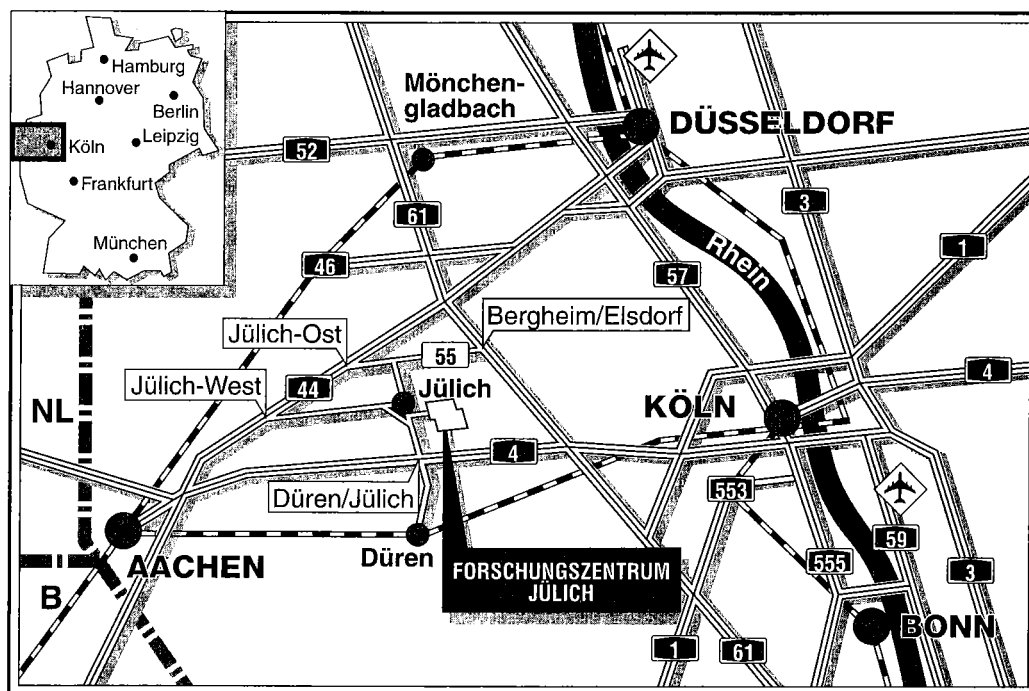


Zentralabteilung für Chemische Analysen

**Tiefenprofilanalytik an Dünnschichtsolarzellen
auf der Basis von amorphem Silizium mittels
der Massenspektrometrie zerstäubter
Neutralteilchen und der Sekundärionen-
Massenspektrometrie**

Michael Gastel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3248

ISSN 0944-2952

Zentralabteilung für Chemische Analysen Jül-3248

D61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

**Tiefenprofilanalytik an Dünnschichtsolarzellen
auf der Basis von amorphem Silizium mittels
der Massenspektrometrie zerstäubter
Neutralteilchen und der Sekundärionen-
Massenspektrometrie**

Michael Gastel

Abstract:

In this work thin film solar cells based on amorphous silicon are analyzed using SIMS (secondary ion mass spectrometry) and SNMS (sputtered neutrals mass spectrometry) with electron beam postionization. The solar cells consist of several layers which are 5 to 500 nm thick. A typical structure is: Glass substrate / 50-500 nm TCO-layer (transparent conducting oxide, e.g. ZnO or SnO₂) / 5-10 nm p-layer (B-doped a-Si:C:H), 5-10 nm buffer layer (undoped a-Si:C:H) / 500 nm i-layer (intrinsic a-Si:H) / 25 nm n-layer (P-doped a-Si:H) / 500 nm metallic backside contact (Ag or Al). With SIMS and SNMS in principle a depth resolution of few nm can be reached. However, this is difficult, if thin films are buried beneath thicker ones. Therefore not the complete solar cells are analyzed, but layered structures that represent parts of the solar cell structure.

In order to quantify the analytical results, the relative sensitivity factors (RSF) must be determined. Bulk and implantation standards are used for this purpose. For SIMS the RSFs depend on the matrix of the sample as well as on the experimental parameters during the analysis. For SNMS, the RSFs are less matrix dependent and more reproducible. Additionally to the measurements the RSFs for e⁻-beam SNMS are determined by a model calculation. The agreement between calculated and experimentally determined values is good for most elements. Significant differences between measured and calculated RSFs are found for H, F and Al. The reasons for these differences are discussed.

For several model systems that represent different parts of the solar cells depth profiles are acquired using SIMS and SNMS. Both methods yield complementary information: SNMS is used, where quantitative results are required, while for SIMS in general the limits of detection are lower.

Some of the investigated systems are:

- The p-layer/TCO interface: Possible contaminations of the p-layer with metal atoms or of the TCO layer with hydrogen are analyzed. No significant contamination is found, but there are differences in the interface quality depending on the TCO material used (ZnO and SnO₂). In the case of ZnO the interface is sharper.
- The buffer/p-layer and the i-layer/buffer-interfaces are also influenced by the TCO material used. The interfaces are much better defined if ZnO is used instead of SnO₂.
- i-layer: The hydrogen contents of i-layers changes with the deposition parameters. In some cases the layer was found to be not homogeneous.
- The i-layer/n-layer interface: The analysis of P near the interface is difficult due to the interference between ³¹P and ³⁰Si¹H. Some ways to overcome this analytical problem are discussed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Solarzellen auf der Basis von amorphem Silizium	3
2.1	Amorphes Silizium und seine Legierungen	3
2.2	Aufbau und Funktionsweise von a-Si:H-Solarzellen	5
2.3	Verwandte Zellentypen	7
2.4	Präparation von a-Si-Solarzellen	8
2.5	Präparation der in dieser Arbeit untersuchten Schichten	9
2.6	Anforderungen an die Analytik	11
3	Grundlagen der Tiefenprofilanalytik mittels SNMS und SIMS	13
3.1	Physikalische Grundlagen: Wechselwirkung Ion-Festkörperoberfläche	13
3.1.1	Die ionenstrahlinduzierte Zerstäubung von Festkörperoberflächen	13
3.1.2	Energie- und Winkelverteilung der zerstäubten Teilchen . .	16
3.1.3	Ionenstrahlinduzierte Veränderungen des Festkörpers	17
3.2	Apparative Realisierung	18
3.2.1	Die Primärionenquellen	18
3.2.2	Sekundärionenerzeugung bzw. Nachionisierung der Neutralteilchen	19
3.2.3	Massentrennung und Nachweis der Sekundärteilchen	20
3.2.4	Betriebsarten	21
3.3	Leistungsfähigkeit der SNMS und der SIMS	21
3.3.1	Tiefenauflösungsvermögen	22
3.3.2	Nachweisgrenzen	24
3.3.3	Möglichkeiten zur Quantifizierung der Analysenergebnisse .	25
3.4	Aufbau der verwendeten Massenspektrometer	28
3.4.1	FISONS SIMSLAB 410	29
3.4.2	CAMECA ims 4f	30

4	Untersuchungen zur Quantifizierung	32
4.1	Experimentelle Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren	32
4.2	Berechnung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren für SNMS . . .	37
4.3	Vergleich berechnete/experimentelle RSFs	39
4.4	Konsequenzen für die Analytik an Solarzellen	45
5	Tiefenprofilanalytik an Teilsystemen der Solarzellen	47
5.1	Probleme und Lösungsansätze bei der Analyse von O, H und P . .	49
5.1.1	Bestimmung von Sauerstoff	49
5.1.1.1	Anwendung: O- (und C-) Verunreinigungen an a-Si/c-Si-Grenzflächen	54
5.1.2	Bestimmung von Wasserstoff in amorphem Silizium	56
5.1.2.1	Anwendung: Wasserstoffgehalt von a-Si:H-Schichten	62
5.1.3	Bestimmung von Phosphor in amorphem Silizium	64
5.2	Der Vorderseitenkontakt und die Grenzfläche zur p-Schicht	66
5.2.1	Untersuchung von Elementverschleppungen an der TCO/p-Grenzfläche	66
5.2.1.1	Methodenvergleich SNMS / SIMS / MCs ⁺ -SIMS	67
5.2.1.2	Verschleppung metallischer Komponenten in die p-Schicht	72
5.2.1.3	Alterungseffekte an der Grenzfläche a-Si:C:H / ZnO	76
5.2.1.4	Untersuchung eines möglichen Einbaus von Wasserstoff in die TCO-Schicht	78
5.2.2	SnO ₂ mit ZnO-Beschichtung als Vorderseitenkontakt	80
5.3	Grenzflächen zwischen p-, Puffer- und i-Schicht	82
5.4	Grenzfläche i- / n-Schicht	87
6	Zusammenfassung und Ausblick	91

Kapitel 1

Einleitung

Regenerative Energiequellen spielen in der Diskussion um die zukünftige Energieversorgung angesichts knapper werdender Ressourcen fossiler Brennstoffe sowie einer geringer werdenden Akzeptanz der Kerntechnik eine wichtige Rolle. Neben anderen Konzepten (z. B. Windkraft oder thermische Solarenergienutzung) hat die Umwandlung des auf die Erde fallenden Sonnenlichts in elektrischen Strom mittels Solarzellen (Photovoltaik) prinzipiell das Potential, einen wesentlichen Beitrag zur Weltenergieversorgung zu leisten. Bereits heute steht ein breites Spektrum verschiedener Solarzellentypen zur Verfügung. Solarstrom ist aber noch im Vergleich zu Strom aus anderen Energieträgern zu teuer. Daher ist eine Steigerung des Wirkungsgrades bei gleichzeitiger Kostenreduzierung wünschenswert.

Silizium ist als Basismaterial für Solarzellen wegen seiner nahezu unbegrenzten Verfügbarkeit und seiner Umweltverträglichkeit besonders attraktiv. Ein großer Teil der Solarzellen wird heute aus kristallinem Silizium (c-Si) hergestellt. Allerdings ist c-Si immer noch verhältnismäßig teuer und die Herstellung der Solarzellen aufwendig. Allein die Materialkosten für die c-Si-Wafer machen etwa 45 % der Kosten für ein Modul aus c-Si-Solarzellen aus [1]. Einen Ausweg bietet die Verwendung von amorphem Silizium (a-Si). Gegenüber kristallinen Silizium-Solarzellen bestehen Einsparungspotentiale

- bei den Materialkosten,
- bei den Herstellungskosten, da a-Si-Solarzellen in einer relativ einfachen Dünnschichttechnologie ohne Hochtemperatur-Prozesse hergestellt werden können, und
- bei den flächenbezogenen Kosten: a-Si-Solarzellen können auf (fast) jedes Substratmaterial aufgebracht werden. Zum Beispiel ist eine direkte Beschichtung von Fassadenteilen oder Fensterscheiben möglich; es fallen dann keine zusätzlichen Kosten für Trägermaterialien an.

Diesen Vorteilen stehen im Vergleich zu c-Si-Solarzellen derzeit noch geringere Wirkungsgrade sowie eine mangelhafte Langzeitstabilität gegenüber. Das Haupt-

ziel der aktuellen Forschung an a-Si-Solarzellen ist die Verbesserung dieser beiden Punkte.

a-Si-Solarzellen bestehen aus einem Schichtsystem von 5-500 nm dicken Halbleiterschichten. Die elektrooptischen Eigenschaften werden maßgeblich durch die Schichtenfolge sowie durch die Zusammensetzung der Einzelschichten und die Elementverteilungen an den Grenzflächen beeinflusst. Daher ist zur Optimierung der Leistungsfähigkeit der Solarzellen eine möglichst gute Charakterisierung des Schichtsystems wünschenswert. Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) sowie die Massenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen (Sputtered Neutral Mass Spectrometry, SNMS) sind hierzu aufgrund eines Tiefenauflösungsvermögens von wenigen nm geeignet und wurden bereits erfolgreich zur Klärung von Detailfragen eingesetzt. Eine systematische Untersuchung der Leistungsfähigkeit beider Methoden für Analysenprobleme an a-Si-Solarzellen steht bisher aus und soll in dieser Arbeit durchgeführt werden.

Dabei beinhaltet ein Schwerpunkt den Methodenvergleich zwischen der SIMS und der SNMS für die Anwendung auf solarzellenspezifische Fragestellungen. Durch den Vergleich von Tiefenprofilen, welche mit der SIMS und der SNMS aufgenommen werden, sollen Meßartefakte aufgedeckt und die Frage beantwortet werden, welche Methode für welche spezielle Fragestellung die geeignete ist. Schließlich sollen die Grenzflächen und Schichten von Solarzellen untersucht werden und, wo möglich, Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und elektrooptischen Eigenschaften aufgedeckt werden.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

In Kapitel 2 werden der Aufbau und die Deposition von a-Si-Solarzellen kurz beschrieben. Am Ende des Kapitels wird die Präparation der in dieser Arbeit untersuchten Schichten und Schichtsysteme beschrieben.

In Kapitel 3 werden die Grundlagen der SIMS und der SNMS dargestellt. Das letzte Unterkapitel beinhaltet die Beschreibung der für diese Arbeit benutzten Geräte.

Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Arbeit sind in den Kapiteln 4 und 5 dargestellt. Kapitel 4 behandelt grundlegende Untersuchungen, die zur Quantifizierung der gemessenen Konzentrations-Tiefenprofile notwendig sind. Es beinhaltet sowohl experimentelle Ergebnisse als auch Modellrechnungen zur Bestimmung von Elementempfindlichkeitsfaktoren.

In Kapitel 5 werden schließlich Tiefenprofiluntersuchungen an Teilsystemen von a-Si-Solarzellen vorgestellt und diskutiert. Es enthält darüber hinaus ergänzende Untersuchungen an Solarzellen mit a-Si/c-Si-Heteroübergang.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefaßt, und es wird ein Ausblick auf mögliche weitere Untersuchungen gegeben.

Kapitel 2

Solarzellen auf der Basis von amorphem Silizium

2.1 Amorphes Silizium und seine Legierungen

Amorphes Silizium (a-Si) gehört zu den wichtigsten nichtkristallinen Halbleitermaterialien. Herstellung und Eigenschaften von amorphem Silizium werden in [2] und [3] ausführlich beschrieben. Im folgenden werden nur die wichtigsten Eigenschaften kurz dargestellt.

Die Atome im a-Si-Festkörper haben wie im Fall des kristallinen Siliziums (c-Si) eine tetraedrische Nahordnung. Allerdings können die Winkel zwischen den Bindungen leicht von den Tetraederwinkeln abweichen, und im Gegensatz zum c-Si ist keine Fernordnung der Atome vorhanden. Diese Struktur führt zu vom kristallinen Fall abweichenden elektronischen Zustandsdichten: Kristallines Silizium weist zwischen Valenzband-Oberkante E_V und Leitungsband-Unterkante E_C eine scharf begrenzte „Bandlücke“ auf (siehe Abb. 2.1 a). Im Gegensatz dazu ist beim a-Si die Bandlücke zwischen Leitungs- und Valenzband nicht scharf begrenzt, sondern weist exponentielle Ausläufer („tails“) an den Kanten auf. Die zugehörigen Elektronenzustände sind lokalisiert. Zustände unterhalb der Valenzband-Oberkante E_V bzw. oberhalb der Leitungsband-Unterkante E_C sind dagegen ausgedehnt und die Ladungsträger darin beweglich. Die Bandlücke zwischen E_V und E_C heißt daher auch Beweglichkeitslücke. Zwischen den exponentiellen Ausläufern ist die elektronische Zustandsdichte im Vergleich zu c-Si wegen unabgesättigter Si-Bindungen (sog. *dangling bonds*) sehr hoch (etwa $10^{19} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$).

Reines a-Si hat keine große technische Bedeutung, da aufgrund der hohen Zustandsdichte in der Bandlücke das Fermi-niveau durch Dotierung nicht merklich verschoben werden kann. Durch den Einbau von Wasserstoff in das Si-Netzwerk können die meisten der *dangling bonds* abgesättigt werden, und man erhält ein Material mit einer geringeren elektronischen Zustandsdichte (ca. $10^{16} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$).

in der etwa 1,7-1,8 eV breiten Bandlücke. Die elektronische Zustandsdichte ist schematisch in Abb. 2.1 b) dargestellt. Die mit D^0 , D^+ und D^- bezeichneten Zustände sind neutralen bzw. geladenen dangling bonds zuzuordnen.

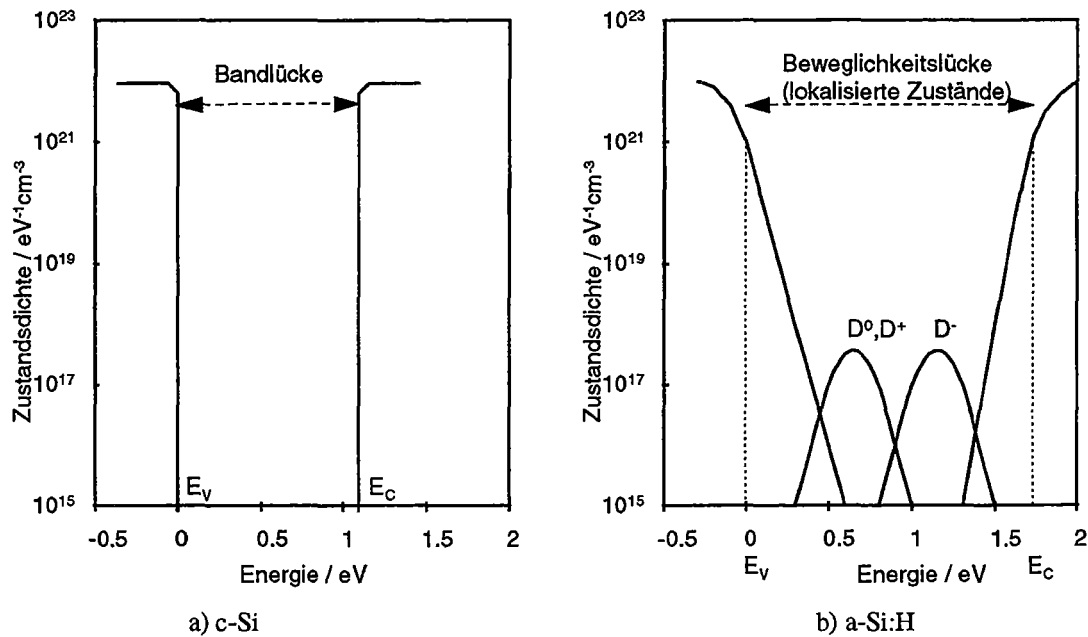


Abbildung 2.1: Elektronische Zustandsdichten in a) c-Si und b) a-Si:H (schematisch)

Das für Solarzellen und andere Anwendungen benutzte Material ist also streng genommen keine Silizium-Modifikation, sondern eine ungeordnete Silizium-Wasserstoff-Legierung (a-Si:H) mit einem Wasserstoffgehalt zwischen 1 und 50 at-%, meist etwa 5-15 at-%. Dieses a-Si:H ist dotierbar [4] (n-Dotierung durch Phosphor, p-Dotierung durch Bor), wobei nur die auf Tetraederplätzen eingebauten B- bzw. P-Atome elektrisch aktiv sind, was zu einer niedrigen Dotierungseffizienz führt. Typische Dotierstoffkonzentrationen liegen in der Größenordnung einiger 10^{19} at/cm 3 . Sie sind damit erheblich höher als bei Bauelementen, die auf kristallinem Silizium basieren.

Durch Zugabe weiterer Legierungsbestandteile kann die Bandlücke des amorphen Siliziums verändert werden: Amorphes Silizium mit einem Kohlenstoffgehalt zwischen 3 und 30 at-% (a-Si:C:H) weist eine Bandlücke zwischen 1,8 und 2,2 eV [5, 6] auf. Als Material mit kleinerer Bandlücke (um 1,5 eV) steht a-Si:Ge:H zur Verfügung [7].

2.2 Aufbau und Funktionsweise von a-Si:H-Solarzellen

Verschiedene Typen von Solarzellen auf der Basis von amorphem Silizium wurden realisiert, unter anderem Schottky-Barrieren-Zellen [8] und sogenannte MIS-Zellen mit einer Metall / Isolator / Halbleiter-Struktur [9]. Diese Arbeit beschäftigt sich überwiegend mit dem heute meist benutzten Typ von a-Si:H-Dünnschichtsolarzellen mit einer pin-Diodenstruktur. In Abb. 2.2 ist der Aufbau einer solchen Solarzelle dargestellt.

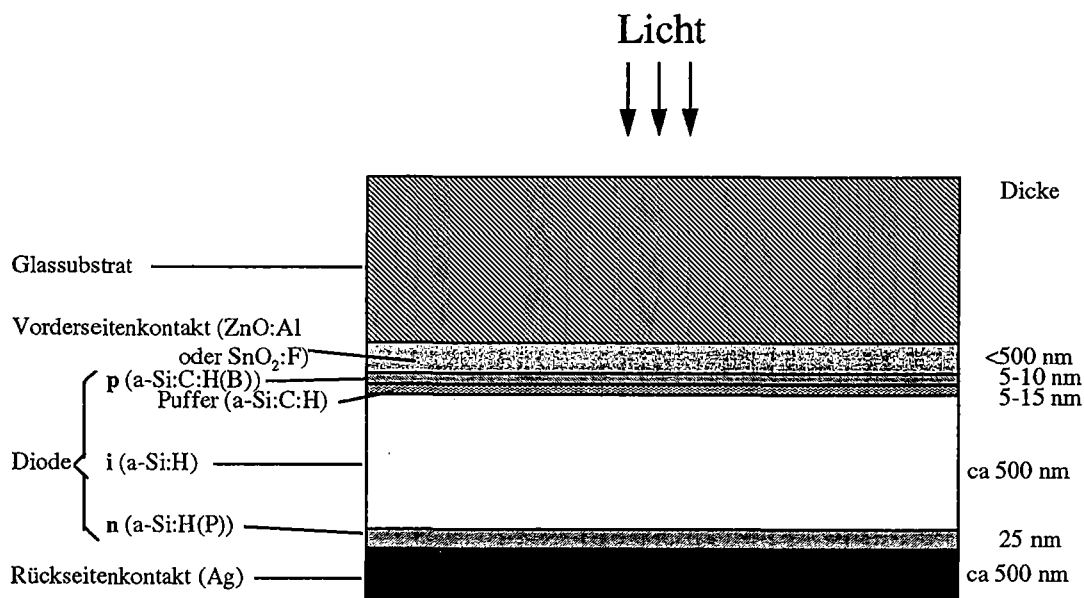


Abbildung 2.2: Aufbau einer a-Si:H-Solarzelle (Einzelzelle)

Das Sonnenlicht wird im wesentlichen in der *i-Schicht* aus undotiertem a-Si:H (i steht für intrinsische Leitfähigkeit) absorbiert. Da der Absorptionskoeffizient des amorphen Siliziums für Photonenenergien zwischen 1,8 und 2,5 eV deutlich, teils um mehr als den Faktor 10 größer ist als für kristallines Silizium [10], reichen erheblich dünnere Schichten (etwa 500 nm) für eine effektive Absorption des Sonnenlichts aus als in kristallinen Si-Solarzellen.

Die durch den Photoeffekt generierten Elektron/Loch-Paare müssen, damit sie zum Strom beitragen können, getrennt und aus der Solarzelle herausgeführt werden, bevor sie rekombinieren. Die Ladungsträgertrennung erfolgt durch Drift in einem elektrischen Feld, welches durch zwei dotierte Schichten (p- und n-Schicht) auf jeder Seite der i-Schicht erzeugt wird:

Die Bor-dotierte *p-Schicht* befindet sich dabei stets auf der lichtzugewandten Seite der Solarzelle. Der Grund hierfür liegt in der räumlich inhomogenen Generation von Ladungsträgerpaaren, die bevorzugt im lichtzugewandten Teil der

i-Schicht erfolgt. Die Löcher haben eine gegenüber den Elektronen geringere Mobilität. Daher ist es günstig, wenn die Löcher, die zur p-Schicht driften, im Mittel den kleineren Weg zurücklegen müssen als die Elektronen. Amorphes Silizium mit hoher Bor-Dotierung weist in der Regel eine noch höhere Absorption auf als undotiertes a-Si:H [11]. Andererseits aber tragen die in der p-Schicht generierten Ladungsträger aufgrund der hohen Defektdichte und der dadurch kurzen Lebensdauern nicht zum Strom bei. Daher muß die p-Schicht so dünn wie möglich sein (ca. 5-10 nm). Sie wird meist aus a-Si:C:H gefertigt, da mit der Vergrößerung der Bandlücke (vgl. Kap. 2.1) auch die Absorption verringert wird.

Für die mit Phosphor dotierte *n-Schicht* auf der lichtabgewandten Seite der i-Schicht ist die Absorption unkritisch. Sie kann daher etwas dicker als die p-Schicht sein (ca. 25 nm) und hat a-Si:H als Basismaterial.

Der Einbau einer undotierten, etwa 5-15 nm dicken *Pufferschicht* aus a-Si:C:H zwischen i-Schicht und p-Schicht verbessert die elektrooptischen Eigenschaften der Zelle.

Die Nutzung des erzeugten Stroms erfordert ferner elektrische Kontakte auf beiden Seiten der pin-Diode:

Der *Rückseitenkontakt* ist eine metallische Schicht, z.B. aus Aluminium oder Silber. Wird die Solarzelle auf einem metallischen Substrat abgeschieden, so bildet dieses den Rückseitenkontakt.

Der *Vorderseitenkontakt* muß einerseits den größten Teil des Lichts in die absorbierenden Schichten durchlassen, d.h. genügend transparent sein, andererseits den Abtransport der generierten Ladungsträger gewährleisten, d.h. genügend leitfähig sein. In kristallinen Si-Solarzellen wird dies meist durch ein feines metallisches Gitter realisiert. Dies ist bei amorphen Solarzellen aufgrund der kleinen Diffusionslängen der photogenerierten Ladungsträger nicht möglich. Es wird eine Kontaktschicht benötigt, die die Gesamtfläche der Solarzelle bedeckt. Dünne Schichten transparenter leitfähiger Metalloxide verbinden eine hinreichende Leitfähigkeit mit einer hohen optischen Transmission. Am häufigsten kommt Fluor-dotiertes Zinnoxid (SnO_2) zum Einsatz.¹ Weitere gebräuchliche Materialien sind Indium-Zinnoxid (ITO) sowie mit Fluor oder Aluminium dotiertes Zinkoxid (ZnO). Alle diese Materialien sind transparente Halbleiter mit Bandlücken zwischen 3 und 4 eV.

In Abb. 2.3 ist die Kennlinie (Strom in Abhängigkeit von der Spannung) einer beleuchteten a-Si-Solarzelle schematisch dargestellt. Dabei sind die wichtigsten Kenngrößen eingetragen: I_{sc} ist der Kurzschlußstrom und U_{oc} die offene Klemmenspannung. Mit P_{max} ist der Punkt markiert, an dem der Solarzelle die maximale Leistung entnommen wird. Die zugehörigen Werte für Strom und Spannung sind I_{max} und U_{max} .

¹Die Bezeichnung SnO_2 ist streng genommen nicht ganz korrekt, da meist unstöchiometrisches Material SnO_x mit $x < 2$ benutzt wird. Ebenso ist das verwendete ZnO häufig leicht O-Fehlstellen-dotiert, es handelt sich also um ZnO_x mit $x < 1$.

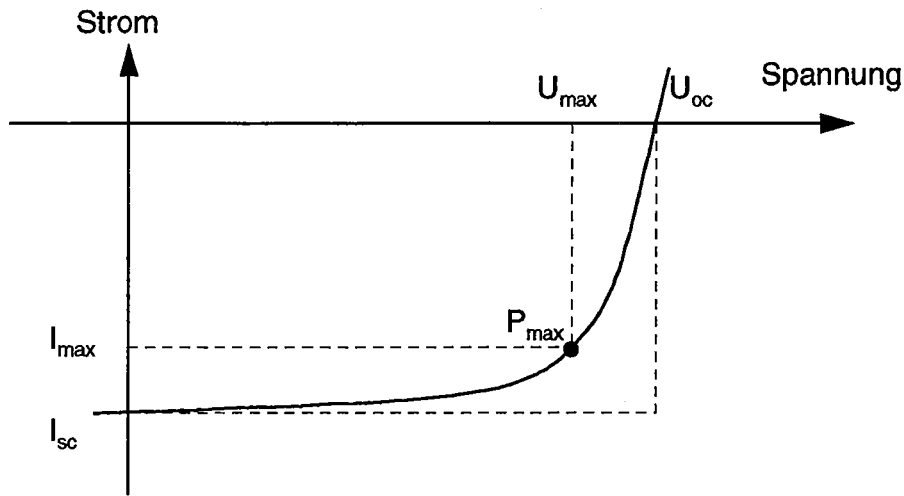


Abbildung 2.3: Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle (schematisch)

Als Füllfaktor wird das Verhältnis aus maximaler Leistung P_{max} und dem Produkt $I_{sc}U_{oc}$ definiert:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc}U_{oc}} \quad (2.1)$$

Der Wirkungsgrad ist definiert als der Quotient aus P_{max} und der eingestrahelten Leistung:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{ein}} = \frac{I_{sc}U_{oc}FF}{P_{ein}} \quad (2.2)$$

Mit a-Si-Solarzellen vom pin-Typ wurden Anfangswirkungsgrade bis 13% erreicht (Laborzelle von 1 cm^2 , [12]). Es tritt aber eine Degradation, d.h. eine Verringerung des Wirkungsgrades mit der Zeit auf. Es stellt sich ein stabiler Wirkungsgrad ein, der häufig nur noch $2/3$ des Anfangswirkungsgrades beträgt.

2.3 Verwandte Zellentypen

Um eine bessere Ausnutzung des solaren Spektrums zu gewährleisten, können zwei oder mehr einzelne pin-Strukturen übereinander deponiert werden (Tandem- und Mehrfachzellen). Dabei werden die Einzelzellen meist aus Legierungen mit unterschiedlichen Bandlücken gefertigt, wobei die Zelle mit der größten Bandlücke auf der lichtzugewandten Seite positioniert ist. Tandem- und Mehrfachzellen weisen in der Regel eine geringere Degradation auf als Einzelzellen. Der höchste bisher erreichte stabile Wirkungsgrad für ein mit Mehrfachzellen bestücktes Modul liegt bei 10,2% [13].

Amorphes Silizium kommt auch in der a-Si/c-Si-Heterojunction-Zelle zum Einsatz. Eine solche Zelle besteht aus einer p-dotierten amorphen Si-Schicht auf einem n-dotierten kristallinen Si-Substrat oder aus einer n-dotierten amorphen Si-Schicht auf einem p-dotierten Substrat. Dabei befindet sich die amorphe Schicht auf der lichtzugewandten Seite. Wie in a-Si-Zellen besteht der Vorderseitenkontakt aus einer transparenten, leitfähigen Metalloxidschicht. Statt einkristallinem c-Si kann auch polykristallines Silizium zum Einsatz kommen. Die Qualität des p/n-Übergangs kann durch Einfügen einer dünnen intrinsischen a-Si:H-Schicht (einige nm) zwischen p- und n-dotiertem Material verbessert werden. In diesem Fall erhält man die sog. HIT-Zelle (**H**eterocunction with **I**ntrinsic **T**hin layer) [14].

Mit HIT-Zellen können Wirkungsgrade von über 18 % erreicht werden [14]. Tandemzellen aus einer a-Si/c-Si-Zelle und einer herkömmlichen a-Si-Zelle erreichen sogar Wirkungsgrade von über 20 % [15].

2.4 Präparation von a-Si-Solarzellen

a-Si-Solarzellen mit pin-Struktur können auf nahezu beliebigen Substraten präpariert werden. Bei Verwendung eines Glassubstrats, wie in Abb. 2.2 dargestellt, werden die Schichten, beginnend mit dem Vorderseitenkontakt, auf der lichtabgewandten Seite des Glases präpariert. Bei Verwendung lichtundurchlässiger Substrate ist die Depositionsreihenfolge umgekehrt.

Diese Arbeit konzentriert sich auf Solarzellen auf Glassubstrat. Daher wird im folgenden die Deposition dieses Solarzellentyps genauer beschrieben:

Zunächst wird der TCO-Vorderseitenkontakt auf die Glasplatte aufgebracht. Dies kann entweder durch Sputtern oder durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (plasma enhanced chemical vapour deposition = PECVD) geschehen. Für Solarzellen werden diese Schichten häufig mit einer Oberflächenrauigkeit in der Größenordnung einiger 10 nm hergestellt, um eine diffuse Streuung des Lichts an der Grenzfläche TCO/p-Schicht zu erreichen und auf diese Weise den Weg der Photonen durch die absorbierende i-Schicht zu verlängern.

Für die Deposition der amorphen Silizium-Schichten (p-, Puffer-, i- und n-Schicht) stehen eine ganze Reihe verschiedener Verfahren zur Verfügung, die in [2] ausführlich beschrieben sind. Eins der verbreitetsten Verfahren, welches auch zur Herstellung der Schichten für diese Arbeit benutzt wurde, ist die PECVD. Dabei werden Reaktionsgase in einem Hf-Plasma dissoziiert und können auf ein Substrat abgeschieden werden. Für die Herstellung der verschiedenen Schichten werden folgende Gase benutzt:

p-Schicht (a-Si:C:H(B))	SiH ₄ , CH ₄ , B ₂ H ₆ oder B(CH ₃) ₃ , und H ₂
Puffer (a-Si:C:H)	SiH ₄ , CH ₄ und H ₂
i-Schicht (a-Si:H)	SiH ₄ , teilweise mit H ₂ verdünnt
n-Schicht (a-Si:H)	SiH ₄ und PH ₃

Um Verunreinigungen durch Dotierstoffe, die sich an den Kammerwänden niederschlagen, zu vermeiden, ist es zweckmäßig, die verschieden dotierten Schichten in verschiedenen Depositionskammern zu präparieren. Mehrkammeranlagen, die dafür geeignet sind, sind kommerziell erhältlich.

Der metallische Rückseitenkontakt kann durch Aufdampfen oder durch Siebdruck aufgebracht werden.

2.5 Präparation der in dieser Arbeit untersuchten Schichten

Die amorphen Silizium-Schichten wurden in einer 3-Kammer-Anlage der Firma GSI hergestellt. Diese Anlage (siehe Abb. 2.4) besteht aus drei Kammern zur Deposition von i-, p- und n-Schichten sowie einer Lade- und Transferkammer.

Der prinzipielle Aufbau der p-, i- und n-Kammer ist in Abb. 2.5 dargestellt. Er ist für die drei Kammern in etwa gleich. Jede Kammer hat separat regelbare Gasleitungen für die Prozeßgase sowie für Argon (als Spülgas). Die Richtung des Gasflusses ist senkrecht zur abgebildeten Ebene. Typische Depositionsparameter für die einzelnen Schichten sind in Tab. 2.1 zusammengefaßt. Die Gasflüsse sind in Standard-Kubikzentimetern pro Minute (sccm) angegeben. Ein sccm entspricht einer Gasmenge von einem cm^3 unter Normalbedingungen pro Minute. Für eine genauere Beschreibung der Anlage siehe [16].

Tabelle 2.1: Typische Depositionsbedingungen für die in dieser Arbeit untersuchten a-Si-Schichten. B_2H_6 ist 5%ig in He, PH_3 5%ig in SiH_4

Schicht	Gasfluß/sccm					Druck / hPa	Hf-Leistung / W	Substrat- temp. / °C
	SiH_4	H_2	CH_4	B_2H_6	PH_3			
p	21	118	36	5		1,4	4	140
Puffer	21	118	36			1,4	4	140
i	40					1,4	3	195
n	40				10	0,42	2	210

Als Vorderseitenkontakt wurden folgende Schichten verwendet:

- SnO_2 , F-dotiert: kommerzielle Schicht der Firma Nippon, 80 nm dick, glatt (Haze ² 0,3 %)
- ZnO , Al-dotiert
- ZnO , B-dotiert

²Der Haze ist definiert als $H = (T_T - T_S)/T_T$, wobei T_T die totale Transmission, T_S die senkrechte Transmission der Schicht bei senkrechtem Lichteinfall ist. Der Haze ist ein Maß für die diffuse Streuung des Lichts und damit indirekt für die Rauigkeit der Schicht.

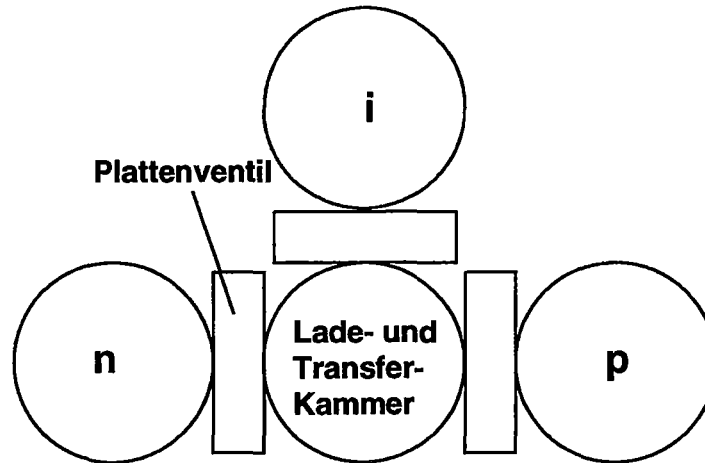


Abbildung 2.4: Aufbau der 3-Kammer-Anlage der Firma Glasstech Solar Inc. (GSI) zur Deposition amorpher Si-Schichten

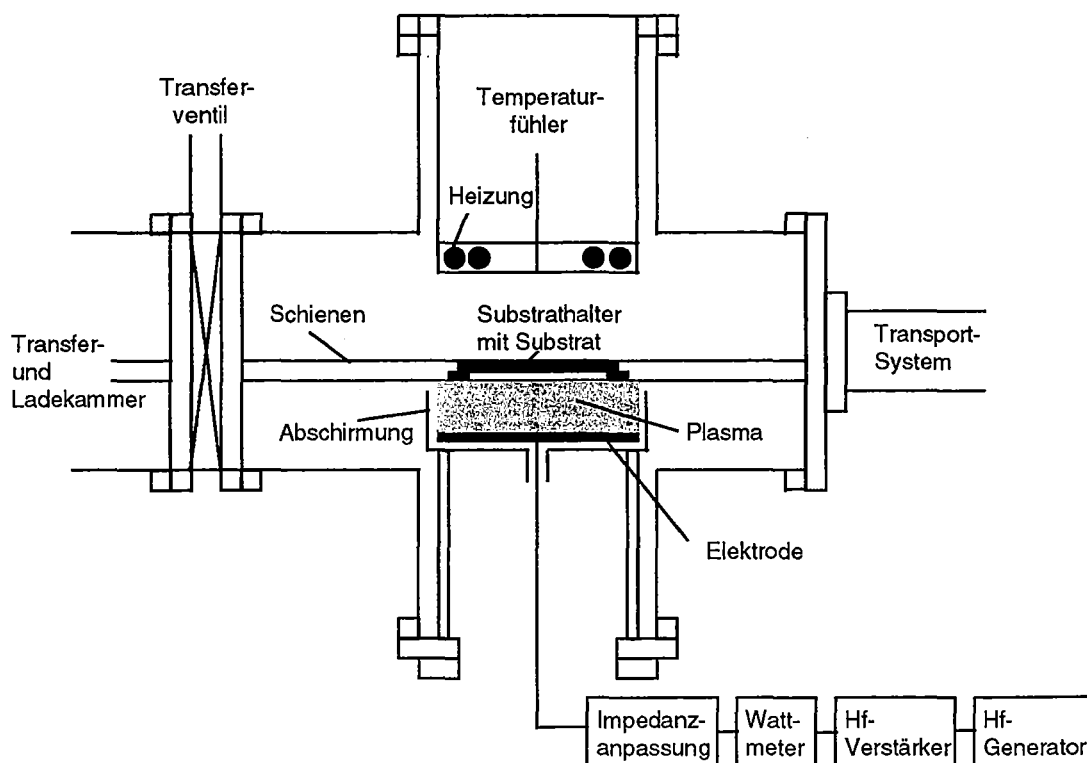


Abbildung 2.5: Aufbau einer Kammer der PECVD-Anlage

Die ZnO-Schichten wurden in einer Sputteranlage der Firma Lesker/CKL durch nichtreaktives rf-Sputtern (mit Ar als Arbeitsgas) von ZnO : Al₂O₃ 2 wt-% bzw. ZnO : B₂O₃ 4 wt-% hergestellt.

2.6 Anforderungen an die Analytik

Die Präparation der Schichten läßt Probleme insbesondere durch Elementverschleppungen an den Grenzflächen erwarten: Material von früher deponierten Schichten kann, z.B. durch Redeposition aus der Gasphase, in die folgenden Schichten eingebaut werden. An der Grenzfläche zwischen Schicht und zur Deposition verwendeten Plasma können chemische Reaktionen Veränderungen der vorher deponierten Schichten bewirken. Schließlich können unerwünschte Inhomogenitäten in Einzelschichten auftreten. Analysenmethoden, die zur Untersuchung solcher Fragestellungen eingesetzt werden, müssen folgenden Anforderungen genügen:

- Das Tiefenauflösungsvermögen muß ausreichen, um die einzelnen Schichten zu trennen, d.h. in der Größenordnung weniger nm liegen.
- Eine Quantifizierung der gemessenen Tiefenprofile ist wünschenswert.
- Die Analyse von Elementverteilungen in den Schichten und an den Grenzflächen muß möglich sein.
- Der erfaßte Konzentrationsbereich muß sowohl eine Analyse der Hauptkomponenten als auch der Dotierstoffe ermöglichen.

Eine Analysenmethode, die alle diese Anforderungen gleichzeitig erfüllt, steht nicht zur Verfügung. Die Sekundärionen-Massenspektrometrie [17] und die Massenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen [18] sind Analysenmethoden, die dem Anforderungsprofil sehr nahe kommen. Bei beiden Methoden liegt das Tiefenauflösungsvermögen in der geforderten Größenordnung. Die Quantifizierung der gemessenen Tiefenprofile sowie eine Messung von Elementverteilungen in Grenzflächennähe ist bei Verwendung der SIMS in der Regel wegen starker Matrixeffekte schwierig. Die SNMS weist nur geringe Matrixeffekte auf, eine Quantifizierung ist also leichter möglich. Die Nachweisgrenzen der SNMS sind aber höher als bei der SIMS, was insbesondere für eine Analyse der Dotierstoffe von Nachteil ist. Die analytischen Fragestellungen erfordern also den Einsatz beider Methoden, welche sich ergänzende Informationen liefern.

Auch andere Methoden der Oberflächenanalytik wie die XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy) oder die AES (Auger-Elektronen-Spektrometrie) können in Kombination mit ionenstrahlinduzierter Zerstäubung zur Tiefenprofilanalyse genutzt werden. Diese Methoden erlauben über die Bestimmung der Probenzusammensetzung hinaus sogar Aussagen über chemische Bindungen oder (XPS)

elektronische Zustandsdichten, können also die SIMS und die SNMS sinnvoll ergänzen. Bei beiden Methoden ist aber die Quantifizierung erheblich schwieriger als bei der SNMS und die Nachweisgrenzen liegen höher als bei der SNMS und bei der SIMS. Diese Arbeit beschränkt sich auf die massenspektrometrischen Methoden.

Kapitel 3

Grundlagen der Tiefenprofilanalytik mittels SNMS und SIMS

3.1 Physikalische Grundlagen: Wechselwirkung Ion–Festkörperoberfläche

Die Zerstäubung (engl.: sputtering) einer Festkörperoberfläche durch Beschuß mit Ionen im keV-Bereich erfüllt für die Tiefenprofilanalytik mittels SIMS und SNMS eine doppelte Funktion: Sie stellt einerseits die zu analysierenden Sekundärteilchen zur Verfügung. Andererseits werden durch die Zerstäubung nach und nach immer tiefer liegende Schichten freigelegt und somit der Analyse zugänglich gemacht. Daher ist ein Verständnis der Wechselwirkung zwischen Ion und Festkörper für die Interpretation der Analysenergebnisse von großer Bedeutung.

3.1.1 Die ionenstrahlinduzierte Zerstäubung von Festkörperoberflächen

Seit Entdeckung der ionenstrahlinduzierten Zerstäubung von Festkörperoberflächen Mitte des vorigen Jahrhunderts [19] sind mehrere Versuche einer theoretischen Beschreibung gemacht worden. Ältere Theorien von Hippel [20] und Thompson [21] benutzen thermodynamische Konzepte. Ungleich erfolgreicher in der quantitativen Erklärung experimenteller Größen ist das *collision cascade model* von Sigmund [22, 23], das die Zerstäubung als Folge sich ausbildender Kaskaden binärer Stöße beschreibt:

Am Auftreffort eines Primärions bildet sich eine Stoßkaskade aus, in der die Energie des Primärions auf viele oberflächennahe Atome im Festkörper verteilt wird (siehe Abb. 3.1). Das Primärion wird dabei durch Stöße, die als elastisch

angenommen werden, abgebremst und kommt schließlich zum Stillstand, wird also in den Festkörper implantiert. Die Reichweite der Primärionen im Festkörper ist von der Zusammensetzung des Festkörpers und von Energie und Einfallswinkel der Primärionen abhängig. Typische Werte liegen bei einigen nm.

Ein Teil der durch das Primärion eingebrachten Energie kann durch Stöße wieder auf Oberflächenatome übertragen werden. Erhält ein einzelnes Oberflächenatom eine Energie, die größer ist als dessen Bindungsenergie, und hat der übertragene Impuls eine hinreichend große vom Festkörper weg gerichtete Komponente, so wird dieses Atom als Neutralteilchen oder Ion aus dem Festkörper herausgelöst. Die Informationstiefe, d. h. die Tiefe, aus der die herausgelösten Atome stammen, beträgt nur ein bis zwei Atomlagen. Statt einzelner Atome können auch Moleküle oder Cluster aus dem Festkörperverband herausgelöst werden oder emittierte Atome und Ionen nachträglich zu Molekülen oder Clustern rekombinieren [24]. Zusätzlich werden Sekundärelektronen und -photonen emittiert.

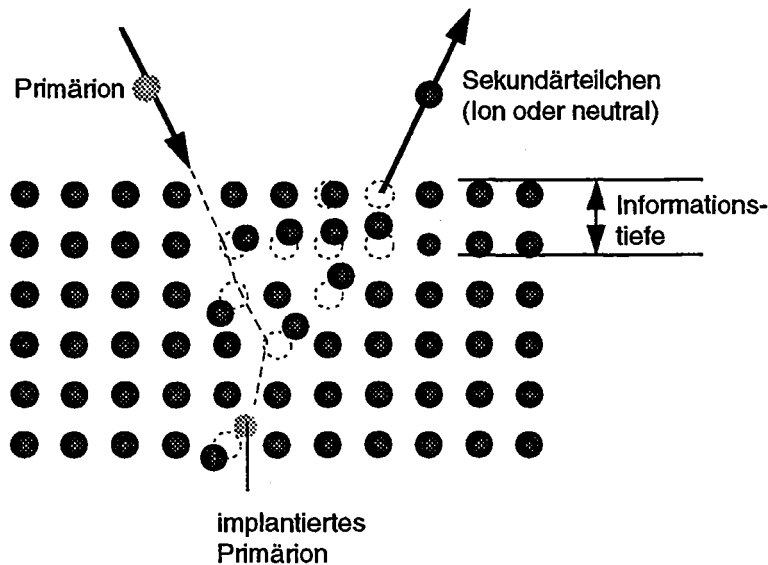


Abbildung 3.1: Die Stoßkaskade (schematisch)

Die räumliche Ausdehnung der Stoßkaskade liegt in der Größenordnung 10 nm (ist also erheblich größer als schematisch in Abb. 3.1 dargestellt). Die Lebensdauer beträgt $10^{-11} - 10^{-12}$ Sekunden. Bei Stromdichten von bis zu einigen mA/cm^2 dürfen die einzelnen Stoßkaskaden als unabhängige Ereignisse ohne direkte gegenseitige Wechselwirkung angesehen werden [25].

Quantitativ wird die Zerstäubung durch folgende Größen beschrieben:

Die *totale Zerstäubungsausbeute* ist die Zahl der zerstäubten Festkörperatome pro auftreffendem Primärion:

$$Y_{tot} = \frac{N_z}{N_p} \quad (3.1)$$

mit	Y_{tot}	totale Zerstäubungsausbeute
	N_z	Anzahl der zerstäubten Atome
	N_p	Anzahl der Primärionen

Typische Werte für Y_{tot} liegen zwischen 0,2 und 10 [26, 27, 28]. Im betrachteten Energiebereich einiger keV steigt die totale Zerstäubungsausbeute mit zunehmender Energie an [28]. Auch der Einfallswinkel der Primärionen hat einen Einfluß: Die Ausbeuten erreichen ein Maximum bei einem Einfallswinkel von etwa 60° [29].

Die totale Zerstäubungsausbeute ist proportional zur *Abtragate*, die definiert ist als erste Ableitung der erreichten Tiefe nach der Zeit:

$$\dot{z} = \frac{j_p Y_{tot}}{en_{FK}} \quad (3.2)$$

mit	$\dot{z}$	Abtragate
	j_p	Primärionenstromdichte
	e	Elementarladung
	n_{FK}	Dichte des Festkörpers

In Verbindungen und Legierungen können sich die Zerstäubungsausbeuten für die verschiedenen chemischen Elemente unterscheiden. Daher definiert man *spezifische Zerstäubungsausbeuten*:

$$Y(X) = \frac{N(X)}{N_p} \quad (3.3)$$

mit	$Y(X)$	spezifische Zerstäubungsausbeute für das Element X
	$N_z(X)$	Anzahl der zerstäubten Teilchen der Sorte X (Atome oder Moleküle)

In analoger Weise kann auch der Ladungszustand berücksichtigt werden; so ist z.B. $Y^+(X)$ definiert als die Anzahl der pro auftreffendem Primärion freigesetzten einfach positiv geladenen Ionen von X. Diese *Ionenausbeuten* sind mit den spezifischen Zerstäubungsausbeuten über den *Ionisierungsgrad* $\alpha_X^\pm$ verknüpft:

$$Y^\pm(X) = Y(X) \alpha_X^\pm \quad (3.4)$$

Die *differentielle Zerstäubungsausbeute* beschreibt zusätzlich die Winkel- und Energieverteilung der zerstäubten Teilchen:

$$\frac{d^3 Y^q(X)}{dE d^2 \Omega} = \frac{1}{N_p dE d^2 \Omega} d^3 N(X^q, E, \theta, \phi) \quad (3.5)$$

Dabei ist $d^3N(X^p, E, \theta, \phi)$ die Anzahl der zerstäubten Atome des Elements X im Ladungszustand q , die mit einer kinetischen Energie zwischen E und $E + dE$ in den Raumwinkelbereich $d^2\Omega$ (zentriert um den Austrittswinkel θ zur Oberflächennormalen und den Azimutalwinkel ϕ) emittiert werden.

3.1.2 Energie- und Winkelverteilung der zerstäubten Teilchen

Aus der Theorie von Sigmund erhält man für amorphe Festkörper eine Energie- und Winkelverteilung der Teilchen, die sich aus dem Inneren des Festkörpers auf die Oberfläche zu bewegen [28]:

$$\frac{d^3N_{inFK}(E, \theta, \phi)}{dE d^2\Omega} \sim \frac{\cos \theta}{E^2} \quad (3.6)$$

Die Verteilung der zerstäubten Teilchen weicht aber davon ab, da beim Austritt aus dem Festkörper die Oberflächenbindungsenergie E^b überwunden werden muß. Zwar bleibt für den Grenzfall hoher Energien ($E \gg E^b$) Gl. (3.6) gültig. Ansonsten erhält man die sog. Thompson-Verteilung [30]:

$$\frac{d^3N(E, \theta, \phi)}{dE, d^2\Omega} \sim \frac{E}{(E + E^b)^{3-2a}} \cos \theta \quad (3.7)$$

wobei die elementabhängige Größe a Werte zwischen 0 und 1 annimmt. Das Maximum dieser Verteilung liegt bei $E^b/(2 - 2a)$, typische Werte liegen zwischen 1 und 5 eV.

Gl. (3.7) gilt nur für neutrale Atome. Die Energieverteilung der Ionen weicht von der der Neutralteilchen ab, da die Ionisierungswahrscheinlichkeit an der Oberfläche geschwindigkeitsabhängig ist. Dies führt zu einer Verschiebung des Maximums der Energieverteilung zu Werten von etwa 10 eV [31].

Die bei der Zerstäubung entstehenden Moleküle haben eine gegenüber Gl. (3.7) schmalere Energieverteilung, da sich die kinetische Energie auf Translation, Rotation und Schwingung aufteilt.

Für atomare Neutralteilchen ist die Energieverteilung nach Gl. (3.7) gut experimentell bestätigt [32, 31].

Dagegen ist dies für die Winkelverteilung nur für einige Metallionen bei senkrechtem Primärionenbeschuß der Fall. Bei nicht-senkrechtem Primärioneneinfall tritt eine deutliche Verschiebung in Richtung des reflektierten Primärionenstrahls auf [33]. Bei der Zerstäubung kristalliner Festkörper können ausgeprägte Maxima in der Winkelverteilung auftreten, die mit Kristallachsen korrelieren [34].

3.1.3 Ionenstrahlinduzierte Veränderungen des Festkörpers

Die Veränderungen des Festkörpers durch den Ionenstrahlbeschuss sind nicht auf die Zerstäubung von Atomen aus den obersten Atomlagen beschränkt, sondern können sich bis in größere Tiefen erstrecken. Verschiedene Prozesse sind hierfür verantwortlich:

Bereits erwähnt wurde die *Implantation* der Primärionen in den Festkörper. Es bildet sich ein Implantationsprofil mit einem Maximum, dessen Lage von Energie, Einfallswinkel und Art des Primärions sowie von Zusammensetzung und Struktur des beschossenen Festkörpers abhängig ist, aus. Bei Primärionenenergien von einigen keV liegt das Maximum etwa in 10 nm Tiefe. Die Implantations-Tiefenprofile für amorphe Targetmaterialien sind theoretisch gut verstanden (LSS-Theorie nach Lindhard, Scharff und Schiott, siehe [35]) und können numerisch berechnet werden. In vielen Fällen können die Implantations-Tiefenprofile näherungsweise durch eine Gauß-Funktion oder zwei zusammengesetzte halbe Gauß-Funktionen beschrieben werden.

Wird beim Stoß des Primärions mit einem Atom des Festkörpers eine Energie übertragen, die eine Schwelle von ca. 30 eV überschreitet, so kann dieses Atom seinen Gitterplatz verlassen und, falls die Energie dazu ausreicht, weitere Atome von ihren Gitterplätzen stoßen. Es findet also innerhalb der Stoßkaskade eine *atomare Durchmischung* statt, die die Konzentrationsprofile der im Festkörper vorhandenen Elemente verändert. So werden z.B. ursprünglich scharfe deltaförmige Konzentrationsprofile verbreitert [36]. Eine grobe Abschätzung für die Reichweite dieses Effekts ist die Eindringtiefe der Primärionen.

In Verbindungen und Legierungen sind die Zerstäubungsausbeuten für verschiedene Elemente in der Regel unterschiedlich. Dies führt zunächst zu einem nichtstöchiometrischen Fluß zerstäubter Teilchen und zur Anreicherung der Komponente mit der niedrigeren spezifischen Zerstäubungsausbeute an der Oberfläche. Dieses Phänomen wird als *selektive Zerstäubung* (engl.: *preferential sputtering*) bezeichnet.

Bei weiterem Primärionenbeschuss stellt sich ein Gleichgewicht ein, welches durch eine stöchiometrische Abtragung gekennzeichnet ist. Dabei stellt sich an der Oberfläche ein vom Probenvolumen abweichendes, aber nun zeitlich konstantes Konzentrationsverhältnis ein.

Da die Zerstäubungsraten auch für verschiedene Kristallorientierungen unterschiedlich sein können oder durch lokale Inhomogenitäten beeinflusst werden, können sich bei der Zerstäubung mikrokristalliner oder inhomogener Festkörper *Rauhigkeiten* ausbilden oder bereits vorhandene Rauhigkeiten verstärkt werden. Auch in homogenen Festkörpern kann sich durch Ionenbeschuss eine Rauhigkeit ausbilden [37, 38, 39].

Durch den Ionenbeschuss erzeugte Störstellen können im Festkörper Diffusionsprozesse anregen [40, 37], oder es können sich Ausscheidungen ausbilden.

Auf diese Weise kann eine Elementumverteilung auch in Tiefen auftreten, die von der Stoßkaskade nicht erreicht werden.

3.2 Apparative Realisierung

Von der Entdeckung der Ionenstrahlinduzierten Zerstäubung bis zur Anwendung dieses Effekts zur Festkörperanalytik verging fast ein Jahrhundert: Herzog und Viehböck waren 1949 die ersten, die die Massenspektrometrie von Sekundärionen zur Festkörperanalyse nutzten [41]. Bis zur Entwicklung der ersten Geräte zur Massenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen [42] vergingen weitere Jahrzehnte.

Das Grundprinzip beider Methoden – SIMS und SNMS – besteht in der massenspektrometrischen Analyse der bei der Zerstäubung entstehenden Teilchen. Dazu müssen zur Reduzierung des Untergrundes an Restgasteilchen und zur Vermeidung von Stößen zwischen den zerstäubten Teilchen und Restgasteilchen UHV-Bedingungen eingehalten werden. Das Meßprinzip ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

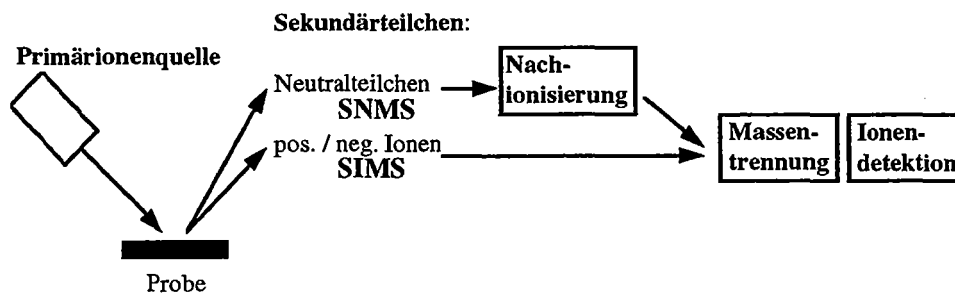


Abbildung 3.2: Meßprinzip der SIMS und der SNMS

Im folgenden werden die wichtigsten Komponenten einer SIMS- bzw. SNMS-Anlage kurz beschrieben.

3.2.1 Die Primärionenquellen

Die Primärionenquelle stellt die zur Zerstäubung notwendigen Ionen zur Verfügung. Für die SIMS kommen häufig Gasionenquellen (Ionisierung der Gasatome in einem Plasma oder durch Stoß mit Elektronen aus einem Heizfaden) oder Flüssigmetallionenquellen (thermische oder feldinduzierte Ionisierung) zum Einsatz. Die Ionen werden zur Probe hin beschleunigt und fokussiert. Die Beschleunigungsspannung liegt bei einigen kV. Ein Wien-Filter stellt sicher, daß nur ein Isotop zum Ionenstrahl beiträgt. Der auf die Probenoberfläche fokussierte Ionenstrahl hat in der Regel ein Gauß-förmiges Profil. Der Strahldurchmesser liegt

je nach Bauart der Quelle und Stromdichte zwischen 50 nm und 100 μm . Voraussetzung für die Aufnahme von Tiefenprofilen ist, daß die Probe gleichmäßig Schicht für Schicht abgetragen wird, so daß eine Zuordnung der Zerstäubungszeit zu einer bestimmten Tiefe möglich ist. Daher wird der Primärionenstrahl über einen Bereich auf der Probe gerastert. Um einen flachen Kraterboden, der parallel zur ursprünglichen Probenoberfläche sein soll, zu erreichen, muß die Rastergröße mindestens das Zehnfache des Strahldurchmessers betragen. Je nach Anwendung werden verschiedene Primärionen verwendet:

- O_2^+ oder O^- : Für SIMS wegen hoher Ausbeuten an positiven Sekundärionen [43].
- Cs^+ : Für SIMS wegen hoher Ausbeuten an negativen Sekundärionen [43]. Zusätzlich Möglichkeit zur Analyse von MCs^+ -Molekülonen (vgl. Kap. 3.2.2).
- Ar^+ oder Xe^+ : Für SNMS.
- Ga^+ : Für orts aufgelöste Messungen mit SIMS oder SNMS. Es können Strahldurchmesser unter 100 nm erreicht werden [44].

3.2.2 Sekundärionenerzeugung bzw. Nachionisierung der Neutralteilchen

Bei der SIMS sind Probenzerstäubung und Ionisation der Sekundärteilchen eng gekoppelt: Die Ionisation erfolgt während der Zerstäubung. Dies hat eine starke Abhängigkeit der Ionenausbeuten von der Matrix der Probe zur Folge. Die positiven oder negativen Sekundärionen werden durch eine Absaugspannung ins Massenspektrometer beschleunigt.

Dagegen müssen die bei der SNMS zur Analyse genutzten Neutralteilchen vor Eintritt in die Ionenoptik nachionisiert werden. Die Entkopplung von Zerstäubung und Nachionisierung vermindert die Matrixeffekte gegenüber der SIMS erheblich. Als Ionisierungsmechanismen werden Elektronenstoßionisierung und Photoionisierung genutzt.

Zwei Varianten der Nachionisierung durch Elektronenstoß sind verbreitet: Bei der von Oechsner [42] entwickelten Plasma-SNMS werden die Neutralteilchen in einem induktiv gekoppelten Argon-Plasma im Druckbereich von 10^{-3} hPa nachionisiert. In diesem Druckbereich ist Elektronenstoßionisierung der (gegenüber der Penning-Ionisation, die bei höheren Drücken wichtig wird) dominierende Ionisierungsmechanismus. Das Maximum der Elektronen-Energieverteilung wird durch die Eigenschaften des Plasmas bestimmt und liegt bei etwa 10 eV. Die im Plasma erzeugten Ar^+ -Ionen können gleichzeitig als Primärionen verwendet werden („*direct bombardment mode*“).

Die andere Variante, die Elektronenstrahl-SNMS, bedient sich eines Heizfadens, aus dem durch Glühemission Elektronen freigesetzt werden. Diese werden senkrecht zur Flugbahn der Neutralteilchen auf etwa 40 eV beschleunigt. Bei dieser Energie liegt für die meisten Elemente das Maximum der Ionisierungswahrscheinlichkeit. Die Elektronenstrahl-SNMS ist apparativ wenig aufwendig; eine Nachionisierungseinheit dieses Typs kann als zusätzliche Option in ein SIMS-Gerät eingebaut werden.

Als Lichtquellen für die Nachionisierung durch Photonenstoß kommen ausschließlich Laser zum Einsatz. Für die Ionisierung der meisten Elemente sind Mehrphotonenprozesse erforderlich. Resonante wie nichtresonante Photoionisierung kommen zum Einsatz. Bei nichtresonanter Nachionisierung kann im gepulsten Betrieb für die meisten Elemente eine vollständige Ionisierung innerhalb eines begrenzten Volumens erreicht werden [45]. Die SNMS mit resonanter Lasernachionisierung ist im Gegensatz zu den anderen Methoden keine Multielement-Methode, da selektiv die Atome eines Elements ionisiert werden. Die Selektivität der Ionisierung führt allerdings dazu, daß niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden können als bei den anderen Methoden.

Eine Variante der SIMS, nämlich der Nachweis von Molekülionen der Form MCs^+ , die unter Cs^+ -Primärionenbeschuß entstehen [46] (im folgenden MCs^+ -SIMS genannt), muß streng genommen ebenfalls zu den Nachionisierungsmethoden gezählt werden. Zwar ist der Mechanismus der Molekülionenbildung bis heute nicht endgültig geklärt, es gibt aber Hinweise darauf, daß bei der Zerstäubung freigesetzte Neutralteilchen oberhalb der Probenoberfläche Cs^+ -Ionen einfangen [47]. Die MCs^+ -SIMS kann in vielen SIMS-Geräten ohne zusätzlichen apparativen Aufwand betrieben werden. Für spezielle Analysenprobleme wurden Varianten dieser Methode entwickelt. So können elektronegative Elemente empfindlicher über MCs_2^+ -Ionen nachgewiesen werden [48]. Statt Cs^+ können auch andere Alkaliionen als Primärionen verwendet werden; z.B. ist auch der Nachweis von MK^+ -Ionen unter K^+ -Ionenbeschuß möglich [49].

3.2.3 Massentrennung und Nachweis der Sekundärteilchen

Im Massenspektrometer werden die Sekundärteilchen nach dem Verhältnis Masse / Ladung getrennt. Als Massenfilter für SIMS und SNMS werden eingesetzt:

- Quadrupol-Massenspektrometer
- doppelfokussierende Sektorfeld-Massenspektrometer
- Flugzeit-Massenspektrometer („TOF“ = time of flight)

Zu Einzelheiten über den Aufbau und die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Arten siehe [50, 51, 52, 53]. Die Wahl des Massenspektrometers hängt von den

analytischen Erfordernissen ab. Ist eine hohe Massenauflösung erforderlich, so kommen Sektorfeld- oder Flugzeit-Massenspektrometer in Frage. Flugzeit-Massenspektrometer zeichnen sich durch eine hohe Transmission aus, erfordern aber einen gepulsten Betrieb der Primärionenquelle, der Extraktionsspannung oder der Nachionisierung.

Da ein Flugzeitmassenspektrometer in dieser Arbeit nicht verwendet wurde, beschränkt sich die Darstellung in den folgenden Kapiteln auf Quadrupol- und Sektorfeld-Massenspektrometer.

Abhängig von der Größe des Ionenstroms kommen zum Nachweis Systeme zum Ionenzählen (SEV, Channeltron, Channelplate) oder zur Messung des Ionenstroms (Faraday-Cup) zum Einsatz.

3.2.4 Betriebsarten

Die SIMS und die SNMS erlauben die Aufnahme von *Massenspektren*, *Tiefenprofilen* und lateralen *Elementverteilungsbildern*.

Bei der Aufnahme von Massenspektren wird der Primärionenstrom konstant gehalten und das vom Massentrennsystem durchgelassene Masse / Ladungsverhältnis in kleinen Schritten über den gewünschten Bereich gescannt.

Bei der Aufnahme von Tiefenprofilen wird der Primärionenstrahl über die Probe gerastert. Auf diese Weise erhält man einen Zerstäubungskrater mit ebenem Kraterboden. Die Einstellung des Massenfilters wird zyklisch zwischen diskreten Massenlinien der interessierenden Elemente geändert. Die Ionenintensitäten der einzelnen Massenlinien werden als Funktion der Zerstäubungszeit aufgenommen. Die so gemessenen Intensitäts-Zeit-Profile können, wie in Kap. 3.3.3 beschrieben, in Konzentrations-Tiefen-Profile umgerechnet werden.

Die Ortsinformation aus der Rasterung des Primärionenstrahls kann zur Aufnahme lateraler Elementverteilungsbilder genutzt werden. Sektorfeld-Massenspektrometer mit Nier-Johnson-Geometrie [54, 55] (z.B. die CAMECA ims 4f, siehe Kap. 3.4.2) erlauben darüber hinaus eine direkte Abbildung der Probenoberfläche durch die Ionen einer Massenlinie.

3.3 Leistungsfähigkeit der SNMS und der SIMS

Die analytische Leistungsfähigkeit einer Methode zur Tiefenprofilanalytik manifestiert sich in Größen wie den Nachweisgrenzen der Elemente oder dem Tiefenauflösungsvermögen. Auch die Quantifizierbarkeit ist ein wichtiger Punkt. Die Bewertung der Leistungsfähigkeit muß für die SIMS und die SNMS gesondert vorgenommen werden.

3.3.1 Tiefenauflösungsvermögen

Das Tiefenauflösungsvermögen ist durch die Wechselwirkung der Primärionen mit der Festkörperprobe sowie apparative Faktoren bestimmt und prinzipiell für SIMS und SNMS gleich. (Eine Ausnahme stellt der *direkt bombardment mode* bei der Plasma-SNMS dar, wo z.B. die Homogenität des Plasmas einen zusätzlichen Einfluß hat. Im weiteren werden aber nur ionenstrahlgestützte Verfahren diskutiert.)

Zu einer quantitativen Beschreibung der Tiefenauflösung wird ein Tiefenprofil betrachtet, welches man durch Messung an einer Probe mit ideal stufenförmigem Konzentrationsprofil eines Elements erhält (siehe Abb. 3.3).

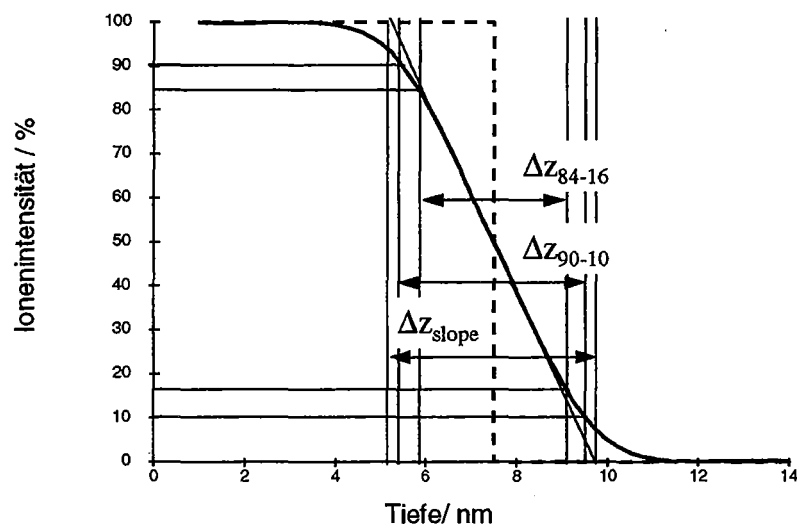


Abbildung 3.3: Verschiedene Definitionen der absoluten Tiefenauflösung

Die *absolute Tiefenauflösung* Δz_{84-16} wird definiert als die Tiefendifferenz zwischen den Punkten, zwischen denen sich die gemessene Intensität von 84% auf 16% des Maximalwertes verändert. Diese Definition liefert einen Wert, der der doppelten Standardabweichung der Gauß-Funktion entspricht, die die erste Ableitung des gemessenen Profils am besten approximiert. Auch andere Definitionen, z.B. über den Abfall von 90% auf 10% (Δz_{90-10}) oder über die Schnittpunkte der Tangente mit maximaler Steigung mit der 0%- und der 100%-Linie (Δz_{slope} , siehe Abb. 3.3) sind gebräuchlich.

Die *relative Tiefenauflösung* ist der Quotient aus absoluter Tiefenauflösung und der erreichten Kratertiefe.

Da durch den Ionenstrahlbeschuß eine Vorzugsrichtung, z.B. für die atomare Durchmischung, vorgegeben ist, sind gemessene Tiefenprofile von idealen Kastenprofilen meist unsymmetrisch: Die ansteigenden Flanken sind steiler als die abfallenden. Dies ist die Motivation zur Definition von *Anstiegs- und Abfalllängen*.

Auch hier werden verschiedene Definitionen benutzt. Am gebräuchlichsten ist die Definition der Anstiegslänge (Abfalllänge) als die Länge, auf der das gemessene Signal um einen Faktor 10 ansteigt (abfällt).

Das Tiefenaufhebungsvermögen ist einerseits durch apparative Effekte, andererseits aber auch durch methodeninhärente physikalische Faktoren bestimmt.

An apparativen Effekten sind zu nennen:

- Inhomogener Primärionenbeschuß:

Ist der Primärionenbeschuß nicht über den gesamten Krater homogen, so führt dies dazu, daß der Kraterboden nicht parallel zur ursprünglichen Probenoberfläche bleibt. Tritt dieser Effekt auf, so wird die absolute Tiefenaufhebung mit zunehmender Kratertiefe schlechter; die relative Tiefenaufhebung bleibt konstant.

- Kraterrandeffekte:

Zu jedem Zeitpunkt werden nicht nur Teilchen vom Kraterboden zerstäubt, sondern auch von den Kraterwänden. Um eine eindeutige Zuordnung der zerstäubten Teilchen zur aktuellen Kratertiefe zu gewährleisten, muß verhindert werden, daß die Teilchen von den Kraterwänden nachgewiesen werden. Dies kann durch Blenden in der Sekundärionenoptik geschehen („optisches Gating“) oder dadurch, daß die Zählung der Teilchen mit der aktuellen Strahlposition gekoppelt wird („elektronisches Gating“). Ist das Gating unvollkommen, so führt dies zu einer Vergrößerung der gemessenen Abfalllängen und limitiert den dynamischen Bereich.

An methodeninhärenten Faktoren sind zunächst alle in Kap. 3.1.3 aufgeführten Effekte zu nennen, die zu einer Umverteilung der Elemente in der Probe führen. Im einzelnen sind dies die

- atomare Durchmischung

als ein Effekt mit geringerer Reichweite (wenige nm), und ferner

- Ionenstrahlinduzierte Diffusion

und

- Bildung von Ausscheidungen

als langreichweitige Effekte. Die atomare Durchmischung kann durch niedrige Beschleunigungsenergien und flachen Einfallswinkel klein gehalten werden. Dies verringert auch die Gefahr von Ionenstrahlinduzierter Diffusion, da weniger Störstellen erzeugt werden, die diesen Prozeß begünstigen.

Ferner kann es bei mikrokristallinen und inhomogenen Proben oder bei Proben, die eine Oberflächenrauigkeit besitzen, zur

- Ausbildung bzw. Verstärkung von Rauigkeiten

In günstigen Fällen können an idealen Proben bei niedrigen Primärionenenergien (1 keV und kleiner) Anstiegs- bzw. Abfallängen von etwa 1 nm erreicht werden [56]. Dies ist nah an der durch die Durchmischung vorgegebenen physikalischen Grenze. Für übliche Versuchsbedingungen erhält man aber Werte von einigen nm.

Die *Nachweisgrenze* eines Elements X ist definiert als die kleinste Konzentration, die mit der jeweiligen Methode noch sicher nachzuweisen ist. Unter verschiedenen statistischen Definitionen des „sicheren Nachweises“ ist das 3σ -Kriterium das gebräuchlichste: Ein Meßsignal gilt als signifikant, wenn es den Mittelwert entsprechender Blindwertmessungen um mindestens die dreifache Standardabweichung der Blindwerte überschreitet.

- Probenvolumen.

- die Ionenausbeuten (im Fall von SIMS) bzw.
- die Nachionisierungswahrscheinlichkeit (im Fall von SNMS),
- der erfaßte Raumwinkel,
- die erfaßte Energiebandbreite,
- die Transmission des Massenspektrometers sowie
- die Nachweiswahrscheinlichkeit am Detektor.

- **Interferenzen:**
Reicht das Massenaufklärungsvermögen nicht aus, verschiedene Spezies zu trennen (z.B. Nachweis von P in a-Si:H, Interferenz zwischen ^{31}P und ^{30}SiH , vgl. Kap. 5.4), so ist eine Unterscheidung zwischen zu analysierendem Element und der Störung nicht ohne weiteres möglich.

- gerätespezifischer Untergrund:

Hier sind in erster Linie Restgasanteile zu nennen, die z.B. den Nachweis von Wasserstoff (vgl. Kap. 5.1.2), Sauerstoff (vgl. Kap. 5.1.1) und Kohlenstoff erschweren.

Für die SIMS liegen bei geeigneter Wahl der experimentellen Bedingungen die Nachweisgrenzen der meisten Elemente bei etwa 10^{15} – 10^{16} at/cm³, in günstigen Fällen auch deutlich darunter (z.B. B oder Li in Si, Nachweis positiver Ionen unter Verwendung von O₂⁺-Primärionen: Nachweisgrenzen von einigen 10^{13} at/cm³) [17].

Mit der SNMS mit Elektronenstoßnachionisierung erreicht man nicht die niedrigen Nachweisgrenzen wie bei der SIMS. Die SNMS mit resonanter Lasernachionisierung dagegen ist der SIMS in Bezug auf die Nachweisgrenzen in vielen Fällen ebenbürtig, wenn nicht sogar überlegen [57].

Bei der Tiefenprofilanalytik dünner Schichten liegen die Nachweisgrenzen im allgemeinen wesentlich höher als bei der Analyse homogener Bulkmaterialien, da erstens nur ein begrenztes Probenvolumen zur Verfügung steht und zweitens das begrenzte Tiefenauflösungsvermögen eine Rolle spielen kann.

3.3.3 Möglichkeiten zur Quantifizierung der Analyseergebnisse

Ziel der Quantifizierung ist die Umrechnung der mittels SIMS oder SNMS gemessenen Ionenintensitäts-Zeit-Profile in Konzentrations-Tiefenprofile. Die mittels SIMS und SNMS gemessenen Ionenintensitäten sind nicht allein durch den Zerstäubungsprozeß, sondern darüber hinaus durch apparative Faktoren des Massentrennungs- und des Nachweissystems sowie, bei der SNMS, durch den Nachionisierungsprozeß bestimmt:

Nach Oechsner [18] ist der mittels SNMS gemessene Ionenstrom für ein Element X (summiert über alle Isotope von X) gegeben durch

$$I(X^0) = I_p Y_{tot} c_X \alpha_X^0 \eta_X^0 (1 - \alpha_X^+ - \alpha_X^-) \quad (3.8)$$

wobei I_p der Primärionenstrom ist, Y_{tot} die totale Zerstäubungsausbeute, c_X die Konzentration von X (in Atom-%), α_X^0 die Nachionisierungswahrscheinlichkeit und α_X^+ bzw. α_X^- der Ionisierungsgrad der Sekundäratome. η_X^0 ist der Geometrie- und Transmissionsfaktor. Dieser beinhaltet alle durch die Geometrie und die Transmission des Gerätes bestimmten Einflüsse, z.B. den erfaßten Raumwinkel, die Transmission der Sekundärionenoptik und des Massenfilters sowie die Nachweiswahrscheinlichkeit am Detektor.

In den meisten Materialien gilt $\alpha_X^\pm \ll 1$ (zumindest bei der Verwendung von Edelgasionen als Primärionen), und der letzte Faktor in Gl. (3.8) kann vernachlässigt werden:

$$I(X^0) = I_p Y_{tot} c_X \alpha_X^0 \eta_X^0 \quad (3.9)$$

Für die SIMS gilt die analoge Gleichung

$$I(X^\pm) = I_p Y_{tot} c_X \alpha_X^\pm \eta_X^\pm \quad (3.10)$$

Gleichungen (3.8) – (3.10) setzen ein Zerstäubungsgleichgewicht voraus und vernachlässigen den Anteil der Molekülionen.

Für die SNMS wird ein Detektionsfaktor definiert durch

$$D_X^0 = \alpha_X^0 \eta_X^0 \quad (3.11)$$

Damit kann Gl. (3.9) vereinfacht werden zu

$$I(X^0) = I_p Y_{tot} c_X D_X^0 \quad (3.12)$$

In den meisten Fällen ist zur Quantifizierung der Konzentrationen nicht die Kenntnis des Absolutwertes des Detektionsfaktors erforderlich, sondern es reicht aus, das Verhältnis der Detektionsfaktoren des zu quantifizierenden Elements zu dem eines anderen Elements, z.B. eines Matrixelements, zu kennen. Man führt daher einen relativen Elementempfindlichkeitsfaktor (relative sensitivity factor, RSF) als Quotient der Detektionsfaktoren des Referenzelements und des zu quantifizierenden Elements ein:

$$RSF_X = D_{Si}^0 / D_X^0 \quad (3.13)$$

In der Literatur werden die relativen Empfindlichkeitsfaktoren meist auf Eisen als Referenzelement bezogen. Da die meisten für diese Arbeit untersuchten Proben eine Silizium-Matrix haben, wurde hier Silizium als Referenzelement gewählt. Außerdem ist beim Vergleich mit Literaturwerten darauf zu achten, daß einige Autoren den relativen Empfindlichkeitsfaktor als Kehrwert der hier definierten Größe definieren. Aus Gl. (3.12) und (3.13) folgt:

$$RSF_X = \frac{I(Si^0) c_X}{I(X^0) c_{Si}} \quad (3.14)$$

Für die SIMS erhält man analog

$$RSF_X = \frac{I(Si^\pm) c_X}{I(X^\pm) c_{Si}} \quad (3.15)$$

Der relative Empfindlichkeitsfaktor entspricht bis auf einen konstanten Faktor dem Kehrwert des *useful yield*. Dieser ist definiert als der Anteil der zerstäubten Atome von X, der tatsächlich am Detektor nachgewiesen wird:

$$\tau_u^\pm(X) = \frac{N_{det}(X^\pm)}{N(X)} \quad (3.16)$$

bzw.

$$\tau_u^0(X) = \frac{N_{det}(X^0)}{N(X)} \quad (3.17)$$

Dabei ist $N_{det}(X^\pm)$ die Zahl der nachgewiesenen positiven bzw. negativen Ionen ($N_{det}(X^0)$ entsprechend die Zahl der nachgewiesenen nachionisierten Neutralteilchen) und $N(X)$ die Zahl der zerstäubten Atome von X unabhängig vom Ladungs- und Bindungszustand.

Die Quantifizierung eines Tiefenprofils über relative Empfindlichkeitsfaktoren ist möglich, wenn alle Matrixelemente der Probe analysiert wurden oder die Konzentration eines Referenzelements (meist eines Matrixelements) bekannt ist. Die relativen Empfindlichkeitsfaktoren können durch Messungen an Standardproben mit bekannter Zusammensetzung (Standardreferenzmaterialien oder synthetische Standards) bestimmt werden. Die Quantifizierung erfolgt über die Formel

$$c(X) \sim I(X)RSF_X \quad (3.18)$$

Die Streuung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ist für die hier betrachteten Methoden sehr unterschiedlich: Die an Reinelementen gemessenen Werte für SIMS unterscheiden sich um 6 Größenordnungen, sowohl für den Nachweis positiver als auch für den Nachweis negativer Ionen [43]. Beim Nachweis von Molekülonen der Form MCs^+ liegen die Werte etwas näher zusammen und variieren noch über mehr als 3 Größenordnungen [43]. Für SNMS mit Elektronenstoßnachionisierung dagegen erhält man nur Schwankungen im Bereich von 1–2 Größenordnungen [58, 59]. Insbesondere liegen die Werte für die meisten Metalle noch näher zusammen. Für nichtresonante Lasernachionisierung in Sättigung erhält man ebenfalls eine Variation von einer Größenordnung. Die Hoffnung, daß bei Erreichen einer vollständigen Ionisierung im Nachionisierungsvolumen alle Elemente gleich empfindlich nachgewiesen werden, hat sich allerdings nicht erfüllt [45]. Bei resonanter Lasernachionisierung ist die Definition relativer Empfindlichkeitsfaktoren nicht sinnvoll, da für jedes Element ein anderes Ionisierungsschema zur Anwendung kommt.

Die unkorrigierten Ionenintensitäten repräsentieren also bei der SIMS nicht die Probenzusammensetzung, während sie bei der SNMS in vielen Fällen schon semiquantitative Aussagen ermöglichen. Für die Quantifizierung der Konzentrationen ist aber weniger eine geringe Streuung der Empfindlichkeitsfaktoren wichtig, sondern eine geringe Abhängigkeit derselben von der Zusammensetzung und Struktur der untersuchten Probe (d.h. geringe Matrixeffekte) und von den sonstigen experimentellen Parametern (z.B. Eigenschaften des Primärionenstrahls, Restgaseinflüsse, Einstellungen der Ionenoptik und des Massenspektrometers).

Aufgrund der engen Kopplung von Zerstäubung und Ionisierung hängen bei der SIMS die Ionenausbeuten (und damit auch die Empfindlichkeitsfaktoren) empfindlich von den Probeneigenschaften ab. Benninghoven [60] beobachtete

beim Vergleich von Metallen mit ihren Oxiden Unterschiede in den Ionenausbeuten für einfach positiv geladene Metallionen. Für etliche Elemente macht dieser Matrixeffekt einen Faktor 100 oder mehr aus (Al, Cr, Fe, Sr), in einem Fall sogar einen Faktor 1000 (V). Ähnliche Experimente an Si und SiO₂ zeigen ebenfalls einen Matrixeffekt von einem Faktor 300 [61]. Eine Oberflächenbedeckung mit Sauerstoff, z.B. aus dem Restgas, kann Effekte in der gleichen Größenordnung verursachen [62].

Aufgrund der Entkopplung von Zerstäubung und Ionisierung hat die Matrix auf die Empfindlichkeitsfaktoren für SNMS einen viel geringeren Einfluß als bei der SIMS. Dennoch treten Matrixeffekte auf, die z.B. durch von Probe zu Probe unterschiedliche Winkel- und Energieverteilungen der Neutralteilchen verursacht sein können.

Bei der MCs⁺-SIMS sind die Matrixeffekte in vielen Fällen gegenüber der SIMS mit Nachweis atomarer Ionen reduziert [46, 63]. Eine wesentliche Ursache für dennoch vorhandene Matrixeffekte ist die Ausbildung unterschiedlicher Cs-Gleichgewichtskonzentrationen, abhängig von der Abtragsrate und der Primärionenstromdichte. So verursachen z.B. schon Änderungen der Abtragsrate um einen Faktor 2 eine Änderung der Ausbeute für SiCs⁺-Ionen um etwa 2 Größenordnungen [64].

Werden die relativen Empfindlichkeitsfaktoren durch Messungen an Standardreferenzmaterialien bestimmt, so muß wegen der oben geschilderten Matrixeffekte die Matrix der Standardprobe mit der der zu quantifizierenden Probe möglichst gut übereinstimmen. Bei allen Messungen müssen die experimentellen Bedingungen konstant gehalten werden. Stehen nur Referenzmaterialien mit abweichender Matrix zur Verfügung, so ist eine Quantifizierung von SIMS-Messungen im allgemeinen nicht, von SNMS-Messungen nur unsicher möglich.

Das Tiefenprofil der oberflächennahen Schichten einer Probe (im Bereich einiger nm) ist in der Regel mit keiner der Methoden quantifizierbar, da

- selektive Zerstäubung auftreten kann (vgl. Kap. 3.1.3),
- sich noch keine Gleichgewichtskonzentration der im Festkörper implantierten Primärionen herausgebildet hat und
- auf der Oberfläche adsorbierte Gase (insbesondere Sauerstoff) die Empfindlichkeitsfaktoren beeinflussen können.

3.4 Aufbau der verwendeten Massenspektrometer

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden an zwei verschiedenen Geräten, dem FISON SIMSLAB 410 und der CAMECA ims 4f, durchgeführt. Diese sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

3.4.1 FIONS SIMSLAB 410

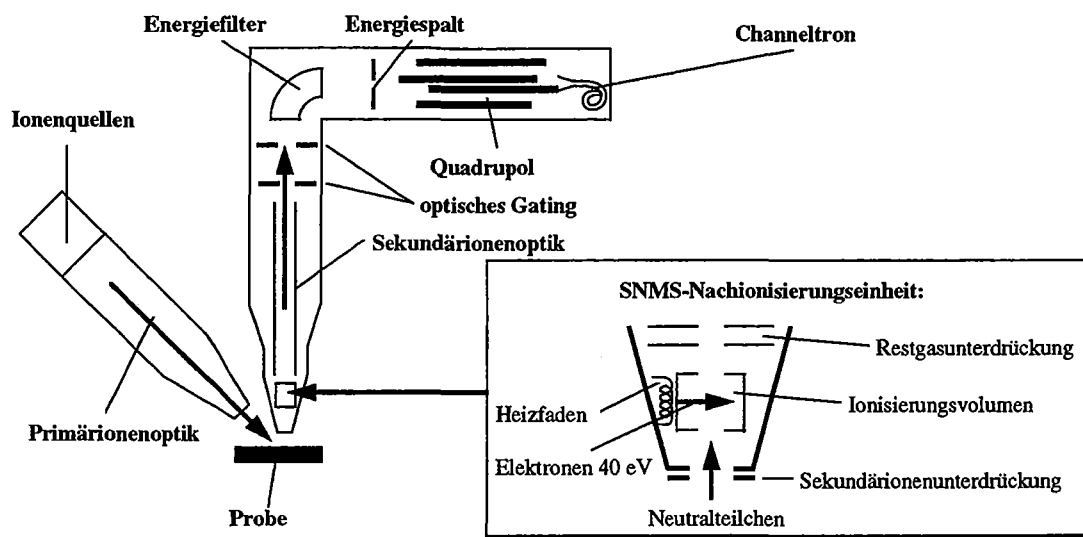


Abbildung 3.4: Aufbau des FIONS SIMSLAB 410

Das SIMSLAB 410 von FIONS [65] ist ein kombiniertes Gerät für SIMS mit Nachweis positiver und negativer Ionen sowie für SNMS mit Elektronenstoßnachionisierung. Der Aufbau ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Die Hauptkammer wird durch eine Ionenpumpe und – falls erforderlich – eine zusätzliche Sublimationspumpe auf einen Basisdruck von etwa 10^{-9} hPa evakuiert. Die Ionenquellen werden durch Turbomolekularpumpen differentiell gepumpt.

Drei Ionenquellen stehen zur Verfügung:

	Ionen	Primärionen- energie	max. Strom	typ. Raster- größe
Elektronenstoß- ionenquelle	Ar^+ , Xe^+	2–5 keV	500 nA	1 mm × 1 mm
Duoplasmatron	Ar^+ , O_2^+	5–10 keV	1 μA	500 μm × 500 μm
Cs-Ionenquelle	Cs^+	5–10 keV	100 nA	500 μm × 500 μm

Der Einfallswinkel der Primärionen beträgt in allen Fällen 45° . Hinter einer Blende befindet sich die Nachionisierungseinheit für die SNMS. Von einem Heizfaden emittierte Elektronen werden durch ein elektrisches Feld senkrecht zur Flugrichtung der Neutralteilchen auf 40 eV beschleunigt.

Als massentrennendes System fungiert ein Quadrupol-Massenfilter, dem ein 90° -Energiefilter vorgeschaltet ist. Der Massenbereich von 1–300 u wird erfaßt, optional steht eine Massenbereichserweiterung für den Bereich 1–800 u zur Verfügung. Die absolute Massenauflösung Δm , berechnet aus den Halbwertsbreiten der Linien, beträgt etwa 0,6 u. In der Massenspektrometrie wird stattdes-

sen meist die relative Massenauflösung $m/\Delta m$ angegeben. Diese ist jedoch hier keine konstante Größe sondern skaliert linear mit m . Für $m=300$ erhält man $m/\Delta m = 500$. Der Nachweis der Ionen erfolgt in einem Channeltron.

Im SNMS-Modus werden die bei der Zerstäubung gebildeten positiv geladenen Sekundärionen durch ein Gegenpotential an der Eintrittsblende der Nachionisierungseinheit zurückgehalten. Die negativ geladenen Sekundärionen können – ebenso wie Restgasatome, die in der Nachionisierungseinheit ebenfalls ionisiert werden können – durch ihre abweichende Energieverteilung von den nachionisierten Neutralteilchen diskriminiert werden.

An die Probe kann ein Potential zwischen $-62,5$ V und $+62,5$ V angelegt werden. Dadurch können im SIMS-Modus kleinere Ionenstrahlinduzierte Aufladungen ausgeglichen werden. Außerdem ist eine Molekülionenunterdrückung durch Verschiebung des zur Analyse zugelassenen Energiefensters möglich, da die Molekülionen eine schmalere Energieverteilung aufweisen. Auf diese Weise kann der störende Einfluß von Molekülionen, die mit den Analytionen interferieren, verkleinert werden.

Zur Kompensation von lokalen Aufladungen an der Probenoberfläche, die durch den Ionenbeschuß verursacht werden, kann die Probe zusätzlich mit Elektronen beschossen werden.

Bei der Aufnahme von Tiefenprofilen ist ein elektronisches Gating möglich, um den Kraterrand auszublenden. Bei den in dieser Arbeit abgebildeten Tiefenprofilen, die mit dem FISON SIMSLAB aufgenommen wurden, ist jeweils das Verhältnis zwischen den Kantenlängen des zur Analyse genutzten Bereichs und des Zerstäubungskraters in % angegeben: Die Angabe „Gating 30 % linear“ bedeutet also für einen $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ großen Krater eine Analysenfläche von $300\text{ }\mu\text{m} \times 300\text{ }\mu\text{m}$.

3.4.2 CAMECA ims 4f

Die CAMECA ims 4f [66] ist eine Ionenmikrosonde basierend auf einem doppel-fokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer mit Nier-Johnson-Geometrie. Der Aufbau ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Analysen sind in zwei verschiedenen Betriebsarten möglich: Im *microscope mode* werden die optischen Eigenschaften des Massenspektrometers als abbildendes System ausgenutzt: Die Probenoberfläche wird mit den Ionen des eingestellten Masse/Ladungs-Verhältnisses auf eine Bildebene abgebildet. Auf diese Weise können Elementverteilungsbilder der Probenoberfläche aufgenommen werden. Die Ortsauflösung ist nur durch die Ionenoptik und nicht durch die Eigenschaften des Primärionenstrahls bestimmt und liegt in der Größenordnung einiger μm . Im *microprobe mode* wird dagegen die Ortsinformation über die Rasterung des Primärionenstrahls gewonnen. Tiefenprofile können sowohl im *microscope mode* als auch im *microprobe mode* aufgenommen werden. Dabei steht für den *microscope mode* ein optisches Gating durch Kreisblenden in der Sekundärionenoptik zur Verfügung. Der Durchmesser der

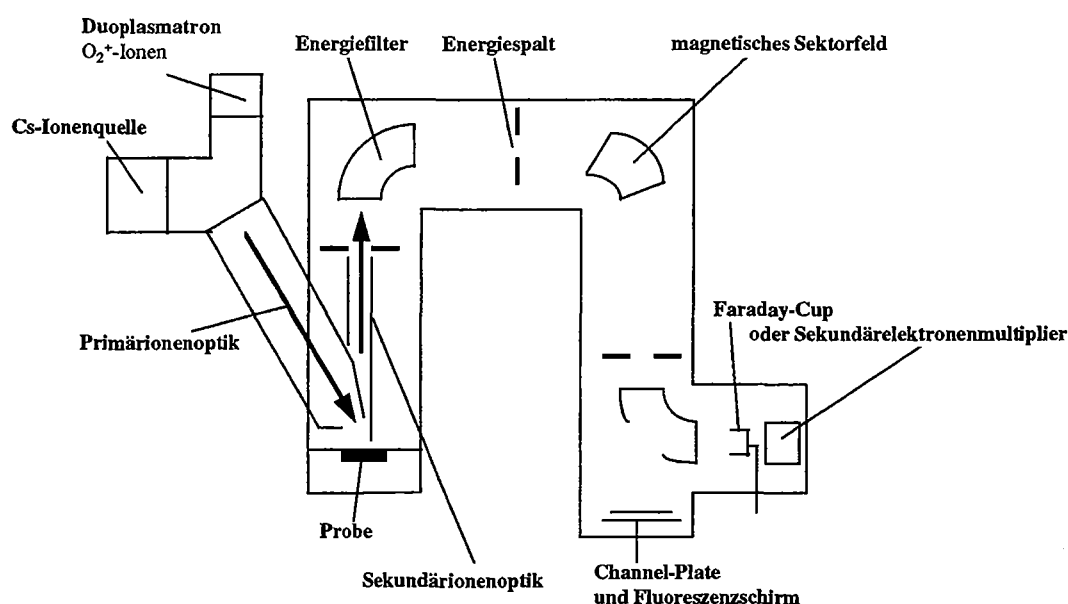


Abbildung 3.5: Aufbau der CAMECA ims 4f

zur Analyse genutzten Fläche ist bei den in dieser Arbeit gezeigten CAMECA-Tiefenprofilen angegeben. Im microprobe mode wird elektronisches Gating angewandt. In dieser Arbeit wurde ausschließlich der microscope mode benutzt.

Folgende Ionenquellen wurden benutzt:

	Ionen	Primärionen- energie	max. Strom	typ. Raster- größe
Duoplasmatron	O ₂ ⁺	5,5 kV	500 nA	200 µm × 200 µm
Cs ⁺ -Ionenquelle	Cs ⁺	14,5 kV	100 nA	200 µm × 200 µm

Der Einfallswinkel der Primärionen ist von der Beschleunigungsspannung abhängig. Für die hier benutzten Werte von 5,5 kV bzw. 14,5 kV beträgt er 76° bzw. 26° [67].

Im Gegensatz zum Quadrupol-Massenspektrometer des FIONS SIMSLAB ist nicht die absolute, sondern die relative Massenauflösung konstant. Das Sektorfeldmassenspektrometer erlaubt eine Massenauflösung von etwa $M/\Delta M = 10000$. Für Routineanalysen ist diese Einstellung allerdings nicht sinnvoll, da die Transmission mit Erhöhung der Massenauflösung erheblich verringert wird. In der Grundeinstellung ist das Massenauflösungsvermögen besser als $M/\Delta M = 300$. Der Massenbereich von 1–300 u wird erfaßt.

Eine Molekülionenunterdrückung ist wie im FIONS-Gerät durch Anlegen eines Potentials an die Probe möglich. Es steht ebenfalls eine Elektronenquelle zur Kompensation von Ionenstrahlinduzierten lokalen Aufladungen zur Verfügung.

Kapitel 4

Untersuchungen zur Quantifizierung

Grundlage für die Quantifizierung der gemessenen Tiefenprofile ist die Kenntnis der relativen Elementempfindlichkeitsfaktoren. Deren Bestimmung ist also einerseits aus praktischen Gründen notwendig, andererseits enthalten sie Informationen über die zugrundeliegenden Zerstäubungs- und Ionisierungsmechanismen und sind daher auch von grundlegendem Interesse. Dieses Kapitel beschränkt sich dabei im wesentlichen auf die für a-Si-Solarzellen relevanten Elemente und Matrices. Wo dies sinnvoll erschien, werden jedoch auch ergänzende Messungen für andere Elemente vorgestellt.

4.1 Experimentelle Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren

Relative Empfindlichkeitsfaktoren können aus Messungen an Standardreferenzmaterialien mit bekannter Zusammensetzung über Gl. (3.14) bzw. (3.15) bestimmt werden. Als Standardproben sind sowohl homogene Bulkstandards als auch Implantationsstandards geeignet. Dabei muß, insbesondere bei der SIMS, darauf geachtet werden, daß die Matrix der Standardprobe und der zu quantifizierenden Probe möglichst gut übereinstimmen, um Unsicherheiten in der Quantifizierung durch Matrixeffekte zu vermeiden.

Da geeignete Standardproben mit den für a-Si-Solarzellen wichtigen Matrices größtenteils nicht zur Verfügung standen, wurden Implantationsstandards hergestellt: Etwa 500 nm dicke a-Si:H-, a-Si:C:H- und ZnO-Schichten wurden auf Si-Wafern abgeschieden, und in diese Schichten wurden die als Dotierstoffe bzw. Verunreinigungen zu erwartenden Elemente durch Ionenbeschuß implantiert. Die wichtigsten Parameter der Implantationsstandards sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt.

Tabelle 4.1: Parameter der für die Bestimmung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren verwendeten Implantationsstandards

Matrix	Isotop	Energie/keV	Dosis/ at/cm ²	max. Konzentration/at-%
a-Si:H	¹¹ B	30	4×10^{15}	0,94
	¹² C	30	4×10^{15}	0,94
	¹⁶ O	30	4×10^{15}	0,94
	¹⁹ F	30	3×10^{15}	0,96
	²⁷ Al	40	4×10^{15}	0,97
	³¹ P	40	$2,5 \times 10^{15}$	0,96
a-Si:C:H	¹¹ B	30	4×10^{15}	0,94
	¹⁶ O	30	4×10^{15}	0,94
	¹⁹ F	30	3×10^{15}	0,96
	²⁷ Al	40	4×10^{15}	0,97
ZnO	¹¹ B	30	$7,5 \times 10^{15}$	0,98
	²⁷ Al	60	5×10^{15}	0,92
c-Si	¹ H	30	1×10^{17}	17,0

In Abb. 4.1 ist als Beispiel das SNMS-Tiefenprofil des Al-Implantationsstandards in a-Si:H dargestellt. Deutlich ist das in etwa einer Gauß-Funktion entsprechende Tiefenprofil erkennbar. Nach Durchlaufen des Implantationsprofils sinken die Ionenintensitäten für das implantierte Element in vielen Fällen (auch im hier gezeigten Beispiel) nicht auf Null ab, sondern es wird ein konstanter Untergrund gemessen. Dieser kann durch Restgasteilchen, Interferenzen, Memory-Effekte im Massenspektrometer oder eine Hintergrunddotierung der Probe verursacht sein.

Für die Bestimmung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren nach Gl. (3.14) bzw. (3.15) wurden als gemessene Intensitäten die Summen über das gesamte Tiefenprofil – nach Subtraktion des Untergrunds – eingesetzt. Berücksichtigt wurde also der in Abb. 4.1 schraffiert dargestellte Bereich. Für c_X wurden über das Kratervolumen gemittelte Konzentrationen eingesetzt, die aus der Implantationsdosis und der Kratertiefe berechnet wurden. Die Kratertiefen wurden mit einem DEK-TAK Profilometer gemessen. Als Konzentrationen für die Matrixelemente wurden eingesetzt:

$$\begin{aligned} \text{Si:} \quad c_{\text{Si}} &= 5 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3 \\ \text{ZnO:} \quad c_{\text{Zn}} = c_{\text{O}} &= 4,2 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3 \end{aligned}$$

Die angegebene Si-Konzentration entspricht dem Tabellenwert für kristallines Silizium (aus [17]). Die Si-Konzentration liegt in amorphem Silizium in der Regel etwas darunter, abhängig von der Depositionsmethode und deren Parametern [68]. Da keine Erkenntnisse über die Konzentrationen in den hier hergestellten a-Si-Schichten vorliegen, wurde der Wert für c-Si benutzt; die Unsicherheit

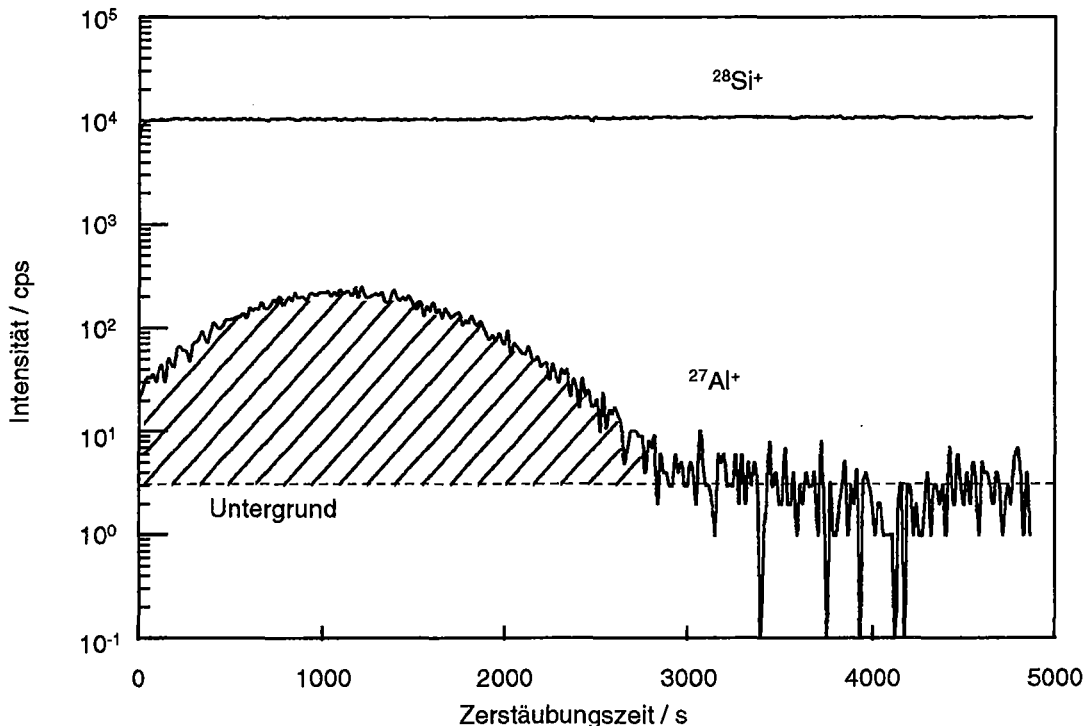


Abbildung 4.1: SNMS-Tiefenprofil des Implantationsstandards ^{27}Al in $a\text{-Si:H}$. FIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar^+ , 5 keV, $I_{\text{prim}}=400$ nA, Raster $1,9 \text{ mm} \times 2,8 \text{ mm}$, Gating 30 % linear

liegt in der Größenordnung 10 %. Der Wert für ZnO ist berechnet nach [69]. Da für die Solarzellen meist unstöchiometrisches ZnO verwendet wird (leicht O-fehlstellendotiert), sind auch hierfür im Einzelfall leichte Abweichungen von der angegebenen Teilchendichte zu erwarten.

In Tabelle 4.2 sind Empfindlichkeitsfaktoren für die SIMS und die SNMS zusammengefaßt, die durch Messungen an den in Tabelle 4.1 aufgeführten Implantationsstandards bestimmt wurden. Alle Messungen wurden am FIONS SIMSLAB durchgeführt. Als Primärionen wurden Ar^+ -Ionen mit einer Energie von 5 keV benutzt. Die Primärionenstromdichte betrug etwa $1,3 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. Die Verwendung von Ar^+ -Primärionen ist wegen der geringen Sekundärionenausbeuten für die SIMS nicht gebräuchlich. Hier wurden aber Ar^+ -Ionen verwendet, um die SIMS- und die SNMS-Empfindlichkeitsfaktoren unter denselben Zerstäubungsbedingungen vergleichen zu können.

Die Messungen an den Sauerstoff-Implantationsstandards waren nicht auswertbar, da das Implantationsprofil unter den gewählten Versuchsbedingungen vollständig im Untergrund verschwindet. (Durch die Wahl geeigneter Bedingungen kann der Untergrund reduziert werden, vgl. Kap. 5.1.1). Gleiches gilt für

Tabelle 4.2: Relative Empfindlichkeitsfaktoren der für a-Si-Solarzellen wichtigen Elemente für die SNMS und die SIMS, gemessen an Implantationsstandards. Primärionen: Ar⁺, 5 keV

Element	Matrix	RSF SNMS	RSF SIMS
H	c-Si	255	2,3
B	a-Si:H	3,3	8,2
	a-Si:C:H	1,6	2,9
	ZnO	0,98	0,19
C	a-Si:H	3,6	9,0
O	a-Si:H	(nicht auswertbar)	
	a-Si:C:H	(nicht auswertbar)	
F	a-Si:H	83	0,30
	a-Si:C:H	67	0,34
Al	a-Si:H	0,52	0,0039
	a-Si:C:H	0,87	0,0070
	ZnO	0,21	0,0077
Si		def: 1	def: 1
P	a-Si:H	1,9	(nicht auswertbar)

die SIMS-Messung am Phosphor-Implantationsstandard (hier ist die Interferenz zwischen ³¹P und ³⁰SiH der Grund, vgl. Kap. 5.4).

Der Vergleich zwischen der SIMS und der SNMS zeigt:

- Die Empfindlichkeitsfaktoren für die SIMS liegen – wie aus der Literatur bekannt – insgesamt weiter auseinander als für die SNMS. Aber auch für die SNMS variieren die Empfindlichkeitsfaktoren für die in a-Si-Solarzellen wichtigen Elemente um mehr als zwei Größenordnungen. Quantitative Aussagen sind also nur unter Berücksichtigung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren möglich. Diese Situation ist für die SNMS untypisch: Die relativen Empfindlichkeitsfaktoren liegen für die meisten Elemente näher zusammen [59].
- In verschiedenen Matrices wurden sowohl für die SNMS als auch für die SIMS verschiedene Elementempfindlichkeitsfaktoren gemessen. Dies kann nicht auf fehlerhafte Angaben der Implantationsdosis zurückgeführt werden, da für die Elemente, die in mehrere Matrices implantiert wurden, diese Implantationen jeweils gleichzeitig in einem Durchgang durchgeführt wurden. Die geringe Zahl der Daten erlaubt keine allgemeine Aussage über die Größenordnungen der Matrixeffekte. Bei der SNMS hat man für die betrachteten Elemente höchstens mit einem Faktor von etwa 4 zu rechnen,

bei der SIMS dagegen erhält man für B einen Matrixeffekt, der mehr als einen Faktor 40 ausmacht.

Zur Quantifizierung der SNMS-Tiefenprofile in Kap. 5 wurden die RSFs aus Tabelle 4.2 benutzt; für die Elemente O, Zn und Sn, für die kein Implantationsstandard zur Verfügung stand oder das gemessene Tiefenprofil nicht auswertbar war, wurden Werte benutzt die an anhand verschiedener Proben (SiO_2 , ZnO und Bronze-Standard BCS 183/2) ermittelt wurden:

O	6,8
Zn	0,98
Sn	2,6

Die Zerstäubungsraten liegen für alle hier aufgeführten Materialien eng zusammen: In Tabelle 4.3 sind Zerstäubungsraten für Ar^+ -Primärionen, die mit Energien von 5 bzw. 8 keV unter einem Winkel von 45° auf die Probe treffen, aufgetragen.

Tabelle 4.3: Zerstäubungsraten der für die Implantationsstandards verwendeten Matrixmaterialien. Primärionen: Ar^+ , Einfallswinkel 45° .

Primärionen- energie /keV	Primärionen- stromdichte / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Zerstäubungsraten / (nm/s)			
		a-Si:H	a-Si:C:H	c-Si	ZnO
5,0	7	0,055	0,061	0,050	0,053
8,0	280	1,25	1,43	1,56	1,20

Da die Unterschiede in den Zerstäubungsraten so klein sind, wurde bei den in Kap. 5 dargestellten Tiefenprofilen auf eine Korrektur der Tiefenachsen verzichtet. Eine solche Korrektur wäre auch schwierig, da die Grenzflächen oft nicht sehr scharf sind und eine Zuordnung einer bestimmten Zerstäubungsrate zu einer Grenzflächenregion willkürlich wäre.

Für a-Si:H erhält man für Primärionenenergien von 5 bzw. 8 keV Zerstäubungsausbeuten von $Y_{\text{Si}} = 2,9$ bzw. $3,6$ zerstäubten Atomen pro auftreffendem Ar^+ -Primärion. Der useful yield für SNMS beträgt nur etwa $\tau_{\text{Si}} = 3,6 \times 10^{-10}$.

Während die Empfindlichkeitsfaktoren für die SNMS ohne allzu großen Fehler auch auf andere Beschußionenenergien oder gar andere Primärionen übertragen werden können [70], ist dies für SIMS aufgrund der engen Kopplung zwischen Zerstäubung und Ionisierung nicht möglich. Daher wurden bei der SIMS, sofern quantitative Aussagen erwünscht waren, die relativen Empfindlichkeitsfaktoren für jede Messung unter den jeweils aktuellen Versuchsbedingungen neu bestimmt.

4.2 Berechnung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren für SNMS

Da oft geeignete Standardproben für die Bestimmung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren nicht zur Verfügung stehen, ist es wünschenswert, in diesen Fällen auf berechnete Empfindlichkeitsfaktoren zurückgreifen zu können. Darüber hinaus kann ein Vergleich zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten zur Klärung der Frage beitragen, welche Effekte einen wesentlichen Einfluß auf die relativen Empfindlichkeitsfaktoren haben.

Eine Berechnung der Empfindlichkeitsfaktoren für die SIMS ist wegen der engen Kopplung zwischen Zerstäubung und Ionisierung schwierig, denn der Ionisierungsgrad für ein bestimmtes Element wird durch die im allgemeinen unzureichend bekannte Verteilung der Atome an der Oberfläche sowie durch die dort vorhandenen elektronischen Zustände bestimmt. Ansätze für eine modellhafte Beschreibung sind zwar vorhanden [71, 72], liefern aber keine allgemeingültigen Ergebnisse.

Physikalisch einfacher ist die Situation für die SNMS: Zerstäubung und Nachionisierung können getrennt betrachtet werden. Über die Zerstäubung können sinnvolle Annahmen gemacht werden, und der Ionisierungsprozeß (Elektronenstoßionisation) ist gut bekannt. Empfindlichkeitsfaktoren für die SNMS mit Nachionisierung im Plasma sind bereits berechnet worden [58] und zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Werten [73]. Im folgenden wird eine ähnliche Rechnung für die SNMS mit Nachionisierung durch Elektronenstrahl durchgeführt (siehe auch [74]):

Es werden folgende Annahmen gemacht:

- Der Fluß der zerstäubten Neutralteilchen repräsentiert die Probenzusammensetzung, d.h. ein Zerstäubungsgleichgewicht hat sich eingestellt
- Die Winkelverteilung der zerstäubten Neutralteilchen ist für alle Elemente gleich
- Die Transmission des Spektrometers und die Detektionswahrscheinlichkeit der nachionisierten Teilchen sind massenunabhängig

Dann gilt:

$$\eta_X^0 = \text{const} \quad (4.1)$$

und es folgt aus Gl. (3.11), (3.13) und (4.1)

$$RSF_X = \alpha_{Si}^0 / \alpha_X^0 \quad (4.2)$$

Solange keine Sättigungseffekte in der Ionisierung auftreten (d.h. $\alpha_X^0 \ll 1$; diese Bedingung ist bei der ineffektiven Elektronenstoßnachionisierung immer

erfüllt) und der Anteil der mehrfach ionisierten Teilchen vernachlässigbar ist, ist die Nachionisierungswahrscheinlichkeit α_X^0 proportional zum Wirkungsquerschnitt Q_X für Elektronenstoßionisierung sowie zur mittleren Verweildauer $\langle t_X \rangle$ der Neutralteilchen im Nachionisierungsvolumen:

$$\alpha_X^0 = Q_X \langle t_X \rangle \quad (4.3)$$

Sei zunächst eine für alle Elemente einheitliche Energieverteilung der zerstäubten Neutralteilchen angenommen. Dann gilt $\langle t_X \rangle \sim \sqrt{m_X}$. Die Verweildauer ist also auch für verschiedene Isotope eines Elements unterschiedlich, was dazu führt, daß die verschiedenen Isotope unterschiedlich empfindlich nachgewiesen werden. Üblicherweise sind aber die relativen Empfindlichkeitsfaktoren als elementbezogene Größen definiert und beinhalten eine Mittelung über die einzelnen Isotope entsprechend ihrer natürlichen Verteilung. Daher wird hier für m_X die mittlere atomare Masse des Elements X eingesetzt. Mit Gl. (4.2) und (4.3) erhält man

$$RSF_X = \frac{Q_{Si}\sqrt{m_{Si}}}{Q_X\sqrt{m_X}} \quad (4.4)$$

Die Annahme einer einheitlichen Energieverteilung für alle Elemente stellt nur eine grobe Näherung dar. Wie Oechsner experimentell für einige Metalle nachwies [32], ist die Energieverteilung der Neutralteilchen in guter Näherung eine Thompson-Verteilung. Die Integration von Gl. (3.7) über den gesamten erfaßten Raumwinkelbereich ergibt:

$$\frac{dN_X^0(E)}{dE} \sim \frac{E}{(E + E_X^b)^3} \quad (4.5)$$

Dabei wurde in Gl. (3.7) $a=0$ gesetzt, da Werte für diesen Parameter für die interessierenden Elemente nicht vorliegen. E_X^b ist die Oberflächenbindungsenergie eines Atoms von X im Festkörper. Liegen keine Matrixeffekte vor, so ist dies die Sublimationsenergie.

Sei z die Abmessung des Nachionisierungsvolumens in Flugrichtung der Neutralteilchen. Dann ist für ein einzelnes Teilchen die Aufenthaltsdauer im Nachionisierungsvolumen

$$t_X = \frac{z}{v} = \frac{z\sqrt{m_X}}{\sqrt{2E}} \quad (4.6)$$

Die mittlere Verweildauer erhält man daraus durch Mittelung über alle Teilchen unter Berücksichtigung der Energieverteilung:

$$\langle t_X \rangle = z\sqrt{m_X} \int_0^{E_X^{\max}} \frac{dN_X^0(E)}{dE} \sqrt{\frac{1}{2E}} dE \quad (4.7)$$

Die obere Integrationsgrenze ist nach [75] die maximale Energie, die während des Zerstäubungsvorgangs auf ein einzelnes Atom X übertragen werden kann. Nimmt man voneinander unabhängige Kaskaden an, so folgt aus Energie- und Impulserhaltung:

$$E_X^{\max} = T_X - E_X^b \quad \text{mit} \quad T_X = E_p \frac{4m_p m_X}{(m_p + m_X)^2} \quad (4.8)$$

E_p ist die Energie, m_p die Masse des Primärions. Führt man die Integration in Gl. (4.7) aus und setzt das Ergebnis in (4.3) ein, so erhält man mit (4.2)

$$RSF_X = \frac{Q_{Si} \sqrt{m_{Si}} \left(-\frac{\sqrt{E_{Si}^{\max}}}{T_{Si}^2} + \frac{\sqrt{E_{Si}^{\max}}}{8T_{Si} E_{Si}^b} + \frac{1}{8E_{Si}^{b\,3/2}} \arctan \frac{E_{Si}^{\max}}{E_{Si}^b} \right)}{Q_X \sqrt{m_X} \left(-\frac{\sqrt{E_X^{\max}}}{T_X^2} + \frac{\sqrt{E_X^{\max}}}{8T_X E_X^b} + \frac{1}{8E_X^{b\,3/2}} \arctan \frac{E_X^{\max}}{E_X^b} \right)} \quad (4.9)$$

Die Annahme einer Thompson-Energieverteilung ist streng genommen nur für Reinelemente gültig. Die Anwendung der Formel Gl. (4.9) auf zusammengesetzte Proben setzt also die Näherung voraus, daß Matrixeffekte keine Rolle spielen.

Da in der Literatur nur wenige experimentelle Werte für die Wirkungsquerschnitte für Elektronenstoßionisation zu finden sind, wurde eine semiempirische Approximationsformel nach Lotz [76] benutzt:

$$Q_X = \sum_i a_i q_i \frac{\ln(E_e/U_i)}{E_e U_i} (1 - b_i \exp(-c_i (E_e/U_i - 1))) \quad (4.10)$$

Summiert wird über alle elektronischen Unterschalen i mit den zugehörigen Elektronen-Bindungsenergien U_i und Besetzungszahlen q_i . Für die Bindungsenergien werden Werte aus [77] verwendet. E_e ist die Energie des stoßenden Elektrons. a_i , b_i und c_i sind für die elektronischen Unterschalen spezifische Parameter, die in [78] tabelliert sind. Lotz gibt die Unsicherheit der nach Gl. (4.10) berechneten Wirkungsquerschnitte mit +40%/-30% an unter der Voraussetzung, daß die Energie der stoßenden Elektronen sich nicht zu sehr von der Energie, bei der die Ionisierungswahrscheinlichkeit maximal ist, unterscheidet.

4.3 Vergleich zwischen berechneten und experimentell bestimmten relativen Empfindlichkeitsfaktoren

In Tabelle 4.4 sind die nach Gl. (4.4) und Gl. (4.9) berechneten Werte der relativen Elementempfindlichkeitsfaktoren den gemessenen Werten gegenübergestellt.

Dabei sind als experimentelle Werte die an den Implantationsstandards mit a-Si:H-Matrix bestimmten angegeben, mit Ausnahme von O (aus Messungen an SiO₂ bestimmter Wert) und Zn (an ZnO bestimmt).

Tabelle 4.4: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen relativen Empfindlichkeitsfaktoren

Element	berechneter RSF		gemessener RSF
	Gleichung (4.4)	Gleichung (4.9)	
H	43,6	–	255
B	2,75	2,99	3,3
C	3,69	5,49	3,6
O	5,76	–	6,8
F	12,09	–	83
Al	0,97	0,42	0,52
Si	def: 1,00	def: 1,00	def: 1,00
P	1,11	2,62	1,9
Zn	0,79	1,02	0,98

Zwischen den gemessenen und den berechneten Werten besteht eine deutliche Korrelation. Die unter Berücksichtigung der Thompson-Energieverteilung nach Gl. (4.9) berechneten Werte liegen in Einzelfällen näher an den gemessenen Werten, insgesamt ist allerdings die Datenmenge zu gering, um zu entscheiden, ob dieses Modell signifikant bessere Werte liefert als die Annahme einer einheitlichen Energieverteilung. Für die unter Normalbedingungen gasförmigen Stoffe H, O und F wurde kein Wert nach Gl. (4.9) angegeben, da keine Werte für die Oberflächenbindungsenergie zur Verfügung stehen.

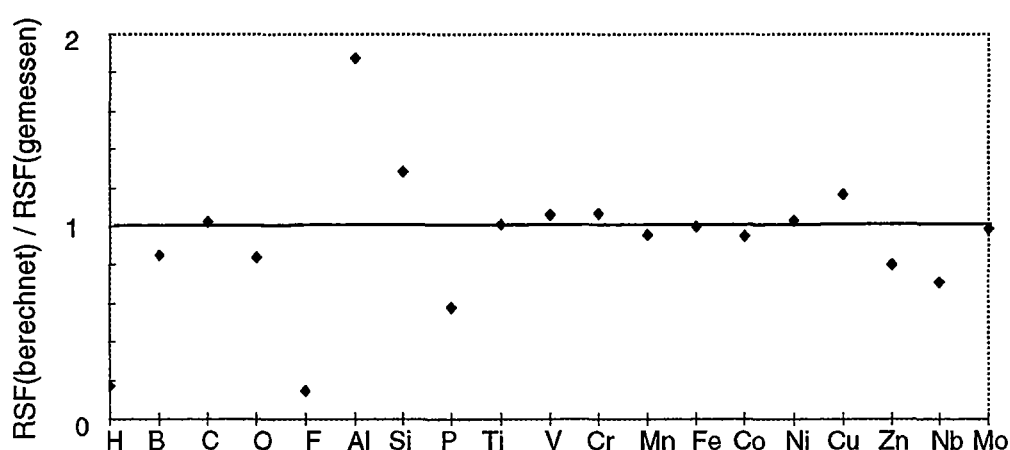


Abbildung 4.2: Verhältnis von berechneten und gemessenen relativen Empfindlichkeitsfaktoren

In Abb. 4.2 ist für die in a-Si-Solarzellen wichtigen Elemente sowie einige Metalle der Quotient aus nach Gl. (4.4) berechnetem und gemessenem RSF aufgetragen. Die relativen Empfindlichkeitsfaktoren für die hier zusätzlich aufgenommenen Metalle wurden an mehreren Eisen- und Stahl-Standardreferenzmaterialien (Bulk-Standards) gemessen. Für die meisten der dargestellten Elemente erhält man eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, das heißt in dieser Darstellung Werte nahe 1. Mögliche Fehlerquellen sind:

- Für die experimentell ermittelten Werte:
 - Unsicherheit bei der Bestimmung der Kratertiefe (nur für die Implantationsstandards relevant): Die Kratertiefen können mit dem DEK-TAK Profilometer mit einer Genauigkeit von etwa 5 % bestimmt werden. Einige der Standardproben weisen aber eine starke (möglicherweise durch die Implantation induzierte oder verstärkte) Rauigkeit auf, die eine weitere Unsicherheit in der Größenordnung von 10 % bei der Bestimmung der Kratertiefe zur Folge hat.
 - Aus der Zählstatistik herrührende Unsicherheiten, die insbesondere bei den sehr unempfindlich, daher mit niedrigen Zählraten nachgewiesenen Elementen (H und F) die Größenordnung 10 % erreichen können
 - Probleme mit Untergrundsignalen, die nicht aus der Probe kommen: Restgasanteile (z.B. H, O) und ein dem Meßsignal überlagertes, durch elektronenstimulierte Desorption (ESD) entstehendes Signal (z.B. C, O, F). Diese Untergrundsignale verschlechtern das Signal/Rausch-Verhältnis.
 - Unsicherheit in der Dichte der Matrix: Für a-Si:H und a-Si:C:H etwa 10 %.
- Für die berechneten Werte:
 - Lotz gibt die Unsicherheit bei der Berechnung der Wirkungsquerschnitte für Elektronenstoßionisation nach seiner Näherungsformel mit +40%/-30% an.
 - Die Oberflächenbindungsenergie der Elemente ist nicht genau bekannt und wird im Einzelfall von der hier als Näherung benutzten Sublimationsenergie abweichen.

Berücksichtigt man diese Fehlertoleranzen, so bleiben nur noch die großen Abweichungen für H, F und Al erklärungsbedürftig. Für diese drei Elemente sind verschiedene Annahmen, die für die Berechnung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren gemacht wurden, nicht gültig:

Zwar wird für Wasserstoff und Fluor durch das Modell richtig beschrieben, daß der Empfindlichkeitsfaktor größer ist als für die anderen Elemente (vgl. Tabelle 4.4), aber beide Elemente werden noch unempfindlicher nachgewiesen, als

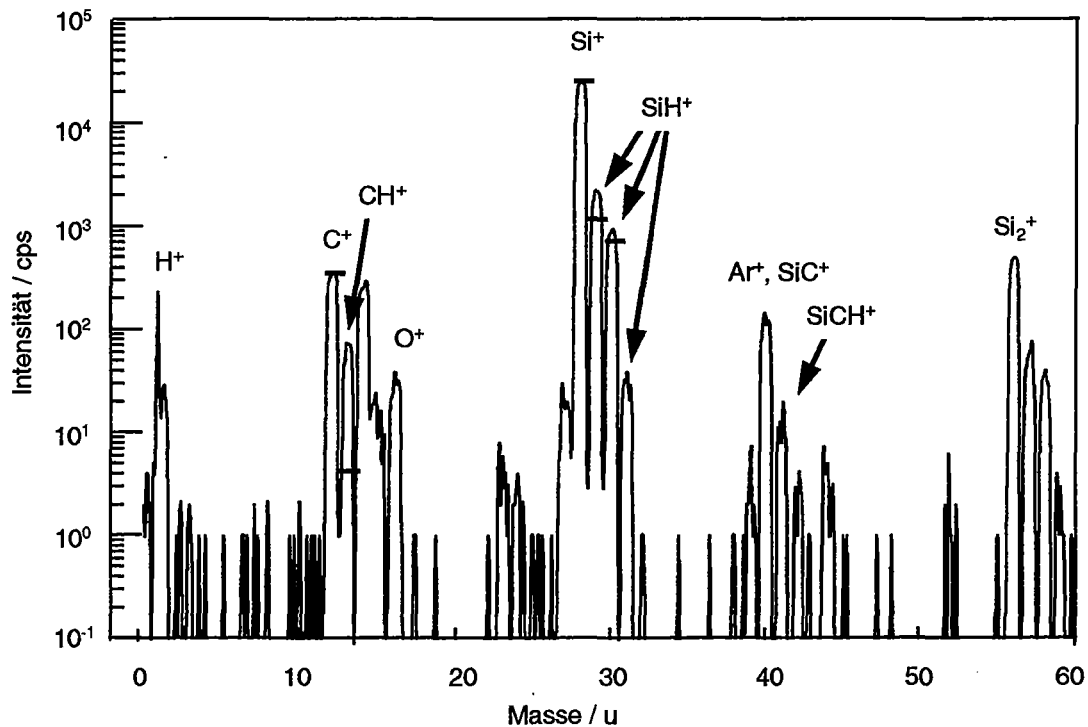


Abbildung 4.3: SNMS-Massenspektrum von *a*-Si:C:H FISIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar⁺, 5 keV

dies nach der theoretischen Abschätzung der Empfindlichkeitsfaktoren zu erwarten wäre. Dies kann durch die hohe Reaktivität der Elemente und die dadurch bedingte große Zahl an Hydrid- und Fluoridionen, die im Massenspektrum nachgewiesen werden, erklärt werden: In Abb. 4.3 ist das SNMS-Massenspektrum einer *a*-Si:C:H-Schicht dargestellt. Deutlich sind neben den Beiträgen der Schichtkomponenten (H⁺, C⁺ und Si⁺) wasserstoffhaltige Molekülionen wie CH⁺, SiH⁺, ArH⁺ oder SiCH⁺ zu sehen. Die waagerechten Striche entsprechen den natürlichen Isotopenverteilungen von C bzw. Si. Die darüber hinausgehenden Anteile der Signale bei 13, 29 und 30 u sind CH⁺ und SiH⁺ zuzuordnen. Allein die Zählrate von SiH⁺ ist etwa 36 mal so hoch wie die von H⁺. Selbst wenn unterschiedliche Empfindlichkeitsfaktoren für den Nachweis von H und die Hydride angenommen werden müssen, so ist es doch wahrscheinlich, daß ein wesentlicher Anteil der H-Atome in Molekülen gebunden ist und daher nicht als H⁺ nachgewiesen wird, d. h. der Wasserstoff wird weniger empfindlich nachgewiesen, als zu erwarten ist.

Für Fluor können ähnliche Aussagen getroffen werden, die jedoch nicht quantitativ belegbar sind. Messungen an einer *a*-Si:H-Probe mit F-Implantat zeigten kein signifikantes F⁺-Signal, lediglich bei einer Masse von 47 (SiF⁺) wurden F-haltige Molekülionen nachgewiesen, allerdings betrug die Zählrate auch nicht

mehr als 10 counts/s. Allerdings ist bekannt, daß Fluor aufgrund seiner hohen Elektronenaffinität eine extrem hohe Ausbeute an negativen Sekundärionen aufweist [79]. Die Näherung $\alpha_X^{\pm} \ll 1$ in Gl. (3.9) ist damit möglicherweise nicht mehr gültig, was die Diskrepanz zwischen den unter dieser Annahme berechneten und den experimentell bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren erklären kann.

Im Gegensatz zu H und F wird bei Al ein kleinerer relativer Empfindlichkeitsfaktor gemessen, als nach Gl. (4.4) berechnet. Ein Grund für die Abweichung kann eine Energieverteilung der zerstäubten Neutralteilchen sein, die sich von der des Matricelements Si deutlich unterscheidet (und tatsächlich liefert Gl. (4.9) einen Wert, der viel näher an dem gemessenen liegt). Offenbar spielen für Al aber auch Winkel- und Matrixeffekte eine Rolle, die in den Rechnungen nicht berücksichtigt sind. Zur Untersuchung der Winkelleffekte wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, in denen der Einfallswinkel der Primärionen verändert wurde:

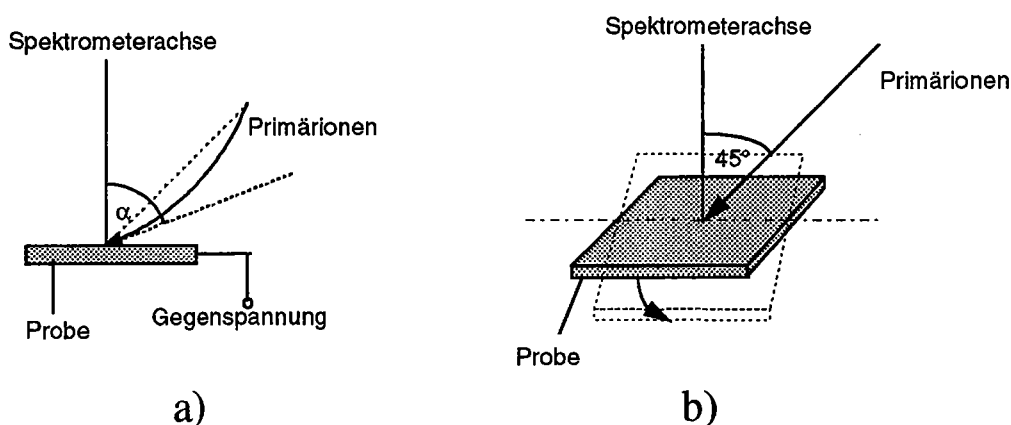
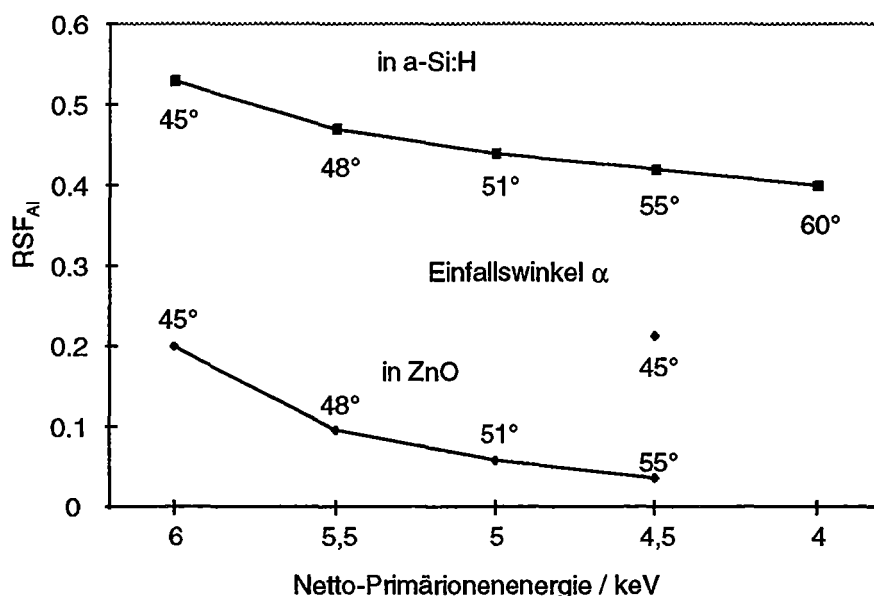


Abbildung 4.4: Variation des Einfallswinkels der Primärionen: a) durch Anlegen einer Gegenspannung, b) durch Verkippen der Probe

Beim FIONS SIMSLAB ist eine Variation des Einfallswinkels des Primärionenstrahls nicht vorgesehen. Eine Möglichkeit, diesen zu verändern, ist das Anlegen eines positiven Potentials an den Probenhalter. Die (positiven) Primärionen laufen gegen dieses Potential an. Sie werden dabei abgebremst (d. h. sie treffen mit einer niedrigeren Netto-Primärionenenergie auf die Probe) und von ihrer geraden Flugbahn abgelenkt, so daß sie unter einem anderen Winkel auf die Probe treffen (vgl. Abb. 4.4 a). In Abb. 4.5 sind relative Empfindlichkeitsfaktoren für Al in ZnO und a-Si:H aufgetragen, welche man mit einer Beschleunigungsspannung für die Primärionen von 6 kV erhält. Die angelegte Gegenspannung wurde zwischen 0 und 2 kV variiert, so daß sich Nettoenergien von 6 bis 4 keV ergeben. Daraus resultieren Einfallswinkel zwischen 45° und 60° (berechnet unter der Annahme eines homogenen Feldes vor der Probe).

Über den gesamten Winkelbereich ist eine Abnahme des relativen Empfind-



Abbildungung 4.5: Abhängigkeit des relativen Empfindlichkeitsfaktors für Al in a-Si:H bzw. ZnO-Matrix vom Einfallswinkel des Primärionenstrahls. Variiert wurde der Winkel über eine an die Probe angelegte Gegenspannung, wie in Abb. 4.4 a) dargestellt.

lichkeitsfaktors (das heißt eine Zunahme der Empfindlichkeit) mit zunehmendem Einfallswinkel zu beobachten. Außerdem liegen die Werte für ZnO systematisch unter denen für a-Si:H. Dieser „Matrixeffekt“ ist aber möglicherweise auch ein Effekt der Winkelverteilung, und die Werte scheinen sich für kleinere Winkel aneinander anzunähern.

Um zu überprüfen, ob die Veränderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren wirklich durch den Einfallswinkel und nicht durch die Energie der Primärionen bedingt sind, wurde für Al in ZnO eine weitere Messung bei 45°, allerdings bei einer Primärionenenergie von 4,5 keV (ohne Gegenspannung) durchgeführt. Der ermittelte Empfindlichkeitsfaktor entspricht dem bei einer Primärionenenergie von 6 keV unter 45° gemessenen Wert, aber er ist um mehr als einen Faktor 5 größer als der Wert, den man bei einer Nettoenergie von 4,5 keV unter einem Winkel von 55° erhält. Der relative Empfindlichkeitsfaktor wird also im wesentlichen durch den Einfallswinkel bestimmt und die Primärionenenergie hat keinen großen Einfluß.

Desweiteren wurde der Probenhalter so modifiziert, daß eine Verkipfung der Probe möglich ist (vgl. Abb. 4.4 b)). Da der Winkel zwischen Primärionenstrahl und Spektrometerachse fest bleibt, verändert man dabei sowohl den Einfallswinkel der Primärionen als auch den „Abnahmewinkel“ zwischen Probennormalen und Spektrometerachse. Wie aus Abb. 4.6 zu sehen ist, erhält man auf diese Wei-

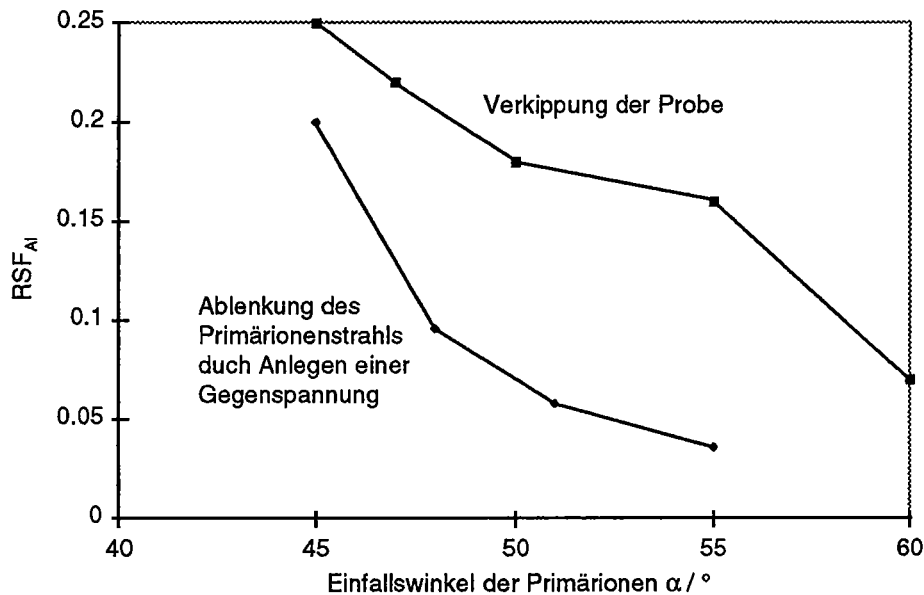


Abbildung 4.6: Abhängigkeit des relativen Empfindlichkeitsfaktors für Al in ZnO-Matrix vom Einfallswinkel der Elektronen. Vergleich zwischen Anlegen einer Gegenspannung und Verkappen der Probe.

se wie bei Variation des Einfallswinkels über Anlegen einer Gegenspannung eine starke Verkleinerung des Empfindlichkeitsfaktors für Aluminium bei Vergrößerung des Einfallswinkels. Die Unterschiede im Detail sind darauf zurückzuführen, daß bei beiden Versuchsreihen der Einfallswinkel nicht der einzige veränderte Parameter ist. (Mit der angelegten Gegenspannung wird zusätzlich die Primärionenenergie variiert. Bei Verkappen der Proben ändert sich neben dem Einfallswinkel auch der Abnahmewinkel. Außerdem wurde die Meßreihe mit Anlegen der Gegenspannung mit Ar^+ -Primärionen, die andere mit O_2^+ -Primärionen durchgeführt).

Für Al-haltige a-Si- oder ZnO-Proben ist also offensichtlich die Winkelverteilung von Al von der der Matrixelemente verschieden. Die der Berechnung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren zugrundeliegende Annahme einer einheitlichen Winkelverteilung ist also für diesen Fall falsch, daher ist die Abweichung zwischen theoretischem und experimentell bestimmtem Wert für Al nicht verwunderlich.

4.4 Konsequenzen für die Analytik an Solarzellen

Zwar ist eine standardfreie Quantifizierung auf der Grundlage berechneter relativer Empfindlichkeitsfaktoren, wie Abb. 4.2 belegt, für eine ganze Reihe hauptsächlich metallischer Elemente möglich. Für die Elemente, die in a-Si-

Solarzellen eine besondere Rolle spielen, treten jedoch größere Diskrepanzen zwischen den experimentellen und berechneten Werten auf und die relativen Empfindlichkeitsfaktoren erweisen sich, wie im Fall von Al besonders deutlich, teilweise als stark von den Beschußparametern abhängig. Eine Quantifizierung über geeignete Standardproben ist daher sicherer und wurde im folgenden Kapitel angewandt. Dabei wurde soweit möglich darauf geachtet, daß die Standardproben unter ähnlichen experimentellen Bedingungen analysiert wurden wie die zu quantifizierenden Proben.

Kapitel 5

Tiefenprofilanalytik an Teilsystemen der Dünnschichtsolarzellen

Eine Tiefenprofilanalyse des kompletten Schichtsystems einer a-Si-Dünnschichtsolarzelle mittels SNMS oder SIMS ist aus mehreren Gründen nicht sinnvoll. Neben den unnötig langen Analysenzeiten in Fällen, in denen nur einzelne Schichten oder Grenzflächen interessieren, sprechen in erster Linie Erwägungen zum Tiefenauflösungsvermögen dagegen:

In den Solarzellen sind sehr dünne Schichten (z.B. p-Schicht, 5-10 nm) unter dickeren (i-Schicht oder Rückseitenkontakt, jeweils 500-1000 nm !) vergraben. Das Tiefenauflösungsvermögen der SIMS und der SNMS liegt in der Größenordnung weniger nm. Im Tiefenprofil sollten also auch die dünnen Schichten noch zu trennen sein, vorausgesetzt daß die experimentellen Parameter zum Erreichen einer möglichst guten Tiefenauflösung optimiert wurden. Das Tiefenauflösungsvermögen nimmt aber in der Regel mit zunehmender Tiefe ab, da sich Effekte wie Unebenheiten des Kraterbodens oder die Ausbildung von Rauigkeiten bei längerer Zerstäubung aufsummieren können.

Das in Abb. 5.1 dargestellte Beispiel verdeutlicht dies: Ein Teilsystem einer Solarzelle (Glassubstrat / 40 nm ZnO als Vorderseitenkontakt / 50 nm p-Schicht) wurde zu einem Teil mit einer Silberschicht bedeckt, wie sie üblicherweise als Rückseitenkontakt Verwendung findet. Deutlich ist die Verschlechterung der Tiefenauflösung durch die Silberschicht an der Vergrößerung der Anstiegs- und Abfalllängen an den Grenzflächen zu sehen; die Schichtstruktur ist unter der Silberschicht kaum noch erkennbar. In einer vollständigen Solarzelle befänden sich noch weitere Schichten (n-, i- und Puffer-Schicht) zwischen dem Silberkontakt und der p-Schicht. Eine Analyse der unter diesem Schichtpaket vergrabenen Einzelschichten oder gar der Grenzflächen ist wenig erfolgversprechend.

Ein weiterer Grund, warum „reale“ Solarzellen nicht mit einer ausreichenden Tiefenauflösung analysiert werden können, ist die Verwendung von rauen

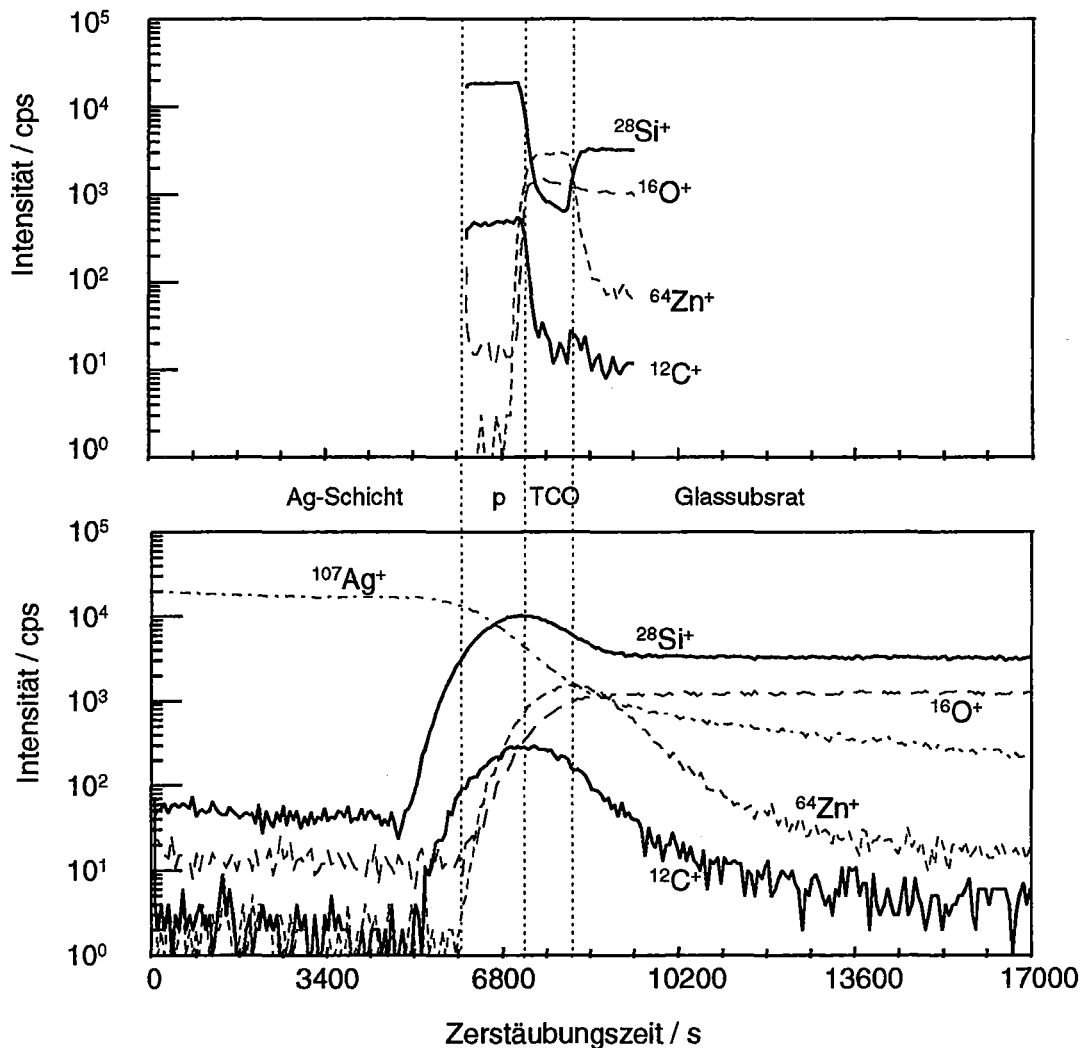


Abbildung 5.1: SNMS-Tiefenprofile einer Probe Glas / 40 nm ZnO:Al / 50 nm a-Si:C:H(B), unteres Tiefenprofil: mit Silberschicht, oberes Tiefenprofil: ohne Silberschicht. FISIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar^+ 5 keV 380 nA, Raster $1,8 \text{ mm} \times 2,9 \text{ mm}$, Gating 30 % linear

TCO-Schichten als Vorderseitenkontakt. Eine Oberflächenrauigkeit kann zu unterschiedlichen Abtragraten an verschiedenen Stellen des Zerstäubungskraters führen und so die Tiefenauflösung gegenüber Messungen an Proben mit glatten TCO-Schichten verschlechtern.

Aus diesen Gründen wurden in der vorliegenden Arbeit keine kompletten Solarzellen untersucht, sondern Modellsysteme, die Teile des Schichtpakets der Solarzellen repräsentieren.

Zunächst werden Probleme und Lösungsansätze bei der Analyse von O, H und

P diskutiert, da diese Analysenprobleme für mehrere der untersuchten Schichtsysteme von Bedeutung sind. Zusätzlich werden einige Anwendungen auf einfache Schichtsysteme (a-Si:H/a-Si:D bzw. Schichten für den Einbau in a-Si/c-Si-Solarzellen), die nicht direkt mit a-Si-Solarzellen vom pin-Typ zu tun haben, dargestellt. Die analytischen Aufgabenstellungen und die zum Einsatz kommenden Methoden sind aber eng mit denen für a-Si-Solarzellen verknüpft.

Der weitere Aufbau dieses Kapitels orientiert sich am Aufbau einer a-Si-Einzelzelle. Ausgehend von der TCO-Schicht bis zur n-Schicht werden die einzelnen Grenzflächen untersucht und die mit SNMS, SIMS und MCs⁺-SIMS gemessenen Tiefenprofile diskutiert.

5.1 Probleme und Lösungsansätze bei der Analyse von O, H und P

5.1.1 Bestimmung von Sauerstoff

Die Analyse von Sauerstoff wird bei der SIMS und der SNMS durch einen hohen Untergrund gestört:

- Im Restgas des Vakuumsystems befinden sich sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere Wasserdampf und CO, die sich ständig auf die Probe niederschlagen und dort wie das Probenmaterial zerstäubt und nachgewiesen werden. Dieser restgasbedingte Untergrund bestimmt bei der SIMS in der Regel die Nachweisgrenze für Sauerstoff.
- Bei der SNMS mit dem FIONS SIMSLAB kommen zwei weitere Quellen für einen Sauerstoff-Untergrund hinzu: In der Nachionisierungseinheit wird durch elektronenstimulierte Desorption Sauerstoff freigesetzt. Außerdem ist O₂ im Arbeitsgas des Duoplasmatron vorhanden (90 % Ar, 10 % O₂), was zu einer weiteren Erhöhung des Sauerstoffanteils im Restgas führen kann.

Der restgasbedingte Untergrund kann durch folgende Maßnahmen verringert werden:

- Ausfrieren des Wasserdampfes im Restgas durch Kühlen der Probenkammer mit flüssigem Stickstoff
- Vergrößerung der Abtrage rate: Die Belegung der Probenoberfläche durch Sauerstoff aus dem Restgas ist zeitlich konstant, unabhängig von den Beschußbedingungen. Eine größere Abtrage rate führt zu einem erhöhten Nutzsignal bei gleichbleibendem Untergrund, verbessert also das Signal / Untergrund-Verhältnis.

Die Vergrößerung der Abtragsrate ist am einfachsten durch Erhöhung der Primärionenstromdichte, d.h. Vergrößerung des Primärionenstroms oder Verkleinerung des Zerstäubungskraters, zu erreichen. Beide Maßnahmen verschlechtern im allgemeinen die erreichbare Tiefenauflösung, daher ist bei der Tiefenprofilanalytik die Nachweisgrenze für Sauerstoff mit der erforderlichen Tiefenauflösung verknüpft.

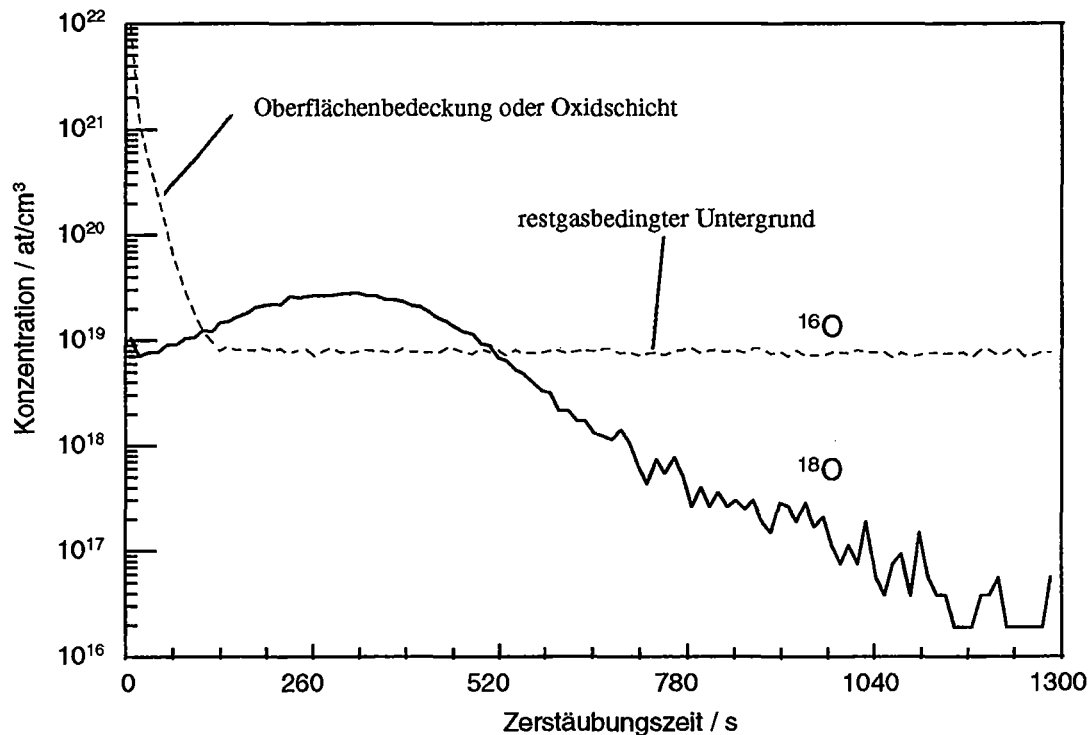


Abbildung 5.2: SIMS-Tiefenprofil eines ^{18}O -Implantationsstandards in c-Si. CA-MECA ims 4f, Primärionen: Cs^+ , 5,5 keV, 20 nA, Raster $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$, optisches Gating $\varnothing\text{ }8\text{ }\mu\text{m}$

Prinzipiell ist es möglich, die Probleme mit dem restgasbedingten Untergrund weitgehend zu umgehen, indem man bei der Probenpräparation statt natürlichem Sauerstoff ^{18}O verwendet. Dieses Isotop ist in Sauerstoff mit natürlicher Isotopenzusammensetzung nur zu 0,2 % enthalten und der restgasbedingte Untergrund dementsprechend niedriger. Als Beispiel ist in Abb. 5.2 ein SIMS-Tiefenprofil (Nachweis negativer Ionen) eines ^{18}O -Implantationsstandards in c-Si zusammen mit dem gleichzeitig aufgenommenen ^{16}O -Tiefenprofil dargestellt. Für die Messung wurde das Raster des Primärionenstrahls auf $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ verkleinert und die Probenkammer mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um den Sauerstoff-Untergrund möglichst gering zu halten. Der Primärionenstrom betrug 20 nA. Im ^{16}O -Tiefenprofil spiegelt sich zunächst eine Oberflächenbedeckung mit Sau-

erstoff bzw. eine oberflächliche Oxidschicht wider. Nach Abtragen der Oberflächenschicht stellt sich ein konstanter Wert ein, der durch den restgasbedingten Sauerstoff-Untergrund bestimmt wird. Weder die Sauerstoffanreicherung an der Oberfläche noch der restgasbedingte Untergrund wirken sich merklich auf das ^{18}O -Implantationstiefenprofil aus. Während für ^{18}O die Nachweisgrenze bei $5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^3$ liegt, erhält man für ^{16}O aus dem konstanten Untergrund einen Wert von $9 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$. In SIMS-Geräten mit besserem Vakuumsystem als dem der CAMECA sind auch für ^{16}O bis zu 2 Größenordnungen bessere Nachweisgrenzen zu erreichen.

Leider sind in a-Si-Schichten, welche für den Einsatz in Solarzellen bestimmt sind, die Sauerstoffkonzentrationen in der Regel nicht durch bewußte Präparierung eingebracht. Es handelt sich vielmehr um Verunreinigungen aus verschiedenen Quellen (Wände der Präparationskammer, Prozeßgase, Gaszuleitungen, Lecks). Ein Ersatz des natürlichen Sauerstoffs durch ^{18}O ist technisch kaum realisierbar. Daher ist die Nachweisgrenze von $9 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$ für ^{16}O für die hier betrachteten Schichten entscheidend. Aber auch dieser Wert kann nur bei rela-

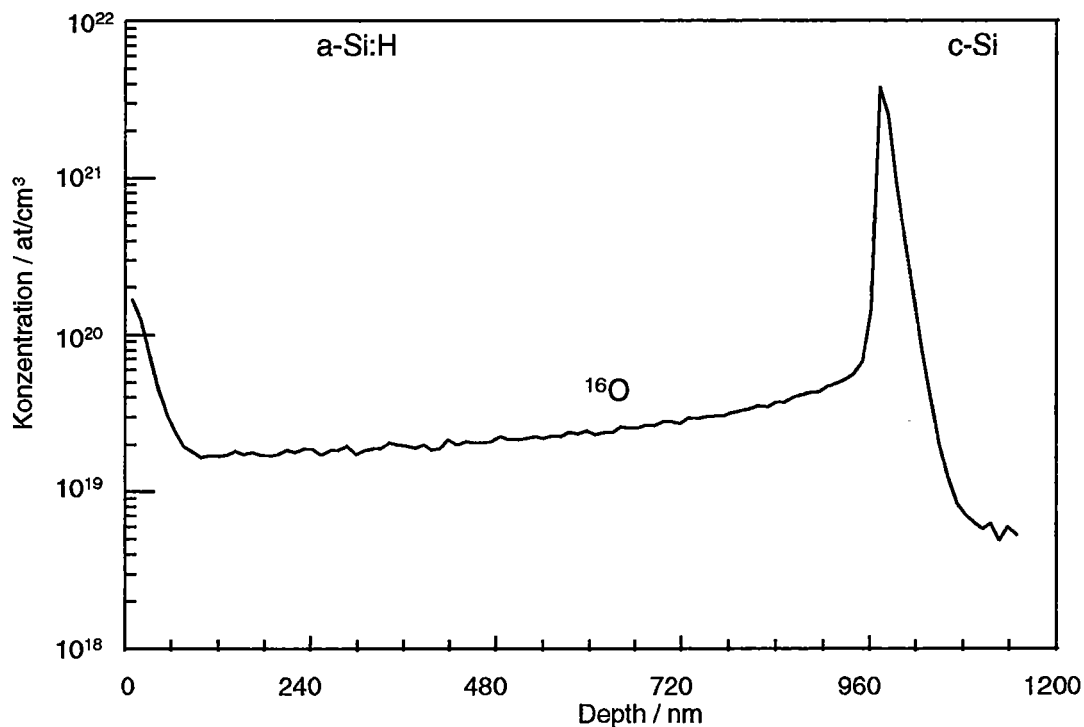


Abbildung 5.3: Sauerstoff-Tiefenprofil (negativ geladene Sekundärionen) einer in der p-Kammer nach CO_2 -Plasma-Reinigung abgeschiedenen i-Schicht auf c-Si-Substrat. CAMECA ims 4f, Primärionen: Cs^+ , 5,5 keV, 20 nA, Raster $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$, optisches Gating $\varnothing 8 \mu\text{m}$

tiv hohen Primärionenstromdichten (hier $0,2 \text{ mA/cm}^2$) erreicht werden, was die erreichbare Tiefenauflösung begrenzt: Die Abtragsrate beträgt unter diesen Bedingungen etwa 1 nm/s . Eine Tiefenauflösung in der Größenordnung weniger nm ist unter diesen Bedingungen nicht erreichbar, wohl aber die Analyse des Sauerstoffgehalts der relativ dicken i-Schichten.

Messungen an einer in der i-Kammer der Depositionsanlage präparierten Standard-i-Schicht ergaben, daß der Sauerstoffgehalt unterhalb der Nachweisgrenze von $9 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$ liegt. a-Si-Schichten, die unter abweichenden Bedingungen präpariert wurden, zeigen aber zum Teil deutlich höhere Sauerstoff-Konzentrationen. In Abb. 5.3 ist das Sauerstoff-Tiefenprofil einer etwa $1 \mu\text{m}$ dicken i-Schicht dargestellt, welche in der p-Kammer nach Säuberung durch ein CO_2 -Plasma abgeschieden wurde. Auch hier ist die Sauerstoff-Anreicherung an der Probenoberfläche deutlich zu sehen, und an der Grenzfläche zum c-Si-Substrat ist ebenfalls eine Sauerstoff-Anreicherung vorhanden. Auch die Schicht selber hat keinen konstanten Sauerstoff-Gehalt: Die Sauerstoffkonzentration fällt vom Substrat her leicht ab, von $3 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$ auf $1 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$. Dies ist damit zu erklären, daß bei der Deposition zunächst noch Sauerstoff von der CO_2 -Plasma-Behandlung in der Kammer vorhanden war und in die Schicht eingebaut wurde.

Die SIMS ist also zur Analyse von Sauerstoffkonzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze von $9 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$ in homogenen Schichten geeignet. Niedrigere Nachweisgrenzen erfordern ein besseres Vakuumsystem. Für die Analyse von Schichtsystemen, in denen mit Matrixeffekten gerechnet werden muß, ist eine Analyse mit SNMS oder MCs^+ -SIMS erforderlich.

Der bei der SNMS in der Nachionisierungseinheit desorbierte Sauerstoff hat ebenso wie dort ionisierte Restgasatome eine andere Energieverteilung als die von der Probe stammenden Sauerstoffatome. Daher ist eine Diskriminierung durch geeignete Potentiale (beim FISOONS SIMSLAB insbesondere durch den „pole bias“, eine Gleichspannung, die an alle vier Quadrupol-Stäbe angelegt wird) möglich. Diese Möglichkeit der Diskriminierung verbessert zusätzlich das Signal / Untergrund-Verhältnis von Fluor und Kohlenstoff und wurde bei allen hier vorgestellten SNMS-Messungen angewandt. Trotzdem werden auf diese Weise für Sauerstoff in a-Si:H nur Nachweisgrenzen von etwa $1 \times 10^{21} \text{ at/cm}^3$ erreicht. Dieser relativ hohe Wert gilt allerdings nur für den Fall, daß höchste Zählraten der Matrix (Si) angestrebt werden. Eine Verbesserung kann durch eine leichte Defokussierung der Sekundärionenoptik erreicht werden: Der Unterschied in den gemessenen O-Profilen einer a-Si:C:H-Schicht auf ZnO ist in Abb. 5.4 zu sehen: Bei einem Verlust von nur 30% im ^{28}Si -Signal gewinnt man etwa einen Faktor 30 in der Sauerstoff-Dynamik. Damit wird in a-Si:H bei einer Primärionenstromdichte von $0,11 \text{ mA/cm}^2$ eine Nachweisgrenze von etwa $3 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$ erreicht.

Die Analyse von Sauerstoff mittels der MCs^+ -SIMS ist ebenfalls durch den restgasbedingten Untergrund erschwert. Als zusätzliche Schwierigkeit ergibt sich, daß der Nachweis von O über das Molekülion OCs^+ sehr unempfindlich ist. Einen Ausweg bietet in Proben mit Si-Matrix der Nachweis als SiOCs^+ . Als Beispiel ist

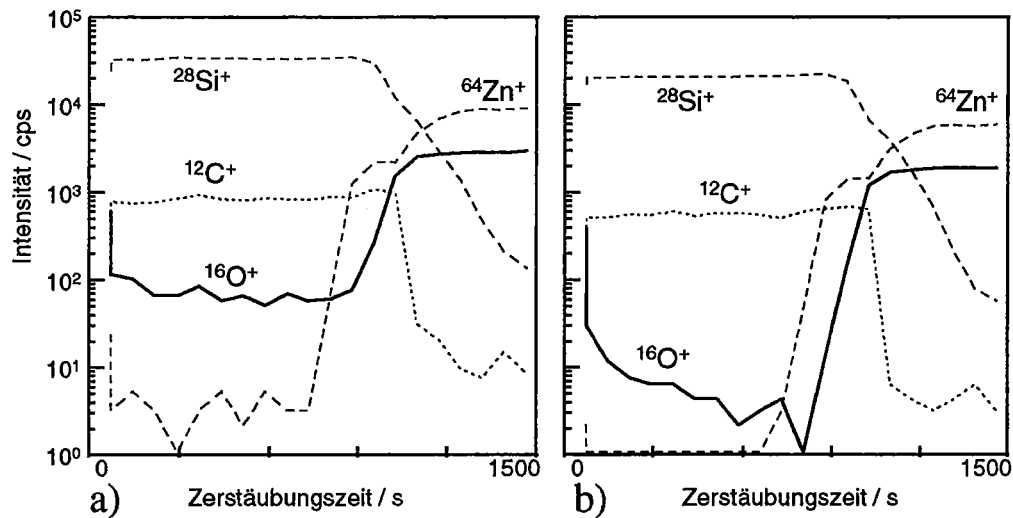


Abbildung 5.4: SNMS-Tiefenprofil einer $a\text{-Si:C:H}$ -Schicht auf ZnO . a) ohne, b) mit Unterdrückung des Sauerstoff-Untergrunds durch geeignetes Fokussieren der Sekundärionenoptik (siehe Text). FISIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar^+ 6 keV 400 nA, Raster $600\text{ }\mu\text{m} \times 600\text{ }\mu\text{m}$, Gating 30 % linear

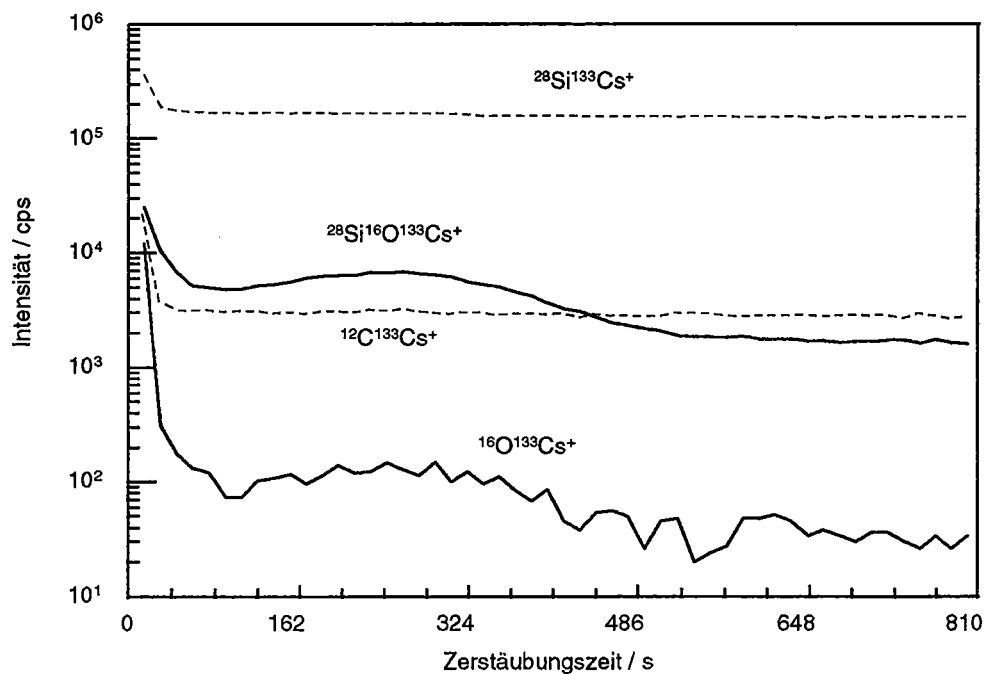


Abbildung 5.5: MCs^+ -SIMS-Tiefenprofil des ^{16}O -Implantationsstandards in $a\text{-Si:C:H}$. CAMECA ims 4f, Primärionen: Cs^+ , 5,5 keV, 21 nA, Raster $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$, optisches Gating $\varnothing 60\text{ }\mu\text{m}$

in Abb. 5.5 das Tiefenprofil des ^{16}O -Implantationsstandards in a-Si:C:H (vgl. Kap. 4) unter Verwendung beider Analytionen dargestellt. Die Dynamik des Tiefenprofils ist für beide Analytionen in etwa dieselbe. Allerdings sind die Intensitäten von SiOCs^+ höher und damit die durch die Zählstatistik bedingte Meßunsicherheit kleiner. Aus dem in Abb. 5.5 dargestellten Tiefenprofil berechnet man eine Nachweisgrenze von etwa $1 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ für den Nachweis von Sauerstoff als SiOCs^+ in a-Si:H. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß bei dieser Messung die Stromdichte mit $50 \mu\text{A/cm}^2$ relativ niedrig war und durch Erhöhung des Primärionenstroms oder Verkleinerung des Rasters die Nachweisgrenze wahrscheinlich noch verbessert werden kann.

Zur Analyse von Sauerstoff-Verunreinigungen in homogenen Schichten ist also die SIMS mit Nachweis negativ geladener Sekundärionen die günstigste Methode, da die niedrigsten Nachweisgrenzen ($9 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$) erreicht werden. Die SNMS und die MCs^+ -SIMS bieten sich für kompliziertere Systeme, bei denen bei der SIMS mit erheblichen Matrixeffekten gerechnet werden muß, als Alternative an. Dabei ist die mit der SNMS erreichte Nachweisgrenze ($3 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$) nicht wesentlich schlechter als die mit der SIMS erreichte.

5.1.1.1 Anwendung: O- (und C-) Verunreinigungen an a-Si/c-Si-Grenzflächen

Bei der Deposition von a-Si / c-Si-Zellen werden die amorphen Schichten mittels PECVD auf die c-Si-Wafer abgeschieden. Auf der Oberfläche des c-Si-Wafers bildet sich an der Luft eine dünne Oxidschicht aus, die vor der Deposition der amorphen Schicht weggeätzt werden muß. Hierfür wird Flußsäure verwendet. Außerdem ist an der Oberfläche mit Verunreinigungen wie Kohlenstoff zu rechnen. Eine interessante analytische Fragestellung ist also, ob an der Grenzfläche trotz der vorgenommenen Reinigungsschritte Sauerstoff und Kohlenstoff eingebaut werden.

Eine a-Si/c-Si-Zelle (90 nm n-Schicht a-Si:H(P) auf p-Substrat c-Si(B)) wurde auf derartige Verunreinigungen an der Grenzfläche untersucht. Bei der SIMS ist die gleichzeitige Untersuchung von C- und O-Verunreinigungen unsicher, da Sauerstoff-Anreicherungen die Ionenausbeuten anderer Elemente, z.B. Kohlenstoff, vergrößern können. Daher wurden als Analysenmethoden die SNMS und die MCs^+ -SIMS benutzt. Aus dem SNMS-Tiefenprofil (siehe Abb. 5.6) kann zwar entnommen werden, daß Sauerstoff und Kohlenstoff an der Grenzfläche vorhanden sind und daß die Konzentrationen in der Größenordnung eines at-% liegen müssen. Allerdings liegen die Meßwerte nur unwesentlich über dem (hohen) Untergrund, und die insgesamt sehr niedrigen Zählraten führen zu großen durch die Zählstatistik bedingten Schwankungen.

Aufgrund der höheren Empfindlichkeit ist der Nachweis von O und C an der Grenzfläche mittels MCs^+ -SIMS einfacher. Das Tiefenprofil ist in Abb. 5.7 dargestellt. Kohlenstoff und Sauerstoff sind an der Grenzfläche deutlich angereichert.

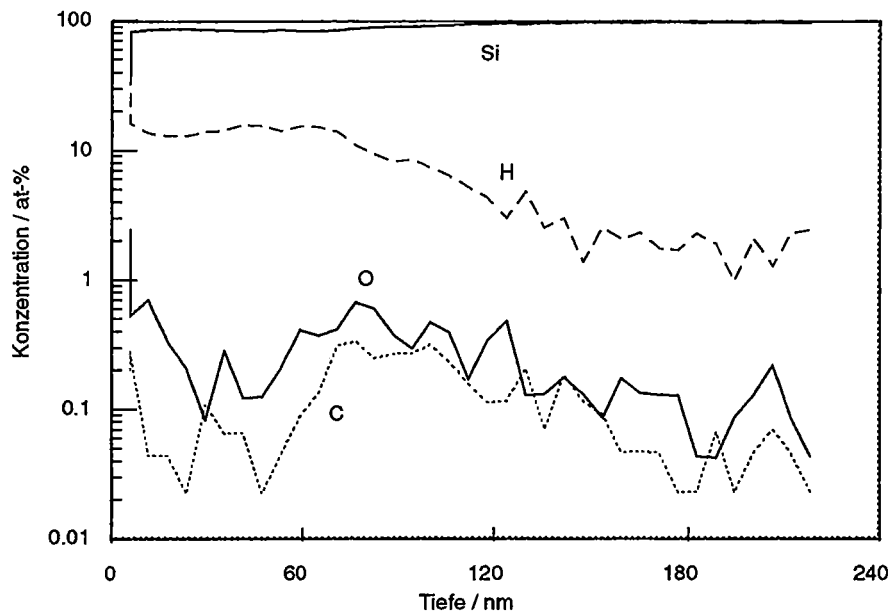


Abbildung 5.6: SNMS-Tiefenprofil einer a-Si/c-Si-Zelle zur Untersuchung möglicher O- und C- Verunreinigungen an der Grenzfläche. FISIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar^+ , 8 keV, 400 nA, Raster $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$, Gating linear 30 %

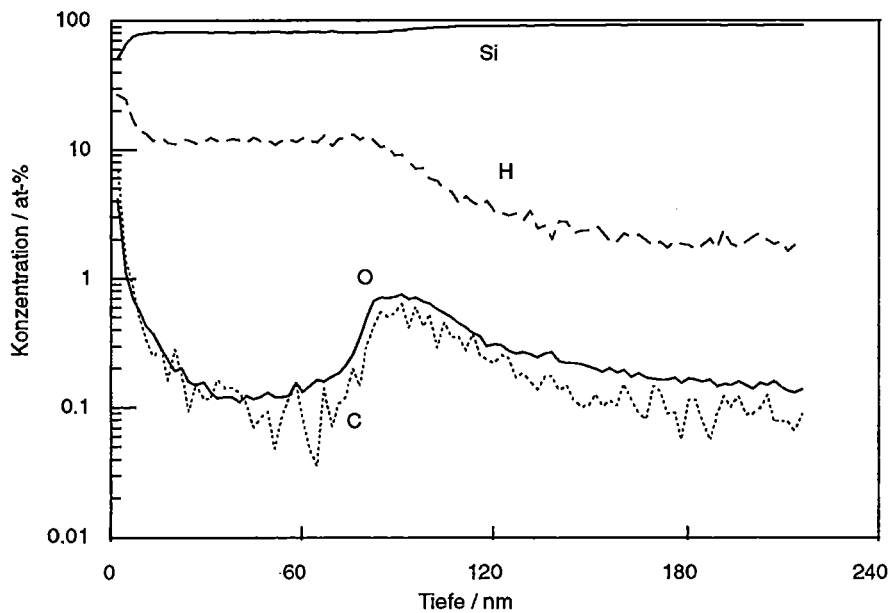


Abbildung 5.7: MCs^+ -SIMS-Tiefenprofil einer a-Si/c-Si-Zelle zur Untersuchung möglicher O- und C- Verunreinigungen an der Grenzfläche. CAMECA ims 4f, Primärionen: Cs^+ , 5,5 keV, 21 nA, Raster $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$, optisches Gating $\varnothing 60 \mu\text{m}$

Dabei wurde, wie oben beschrieben, das Molekölion SiOCs^+ zur O-Quantifizierung benutzt. Da das gemessene C-Tiefenprofil in etwa gleich verläuft wie das O-Profil, muß nachgeprüft werden, ob es sich nicht auch hier um einen Matrixeffekt handelt. Die Messung des O-Implantationsstandards in a-Si:C:H (siehe Abb. 5.5) zeigt, daß die gemessene CCs^+ -Ionenintensität konstant bleibt, obwohl sich der Sauerstoff-Gehalt über die Probe ändert. Kohlenstoff kann also auch bei sich änderndem Sauerstoffgehalt der Probe unabhängig von diesem nachgewiesen werden. An der Grenzfläche der a-Si/c-Si-Solarzelle befinden sich also tatsächlich Sauerstoff und Kohlenstoff. Dabei ist es recht wahrscheinlich, daß die Konzentrationen noch höher sind als die aus Abb. 5.7 zu ersiehenden Maximalkonzentrationen, da die C- und O-Tiefenprofile wahrscheinlich durch mangelnde Tiefenauflösung verschmiert sind.

5.1.2 Bestimmung von Wasserstoff in amorphem Silizium

Im Gegensatz zu einigen anderen Methoden der Oberflächenanalytik (z.B. Auger-Elektronenspektroskopie) erlauben massenspektrometrische Methoden wie die SIMS und die SNMS im Prinzip die Analyse von Wasserstoff. Allerdings ist die Analytik durch einige Probleme erschwert:

Wasserstoff ist als Restgaskomponente (ähnlich wie Sauerstoff, vgl. Kap. 5.1.1) in jedem Vakuumsystem vorhanden. Durch Restgasbelegung der Probe entsteht so ein hoher Wasserstoff-Untergrund, der den dynamischen Bereich der Messung entscheidend verkleinern kann. Zur Verminderung dieses Untergrunds sind die gleichen Maßnahmen geeignet, die auch zur Reduzierung des Sauerstoff-Untergrunds angewandt werden (Ausfrieren des Wasserdampfes, Verwendung möglichst hoher Primärionenstromdichten). Eine weitere Möglichkeit besteht darin, wo dies realisierbar ist, die zu untersuchenden Proben nicht mit Wasserstoff, sondern mit Deuterium zu präparieren. Da Deuterium in Wasserstoff mit natürlicher Isotopenhäufigkeit nur zu 0,015 % enthalten ist, ist der restgasbedingte Deuterium-Untergrund meist vernachlässigbar.

Quadrupol-Massenspektrometer sind für den direkten Nachweis von Wasserstoff nicht gut geeignet, da der Massenfilter bei Annäherung an die Nominalmasse 0 seine massenselektierende Eigenschaft verliert und der daraus resultierende massenunspezifische Untergrund sich bis in den Bereich der Masse 1 u erstrecken kann. Dies hat zur Folge, daß die Wasserstoff-Massenlinie kein Plateau aufweist (vgl. Abb. 4.3), und der Versuch, den atomaren Wasserstoff für Tiefenprofilanalysen zu nutzen, führt zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen, da bereits kleine Schwankungen in der Einstellung der Masse große Veränderungen der Zählrate bewirken. Bei Sektorfeld-Massenspektrometern besteht diese Schwierigkeit nicht. Bei der Analyse von Wasserstoff mittels der SIMS wurde daher die CAMECA ims 4f gegenüber dem FISIONS SIMSLAB bevorzugt.

Trotz der beschriebenen Probleme kann die SIMS erfolgreich zur Klärung einiger Fragen im Zusammenhang mit a-Si:H eingesetzt werden. So gibt es mehrere Untersuchungen zu Fragen der Wasserstoff-Diffusion in a-Si:H (z.B. [80, 81]), in denen die SIMS zum Einsatz kommt. Der Nachweis positiv und negativ geladener Wasserstoffionen ist möglich, wobei der Nachweis als H^- -Ionen besonders empfindlich ist [43]. Auch die MCs^+ -SIMS kann eingesetzt werden. Bei der Analyse als HCs^+ muß allerdings berücksichtigt werden, daß im Bereich niedriger Zählraten die Masselinie von $^1\text{H}^{133}\text{Cs}^+$ oft nicht vollständig vom etliche Größenordnungen höheren $^{133}\text{Cs}^+$ -Signal getrennt werden kann.

Für SNMS-Messungen an Teilsystemen von a-Si:H-Dünnschichtsolarzellen ist eine Bestimmung des als Matrixelement auftretenden Wasserstoffs gleichzeitig mit der Aufnahme der Tiefenprofile der anderen Elemente wünschenswert. Hierzu können – im Gegensatz zur SIMS – wegen der Schwierigkeiten mit dem Quadrupol-Massenspektrometer bei der Nominalmasse 1 u (s.o.) und wegen der sehr geringen Empfindlichkeit der SNMS für Wasserstoff (vgl. Kap. 4) atomare Wasserstoffionen nicht als Analytione verwendet werden. In Proben mit im wesentlichen gleichbleibender Matrix M können stattdessen Molekülionen der Form MH^+ als Analytione verwendet werden. So ist eine quantitative Analyse von Wasserstoff in a-Si:H über das Analytione $^{30}\text{SiH}^+$ möglich [82], allerdings sind die Zählraten niedrig (etwa 10 cps bei einer Probe mit 10% Wasserstoff und üblichen experimentellen Bedingungen). Die Methode kann verbessert werden, wenn die Ionenintensität von SiH^+ aus den Abweichungen der gemessenen Si-Isotopenverteilung vom natürlichen Si-Isotopenmuster berechnet wird:

Die Meßsignale bei den Massen 28–31 setzen sich aus den Ionenintensitäten verschiedener Ionen zusammen:

$$I(28 \text{ u}) = I(^{28}\text{Si}^+) \quad (5.1)$$

$$I(29 \text{ u}) = I(^{29}\text{Si}^+) + I(^{28}\text{SiH}^+) \quad (5.2)$$

$$I(30 \text{ u}) = I(^{30}\text{Si}^+) + I(^{29}\text{SiH}^+) + I(^{28}\text{SiH}_2^+) \quad (5.3)$$

$$I(31 \text{ u}) = I(^{30}\text{SiH}^+) + I(^{29}\text{SiH}_2^+) + I(^{28}\text{SiH}_3^+) \quad (5.4)$$

Dabei wurden nur solche Molekülionen berücksichtigt, die aus den Matrixelementen H und Si zusammengesetzt sind. Im Einzelfall ist jeweils zu prüfen, ob nicht andere Ionen (z. B. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{27}\text{Al}^+\text{H}^+$ oder $^{56}\text{Fe}^{2+}$ bei Masse 28 u) wesentlich zu den gemessenen Ionenintensitäten beitragen. In Abb. 5.8 sind die einzelnen Beiträge schematisch dargestellt. Werden eventuelle Isotopeneffekte bei der Nachweisempfindlichkeit vernachlässigt, so gilt für Silizium mit der natürlichen Isotopenzusammensetzung:

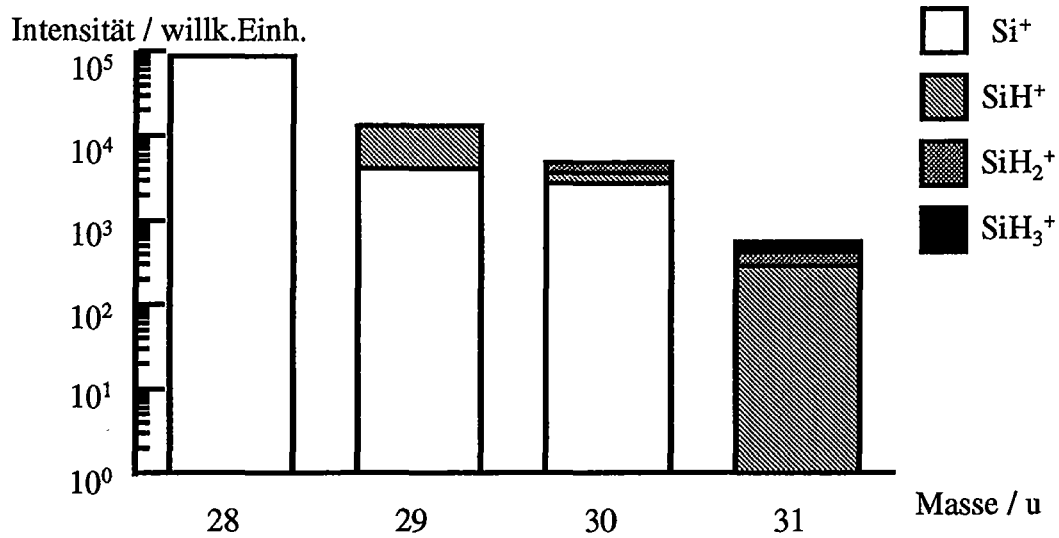


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Beiträge zu den Ionenintensitäten bei Massen 28–31 u

$$I(^{28}\text{Si}^+) = 19,75 I(^{29}\text{Si}^+) = 29,75 I(^{30}\text{Si}^+) \quad (5.5)$$

Dann folgt aus Gl. (5.1)–(5.5):

$$I(\text{SiH}^+) \sim I(29 \text{ u}) - \frac{I(28 \text{ u})}{19,75} \quad (5.6)$$

$$I(\text{SiH}_2^+) \sim I(30 \text{ u}) - \frac{I(29 \text{ u})}{19,75} - \frac{I(28 \text{ u})}{32,21} \quad (5.7)$$

$$I(\text{SiH}_3^+) \sim I(31 \text{ u}) - \frac{I(30 \text{ u})}{19,75} - \frac{I(29 \text{ u})}{32,21} + \frac{I(28 \text{ u})}{305,45} \quad (5.8)$$

Die Zahl der nachgewiesenen Molekülionen hängt wegen der unterschiedlichen Energieverteilungen von den experimentellen Bedingungen, insbesondere von der Einstellung des Probenpotentials ab. In Abb. 5.9 sind für die SIMS mit Nachweis positiv geladener Sekundärionen Energieverteilungen der Si^+ -Ionen und der Molekülionen SiH^+ und SiH_2^+ dargestellt. Bei verschiedenen Werten für die Probenspannung wurden an einer a-Si:H-Probe mit etwa 10 at-% Wasserstoff die Intensitäten bei 28, 29 und 30 u gemessen und nach Gl. (5.6) und (5.7) die Ionenintensitäten von SiH^+ und SiH_2^+ berechnet. Die in Abb. 5.9 dargestellten Werte sind jeweils Mittelwerte aus 12–13 Einzelmessungen.

Die Energieverteilungen für Si^+ und SiH^+ unterscheiden sich nicht sehr stark, während die Energieverteilung der SiH_2^+ -Moleküle deutlich schmäler ist. Allerdings sind die Werte im Bereich niedriger Zählraten mit einer großen statistischen

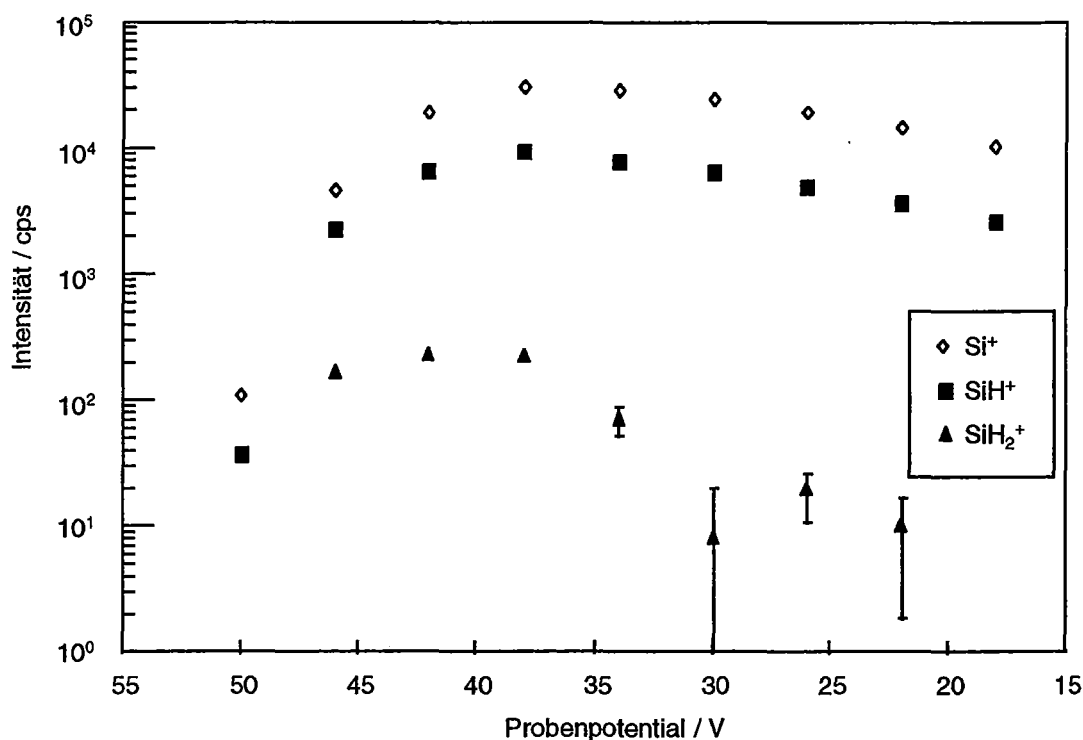


Abbildung 5.9: SIMS-Energieverteilungen für Si^+ , SiH^+ und SiH_2^+ . Gemessen wurden die Ionenintensitäten bei 28, 29 und 30 u. Daraus wurden die Anteile für die einzelnen Ionen nach Gl. (5.6) und (5.7) berechnet. Wo für SiH_2^+ kein Wert angegeben ist, ist aufgrund der Zählstatistik eine Aussage nicht möglich. FISIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar^+ 5 keV

Unsicherheit behaftet, wie durch die Fehlerbalken dargestellt. Wo kein Fehlerbalken eingezeichnet ist, ist dieser für eine sinnvolle Darstellung zu klein. Die Tatsache, daß sich die Energieverteilungen von Si^+ und SiH^+ wenig unterscheiden, wird in [83] dadurch erklärt, daß bei stark unsymmetrischen Molekülen wie SiH^+ das schwerere Atom die Energieverteilung im wesentlichen bestimmt.

Die Intensitäten der SiH_3^+ -Ionen sind mindestens eine Größenordnung kleiner als die der SiH_2^+ -Ionen. Der SiH_3^+ -Anteil ist aber nicht nach Gl. (5.8) auswertbar, da die Zählraten sehr klein sind und die Meßunsicherheiten der Meßsignale bei 28, 29, 30 und 31 u sich bei der Bestimmung von $I(\text{SiH}_3^+)$ aufaddieren.

Bei der SIMS mit Nachweis negativer Sekundärionen entsprechen die Verhältnisse von atomaren zu molekularen Ionen in etwa denen beim Nachweis positiver Sekundärionen. Bei der SNMS dagegen werden weniger Molekülionen nachgewiesen (man erhält Verhältnisse von $I(\text{SiH}^+)/I(\text{Si}^+)=3 \times 10^{-2}$ bzw. $I(\text{SiH}_2^+)/I(\text{Si}^+)=2 \times 10^{-4}$ für amorphes Silizium mit etwa 10 at-% Wasserstoff).

Nimmt man an, daß die Wasserstoffkonzentration proportional zur Intensität

von SiH^+ ist, so erhält man aus Gl. (5.6) eine Möglichkeit zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration. Diese Möglichkeit wurde von Eicke [84] für die SIMS vorgeschlagen, ist aber in erster Linie für die SNMS interessant, da bei der SIMS der Nachweis atomarer Ionen meist empfindlich genug ist.

In Abb. 5.10 ist ein SNMS-Tiefenprofil des H-Implantationsstandards in c-Si (etwa 17 at-% H im Maximum, vgl. Tab. 4.1) dargestellt. Neben den gemessenen Signalen auf den Massen 1 u und 31 u ist das nach Gl. (5.6) berechnete Tiefenprofil dargestellt.

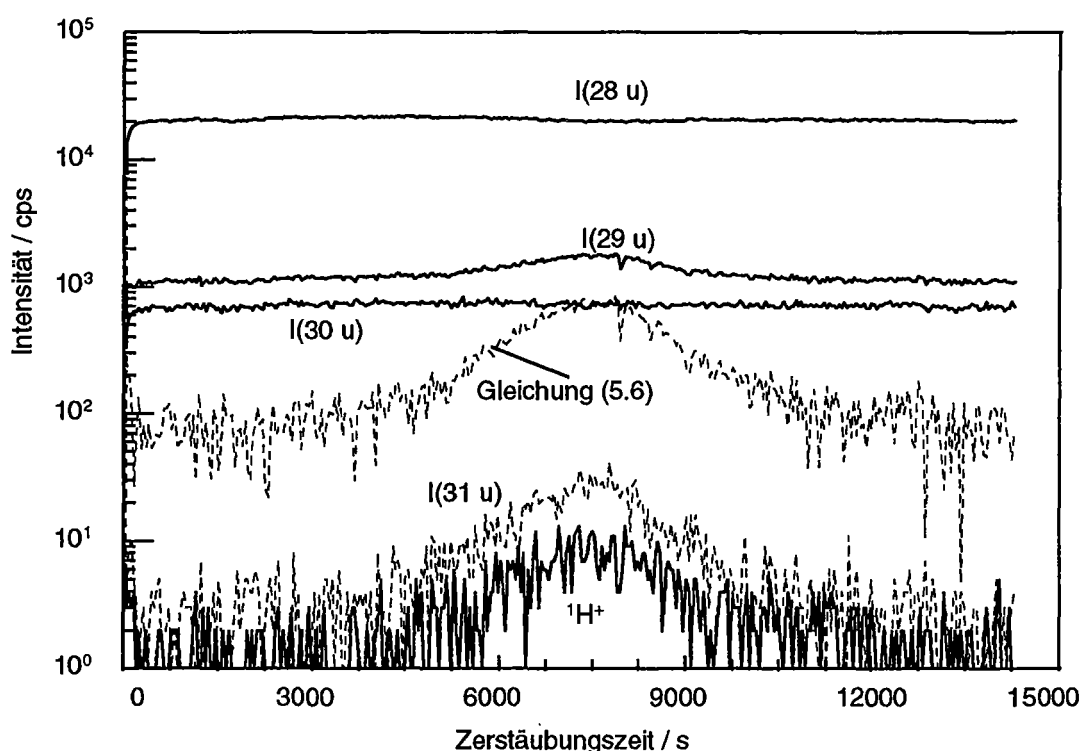


Abbildung 5.10: SNMS-Tiefenprofil des Implantationsstandards H in c-Si. Dargestellt sind die Profile der Si-Isotope, des atomaren Wasserstoffs, des Molekülions $^{30}\text{Si}^1\text{H}^+$ sowie das nach Gl. (5.6) berechnete Tiefenprofil von $^{28}\text{Si}^1\text{H}^+$. FISIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar^+ 5 keV 380 nA, Raster $1,9 \text{ mm} \times 2,8 \text{ mm}$, Gating 30 % linear

Der Nachweis von H über Gl. (5.6) ist um einen Faktor von etwa 70 empfindlicher als der Nachweis über H^+ . Die Nachweisgrenze kann allerdings auf diese Weise nicht wesentlich verbessert werden und liegt über 1 at-%. Für die Quantifizierung des Wasserstoff-Gehalts in a-Si:H-Schichten ist dies aber ausreichend. Sind niedrigere Nachweisgrenzen gefragt, so muß die SIMS statt der SNMS angewendet werden.

Diese Methode kann auch ausgeweitet werden auf die Bestimmung von Was-

serstoff und Deuterium in einer Probe. Anstelle von Gl. (5.3) gilt dann

$$I(30 \text{ u}) = I(^{30}\text{Si}^+) + I(^{29}\text{SiH}^+) + I(^{28}\text{SiH}_2^+) + I(^{28}\text{SiD}^+) \quad (5.9)$$

und falls $I(^{28}\text{SiH}_2^+)$ gegenüber $I(^{28}\text{SiD}^+)$ vernachlässigbar ist, erhält man anstelle von Gl. (5.7) eine Gleichung, aus der man ein D-Tiefenprofil berechnen kann:

$$I(\text{SiD}^+) \sim I(30 \text{ u}) - \frac{I(29 \text{ u})}{19,75} - \frac{I(28 \text{ u})}{32,21} \quad (5.10)$$

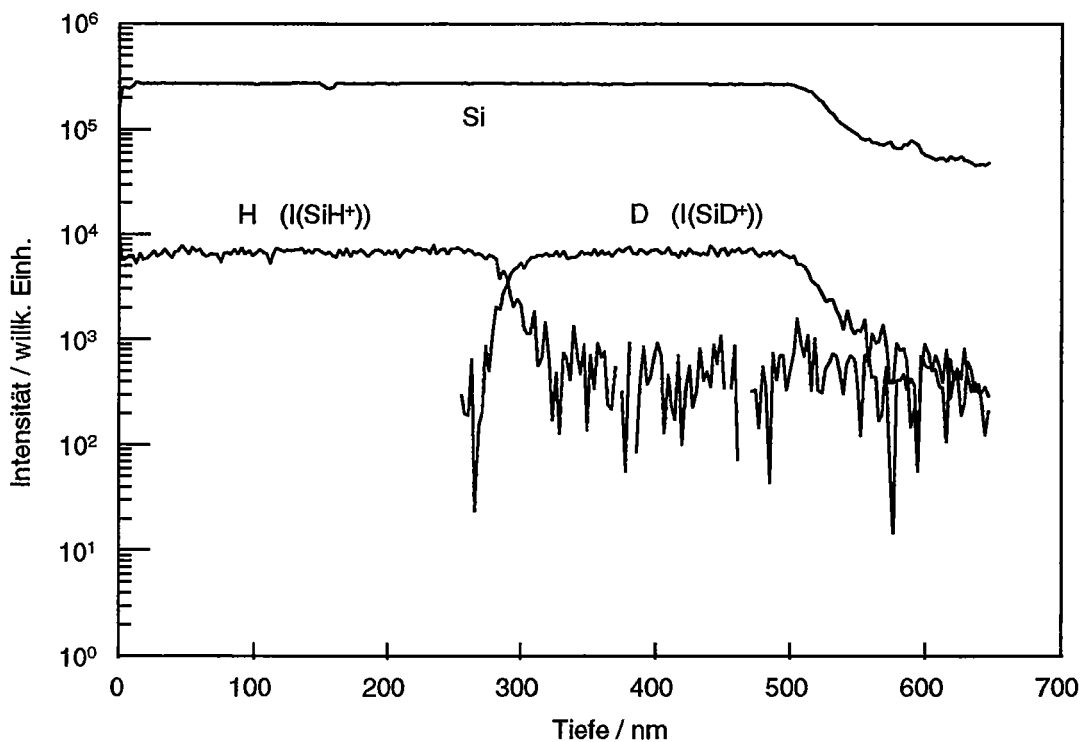


Abbildung 5.11: SNMS-Tiefenprofil eines Schichtsystems $a\text{-Si:H}/a\text{-Si:D}/\text{SiO}_2$. $I(\text{SiH}^+)$ und $I(\text{SiD}^+)$ berechnet nach Gl. (5.6) bzw. Gl. (5.10). FISIONS SIMS-LAB, Primärionen: Ar^+ 5 keV 400 nA, Raster $1,9 \text{ mm} \times 2,8 \text{ mm}$, Gating 30 % linear

Mit dieser Methode wurde das Tiefenprofil eines $a\text{-Si:H}/a\text{-Si:D}$ -Schichtsystems aufgenommen. Auf ein Quarzsubstrat wurde zunächst eine ca. 250 nm dicke $a\text{-Si:D}$ -Schicht aus einem SiD_4 -Plasma abgeschieden, darauf dann eine ebenfalls etwa 250 nm dicke $a\text{-Si:H}$ -Schicht bei gleichen Depositionsbedingungen aus einem SiH_4 -Plasma. Man erwartet etwa gleiche H- bzw. D-Konzentrationen in den verschiedenen Schichten, und dies wird auch durch die Messung bestätigt. Im Bereich der $a\text{-Si:H}$ -Schicht ist das D-Profil nicht dargestellt, da aufgrund der Zählstatistik in diesem Bereich keine sinnvolle Aussage über den D-Gehalt möglich ist:

Die Meßunsicherheiten der bei 28, 29 und 30 u gemessenen Intensitäten addieren sich bei der Auswertung nach Gl. (5.10); im Bereich niedriger Zählraten (also in der a-Si:H-Schicht) wird die Meßunsicherheit größer als die berechneten Zählraten (vgl. die analoge Diskussion um die Anteile von SiH_2^+ in Abb. 5.9). Bei dieser Art der Auswertung ist die Nachweisgrenze für D also nicht durch den restgasbedingten Untergrund bestimmt und nicht besser als für H, wie dies beim direkten Nachweis von D^+ bzw. H^+ der Fall ist. Für die SNMS macht die Bestimmung über SiH^+ und SiD^+ aber dennoch Sinn, da man um einen Faktor 70 empfindlicher mißt und man die Schwierigkeiten mit dem Quadrupol-Massenspektrometer bei niedrigen Massen umgeht.

5.1.2.1 Anwendung: Wasserstoffgehalt von a-Si:H-Schichten

Zur Überprüfung der Quantifizierung des Wasserstoffgehalts mittels SNMS über Gl. (5.6) wurde eine Serie von a-Si:H-Schichten für den Einsatz in a-Si/c-Si-Solarzellen sowohl mit der SNMS als auch mit der SIMS (Cs^+ -Primärionen, Nachweis negativer Sekundärionen) untersucht. Probe Nr. 1 ist eine Standard-i-Schicht, welche unter folgenden Bedingungen auf einem p-dotierten c-Si-Substrat abgeschieden wurde:

SiH ₄ -Fluß	10 sccm
H ₂ -Fluß	80 sccm (Wasserstoffverdünnung: 8)
Druck in Depositionskammer	2,7 hPa
Leistung	4 W
Substrattemperatur	140°C
Depositionsdauer	41 min
Schichtdicke	250 nm

Die anderen Proben unterscheiden sich in jeweils einem Parameter von dieser Probe:

Probe Nr 2	Wasserstoffverdünnung	16
Probe Nr 3	Wasserstoffverdünnung	0,6
Probe Nr 4	Substrattemperatur	90°C
Probe Nr 5	Substrattemperatur	190°C
Probe Nr 6	zusätzlicher CH ₄ -Gasfluß	3 sccm
Probe Nr 7	zusätzlicher CH ₄ -Gasfluß	9 sccm

Die Quantifizierung der SIMS- und SNMS-Messungen erfolgte durch Vergleich mit dem Implantationsstandard H in c-Si. Man erhält folgende Werte:

Probe	H-Gehalt	
	SNMS	SIMS
Nr 1 (Standard)	3 at-%	2 at-%
Nr 2 (hohe Wasserstoffverdünnung)	6 at-%	5 at-%
Nr 3 (niedrige Wasserstoffverdünnung)	14 at-%	12 at-%
Nr 4 (niedrige Substrattemperatur)	15 at-%	16 at-%
Nr 5 (hohe Substrattemperatur)	2 at-%	1 at-%
Nr 6 (wenig Methan)	19 at-%	14 at-%
Nr 7 (viel Methan)	25 at-%	25 at-%

Die Werte stimmen gut überein. Offenbar ist mit beiden Methoden eine Quantifizierung des H-Gehalts von i-Schichten möglich.

Wasserstoff-Tiefenprofile mit einer Dynamik von mehreren Größenordnungen sind allerdings nur mit der SIMS möglich. In Abb. 5.12 ist das SIMS-Tiefenprofil der Probe Nr. 4 (niedrige Substrattemperatur) dargestellt.

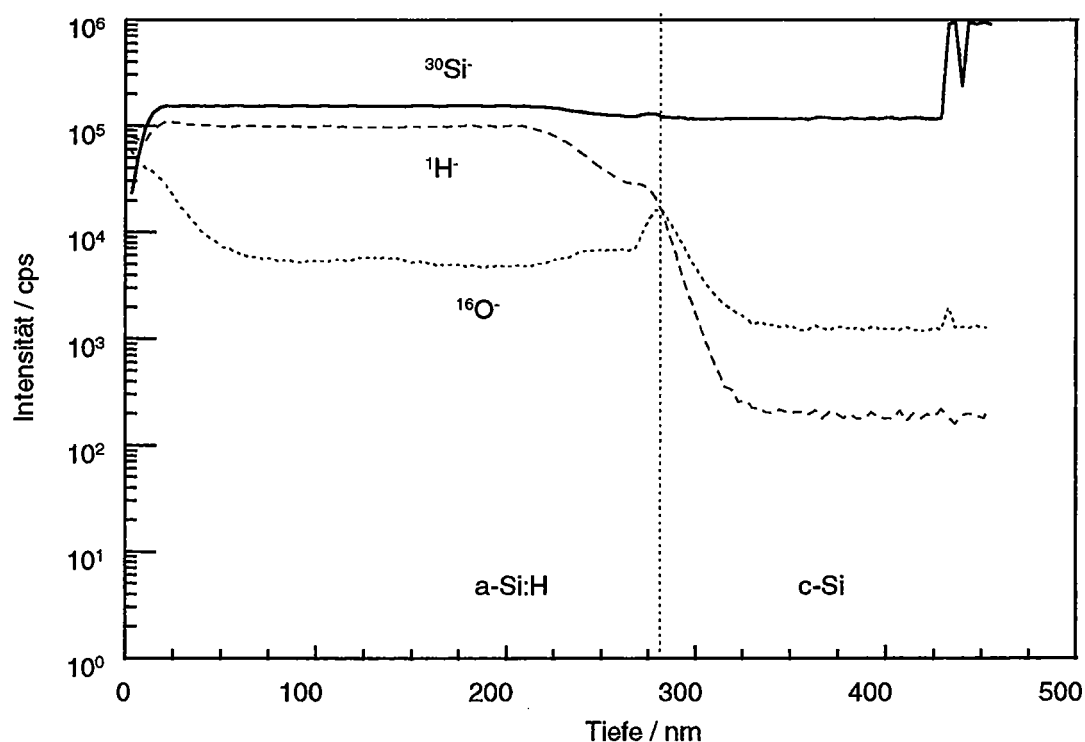


Abbildung 5.12: SIMS-Tiefenprofil a-Si:H auf c-Si, Probe Nr 4 (Substrattemperatur bei Deposition 70°C). CAMECA ims 4f, Primärionen: Cs⁺, 14,5 keV, 50 nA, Raster 200 µm × 200 µm, optisches Gating Ø 60 µm

Die Dynamik des H-Tiefenprofils beträgt fast 3 Größenordnungen, die Nachweisgrenze etwa $1,5 \times 10^{19}$ at/cm³.

5.1.3 Bestimmung von Phosphor in amorphem Silizium

Der Nachweis von P in a-Si:H ist aufgrund der Masseninterferenz zwischen dem einzigen P-Isotop (Masse 30,9737 u) mit dem Molekül $^{30}\text{Si}^1\text{H}$ (Masse 30,9815 u) schwierig. Aus der Massendifferenz von 0,0078 u berechnet man eine erforderliche Massenauflösung $m/\Delta m$ von etwa 4000 zur Trennung dieser beiden Spezies. Eine Analyse von Phosphor mit einer hohen Dynamik erfordert allerdings eine weitaus bessere Auflösung.

Mit einem Quadrupol-Massenspektrometer ist diese Massenauflösung nicht zu erreichen. Eine Trennung von SiH und P ist also mit dem FISIONS SIMS-LAB nicht zu erreichen, wohl aber mit der CAMECA ims 4f im hochauflösenden Modus. Dabei ist der Nachweis als negativ geladenes Ion aufgrund der hohen Elektronenaffinität von P am empfindlichsten. In Abb. 5.13 ist ein mit diesem Gerät gemessenes Tiefenprofil des P-Implantationsstandards in a-Si:H (maximale P-Konzentration etwa 1 at-% oder 5×10^{20} at/cm³) dargestellt.

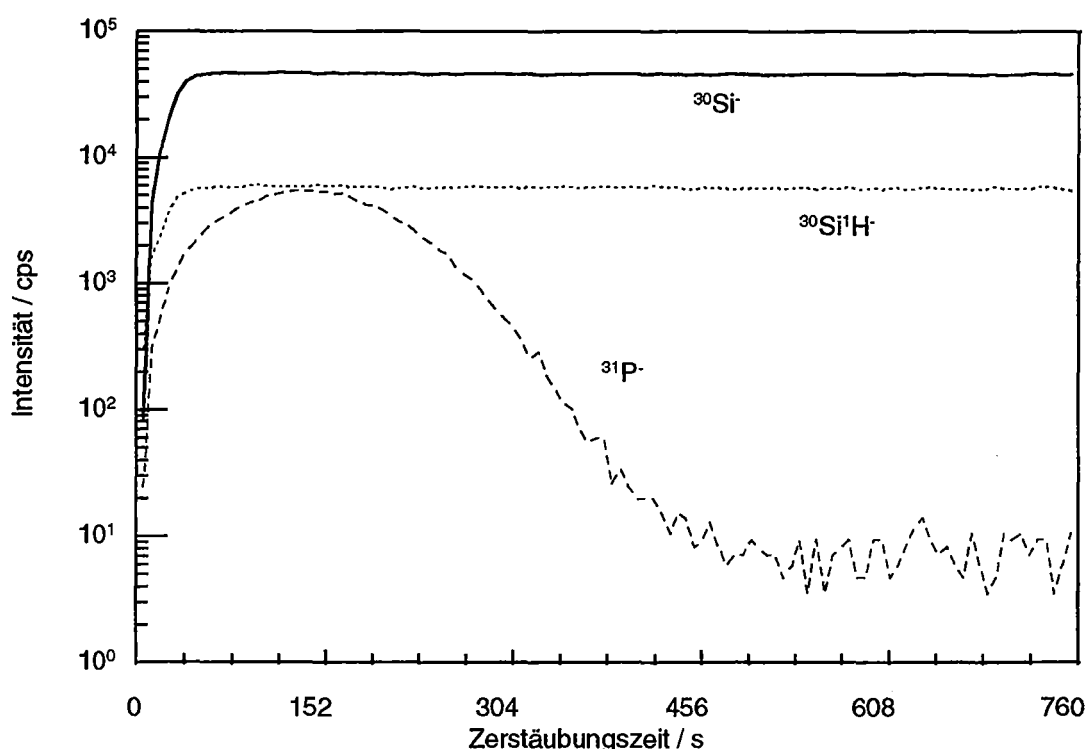


Abbildung 5.13: SIMS-Tiefenprofil des P-Implantationsstandards in a-Si:H. CAMECA ims 4f, Primärionen: Cs^+ , 14,5 keV, 50 nA, Raster $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$, optisches Gating $\varnothing 60 \mu\text{m}$

Aus diesem Tiefenprofil erhält man eine Nachweisgrenze für P von 8×10^{17} at/cm³. In der Literatur zu findende, wesentlich niedrigere Nachweisgrenzen für P in Si (z. B. $1,5 \times 10^{15}$ at/cm³ nach [85]) beziehen sich auf kristallines

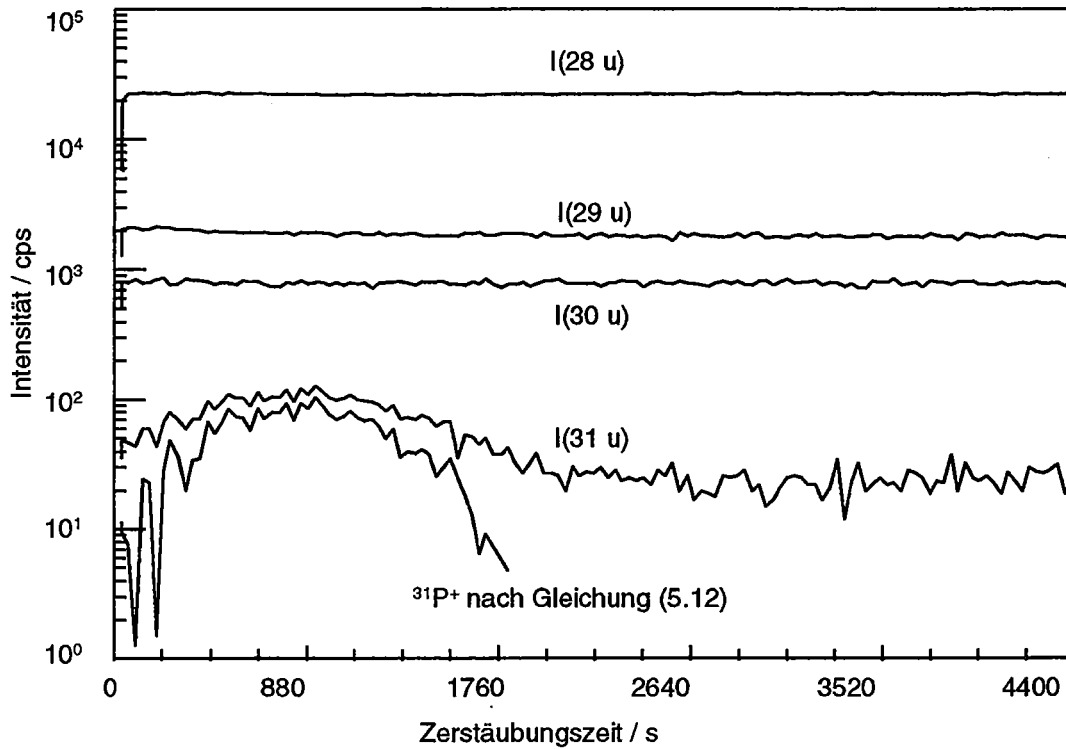


Abbildung 5.14: SNMS-Tiefenprofil des Implantationsstandards P in a-Si:H. Dargestellt sind die Meßsignale bei 28, 29, 30 und 31 u sowie das daraus berechnete P-Profil. FISIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar⁺ 5 keV 380 nA, Raster 1,9 mm × 2,8 mm, Gating 30 % linear

Si ohne erheblichen Wasserstoff-Anteil. Derartige Nachweisgrenzen sind für P in a-Si:H mit etwa 10 at-% H-Anteil nicht erreichbar.

Benutzt man ein Massenspektrometer mit niedriger Massenauflösung, so erhält man auf der Masse 31 u die Summe des Meßsignals von ³¹P, ³⁰SiH, ²⁹SiH₂ sowie ²⁸SiH₃. Die einzelnen Anteile können analog zur Analyse des Wasserstoffs über die Abweichungen vom natürlichen Si-Isotopenmuster (siehe Kap. 5.1.2) berechnet werden. Allerdings erhält man für P-haltige Schichten statt Gl. (5.4)

$$I(31 \text{ u}) = I(^{31}\text{P}) + I(^{30}\text{SiH}) + I(^{29}\text{SiH}_2) + I(^{28}\text{SiH}_3) \quad (5.11)$$

und anstelle von Gl. (5.8)

$$I(\text{P}) + I(\text{SiH}_3) \sim I(31 \text{ u}) - \frac{I(30 \text{ u})}{19,75} - \frac{I(29 \text{ u})}{32,21} + \frac{I(28 \text{ u})}{305,45} \quad (5.12)$$

Ist nun $I(\text{P}) \gg I(\text{SiH}_3)$, so kann diese Gleichung zur Berechnung eines P-Profiles genutzt werden. Als Beispiel wurde das P-Tiefenprofil des Implantationsstandards P in a-Si:H aus den auf Masse 28, 29, 30 und 31 u gemessenen SNMS-

Tiefenprofilen berechnet. Die Originaldaten und das berechnete P-Tiefenprofil sind in Abb. 5.14 dargestellt. Es zeigt sich, daß diese Korrektur notwendig ist, da ein erheblicher Anteil des Signals bei 31 u nicht von P, sondern von Hydriden des Si (SiH_n) stammt (etwa 20 % im Maximum des Implantationsprofils, wo die Phosphorkonzentration 1 at-% beträgt).

Die Nachweisgrenze wird wiederum durch die Zählstatistik aller zur Berechnung herangezogenen Tiefenprofile (28-32 u) bestimmt und liegt bei etwa 5×10^{19} at/cm³. Diese Nachweisgrenze reicht sicher nicht zum Nachweis eventueller P-Verunreinigungen in der i-Schicht, wohl aber zur Quantifizierung des P-Gehaltes in der n-Schicht. In etwa dieselbe Nachweisgrenze kann mit der MCs^+ -SIMS erzielt werden. Hierbei ist eine Messung mit Massenhochauflösung an der CAMECA ims 4f nicht durchführbar, da der *relative* Massenunterschied zwischen $^{31}\text{P}^{133}\text{Cs}$ und $^{30}\text{Si}^1\text{H}^{133}\text{Cs}$ erheblich kleiner ist als der zwischen ^{31}P und $^{30}\text{Si}^1\text{H}$ und eine Massenauflösung von etwa $m/\Delta m = 21000$ erforderlich ist, die mit der CAMECA nicht erreicht werden kann.

5.2 Der Vorderseitenkontakt und die Grenzfläche zur p-Schicht

5.2.1 Untersuchung von Elementverschleppungen an der TCO/p-Grenzfläche

Die Präparation der Grenzfläche zwischen Vorderseitenkontakt und p-Schicht gehört zu den kritischen Punkten bei der Herstellung von a-Si-Solarzellen: Auf die TCO-Schicht wird mittels PECVD die p-Schicht aufgebracht. Dabei kommt das TCO mit dem aggressiven, wasserstoffreichen Plasma in Berührung, und an der Plasma/Metalloxid- Grenzfläche kann es zu ungewollten Reaktionen kommen, die Elementumverteilungen in der Solarzelle verursachen. Andererseits sind die Eigenschaften dieser Grenzfläche von großer Bedeutung für die Leistungsfähigkeit der Solarzelle, wie Computersimulationen [86] zeigen.

Die chemischen Prozesse an Grenzflächen von TCO-Schichten mit amorphen Siliziumschichten sowie der Einfluß wasserstoffhaltiger Plasmen auf TCO-Oberflächen sind seit einigen Jahren Gegenstand der Forschung. So ist bekannt, daß SnO_2 und ITO durch wasserstoffhaltige Plasmen oberflächlich reduziert werden [87]. Dies führt zu einer signifikanten Verringerung der optischen Transmission der Schichten und damit beim Einbau in Solarzellen zu einer Verringerung des Kurzschlußstroms. Andere Einflüsse auf die Solarzelle wie der Aufbau einer Schottky-Barriere an der Grenzfläche [86] oder eine erhöhte Rekombination an der Grenzfläche [88] wurden diskutiert. Eicke und Bilger [89] untersuchten Grenzflächen von SnO_2 , ITO und ZnO mit a-Si:C:H mittels XPS und SIMS. Sie beobachteten eine Verschleppung von Sn bzw. In in die a-Si:C:H-Schicht, während

für ZnO keine derartigen Effekte beobachtet wurden. Als Mechanismus für diese Verschleppung wird die Reduktion des Metalloxids durch den im Plasma enthaltenen Wasserstoff und der anschließende Einbau der Metallatome in die p-Schicht über die Gasphase [90] verantwortlich gemacht. An der Grenzfläche wird die Bildung von SiO_2 beobachtet. SNMS-Messungen von Weller, Mauch und Bauer [88] bestätigen eine höhere Stabilität von ZnO gegenüber SnO_2 und ITO, allerdings ist eine Verschleppung von Zn in geringeren Konzentrationen aufgrund der niedrigen Nachweisgrenzen nicht auszuschließen. Neuere Messungen [91] zeigen, daß sich auch bei der Deposition von a-Si:C:H auf ZnO-Schichten SiO_2 bildet, allerdings weniger als im Fall von SnO_2 . ZnO wird also auch zu einem gewissen Grad durch das Plasma reduziert.

5.2.1.1 Methodenvergleich SNMS / SIMS / MCs^+ -SIMS

Hier soll zunächst über einen Vergleich von SNMS-, SIMS- und MCs^+ -SIMS-Messungen an einer ZnO/a-Si:C:H-Probe die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Methoden in Bezug auf die Analyse der TCO/p-Grenzfläche untersucht werden.

Dazu wurde eine Probe mit der Schichtstruktur 50 nm a-Si:C:H / 250 nm ZnO (undotiert) / Glassubstrat untersucht. In Abb. 5.15 – 5.18 sind Intensitäts-Tiefenprofile dieser Probe, die mit den drei Methoden aufgenommen wurden, gegenübergestellt. SIMS mit Nachweis negativer Sekundärionen wurde nicht durchgeführt, da Zn^- in einer Siliziummatrix mit der SIMS nicht detektierbar ist [79].

Abb. 5.15 und 5.16 zeigen ein SNMS- und ein SIMS-Tiefenprofil, welche am FISON SIMSLAB unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden. Dabei wurden zur besseren Vergleichbarkeit auch für die SIMS-Messung Ar^+ -Primärionen verwendet. Üblicher ist – beim Nachweis positiv geladener Sekundärionen – die Verwendung von O_2^+ -Primärionen. Daher ist in Abb. 5.17 ein weiteres SIMS-Tiefenprofil derselben Probe dargestellt, welches an der CAMECA ims 4f unter Verwendung von O_2^+ -Primärionen aufgenommen wurde. Dieses Tiefenprofil kann mit der ebenfalls an der CAMECA ims 4f aufgenommenen MCs^+ -SIMS-Messung in Abb. 5.18 verglichen werden.

Qualitativ sollte, falls keine Elementverschleppungen vorliegen, das Tiefenprofil einen kastenförmigen Verlauf haben: Das Si^+ - und das C^+ -Signal sollten in der a-Si:C:H-Schicht, das Zn^+ - und das O^+ -Signal in der ZnO-Schicht konstant sein, und die Tiefenprofile aller Elemente sollten zur Grenzfläche hin abfallen. Das SNMS-Tiefenprofil (Abb. 5.15) zeigt etwa diese erwartete Form. Beim SIMS-Tiefenprofil mit Ar^+ -Primärionen (Abb. 5.16) dagegen gibt es starke Matrixeffekte in Grenzflächennähe: Die Si^+ -Ionenintensität ist dort um mehr als den Faktor 10 erhöht, die Intensität für C^+ um einen Faktor 4. Diese Matrixeffekte sind bei der Verwendung von O_2^+ -Primärionen (siehe Abb. 5.17) reduziert: Für Si^+ und C^+ findet man nur eine Überhöhung um einen Faktor von 2 gegenüber den in der Schicht gemessenen Werten. Das deutet darauf hin, daß der

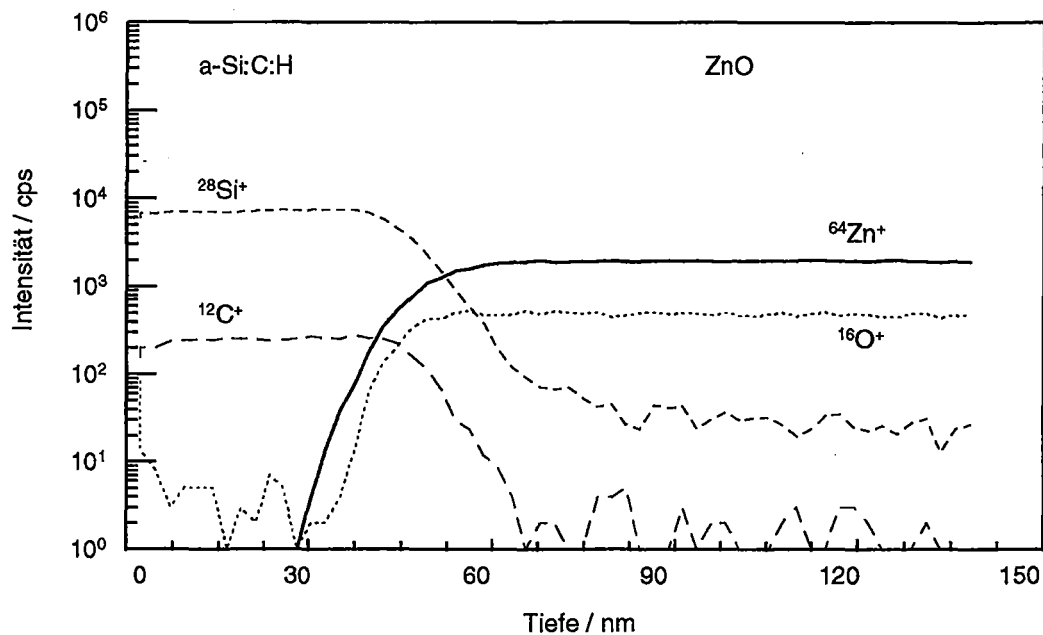


Abbildung 5.15: SNMS-Tiefenprofil der *a*-Si:C:H/ZnO/Glas-Probe. FIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar^+ 5 keV 400 nA, Raster $1,9 \text{ mm} \times 2,8 \text{ mm}$, Gating 30 % linear

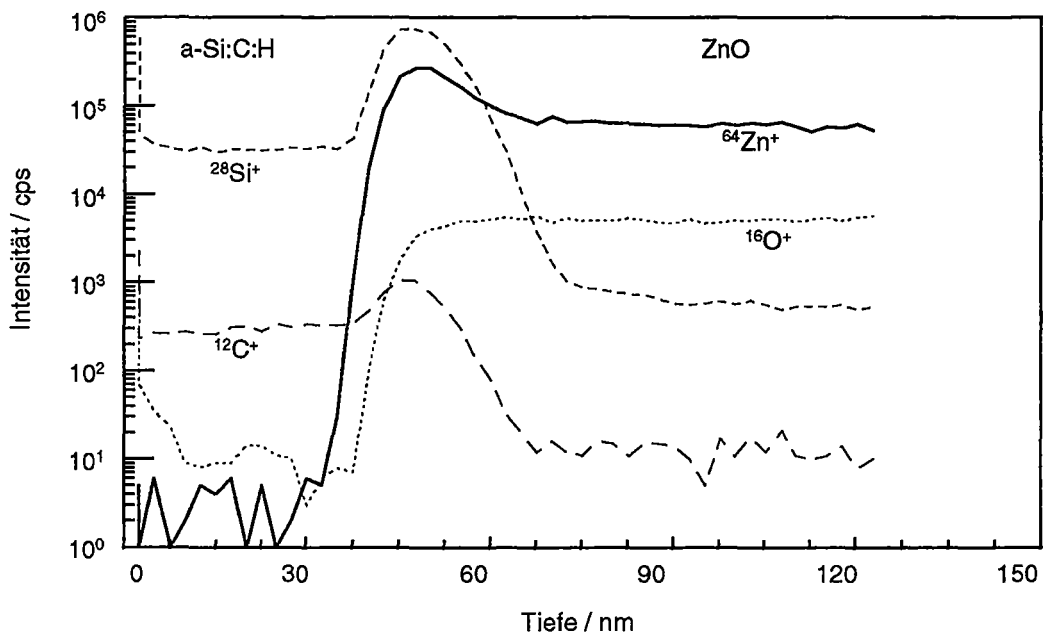


Abbildung 5.16: SIMS-Tiefenprofil der *a*-Si:C:H/ZnO/Glas-Probe. FIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar^+ 5 keV 380 nA, Raster $1,9 \text{ mm} \times 2,8 \text{ mm}$, Gating 30 % linear

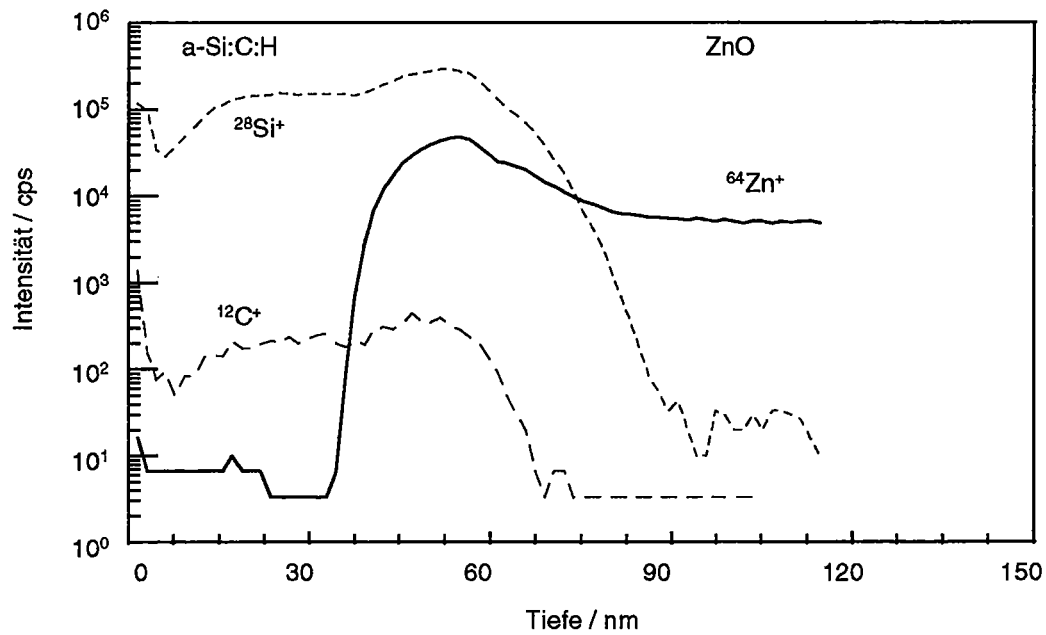


Abbildung 5.17: SIMS-Tiefenprofil der a-Si:C:H/ZnO/Glas-Probe. CAMECA ims 4f, Primärionen: O_2^+ 5,5 keV, 30 nA, Raster $200 \mu m \times 200 \mu m$, optisches Gating $\varnothing 8 \mu m$

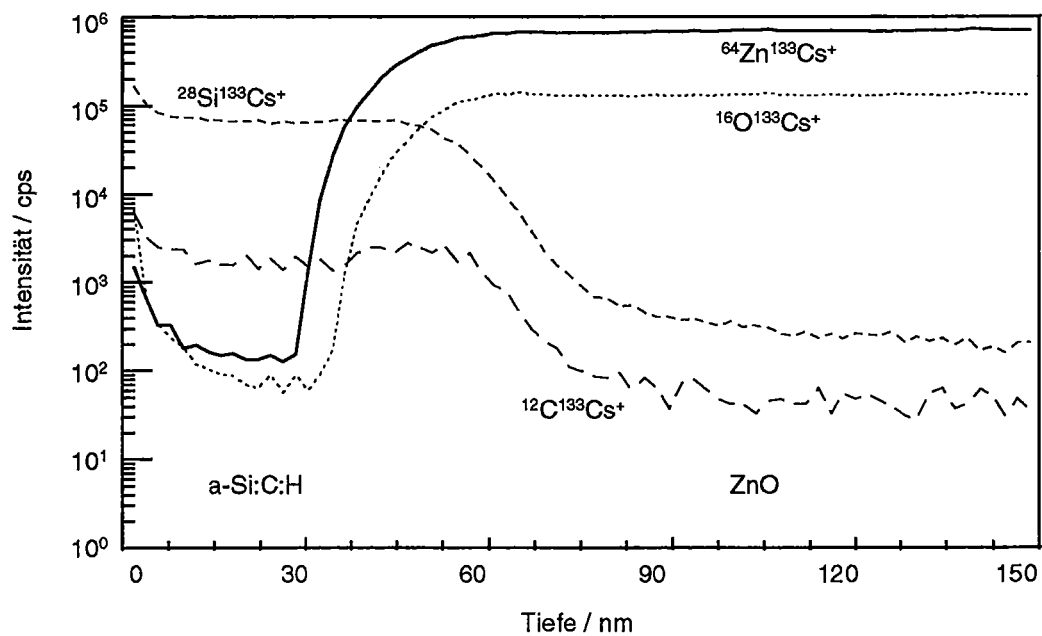


Abbildung 5.18: MCs^+ -SIMS-Tiefenprofil der a-Si:C:H/ZnO/Glas-Probe. CAMECA ims 4f, Primärionen: Cs^+ , 5,5 keV, 20 nA, Raster $200 \mu m \times 200 \mu m$, optisches Gating $\varnothing 8 \mu m$

Sauerstoff in der ZnO-Schicht die Erhöhung der Si^+ - und C^+ -Ionenausbeute an der Grenzfläche (mit)verursacht. Dieser Effekt tritt bei der Verwendung von O_2^+ -Primärionen nicht so stark in Erscheinung, da sich durch den Primärionenbeschuß in der a-Si:C:H-Schicht eine Sauerstoff-Gleichgewichtskonzentration einstellt und dadurch die Ionenausbeuten auch in der Schicht erhöht werden. Auch die auffällige Struktur zu Beginn des Tiefenprofils in Abb. 5.17, die in Abb. 5.16 fehlt, kann auf diese Weise erklärt werden: Die Erhöhung des Si^+ - und des C^+ -Signals direkt an der Oberfläche ist durch eine oberflächliche Oxidierung der Probe an der Luft zu erklären. Wenn die oxidierte Oberflächenschicht durch den Primärionenstrahl abgetragen wurde, so ist zunächst recht wenig Sauerstoff in der Schicht und daher die Ionenausbeuten für Si^+ und C^+ gering. Durch den Ionenbeschuß wird aber mehr und mehr Sauerstoff in die Probe implantiert und die Ionenausbeuten steigen an. Nach Erreichen einer Tiefe von etwa 15 nm hat sich eine Gleichgewichtskonzentration eingestellt, so daß die gemessenen Ionenintensitäten nun konstant bleiben.

Im MCs^+ -SIMS-Tiefenprofil (Abb. 5.18) deutet eine leichte Erhöhung des Kohlenstoffsignals an der a-Si:C:H/ZnO-Grenzfläche einen Matrixeffekt an, ansonsten hat das Tiefenprofil in etwa die erwartete Form.

Offenbar kann anhand der SIMS-Tiefenprofile keine quantitative Aussage über Konzentrationsverläufe in Grenzflächennähe gemacht werden, da die gemessenen Tiefenprofile den tatsächlichen Verlauf noch nicht einmal qualitativ richtig wiedergeben.

Im Fall von SIMS und MCs^+ -SIMS erhält man im a-Si:C:H ein von 0 verschiedenes Zn^+ - bzw. ZnCs^+ -Signal. Dieses Signal ist aber auf Interferenzen mit Molekülionen zurückzuführen, wie Blindwertmessungen zeigen: In Abb. 5.19 ist das SIMS-Massenspektrum positiv geladener Ionen einer a-Si:C:H-Schicht dargestellt, die kein Zn enthalten sollte. Zusätzlich ist als graue Balken das natürliche Zn-Isotopenmuster eingezeichnet. Alle Zn-Isotope weisen Interferenzen mit Molekülionen SiC_3^+ oder Si_2C^+ auf. Für die Tiefenprofilmessungen wurde das Isotop ^{64}Zn benutzt, da für dieses Isotop die Signaldynamik am besten war. Dies ist dadurch zu erklären, daß es das Zn-Isotop mit der höchsten Isotopenhäufigkeit (48,6 %) ist und die Störung durch das Molekülion $^{28}\text{Si}^{12}\text{C}_3^+$ relativ klein ist (verglichen mit der viel höheren Intensität der Si_2C^+ -Ionen, die mit $^{68}\text{Zn}^+$ und $^{70}\text{Zn}^+$ interferieren).

Im SNMS-Tiefenprofil ist im Bereich des a-Si:H kein Untergrund bei 64 u vorhanden. Abb. 5.20 zeigt auch für diesen Fall ein Massenspektrum der a-Si:C:H-Blindprobe. Insgesamt ist die Zahl der Molekülionen niedriger. Bei Masse 64 u wurde bei dieser Messung ein einziges Zählereignis registriert. Die Detektion von ^{64}Zn ist also praktisch nicht durch Interferenzen mit Molekülionen gestört.

Auch der Nachweis von Sn in a-Si:C:H ist durch Interferenzen mit Molekülionen (Si_4^+ , Si_2C_5^+ , Si_3C_3^+ und Si_4C^+) gestört. Auch hier sind die Molekülionenintensitäten bei der SIMS höher als bei der SNMS. Allerdings treten im Fall der SNMS erhebliche Memory-Effekte auf: Wurde einmal eine SnO_2 -Schicht analy-

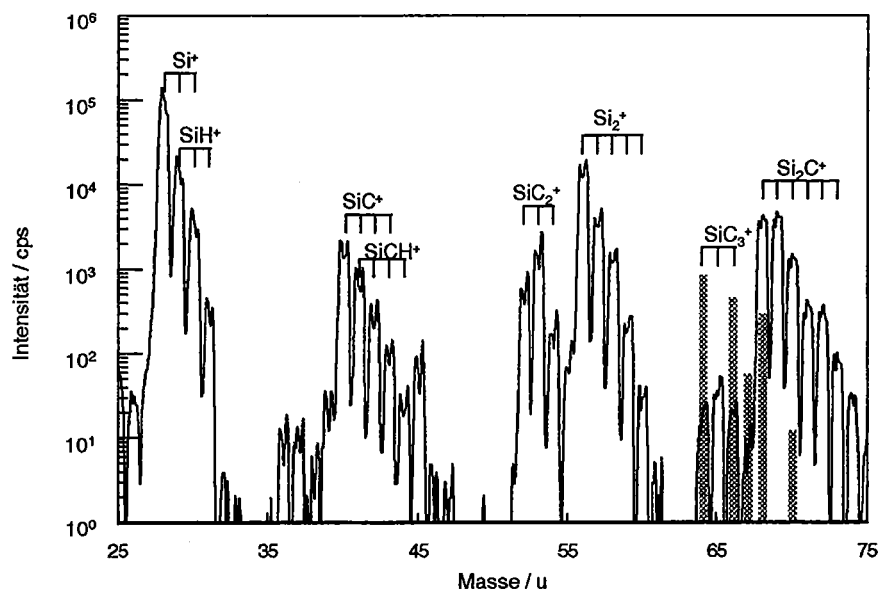


Abbildung 5.19: SIMS-Massenspektrum einer $a\text{-Si:C:H}$ -Probe. FIONS SIMS-LAB, Primärionen: Ar^+ , 5 keV. Die grauen Balken geben die natürliche Zn-Isotopenverteilung wieder.

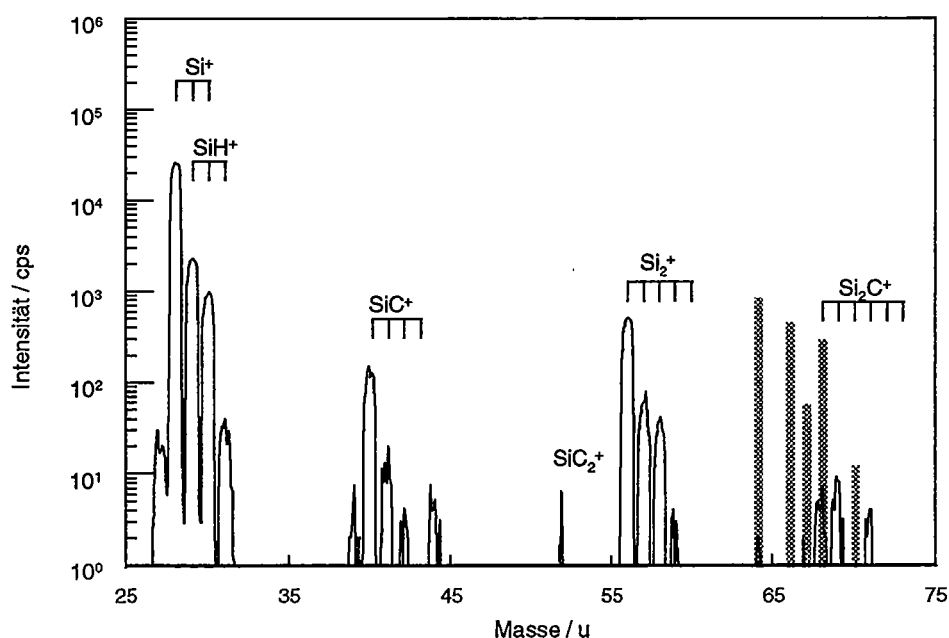


Abbildung 5.20: SNMS-Massenspektrum einer $a\text{-Si:C:H}$ -Probe. FIONS SIMS-LAB, Primärionen: Ar^+ , 5 keV. Die grauen Balken geben die natürliche Zn-Isotopenverteilung wieder.

siert, so findet man bei nachfolgenden Messungen an anderen Proben einen hohen Sn-Untergrund. Derartige Effekte wurden für Zn nicht beobachtet.

5.2.1.2 Verschleppung metallischer Komponenten in die p-Schicht

Zum qualitativen Vergleich der Grenzflächen ZnO/a-Si:C:H und $\text{SnO}_2/\text{a-Si:C:H}$ sowie für eine quantitative Abschätzung des Zn- bzw. Sn-Gehalts in der a-Si:C:H-Schicht wurde wegen der SIMS-Matrixeffekte und wegen der bei der SIMS mit Zn^+ bzw. Sn^+ interferierenden Molekülonen die SNMS eingesetzt. Hierzu wurden a-Si:C:H-Schichten (etwa 50 nm) unter identischen Bedingungen sowohl auf B- und Al-dotiertem ZnO als auch auf F-dotiertem SnO_2 (jeweils glatte Schichten auf Glassubstrat) abgeschieden. In Abb. 5.21, 5.22 und 5.23 sind die SNMS-Tiefenprofile dieser drei Proben dargestellt. Die zur Quantifizierung benutzten Empfindlichkeitsfaktoren sind in Kap. 4.1 aufgeführt. Im Fall von B und Al wurden erhebliche Unterschiede für die Empfindlichkeitsfaktoren in a-Si:C:H- und ZnO-Matrix gefunden. Bei der Quantifizierung wurden diese Matrixeffekte berücksichtigt und die Empfindlichkeitsfaktoren in den Grenzflächenbereichen linear extrapoliert.

Abb. 5.21 zeigt das Tiefenprofil für das System a-Si:C:H (50 nm) / ZnO:B (40 nm) / c-Si-Substrat. Die a-Si:C:H-Schicht enthält etwa 7 at-% Kohlenstoff und 22 at-% Wasserstoff. Der Wasserstoffgehalt wurde über das Molekülion $^{28}\text{Si}^1\text{H}^+$ quantifiziert wie in Kap. 5.1.2 beschrieben, daher ist das Wasserstoff-Tiefenprofil nur im a-Si:C:H dargestellt. Der Verlauf des Sauerstoff-Tiefenprofils in den ersten nm ist durch eine Oberflächenbedeckung mit sauerstoffhaltigen Gasen bzw. eine oberflächliche Oxidation an der Luft zu erklären. Das gemessene Sauerstoff-Tiefenprofil im a-Si:C:H hängt empfindlich von den Einstellungen der Sekundärionenoptik sowie von den Vakuumbedingungen ab und ist schlecht reproduzierbar. Die Unterschiede zu den Tiefenprofilen in Abb. 5.22 und 5.23 dürfen daher nicht überinterpretiert werden.

Aus den quantifizierten Tiefenprofilen in Abb. 5.21 können aufgrund der unterschiedlichen Empfindlichkeitsfaktoren die Zählraten nicht mehr abgelesen werden. Die Elemente Zn und B weisen im a-Si:H nur Zählraten zwischen bis zu 2 Counts pro Integrationszeitraum (etwa eine Sekunde) auf. Um die Signaldynamik besser beurteilen zu können, wurde daher für diese Elemente die Konzentration, die einem Count entspricht, durch eine waagerechte Linie markiert. Diese Linie stellt gleichzeitig die Nachweisgrenze dar. Falls in der a-Si:C:H-Schicht eine Kontamination mit Zn vorliegt, so muß die Konzentration niedriger sein als 0,007 at-% (oder $3,5 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$). Eicke und Bilger geben auf der Grundlage von SIMS-Messungen in [89] für ein ähnliches System eine Obergrenze von $5 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$ für die Zn-Kontamination an. Für diese Fragestellung ist also die SNMS der SIMS ebenbürtig.

Als Obergrenze für eine mögliche Bor-Kontamination erhält man ebenfalls 0,007 at-% oder $3,5 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$.

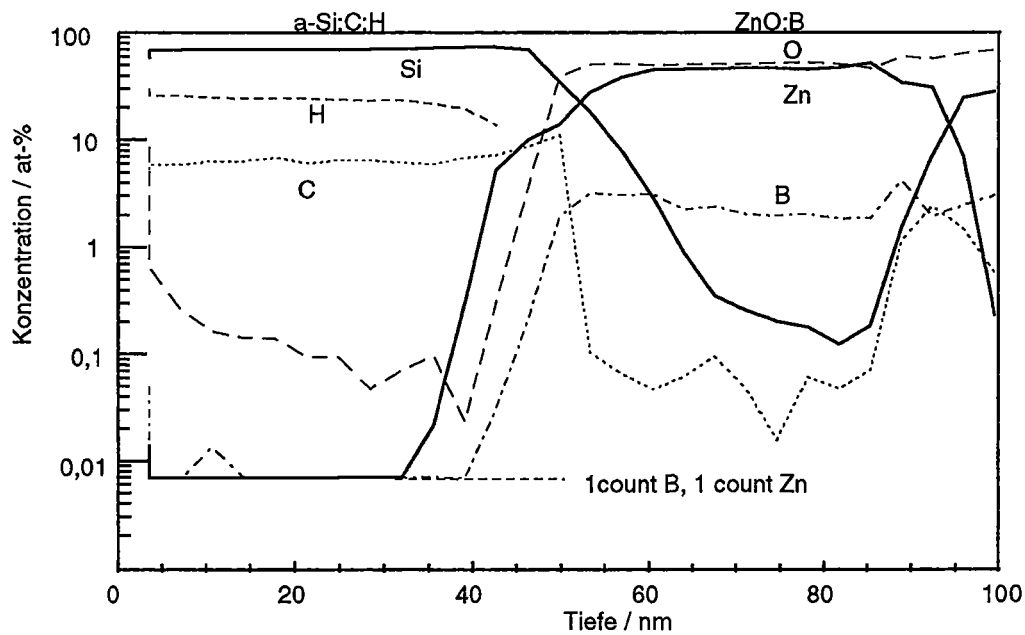


Abbildung 5.21: Quantifiziertes SNMS-Tiefenprofil a-Si:C:H auf ZnO:B. FISIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar⁺, 6 keV, 400 nA, Raster 600 μm $\times$ 600 μm , Gating 30 % linear

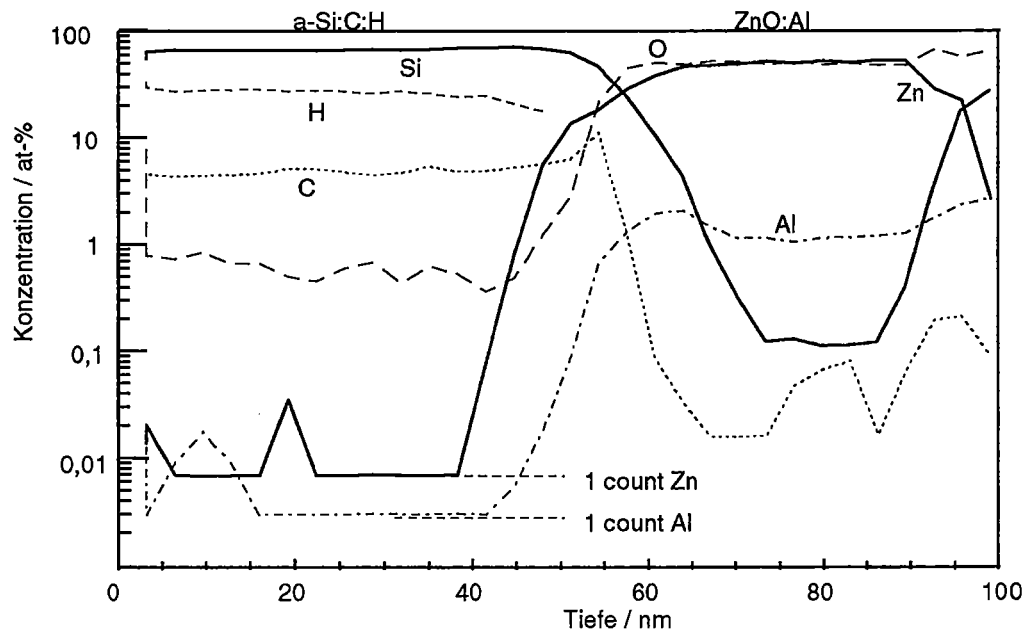


Abbildung 5.22: Quantifiziertes SNMS-Tiefenprofil a-Si:C:H auf ZnO:Al. FISIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar⁺, 6 keV, 400 nA, Raster 600 μm $\times$ 600 μm , Gating 30 % linear

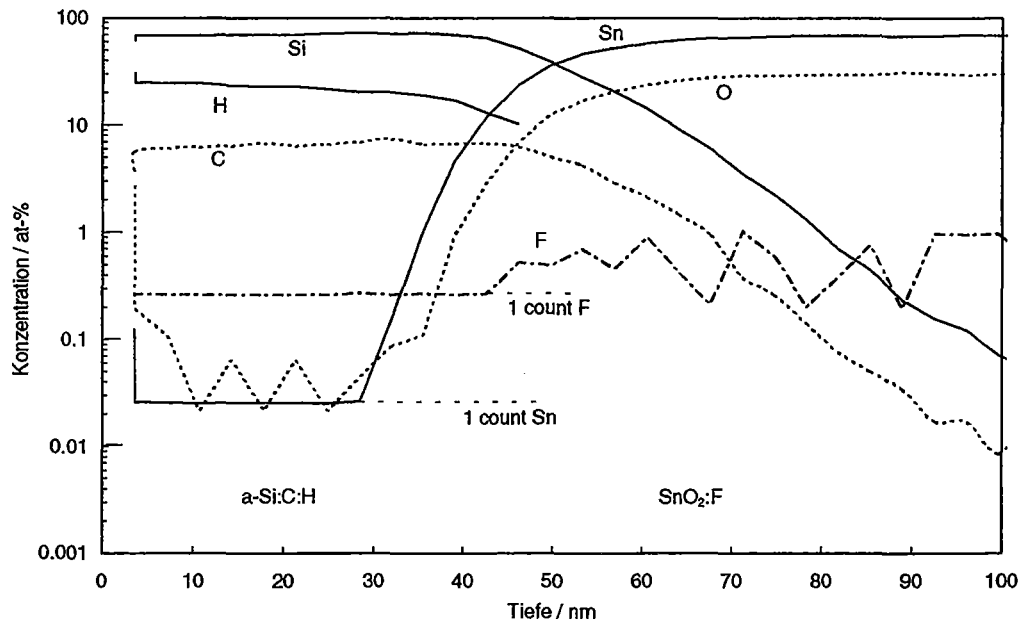


Abbildung 5.23: Quantifiziertes SNMS-Tiefenprofil *a-Si:C:H* auf *SnO₂:F*. FISIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar^+ , 6 keV, 400 nA, Raster $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$, Gating 30 % linear

Der Anstieg des Zn-Profiles an der *a-Si:C:H* / *ZnO*-Grenzfläche beträgt etwa 3 nm/Dekade und ist vergleichbar mit den Anstiegslängen der O- und B-Tiefenprofile. Es findet sich also kein Hinweis auf eine Zn-Verschleppung in das *a-Si:C:H*. Allerdings weist das Zn-Tiefenprofil unmittelbar an der Grenzfläche eine auffällige Struktur auf, die offenbar Folge eines Alterungsprozesses ist und in Kap. 5.2.1.3 diskutiert wird.

Die *ZnO*-Schicht erweist sich als in etwa stöchiometrisch.

In Abb. 5.22 ist das analoge Tiefenprofil für den Fall einer Al- statt einer B-Dotierung des *ZnO* dargestellt. Abgesehen vom Sauerstoff-Profil (vgl. die Anmerkung oben) weist das Tiefenprofil eine große Ähnlichkeit mit Abb. 5.21 auf. Man erhält die gleiche obere Abschätzung für die Zn-Kontamination der *a-Si:C:H*-Schicht, der Al-Gehalt kann sogar mit 0,003 at-% oder $1,5 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$ noch niedriger abgeschätzt werden.

Für eine ganz ähnliche Probe wurde bereits in [88] eine SNMS-Tiefenprofilanalyse veröffentlicht. Gegenüber dieser Messung konnte hier die Dynamik des Zn-Tiefenprofils um mehr als eine, die des Al-Tiefenprofils um 2 Größenordnungen verbessert werden.

In Abb. 5.23 ist schließlich das Tiefenprofil des Systems *a-Si:C:H* (50 nm) / *SnO₂* (80 nm) / Glassubstrat (zur besseren Vergleichbarkeit mit Abb. 5.21 und 5.22 nur die obersten 100 nm) dargestellt. Die *a-Si:C:H*-Schicht unterschei-

det sich in ihrer Zusammensetzung erwartungsgemäß nicht wesentlich von den anderen Proben. Weder Sn noch F können in der a-Si:C:H-Schicht nachgewiesen werden. Der F-Nachweis ist allerdings durch die sehr geringe Empfindlichkeit (vgl. die Diskussion in Kap. 4) erschwert und man erhält nur eine Nachweisgrenze von 0,3 at-% ($1,5 \times 10^{20}$ at/cm³). Der Sn-Gehalt der a-Si:C:H-Schicht liegt unterhalb der Nachweisgrenze von 0,03 at-% ($1,5 \times 10^{19}$ at/cm³). Dies widerspricht den Messungen von Eicke und Bilger [89], die mittels SIMS für eine 50 nm dicke a-Si:C:H-Schicht auf SnO₂ eine Sn-Kontamination nachweisen, die an keiner Stelle kleiner ist als 0,3 at-%. Eine Kontamination in dieser Größenordnung kann für die hier untersuchte Probe mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Die Unterschiede können – falls keine Meßartefakte vorliegen – durch eine unterschiedliche Schichtpräparation bedingt sein (in [89] wurden die Schichten aus einer DC-Glimmentladung bei einer Substrattemperatur von 160°C abgeschieden; hier wurde ein Hf-Plasma eingesetzt bei einer Substrattemperatur von 140°C). Eine weitere SNMS-Messung an einem ähnlichen System in [88] kann aufgrund der sehr schlechten Nachweisgrenzen nicht zum Vergleich herangezogen werden.

Auffällig am Tiefenprofil in Abb. 5.23 sind an der a-Si:C:H / SnO₂-Grenzfläche die im Vergleich zur a-Si:C:H / ZnO-Grenzfläche in Abb. 5.21 bzw. 5.22 großen Anstiegs- und Abfallängen sämtlicher Profile. Die Tiefenprofile der drei Schichtsysteme wurden unmittelbar nacheinander unter den gleichen Bedingungen gemessen. Das Tiefenauflösungsvermögen sollte also in allen Fällen das gleiche sein, zumal auch die oberste Schicht (a-Si:C:H) in beiden Fällen gleich ist. Mögliche Gründe für die Unterschiede in den Anstiegs- und Abfallängen sind

- verschiedene Zerstäubungsraten für ZnO und SnO₂,
- eine unterschiedliche Oberflächenrauigkeit der verwendeten TCO-Schichten oder
- Elementumverteilungen an der Grenzfläche TCO/a-Si:C:H-Schicht durch Reaktionen an der TCO/Plasma-Grenzfläche während der Deposition der a-Si:C:H-Schicht.

Die Zerstäubungsrate von ZnO ist unter den gegebenen Bedingungen um etwa 20 % größer als die von SnO₂. Die großen Unterschiede insbesondere der Abfallängen der Si- und C-Profile können dadurch nicht erklärt werden.

Über die Oberflächenrauigkeit der benutzten TCO-Schichten fehlen verlässliche Angaben, da die Schichten vor der Deposition der a-Si:C:H-Schicht nicht vermessen werden konnten. Aber die Oberflächen vergleichbarer Proben wurden mittels der Raster-Kraft-Mikroskopie ausgemessen [92]: Eine 90 nm dicke ZnO-Schicht auf Glas, die unter vergleichbaren Bedingungen wie die hier benutzten ZnO-Schichten hergestellt wurde, weist eine Oberflächenrauigkeit von etwa 20 nm (Höhendifferenz zwischen „Bergen“ und „Tälern“) auf. Auf der Oberfläche

einer SnO_2 -Probe der Firma Nippon, wie sie auch hier verwendet wurde, wurden relativ flache Bereiche mit Höhendifferenzen von etwa 10 nm gefunden, sowie rauhere Bereiche mit Höhendifferenzen bis zu 40 nm. Die laterale Ausdehnung der Strukturen liegt bei beiden Proben in der Größenordnung von 100 nm.

Die Rauigkeiten liegen also für beide Schichten zumindest in der gleichen Größenordnung. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß das verwendete SnO_2 eine höhere Oberflächenrauigkeit aufweist als das ZnO , zumal die verwendete ZnO -Schicht dünner ist als die mit dem Raster-Kraft-Mikroskop vermessene Schicht und damit möglicherweise noch glatter. Ein Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die erreichten Anstiegs- und Abfallängen ist denkbar, da bei rauhen Schichten der Primärionenstrahl an verschiedenen Stellen unter verschiedenen Winkeln auf die Probenoberfläche trifft und die Zerstäubungsausbeuten auch vom Einfallswinkel der Primärionen abhängen.

Die Ergebnisse können aber auch als Folge chemischer Reaktionen an der TCO / Plasma-Grenzfläche während der Deposition der a-Si:C:H -Schicht erklärt werden. ZnO ist bei Kontakt mit einem wasserstoffreichen Plasma stabiler als SnO_2 ([89] und [88]). Es ist also zu erwarten, daß beim Kontakt der SnO_2 -Schicht mit dem Plasma die TCO-Oberfläche stärker verändert wird, als dies bei ZnO der Fall ist, was zur Folge hat, daß die ZnO / a-Si:C:H -Grenzfläche besser definiert ist als die SnO_2 / a-Si:C:H -Grenzfläche. Eine Verschleppung von Metallatomen in das Volumen der a-Si:C:H -Schicht als Folge chemischer Reaktionen an der TCO / Plasma-Grenzfläche konnte aber durch die Messungen weder für ZnO noch für SnO_2 belegt werden.

5.2.1.3 Alterungseffekte an der Grenzfläche a-Si:C:H / ZnO

Bei Tiefenprofilmessungen an den a-Si:C:H -Schichten auf (dotiertem oder undotiertem) ZnO wurden im Laufe der Zeit Veränderungen an der Grenzfläche festgestellt:

Abb. 5.24 zeigt ein SNMS-Tiefenprofil der a-Si:C:H / ZnO:B -Probe, welches wenige Wochen nach der Herstellung aufgenommen wurde, Abb. 5.25 ein Tiefenprofil der gleichen Probe etwa zwei Jahre später.

Die Messungen sind unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt worden, allerdings mit verschiedenen Primärionenquellen. Für die in Abb. 5.24 dargestellte Messung wurde die Elektronenstoßionenquelle (EX05), für Abb. 5.25 das Duoplasmatron benutzt. Das Tiefenauflösungsvermögen sollte jedoch für beide Messungen dasselbe sein, da dieselben Parameter für den Primärionenbeschuß verwendet wurden. Tatsächlich stimmen die Anstiegs- und Abfallängen für alle Elemente außer C im Rahmen der Meßgenauigkeit überein.

In der neueren Messung ist eine kleine Schulter im Zn-Signal zu sehen, die in der älteren fehlt. Offenbar bildet sich eine Zwischenschicht zwischen a-Si:C:H und ZnO:B aus, die neben Si, C und H auch einen deutlichen Anteil (etwa 10 at-%, vgl. Abb. 5.21) an Zn enthält. Dieser Effekt wurde nicht nur an der hier dargestellten

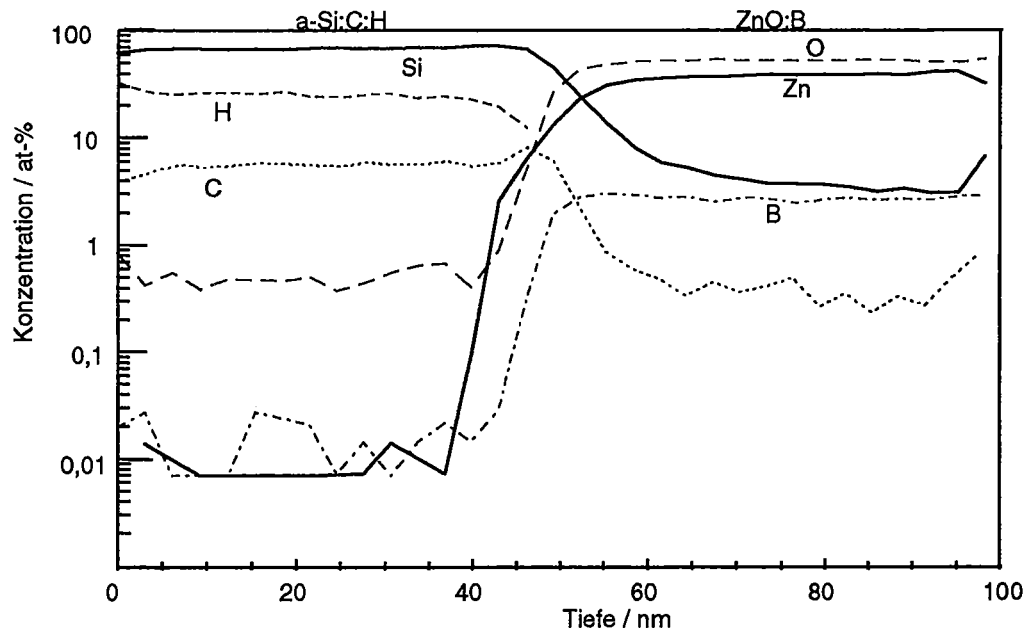


Abbildung 5.24: SNMS-Tiefenprofil a-Si:C:H auf ZnO:B, nach Deposition, FISON SIMSLAB, Primärionen: Ar⁺, 5 keV, 380 nA, Raster 1,9 mm × 2,8 mm, Gating 30 % linear

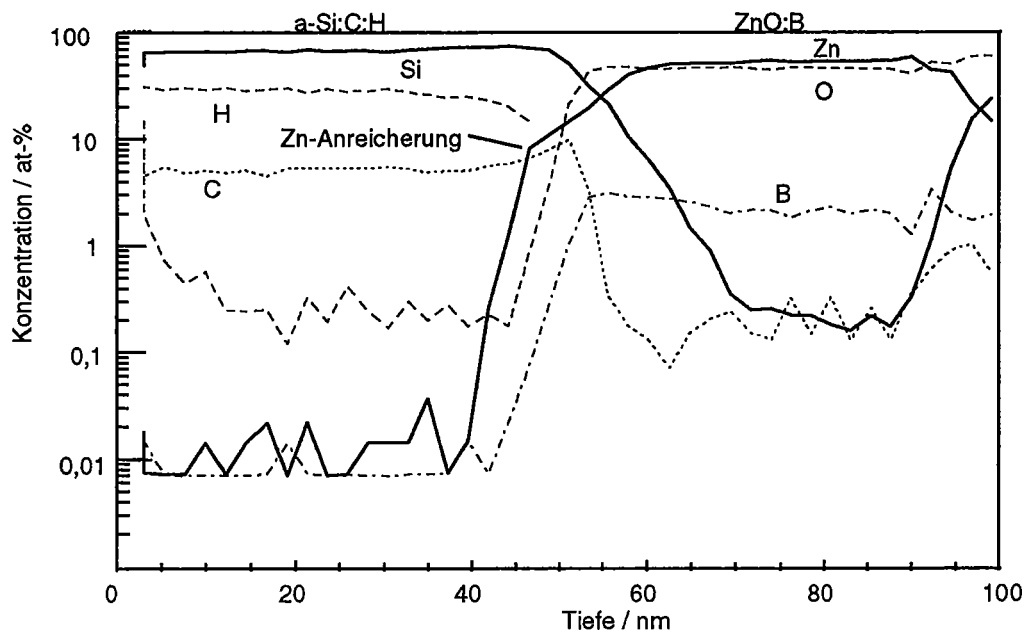


Abbildung 5.25: SNMS-Tiefenprofil a-Si:C:H auf ZnO:B, 2 Jahre nach Deposition, FISON SIMSLAB, Primärionen: Ar⁺, 5 keV, 380 nA, Raster 1,9 mm × 2,8 mm, Gating 30 % linear

Probe, sondern an verschiedenen Proben mit der Schichtenfolge a-Si:H / ZnO (dotiert und undotiert) beobachtet.

Über den Zeitraum der Ausbildung der Zwischenschicht können keine genaueren Aussagen gemacht werden, da der Effekt eher zufällig nach zwei Jahren gefunden wurde, und mehr als 1 1/2 Jahre keine Messungen an der Schicht gemacht wurden.

5.2.1.4 Untersuchung eines möglichen Einbaus von Wasserstoff in die TCO-Schicht

Obwohl ZnO beim Kontakt mit einem wasserstoffhaltigen Plasma nicht in gleichem Ausmaß reduziert wird wie SnO₂, ist doch ein gewisser Einfluß eines solchen Plasmas vorhanden: So wurde bei der Verwendung von ZnO in Solarzellen eine deutliche Reduzierung des Füllfaktors beobachtet, wenn die ZnO-Schicht vor der p-Schicht-Deposition einer Wasserstoff-Plasmabehandlung ausgesetzt wurde [93].

Nach einer Untersuchung von An u. a. [94] bildet sich während der Deposition der a-Si:C:H-Schicht an der Oberfläche des ZnO innerhalb von 60 Sekunden eine etwa 30 nm dicke Schicht aus, in der das optische Gap um etwa 0,1 eV erhöht ist. Dieser Effekt wird erklärt mit einer Eindiffusion von Wasserstoff. Im folgenden soll untersucht werden, ob eine solche Eindiffusion von Wasserstoff auch bei den für diese Arbeit verwendeten ZnO-Schichten auftritt und eventuell die oben erwähnten Veränderungen der Solarzeleigenschaften bei Einsatz einer Wasserstoff-Plasmabehandlung der ZnO-Schicht erklären kann.

Die Untersuchung zur Eindiffusion von Wasserstoff in die ZnO-Schicht war nur mittels der SIMS (Nachweis negativer Ionen unter Cs⁺-Primärionenbeschuß) mit einer ausreichenden Dynamik möglich. Bei diesen Versuchen wurde Deuterium anstelle von ¹H verwendet (vgl. Kap. 5.1.2).

Auf c-Si-Substrat wurde durch Sputtern von einem ZnO:Al₂O₃-Target eine etwa 500 nm dicken ZnO:Al-Schicht abgeschieden. Diese Schicht wurde zunächst für eine Stunde einem D₂-Plasma (1,3 hPa, 8 W, Probertemperatur 140°C) ausgesetzt. Anschließend wurde die Probe geteilt, und zwei der drei Bruchstücke wurden einer Temperaturbehandlung unterzogen (10 h bei 140°C bzw. 1 h bei 300°C). Die gemessenen Deuterium-Tiefenprofile sind in Abb. 5.26 gegenübergestellt.

Die Tiefenprofile aller drei Proben sind vergleichbar. Es wird eine D-Anreicherung an der Oberfläche beobachtet, die bei der nicht temperaturbehandelten Probe am größten ist. Der Abfall der D⁻-Ionenintensitäten ist im wesentlichen durch den Zerstäubungsvorgang bestimmt und entspricht daher nicht dem tatsächlichen Konzentrationsverlauf von D. Aufgrund der Messungen kann nicht entschieden werden, ob es sich um eine Deuterium-haltige Schicht oder lediglich um eine Oberflächenbedeckung handelt. Falls eine Schicht vorhanden ist, so kann sie nicht dicker als 10 nm sein, da sie sonst deutlich erkennbar wäre. Eine Schichtdicke von 30 nm, wie in [94] berichtet, ist jedenfalls auszuschließen.

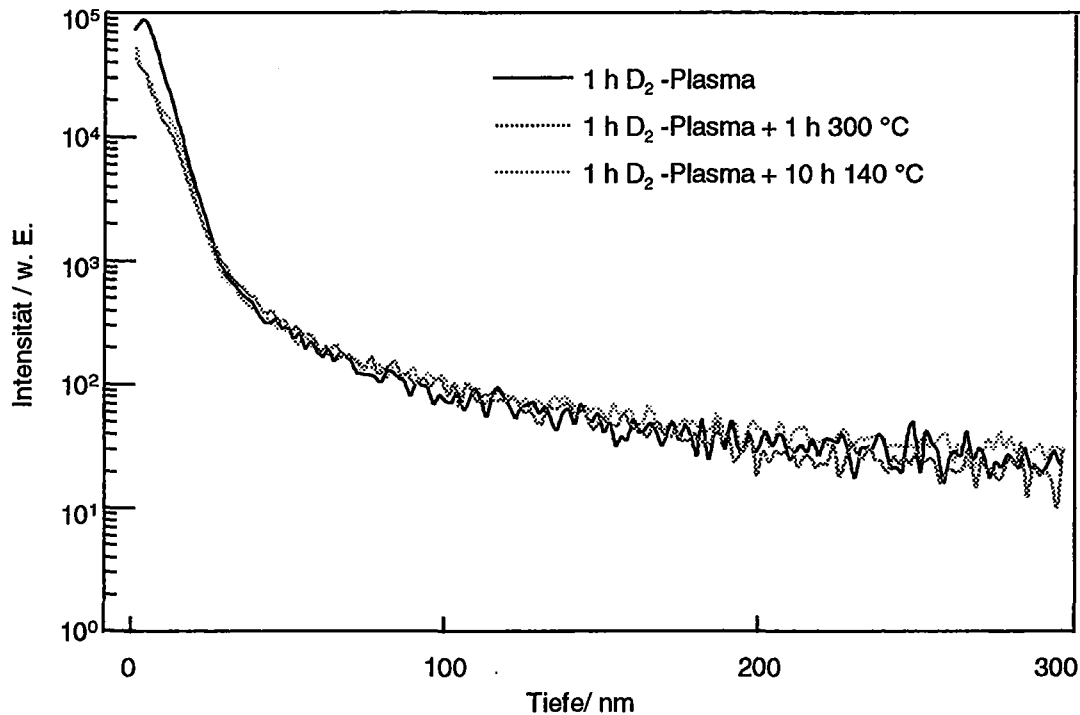


Abbildung 5.26: SIMS-Tiefenprofile von D^- in einer 500 nm dicken ZnO:Al-Schicht nach D_2 -Plasmabehandlung und Temperaturbehandlung. CAMECA ims 4f, Primärionen: Cs^+ , 14,5 keV, 7 nA, Raster $200 \mu m \times 200 \mu m$, optisches Gating $\varnothing 60 \mu m$

Auch die Temperaturbehandlung bewirkt offenbar keine Diffusion von D in die ZnO-Schicht hinein.

Die Zeit, innerhalb derer die ZnO-Oberfläche während der Solarzellendeposition mit dem zur p-Schicht-Deposition verwendeten Plasma in Kontakt kommt, ist wesentlich kürzer als die D_2 -Plasmabehandlung in diesem Experiment. Auch bei den nachfolgenden Schritten ist die Solarzelle nicht länger höheren Temperaturen ausgesetzt, als dies hier durch die Temperaturbehandlung simuliert wurde. Daher kann eine signifikante Beeinflussung der Solarzelle durch Wasserstoff-Eindiffusion in die ZnO-Schicht ausgeschlossen werden.

Die SIMS-Messungen liefern aber einen Hinweis auf einen möglichen anderen Effekt einer Wasserstoff-Behandlung, falls diese in einer Kammer durchgeführt wird, in der auch a-Si-Schichten präpariert werden:

In Abb. 5.27 ist das SIMS-Tiefenprofil einer 100 nm dicken ZnO:Al-Schicht dargestellt, welche 1 Stunde lang bei 140°C in der p-Kammer einem D_2 -Plasma ausgesetzt wurde. Deutlich ist eine Si-Anreicherung an der Oberfläche zu erkennen. Eine orts aufgelöste SIMS-Messung zeigt eine nicht geschlossene Si-haltige

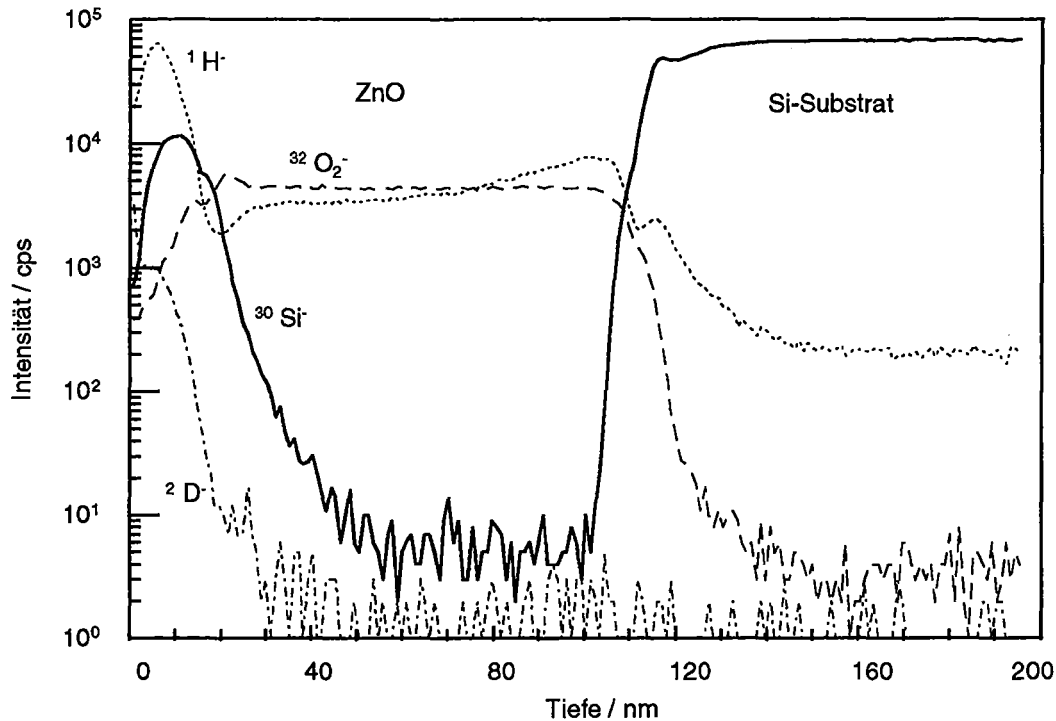


Abbildung 5.27: SIMS-Tiefenprofil einer 100 nm dicken ZnO:Al-Schicht nach D₂-Plasmabehandlung. CAMECA ims 4f, Primärionen: Cs⁺, 14,5 keV, 14 nA, Raster 200 μm × 200 μm, optisches Gating Ø 60 μm

Schicht auf der Oberfläche des ZnO. Offenbar wird also Si von den Wänden der Kammer, in der die D₂-Plasmabehandlung vorgenommen wurde, auf die Probe deponiert. Dieser Befund wird durch XPS-Messungen in [93] bestätigt: Bei ZnO-Schichten, die in der p-Kammer einem H₂-Plasma ausgesetzt wurden, wurde oberflächlich Si und SiO nachgewiesen.

5.2.2 SnO₂ mit ZnO-Beschichtung als Vorderseitenkontakt

Eine Möglichkeit, den direkten Kontakt einer SnO₂-Schicht mit dem Plasma während der p-Schicht-Deposition zu vermeiden, ist die Beschichtung des SnO₂ mit einer dünnen ZnO-Schicht [95]. Es wurde gezeigt, daß durch eine solche Beschichtung die Quanteneffizienz der Solarzelle zumindest für Wellenlängen unter 600 nm verbessert werden kann [93]. Im folgenden soll untersucht werden, ob an dieser zusätzlichen Grenzfläche Elementumverteilungen stattfinden.

Dazu wurden durch Sputtern etwa 50 nm dicke ZnO:Al-Schichten auf glattes SnO₂:F (Nippon, 80 nm) aufgebracht. Dabei wurde der Ar-Druck in der Sput-

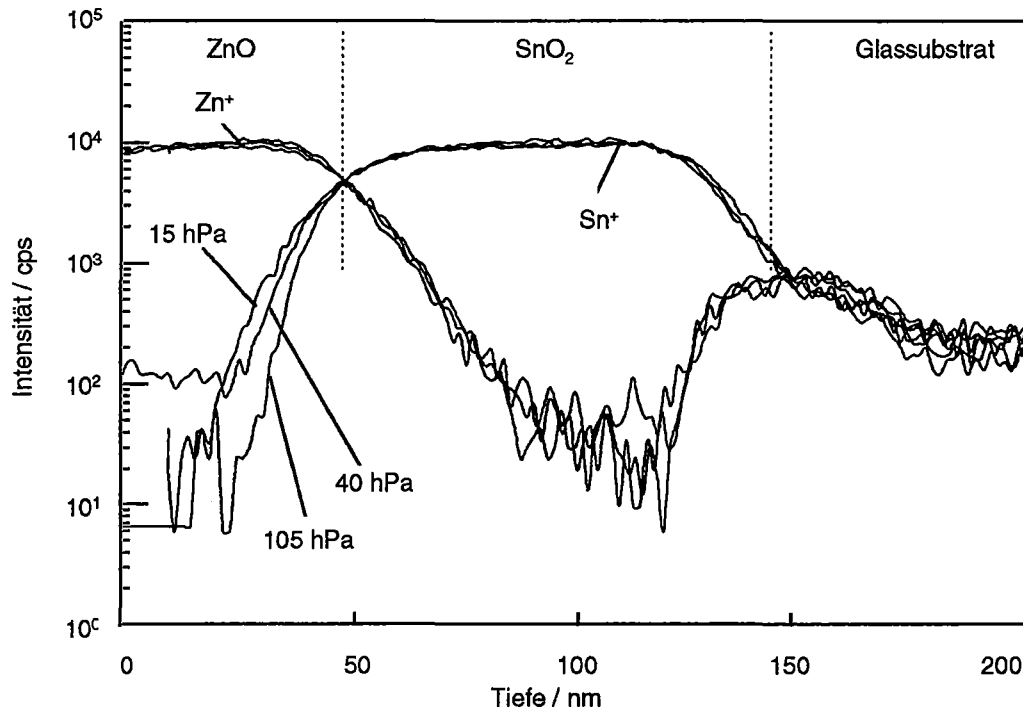


Abbildung 5.28: SNMS-Tiefenprofile für Zn und Sn in 3 Schichtstrukturen ZnO:Al / SnO₂:F / Glassubstrat. Die drei Proben unterscheiden sich durch den bei der Sputterdeposition der ZnO-Schichten eingestellten Ar-Druck, der als Parameter an den Sn-Tiefenprofilen angegeben ist. FISIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar⁺ 5 keV 360 nA, Raster 1,9 mm × 2,8 mm, Gating 30 % linear

terkammer variiert. In Abb. 5.28 sind für Ar-Drücke von 15, 40 und 105 hPa die mit SNMS aufgenommenen Tiefenprofile für Sn und Zn dargestellt. Die Zn-Tiefenprofile sind für alle drei Proben in etwa gleich, ebenso die hier nicht dargestellten Profile von Al, F und O. Dagegen unterscheiden sich die Tiefenprofile von Sn deutlich an der Grenzfläche zum ZnO: Es wird abhängig vom Ar-Druck in der Sputterkammer unterschiedlich viel Sn in die ersten nm des ZnO eingebaut. Zwar ist der Sn-Gehalt in der ZnO-Schicht nahe der Grenzfläche nicht quantifizierbar, da die ansteigende Flanke des Sn-Tiefenprofils durch die Tiefenauflösung der Meßmethode mitbestimmt wird. Da sich die Tiefenprofile der drei Proben nur in Bezug auf die Anstiegslänge des Sn-Signals an der ZnO/SnO₂-Grenzfläche unterscheiden, ist aber davon auszugehen, daß die Unterschiede in den Sn-Tiefenprofilen nicht von der mangelnden Tiefenauflösung der Analysenmethode herrühren, sondern Unterschiede in der Qualität der Grenzfläche widerspiegeln.

5.3 Grenzflächen zwischen p-, Puffer- und i-Schicht

Da die p- und die Puffer-Schicht in der Regel sehr dünn sind (jeweils 5-15 nm), ist ein Einfluß des TCO-Materials nicht nur auf die p-Schicht (vgl. Kapitel 5.2.1.2), sondern auch auf die angrenzenden Schichten (Puffer- und i-Schicht) und deren Grenzflächen zu erwarten. Um solche Effekte zu untersuchen, wurden zwei Proben der Schichtenfolge TCO / p / Puffer / i mit ZnO bzw. SnO₂ als TCO-Material in folgender Weise präpariert: Auf einen Si-Wafer wurde in der Sputteranlage eine glatte, 30 nm dicke Al-dotierte ZnO-Schicht abgeschieden. Diese beschichtete Si-Scheibe wurde so auf ein mit 80 nm F-dotiertem SnO₂ beschichtetes Glassubstrat der Firma Nippon geklebt, daß das SnO₂ nur halb bedeckt war. Nun wurde hierauf ein Schichtsystem, bestehend aus einer 7 nm dicken p-Schicht (a-Si:C:H(B)), einer 10 nm dicken Puffer-Schicht (undotiertes a-Si:C:H) und einer 50 nm dicken i-Schicht (a-Si:H) abgeschieden. Anschließend wurde das beschichtete Si-Stück wieder vom Glassubstrat getrennt und aus dem SnO₂-beschichteten Glassubstrat ein Teil, der der Deposition der a-Si-Schichten ausgesetzt war, herausgebrochen. Auf diese Weise wurde sichergestellt, daß p-, Puffer- und i-Schicht unter exakt denselben Bedingungen auf die ZnO- und auf die SnO₂-Schicht abgeschieden wurden. Ein direkter Vergleich beider Systeme ist möglich.

Auch hier wurden möglichst glatte TCO-Schichten verwendet, um negative Einflüsse einer Oberflächenrauigkeit auf die Tiefenauflösung der Analysen zu vermeiden. Aus dem gleichen Grund ist die i-Schicht, die ja zuerst abgetragen werden muß, in ihrer Dicke gegenüber den i-Schichten in Solarzellen reduziert.

Aufgrund des Aufeinandertreffens von sauerstoffreichen und sauerstoffarmen Matrices sind bei der Untersuchung dieses Schichtsystems mit der SIMS Schwierigkeiten mit Matrixeffekten zu erwarten. In Abb. 5.29 ist ein SIMS-Tiefenprofil der Probe mit ZnO als TCO-Material dargestellt. Da beim Profil des Isotops ²⁸Si⁺ an einigen Stellen die Zählraten so hoch waren, daß das Ionennachweissystem die Sättigung erreichte, ist hier ²⁹Si⁺ ausgewählt worden. Leider kann über die interessierenden Grenzflächen zwischen der p- und der Puffer-Schicht bzw. zwischen der Puffer- und der i-Schicht keine Aussage gemacht werden, da die Puffer- und die p-Schicht nicht als individuelle Schichten erkennbar sind. Da das Tiefenaufklärungsvermögen zur Trennung der Schichten ausreichen sollte, müssen Matrixeffekte der Grund sein.

Aber auch die MCs⁺-SIMS, die im Falle der TCO/p-Grenzfläche zumindest für die Elemente Si, Zn, C und O ein weitgehend qualitativ richtiges Tiefenprofil liefert (vgl. Abb. 5.18), ist für die Analyse dieses komplizierteren Systems offenbar nicht gut geeignet, wie Abb. 5.30 am Beispiel der Probe mit ZnO als TCO-Schicht zeigt: Auffällig ist insbesondere, daß die Bor- und Wasserstoff-Profile in der ZnO-Schicht nicht, wie zu erwarten ist, abfallen. Der Grund hierfür sind Interferenzen verschiedener Molekülonen: Die Massenlinie bei 134 u ist durch ¹H¹³³Cs⁺,

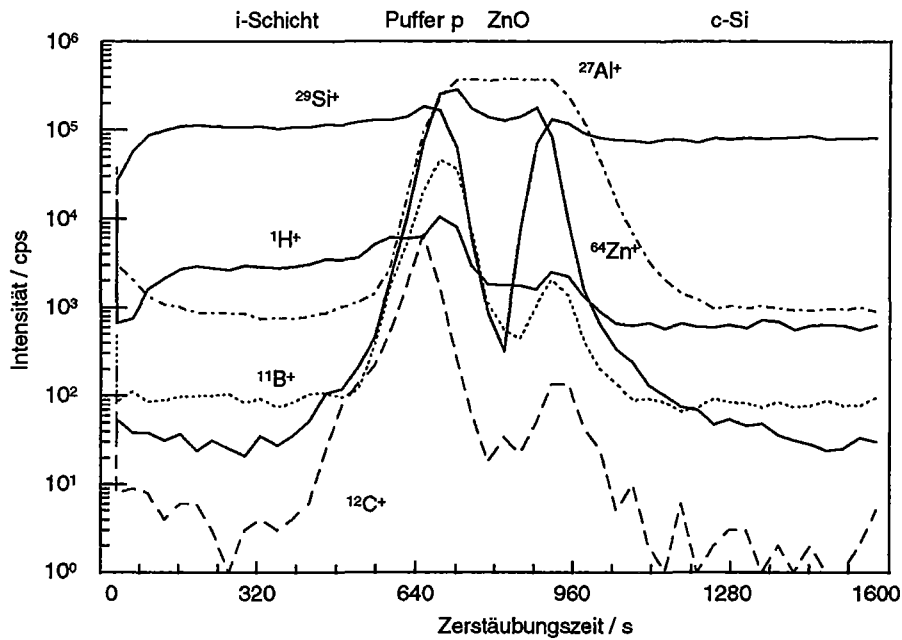


Abbildung 5.29: SIMS-Tiefenprofil des ZnO/p/Puffer/i-Schichtsystems auf Si-Substrat. FIONS SIMSLAB, Primärionen: O_2^+ 6 keV 600 nA, Raster $600 \mu m \times 600 \mu m$, Gating 30 % linear

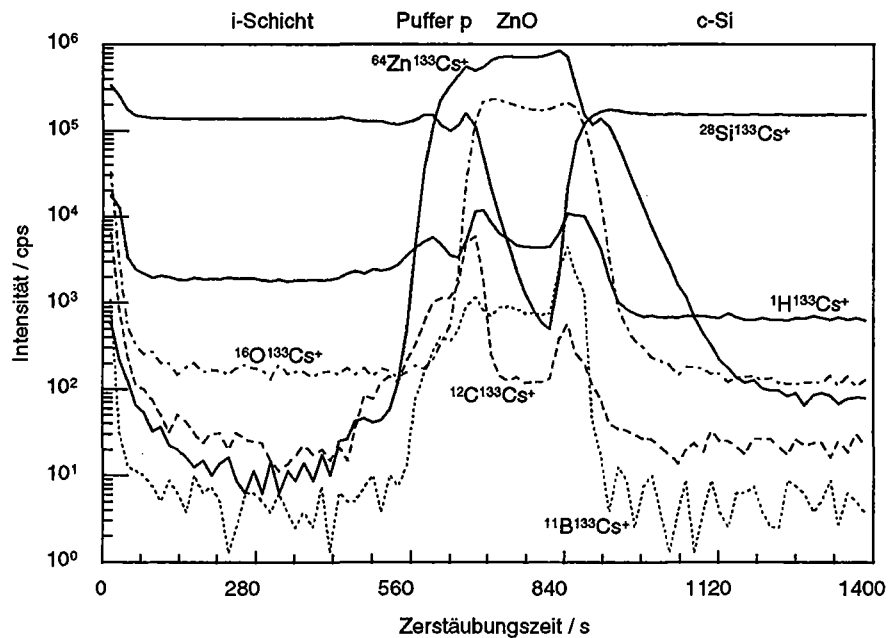


Abbildung 5.30: MCs^+ -SIMS-Tiefenprofil des ZnO/p/Puffer/i-Schichtsystems auf Si-Substrat. CAMECA ims 4f, Primärionen: Cs^+ 5,5 keV 20 nA, Raster $200 \mu m \times 200 \mu m$, optisches Gating $\varnothing 60 \mu m$

$^{66}\text{Zn}^{68}\text{Zn}^+$ und $^{67}\text{Zn}_2^+$ besetzt. Auf der Masselinie 144 u interferiert $^{11}\text{B}^{133}\text{Cs}^+$ mit $^{64}\text{Zn}_2^{16}\text{O}^+$ und $^{68}\text{Zn}^{30}\text{Si}_2^{16}\text{O}^+$. Außerdem sind die p- und die Puffer-Schicht kaum als eigenständige Strukturen auszumachen. Zur Analyse dieser Schichtstrukturen kommt also höchstens die SNMS in Frage.

In Abb. 5.31 ist ein quantifiziertes SNMS-Tiefenprofil des Systems mit ZnO:Al als Vorderseitenkontakt dargestellt. Die i-Schicht enthält etwa 10 at-% Wasserstoff (quantifiziert über $^{28}\text{Si}^1\text{H}^+$, wie in Kap. 5.1.2 beschrieben, daher ist das Wasserstoff-Tiefenprofil nur in den Schichten mit Si-Matrix dargestellt). Das Sauerstoff-Signal in p-, Puffer- und i-Schicht ist auf einen hohen Sauerstoff-Untergrund zurückzuführen und gibt nicht den tatsächlichen Sauerstoffgehalt wieder, der deutlich niedriger liegen muß.

Der Übergang von der i- zur Puffer-Schicht ist sichtbar durch einen Anstieg der Kohlenstoff- und der Wasserstoff-Konzentration. Etwas später setzt mit dem Übergang zur p-Schicht ein Anstieg der Bor-Konzentration ein. Die Tiefenauflösung reicht bei der Puffer- und der p-Schicht nicht aus, daß die Kohlenstoff- und Bor-Signale einen konstanten Wert erreichen. Die beiden Schichten können aber deutlich durch die Verschiebung des Maximums der Bor-Konzentration gegenüber dem der Kohlenstoff-Konzentration unterschieden werden.

Die ZnO-Schicht ist offensichtlich etwas dünner als die angegebenen 30 nm. Auch hier wird, zumindest für das Zn-Tiefenprofil, kein konstanter Wert erreicht, und die Zusammensetzung der ZnO-Schicht wird falsch wiedergegeben.

In Abb. 5.32 ist eine vergleichbare Messung für die Probe mit SnO_2 als Vorderseitenkontaktschicht dargestellt. Das Tiefenprofil unterscheidet sich bis zum Übergang zwischen i- und Puffer-Schicht nicht wesentlich von Abb. 5.31. Auch hier steigt beim Übergang zur Pufferschicht das Kohlenstoff-Profil an. Im Gegensatz zur Probe mit ZnO als Vorderseitenkontakt verlaufen hier aber die Profile von Kohlenstoff und Bor in etwa parallel, und es ist auch keine Verschiebung der Maxima gegeneinander zu erkennen. Die Puffer-Schicht und die p-Schicht können also nicht unterschieden werden. Außerdem sind die Anstiegs- und Abfalllängen der einzelnen Profile an den Grenzflächen im Fall von SnO_2 als Vorderseitenkontakt erheblich länger als bei der Probe auf ZnO, wie Tabelle 5.1 zeigt.

Tabelle 5.1: Anstiegs- und Abfalllängen der Tiefenprofile ausgewählter Elemente an den Grenzflächen i-/Puffer-Schicht bzw. p-Schicht/TCO

	Anstiegs- bzw. Abfalllänge / nm/Dekade	
	Vorderseitenkontakt ZnO	Vorderseitenkontakt SnO_2
Si Abfall	7	12
C Anstieg	10	12
C Abfall	4	13
B Abfall	6	15

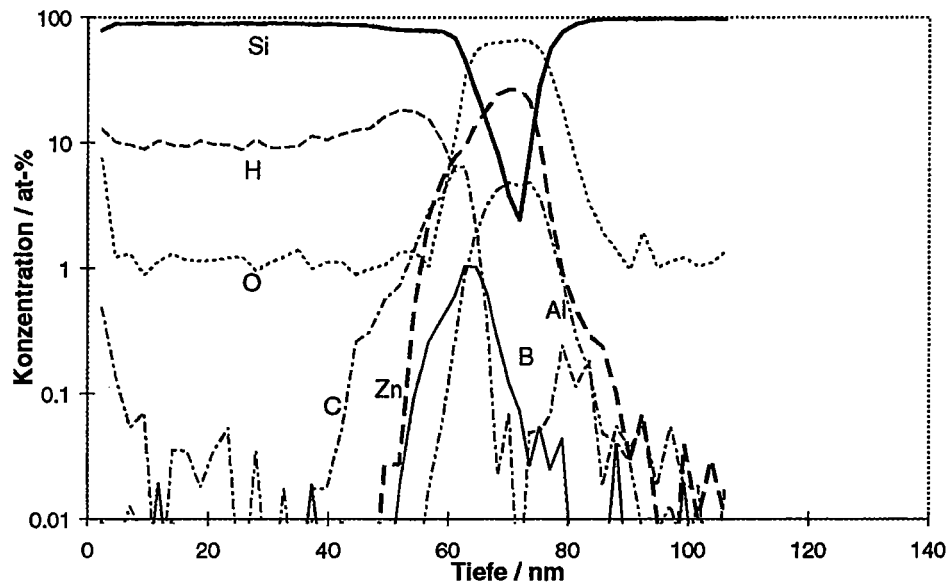


Abbildung 5.31: Quantifiziertes SNMS-Tiefenprofil des Schichtsystems ZnO/p-Schicht/Puffer/i-Schicht/ auf Si-Substrat. FIONS SIMSLAB, Primärionen: Ar^+ 6 keV 690 nA, Raster $1,5 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$, Gating 30 % linear

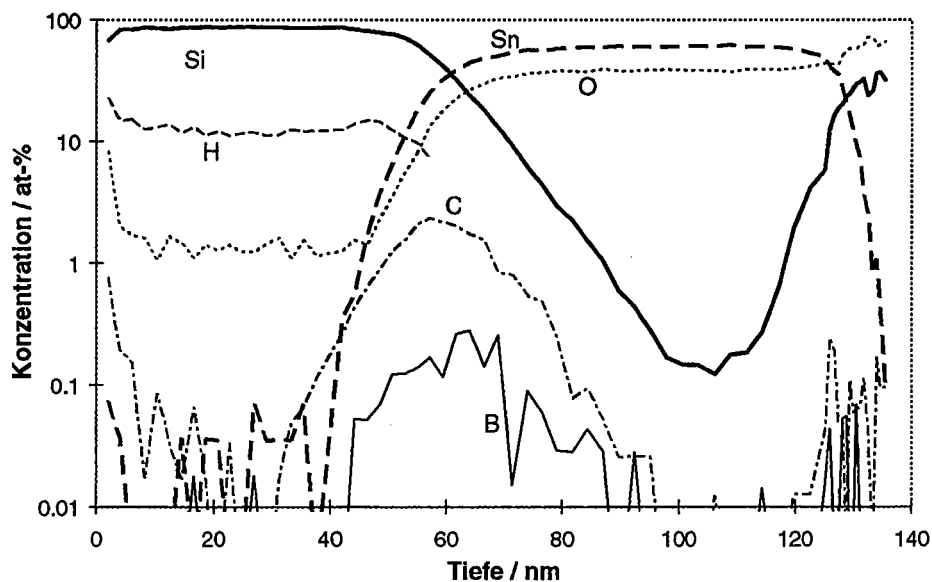


Abbildung 5.32: Quantifiziertes SNMS-Tiefenprofil des Schichtsystems SnO_2 /p-Schicht/Puffer/i-Schicht auf Glassubstrat. FIONS SIMSLAB, Primärionen wie in Abb. 5.31

Um zu überprüfen, ob die Anstiegs- und Abfallängen der Signalfanken an den Grenzflächen nicht im wesentlichen durch die Ionenstrahlinduzierte Durchmischung bestimmt sind, wurden die Analysen bei reduzierter Primärionenenergie (3.5 keV statt 6 keV) wiederholt. Der Unterschied in der Flankensteilheit der Profile zwischen beiden Proben bleibt auch in diesen Messungen bestehen, ist also nicht durch die Durchmischung bedingt.

Auch Probleme mit Aufladungen könnten die größeren Anstiegs- und Abfallängen in Abb. 5.32 verursachen. Lokale Aufladungen beeinflussen bei der SNMS zwar (im Gegensatz zur SIMS) nicht die Sekundärteilchen, da diese als Neutralteilchen nicht von elektrischen Feldern beeinflusst werden. In extremen Fällen können allerdings Aufladungseffekte an der Probenoberfläche die Primärionen ablenken und zu einer leichten Verschiebung von deren Auftreffort führen. Da die Probe mit SnO_2 als Vorderseitenkontakt ein Glassubstrat aufweist, die Probe mit ZnO dagegen ein Si-Substrat, ist mit dieser Möglichkeit zu rechnen. Allerdings weisen auch die in Abb. 5.21 und Abb. 5.23 dargestellten Profile Unterschiede in der Flankensteilheit zwischen ZnO und SnO_2 auf, obwohl hier beide Schichtsysteme auf Glassubstrat präpariert wurden. Damit können Aufladungen als alleinige Ursache der unterschiedlichen Anstiegs- und Abfallängen ausgeschlossen werden.

Die Diskussion anderer Einflüsse auf die gemessenen Anstiegs- und Abfallängen am Ende von Kapitel 5.2.1.2 (Oberflächenrauigkeit der TCO-Schichten, Unterschiede in den Zerstäubungsraten zwischen ZnO und SnO_2) gilt auch für die TCO/p/Puffer/i-Proben. Wie dort kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß die Unterschiede in den Tiefenprofilen durch unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten verursacht werden.

Aber auch hier ist wieder die bessere Stabilität von ZnO beim Kontakt mit dem wasserstoffreichen Plasma während der p-Schicht-Deposition eine mögliche Erklärung für die Unterschiede. Da Puffer- und p-Schicht sehr dünn sind, wirken sich Elementumverteilungen an der p-Schicht/TCO-Grenzfläche auch noch auf die benachbarten Schichten und Grenzflächen aus.

Die Messungen liefern eine Erklärung für einen in [93] beschriebenen Effekt: Bei Verwendung einer $\text{ZnO}:\text{Al}$ -beschichteten SnO_2 -Schicht als TCO ist der Kurzschlußstrom einer Solarzelle gegenüber der Verwendung einer unbeschichteten SnO_2 -Schicht höher. Spektral aufgelöste Messungen zeigen, daß dies auf eine Steigerung der Quanteneffizienz für Wellenlängen < 600 nm zurückzuführen ist. Für größere Wellenlängen sind dagegen nur geringe Änderungen der Quanteneffizienz auszumachen. In [93] wird darauf hingewiesen, daß dies nicht allein mit einer Abnahme der Transmission der p-Schicht aufgrund verschleppter Metallatome zu erklären ist, sondern Effekte an der p/i-Grenzfläche eine Rolle spielen müssen, da in diesem Bereich die kurzwelligen Photonen bevorzugt absorbiert werden. Ein solcher Effekt könnte die Verschmierung der Grenzflächen (siehe Abb. 5.32) sein; Bor- und Kohlenstoff-Atome kommen in die grenzflächennahen Bereiche der i-Schicht und erhöhen dort die Defektdichte.

5.4 Grenzfläche i- / n-Schicht

Bei der Analyse der Grenzfläche zwischen n-Schicht und i-Schicht muß im Gegensatz zur Analyse der p-seitigen Grenzflächen nicht mit starken Matrixeffekten gerechnet werden, da die Matrix (a-Si:H) in beiden Schichten die gleiche ist und sich nur die Dotierstoffkonzentration (Phosphor) ändert. Daher ist zu erwarten, daß sowohl die SNMS als auch die SIMS sinnvoll zur Analyse eingesetzt werden können. Andererseits besteht eine erhebliche analytische Schwierigkeit in der Massenlinieninterferenz zwischen ^{31}P und einigen Molekülen der Form SiH_n ($n=1-3$) (siehe Kap. 5.1.3).

Die im folgenden untersuchte Probe besteht aus einer etwa 25 nm dicken n-Schicht aus P-dotiertem a-Si:H, die auf eine i-Schicht von etwa 500 nm Dicke aufgebracht wurde. Bei dieser Depositionsreihenfolge (die auch in realen a-Si-Solarzellen dieselbe ist) kann keine Verschleppung von P aus der n-Schicht in die i-Schicht erfolgen, und die Verwendung verschiedener Depositionskammern für i- und n-Schicht stellt sicher, daß keine nennenswerte P-Hintergrunddotierung der i-Schicht durch Memory-Effekte auftreten kann. Die Probe sollte also ein ideal kastenförmiges P-Tiefenprofil mit einem Konzentrationsgradienten über viele Größenordnungen an der Grenzfläche aufweisen. Anhand dieser Probe kann die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Methoden für die Analyse von P in a-Si:H untersucht werden.

In Abb. 5.33 und 5.34 sind Tiefenprofile der Probe dargestellt, welche mit SNMS bzw. MCs^+ -SIMS aufgenommen wurden. Die Quantifizierung erfolgte über an Implantationsstandards ermittelte relative Empfindlichkeitsfaktoren (vgl. Kap. 4.1). Das Wasserstoff-Tiefenprofil wurde im Fall der SNMS-Messung unter Verwendung von $^{28}\text{Si}^1\text{H}^+$ als Analyt aufgenommen wie in Kap. 5.1.2 beschrieben. Das P-Tiefenprofil wurde um die Anteile von $^{30}\text{Si}^1\text{H}^+$ und $^{29}\text{Si}^1\text{H}_2^+$ an der Massenlinie 31 u korrigiert (vgl. Kap. 5.1.3).

Die Bestimmung der P-Konzentration in der n-Schicht ergibt mit beiden Methoden übereinstimmend etwa 2 at-%, die H-Konzentration in der n- und der i-Schicht 13 at-%. Die Nachweisgrenzen für P liegen für die SNMS (in Übereinstimmung mit dem aus dem Tiefenprofil des Implantationsstandards ermittelten Wert, vgl. Abb. 5.14) und die MCs^+ -SIMS bei etwa 0,1 at-% oder $5 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$. Bei beiden Methoden konnte die Nachweisgrenze nicht durch den Einsatz einer höheren Massenauflösung verbessert werden, da für die SNMS nur ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Verfügung stand und im Fall der MCs^+ -SIMS die erforderliche Massenauflösung von $m/\Delta m = 21000$ zur Trennung der Ionen $^{31}\text{P}^{133}\text{Cs}^+$ und $^{30}\text{Si}^1\text{H}^{133}\text{Cs}^+$ mit der CAMECA nicht erreicht werden kann.

Eine niedrigere Nachweisgrenze kann also allenfalls mit der SIMS erreicht werden. Dabei ist der Nachweis von P als negativ geladene Ionen am empfindlichsten. In Abb. 5.35 sind für den Fall niedriger Massenauflösung P-Tiefenprofile desselben Schichtsystems n-Schicht / i-Schicht dargestellt. Dabei wurden verschiedene Analytationen zur Analyse genutzt: Die durchgezogene Linie stellt das Tiefenpro-

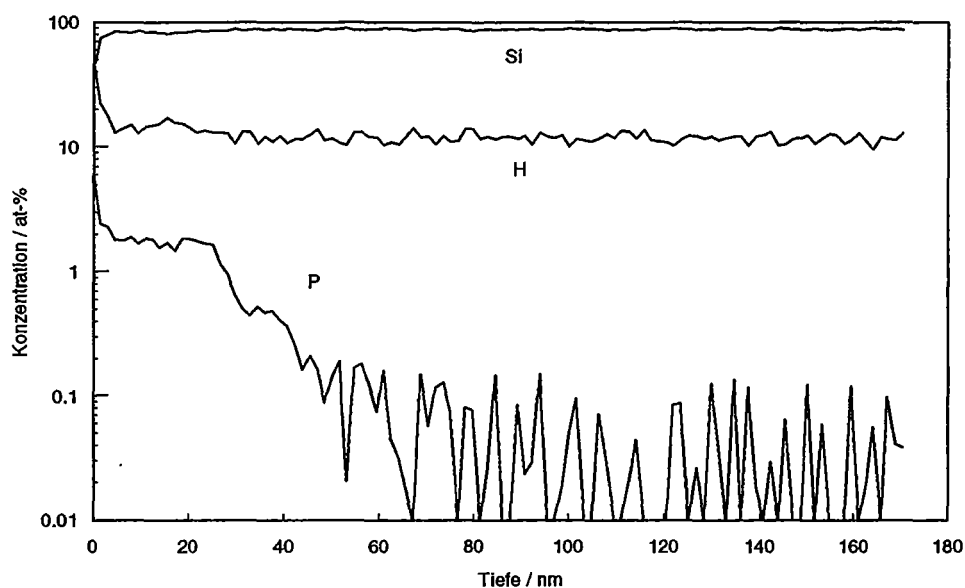


Abbildung 5.33: Quantifiziertes SNMS-Tiefenprofil 25 nm a-Si:H(P) auf a-Si:H. Das P-Tiefenprofil wurde nach Gl. (5.12) berechnet. FISIONS SIMSLAB, Primärionen: Xe^+ 2 keV 130 nA, Raster $1,9 \text{ mm} \times 2,8 \text{ mm}$, Gating 30 % linear

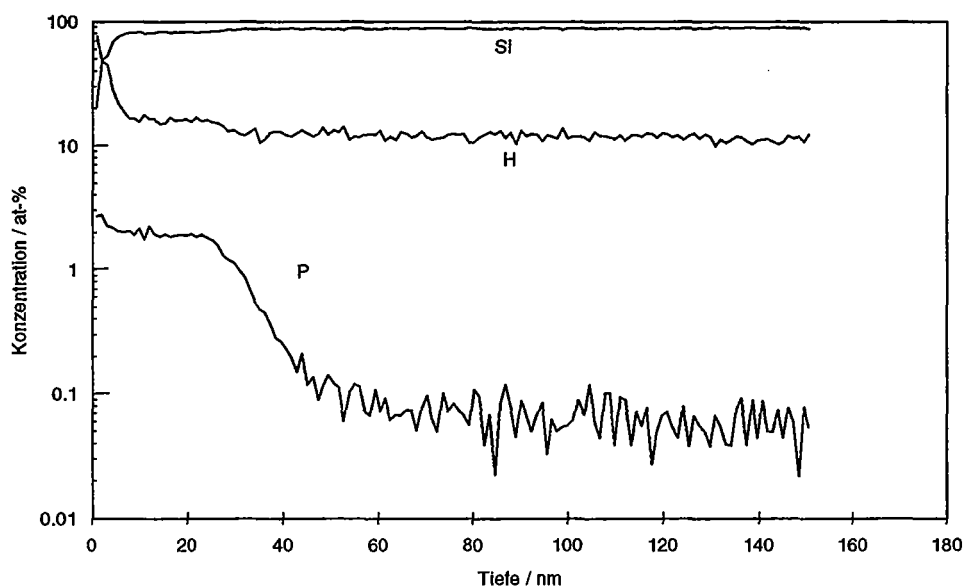


Abbildung 5.34: Quantifiziertes MCs^+ -SIMS-Tiefenprofil 25 nm a-Si:H(P) auf a-Si:H. CAMECA ims 4f, Primärionen: Cs^+ 5,5 keV 21 nA, Raster $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$, optisches Gating $\varnothing 200 \mu\text{m}$

fil bei Nutzung der Masselinie 31 u ($^{31}\text{P}^-$ als Analytion) dar. Die sehr hohe Nachweisgrenze von 4×10^{20} at/cm³ ist durch die Interferenzen mit Hydridionen des Si bedingt. Günstiger ist die Verwendung von SiP^- als Analytion. Solange die Silizium-Konzentration über die gesamte Probe konstant bleibt, kann dieses Ion zur P-Tiefenprofilanalytik genutzt werden (analog zum Wasserstoffnachweis über SiH^+ -Ionen, siehe Kap. 5.1.2). Dargestellt sind die Tiefenprofile, die man für $^{28}\text{Si}^{31}\text{P}^-$ (Masse 59 u), $^{29}\text{Si}^{31}\text{P}^-$ (60 u) und $^{30}\text{Si}^{31}\text{P}^-$ (61 u) erhält.

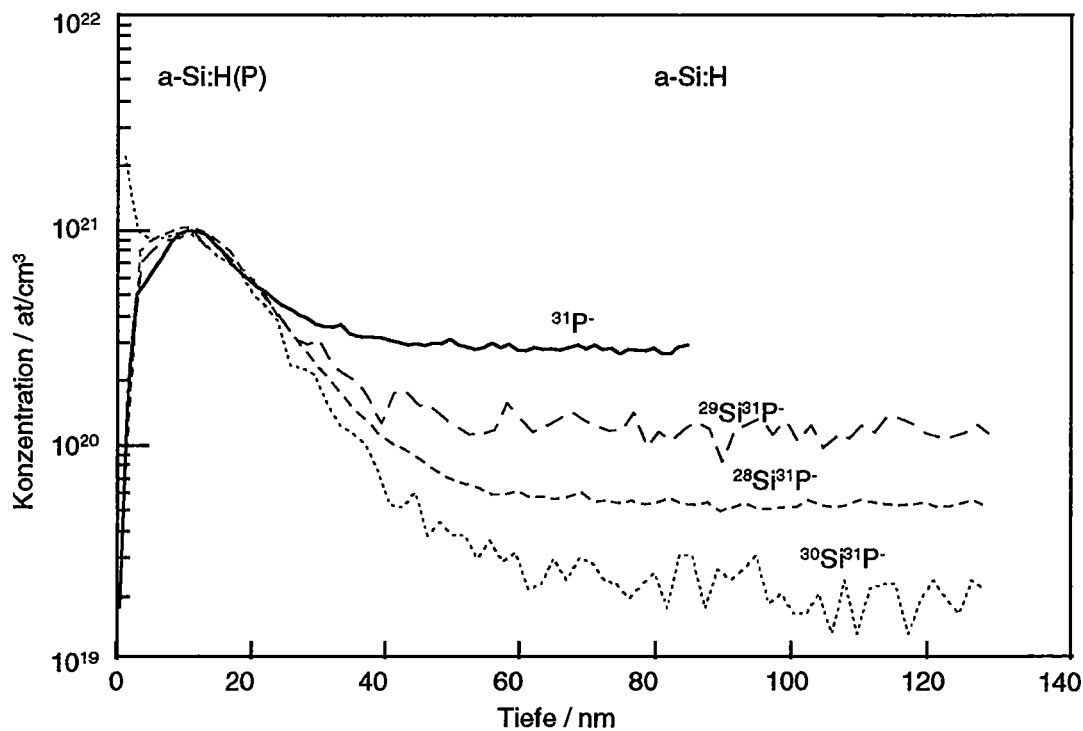


Abbildung 5.35: SIMS-Tiefenprofil 25 nm a-Si:H(P) auf a-Si:H. Dargestellt sind die gemessenen Tiefenprofile unter Verwendung der Analytionen $^{31}\text{P}^-$, $^{28}\text{Si}^{31}\text{P}^-$ (59 u), $^{29}\text{Si}^{31}\text{P}^-$ (60 u) und $^{30}\text{Si}^{31}\text{P}^-$ (61 u). CAMECA ims 4f, Primärionen: Cs^+ , 14,5 keV, 20 nA, Raster $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$, optisches Gating $\varnothing 60 \mu\text{m}$

In allen drei Fällen ist die Nachweisgrenze niedriger als beim direkten Nachweis von $^{31}\text{P}^-$ (Nachweisgrenze 4×10^{20} at/cm³). Am besten für die Tiefenprofilanalytik geeignet ist das Analytion $^{30}\text{Si}^{31}\text{P}^-$ (61 u, Nachweisgrenze 3×10^{19} at/cm³). Diese Nachweisgrenze liegt auch niedriger als die für die SNMS und die MCs^+ -SIMS und war damit die günstigste, die ohne die (experimentell aufwendige) Massenhochauflösung erreicht werden konnte.

Niedrigere Nachweisgrenzen für P werden mit Massenhochauflösung erzielt (vgl. Kap. 5.1.3). In Abb. 5.36 ist ein SIMS-Tiefenprofil des Schichtsystems mit Massenhochauflösung dargestellt. Wie auch schon in Abb. 5.35 ist wegen der

hohen Primärionenenergie (14,5 keV) die Tiefenauflösung erheblich gegenüber den SNMS- und MCs^+ -SIMS-Tiefenprofilen verschlechtert, und es wird in der n-Schicht kein Plateau der gemessenen P^- -Ionenintensität mehr erreicht. Die P^- -Ionenintensität stabilisiert sich in der i-Schicht bei $1 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$, also unwesentlich oberhalb der am P-Implantationsstandard ermittelten Nachweisgrenze von $8 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$ (vgl. Kap. 5.1.3).

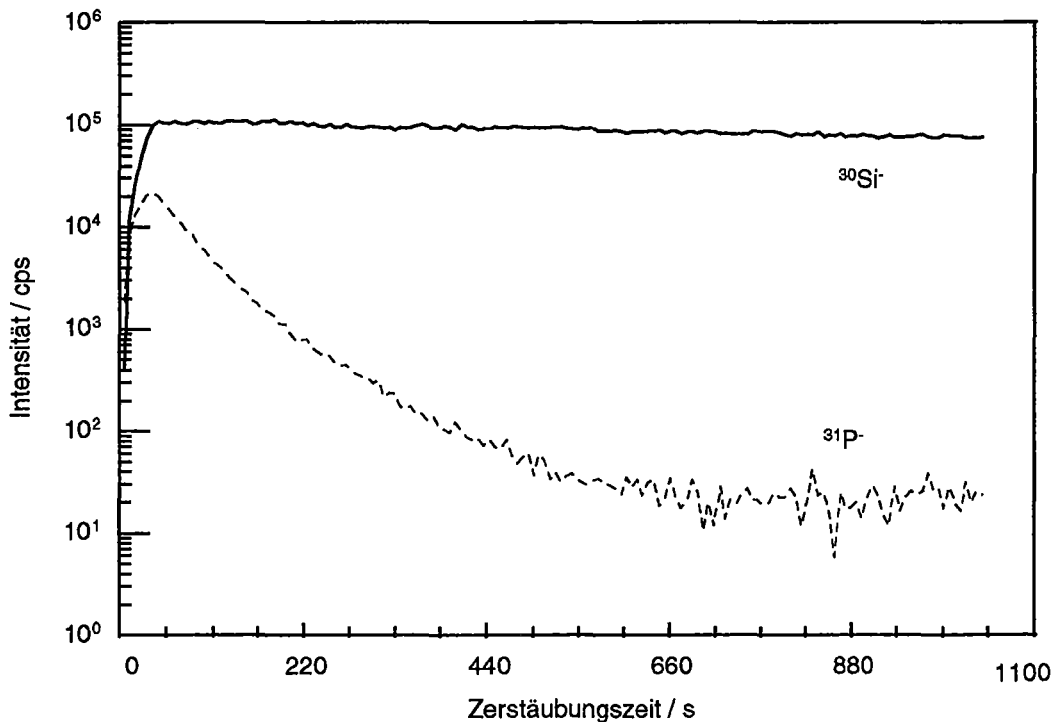


Abbildung 5.36: SIMS-Tiefenprofil 25 nm a-Si:H(P) auf a-Si:H mit hoher Massenauflösung. CAMECA ims 4f, Primärionen: Cs^+ , 14,5 keV, 50 nA, Raster $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$, optisches Gating $\varnothing 60 \mu\text{m}$

Für a-Si-Solarzellen sind aber schon sehr viel kleinere P-Konzentrationen in der i-Schicht von Bedeutung: Bereits etwa 2 ppm P ($1 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$) verringern das $\mu\tau$ -Produkt aus Ladungsträgerbeweglichkeit μ und Lebensdauer τ (und damit die Driftlänge) für Löcher um 2 Größenordnungen [96]. Insofern wäre eine P-Analytik mit niedrigeren als den erreichten Nachweisgrenzen wünschenswert. Mit den für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Geräten konnte eine bessere Nachweisgrenze als $8 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$ in den stark wasserstoffhaltigen Schichten nicht erreicht werden. Eine Verbesserung der Nachweisgrenze setzt eine bessere Trennung der P^- -Ionen von den Hydridionen des Silizium voraus und ist wohl nur in Geräten mit einem noch höheren Massenauflösungsvermögen zu erreichen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von amorphem Silizium mit Methoden der Festkörper-Massenspektrometrie untersucht. Dabei kamen die SIMS, die SNMS mit Elektronenstrahl-Nachionisierung sowie die MCs^+ -SIMS zum Einsatz.

Tiefenprofilanalysen an kompletten Solarzellen sind nicht sinnvoll, da dünne Schichten sowie Grenzflächen nicht mit einer ausreichenden Tiefenauflösung analysiert werden können, wenn sie unter dickeren Schichten vergraben sind. Auch die Verwendung rauher Substrate in realen Solarzellen beeinflusst das Tiefenauflösungsvermögen negativ. Daher wurden Modellsysteme untersucht, die unter Verwendung möglichst glatter Substrate präpariert wurden und Teile des Schichtsystems der Solarzellen repräsentieren.

Die unterschiedlichen Meßmethoden liefern sich ergänzende Informationen: Die SNMS erlaubt quantitative oder zumindest semiquantitative Aussagen auch dann, wenn Schichten mit unterschiedlichen Matrices vorliegen. Auch die Analyse von Grenzflächen ist möglich. Die SIMS weist dagegen an Grenzflächen in einigen Fällen starke Matrixeffekte auf, die eine Quantifizierung der Konzentrations-Tiefenprofile verhindern. Dafür können mit der SIMS niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden. Dies gilt insbesondere für die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff, die in α -Si-Solarzellen eine wichtige Rolle spielen. Die MCs^+ -SIMS liefert in einigen Fällen ergänzende Informationen oder kann zu Vergleichszwecken herangezogen werden. An Grenzflächen können aber wie bei der SIMS Matrixeffekte die Messungen stören.

Die Quantifizierung der gemessenen Tiefenprofile erfordert die Kenntnis der relativen Elementempfindlichkeitsfaktoren. Diese wurden anhand von Implantationsstandards für die SIMS und die SNMS bestimmt. Bei der SIMS hängen diese Faktoren stark von den experimentellen Bedingungen sowie von der Matrix ab und müssen daher für jede Serie von Messungen neu bestimmt werden. Die relativen Elementempfindlichkeitsfaktoren für die SNMS sind dagegen besser reproduzierbar und die Matrixeffekte kleiner.

Ein einfaches Modell zur Berechnung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren

für die e^- -Strahl-SNMS liefert für die meisten Elemente eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten. Als wesentliche Faktoren gehen die Wirkungsquerschnitte für Elektronenstoßionisierung sowie die Masse des jeweiligen Atoms, die die Verweildauer im Nachionisierungsvolumen bestimmt, ein. Für drei Elemente, die in Solarzellen eine Rolle spielen, gibt es jedoch größere Abweichungen zwischen experimentell bestimmten und berechneten Werten: Wasserstoff wird unempfindlicher nachgewiesen, als nach den Modellrechnungen zu erwarten ist, da ein Großteil der Wasserstoffatome aufgrund ihrer hohen Reaktivität in Molekülen gebunden ist. Ähnliches gilt für Fluor; hierbei kann auch die große Zahl an negativ geladenen Ionen die Ausbeute an Neutralteilchen verringern. Im Fall des Aluminiums treten für die in Solarzellen wichtigen Matrices ZnO und a-Si:H starke Matrixeffekte auf. Darüber hinaus wurde eine Abhängigkeit des Empfindlichkeitsfaktors vom Einfallswinkel der Primärionen beobachtet.

Die Tiefenprofiluntersuchungen erfassen folgende Grenzflächen in a-Si-Einzelzellen:

Die Grenzfläche Vorderseitenkontakt / p-Schicht ist besonders interessant, da diese bei der Deposition einen kritischen Schritt darstellt: Ein aggressives Plasma wirkt bei der p-Schicht-Präparation auf die zuvor präparierte Metalloxid-Vorderseitenkontaktschicht ein. Untersucht wurde die Verschleppung metallischer Komponenten aus der Kontakt- in die p-Schicht. Ein Methodenvergleich SIMS / MCs^+ -SIMS / SNMS zeigt, daß nur die SNMS eine weitgehend matrixeffektfreie Analyse dieser Grenzfläche ermöglicht. Ein Vergleich zwischen Vorderseitenkontakten aus ZnO und SnO_2 zeigt, daß die Verwendung von ZnO zu einer besser definierten Grenzfläche führt. Ob dies allein auf chemische Reaktionen während der p-Schicht-Deposition zurückzuführen ist oder Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit der verschiedenen TCO-Materialien eine Rolle spielen, konnte nicht geklärt werden. Eine Verschleppung von Sn in das Volumen der p-Schicht, wie in der Literatur beschrieben, kann für die hier untersuchten Proben nicht belegt werden. Bei Verwendung von ZnO wurde eine Alterung der Grenzfläche beobachtet, die zur Ausbildung einer wenige nm dicken Schicht mit Zn-Anreicherung führt. Eine Diffusion von Wasserstoff aus der p-Schicht in das Volumen der Metalloxidschicht kann ausgeschlossen werden.

Vorderseitenkontakte, bestehend aus einer SnO_2 -Schicht mit ZnO-Beschichtung, wurden mittels SNMS untersucht. Die Qualität der Grenzfläche zwischen ZnO und SnO_2 erweist sich als vom Ar-Plasmadruck während der ZnO-Deposition abhängig.

Die Wahl des Materials für den Vorderseitenkontakt beeinflusst nicht nur die Grenzfläche zur p-Schicht, sondern ebenfalls die Qualität der weiteren Grenzflächen (p / Puffer und Puffer / i), da die p- und die Pufferschicht sehr dünn sind. Bei Verwendung von SnO_2 ist die p-Schicht nicht mehr klar von der Pufferschicht zu trennen, und auch die Grenzfläche zwischen Puffer- und i-Schicht ist verwischt. Zusätzliche Defekte in den grenzflächennahen Bereichen der i-Schicht

können angenommen werden. Dies liefert eine Erklärung für Verluste in der Quanteneffizienz für Photonen mit Wellenlängen kleiner als 600 nm bei Verwendung von SnO_2 , da diese im vorderen Bereich der i-Schicht bevorzugt absorbiert werden.

Die Analyse der Grenzfläche zwischen i- und n-Schicht ist durch die Interferenz der Massenspektrenlinien von P und SiH_n ($n=1-3$) erschwert. Quantitative Analysen sind mit SNMS und MCs^+ -SIMS möglich, da die Matrix sich nicht ändert. Ein Nachweis von P unterhalb $3 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$ ist jedoch nur mit der CAMECA im massenhochauflösenden Betrieb möglich. Auf diese Weise wurde für P eine Nachweisgrenze von $8 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$ erreicht.

Zusätzlich wurden Untersuchungen an a-Si/c-Si-Solarzellen durchgeführt. Für die Analyse von Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigungen an a-Si/c-Si-Grenzflächen ist die MCs^+ -SIMS die Methode der Wahl. Eine Quantifizierung des Wasserstoff-Gehalts der a-Si-Schichten ist mit der SIMS (Nachweis negativer Ionen) und der SNMS möglich und liefert vergleichbare Ergebnisse.

Die SIMS und die SNMS können also für verschiedene Fragestellungen im Zusammenhang mit a-Si-Solarzellen eingesetzt werden und liefern sich ergänzende Informationen.

Weitere Untersuchungen sind nötig zur Klärung einiger Fragen, die sich im Zusammenhang mit anderen Typen von a-Si-Solarzellen ergeben:

Bei Zellen mit umgekehrter Depositionsreihenfolge interessieren Phosphor-Verunreinigungen in der i-Schicht in der Größenordnung weniger 10^{17} at/cm^3 . Diese sind mit den hier aufgeführten Methoden nicht nachweisbar.

Bei Tandem- oder Mehrfachzellen treten eine Reihe spezifischer Probleme auf, die in dieser Arbeit nicht behandelt wurden. So gibt es zusätzliche interne Grenzflächen (jeweils zwischen den Einzelzellen). Häufig wird a-Si:Ge:H als Basismaterial für eine der Einzelzellen benutzt. Bei der Analyse von Si-Ge-Legierungen mit SIMS oder SNMS kann es zu ionenstrahlinduzierten Entmischungsprozessen kommen [97]. Der Einfluß solcher Entmischungen auf die Tiefenprofile müßte näher untersucht werden. Die relativen Empfindlichkeitsfaktoren für a-Si:Ge:H können sich von denen für a-Si:H unterscheiden und müßten neu bestimmt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] **R. Mertens, J. Nijs, R. Van Overstraeten und W. Palz.** In: **L. Guimaraes** (Herausgeber): *Proceedings of the 11th EC PVSEC*, Seiten 18–21, Chur, 1992. Harwood Academic Publishers.
- [2] **W. Luft und Y.S. Tsuo:** *Hydrogenated Amorphous Silicon Alloy Deposition Processes*. Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1993.
- [3] **A. Madan und M.P. Shaw:** *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*. Academic Press, Boston, 1988.
- [4] **W.E. Spear und P.G. Le Comber.** Solid State Communications, **17** 1193–1196, 1975.
- [5] **Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondu, H. Okamoto und Y. Hamakwa.** J Appl Phys, **53** 5273–5281, 1982.
- [6] **R.S. Sussman und R. Ogden.** Phil Mag, **B 44** 137, 1981.
- [7] **J. Chevallier, H. Weider, A. Onton und C.R. Guarinreri.** Solid State Commun, **27** 867, 1977.
- [8] **C.R. Wronski und D.E. Carlson.** Solid State Commun, **23** 421–424, 1977.
- [9] **S.J. Fonash.** Thin Solid Films, **36** 387–392, 1976.
- [10] **D.E. Carlson.** In: **J.D. Joannopoulos und G. Lucovsky** (Herausgeber): *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon*. Springer, Berlin, 1984.
- [11] **C.C. Tsai.** Phys Rev, **B 19** 2041, 1979.
- [12] **K. Miyachi, N. Ishiguro, T. Miyashita, N. Yanagawa, H. Tanaka, M. Koyama, Y. Ashida und N. Fukada.** In: **L. Guimaraes** (Herausgeber): *Proceedings of the 11th EC PVSEC*, Seiten 88–91, Chur, 1992. Harwood Academic Publishers.
- [13] **J. Yang, A. Barnajee, T. Glatfelter, K. Hoffmann, X.Xu und S. Guha.** In: *Proceedings of the 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Bd. 1*, Seiten 382–385. IEEE, 1994.

- [14] **M. Tanaka, M. Tagushi, T. Takahama und andere.** Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **1** 85–92, 1993.
- [15] **W. Ma, T. Horiuchi, M. Yoshimi, K. Hattori, H. Okamoto und Y. Hamakawa.** In: *Proc. 6th International Science and Engineering Conference (PVSEC-6)*, Seite 463, New Delhi, 1992.
- [16] **M. Kolter:** *Herstellung und Charakterisierung von Kontaktschichten in Solarzellen aus amorphem Silizium.* Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 2751, Jülich, 1993.
- [17] **A. Benninghoven, F.G. Rüdenauer und H.W. Werner:** *Secondary Ion Mass Spectrometry.* John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [18] **H. Oechsner.** In: **H. Oechsner** (Herausgeber): *Thin Film and Depth Profile Analysis.* Springer, Berlin, 1984.
- [19] **W.R. Grove.** Philos Mag, **5** 203, 1859.
- [20] **A. von Hippel.** Ann Phys, **81** 1043, 1926.
- [21] **M.W. Thompson und R.S. Nelson.** Philos Mag, **7** 2015, 1962.
- [22] **P. Sigmund.** Rev Roum Phys, **17** 823–870, 969–1000, 1079–1106, 1972.
- [23] **P. Sigmund.** In: **R. Behrisch** (Herausgeber): *Sputtering by Particle Bombardment I*, Seite 18. Springer, Berlin, 1981.
- [24] **H. Oechsner.** In: **M.M. Popovic und P. Kestic** (Herausgeber): *The Physics of Ionized Gases (XII SPIC)*, Seiten 571–598, Singapur, 1984. World Scientific Publ.
- [25] **R.P. Webb und D.E. Harrison Jr.** Appl Phys Lett, **39** 311, 1981.
- [26] **N. Laegreid und G.K. Wehner.** J Appl Phys, **32** 365, 1961.
- [27] **D. Rosenberg und G.K. Wehner.** J Appl Phys, **33** 1842, 1962.
- [28] **P. Sigmund.** Phys Rev, **184** 383, 1969.
- [29] **H. Oechsner.** Z Phys, **261** 37, 1973.
- [30] **M.W. Thompson.** Philos Mag, **18** 377–414, 1968.
- [31] **B.M. Makarenko, A.B. Popov, A.A. Shaporenko und A.P. Shergin.** Radiation Effects and Defects in Solids, **113** 263–268, 1990.
- [32] **H. Oechsner.** Z Physik, **238** 433–451, 1970.

- [33] **J.F. Hennequin.** J Phys, **29** 957, 1968.
- [34] **H. Kerkow und M. Trapp.** Int J Mass Spectrom Ion Phys, **13** 113–122, 1974.
- [35] **J.F. Gibbons, W.S. Johnson und S.W. Mylroie:** *Projected Range Statistics, Semiconductors and Related Materials.* Halsted Press, 1975.
- [36] **U. Littmark und W.O. Hofer.** Nucl Instrum Methods, **168** 329, 1980.
- [37] **R.S. Robinson und S.M. Rossnagel.** J Vac Sci Technol, **21** 790–796, 1982.
- [38] **R.M. Bradley und J.M.E. Harper.** J Vac Sci Technol, **A 6** 2390–2395, 1988.
- [39] **G. Carter, M.J. Nobes und I.V. Katardjiev.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **B18** 529–532, 1987.
- [40] **J.C. Bourgoin und J.W. Corbett.** Radiation Effects, **36** 157–188, 1978.
- [41] **R.F.K. Herzog und F.P. Viehböck.** Physical Review, **76** 855–856, 1949.
- [42] **H. Oechsner und W. Gerhard.** Phys Lett, **40 A** 211–212, 1972.
- [43] **H.A. Storms, K.F. Brown und J.D. Stein.** Analytical Chemistry, **49** 2023, 1977.
- [44] **E. Niehuis:** *Microanalysis with Ga Liquid Metal Ion Guns.* Vortrag auf der „10th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry and Related Techniques“(SIMS X), Münster, 1.-6. Oktober 1995.
- [45] **M. Wahl, D. Koch, W. Berthold und A. Wucher.** Fresenius J Anal, Chem, **353** 354–359, 1995.
- [46] **Y. Gao.** J Appl Phys, **64** 3760–3762, 1988.
- [47] **Y. Gao, Y. Marie, F. Saldie und H.-N. Migeon.** In: **A. Benninghoven u. a.** (Herausgeber): *SIMS IX*, Seiten 382–385, Chichester, 1994. John Wiley & Sons.
- [48] **Y. Gao, Y. Marie, F. Saldie und H.-N. Migeon.** In: **A. Benninghoven u. a.** (Herausgeber): *SIMS IX*, Seiten 406–409, Chichester, 1994. John Wiley & Sons.
- [49] **Y. Gao, Y. Marie, F. Saldie und H.-N. Migeon.** International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, **143** 11–18, 1995.

- [50] **B. Habfast.** In: **H. Kienitz** (Herausgeber): *Massenspektrometrie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- [51] **H.E. Duckworth, R.C. Barker und V.S. Venkatasubramanian:** *Mass Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge, 2. Aufl. 1986.
- [52] **C. Brunnee und H. Voshage:** *Massenspektrometrie*. Verlag Karl Thiemig KG, München, 1964.
- [53] **P.H. Dawson:** *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*. Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [54] **F.L. Collins, A.O. Nier und W.H. Johnson.** Phys Rev, **84** 717, 1951.
- [55] **A.O. Nier und W.H. Johnson.** Phys Rev, **91** 10, 1953.
- [56] **K. Wittmaack.** Surface and Interface Analysis, **21** 323–335, 1994.
- [57] **H.F. Arlinghaus:** *Present Status of Laser Postionization Analyses*. Vortrag auf der „10th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry and Related Techniques“(SIMS X), Münster, 1.-6. Oktober 1995.
- [58] **A. Wucher.** J Vac Sci Technol, **A 6** 2287–2292, 1988.
- [59] **W. Bieck, H. Gnaser und H. Oechsner.** J Vac Sci Technol, **A 12** 2537–2543, 1994.
- [60] **A. Benninghoven und A. Müller.** Phys Lett, **40a** 169, 1972.
- [61] **J.L. Maul und K. Wittmaack.** Surf Sci, **47** 358, 1975.
- [62] **A. Benninghoven.** Surf Sci, **53** 596, 1975.
- [63] **Y. Gao.** Surf Interf Analysis, **14** 552–554, 1989.
- [64] **Y. Marie, Y. Gao, F. Saldi und H.N. Migeon.** Surf Interf Analysis, **23** 38–43, 1995.
- [65] **J.S. Collington, H. Kheyrandish, J.M. Walls und J. Wolstenholme.** Thin Solid Films, **200** 293–300, 1991.
- [66] **H.N. Migeon, C. Le Pipec und J.J. Le Goux.** In: **A. Benninghoven u. a.** (Herausgeber): *SIMS V*, Seiten 155–157, Berlin, 1985. Springer.
- [67] **M. Schuhmacher, H.N. Migeon und B. Raser.** In: **A. Benninghoven u. a.** (Herausgeber): *SIMS VIII*, Seiten 49–52, Chichester, 1992. John Wiley & Sons.

- [68] **Y. Tatsumi** und **H. Ohsaki**. In: **G. Le Comber** (Herausgeber): *Properties of Amorphous Hydrogenated Silicon*. INSPEC, EMIS Datareviews Series No 1, Gresham Press, London, New York, 1989.
- [69] **J. d'Ans** und **E. Lax**: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1967.
- [70] **U. Breuer**, **H. Holzbrecher**, **M. Gastel**, **J.S. Becker** und **H.-J. Dietze**: *Comparison of SIMS and e-Beam SNMS Depth Profiling Results using Oxygen, Cesium and Argon as Primary Ions*. Vortrag auf der „10th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry and Related Techniques“(SIMS X), Münster, 1.-6. Oktober 1995.
- [71] wie [17], S. 296–328.
- [72] **J.M. Schroer**. NBS Spec Publ, **427** 121–127, 1974.
- [73] **A. Wucher**. J Vac Sci Technol, **A 6** 2265–2270, 1988.
- [74] **M. Gastel**, **U. Breuer**, **H. Holzbrecher**, **J.S. Becker**, **H.-J. Dietze**, **M. Kubon** und **H. Wagner**. Fresenius J Anal Chem, **353** 478–482, 1995.
- [75] **M.W. Thompson**. Nuc Inst Meth, **B 18** 411–429, 1987.
- [76] **W. Lotz**. Z Physik, **206** 205–211, 1967.
- [77] **W. Lotz**. J Opt Soc Am, **60** 206–210, 1970.
- [78] **W. Lotz**. Z Phys, **232** 101–107, 1970.
- [79] **R.G. Wilson**. Int J Mass Spectrometry and Ion Processes, **143** 43–49, 1995.
- [80] **D.E. Carlson** und **C.W. Magee**. Appl Phys Lett, **33** 81, 1978.
- [81] **W. Beyer** und **H. Wagner**. Material Research Society Symposium Proceedings, **336** 323–328, 1994.
- [82] **J. Sopka** und **H. Oechsner**. Journal of Non-Crystalline Solids, **114** 208–210, 1989.
- [83] **P.C. Zalm**. Vacuum, **45** 753–772, 1994.
- [84] **A. Eicke** und **G. Bilger**. Fresenius J Anal Chem, **341** 214–218, 1991.
- [85] **R.G. Wilson**, **F.A. Stevie** und **C.W. Magee**: *Secondary Ion Mass Spectrometry*. J. Wiley, New York, 1989.

- [86] **H. Tasaki, W.Y. Kim, M. Hallerdt, M. Konagai und K. Takahashi.** J Appl Phys, **63** 550–560, 1988.
- [87] **H. Schade, Z.E. Smith, J.H. Thomas III und A. Catalano.** Thin Solid Films, **117** 149–155, 1984.
- [88] **H.C. Weller, R.H. Mauch und G.H. Bauer.** Sol Energy Mat and Solar Cells, **27** 217–231, 1992.
- [89] **A. Eicke und G. Bilger.** Surface and Interface Analysis, **12** 344–350, 1988.
- [90] **T. Hirao, Y. Yoshioka, M. Kitagawa, M. Miyauchi, A. Matsuda, K. Tanaka und K. Wasa.** Jap J Appl Phys, **27** L1395–L1397, 1988.
- [91] **M. Kubon, E. Boehmer, M. Gastel, F. Siebke, W. Beyer, C. Beneking und H. Wagner.** In: *Proceedings of the First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Band 1*, Seiten 500–503, Hawaii, 1994. IEEE Electron Devices Society.
- [92] **O. Kluth.** persönliche Mitteilung.
- [93] **M. Kubon:** *Präparation und Eigenschaften der p-seitigen Grenzflächen in Solarzellen aus amorphem Silizium.* Doktorarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1995.
- [94] **I. An, Y. Lu, C.R. Wronski und R.W. Collins.** Appl Phys Lett, **64** 3317–3319, 1994.
- [95] **H. Sakai und Y. Ichikawa.** Journal of Non-Crystalline Solids, **137–138** 1155, 1991.
- [96] **R.A. Street und D.K. Biegelsen.** In: **J.D. Joannopoulos** (Herausgeber): *Topics in Applied Physics Vol. 56.* Springer, Berlin, 1983.
- [97] **U. Zastrow, J. Fölsch, A. Mück, K. Schmidt und L. Vescan:** *Sputter Removal and Secondary Ion Yields During Normal Incidence Oxygen Bombardment of Silicon-Germanium Compounds.* Poster auf der „10th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry and Related Techniques“ (SIMS X), Münster, 1.-6. Oktober 1995.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich

Herrn Prof. Dr. H. Wagner für die interessante Aufgabenstellung und für die Betreuung der Arbeit als Doktorvater,

Herrn Prof. Dr. G. Decker für die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen,

Herrn Dr. habil. H.-J. Dietze dafür, daß er mir die Anfertigung der Arbeit in der Zentralabteilung für Chemische Analysen ermöglichte, für sein Interesse und für manche hilfreiche Diskussion,

Frau Dr. habil. J.S. Becker für ihr großes Interesse am Fortgang der Arbeit und für viele nützliche Diskussionen und Hilfestellungen,

Herrn Dr. U. Breuer für die ausgezeichnete Betreuung der Arbeit und dafür, daß er es mehr als drei Jahre mit mir in einem Raum ausgehalten hat,

Herrn H. Holzbrecher für die gute Zusammenarbeit, seine stets große Hilfsbereitschaft und für die Vermittlung eines Teils seines reichen Erfahrungsschatzes bezüglich der SIMS,

Herrn Dr. M. Kubon für die gute Zusammenarbeit bei der Untersuchung der p-seitigen Grenzflächen, für viele interessante Diskussionen und die Bereitstellung der meisten in dieser Arbeit untersuchten Proben,

den Herren Dipl.-Phys. M. Kolter und Dr. C. Beneking für einige hilfreiche Diskussionen und die Bereitstellung weiterer Proben,

Herrn Dr. M. Fleuster für die Berechnung der Parameter für die Implantationsstandards,

Herrn M. Gebauer für die Durchführung der Implantationen,

Herrn O. Kluth für die Bereitstellung von Informationen zur Rauigkeit der TCO-Schichten,

Herrn Dipl.-Ing. U. Zastrow für hilfreiche Diskussionen,

meinem Vater für die letzten Korrekturen

und allen Mitarbeitern der ZCH und des ISI-PV für die angenehme, kollegiale Arbeitsatmosphäre.

Jül-3248
Juli 1996

ISSN 0944-2952