence of the Si-SiO_2 barrier height on SiO_2 thickness in MOS tunnel structures*, J. Appl. Phys. **48** (1977), Nr. 10, 4281–4286.

[54] H. Keppner, U. Kroll, P. Torres, J. Meier, D. Fischer, M. Goetz, R. Tscharner, und A. Shah, *Scope of VHF plasma deposition for thin-film silicon solar cells*, Conf. Record, 25th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Washington, 1996.

[55] W. Kern und D. A. Puotinen, *RCA cleaning*, RCA Rev. **31** (1970), Nr. 187.

[56] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, 2. Aufl., B. G. Teubner, 1989.

[57] B. Kuhlmann, A. G. Aberle, R. Meyer, R. Bartels, M. Grauvogl, T. Lauinger, und R. Hezel, *Characterization of 15-16% efficient metal-insulator-semiconductor inversion layer silicon solar cells*, interner Report, ISFH (1997).

[58] B. Kuhlmann, M. Grauvogl, G. Heiser, R. Hezel, und A. G. Aberle, *Fill factor losses in inversion layer silicon solar cells due to current crowding effects be-*

low the MIS contact, Conf. Record, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona (1997).

[59] R. Kumpe, *persönliche Mitteilung*, Institut für Festkörperphysik, 1995.

[60] P. Lundgren, M. O. Andersson, und K. R. Farmer, *Post-metallization annealing of metal-tunnel oxide-silicon diodes*, J. Appl. Phys. **74** (1993), Nr. 7, 4780–4782.

[61] M. Lyakas, R. Zaharia, und M. Eizenberg, *Analysis of nonideal Schottky and p-n junction diodes – extraction of parameters from I–V plots*, J. Appl. Phys. **78** (1995), Nr. 9, 5481–5489.

[62] J. Mandelkorn und J. H. Lamnek, *Simplified fabrication of back surface electric field silicon cells and novel characteristics of such cells*, Conf. Record, 9th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, New York (1972), 66.

[63] J. Maserjian und N. Zamani, J. Appl. Phys. **53** (1982), 559.

[64] H. Z. Massoud, J. D. Plummer, und E. A. Irene, Solid-State Sci. Technol. **132** (1985), 2685.

[65] P. G. McCafferty, A. Sellai, P. Dawson, und H. Elabd, *Barrier characteristics of PtSi/p-Si Schottky diodes as determined from I-V-T measurements*, Solid-State Electron. **39** (1996), Nr. 4, 583–592.

[66] T. Meisel, *Tunnel-MIS-Dioden mit neuartigen ultradünnen Dielektrika aus plasmanitriertem und thermisch nitriertem Silicium*, Dissertation, Technische Fakultät der Universität Erlangen, 1985.

[67] G. Mende, H. Flietner, und M. Deutscher, *Optimization of anodic silicon oxide films for low temperature passivation of silicon surfaces*, J. Electrochem. Soc. **140** (1993), Nr. 1, 188–194.

[68] D. F. Mitchell, K. B. Clark, J. A. Bardwell, W. N. Lennard, G. R. Massoumi, und I. V. Mitchell, *Film thickness measurements of SiO_2 by XPS*, Surface and Interface Analysis **21** (1994), 44–50.

[69] T. Miura, M. Niwano, D. Shoji, und N. Miyamoto, *Kinetics of oxidation on hydrogen-terminated Si(100) and (111) surfaces stored in air*, J. Appl. Phys. **79** (1996), Nr. 8, 4373–4380.

[70] M. A. Naby, *Temperature dependence of I-V and C-V characteristics of Al/CdTe Schottky diodes*, Renewable Energy **6** (1995), Nr. 5-6, 567–572.

[71] S. Nagano, M. Tsukiji, K. Ando, E. Hasegawa, und A. Ishitani, J. Appl. Phys. **75** (1994), 3530.

[72] K. K. Ng und H. C. Card, *A comparison of majority- and minority-carrier silicon MIS solar cells*, IEEE Trans. Electr. Dev. **ED-27** (1980), Nr. 4, 716–724.

[73] H. Norde, *A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance*, J. Appl. Phys. **50** (1979), Nr. 7, 5052–5053.

[74] I. Nordheim, Proc. R. Soc. London A **121** (1928), 626.

[75] T. Ohmi, *Very high quality thin gate oxide formation technology*, J. Vac. Sci. Technol. A **13** (1995), Nr. 3, 1665–1670.

[76] T. Ohmi, M. Morita, A. Teramoto, K. Makihara, und K. S. Tseng, *Very thin oxide film on a silicon surface by ultraclean oxidation*, Appl. Phys. Lett. **60** (1992), Nr. 17, 2126–2128.

[77] L. C. Olsen, *Model calculations for metal-insulator-semiconductor solar cells*, Solid-State Elec. **20** (1977), 741–751.

[78] A. G. O'Neill, *An explanation of the asymmetry in electron and hole tunnel currents through ultra-thin SiO_2 films*, Solid-State Elec. **29** (1986), Nr. 3, 305–310.

[79] L. Overbeck, *Herstellung und Charakterisierung von schrägbedampften MIS-Kontakten für Solarzellen*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1996.

[80] F. A. Padovani und R. Stratton, Solid-State Electron. **9** (1966), 695.

[81] J. Pérez-Rigueiro, C. Jiménez, R. Pérez-Casero, und J. M. Martínez, *Nonlinear analysis of the I-V characteristics in Ti/Si and $TiSi_2$/Si Schottky diodes*, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (1996), Nr. 4, 2623–2626.

[82] G. J. Pietsch, *Struktur und Chemie technologischer Silicum-Oberflächen*, Dissertation, Universität Hannover, 1992.

[83] G. J. Pietsch, U. Köhler, und M. Henzler, *Direct observation of silicon surface etching by water with scanning tunneling microscopy*, Chemical Physics Letters **197** (1992), Nr. 4.5, 346–351.

[84] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolosky, und W. T. Vetterling, *Numerical recipes*, Cambridge University Press, 1989.

[85] W. M. Reddick und A. J. Amaratunga, *Silicon surface tunnel transistor*, Appl. Phys. Lett. **67** (1995), Nr. 4, 494–496.

[86] E. H. Rhoderick und R. H. Williams, *Metal-semiconductor contacts*, Clarendon Press, Oxford, 1988.

[87] A. Schenk und G. Heiser, *Modeling and simulation of tunneling through ultra-thin gate dielectrics*, J. Appl. Phys. **81** (1997), Nr. 12, 7900–7908.

[88] J. Schmidt und A. G. Aberle, *Accurate method for the determination of bulk minority-carrier lifetime of mono- and multicrystalline silicon wafers*, J. Appl. Phys. **81** (1997), 6186.

[89] J. Schmidt, T. Lauinger, A. G. Aberle, und R. Hezel, *Record low surface recombination velocities on low-resistivity silicon solar cell substrates*, Conf. Record, 25th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Washington (1996).

[90] W. Schottky, *Halbleitertheorie der Sperrschicht*, Naturwissenschaften **26** (1938), 843.

[91] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, John Wiley & Sons, Inc., 1990.

[92] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1988.

[93] J. Shewchun, M. A. Green, und F. D. King, *Minority carrier MIS tunnel diodes and their application to electron- and photovoltaic energy conversion - II. experiment*, Solid-State Elec. **17** (1974), 563–572.

[94] J. Shewchun, R. Singh, und M. A. Green, *Theory of metal-insulator-semiconductor solar cells*, J. Appl. Phys. **48** (1977), Nr. 2.

[95] T. Shimizu und H. Okushi, *The properties of a metal/oxide/semiconductor junction prepared using a high-purity ozone surface treatment*, Appl. Phys. Lett. **67** (1995), Nr. 10, 1411–1413.

[96] W. Shockley, *The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors*, Bell System Technical Journal **28** (1949).

[97] W. Shockley und W. T. Read, *Statistics of the recombinations of holes and electrons*, Phys. Rev. **87** (52), 835.

[98] N. G. Sinh und H. Flietner, ICFSI-4 (1994), 369–372.

[99] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1981.

[100] H. T. Tang, W. N. Lennard, C. S. Zhang, K. Griffiths, B. Li, L. C. Feldman, und M. L. Green, *Initial growth studies of silicon oxynitrides in a N_2O environment*, J. Appl. Phys. **80** (1996), Nr. 3, 1816–1822.

[101] V. A. K. Temple, M. A. Green, und J. Shewchun, *Equilibrium-to-nonequilibrium transition in MOS (surface oxide) tunnel diode*, J. Appl. Phys. **45** (1974), Nr. 11, 4934.

[102] J. L. Vossen und W. Kern, *Thin film processes*, Academic Press, 1978.

[103] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, und G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979.

[104] Z. A. Weinberg und A. Hartstein, J. Appl. Phys. **54** (1983), 2517.

[105] J. H. Werner, *Schottky barrier and pn-junction I/V plots – small signal evaluation*, Appl. Phys. **A 47** (1988), 291–300.

[106] J. H. Werner und H. H. Güttler, *Barrier inhomogeneities at Schottky contacts*, J. Appl. Phys. **69** (1991), Nr. 3, 1522–1533.

[107] S. Yamakawa, H. Ueno, K. Taniguchi, C. Hamaguchi, K. Miyatsuji, K. Masaki, und U. Ravaioli, *Study of interface roughness dependence of electron mobility in Si inversion layers using the monte carlo method*, J. Appl. Phys. **79** (1996), Nr. 2, 911–916.

[108] J. Zhao, A. Wang, und M. A. Green, *24% efficient PERL structure silicon solar cells*, Conf. Record, 21st IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Orlando (1990), 333–335.

Danksagung

Prof. Dr. Hezel danke ich, daß er diese Arbeit ermöglicht hat und durch seine Erfahrung zum Gelingen beigetragen hat.

Ich danke allen Mitgliedern des Institutes für Ihre stete Diskussionsbereitschaft und Hilfe in experimentellen und theoretischen Fragen. Insbesondere danke ich den Alt-Doktoranden meiner Arbeitsgruppe, die mit mir die Probleme beim Aufbau der Labore gemeistert haben. Auch die Doktoranden in Emmerthal haben mir geholfen, mein Verständnis von MIS-Tunneldioden zu vertiefen und auszubauen.

Meinem ehemaligen Diplomanden und darauffolgenden Mit-Doktoranden Dipl. Phys. A. Bierhals danke ich besonders für die regen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit, die aufgrund der Lage in Hannover zum Teil nicht einfach war. Den Doktoranden der anderen Arbeitsgruppen in Hannover danke ich für fruchtbare Diskussionen, Kuchen und Kaffee.

Insbesondere danke ich auch unserer Sekretärin C. Adamczak für das mittägliche Essengehen und unserer aller Helferin D. Heide für Literatur und Beistand.

Ich danke den Institut für Festkörperphysik für die Unterstützung bei besonderen Meßproblemen und anderen Fragen, insbesondere der Durchführung der exzellenten XPS-Messungen durch Dipl. Phys. C. Degenkamp.

Ich danke meinen Korrekturlesern, insbesondere Dr. U. Malaske, Dr. C. Voges und Dr. A. A. Goepfert, für das beständige Zäumen meiner recht blühenden Rechtschreibphantasie.

Meine WG ist bei dieser Arbeit noch im Besonderen zu nennen. Ohne den Pizza-Bringdienst, die abendliche Ablenkung und die Fürsorge wäre meine Ernährung noch einseitiger gewesen. Meinen Freunden, die mich während dieser Arbeit ertragen und unterstützt haben, gilt ebenso mein besonderer Dank. Ohne Ihre Hilfe wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Lebenslauf

24.10.1966	geboren in Schneverdingen
1972 - 1976	Grundschule
1977 - 1983	Kooperative Gesamtschule Schneverdingen
1983 - 1986	Gymnasium Soltau
Juni 1986	Abitur
1986 - 1987	Wehrdienst
1987 - 1993	Studium der Physik an der Universität Hannover
1991 - 1992	Studium der Physik an der „University of Maryland at College Park, MD, USA“
1993	Diplom
1993 - 1997	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal GmbH (ISFH)
seit April 1998	Angestellter bei der GAUSS Software AG

Zusammenfassung

Ultradünne plasmanitrierte Tunnelisolatoren wurden mittels FTIR und temperaturabhängigen Strom-Spannungskennlinien (zwischen 88 K und 323 K) in Form von Al/SiO_xN_y/p-Si min-MIS Tunneldioden charakterisiert. Die Schichtdicken der untersuchten Tunnelisolatoren lagen zwischen 1,35 nm und 1,70 nm. Die Benutzung von unterschiedlichen Prozeßgasen führte zu einer Variation der chemischen Zusammensetzung der Schichten. Für die ultradünnen Schichten ergaben Plasmen mit N_2 und NH_3 als Prozeßgase Oxynitride, Plasmen mit N_2O, NO_2 und O_2 Oxide. Dies wurde durch die Auswertung von FTIR-Spektren bestätigt. Die elektrischen Eigenschaften der MIS-Tunneldioden mit Sättigungsstromdichten von $J_0 = 1 - 5$ pA/cm^2 und Idealitätsfaktoren von $n = 1,00 - 1,05$ (bei T = 25°C) zeigen praktisch ideale Eigenschaften als Dioden. Die Auswertung der Strom-Spannungs-Kennlinien bei Temperaturen zwischen 88 K und 323 K zeigen einen Wechsel des dominierenden Strommechanismus unterhalb von 150 K bis 190 K. Es konnte ferner gezeigt werden, daß die MIS-Tunneldioden unter thermischer Belastung (post metallization anneal, PMA) eine verbesserte Stabilität gegenüber den thermisch oxidierten MOS-Tunneldioden aufweisen. Die besten Stabilitäten wurden für Oxide, die im Remoteplasma mit N_2O und für Oxynitride, die im HF-Plasma mit N_2 hergestellt worden sind, festgestellt.

Abstract

MIS tunnel diodes formed by plasma processes on p-type (100) Si as Al/SiO_xN_y/p-Si structures have been characterised by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and current-voltage curves at room temperature or at temperatures between 88 K and 323 K. The resulting film thicknesses of the MIS tunnel diodes after processing were between 1,35 nm and 1,70 nm. Using N_2 and NH_3 as process gases result in films with oxynitride, N_2O, NO_2 and O_2 oxides checked by FTIR. The dark current voltage characteristics of the MIS tunnel diodes are characterised by the saturation current density J_0 and the ideality factor n. For the devices under investigation, the saturation current density was about $J_0 = 1 - 5$ pA/cm^2, the ideality factor $n = 1,00 - 1,05$ (at T = 25°C). The evaluation of the dark current voltage characteristics between 88 K and 323 K reveals a change of the dominant current mechanism at temperatures below 150 K to 190 K. The thermal stability of the min-MIS tunnel diodes in a post metallization anneal (PMA) are improoved compared to MIS diodes with a thermal oxide. Highest stability was shown for plasma oxides formed in N_2O as process gas in a remote plasma and for oxynitrides with N_2 in a direct HF plasma.