AUGUSTUS 1998 ECN-C--99-011

Ladingsdrager recombinatie in (multi)kristallijn silicium zonnecellen

CV-MOS en Donker I-V

D.W.K. Eikelboom

Samenvatting

Mijn afstudeeropdracht bij ECN te Petten was tweedelig. Enerzijds heb ik me bezig gehouden met de CV-MOS meetopstelling, anderzijds heb ik de Donker I-V opstelling ontworpen, gebouwd en getest. Beide onderwerpen, hoe verschillend ze ogenschijnlijk ook zijn hebben te maken met recombinatie. Recombinatie is de verzamelnaam van een aantal fysische processen, die ondermeer tot gevolg hebben dat door licht ontstane ladingsdragers in de zonnecel weer samengaan en niet bijdragen aan een externe stroom. Dit verlaagt het rendement van de zonnecellen. Om meer inzicht te krijgen in de fysica van recombinatie, is het nodig om capaciteit-spanning en stroom-spanning karakteristieken te meten aan zonnecellen en deze metingen te vergelijken met een model.

De C-V MOS opstelling is uitgebreid met een nieuwe software-matige analyse van metingen aan samples, die bij ECN worden geproduceerd en niet met de gangbare analysemethodes kunnen worden onderzocht. Hoewel de door mij opgezette analyse, noodzakelijkerwijs gebaseerd op alleen een hoogfrequente capaciteitmeting, in de literatuur als minderwaardig ten opzichte van de gangbare gecombineerde hf/lf meting wordt afgeschilderd, zijn er toch uiterst bevredigende resultaten mee geboekt.
Uit de metingen van de capaciteit als functie van de spanning kunnen nu op betrouwbare en eenvoudige wijze belangrijke materiaalparameters zoals DIT (Density of Interface Traps) en de hoeveelheid vast ingesloten lading (Q_f) worden bepaald.

Met het voltooien van de Donker I-V meetopstelling heeft ECN nu de beschikking over een handzaam en veelzijdig meetgereedschap waarmee de stroom-spanning karakteristieken van zonnecellen kunnen worden gemeten in het donker, en bij temperaturen variërend van kamertemperatuur of zelfs iets daarboven tot circa 50K.
Aan de analyse van de metingen moet nog een hoop aandacht worden besteed. Het gangbare 2 dioden model voor zonnecellen, zoals ook gebruikt bij ECN, blijkt zeker voor lage temperaturen niet geschikt te zijn om de gedragingen van de zonnecellen voldoende te beschrijven. Er zal een uitgebreid vervolgonderzoek nodig zijn om meer inzicht te krijgen in de diverse fysische processen in de zonnecel.

INHOUD

1. Inleiding 7
1.1 Algemeen 7
1.2 Recordcel versus Productiecel 8
1.3 Werkwijze en Doelstellingen 12
1.3.1 Karakteriseren van SiN gepassiveerde MIS structuren 12
1.3.2 Ontwikkelen van een Donker I-V meetopstelling 12
1.4 Samenhang met andere projecten 12
1.4.1 SiN gepassiveerde oppervlakken 12
1.5 Donker I-V karakteristiek 12

2. De CV MOS Opstelling 13
2.1 Theorie 13
2.1.1 Inleiding 13
2.1.2 De ideale MOS diode 13
2.1.3 De C-V karakteristiek 19
2.1.4 Het afleiden van de capaciteit uit de theorie 22
2.1.5 De niet-ideale MOS diode 25
2.2 De C-V Meetmethode 26
2.2.1 De Quasi-Statische meting 26
2.2.2 De Hoogfrequent meting 26
2.2.3 Bepaling materiaalparameters 27
2.3 De Meetopstelling 30
2.4 Het promotieonderzoek 32
2.4.1 Sample preparatie 32
2.5 De eerste resultaten 32
2.5.1 Een gecombineerde HF/QS meting 32
2.5.2 Reproduceerbaarheid 34
2.6 De Hoogfrequent Methode 36
2.6.1 Theoretisch model 36
2.6.2 Praktische Implementatie 39
2.7 Resultaten en Discussie 39
2.8 Conclusies. 44

3. Donker I-V Opstelling 46
3.1 Inleiding 46
3.2 Theorie 48
3.2.1 De p-n junctie diode zonder bias spanning 48
3.2.2 De diode onder bias 53
3.2.3 De niet-ideale diode 56
3.2.4 Hoge injectie effecten 58
3.3 De Meetopstelling 59
3.3.1 Inleiding 59
3.3.2 De kryostaat 60
3.3.3 Het vacuüm systeem 61
3.3.4 De sample houder 61
3.3.5 De besturings eenheid 63
3.3.6 De I-V meting 65

3.3.7 De software 65
3.4 De experimenten 66
3.4.1 Inleiding 66
3.4.2 Sample preparatie 66
3.4.3 Vergelijking van diverse samples 66
3.4.4 Reproduceerbaarheid 69
3.4.5 I-V curves bij verschillende temperaturen 70
3.4.6 Temperatuurafhankelijkheid van de eerste diode stroom 73
3.4.7 De tweede diode stroom 77
3.4.8 De sperstroom 80
3.5 Conclusies. 82

1. Inleiding

1.1 Algemeen

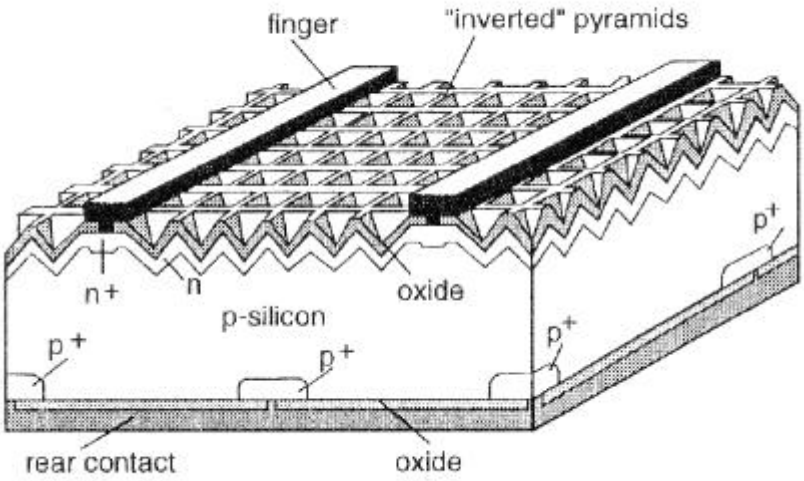
De maatschappelijke discussie omtrent energieopwekking in de toekomst gaat inmiddels niet meer over wel of niet duurzaam, maar meer over hoe we duurzame energie kunnen integreren in onze samenleving. Dat we niet meer om duurzame energie heen kunnen, is inmiddels voor iedereen duidelijk. Hoewel duurzaam opwekken van energie in de meeste gevallen nog steeds duurder is dan vrijmaken van energie uit fossiele brandstoffen, neemt de interesse voor deze vormen van energiewinning gestaag toe. Een goede kandidaat voor toekomstige energieopwekking is fotovoltaïsche zonne-energie. Hierbij wordt zonlicht direct omgezet in elektriciteit. Deze elegante, schone en duurzame vorm van energie- opwekking is goed toepasbaar in onze samenleving omdat zonnepanelen gemakkelijk te integreren zijn in bijvoorbeeld daken van huizen. Zonnepanelen werken geruisloos en behoeven weinig onderhoud, ze gaan lang mee en mits de ingrediënten hergebruikt worden, vormen ze nauwelijks een belasting voor het milieu.

Helaas is fotovoltaïsche zonne-energie nog steeds een relatief dure vorm van energie- opwekking en is het omzettingsrendement nog bepaald niet optimaal. Op laboratorium- schaal zijn er al heel behoorlijke resultaten bereikt met zonnecellen van speciale halfgeleider materialen, waarbij gebruik is gemaakt van geraffineerde technieken. Maar deze technieken zijn erg duur. Vandaar dat silicium nog steeds een grote kanshebber is als basismateriaal voor zonnecelfabrikage in de toekomst. Silicium is goedkoop en ruim voorhanden. De beste resultaten worden bereikt met zogenaamd monokristallijn float-zone silicium dat wordt gebruikt voor de fabrikage van halfgeleiderchips. Hiermee zijn op laboratoriumschaal rendementen behaald van circa 25%. Veel goedkoper is multikristallijn-silicium, waarmee echter beduidend slechtere resultaten worden bereikt vanwege kristaldefecten en verontreinigingen die zich bevinden in dit materiaal. Maar op laboratorium schaal zijn al rendementen bereikt van meer dan 18% voor multikristallijn- silicium zonnecellen. Het gaat dan wel om cellen met een klein oppervlak in de orde van grootte van 1 cm^2.
Voor commerciëel verkrijgbare panelen met multikristallijn-silicium zonnecellen geldt dat het rendement ongeveer 13% is. Doel van het onderzoek dat momenteel naar deze panelen wordt gedaan is dan ook het verbeteren van het rendement door betere processing van het celmateriaal en toepassen van onder meer rendementverhogende coatings. Daarbij wordt ook gestreefd naar het verlagen van de kosten door het zoeken naar goedkopere productiemethoden vooral voor het samenstellen van modules uit losse cellen.

Bij ECN wordt in het kader van diverse onderzoeksprogramma's zoals het ENGINE (ENergy Generation In a Natural Environment) programma onder meer onderzoek gedaan naar multikristallijn-silicium zonnecellen.
Naast het bestuderen van de fundamentele eigenschappen van het basismateriaal en de zonnecel als zodanig wordt er veel aandacht besteed aan de processing van de cellen en hoe deze geoptimaliseerd kan worden. Ook houdt men zich bezig met interconnectie en encapsulering van de cellen in modules.

1.2 Recordcel versus Productiecel

Het rendement van multikristallijn-silicium zonnecellen geprocest met behulp van zeefdruktechniek is duidelijk lager dan de rendementen die op laboratorium schaal worden gehaald bij hoog-rendement zonnecellen. Het verschil wordt voor een deel veroorzaakt door de goedkope processing, bijvoorbeeld door extra schaduwverliezen ten gevolge van de gezeefdrukte metallisatielijnen. Een andere belangrijke rol spelen de recombinatieverliezen. Deze worden veroorzaakt door het gebruik van multikristallijn-silicium zonder extra oppervlakte- en bulkpassivering.
Hoog-rendement cellen maken gebruik van het dure float-zone silicium met diffusielengten van de minderheidsladingsdragers groter dan de celdikte. Verder worden deze cellen altijd oppervlakte-gepassiveerd, bijvoorbeeld door het aanbrengen van een thermisch SiO_2, met als doel de recombinatieverliezen aan het oppervlak te verkleinen. Dit materiaal en deze passiveringstechniek komen uit de halfgeleiderindustrie maar zijn door de hoge kosten moeilijker toepasbaar in industriële zonnecelproductie.
In fig. 1.1 is de opbouw te zien van een hoog-rendement zonnecel. Het is een PERL (Passivated Emitter, Rear Locally diffused) cel. Met dit type cel zijn begin negentiger jaren rendementen van boven de 24% behaald [1]. Aan de voorzijde is een omgekeerde piramidestructuur aangebracht om het invallende licht optimaal in te koppelen. Het licht dat gereflecteerd wordt zou bij een gewone cel zonder oppervlakte-texturering verloren gaan. Bij de piramidestructuur kan het licht door herhaald reflecteren tussen de zijvlakken van de piramides alsnog ingekoppeld worden. Licht dat de achterzijde bereikt en dus nog niet is geabsorbeerd wordt voor een groot deel weer gereflecteerd door de zeer effectieve spiegel, die wordt gevormd door de oxidelaag en de aluminium metallisatie aan de achterzijde. Dit licht krijgt alsnog de mogelijkheid om te worden geabsorbeerd in de cel. Aan de voorzijde kan totale interne reflectie optreden, afhankelijk van de hoek van inval. Aldus kunnen optische weglengten in de cel vele malen worden vergroot, waarmee de absorptie en dus ook het rendement wordt verhoogd.



Figuur 1.1. Opbouw van een PERL cel (M.A. Green - Advanced Principles and Practice).

De cellen zijn gemaakt van hoogwaardig monokristallijn-silicium. Het voordeel van hoogwaardig silicium is de lange levensduur van de minderheidsladingsdragers. De levensduur is de gemiddelde tijd tussen generatie van een electron-gat paar en recombinatie. Hoe langer deze levensduur, des te groter de kans dat de ladingsdragers de p-n overgang in het silicium bereiken. Door een intern elektrisch veld steken de ladingsdragers gemakkelijk de p-n overgang over. Aan de overkant aangekomen zijn het vervolgens meerderheidsladingsdragers waarmee de kans op recombinatie erg klein wordt. De electronen en de gaten zullen dan de metaalcontacten aan respectievelijk voor- en achterzijde bereiken waar zij bij kunnen dragen aan de elektrische stroom door een uitwendig circuit. De enige verliezen die vanaf het bereiken van de p-n overgang nog optreden zijn weerstandsverliezen. Om de kans op recombinatie in de cel verder te verkleinen is het belangrijk de cel zo dun mogelijk te maken, zodat de p-n overgang gemakkelijker te bereiken is. Daar staat dan wel tegenover, dat bij een geringere dikte de recombinatie aan de oppervlakken een grotere rol gaat spelen zodat er hoge eisen aan de passivering worden gesteld. Ook belemmert een dunnere cel de absorptie van het licht. Maar in combinatie met bijvoorbeeld oppervlakte-texturering verschuift de optimale celdikte naar kleinere waarden, wat het rendement uiteindelijk ten goede komt.

Een belangrijke bron voor recombinatie is de aanwezigheid van verontreinigingen en roosterfouten. De onvolledig gebonden siliciumatomen in de kristaldefecten veroorzaken energietoestanden in de bandgap, verder *interface states* genoemd. Deze toestanden, vooral wanneer ze in de buurt van het midden van de bandgap liggen, vormen paden, langs welke electronen en gaten gemakkelijk kunnen recombineren. Deze vorm van recombinatie wordt ook wel Shockley-Read-Hall (SRH) recombinatie genoemd. Wanneer de toestanden dichter bij de banden liggen noemen we deze toestanden traps, omdat ze dan niet noemenswaardig bijdragen aan recombinatie maar wel vrije ladingsdragers (tijdelijk) kunnen invangen. Aan het oppervlak van de zonnecel houdt het rooster op en dus bevinden zich daar vele interface-states en -traps. De door de interface states gevormde oppervlakte-recombinatiecentra kunnen deels gepassiveerd worden door het aanbrengen van silicium oxide. Aan voor- en achterzijde bevinden zich ook hooggedoteerde n^+ resp. p^+ gebieden. Deze gebieden zorgen voor een potentiaalberg voor respectievelijk gaten en electronen. Zo zorgt een p^+ gebied aan de achterkant er voor dat electronen afgestoten worden richting de p-n overgang. Hierdoor vermindert de recombinatie omdat de electronen de achterzijde van de cel niet bereiken. Ze zouden namelijk vrijwel zeker recombineren aan één van de vele interface states die zich daar bevinden. De hooggedoteerde gebieden hebben als bijkomende voordelen een lage electrische weerstand en de mogelijkheid een goed ohms contact te maken tussen de metallisatie en het silicium. Omdat recombinatie afneemt bij kleinere dopingconcentraties is het basismateriaal bij hoog rendement cellen laaggedoteerd. Om die reden zijn de n^+ en p^+ gebieden niet groter gemaakt dan nodig is om een goed contact met de metallisatie te bewerkstelligen. De overgang van metaal naar silicium geeft ook aanleiding tot verhoogde recombinatie. Om het rendement van de zonnecel te optimaliseren, is dit contactoppervlak bij de PERL cel dan ook zo klein mogelijk. Slechts op enkele plaatsen is het passiverend oxide onderbroken om electrisch contact mogelijk te maken (zie fig. 1.1).

Om schaduwverliezen te beperken dient de hoeveelheid metaaloppervlak aan de voorzijde zo klein mogelijk te zijn. Dit kan door de lijnen smaller te maken. Daar staat tegenover, dat smallere lijnen ook een grotere weerstand hebben, wat de verliezen verhoogt. Maar de lijnen kunnen ook hoger gemaakt worden zodat de doorsnede toeneemt waarmee de weerstand weer kleiner wordt. Uiteraard zijn er praktische grenzen aan de hoogte van de lijnen. In de verhouding tussen hoogte en breedte dient dus een realiseerbaar optimum te worden gevonden.

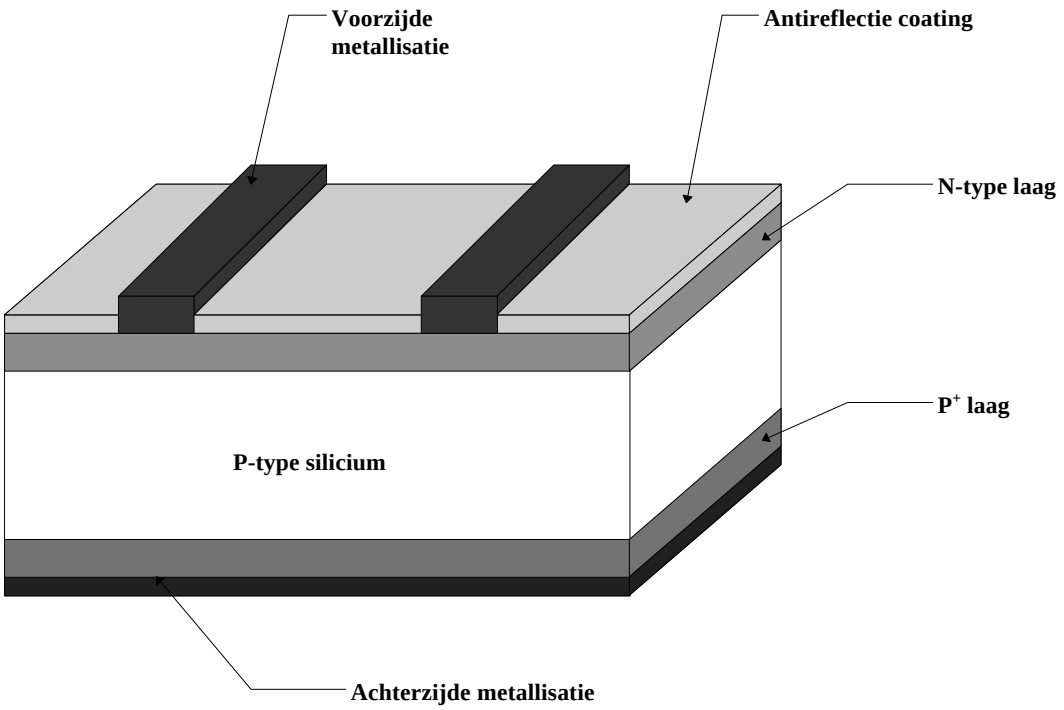
Bij de laatste generatie hoogrendement PERL cellen, is een zeer dun passiverend oxide gegroeid, waarop ook nog een antireflectie coating is aangebracht waarmee het rendement verder toeneemt. Het moge duidelijk zijn dat deze recordcellen het resultaat zijn van zeer delicate en kostbare processing. Vandaar dat dergelijke cellen niet in commerciëel verkrijgbare panelen worden toegepast.

Bij ECN wordt het veel goedkopere multikristallijn-silicium gebruikt als basismateriaal. Karakteristieke eigenschappen van dit materiaal zijn inhomogeniteit en de lokaal sterk variërende diffusielengten, meestal kleiner dan de celdikte. Verder wordt tot op heden nauwelijks oppervlaktepassivatie toegepast voor industriële multikristallijn-silicium zonnecellen. Dit heeft meerdere redenen. De huidige emitter is hoog gedoteerd om een goede contactering met gezeefdrukte metallisatie mogelijk te maken. Daardoor ontstaat dicht bij het oppervlak een zogenaamde 'dode laag', die wordt getypeerd door een zodanig hoge fosfor concentratie dat niet alle fosfor atomen in het rooster de plaats van silicium atomen innemen en elektrisch aktief zijn.
In vrijwel de hele emitter domineert Auger recombinatie. Bij dit mechanisme recombineert een electron met een gat waarbij de vrijkomende energie aan een ander electron wordt overgedragen. Dit electron relaxeert vervolgens onder uitzending van fononen. In hooggedoteerde emitters bepaalt Auger recombinatie de bovengrens van de levensduur van de minderheidsladingsdragers, dat wil zeggen in het meest gunstige geval wordt de levensduur bepaald door de Auger recombinatie. In het meest gunstige geval, want in de genoemde dode laag treedt namelijk ook nog recombinatie op ten gevolge van clustervorming van doteringsatomen. Oppervlakte passivering is hier weinig effectief want hiermee wordt enkel de niet dominante recombinatie aan interface states bestreden.

De hoge temperaturen, nodig voor het groeien van siliciumoxide lagen, kunnen materiaalverslechteringen veroorzaken als deze moeilijk beheersbare processen niet in een extreem zuivere omgeving worden uitgevoerd en daarom kan deze techniek niet zonder meer toegepast worden. Net als het aanbrengen van een passiverend oxide bij hoge temperatuur, is het deponeren bij een lage temperatuur van siliciumnitride als passivering een 'batch' proces, dat zo duur is, dat de kosten niet tegen de baten opwegen.

Door het aanbrengen en *firen* van een aluminium achtercontact ontstaat een *back surface field*, dat een potentiaalberg veroorzaakt, waardoor electronen richting het voorcontact worden gestuurd. Helaas is deze techniek bij de ECN cellen ook niet erg effectief omdat de diffusielengte van de minderheidsladingsdragers gemiddeld kleiner is dan de celdikte zodat de electronen, die bij de achterkant van de cel worden ‘teruggestuurd’ meestal toch de p-n overgang niet meer bereiken. Het aanbrengen van een oppervlakte texturering is bij de ECN cellen alleen zinvol als het op een goedkope manier kan, omdat de voordelen deels teniet worden gedaan wanneer de cellen achter glas zijn gelamineerd voor toepassing in panelen. Een schets van de opbouw van een ECN cel is te zien in fig. 1.2.

Om het rendement van toekomstige multikristallijn-silicium zonnecellen te verbeteren, wordt het steeds belangrijker, de recombinatiemechanismen in de cel te begrijpen. Op een vergelijkbare manier als bij de hoog-rendement cellen, waar de processing is geoptimaliseerd om de uitstekende materiaaleigenschappen niet te verslechteren, moet voor multikristallijn materiaal onderzoek worden gedaan naar de manier waarop onze huidige processing het materiaal beïnvloedt. Verder zijn er momenteel ontwikkelingen gaande om PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) SiN doorloopsystemen te maken in samenhang met gezeefdrukte selectieve emitters. Op deze manier wordt het misschien mogelijk, op een kosteneffectieve manier industrieel vervaardigde multikristallijn-silicium zonnecellen te passiveren.



Figuur 1.2. Opbouw standaard ECN cel.

1.3 Werkwijze en Doelstellingen

Om meer inzicht te verkrijgen in de recombinatiemechanismen in multikristallijn-silicium zonnecellen en in SiN gepassiveerde oppervlakken, zou de bestaande CV-MOS meetopstelling moeten worden uitgebreid, zowel hard- als software-matig. Verder moet er geprobeerd worden, met een nog volledig te ontwikkelen opstelling, om meer inzicht te krijgen in recombinatiemechanismen door het meten van donker I-V karakteristieken van cellen bij diverse temperaturen.

1.3.1 Karakteriseren van SiN gepassiveerde MIS structuren

De eigenschappen van met SiN of SiO gepassiveerde oppervlakken worden beschreven door het 'Girisch' model [2]. In dit model zijn het aantal oppervlakte-recombinatiecentra voor ladingsdragers en de aan het oppervlak gelokaliseerde lading de meest belangrijke parameters. Deze eigenschappen, oppervlaktelading Q_f en de interface trap density D_{it} worden bepaald met behulp van capaciteit-spanning (C-V) karakteristieken. Daarbij wordt een hoogfrequente en een laagfrequente CV karakteristiek gemeten en uit het verschil tussen deze curves en een eventuele verschuiving langs de spannings-as worden D_{it} en Q_f berekend.

1.3.2 Ontwikkelen van een Donker I-V meetopstelling

De diode-karakteristiek of donker I-V curve geeft informatie over het totale recombinatiegedrag van een zonnecel. Bij deze meting wordt de stroom door de cel als functie van de spanning gemeten in het donker. Daardoor kunnen de recombinatiestromen bij verschillende injectienivo's als gevolg van de extern aangelegde spanning worden gemeten. De metingen worden uitgevoerd bij temperaturen variërend van vloeibare stikstof temperatuur tot kamertemperatuur. De recombinatiestromen worden door 'fits' aan de gemeten I-V curves bepaald en uit de temperatuurafhankelijkheid zal worden getracht meer te weten te komen over de oorzaak van recombinatie.
Hiervoor is het noodzakelijk een nieuwe meetopstelling te bouwen met een kryostaat voor de afkoeling van de samples. Zowel de hardware als ook de software/analyse programmatuur moet worden ontwikkeld en getest.

1.4 Samenhang met andere projecten

1.4.1 SiN gepassiveerde oppervlakken

Het werk wordt in samenhang uitgevoerd met een promotieonderzoek 'oppervlakte passivatie aan kristallijn-silicium zonnecellen met behulp van PECVD SiN lagen'

1.5 Donker I-V karakteristiek

De meetopstelling en de analysemethoden worden gebruikt om de recombinatie in multi-kristallijn cellen te beschrijven. Dit vooral in samenhang met het project 'invloed van inhomogeniteiten op de eigenschappen van multi-kristallijn silicium zonnecellen'.

2. De CV MOS Opstelling

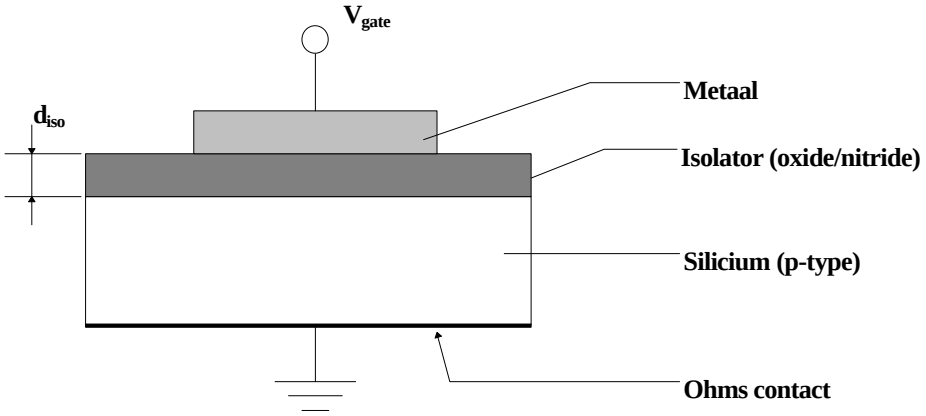
2.1 Theorie

2.1.1 Inleiding

De MOS structuur is een van de belangrijkste halfgeleiderstructuren in de electronica. Transistoren en dioden opgebouwd rond MOS structuren vormen tegenwoordig de hoofd-ingrediënten voor halfgeleiderchips zoals microprocessoren. MOS staat voor Metal Oxide Semiconductor. Voor de duidelijkheid zal ik het steeds hebben over de CV-MOS opstelling hoewel de meer algemene afkorting MIS, Metal Insulator Semiconductor beter op zijn plaats zou zijn. De in deze halfgeleiderstructuur essentiële isolatie laag hoeft namelijk niet per se een oxide te zijn, zeker niet bij zonnecellen.
Tot nu toe werd hoofdzakelijk siliciumoxide (SiO_2) toegepast als passiverende laag voor zonnecellen, en dan niet eens voor industrieel vervaardigde, gezeefdrukte multikristallijn-silicium cellen vanwege de problemen bij de fabrikage. Een mogelijk beter toepasbaar alternatief is een lage-temperatuur siliciumnitride (SiN) als passiverende laag. Om deze interessante lagen te bestuderen is de CV-MOS meting een elegante en relatief simpele meetmethode. De MOS structuur is eenvoudig en de CV-MOS meetmethode geeft veel informatie over de Si-SiO of Si-SiN interface zonder dat er volledig werkende cellen met een emitter nodig zijn. Uit metingen van de capaciteit-spanningskarakteristiek van de MOS structuur kunnen onder andere de oppervlaktelading Q_f , de interface trap density D_{it} en het doping profiel $N(x)$, onder het diëlectrikum worden bepaald.

2.1.2 De ideale MOS diode

In fig. 2.1 is te zien hoe de MOS diode is opgebouwd. In de behandeling van de theorie wordt voor de isolator SiO_2 genomen. De theorie voor een SiN laag is hieraan identiek met uitzondering van de waarden van enige constanten zoals de relatieve permittiviteit ε.



Figuur 2.1. Opbouw van de MOS diode.

Het voorcontact, bestaande uit een cirkelvormig, opgedampt laagje metaal vormt samen met silicium een condensator. Het SiO_2 fungeert als diëlektricum. Het achtercontact vormt een ohms contact met het silicium.
De dichtheid van vrije ladingsdragers in p-type of n-type silicium is groot vanwege een overschot aan positieve lading (gaten) resp. negatieve lading (electronen).
In dat geval bestaat de capaciteit van de MOS diode enkel uit de oxide capaciteit C_{OX} die gelijk is aan

$$C_{OX} = \varepsilon_0 \varepsilon_{OX} \frac{A_G}{d_{OX}} \tag{1}$$

met ε_0 de permittiviteit van het vacuüm, ε_{OX} de relatieve permittiviteit van het oxide en d_{OX} de dikte van het oxide. A_G is de oppervlakte van het voorcontact, welke vanaf nu uit de vergelijkingen zal worden weggelaten ten behoeve van de overzichtelijkheid. Alle capaciteiten zullen aldus worden genormeerd op een eenheidsoppervlak van 1 cm^2.

Wanneer we de spanning over de MOS diode variëren krijgen we te maken met vier verschillende toestanden waarin het halfgeleidermateriaal zich kan bevinden. Deze vier gevallen zullen in het volgende worden behandeld en verduidelijkt met behulp van bandenplaatjes en ladingsdiagrammen.
Als eerste zullen we kijken naar het statische gedrag van de capaciteit als functie van de aangelegde spanning. Daarna komen de dynamische eigenschappen aan de orde.

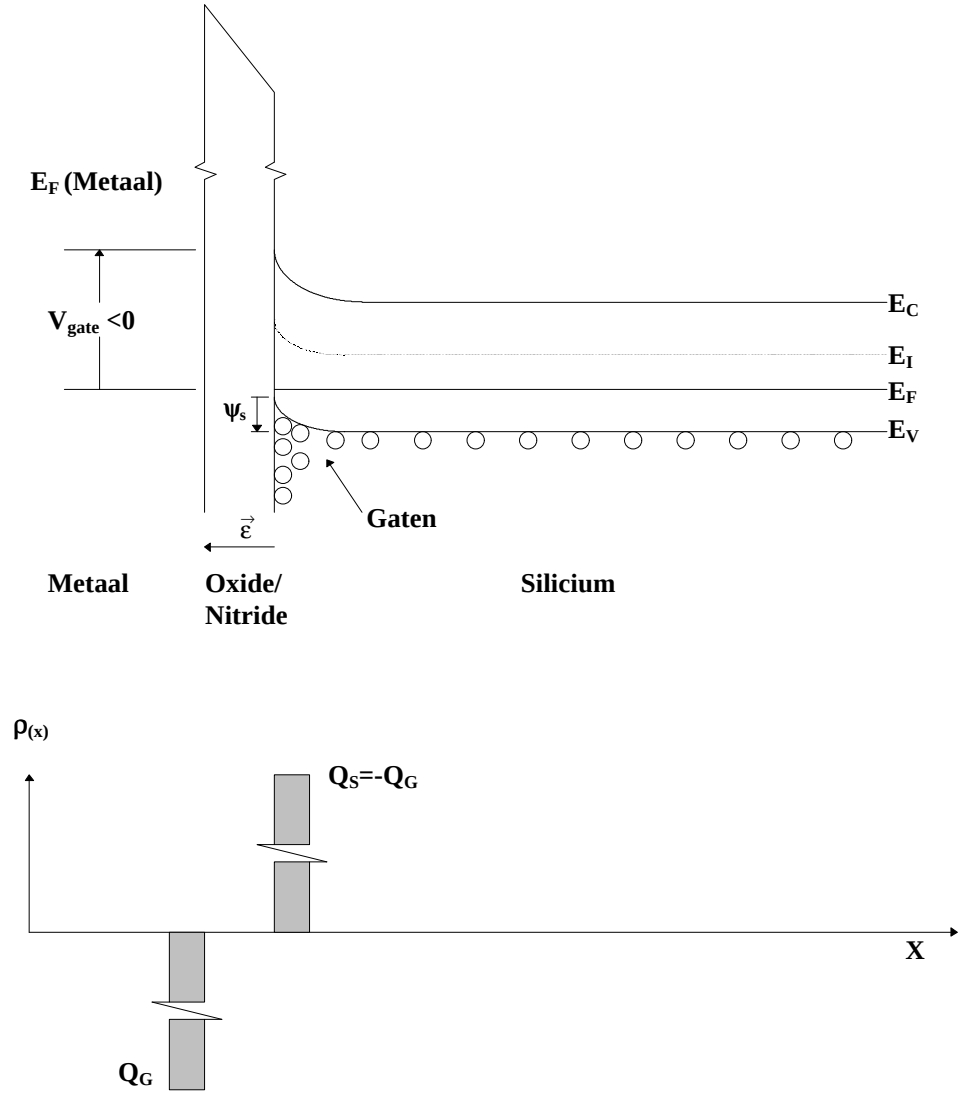
Het behandelde halfgeleidermateriaal is p-type silicium, maar voor n-type materiaal is het verhaal geheel analoog. Vaak hoeft er alleen een teken omgedraaid te worden of een grafiek gespiegeld.

Voor een meer fundamentele theoretische afleiding en achtergronden wil ik verwijzen naar "Physics of Semiconductor Devices" van S.M Sze [3] en "MOS, Physics and Technology" van E.H. Nicollian en J.R. Brews [4]. Verder heb ik voor de afleiding het afstudeerwerk van Stefan Glunz [5] gebruikt.

Geval 1: Accumulatie $V_G < 0$

Bij een negatieve gatespanning V_G, worden er gaten naar de Si-SiO interface getrokken. De negatieve lading op het voorcontact wordt gecompenseerd door een even grote positieve lading vlak bij de interface in het silicium. Aangezien het p-type silicium is, zijn gaten de meerderheidsladingsdragers die ophopen aan de interface, vandaar de term 'accumulatie'. Deze ladingsophoping is gelijk te stellen aan een bandverbuiging naar boven toe, bij de interface. Zie figuur 2.2.
De oppervlaktepotentiaal y_S geeft de grootte van de bandverbuiging aan en wordt als volgt gedefiniëerd:

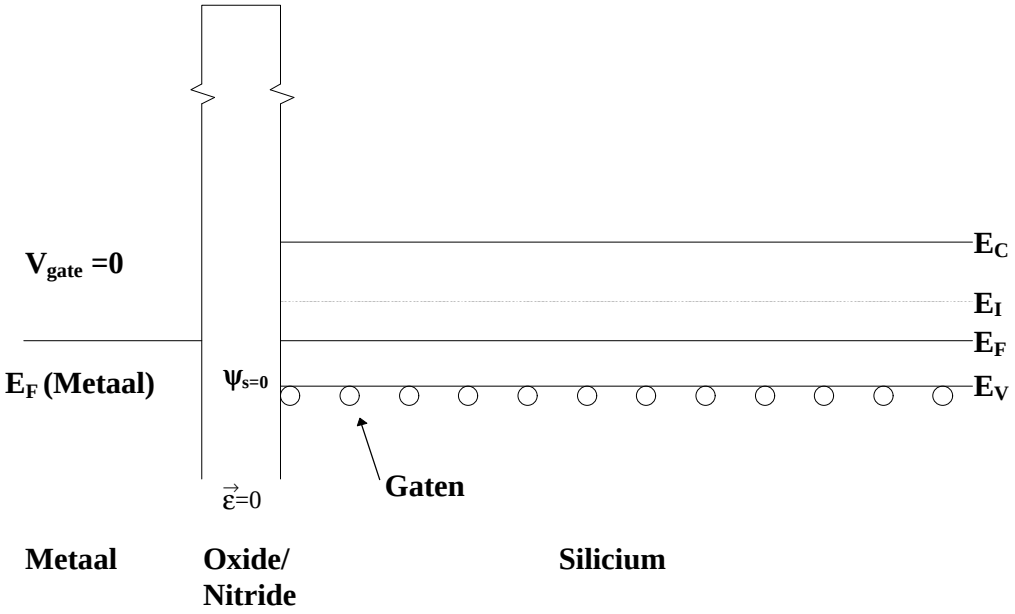
$$\Psi_S = E_V(Bulk) - E_V(Interface) \tag{2}$$



Figuur 2.2. Accumulatie.

Geval 2: Vlakband $V_G = 0$

In het geval V_G=0 treedt er bij de ideale MOS diode geen bandverbuiging op. Vaak echter bevindt zich in het oxide opgesloten vaste lading die er in terecht is gekomen tijdens het groeien van de oxidelaag. In dat geval is er zonder gatespanning toch al band buiging. De vlakband toestand komt in de praktijk zelden voor bij V_G=0.

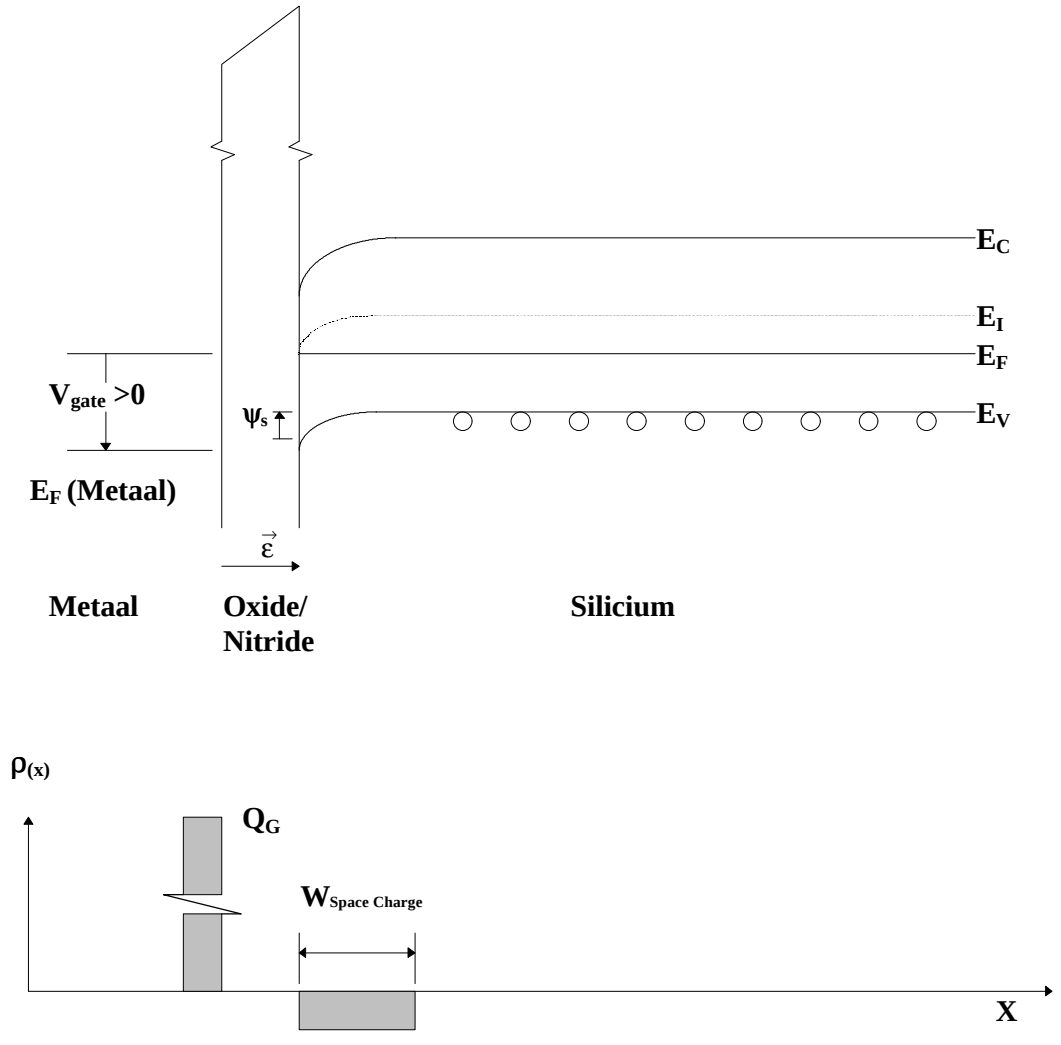


Figuur 2.3. Vlakbandtoestand.

Geval 3: Depletie $V_G > 0$

Bij een kleine positieve spanning bewegen de gaten weg van de interface. Er onstaat aldus een negatief ruimteladingsgebied veroorzaakt door achterblijvende geïoniseerde doteringsatomen. Deze negatieve ruimtelading compenseert de positieve lading aan het voorcontact. Aan de interface ontstaat een kleine positieve bandbuiging (zie figuur 2.4).
De breedte W_{SC} (Space Charge) van het ruimteladingsgebied zal dus afhangen van de gatespanning. Aangezien de verdeling van de vaste negatieve ruimtelading min of meer homogeen is, zal het elektrisch veld over het ruimteladingsgebied lineair en de oppervlaktepotentiaal y_S kwadratisch afnemen met de breedte. Met N_A de dotering volgt:

$$y_S = \frac{q N_A}{2 e_0 e_{SC}} W_{SC}^2 \qquad (3)$$



Figuur 2.4. Depletie.

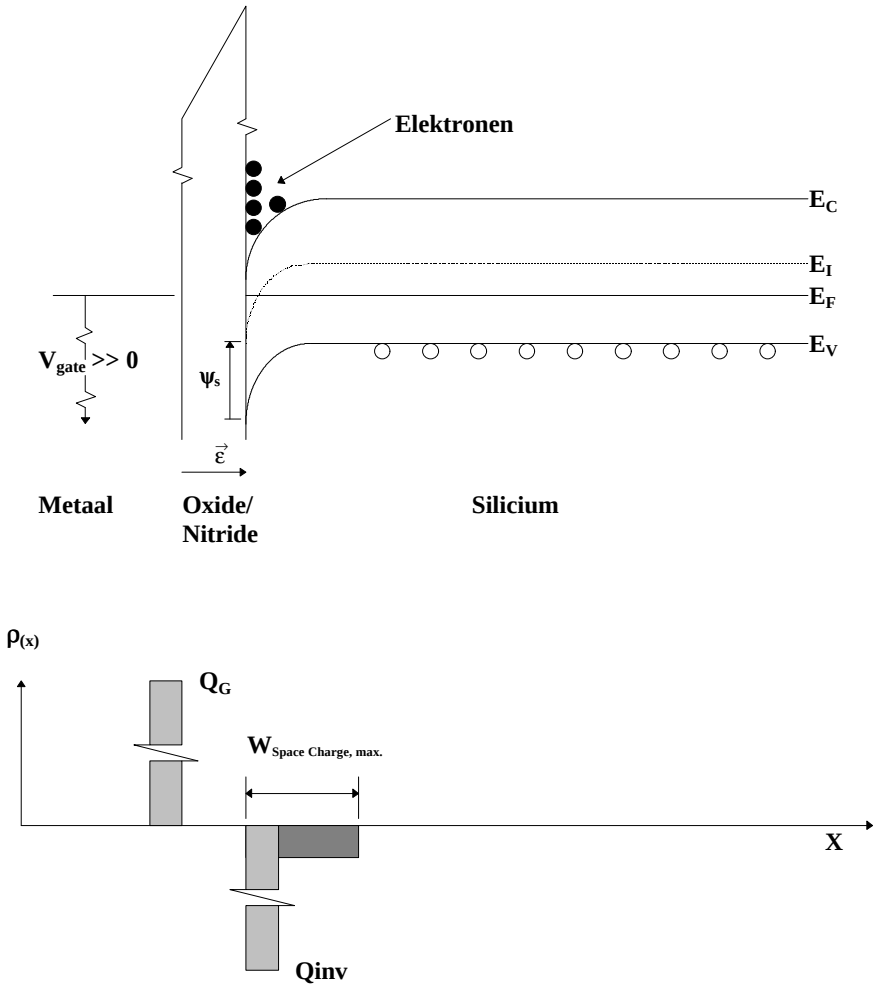
Geval 4: Inversie $V_G >> 0$

Bij grote positieve gatespanning worden ook minderheidsladingsdragers (electronen) naar de interface 'gezogen'. Het ruimteladingsgebied heeft dan zijn maximale breedte bereikt want verdere opbouw van positieve lading op de gate-electrode wordt dan gecompenseerd door de electronen bij de interface. De elktronen ontstaan door thermische generatie.
Aan de interface heeft het p-type silicium geen gaten meer als meerderheidsladingsdragers, maar electronen. Er is dus eigenlijk sprake van n-type materiaal, vandaar de benaming 'inversie'. De oppervlaktepotentiaal bij het begin van inversie bedraagt:

$$\psi_{S,inv} = -2\frac{kT}{q}\ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right) \tag{4}$$

Samen met vergelijking 3 volgt dan voor de maximale breedte van de ruimteladingszone:

$$W_{SC,\max} = \left(\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{SC}|\psi_{S,inv}|}{q N_A}\right)^{1/2} \tag{5}$$

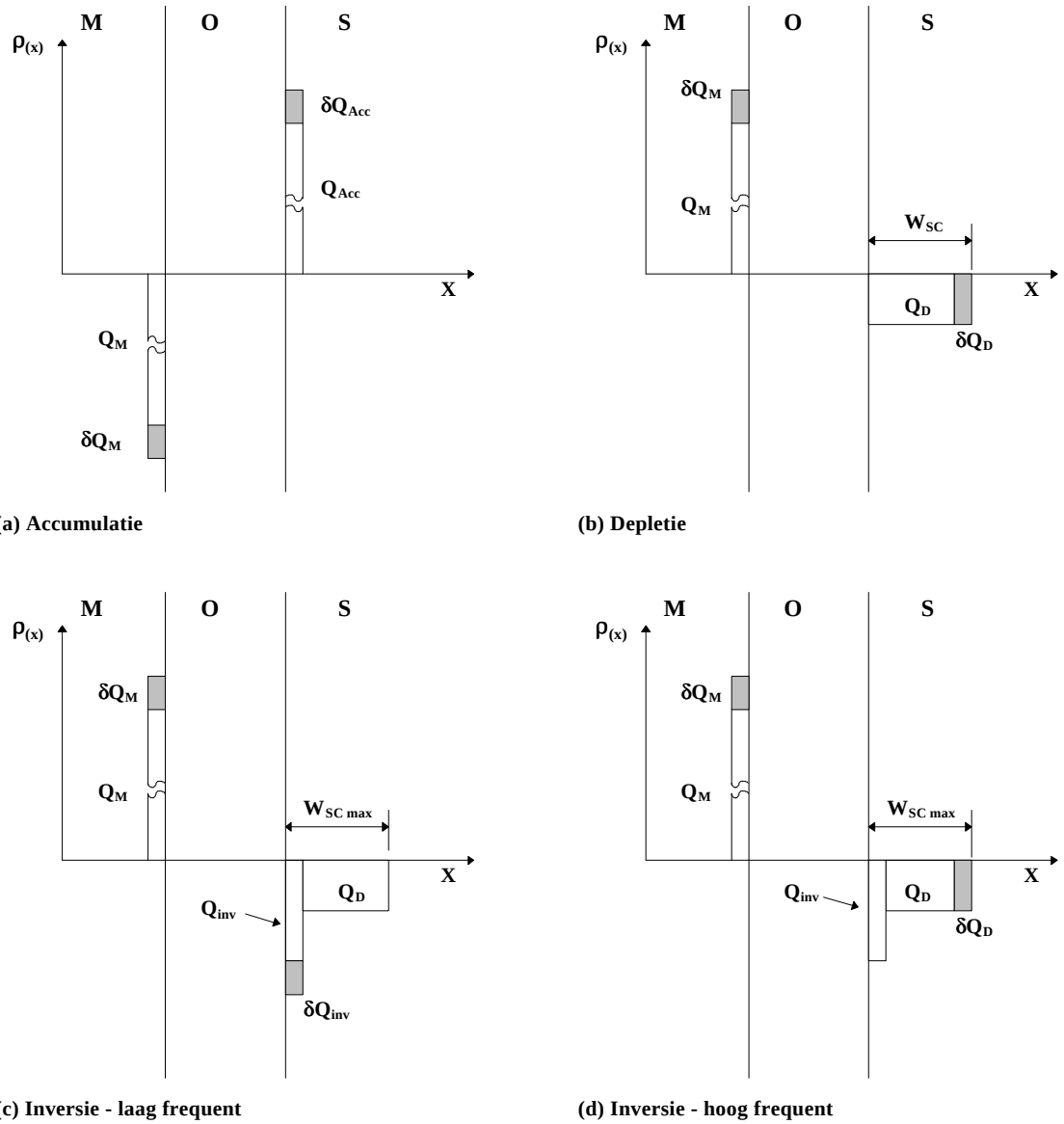


Figuur 2.5. Inversie.

2.1.3 De C-V karakteristiek

De spanningsafhankelijke capaciteit van de MOS diode kan worden bepaald door de spanning langzaam te variëren zodat vanuit accumulatie via depletie uiteindelijk inversie wordt bereikt. Om de capaciteit te kunnen meten kan er op deze zogenaamde *Biasspanning* een kleine sinusvormige spanning worden gesuperponeerd. Er vindt dan afgezien van de trage ladingsopbouw t.g.v. de biasspanning ook een wisselend transport van kleine hoeveelheden lading *dQ* van en naar de condensator plaats. De capaciteit volgt dan uit:

$$C = \frac{dQ}{dV} \tag{6}$$



Figuur 2.6. Ladingsverandering onder meetcondities.

Accumulatie:

In figuur 2.6a op de vorige pagina is te zien hoe de ladingsverdeling er in accumulatie uit ziet. De totale lading ten gevolge van de biasspanning fluctueert in het ritme van de gesuperponeerde sinusvormige spanning. De meerderheidsladingsdragers zijn snel genoeg om het signaal te volgen. De gemeten capaciteit is dan ook de oxidecapaciteit:

$$C_{OX} = \varepsilon_0 \varepsilon_{OX} \frac{A_G}{d_{OX}} \qquad (7)$$

Depletie:

Bij depletie vormt er zich een tweede capaciteit in serie met de oxidecapaciteit. Deze 'ruimteladingszone-capaciteit' C_D, is afhankelijk van de breedte van het ruimteladings- gebied. Aangezien bij serieschakeling van condensatoren de kleinste waarde domineert, neemt de totale capaciteit af met verder toenemende spanning. De minimale totale capaciteit wordt dus bereikt bij het begin van de inversie, als $W_{SC}=W_{SC,max}$. Zie fig 2.6b.

$$C = \frac{C_{OX} C_D}{C_{OX} + C_D} \qquad \text{met} \qquad C_D = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{Si}}{W_{SC}} \qquad (8)$$

Inversie:

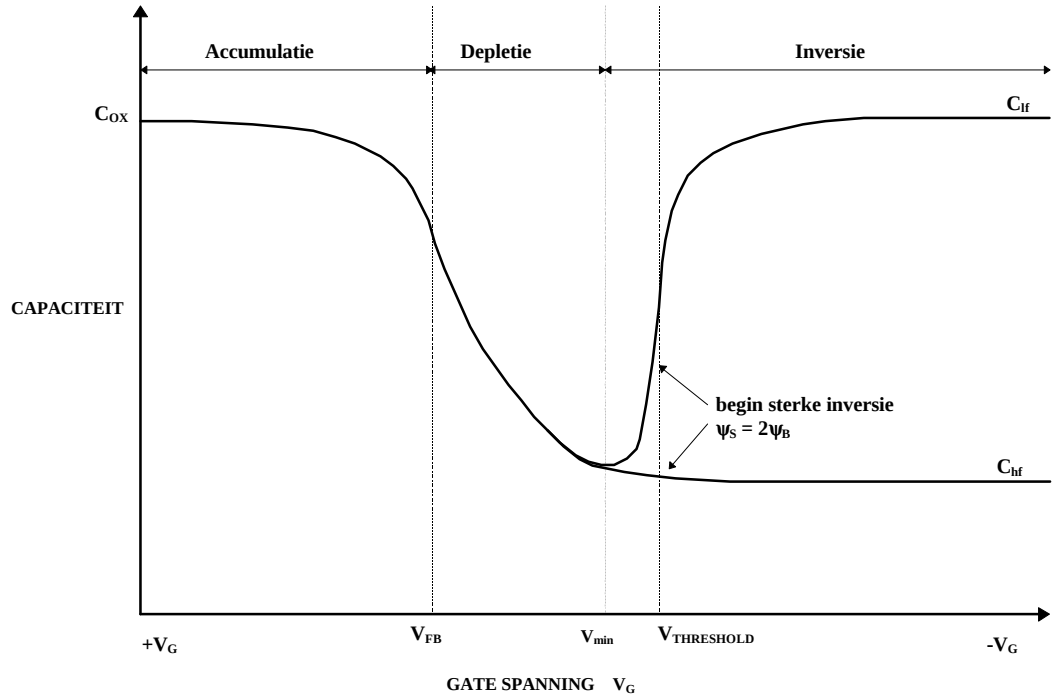
Bij inversie treedt er een interessant verschijnsel op. De gemeten capaciteit hangt dan namelijk af van de frequentie van het meetsignaal, d.i. de gesuperponeerde sinusvormige spanning. Bij zeer lage frequenties ω <10 Hz zijn de via trage thermische processen gegenereerde electronen in staat het signaal te volgen. De ladingsopbouw vindt dan aan de interface plaats zoals bij accumulatie. De gemeten capaciteit is dan gelijk aan:

$$C_{LF,Inv} = C_{OX} \qquad (9)$$

Bij voldoende hoge frequenties (ω >100 kHz) kunnen de electronen het signaal niet meer volgen. Compensatie van de biasspanning vindt nog steeds plaats via opbouw van inversie lading, maar het hoogfrequente meetsingaal veroorzaakt nu een modulatie van de breedte van het ruimteladingsgebied. De gemeten capaciteit is nu gelijk aan de minimale capaciteit bij depletie:

$$C_{HF,Inv} = \frac{C_{OX} C_{D,\mathrm{Min}}}{C_{OX} + C_{D,\mathrm{Min}}} \qquad (10)$$

(Zie figuren 2.6c en 2.6d).
In fig. 2.7 is een schets te zien van C als funtie van V voor zowel hoge als lage frequenties.

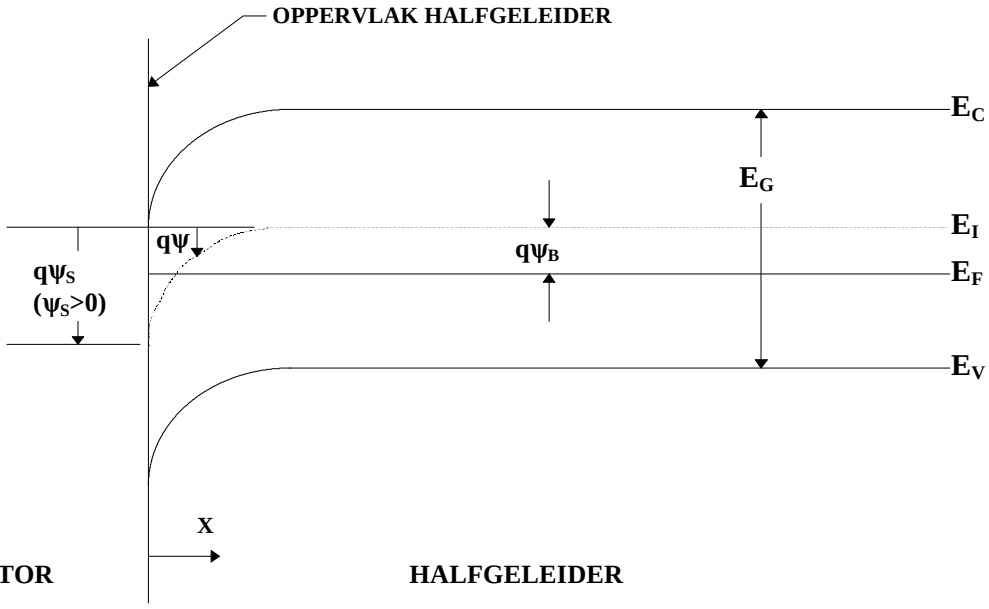


Figuur 2.7. C-V karakteristiek voor ideale MOS diode bij hoge en lage frequenties.

2.1.4 Het afleiden van de capaciteit uit de theorie

In deze subsectie wordt een beknopte afleiding gegeven voor de relaties tussen de oppervlaktepotentiaal ψ_S, de ruimtelading Q_S en het elektrische veld E_S. Deze theorie is van belang voor het berekenen van een theoretische C-V curve, essentiëel bij de door mij gebruikte meetmethode voor de Si-SiN samples.
De afleiding is overgenomen uit Sze [3].

Voor de duidelijkheid is in onderstaande figuur in wat meer detail het bandenplaatje voor de Si-SiO interface van de MOS diode weergegeven. E_g is hierin de bandafstand, E_f het Fermi nivo in de MOS diode, E_i stelt het Fermi nivo in ongedoteerd (intrinsiek) silicium voor, ψ stelt de potentiaal als functie van de afstand tot de interface voor en is difiniet 0 in de bulk, en $q\psi_B$ tenslotte, stelt het energieverschil tussen E_i en E_f voor.



Figuur 2.8. Bandenplaatje van het ruimteladingsgebied.

Het verband tussen de dichtheden in p-type silicium van electronen n_p , en gaten p_p is:

$$n_p = n_{p0} \exp(\beta y) \quad \text{en} \quad p_p = p_{p0} \exp(-\beta y) \tag{11}$$

met n_{p0} en p_{p0} de dichtheden in de bulk en $\beta = q/kT$.
De potentiaal y kan berekend worden uit de ééndimensionale Poisson vergelijking:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}} \tag{12}$$

$\rho(x)$ is de totale ruimteladingsdichtheid gegeven door:

$$\rho(x) = q(N_D^+ - N_A^- + p_p - n_p) \tag{13}$$

Hierbij zijn N_D^+ en N_A^- de dichtheden van geïoniseerde donoren resp. acceptoren.
Vanwege de eis van ladingsneutraliteit in de bulk geldt $\rho(x)=0$ en $y=0$ en dus:

$$N_D^+ - N_A^- = n_{p0} - p_{p0} \tag{14}$$

Na combinatie van de vergelijkingen 11 t/m 14 en integratie van de ontstane Poisson vergelijking over x volgt voor het elektrisch veld E als functie van y :

$$E = -\frac{dy}{dx} = \pm \frac{\sqrt{2}kT}{q L_D} F(\beta y, \frac{n_{p0}}{p_{p0}}) \tag{15}$$

Met + teken als $y > 0$ en - teken als $y < 0$.
Verder zijn ten behoeve van de overzichtelijkheid ingevoerd de Debyelengte

$$L_D \equiv \sqrt{\frac{kT \varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{p_{p0} q^2}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{q p_{p0} \beta}} \tag{16}$$

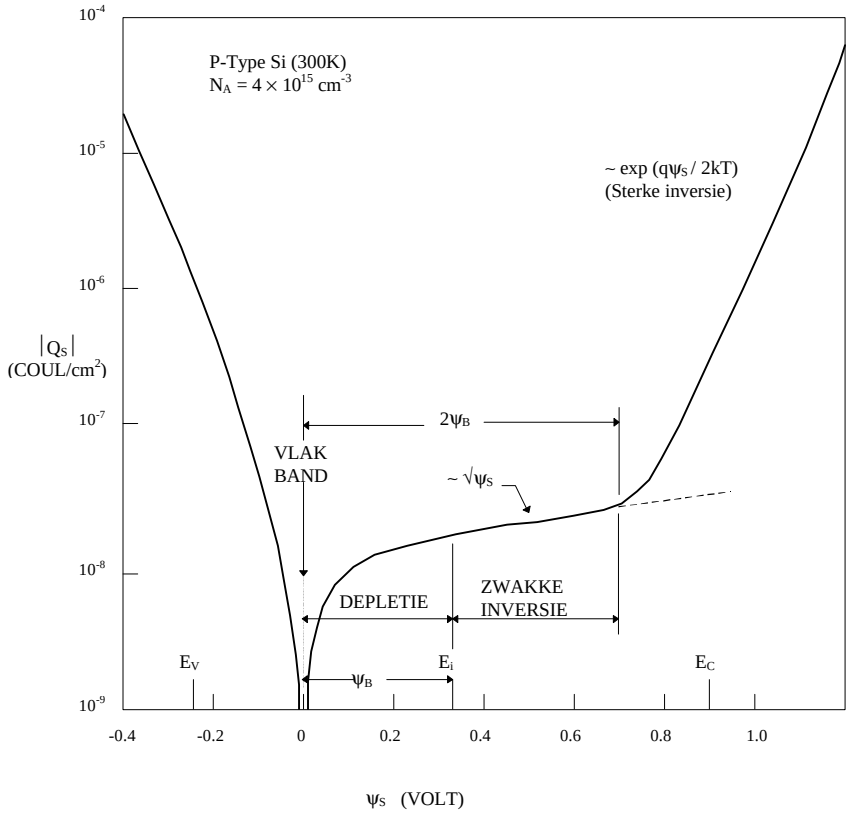
en de functie

$$F(\beta y, \frac{n_{p0}}{p_{p0}}) \equiv [(e^{-\beta y} + \beta y - 1) + \frac{n_{p0}}{p_{p0}}(e^{\beta y} - \beta y - 1)]^{1/2} \geq 0 \tag{17}$$

Met de wet van Gauss volgt nu voor de ruimtelading per oppervlakte eenheid:

$$Q_S = -\varepsilon_0 \varepsilon_{SC} E_S \tag{18}$$

In figuur 2.9 op de volgende pagina is een grafiek te zien van Q_S als functie van y_S.



Figuur 2.9. Ruimteladingsdichtheid als functie van oppervlaktepotentiaal voor p-type silicium met $N_A = 4 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} by kamertemperatuur (uit Sze [3] p.369).

Uit de ruimteladingsformule kan nu de capaciteit van het silicium C_S (wordt in depletie ook wel C_D genoemd) voor lage frequenties worden bepaald:

$$C_S \equiv \frac{dQ_S}{d\psi_S} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{\sqrt{2}\,L_D} \frac{[1 - e^{-\beta\psi_S} + (\frac{n_{p0}}{p_{p0}})(e^{\beta\psi_S} - 1)]}{F(\beta\psi_S, \frac{n_{p0}}{p_{p0}})} \tag{19}$$

De totale capaciteit van de MOS diode volgt uit 'serie schakeling' met C_{OX}.
Onder de vlakband conditie $\psi_S = 0$ volgt na reeksontwikkeling van de exponentiële termen in vergelijking 19 voor de vlakband capaciteit C_{FB}:

$$C_{FB} = \frac{C_{OX} C_{D,FB}}{C_{OX} + C_{D,FB}} \qquad \text{met} \qquad C_{D,FB} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{L_D} \tag{20}$$

Voor de relatie tussen de gatespanning en de oppervlaktepotentiaal geldt verder:

$$V_G = \frac{|Q_S|}{C_{OX}} + \psi_S = \frac{|Q_S| d_{OX}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{OX}} + \psi_S \tag{21}$$

2.1.5 De niet-ideale MOS diode

Bij de afleiding van de theorie voor de ideale MOS diode zijn er enige aannames gemaakt. Zo gingen we er van uit dat er zonder gatespanning ook geen bandbuiging optreedt. Dit blijkt in de praktijk niet zo te zijn.

Vaste oxidelading:
Bij het groeien van oxidelagen kan er vaste lading ingebouwd worden. Vaste lading hier veroorzaakt ook bandbuiging want er vindt net als voor de gatelading compensatie plaats door ophoping van gaten in het silicium aan de interface.

Verschil in uittree-potentiaal:
Er is bij de ideale MOS diode vanuit gegaan dat het Fermi nivo in het metaal gelijk is aan het Fermi nivo in de halfgeleider. Dat is in de praktijk niet zo. Het resultaat is dat er zonder gatespanning al bandbuiging optreedt.
Voor het verschil in uittree-potentiaal, Φ_{MS} geldt:

$$\Phi_{MS} = \Phi_M - [\Phi_S + \frac{E_G}{2} - \phi_B] \tag{22}$$

Waarbij Φ_M en Φ_S de uittree-potentiaal van het metaal resp. de electronenaffiniteit van het silicium uitgedrukt in Volt voorstellen. E_G is de bandafstand van silicium en ϕ_B de bulkpotentiaal beide ook weer uitgedrukt in Volt. De uittree-*arbeid*, de 'Work-Function' is gelijk aan $q\Phi_i$.
Zowel de aanwezigheid van vaste oxidelading en verschil in uittree-potentiaal veroorzaken een verschuiving van de ideale C-V curve over de spannings-as. Hiervoor dient bij de metingen gecorrigeerd te worden. Dit komt later nog aan de orde.

Interface states in de bandgap:
Bij de overgang van Si naar SiO bevinden zich energietoestanden in de bandgap. Deze toestanden hebben diverse oorzaken. Voor een uitgebreide behandeling daarvan wil ik verwijzen naar de literatuur, bijv. Sze [3] of Nicollian en Brews [4].
Tijdens het doorlopen van de diverse stadia van accumulatie naar inversie worden deze interface states door de veranderende bandbuiging aan de interface gevuld. Deze ladingsopbouw is dus afhankelijk van de aangelegde spanning V_G. Het effect van de ladingsopbouw in de interface states is dat er een spanningsafhankelijke verschuiving over de horizontale as plaatsvindt in de C-V karakteristiek. De grafiek wordt dus uitgerekt over de spannings-as. De uitrekking hangt af van de verdeling van de interface states over de bandgap.
Ook beïnvloedt de lading in de interface states de grootte van de vlakbandspanning V_{FB}. Verder veroorzaken de interface states een extra capaciteit C_{IT} die parallel gedacht kan worden aan de capaciteit van het silicium. Het subschrift *IT* staat overigens voor interface *trap* dat in deze context verder als synoniem voor *state* wordt gebruikt hoewel de begrippen strikt genomen niet hetzelfde inhouden. Traps zijn toestanden die niet dicht bij het midden van de bandgap voorkomen en dus geen aanleiding voor recombinatie geven. Wel kunnen ze (tijdelijk) lading invangen die weer vrijgegeven kan worden.
De genoemde extra capaciteit zorgt ervoor dat de laagfrequent curve bij depletie hoger komt te liggen dan de hoogfrequent curve. De interface trap lading kan namelijk de hoge frequenties bij de HF meting niet volgen.

2.2 De C-V Meetmethode

Bij de C-V meetmethode wordt de dynamische capaciteit van de MOS diode gemeten bij hoge en lage frequenties. Met behulp van de theoretische beschrijving van de MOS diode kunnen vervolgens een aantal materiaalparameters worden bepaald waarvan de belangrijkste voor dit werk zijn:

1) Dikte van de oxidelaag d_{OX}
2) Doteerprofiel van het silicium $N_B(x)$
3) Vaste lading in het oxide Q_f
4) Dichtheid van interface traps D_{IT}

2.2.1 De Quasi-Statische meting

In plaats van een laagfrequente C-V meting wordt het quasi-statische (QS) meetprincipe gebruikt. Bij deze meetmethode wordt de biasspanning stapvormig vergroot zodat het te meten MOS device vanuit accumulatie via depletie naar inversie kan worden gebracht. Na elke stap volgt er een wachttijd. Deze wachttijd is belangrijk omdat er voortdurend thermisch evenwicht in het sample moet zijn. Tijdens het zetten van de stap wordt de stroom door de DUT (Device Under Test) geïntegreerd zodat de differentiële hoeveelheid lading dQ bekend is. De verandering van de spanning dV wordt ook gemeten en uit het quotiënt volgt de capaciteit C_{LF}.

2.2.2 De Hoogfrequent meting

Bij de hoogfrequent meting wordt de DUT door een stapvormig toenemende biasspanning van accumulatie naar depletie gebracht net als bij de quasi-statische meting. Op de biasspanning wordt een klein hoogfrequent signaal gesuperponeerd met een frequentie van 1 MHz en een amplitude in de ordegrootte van enkele tientallen millivolts. De hoogfrequente wisselstroom door de DUT wordt gemeten en daaruit wordt de capaciteit berekend.
De hoogfrequente meting verloopt aanmerkelijk sneller dan de quasistatische vanwege het ontbreken van integratietijden en de voor thermisch evenwicht noodzakelijke delays.

2.2.3 Bepaling materiaalparameters

Dikte van de oxidelaag d_{OX}:

De gemeten capaciteit bij sterke accumulatie is de oxidecapaciteit C_{OX}.
De dikte van het oxide is met de waarden voor de nodige constanten en de oppervlakte van het voorcontact A_G als volgt te berekenen:

$$d_{OX} = \frac{A_G \varepsilon_0 \varepsilon_{OX}}{C_{OX}} \tag{23}$$

Doteerprofiel van het silicium $N_A(x)$:

In sectie 2.1.2 is uitgelegd hoe bij depletie de lading op de gate wordt gecompenseerd. We hebben gezien dat de gaten weggestuwd worden zodat er onder de SiN-Si interface een ruimteladingsgebied ontstaat. De breedte van dat gebied hangt af van de bandbuiging (en dus van de aangelegde spanning V_G), en van de concentratie geïoniseerde doteringsatomen, die de compensatie van de gatelading voor hun rekening nemen. Aangezien de capaciteit van het silicium weer afhangt van de breedte van het ruimteladingsgebied, moge het duidelijk zijn dat er een direct verband bestaat tussen de capaciteit als functie van de spanning en de dotering als functie van de afstand tot de interface.

In Nicolian en Brews [4], p383 e.v. is een methode afgeleid voor de bepaling van het dopingprofiel, waarbij rekening wordt gehouden met interface trap lading en die geldt voor een gecombineerde HF/LF meting. Er wordt hier volstaan met het geven van het resultaat van deze afleiding. Er volgt voor $N(x)$:

$$N(x) = -2\left(\frac{1 - C_{LF} / C_{OX}}{1 - C_{HF} / C_{OX}}\right)\left[q \varepsilon_0 \varepsilon_{SC} \frac{d}{d V_G}\left(\frac{1}{C_{HF}^2}\right)\right]^{-1} \tag{24}$$

Waarbij x de afstand tot de interface voorstelt.
De dopingsconcentratie kan dus bepaald worden uit de helling van de grafiek waarin $1/C_{HF}^2$ is uitgezet tegen V_G.

Vaste lading in het oxide Q_f:

Uit het verschil in uittree-potentiaal Φ_{MS} en de spanning V_{FB}, waarbij de vlakbandcapaciteit C_{FB} optreedt (vergelijking 20), volgt direct voor de oxidelading:

$$Q_{OX} = C_{OX}(V_{FB} + \Phi_{MS}) \tag{25}$$

Waarbij moet worden aangetekend dat deze benadering enkel geldt als de bijdrage van de interface trap lading Q_{IT} te verwaarlozen is en de dotering van het silicium homogeen is.

Dichtheid van interface traps D_{IT} :

De interface traps veroorzaken een extra capaciteit C_{IT} die parallel aan de capcaciteit van het silicium gedacht kan worden. Aangezien de interface trap lading het snel wisselende signaal van de HF meting niet kan volgen treedt de extra capaciteit alleen op bij de quasi- statische meting. De HF curve vertoont overigens wel de reeds eerder behandelde uitrekking.

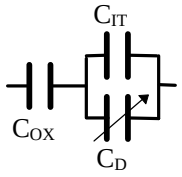
De meest gebruikelijke methode voor de bepaling van D_{IT} is de gecombineerde HF/LF methode. Door aan een sample zowel een HF als een LF meting uit te voeren, kan op relatief eenvoudige en redelijk nauwkeurige wijze D_{IT} worden bepaald uit het verschil tussen beide curven.
In commerciëel verkrijgbare C-V MOS meetinstrumenten zoals ook bij ECN in gebruik, wordt deze methode dan ook toegepast.

Voor de hoogfrequente capaciteit C_{HF} geldt:

$$C_{HF} = \left[\frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_S}\right]^{-1} \tag{26}$$

In het LF geval ontstaat er zoals eerder vermeld een extra capaciteit C_{IT} ten gevolge van de interface trap lading. Deze capaciteit kan voorgesteld worden als een condensator, die parallel staat aan de silicium capaciteit. Voor de laagfrequente capaciteit C_{LF} geldt:

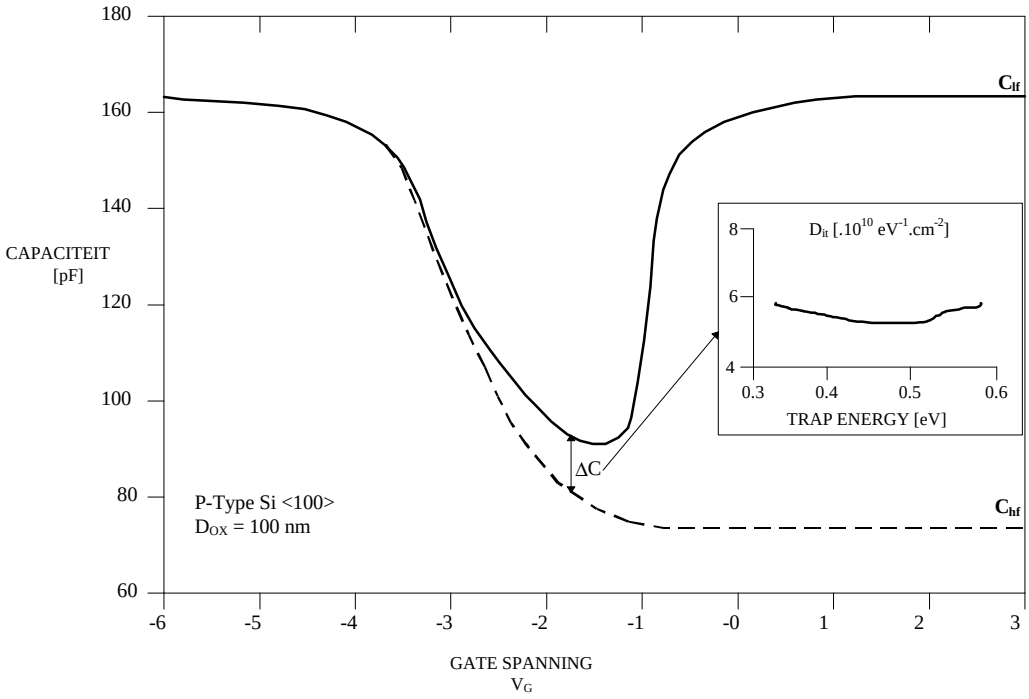
$$C_{LF} = \left[\frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_{IT} + C_S}\right]^{-1} \tag{27}$$



Voor C_{IT} volgt dan:

$$C_{IT} = Q\,D_{IT} = C_{OX}\left[\frac{C_{LF}/C_{OX}}{1 - C_{LF}/C_{OX}} - \frac{C_{HF}/C_{OX}}{1 - C_{HF}/C_{OX}}\right] \tag{28}$$

waaruit D_{IT} eenvoudig volgt. (Zie fig 2.10).



Figuur 2.10. De gecombineerde HF / LF meetmethode. Uit het verschil tussen de HF en LF curves volgt op eenvoudige wijze D_{IT} (V_G). Om uiteindelijk D_{IT} als functie van de Trap Energy te bepalen, dient V_G gerelateerd te worden aan de bandbuiging ψ_S. Na correcte plaatsing in de bandgap tenslotte, volgt de in het kleine kader afgebeelde grafiek. Deze technieken worden uitvoerig beschreven in Sze [3] en Nicollian en Brews [4].

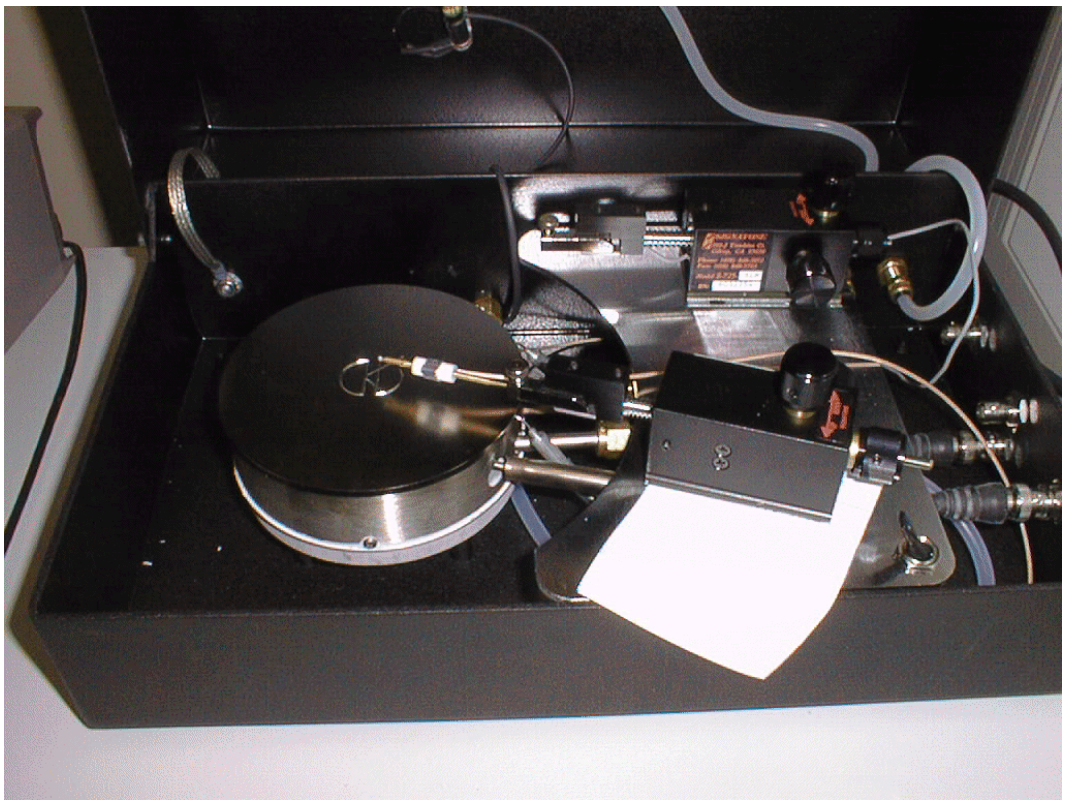
2.3 De Meetopstelling

Voor het meten van C-V karakteristieken heeft ECN een kant en klare opstelling gekocht bij Keithley. De meetopstelling bestaat uit een Keithley model 595 quasi-statische C-V Meter, een 590 hoogfrequent meter, en een model 230 programmeerbare spanningsbron. Het geheel wordt bestuurd en uitgelezen met behulp van een PC met speciale programmatuur van Interactive Characterization Software (ICS). Vanwege het beperkte bereik van de bias-spanning van +20V tot -20V voor de beide meetinstrumenten is de 230 spanningsbron toegevoegd. Spanningen tot 120V zijn dan haalbaar. Hiermee kunnen zelfs de meest 'hardnekkige' samples voldoende in accumulatie en inversie worden gebracht (als er tenminste niet al ver voor die tijd doorslag optreedt!).

De sample houder is een Signatone QuieTemp DC Hotchuck System 1060R. De sample houder is standaard gemonteerd in een lichtdichte kast. De 'hot chuck' samplehouder kan in korte tijd worden verwarmd tot 300 ^{o}C en weer worden afgekoeld door middel van water koeling. Met behulp van een klein lampje boven het sample dat met de software geschakeld kan worden kan voor elke meting het sample even 'aangeslagen' worden. Daarmee wordt lateraal ladingstransport vanuit bulkmateriaal buiten de opgedampte gate elektrode verminderd. Dit aanzuigen van lading van 'buiten' de condensator maakt de gemeten capaciteit groter dan hij in werkelijkheid is. Ik kom hier later in meer detail op terug (pagina 33 e.v.)
Ook is er een samplehouder voorhanden die opdampen van contacten overbodig maakt door middel van kleine kwikreservoirs. Hier is bij mijn experimenten echter geen gebruik van gemaakt.

Figuur 2.11. De CV-MOS opstelling.

De ICS software is een flexibel windows georiënteerd pakket dat geschikt is voor industrieel testen van MOS devices bij de productie. Er is namelijk zelfs de mogelijkheid om enkel een rood of groen vlak weer te geven als de device goed of slecht is bevonden aan de hand van vooraf ingestelde eisen! Zo wordt de operator de complexiteit en onoverzichtelijkheid van alle mogelijkheden van het pakket bespaard.
Voor wetenschappelijke doeleinden kan het pakket, waarin de besturing van de diverse Keithley instrumenten standaard ingebouwd is, geheel naar eigen 'smaak' worden geprogrammeerd om uit de metingen allerlei parameters te extraheren. Hiervan kunnen grafieken op het scherm getoond worden.
Er is een aparte formule editor aanwezig waarin in een simpele programmeer-omgeving formules kunnen worden gedefiniëerd, waarmee de diverse parameters berekend kunnen worden. De gebruiker heeft de beschikking over een aantal eenvoudige commando's waarmee in één stap nogal uitgebreide berekeningen worden gedaan aan hele reeksen meetwaarden. Berekeningen vinden plaats op arrays waarin de meetpunten zijn opgenomen. Helaas is de flexibiliteit van het pakket hier wat beperkt want er kunnen jammer genoeg maar enkele fundamentele bewerkingen worden uitgevoerd.
Standaard is er een analyse blok meegeleverd waarmee uit de gecombineerde HF/QS meting de belangrijkste materiaalparameters kunnen worden bepaald.



Figuur 2.12. De sample houder

2.4 Het promotieonderzoek

Het eerste deel van mijn onderzoek is gedaan in samenhang met het promotiewerk van Frank Schuurmans [6]. In zijn werk "Surface Passivation of Silicon by PECVD Silicon Nitride" onderzoekt Schuurmans de passiverende eigenschappen van laagfrequent gedeponeerde SiN lagen. Hij heeft zich bij zijn werk bediend van diverse meetmethoden om recombinatiesnelheden te bepalen, waaronder Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) metingen. Mijn aandeel in zijn werk was het uitvoeren van de C-V MOS analyse aan zijn samples.
De naam C-V MOS wordt consequent gebruikt in dit werk omwille van de duidelijkheid. Het is een ingeburgerde term hoewel de aanduiding voor de metingen gedaan in het kader van dit werk beter het algemenere C-V MIS had kunnen zijn, vanwege de Nitridelagen.

2.4.1 Sample preparatie

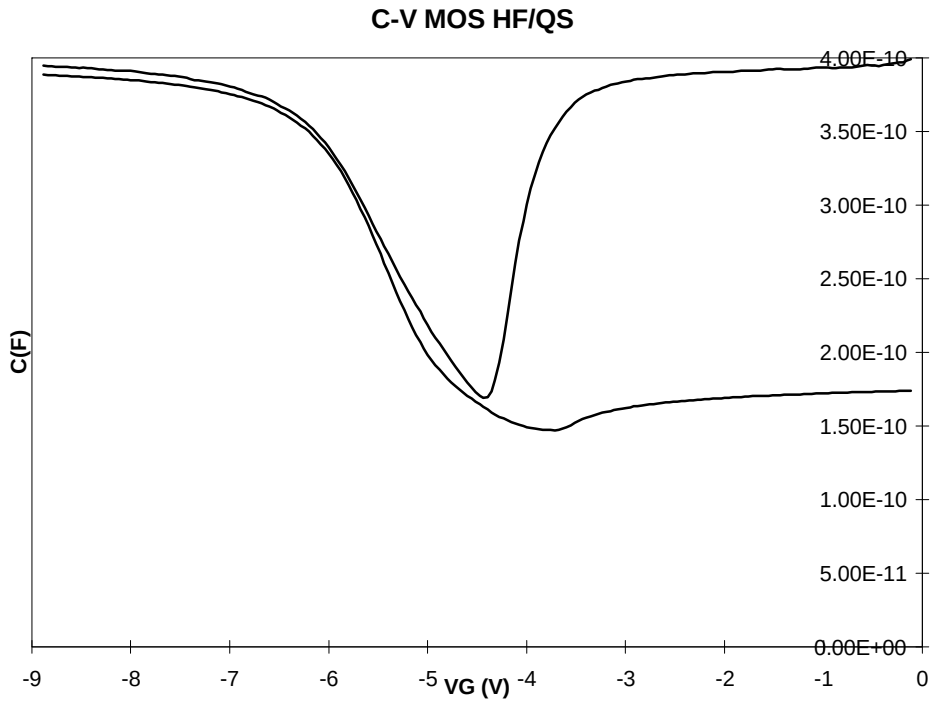
De samples zijn voornamelijk monokristallijn p-type Cz siliciumwafers met daarop aangebracht een laagfrequent PECVD nitride. De wafers hebben een dikte van 525µM en zijn aan één zijde gepolijst. De dopingconcentratie bedraagd 8 x 10^{15} cm^{-3}. De kristaloriëntaties zijn <100>, <110> en <111>. Na de nodige etsten voor verwijdering van oxide lagen werden de samples in een batch PECVD reactor gebracht in een atmosfeer van silaan en ammoniak als reactiegassen. De nitridelagen zijn degeponeerd bij een druk van 1.1 Torr en een RF frequentie van 300kHZ. De plasmavermogensdichtheid bedroeg 85mW/cm^2.
Bij het eerste experiment werd de gasflow constant gehouden op 1.6 SLM NH_3 en 0.2 SLM SiH_4. De depositietemperatuur werd gevariëerd tussen 250^{o}C en 450^{o}C.
In het tweede experiment werd de depositietemperatuur constant gehouden op 400^{o}C. De gasverhouding gedefiniëerd als $[NH_3]/[NH_3+SiH_4]$ werd gevariëerd tussen 0.67 en 0.97. De laagdikte bedraagt ongeveer 100nm. De gate electroden aan de voorzijde zijn opgedampt Aluminium.
De samples zijn vervolgens in stukken gesneden. De helft ervan heeft nog een post-depositie anneal (warmte behandeling in stikstofatmosfeer) bij 500^{o}C gehad.

De bovengenoemde informatie over de samples is hier voor de volledigheid opgenomen. Voor details wil ik verwijzen naar het werk van Schuurmans [6]. Voor mijn werk is de samplepreparatie maar ten dele van belang.

2.5 De eerste resultaten

2.5.1 Een gecombineerde HF/QS meting

In fig. 2.13 op de volgende pagina is het resultaat van een vroege meting te zien. Er is gemeten met een bias-spanning tussen 0 en -9V. De meting is uitgevoerd in de richting van inversie naar accumulatie, van rechts naar links dus in de grafiek. De reden hiervoor is, dat het sample voor de meting gedurende enige seconden aangesloten wordt op een gelijkspanning. Om het sample niet uit zijn rusttoestand te brengen is gekozen voor *zero stress* condities, dus een startspanning van 0V.



Figuur 2.13 Gecombineerde hoogfrequent/quasi-statische C-V meting

In de grafiek zijn duidelijk enige afwijkingen van de ideale curves te zien.
Een opvallend verschil met de voorspelde curves is het niet samenvallen van de HF en LF (QS) curves in accumulatie. Deze fout wordt volgens de bij de opstelling meegeleverde manuals veroorzaakt door ongelijke versterkingsfactoren in de beide meters. Hier kan softwarematig voor worden gecorrigeerd.

Ook valt duidelijk het vormverschil op tussen de beide curves tijdens depletie. Dit wordt veroorzaakt door de interface states, die wel een bijdrage aan de capaciteit leveren tijdens een quasi-statische meting, maar die het HF signaal niet kunnen volgen en dus de hoogfrequente capaciteit niet beïnvloeden. Uit dit verschil wordt de D_{IT} curve berekend.

Een ander belangrijk punt is het feit dat de HF curve niet horizontaal loopt in sterke inversie zoals voorspeld in het theoriemodel, maar dat de capaciteit weer toeneemt. Dit effect wordt in detail beschreven in Nicollian en Brews p. 150 e.v. [4].
Verklaring is dat de gemeten condensator in theorie wordt gevormd door het silicium en de gate elektrode aan de voorzijde. Maar de siliciumwafer houdt niet op aan de rand van de elektrode. De feitelijke condensator kan dus een groter oppervlak hebben dan het oppervlak van de gate elektrode.

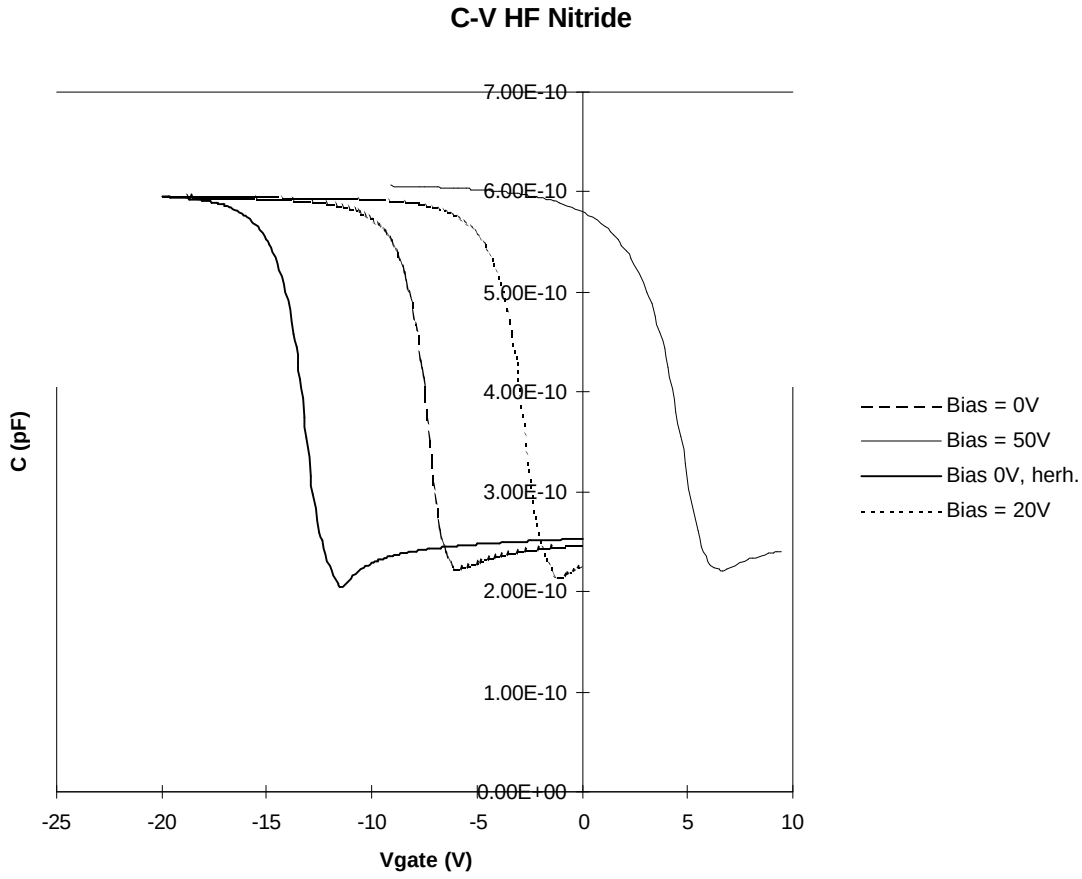
Tijdens het deponeren van het nitride wordt er vaste lading ingebouwd, bijvoorbeeld door de aanwezigheid van verontreinigingen als Natriumionen die in de buurt van de interface zitten. Deze positieve lading zorgt voor een permanente inversielaag in het p-type silicium onder de interface. Zo'n inversielaag is een elektrisch geleidende laag, waar tijdens de meting wisselstromen doorheen kunnen lopen in richtingen evenwijdig aan het oppervlak. Deze stromen lopen vervolgens door de depletielaag om uiteindelijk via het quasi-neutrale silicium het sample aan de achterkant te verlaten. De laterale stromen kunnen een oppervlak bestrijken dat veel groter is dan het gate oppervlak. Hoever dergelijke stromen lateraal doordringen in de inversielaag hangt af van de elektrische weerstand van die laag. Precies onder de gate elektrode is de weerstand afhankelijk van de bias-spanning. Door deze afhankelijkheid wordt de laterale spreiding dus als het ware geregeld door de bias-spanning.
De extra wisselstromen leveren een bijdrage aan de capaciteit. Het effect is uiteraard het sterkst in inversie. Ook is het effect afhankelijk van het sample, vanwege de verschillende hoeveelheden vaste lading Q_f, ingebouwd bij de processing. In de QS curve is het effect ook te zien hoewel daar geen sprake kan zijn van wisselstromen. De directe samenhang is daar niet helemaal duidelijk. De permanente inversie in het silicium buiten het gate opppervlak kan enigszins worden tegengegaan door het sample voor de meting even te belichten zodat er accumulatie optreedt. Dat vermindert het laterale ladingstransport.

Tenslotte is in accumulatie te zien dat de curves ook niet horizontaal lopen zoals verwacht. Dit komt doordat er bij deze eerste metingen niet ver genoeg door gemeten is. Bij een grotere waarde voor de bias-spanning zal de oxide capaciteit wel worden bereikt.

2.5.2 Reproduceerbaarheid

Een uiterst belangrijk criterium voor een betrouwbare meting is de reproduceerbaarheid. Om die te controleren zijn er diverse metingen gedaan met hetzelfde sample onder gelijke omstandigheden. De resultaten daarvan waren hoogst opmerkelijk. Zo bleken de curves over de spannings-as te verschuiven in de richting van accumulatie. Na enkele metingen leek de zaak te stabiliseren, maar na enige tijd wachten leverde een nieuwe meting weer een heel ander resultaat. Dit is alleen te verklaren als we aannemen dat het nitride lading opneemt zoals een spons water. Zeer vervelend hierbij is dat de verschuiving afhangt van de aangelegde bias-spanning. Om die reden rekken de curves uit over de spannings-as op een manier die niet te achterhalen valt. De uitrekking hangt af van de ‘sponzigheid’ van het nitride wat weer afhangt van de processing. Ook is het niet te voorspellen hoeveel lading er inlekt als functie van de bias-spanning tijdens de meting. Ook duren de gecombineerde HF/QS metingen veel te lang omdat bij de QS meting het sample in thermisch evenwicht moet blijven. In de praktijk betekent dit dat er rusttijden van circa 5s nodig zijn tussen elke 2 metingen wat inhoudt dat het meten van ieder sample ongeveer een half uur duurt. Het traject van depletie naar accumulatie duurt dus zo lang dat het nitride verzadigd raakt met lading.

Om een en ander te verduidelijken zijn er nog wat metingen gedaan aan één sample, bij verschillende startwaarden van de bias-spanning, waarbij voor het gemak alleen een HF meting is uitgevoerd. In fig. 2.14 op de volgende pagina zijn de resulterende curves te zien.



Figuur 2.14 Hoogfrequent C-V meting onder verschillende startcondities

Bij bovenstaand experiment is het sample aanvankelijk gemeten vanuit de *zero stress* toestand dwz vanuit bias-spanning *V=0.* In de figuur is te zien dat het minimum ligt bij ongeveer -6V. Een tweede meting onder gelijke condities levert een minimum bij -12V op. Herhaalde metingen onder deze condities leveren enkel nog kleine verschuivingen naar links op. Blijkbaar treedt hier verzadiging op. Deze curves zijn niet weergegeven in de grafiek. Vóór elke meting wordt over elk sample gedurende enkele seconden een start bias-spanning aangelegd. Onder zero stress condities is dat uiteraard 0V maar het is ook mogelijk het sample een 'dreun' te geven door het kortstondig in sterke accumulatie of juist zeer sterke inversie te brengen. Het resultaat is te zien in fig 2.14, curves 2 en 4. Bij een bias van 20V schuift de curve richting inversie op. Maar de vlakbandtoestand, die een stukje links van het minimum optreedt, bevindt zich nog links van de capaciteit as. De lading in het nitride is dan nog positief. Maar het is zelfs mogelijk om het teken van de lading om te keren door het sample eerst in extreem diepe inversie te brengen (50V bias) waarmee de curve dan zelfs rechts van de C-as komt te liggen!

De bittere conclusie van dit experiment kan alleen maar zijn dat de elegante gecombineerde meetmethode met bijgeleverde software niet bruikbaar is voor de door ons gemaakte samples.

2.6 De Hoogfrequent Methode

Uit experimenten is aldus gebleken dat er tijdens het meten lading in het nitride kruipt. Dit veroorzaakt een niet-lineaire *stretching* van de C-V curves over de spannings-as waarvoor onmogelijk gecorrigeerd kan worden. Aangezien uit het verschuiven van het vlakbandpunt ten opzicht van het punt *V=0* de hoeveelheid vaste lading Q_f wordt bepaald levert een verschuiving ten gevolge van ingekropen lading van enkele volts zoals gemeten, een absoluut onbruikbare waarde voor de vaste nitridelading Q_f op. De niet-lineaire stretching zorgt er ook voor dat de berekende D_{IT} curve volstrekt onjuist bepaald wordt.
De enig mogelijke oplossing voor dit probleem is het overstappen op de meetmethode zoals voorgesteld door L.M. Terman [6]. Deze methode is gebaseerd op een meting van enkel de hoogfrequente karakteristiek. De HF meting wordt vervolgens vergeleken met een berekende theoretische curve. Uit een uitrekking (stretching) over de spannings-as en een verschuiving t.o.v. de theoretische curve kunnen vervolgens de verschillende materiaalparameters bepaald worden.
Bij deze methode wordt er enkel nog een snelle (circa 20s durende) HF meting gedaan van inversie naar accumulatie. Op ieder sample bevinden zich meerdere gate contacten, meerdere condensators dus. Maar elk contactje op elk sample wordt slechts één maal gemeten zodat er geen verstoring optreedt van de rusttoestand die een toekomstige meting negatief zou kunnen beïnvloeden. De metingen gebeuren vanuit zero stress toestand.

In het volgende zal worden verklaard, hoe de HF methode werkt.

2.6.1 Theoretisch model

In par. 2.1.4 is afgeleid dat voor de capaciteit van het silicium,C_S geldt:

$$C_S \equiv \frac{dQ_S}{d\psi_S} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{\sqrt{2}\,L_D} \frac{[1 - e^{-\beta\psi_S} + (\frac{n_{p0}}{p_{p0}})(e^{\beta\psi_S} - 1)]}{F(\beta\psi_S, \frac{n_{p0}}{p_{p0}})} \tag{29}$$

met de functie *F* gedefiniëerd door:

$$F(\beta\psi_S, \frac{n_{p0}}{p_{p0}}) \equiv [(e^{-\beta\psi_S} + \beta\psi_S - 1) + \frac{n_{p0}}{p_{p0}}(e^{\beta\psi_S} - \beta\psi_S - 1)]^{1/2} \geq 0 \tag{30}$$

en de Debyelengte:

$$L_D \equiv \sqrt{\frac{kT\,\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{p_{p0} q^2}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{q\,p_{p0}\beta}} \tag{31}$$

Deze formules vormen de basis voor de theoretische laagfrequent curve. De capaciteit C_S geldt alleen voor het silicium. Om de totale capaciteit te vinden moet C_S nog in serie worden gezet met de oxide capaciteit C_{OX}:

$$C_{LF} = \frac{C_{OX} C_S}{C_{OX} + C_S} \tag{32}$$

Om uit dit theoriemodel een HF curve te berekenen, ben ik als volgt te werk gegaan: Aangezien de hoogfrequente curve in het ideale geval na het bereiken van de minimale capaciteit horizontaal doorloopt, kan de helft van het gevonden verband in formule (29), waarbij de capaciteit in inversie weer oploopt tot de oxidecapaciteit, er af worden 'geknipt'. Daarvoor in de plaats dient er een horizontale, rechte lijn aan te worden 'geplakt'. Dit kan met een computerprogramma vrij eenvoudig worden gerealiseerd.
Op de spannings-as staat echter niet de gatespanning V_G, maar de bandbuiging ψ_S. Om de samenhang tussen ψ_S en V_G te begrijpen is het handig eerst te kijken naar de ladingsbalans. Bij de ideale MOS condensator zonder interface states wordt een hoeveelheid lading op de gate dQ_G gecompenseerd door een evengrote tegengestelde lading dQ_S in het silicium. In het niet-ideale geval vindt er ook compensatie plaats door de lading in de interface states, dQ_{IT}, zodat geldt:

$$dQ_G + dQ_{IT} + dQ_S = 0 \tag{33}$$

Er is voor elke compensatie dus minder lading Q_S nodig, zodat de bandbuiging bij aanwezigheid van interface states minder groot is dan in het ideale geval. Er moet dus een grotere bias-spanning worden aangelegd om dezelfde bandbuiging te bereiken. Vandaar de stretching van de $C(V_G)$ curve t.o.v. de $C(\psi_S)$ curve.
Met behulp van de wet van Gauss is het volgende quantitatieve verband af te leiden:

$$C_{OX}[V_G - \psi_S] = -Q_{IT}(\psi_S) - Q_S(\psi_S) \tag{34}$$

Voor een kleine verandering in gate-spanning, dV_G volgt hieruit voor de bandbuiging $d\psi_S$:

$$C_{OX}\, dV_G = [C_{OX} + C_{IT}(\psi_S) + C_S(\psi_S)]d\psi_S \tag{35}$$

Verder kan de samenhang tussen de capaciteit veroorzaakt door de interface states C_{IT} en de dichtheid D_{IT} worden afgeleid (pag 323, Nicollian & Brews [4]) :

$$C_{IT} \approx qD_{IT} \tag{36}$$

Uit (35) en (36) volgt dan uiteindelijk voor D_{IT} :

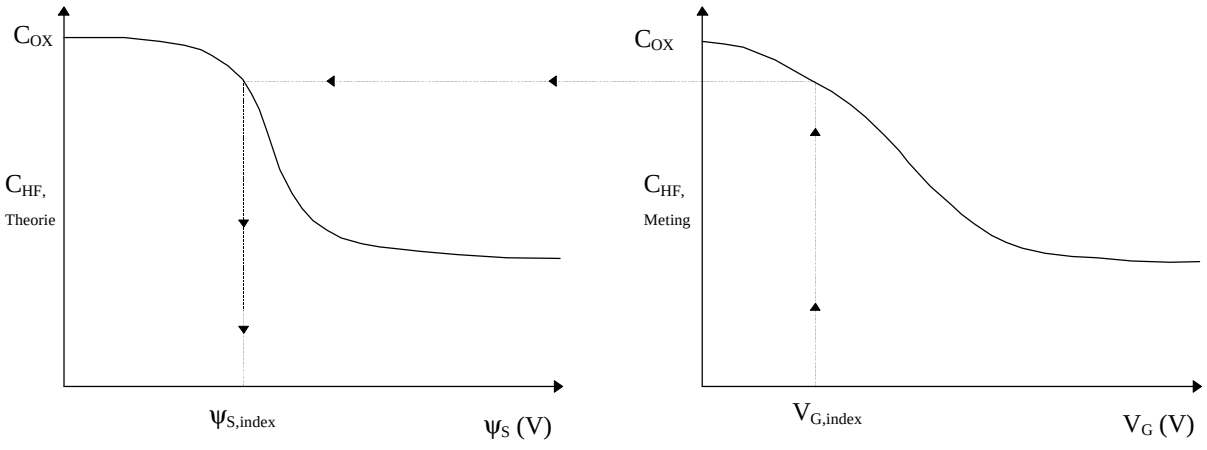
$$D_{IT}(\psi_S) = \frac{C_{OX}}{q}\left[\left(\frac{d\psi_S}{dV_G}\right)^{-1} - 1\right] - \frac{C_S(\psi_S)}{q} \tag{37}$$

Wanneer het verband tussen V_G en ψ_S bepaald kan worden uit het experiment, is D_{IT} aldus op relatief eenvoudige wijze te berekenen.

Werkwijze:
Er wordt eerst een snelle hoogfrequente meting gedaan aan het sample. Hieruit kan de oxide capaciteit C_{OX} worden afgeleid als de limietwaarde van de totale capaciteit in accumulatie. Het resultaat is een experimenteel verband tussen C_{HF} en V_G.

Vervolgens wordt een theoretisch model opgesteld met als input parameters de diverse materiaal constanten die allemaal bekend zijn. Alleen de doping concentratie is nog een onbekende in het model, maar die kan van tevoren bepaald worden aan de hand van een vlakteweerstandsmeting aan samples die geen nitridelaag hebben gekregen en als referentie sample dienst doen. Vaak is de doping ook nauwkeurig bekend bij de fabrikant van de wafers die als basis worden gebruikt voor de samples. In de software wordt een array van ψ_S waarden gegenereerd met bijbehorende C_S. Samen met de gevonden oxidecapaciteit uit de meting volgen de voorspellingen voor de totale capaciteit. Van dit theoretische LF model wordt het minimum berekend. De rest van de capaciteitswaarden in de array wordt allemaal vervangen door deze minimale waarde. Zo ontstaat de theoretische HF curve met zijn kenmerkende horizontale verloop vanaf C_{MIN}.

Uit het theoriemodel zoals in dit werk weergegeven volgt het inzicht dat de capaciteit van het silicium (en samen met de vaste oxidecapaciteit dus eigenlijk de totale capaciteit) alleen afhangt van de bandbuiging ψ_S. Uiteraard afgezien van constanten en van variabelen als de temperatuur, die tijdens het experiment constant gehouden werden. Dit houdt in dat wanneer er een bepaalde capaciteit gemeten wordt bij een zekere V_G, de bijbehorende ψ_S vast staat uit principiële gronden. Het verband tussen V_G en ψ_S kan dus als volgt worden bepaald (zie fig. 2.14):
Kies een waarde voor V_G. 'Lees' de bijbehorende C_{HF} af. Zoek diezelfde C waarde op in het theorie model. Lees bijbehorende ψ_S af.
Uit formule (37) volgt dan D_{IT}. Het enige dat dan nog gedaan moet worden is de gevonden curve juist positioneren in de bandgap. Aangezien de waarde ψ_S=0, absoluut gezien, overeen komt met de ligging van het Fermi nivo in het sample in rust, moet er nog een verschuiving over ψ_B plaatsvinden. (Zie fig. 2.8).



Figuur 2.15 Bepaling Vg als functie van ψ_S door vergelijking van HF meting met theoriemodel.

2.6.2 Praktische Implementatie

De hoogfrequent meetmethode zou aanvankelijk worden uitgevoerd in het bij de CV-MOS opstelling behorende softwarepakket ICS. Helaas bleek na vele vruchteloze pogingen dat het pakket mathematisch gezien toch te kort schiet om de benodigde analyse uit te voeren. Bij de gecombineerde meetmethode, die standaard is, kunnen de meetwaarden voor C_{HF} en C_{QS} , die opgeslagen zijn in arrays, gemakkelijk met elkaar vergeleken worden omdat enkel het verschil tussen de recht 'boven' elkaar liggende waarden hoeft te worden bepaald voor de D_{IT} analyse. Bij de HF methode moet elke waarde uit de ene array worden opgezocht in de andere. De hier voor benodigde for/next-loop-achtige commando's ontbreken in het pakket. De oplossing van dit probleem werd gevonden in het Keithley pakket Testpoint. Dit uiterst veelzijdige software pakket kan de benodigde analyse gemakkelijk aan.
Dit pakket is ook gebruikt voor de besturing van de donker I-V opstelling, zoals beschreven in hoofdstuk 3.
De CV-MOS meetopstelling wordt nog steeds bestuurd met behulp van ICS, maar de meetgegevens worden geëxporteerd naar een Testpoint-programma voor verdere verwerking.

2.7 Resultaten en Discussie

Na het gereed maken van de opstelling voor de HF metingen wat ongeveer 2 maanden heeft geduurd, zijn in het kader van het promotieonderzoek van Frank Schuurmans [6] gedurende een maand zo'n 100 metingen uitgevoerd aan 25 samples. Op elk sample zijn dus circa 4 gate contacten, 'dotjes', gemeten. De meetresultaten zijn gemiddeld om de spreiding te verkleinen. De belangrijkste parameters waren de D_{IT}'s in het midden van de bandgap, $D_{IT,MIDGAP}$ en de vaste nitridelading Q_F . De resultaten van deze metingen zijn door Schuurmans verwerkt in zijn proefschrift. Een tabel met de meetwaarden, gemiddeld over meerdere metingen aan elk sample, is opgenomen in de bijlage.

In figuur 2.15 op de volgende pagina is het resultaat van een willekeurige meting weergegeven. Het is een typisch resultaat voor D_{IT} zoals ze met de huidige opstelling en de software worden verkregen. Het is niet mogelijk om D_{IT} te bepalen over een groter bereik dan ruwweg tussen -0.4 en 0.4 V (zie fig. 2.15). Hiervoor is een aantal oorzaken aan te geven waarvan een deel uit theoretische gronden voortkomt. Een uitgebreide beschrijving hiervan is gegeven in Nicollian en Brews [4]. Ik zal volstaan met enkele relevante opmerkingen. Voor een goede theoretische voorspelling van de siliciumcapaciteit in depletie C_D, dient het doping profiel nauwkeurig bekend te zijn. Dit profiel wordt normaliter afgeleid uit de QS meting. Wij hebben alleen een HF meting gedaan en voor de doping een goed gemiddelde genomen, gevonden uit vlakteweerstandsmetingen. Hierdoor onstaat een onnauwkeurigheid in de metingen die moeilijk af te schatten is. Zeker is, dat deze fout klein is wanneer de grens van het depletiegebied niet te dicht bij de interface ligt, en als er nog geen sprake is van sterke inversie, wanneer $\psi_S \gg 2\psi_B$. In de buurt van vlakband conditie neemt de concentratie meerderheidsladingsdragers toe (komend vanuit depletie). Hierdoor neemt voor ladingsdragers de kans toe, om te worden ingevangen in een interface trap. De *trap response* tijden worden korter. Hierdoor zullen interface traps het hoogfrequente meetsignaal bij praktisch haalbare meetfrequenties beter kunnen volgen over een gedeelte van het bias-spanningsbereik. Dit effect beperkt het bereik waarover D_{IT} nauwkeurig kan worden bepaald.

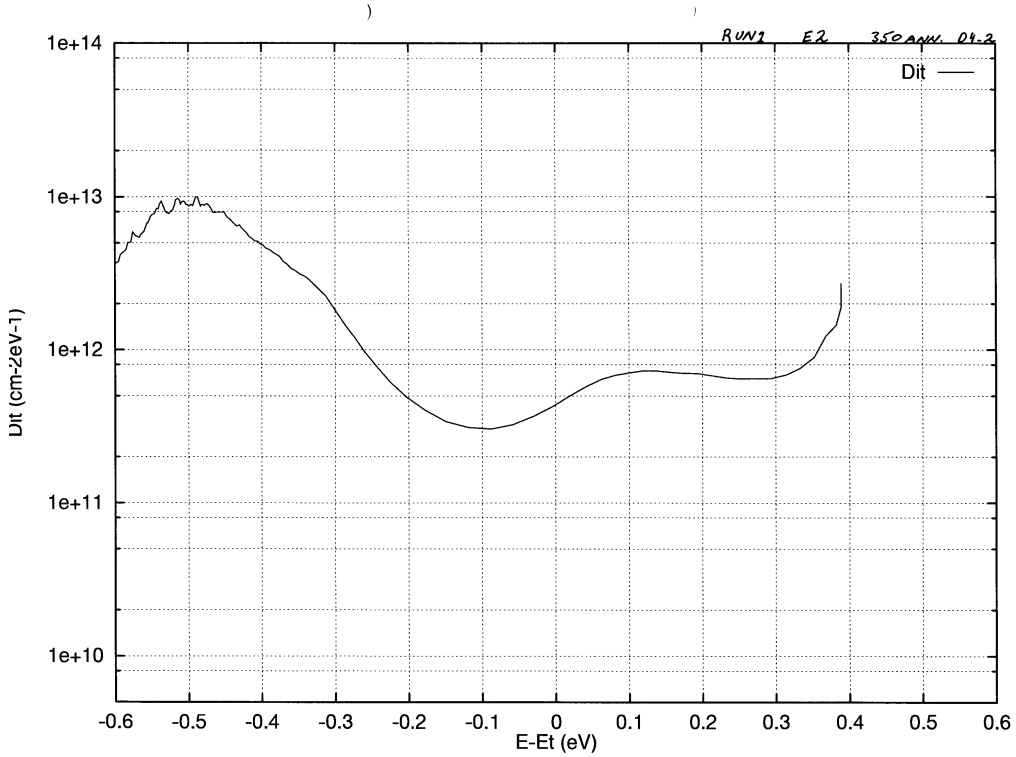


fig. 2.15 Typische D_{IT} curve van een Si-SiN sample.

Een ander probleem is een effect dat al eerder aan de orde is gekomen in sectie 2.5.1.
Na het bereiken van de minimale capaciteit lopen de meeste gemeten curves weer omhoog (zie fig. 2.13.) Wanneer in de software de arrays met meetpunten en met het model voorspelde waarden met elkaar worden vergeleken, ter bepaling van het verband tussen V_G en y , ontstaan er problemen. De capaciteitswaarden in de gemeten curves in het deel dat weer oploopt, worden op de verkeerde plaats teruggevonden op de theoretische curve. Er ontstaat dan een volstrekt onbruikbare grafiek. Om dit te voorkomen zijn meetpunten liggend voorbij het minimum gewoon weg gelaten. Deze maatregel begrenst ook weer het bereik waarover D_{IT} bepaald kan worden.

Er zijn nog wat experimenten gedaan met afwijkende theoretische curven. Zo is er bijvoorbeeld een curve gemaakt die niet horizontaal door loopt na het minimum, maar die verder exponentieel daalt. In de praktijk is echter gebleken dat dit voor het belangrijkste deel van de D_{IT} curve en vooral voor de belangrijke parameter $D_{IT, MIDGAP}$ vrijwel niets uitmaakt.

In figuur 2.16 op de volgende pagina is het resultaat te zien van het experiment met verschillende depositietemperaturen.

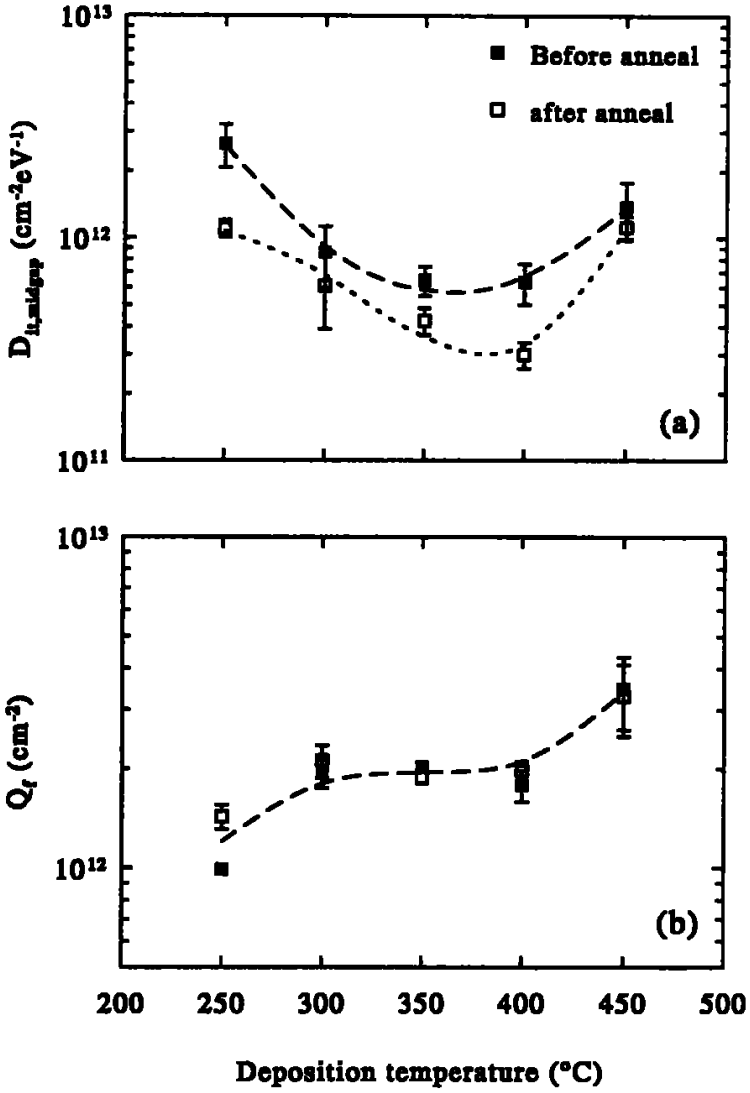


fig. 2.16 Interface state density en fixed charge van SiN lagen bij diverse depositie temperaturen. Uit Schuurmans [6].

In figuur 2.17 op de volgende pagina is een grafiek afgebeeld, afkomstig uit het proefschrift van F.M. Schuurmans [6]. Met behulp van andere meettechnieken heeft hij voor zijn samples de effectieve oppervlakterecombinatiesnelheid S_{EFF} bepaald. Opvallend is de duidelijke overeenkomst tussen de figuren 2.16 en 2.17. Het minimum ligt tussen 300 en 400 graden Celsius in. Dit is in overeenstemming met de resultaten van andere experimenten onder vergelijkbare omstandigheden. Ook is duidelijk te zien dat de warmte behandeling na de depositie, de anneal, zinvol is omdat daarmee de recombinatiesnelheid bij de optimale temperatuur ongeveer halveert. De laagst behaalde recombinatiesnelheid bedraagt ongeveer 40 cm/s.

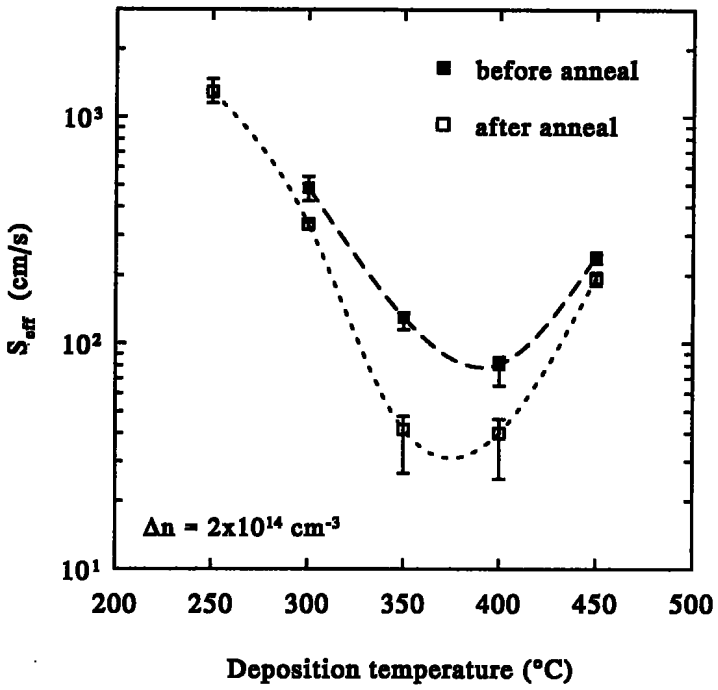


fig. 2.17 Effectieve oppervlakte recombinatie snelheid voor SiN lagen bij diverse depositie temperaturen. Uit Schuurmans [6].

De resultaten voor de experimenten met verschillende gasverhoudingen zijn weergegeven in figuur 2.18.
De conclusie uit dit experiment is, dat de gasverhouding weinig invloed heeft op D_{IT}, vooral na anneal. Dit is ook weer in overeenstemming met ander recent onderzoek op dit gebied [6]. Net als bij het vorige experiment is er weer een prima overeenstemming met de recombinatiesnelheden, die uit andere metingen zijn afgeleid. Het resultaat daarvan is niet in dit verslag opgenomen.

Tenslotte is er nog een plot gemaakt waarin de $D_{IT,MIDGAP}$ waarden zijn uitgezet tegen de hoeveelheden vaste lading Q_f, voor de verschillende experimenten. In figuur 2.19 is deze plot te zien. De stippel lijn is enkel aangebracht als optisch hulpmiddel. Maar er is duidelijk te zien, dat er een evenredig verband bestaat tussen $D_{IT,MIDGAP}$ en Q_f , wat een gemeenschappelijke fysische oorzaak doet vermoeden.

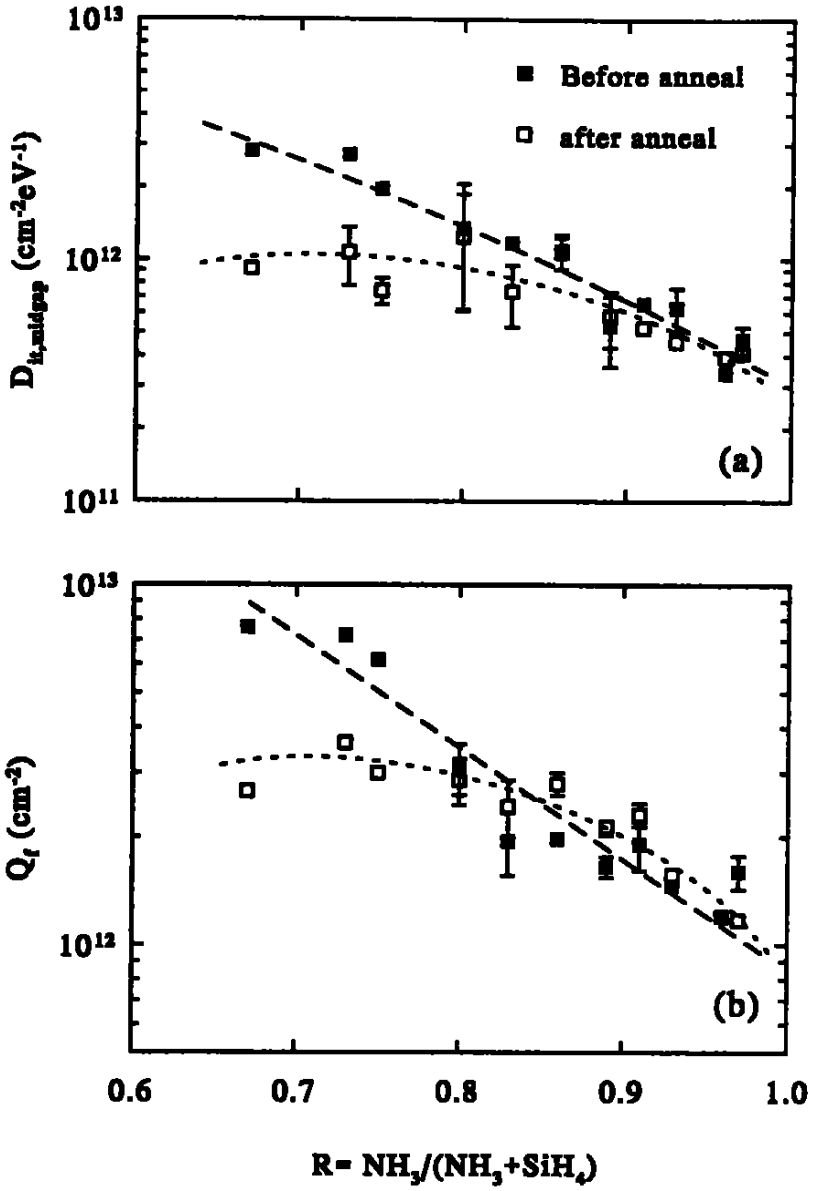


fig. 2.18 Interface state density en fixed charge van SiN lagen bij diverse gasverhoudingen. Uit Schuurmans [6].

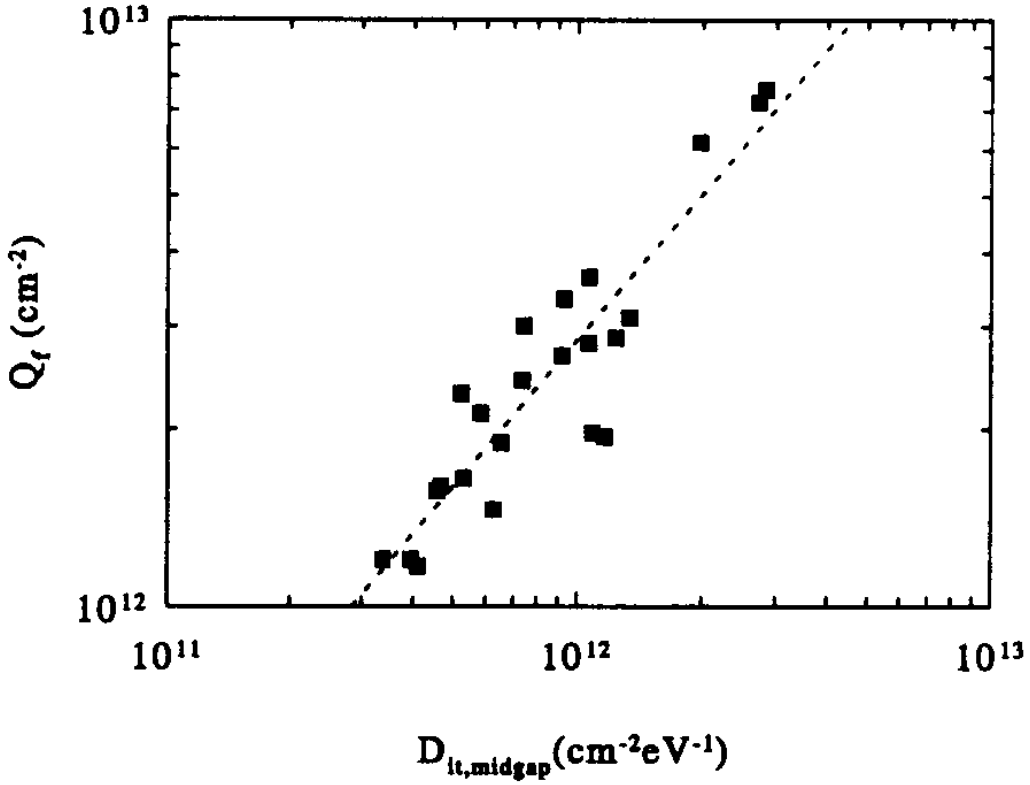


fig. 2.19 Correlatie tussen D_{IT} en Q_f. Uit Schuurmans [6].

2.8 Conclusies.

De hoogfrequente meetmethode blijkt in de praktijk prima te voldoen. In de literatuur wordt deze methode als duidelijk inferieur aan de gecombineerde meetmethode afgedaan. Maar uit vergelijkingen met andere metingen blijkt dat de meetresultaten betrouwbaar zijn. De nieuw ontwikkelde software voor deze meettechniek is een extra gereedschap voor ‘lastige’ samples. De standaard HF/QS meetmethode verdiend echter meestal de voorkeur, omdat hiermee ook andere parameters zoals het doteringsprofiel kunnen worden bepaald. Welke methode in de toekomst zal worden gebruikt hangt dus af van de eigenschappen van het sample. Vertoont het geen ladingsophoping, dan wordt er een gecombineerde meting gedaan. In andere gevallen kan het HF meetprogramma worden opgestart.

3. Donker I-V Opstelling

3.1 Inleiding

De stroom-spanningskarakteristiek van een zonnecel bevat een schat aan informatie. Het meten en analyseren van I-V krommen is dan ook standaard onderdeel van het onderzoek aan zonnecellen bij ECN. Een te testen zonnecel wordt onder gecontroleerde en gestandaardiseerde omstandigheden beschenen met licht van een bekende spectrale samenstelling, bijvoorbeeld zo goed mogelijk gelijkend aan een getabelleerd spectrum. Vervolgens wordt de belasting gevarieerd en kan de I-V curve gemeten worden. Uit deze meting kunnen de belangrijkste celparameters open-klemspanning V_{OC}, kortsluitstroom I_{SC}, vulfactor *FF*, serieweerstand R_S, shuntweerstand R_{SH} en celrendement h worden bepaald. Wanneer er met behulp van banddoorlaatfilters, golflengte afhankelijk wordt gemeten, kan ook de zogenaamde *spectrale respons* bepaald worden.
Dit soort metingen vindt plaats in de *zonsimulator* (fig 3.1). De I-V metingen zijn een gemakkelijk instrument om snel uitslag te krijgen over het eventuele welslagen van bijvoorbeeld een nieuw soort processing. De 'nieuwe' cellen kunnen vlug doorgemeten worden en uit de parameters kan direct worden afgelezen of de cellen 'beter' zijn. Direct inzicht in de fundamentele fysische processen, die de celparameters beïnvloeden kan echter niet gemakkelijk worden verkregen. Vandaar de behoefte aan een nieuwe meetopstelling om in meer detail naar enkele van deze parameters te kijken,
de *Donker I-V* opstelling.

In de donker I-V opstelling wordt de stroom-spanningskarakteristiek van de zonnecel gemeten zonder belichting. Een zonnecel is in feite een halfgeleiderdiode met een groot oppervlak dus de genoemde meting is niets meer dan het bepalen van de *diode karakteristiek*. Uit theoretische analyse van de zonnecel is bekend dat de karakteristieke I-V curve onder belichting eenvoudigweg gelijk is aan de diode- ofwel donker I-V karakteristiek, welke op de stroom as is verschoven over een afstand I_L . Hierbij is I_L de licht-gegenereerde stroom. Zie fig. 3.2 op de volgende pagina.

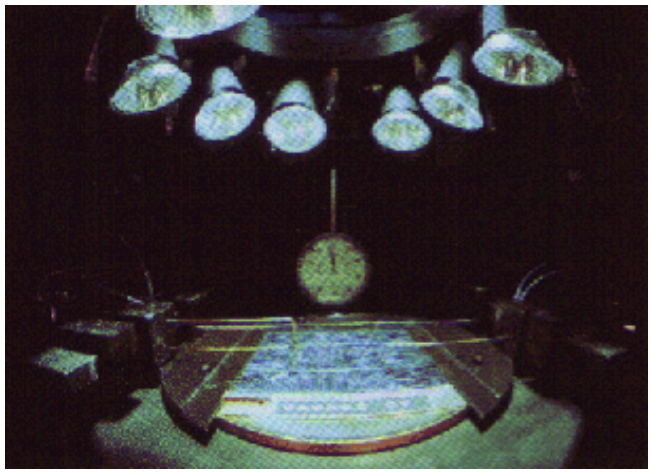


Fig. 3.1. Meting van de I-V karakteristiek onder belichting van een zonnecel in de zonsimulator bij ECN.

De stroom door de diode is een combinatie van een diffusiestroom en een recombinatiestroom (hierover later meer). Door een preciese I-V meting en een nauwkeurige analyse aan de hand van een theoriemodel kan een hoop worden geleerd over de recombinatie-eigenschappen van de zonnecel. Het zijn juist deze eigenschappen die het rendement sterk beïnvloeden.

Aangezien vrijwel alle fysische processen in een zonnecel temperatuurafhankelijk zijn, zo ook de diverse recombinatiemechanismen, is het noodzakelijk de donker I-V metingen bij verschillende temperaturen uit te kunnen voeren, om meer inzicht te krijgen. Uit de aard van de temperatuur afhankelijkheid van de diverse parameters kunnen we met behulp van theoretische modellen onderscheid maken tussen de verschillende recombinatiemechanismen. Specifieke kennis hiervan en beter inzicht in de fundamentele fysica van de zonnecel helpen ons bij het zoeken naar beter basismateriaal en betere processing voor de zonnecellen van de toekomst.

Het principe van de donker I-V metingen is niet nieuw. Onderzoek naar halfgeleiders op vrijwel elk denkbaar gebied wordt wereldwijd op enorme schaal uitgevoerd. De waarde van dit soort onderzoek is onschatbaar voor onze huidige informatiemaatschappij. In de techniek nemen halfgeleiders tegenwoordig dan ook de belangrijkste plaats in. Het onderzoek breidt zich ook steeds meer uit naar wat voorheen randgebieden waren zoals toepassing van halfgeleiders in zonnepanelen als leveranciers van elektrische energie.
Er is al veel bekend over de ‘donkere’ eigenschappen van zonnecellen. Maar het laatste woord zal er wel nooit over geschreven worden en daarom is het ook voor ECN van groot belang onderzoek te doen naar deze eigenschappen. Een donker I-V meetopstelling is een stuk gereedschap waarmee ieder onderzoeksinstituut het begrip voor zijn eigen materiaal en samples moet proberen te vergroten, om de eigen processing te optimaliseren.

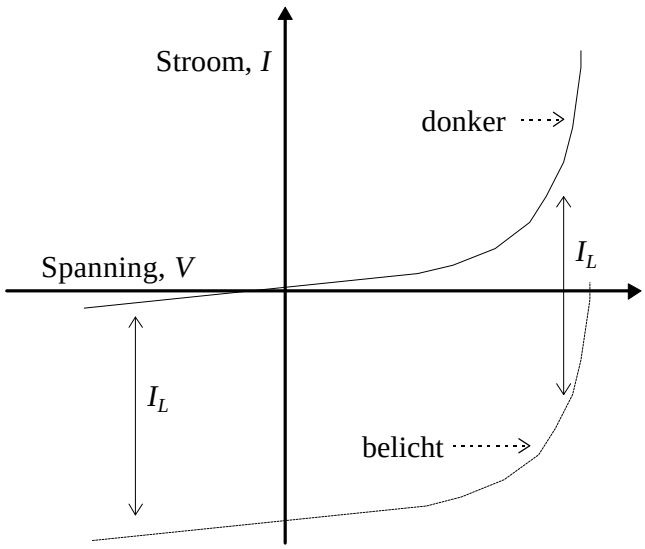


Fig. 3.2. De I-V karakteristiek onder belichting ontstaat door verschuiving van de diode-karakteristiek (donker) over de I-as met lichtstroom I_L.

3.2 Theorie

Een silicium zonnecel is zoals inmiddels bekend mag worden verondersteld een stapeling van n- en p-type silicium. Deze bewust aangebrachte inhomogeniteit in het materiaal van de zonnecel is essentieel voor de scheiding van de door licht gegenereerde ladingsdragers (electron-gat paren). Een zonnecel heeft dus een p-n overgang of junctie en is in feite een diode met een groot oppervlak. De theoretische beschrijving van de zonnecel voor wat betreft ladingsverdeling en transport is aldus identiek aan die van een normale diode.

In de volgende paragrafen wordt een summiere, maar zo overzichtelijk mogelijke weergave van de bekende theorie gegeven waarbij de volgende vragen centraal staan;
- Wat zijn de ladingsverdelingen voor electronen en gaten in het materiaal?
- Welke fysische processen zijn verantwoordelijk voor ladingstransport door de cel wanneer er een externe spanning (bias) wordt aangelegd?

De theorie is opgenomen voor de volledigheid. Voor details wil ik verwijzen naar bekende literatuur; M.A. Green [7], Jasprit Singh [8], Charles Kittel [9], Sze [3].

3.2.1 De p-n junctie diode zonder bias spanning

Wanneer er geen externe spanning of bias wordt aangelegd, vindt er geen netto ladingstransport plaats in de siliciumdiode. Het Fermi nivo is dan overal gelijk. Voor de duidelijkheid is in figuur 3.3 op de volgende pagina afgebeeld, hoe het bandenplaatje eruit ziet voor de beide typen silicium, vóór het vormen van de junctie en erna. In de figuur stelt χ de electronenaffiniteit voor en dus is $q\chi$ het energieverschil tussen de geleidingsband en het energie nivo van het vacuüm. $q\phi_{Sp,Sn}$ stelt de hoeveelheid energie voor, nodig om een electron te verwijderen uit het p- respectievelijk n-type materiaal, ook wel de *work function* genoemd.
Wp en Wn stellen de respectievelijke breedtes voor van het depletiegebied in de beide diode helften. Het depletiegebied ontstaat in beginsel door de concentratiegradiënten van electronen en gaten in de respectievelijke diodehelften. Door diffusie stromen electronen van het n- naar het p-gebied en doen gaten het omgekeerde. Hierdoor ontstaat een ladings-onbalans die zorgt voor een intern elektrisch veld dat een tegengestelde stroom van ladingsdragers door drift ten gevolge heeft. De drift- en diffusie-stromen heffen elkaar in evenwicht (zonder bias) op.
Rondom de fysieke overgang tussen de twee typen silicium ontstaat het bekende depletiegebied waar nauwelijks nog vrije ladingsdragers te vinden zijn en geïoniseerde doteringsatomen achter blijven. Voor de beschrijving van de eigenschappen van deze junctie moeten we de breedte van het depletiegebied kennen, de verdeling van electronen en gaten, en het elektrische veld. Berekeningen aan halfgeleiderjuncties kunnen eigenlijk alleen worden gedaan met gebruik van numerieke benaderingsmethoden. Maar onder aanname van een aantal redelijke vereenvoudigingen kan ook een analytische oplossing worden verkregen. Die benaderingen luiden alsvolgt:
- De fysieke junctie is abrupt en de doping aan beide zijden is uniform.
- De dichtheid van mobiele ladingsdragers in het depletiegebied wordt voor het oplossen van de Poisson vergelijking gelijk aan nul gesteld omdat deze dichtheid veel kleiner is dan de dichtheid van vaste lading ten gevolge van geïoniseerde doteringsatomen. Bij berekening van het transport van lading door de junctie wordt deze benadering uiteraard niet toegepast.
- De overgangen van de neutrale (bulk) gebieden naar de depletie zone worden ook abrupt verondersteld.

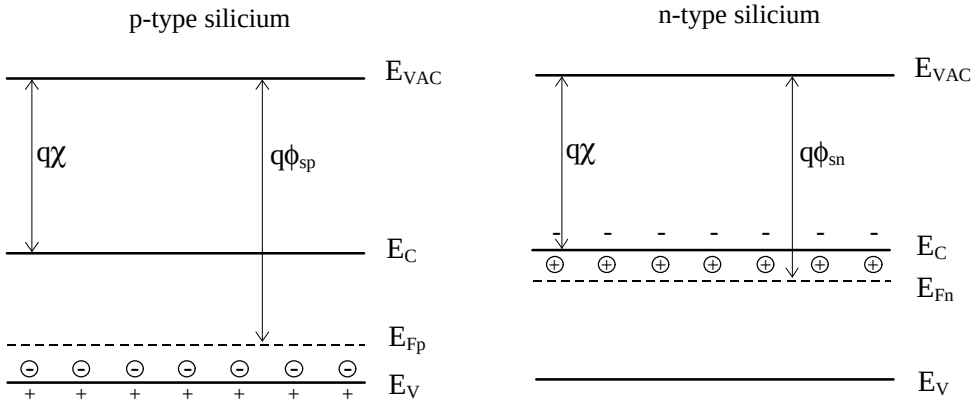


Fig. 3.3a. Bandenplaatjes van p- en n-type silicium vóór de vorming van een junctie.

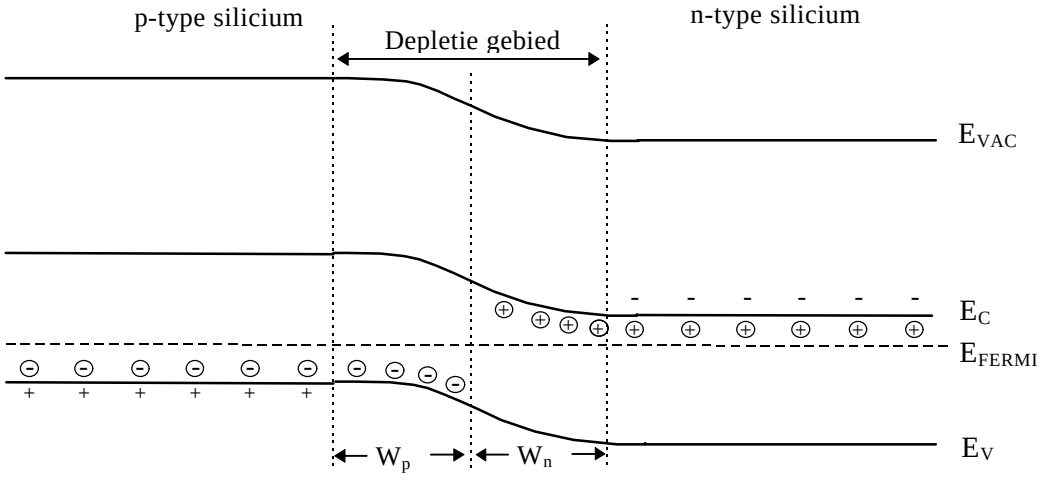


Fig. 3.3b. Bandenplaatje van de p- n overgang. Zonder bias is het Fermi nivo overal gelijk. In het depletiegebied zijn de mobiele ladingsdragers verdrongen en blijven niet- mobiele geïoniseerde doterings atomen over.

Voor de stroomdichtheid van gaten geldt, uitgedrukt in één dimensie vanwege symmetrie:

$$J_P(x) = q\left[\mu_p p(x)E(x) \quad - \quad D_P\frac{dp(x)}{dx}\right] \quad = \quad 0 \tag{3.1}$$

Hierbij is μ_p de mobiliteit van de gaten, E het elektrische veld, $p(x)$ de gatenconcentratie en D_p de diffusieconstante van gaten. De eerste uitdrukking binnen de haken heeft betrekking op ladingstransport door drift, veroorzaakt door het elektrische veld. In de tweede uitdrukking, die voor diffusie, is duidelijk de concentratiegradiënt te herkennen. Zonder bias is er geen netto ladingstransport dus is de totale gatenstroom gelijk aan nul. Voor elektronen geldt met invulling van de betreffende constanten dezelfde vergelijking.
Op het verband tussen μ_p en D_p is de Einstein relatie van toepassing:

$$\frac{\mu_p}{D_P} \quad = \quad \frac{q}{kT} \tag{3.2}$$

Met k de constante van Boltzmann.
Uitwerken van (3.1) geeft samen met $E = -dV/dx$ en (3.2):

$$-\frac{q}{kT}\frac{dV(x)}{dx} \quad = \quad \frac{1}{p(x)}\frac{dp(x)}{dx} \tag{3.3}$$

Als we deze vergelijking integreren over de junctie, gaande van het p- naar het n-gebied, vinden we met V_p en V_n de respectievelijke bulkpotentialen in de neutrale gebieden aan weerszijden van de junctie:

$$-\frac{q}{kT}(V_n - V_p) \quad = \quad \ln\frac{p_n}{p_p} \tag{3.4}$$

waarbij p_p en p_n de gatendichtheden zijn in het p- resp. n-gebied. De bandbuiging is in deze formule terug te vinden als $(V_n - V_p)$; het ingebouwde potentiaalverschil V_0.
Het zelfde resultaat zou zijn bereikt met de electronenstroom als uitgangspunt. Met dat verschil, dat er in de formules elektronendichtheden en bijbehorende constantes hadden gestaan. In het achterhoofd houdend dat geldt: $n_n p_n = n_p p_p = n_i^2$, kunnen we dus schrijven:

$$\frac{p_p}{p_n} \quad = \quad \frac{n_n}{n_p} \quad = \quad e^{\frac{qV_0}{kT}} \tag{3.5}$$

In deze formule stelt V_0 zoals gezegd het ingebouwde potentiaalverschil voor. Dit geldt wanneer er geen externe spanning wordt aangelegd. Onder bias V moet V_0 vervangen worden door $V_0 + V$.

Vanwege ladingsbalans moet de totale hoeveelheid negatieve lading in het p-gebied van de junctie tot aan de rand van het depletiegebied links even groot zijn als de totale hoeveelheid positieve lading in het n-gebied rechts (zie fig 3.3b). Met *A* de doorsnede van de diode volgt:

$$AW_p N_a = AW_n N_d \tag{3.6}$$

Waarbij N_a en N_d de (uniforme) doteringen zijn van de respectievelijke diodehelften.
De Poisson vergelijking voor de diode vormt met de diverse aannames voor de vier verschillende gebieden van de diode het volgende stelsel differentiaalvergelijkingen:

$$\begin{aligned}
\frac{d^2V(x)}{dx^2} &= 0 && -\infty < x < -W_p \\
\frac{d^2V(x)}{dx^2} &= \frac{qN_a}{\varepsilon_{Si}\varepsilon_0} && -W_p < x < 0 \\
\frac{d^2V(x)}{dx^2} &= -\frac{qN_d}{\varepsilon_{Si}\varepsilon_0} && 0 < x < W_n \\
\frac{d^2V(x)}{dx^2} &= 0 && W_n < x < \infty
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Hierin is ε_0 de permittiviteit van het vacuüm en ε_{Si} de relatieve permittiviteit van silicium.
De oplossingen van de eerste en de laatste vergelijking zijn vrij eenvoudig. Rekening houdend met het feit dat er in de betreffende gebieden geen elektrisch veld is, $E = -dV/dx = 0$ volgt voor de potentialen in de aangegeven gebieden eenvoudig; $V(x)=V_p$ resp. V_n.
De oplossing van de tweede vergelijking volgt ook op eenvoudige wijze. Rekening houdend met de randvoorwaarde $E(x) = 0$ voor $x = -W_p$ volgt na integratie voor het elektrisch veld:

$$E(x) = -\frac{qN_a x}{\varepsilon_0\varepsilon_{Si}} - \frac{qN_a W_p}{\varepsilon_0\varepsilon_{Si}} \qquad -W_p < x < 0 \tag{3.8}$$

Met randvoorwaarde $V(-W_p) = V_p$ volgt na herhaalde integratie voor de potentiaal:

$$V(x) = \frac{qN_a x^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_{Si}} + \frac{qN_a W_p x}{\varepsilon_0\varepsilon_{Si}} + \frac{qN_a W_p^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_{Si}} + V_p \qquad -W_p < x < 0 \tag{3.9}$$

Op analoge wijze volgt voor het n-gebied:

$$E(x) = \frac{qN_d x}{\varepsilon_0\varepsilon_{Si}} - \frac{qN_d W_n}{\varepsilon_0\varepsilon_{Si}} \qquad 0 < x < W_n \tag{3.10}$$

$$V(x) = -\frac{qN_d x^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_{Si}} + \frac{qN_d W_n x}{\varepsilon_0\varepsilon_{Si}} - \frac{qN_d W_n^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_{Si}} + V_n \qquad 0 < x < W_n \tag{3.11}$$

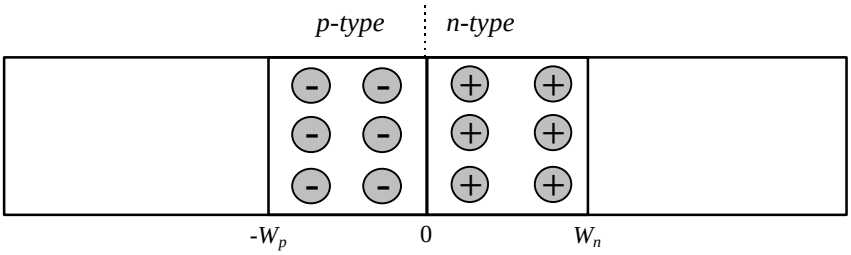


Fig. 3.4a Structuurschema van de diode.

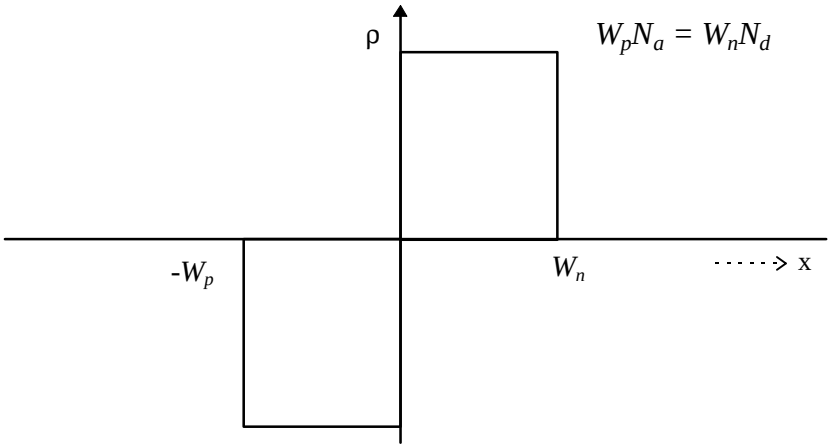


Fig. 3.4b Ladingsverdeling van de diode.

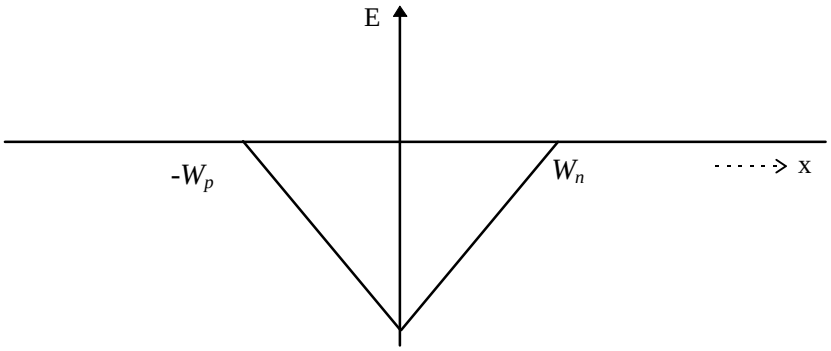


Fig. 3.4c Verloop van de Elektrische veldsterkte.

In bovenstaande figuur is schematisch één en ander verduidelijkt. Opvallend is het lineaire verloop van de elektrische veldsterkte in de diode. Dit is het gevolg van de aannames die we eerder hebben gemaakt. Gedetailleerde studies laten zien dat deze benaderingen toegestaan zijn. De potentiaal verloopt kwadratisch zoals in formules 3.9 en 3.11 te zien is. Dit verloop is al geschetst in figuur 3.3b. Het verloop van de potentiaal is namelijk gelijk (zij het omgekeerd in teken) aan het verloop van de (verbogen) energie banden.

Uit het voorgaande kan nu ook het ingebouwde potentiaalverschil V_0 worden uitgedrukt in de breedte van het depletiegebied:

$$V_0 \equiv V(W_n) - V(-W_p) = \frac{qN_d W_n^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_{Si}} + \frac{qN_a W_p^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_{Si}} \tag{3.12}$$

Samen met de eis voor ladingsbalans, vergelijking 3.6, volgt dan voor de breedte van het depletie gebied als functie van de ingebouwde potentiaal $W(V_0)$:

$$W(V_0) = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{Si} V_0}{q}\left(\frac{N_a + N_d}{N_a N_d}\right)} \tag{3.13}$$

3.2.2 De diode onder bias

De ingebouwde potentiaal V_0 kan worden beïnvloed door een extern aangelegde bias-spanning. Het aanleggen van een spanning heeft tot gevolg dat de drift- en diffusie-stromen elkaar niet meer opheffen en er dus een netto stroom gaat vloeien door de diode. Hoewel de aannames uit de vorige sectie niet helemaal meer opgaan, zijn ze toch bruikbaar onder de volgende voorwaarden:

- De neutrale gebieden worden nu ‘quasi-neutraal’ genoemd. Hoewel er minderheids ladingsdragers stromen in de voorheen neutrale gebieden, zijn de concentraties hiervan zeer laag vergeleken bij de dichtheid van meerderheidsladingsdragers.
- De verdeling van elektronen en gaten in het depletiegebied kan worden beschreven met de Boltzmann vergelijking en er is sprake van zogenaamde quasi-Fermi-nivo’s die zich uitstrekken tot in de quasi-neutrale gebieden. In evenwichtstoestand (zonder bias) is er sprake van een enkel Fermi-nivo voor de gaten en de elektronen dat overal in de halfgeleider constant is. Bij verstoring van de balans kan indien die verstoring gering is (kleine stromen door de diode) toch aan het concept van het Fermi-nivo worden vastgehouden, maar dan krijgen gaten en elektronen elk hun eigen quasi-Fermi-nivo’s die elk kunnen verschuiven als gevolg van veranderingen in de concentraties van de minderheidsladingsdragers (lading injectie). Op deze manier blijft de fysica relatief eenvoudig te beschrijven.
- Vanwege de lage concentratie van mobiele ladingsdragers in het depletiegebied in vergelijking tot de quasi-neutrale gebieden valt het extern aangelegde potentiaalverschil geheel over het depletiegebied. (vergelijk: in een serie schakeling van weerstanden valt het grootste deel van de spanning over de grootste weerstand).

Een ander belangrijk punt betreft de driftcomponent van de stroom. Aangenomen wordt dat aangezien de elektrische veldsterkte bij niet al te grote bias-spanning veel kleiner is dan de waarde waarbij de driftsnelheid zijn maximum bereikt, $E > 10kV/cm$, de drift component van de stroom niet afhankelijk is van de bias-spanning. De mobiliteit is dus constant (formule 3.1). De diffusiecomponent hangt echter zeer sterk af van de bias-spanning. De diffusiestroom is evenredig met de concentratiegradiënt van de ladingsdragers en die is aldus sterk afhankelijk van de bias.

Onder bias gaat vergelijking 3.5 onder genoemde aannames over in:

$$\frac{p(-W_p)}{p(W_n)} = e^{\frac{q(V_0-V)}{kT}} \tag{3.14}$$

Als er sprake is van zogenaamde *lage injectie*, dan is de concentratie minderheids-ladingsdragers zo klein dat de meerderheidsladingsdrager-dichtheid niet wordt beïnvloed door de ladingsinjectie. Dan geldt: $p(-W_p)=p_p$. Uit vergelijking 3.14 volgt met dit gegeven en met vergelijking 3.5:

$$\frac{p(W_n)}{p_n} = e^{\frac{qV}{kT}} \tag{3.15}$$

Door het steile verloop van de e-macht is duidelijk aan deze vergelijking te zien dat de dichtheid van gaten (minderheden) aan de rand van het depletiegebied aan de n-zijde zeer sterk vergroot kan worden door een positieve bias-spanning aan te leggen over de diode. Met een negatieve bias daalt de dichtheid van gaten dramatisch. Fysisch is dit het gevolg van de boltzmann verdeling die de ladingsdrager-dichtheden beschrijft.
Voor de elektronendichtheid in het depletiegebied aan de p-zijde geldt dezelfde gelijkheid:

$$\frac{n(-W_p)}{n_p} = e^{\frac{qV}{kT}} \tag{3.16}$$

Het *overschot* aan minderheids ladingsdragers aan weerszijden van het depletiegebied bedraagt dus:

$$\Delta p_n = p(W_n) - p_n = p_n(e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \tag{3.17}$$

$$\Delta n_p = n(-W_p) - n_p = n_p(e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \tag{3.18}$$

Extra minderheidsladingsdragers, die geïnjecteerd worden in de meerderheidsregio's, zullen exponentieel vervallen door recombinatie. Dit verval wordt gekarakteriseerd door de diffusielengtes L_p voor gaten en L_n voor electronen. Aldus ontstaan de volgende vergelijkingen voor de dichtheden van minderheidsladingsdragers buiten het depletiegebied:

$$\delta p(x) = \Delta p_n e^{\frac{-(x-W_n)}{L_p}} = p_n(e^{\frac{qV}{kT}} - 1)e^{\frac{-(x-W_n)}{L_p}} \qquad x > W_n \tag{3.19}$$

$$\delta n(x) = \Delta n_p e^{\frac{(x+W_p)}{L_n}} = n_p(e^{\frac{qV}{kT}} - 1)e^{\frac{(x+W_p)}{L_n}} \qquad x < -W_p \tag{3.20}$$

De netto stroom wordt nu bepaald door de geïnjecteerde lading zoals gegeven in vergelijkingen 3.19 en 3.20. Hierbij nemen we aan dat de driftstroom niet beïnvloed wordt door de bias. Voor de diffusiestroom van gaten geldt:

$$I_p(x) = -qAD_p \frac{d(\mathrm{d}\,p(x))}{dx} = qA\frac{D_p}{L_p}(\mathrm{d}\,p(x)) \qquad x > W_n \tag{3.21}$$

De totale gatenstroom die geïnjecteerd wordt in het n-gebied wordt gegeven door de stroom ter plaatse $x=W_n$. Met vergelijking 3.19 volgt dan:

$$I_p(W_n) = qA\frac{D_p}{L_p}p_n(e^{\frac{qV}{kT}}-1) \tag{3.22}$$

Voor de electronenstroom volgt op analoge wijze:

$$I_n(-W_p) = qA\frac{D_n}{L_n}n_p(e^{\frac{qV}{kT}}-1) \tag{3.23}$$

In het depletiegebied vindt geen recombinatie plaats bij de ideale diode, zoals hier behandeld. Dit is ook één van de uitgangspunten bij deze afleiding. Het gevolg van deze aanname is dat de totale stroom door de diode dus gelijk is aan de som van de gaten- en electronenstromen die worden geïnjecteerd in de bulkgebieden (alles behalve het depletiegebied). Aldus blijkt:

$$I(V) = I_p(W_n) + I_n(-W_p) = qA\left[\frac{D_p}{L_p}p_n + \frac{D_n}{L_n}n_p\right](e^{\frac{qV}{kT}}-1) \tag{3.24}$$

Dit is de beroemde *diode vergelijking*, die in het kort als volgt weergegeven wordt:

$$I(V) = I_0(e^{\frac{qV}{kT}}-1) \tag{3.25}$$

Hierin is I_0 de voorfactor uit vergelijking 3.24. Een schets van de ideale diode karakteristiek is gegeven in figuur 3.5 op de volgende pagina.

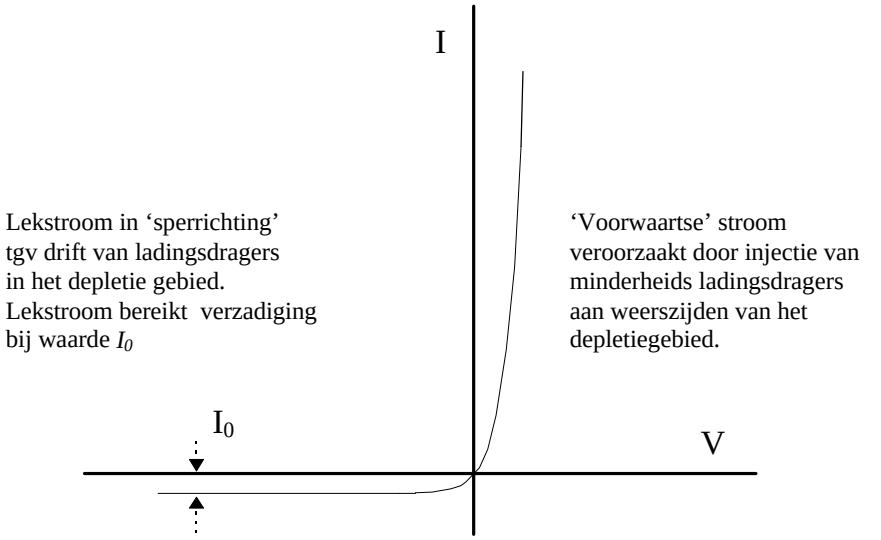


Fig. 3.5. I-V Karakteristiek van een ideale diode.

Ten slotte nog de opmerking dat de stroom van minderheidsladingsdragers die exponentieel afvalt voorbij de randen van het depletiegebied, wordt gecompenseerd door een driftstroom van meerderheden. Bijvoorbeeld voor elk gat dat er in het n-gebied recombineert met een meerderheidselectron aldaar, wordt er van buitenaf een 'nieuw' electron geïnjecteerd in het n-gebied. De som van de stromen van minderheden en meerderheden is aldus overal in de diode constant en dus is de totale stroom door de diode op die manier overal gelijk zoals dat ook 'hoort'.

3.2.3 De niet-ideale diode

In de realiteit gedraagt een diode zich niet zo netjes als in de vorige paragrafen is aangenomen. Één van de uitgangspunten was dat er geen recombinatie optreedt in het depletiegebied. De minderheidsladingsdragers recombineren pas als ze het depletiegebied verlaten naar de neutrale gebieden zodat daar de genoemde exponentiële afval plaatsvindt hetgeen uiteindelijk leidt tot het model gegeven door vergelijking 3.25.
In de praktijk gaat dit echter niet op. Door verschillende oorzaken als roosterfouten en verontreinigingen in het materiaal komen er energietoestanden voor in de verboden zone, de bandgap (zie ook paragraaf 2.1.5). Langs deze interface states kunnen electronen en gaten recombineren in het depletiegebied en zo wordt er aanleiding gegeven tot een extra stroom; de recombinatiestroom.

Om deze effecten te kunnen quantificeren gaan we uit van de vereenvoudigde Shockley Read Hall vergelijking (Zie Singh [8]).
Deze vergelijking geeft de electron-gat recombinatieratio per volume eenheid:

$$R_t = \frac{np}{\tau\,(n+p)} \tag{3.26}$$

Hierin stelt τ de recombinatietijd voor gegeven door het volgende verband:

$$R_t = \frac{1}{N_t \upsilon_{th} \sigma} \tag{3.27}$$

In deze formule stelt N_t de dichtheid van interface traps voor, waarbij we er vanuit gaan dat de traps zich in het midden van de bandgap bevinden alwaar zij het meest effectief zijn. Verder is υ_{th} de thermische snelheid van zowel gaten als electronen, waarbij er dus vanuit wordt gegaan dat die voor beide gelijk is. De zogenaamde *werkzame doorsnede* of *capture cross-section* van de traps voor electronen of gaten wordt voorgesteld door σ.
Uit 3.15 en 3.16 volgt rekening houdend met $n_n p_n = n_p p_p = n_i^2$:

$$n(-W_p)\, p_p(-W_p) = n_i^2\, e^{\frac{qV}{kT}} = p(W_n)\, n_n(W_n) \tag{3.28}$$

Waarbij de aanname is gedaan dat ook in het depletie gebied het product van *n* en *p* constant blijft. Voor maximale recombinatie nemen we *n* @*p* en dan volgt uit de vorige vergelijkingen:

$$R_t \cong \frac{n}{2\tau} \cong \frac{n_i}{2\tau}\, e^{\frac{qV}{2kT}} \tag{3.29}$$

De recombinatiestroom ontstaat nu eenvoudig door *lading x volume x recombinatie ratio*:

$$I_R = qAWR_t = \frac{qAWn_i}{2\tau} e^{\frac{qV}{2kT}} \equiv I_{02}\, e^{\frac{qV}{2kT}} \tag{3.30}$$

Het omgekeerde proces van recombinatie is generatie. Wanneer er geen bias spanning wordt aangelegd over de diode vindt er geen netto ladings transport plaats. Ook niet door recombinatie dus. De recombinatie-verzadigingsstroom I_{02} wordt zonder bias dus gecompenseerd door een evengrote tegengestelde generatiestroom.
Analoog aan de afleiding van de diffusiestroom voor de ideale diode volgt dus voor de totale generatie-recombinatie stroom:

$$I_{GR} = I_R - I_G = I_R - I_R(V=0) = I_{02}\,(e^{\frac{qV}{2kT}} - 1) \tag{3.31}$$

De recombinatiestroom lijkt veel op de diffusiestroom. Alleen de exponentiële afhankelijkheid is anders. De verzadigingsstroom I_{02} kan in de praktijk veel groter zijn dan de normale diode-verzadingsstroom I_0, die vanaf nu voor de duidelijkheid I_{01} zal heten. Maar door het ontbreken van de factor 2 in de noemer van de exponent zal de diffusiestroom bij grotere bias-spanningen al snel gaan overheersen. De recombinatie-stroom domineert bij lage bias-spanning. De totale diodestroom als gevolg van recombinatie/generatie en diffusie/drift ziet er dus als volgt uit:

$$I = I_{01}\,(e^{\frac{qV}{kT}} - 1) + I_{02}\,(e^{\frac{qV}{2kT}} - 1) \tag{3.32}$$

3.2.4 Hoge injectie effecten

Wanneer de bias-spanning in voorwaartse (doorlaat) richting erg groot wordt, dan geldt niet langer de aanname dat de concentraties van geïnjecteerde minderheids- ladingsdragers in de neutrale gebieden klein is t.o.v. de meerderheden. Wanneer die concentraties vergelijkbaar worden, valt niet langer alle bias-spanning over het depletiegebied zoals aangenomen. Een toenemend deel van de spanningsval zal plaatsvinden in het neutrale gebied zodat minderheden daar ook zullen gaan bewegen onder invloed van het potentiaalverschil (drift). De diode stroom zal niet meer exponentieel toenemen met de bias maar zal verzadigen. Er treedt dan een soort Ohms gedrag op waarbij voor grote spanningen de diode zich als een weerstand gaat gedragen. Dit uit zich in de logaritmisch weergegeven I-V curve als het horizontaal afbuigen van de curve voor grote spanning. I-V curves kunnen trouwens het beste worden weergegeven met een log verdeling langs de verticale I-as. Alleen op deze manier kan de generatie-recombinatie stroom zichtbaar worden gemaakt.
Zie voor een schets van de diodekarakteristiek; fig. 3.6.

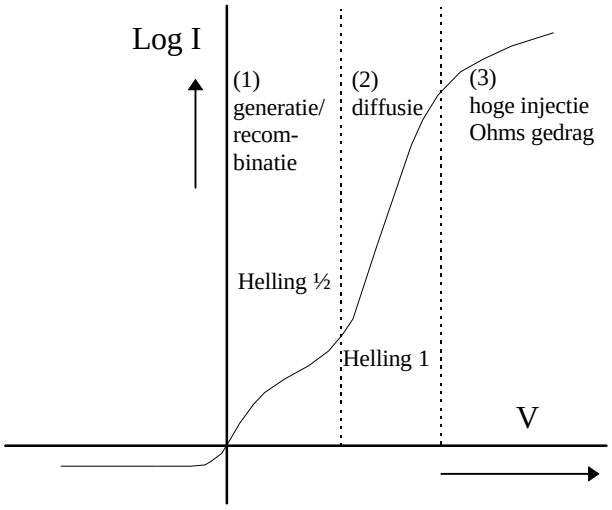


*Fig. 3.6. I-V karakteristiek van een diode in de praktijk. Bij lage spanning overheerst het generatie/recombinatie effect. De "helling" bedraagt daar ongeveer ½. In het gebied waar diffusie bepalend is, heeft de curve een "helling" ongeveer gelijk aan 1. Helling wordt hier tussen aanhalingstekens gezet omdat de werkelijke helling gelijk is aan (q/2kT)*LOG(e), respectievelijk (q/kT)*LOG(e), zie formule 3.32.*
In verzadiging buigt de grafiek horizontaal af.

3.3 De Meetopstelling

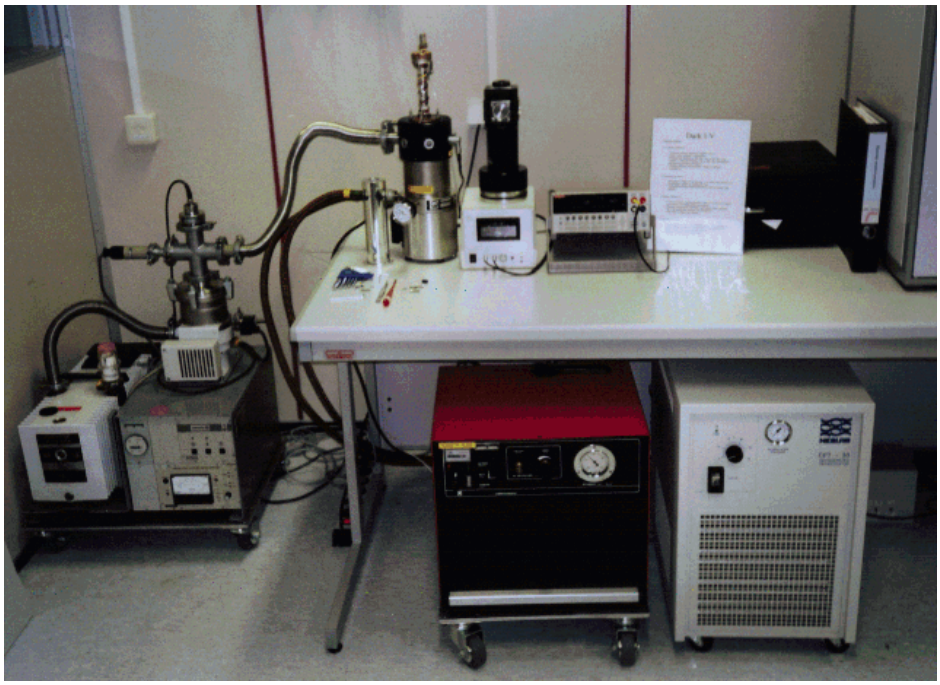


Fig. 3.7. De Donker I-V opstelling.

3.3.1 Inleiding

Het grootste gedeelte van mijn afstudeerperiode bij ECN heb ik besteed aan het ontwerpen en bouwen van de donker I-V meetopstelling. De opstelling is vrijwel geheel gebouwd uit gebruikte, bij ECN aanwezige componenten afkomstig van diverse afdelingen. De bouw, die ik vrijwel helemaal eigenhandig heb uitgevoerd is met een minimaal budget verwezenlijkt. In figuur 3.7 is de opstelling afgebeeld, zoals die momenteel in de clean-room te vinden is. Links is de vacuümopstelling te zien op een verrijdbaar platform. De pompopstelling bestaat uit een Pfeiffer-Balzers voorvacuüm pomp met daarachter een Balzers turbo-moleculairpomp. Op tafel is de kryostaat, Leybold Heraeus type ROK 10-300 te zien met afgenomen bovenstuk. Daarin bevindt zich de sample houder.

Naast de kryostaat is de speciaal vervaardigde ‘Cryo Control Unit’ te zien die de temperatuur meet en regelt in de kryostaat. Daarnaast staat de Keithley 2400 Source Meter. Deze programmeerbare multimeter met ingebouwde stroom/spanningsbron neemt het eigenlijke meten van de I-V karakteristieken voor zijn rekening. Onder de tafel tenslotte, staan twee koelmachines. De linker machine is de heliumpomp die de koeling van de kryostaat als taak heeft. De overtollige warmte die dit systeem kwijt moet, wordt wegens het ontbreken van waterkoeling in de clean-room gedissipeerd in een Neslab gesloten-systeem-koelmachine. Niet afgebeeld is de PC die de besturing van de opstelling en verwerking van de meetgegevens voor rekening neemt. Deze PC bestuurd ook de CV-MOS opstelling.

3.3.2 De kryostaat

Zoals gezegd is het voor het onderzoek naar de recombinatie stroom in zonnecellen belangrijk om een temperatuurafhankelijke meting te kunnen doen. Een bereik van vloeibare-stikstoftemperatuur tot iets boven kamertemperatuur is daarvoor ruim voldoende. Aanvankelijk zou de kryostaat ingekocht worden bij een Duitse firma. Hiervoor was reeds een offerte ontvangen. Het ontwerp was afkomstig van een ander onderzoeksinstituut in Duitsland dat een dergelijke opstelling met succes gebruikt voor vergelijkbare metingen. Nadeel van het Duitse ontwerp is het gebruik van een voorraadvat vloeibare stikstof dat door de kryostaat gepompt wordt en 'verbruikt'. Een dergelijke opzet is niet handig in de ECN clean-room, aangezien er regelmatig met vaten LN_2 gesleept zou moeten worden. Een ander negatief punt van de opstelling uit de offerte was het gebruik van enkel een voorvacuümpomp met een LN_2 koelval. De functie van de koelval is het voorkomen van terugstroom van olienevel uit de pomp naar de kryostaat met alle vervelende gevolgen van dien. Dit maakt zo'n opstelling wat onhandig in het gebruik want als de koelval een keer vergeten wordt zit de hele boel onder de kleverige olie.

De oplossing is gevonden in een kleine heliumkryostaat afkomstig van de afdeling Materiaalkunde bij ECN. Deze opstelling was zo'n 10 jaar geleden aangeschaft voor metingen aan supergeleiders maar helaas (en gelukkig voor ons) in onbruik geraakt. De prachtige machine kon kostenloos door ons worden overgenomen! Vanuit een andere hoek bij ECN heb ik een vacuüm-pompsysteem met turbopomp kunnen 'ritselen'. Afgezien van een kostenbesparing van vele tienduizenden guldens is de huidige opstelling een stuk gebruiksvriendelijker en veelzijdiger dan de LN_2 variant. De helium kryostaat heeft een gesloten koelsysteem waarin helium wordt rondgepompt. In de kryostaat zelf zit nog een tweede koel trap met een soort omgekeerd werkende Sterling motor. Zonder geknoei met vloeibare stikstof is deze opstelling in staat de sample houder in een dik uur tijd af te koelen van kamer temperatuur tot circa 50K! In theorie koelt de machine dan nog verder tot circa 10K maar hiervan hebben wij tot nu toe geen gebruik gemaakt.

Fig 3.8. De Leybold helium kryostaat met de besturings-unit.

3.3.3 Het vacuüm systeem

Het pompsysteem is ook samengesteld uit gebruikte delen afkomstig van andere units van ECN. Het voordeel van de huidige setup met turbo-moleculairpomp is het ontbreken van de koelval. De turbopomp zorgt ervoor dat er geen olienevel uit de voorvacuümpomp terug stroomt naar de kryostaat. Het behaalde hoge vacuüm van circa 10^{-7} Torr garandeert verder een goede thermische isolatie van de samplehouder zodat het afkoelen gemakkelijk gaat.

3.3.4 De sample houder

In de relatief kleine kryostaat is jammergenoeg geen plaats voor volledige 10x10cm zonnecellen. Het maximaal toelaatbare formaat is ongeveer 4 bij 4 cm. Maar de korrels van polykristallijn silicium zonnecellen zijn zo klein dat in samples van enkele cm^2 reeds al het goed en kwaad van dit soort cellen verenigd is zodat er uitstekend fysica mee te bedrijven valt. We weten nog zo weinig af van de fundamentele processen in polykristallijn-silicium cellen vanwege hun complexe structuur met vele korrelgrenzen, roosterfouten en verontreinigingen dat onderzoek aan kleine samples voorlopig meer dan genoeg stof tot nadenken geeft. Het valt zelfs te bezien of het meten van volledige cellen ooit wel enig nut zal hebben.
Enfin, de sample houder is door mijzelf ontworpen en gebouwd in de ECN werkplaats. De voet bestaat uit een messing cylinder die aan de bovenzijde verguld is om geoxideerde contacten te vermijden. Er is een drietal vergulde meetpennen aangebracht waarvan er één zich in een gaatje in het midden van de messing voet bevindt. Op die manier is het mogelijk een vierpuntsmeting te doen zodat de negatieve invloeden van contactweerstanden worden vermeden.

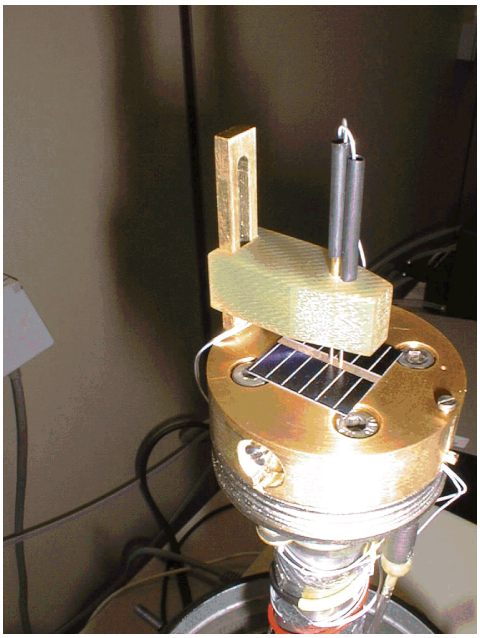


Fig. 3.9. Close up van de sample houder.

3.3.5 De besturings eenheid

Bij de vele verhuizingen die de in onbruik geraakte kryostaatopstelling heeft meegemaakt is helaas de oorspronkelijke besturings eenheid zoekgeraakt. Deze eenheid had tot taak de temperatuursensor in de kryostaat uit te lezen en aan de hand van een 'ingebouwde' ijk-curve de juiste temperatuur weer te geven. Regeling van de sample-temperatuur werkt als volgt: De koelmachine werkt constant op maximaal vermogen. Bovenop de 'koelkop' van de tweede koeltrap is een metalen schijf gemonteerd met daarin een verwarmings- element van circa 20W. Hierop is de samplehouder gemonteerd. Door tegen de koeling in te 'stoken' kan elke temperatuur van 10 tot 300K worden bereikt. Verder bood de regel unit ook de mogelijkheid via een computer met IEEE488 aansluiting (GPIB-bus) de temperatuur uit te lezen en te regelen. Vanwege het niet meer leverbaar zijn van deze (kostbare) unit bij Leybold ben ik zelf aan de slag gegaan.
Een ander probleem was de temperatuursensor, waar ook niets meer over bekend was behalve dat het om een siliciumdiode ging. Om lange levertijden voor een vervangend exemplaar mèt ijktabel te omzeilen heb ik de originele diode zelf geijkt. Dit is gedaan met onder meer smeltend ijs, vast CO_2, vloeibare stikstof en water van diverse temperaturen. Met een bekende geijkte thermometer zijn de 'hoge' temperaturen gemeten. De andere zijn bekend uit de literatuur. Het resultaat van de ijking is in de volgende tabel en grafiek te zien. De spanningswaarden in de tabel zijn gemeten over de diode terwijl er een constante stroom van 10μA door de diode werd gestuurd zoals voorgeschreven.

T(K)	V(Volt)
77	1.02
273	0.581
293	0.532
313	0.48
303	0.507
193	0.781
263	0.618
253	0.643
258	0.635
243	0.66
235	0.676

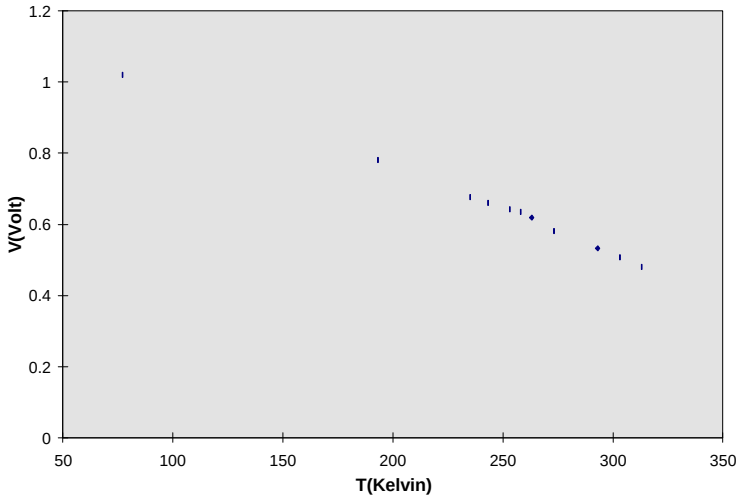


Fig. 3.10. De ijk tabel van de temperatuur sensor en bijbehorende ijk grafiek.

De gevonden ijkcurve komt redelijk overeen met een vergelijkbare curve uit de catalogus van Oxford Instruments Limited. Deze firma levert ook siliciumdioden voor het meten van lage temperaturen. In het oog springend hierbij is het vrijwel lineaire verloop van dit soort curves van net boven kamer temperatuur tot circa 50K. Daar beneden treedt plotseling een zeer sterke stijging van de spanning op. Omdat ik voor mijn ijking niets kon krijgen bij ECN dat kouder was dan 77K, is mijn curve niet betrouwbaar beneden deze temperatuur, hoewel volgens de literatuur dit type sensor zich 'netjes' gedraagt tot iets beneden de 50K. Tijdens de experimenten is er dus niet verder gekoeld dan tot 50K. Analyse van de meetpunten laat zien dat het gedrag van de diode in het bereik van interesse bijna perfect te beschrijven is met een tweedegraads functie.

Maar met een onnauwkeurigheid van ten hoogste enkele procenten is een lineair verband ook goed te gebruiken.
De nieuwe ‘Cryo Control Unit’ voorziet de siliciumdiode van een uiterst stabiele stroom van 10μA. De spanning over de diode wordt uitgelezen en weergegeven op een draaispoel-instrument. Omwille van de eenvoud is er een lineaire schaalverdeling voor deze meter gemaakt met behulp van de graveerlaser van ECN. De nauwkeurigheid van dit meetinstrument is voorlopig ruim voldoende. De uitgelezen spanning wordt echter ook aangeboden aan de ingang van een data-aquisitiekaart in de meet PC. Het is dan software matig een fluitje van een cent de juiste temperatuur af te leiden met behulp van de feitelijke ijkgegevens. Hiervan is bij mijn onderzoek vooralsnog geen gebruik gemaakt wegens het niet tijdig beschikbaar komen van de bestelde PC kaart. Een schema van de electronica van de besturings-unit is opgenomen in de bijlage.

Een andere taak van de besturings-unit is het voeden van het verwarmingselement. Er is een stroombron aanwezig die maximaal 1A gelijkstroom door het element kan sturen. De stroomsterkte en dus de mate van verwarming kan met een knop op het frontpaneel worden ingesteld, maar ook via een stuurspanning afkomstig van de DAS kaart in de PC. Een andere functie is het inschakelen van de heliumkryostaat-koelmachine, wat voorheen met de hoofdschakelaar op die machine zelf moest gebeuren. Nu kan met een klein schakelaartje op het front van de ‘Cryo Control Unit’ de kryostaat koeling worden in- en uitgeschakeld. Ook dit kan weer met de PC gebeuren. De hoofdschakelaar wordt overbrugd met een relais.

Het afkoelen en opwarmen van de kryostaat en het uitvoeren van de metingen neemt nogal wat tijd in beslag. Ook is de capaciteit van de Neslab koeler die de helium- kryostaat-koelmachine zelf op een redelijke temperatuur moet houden wat aan de lage kant. Na circa een half uur bedrijf, is de hele zaak toch zover opgewarmd dat er een rustpauze van minstens een half uur moet worden ingelast. Elke meetcyclus inclusief evacueren, afkoelen, opwarmen en beluchten duurt nu ongeveer 4 uur.

Een mogelijke verbetering zou zijn een grotere Neslab koeler, of de aanleg van een waterleiding en afvoer in de clean-room. Maar aangezien alle functies van de opstelling met de PC kunnen worden bestuurd en de metingen ook zonder technische moeilijkheden al lang genoeg duren is het in de toekomst zeer wel mogelijk de meting ‘s avonds op te starten en gedurende de nacht alle handelingen automatisch uit te laten voeren. In de ochtend is de meting klaar en de cryostaat weer op kamertemperatuur zodat deze zonder vervelende rijpvorming meteen geopend kan worden.

Fig. 3.11 De 'Cryo Control' besturings eenheid.

3.3.6 De I-V meting

De eigenlijke meting wordt gedaan met een Keithley 2400 Sourcemeter. Dit verfijnde meetinstrument is in staat om een volledige I-V curve op te meten en in zijn geheugen op te slaan. Instellen van de meetvoorwaarden, uitlezen van de data en starten van de meting vindt plaats met de PC via de GPIB bus. De sourcemeter wordt geprogrammeerd om een spanning over de te meten cel te zetten die stapvormig wordt verhoogd van 0V tot circa 1V. De stroom door de cel wordt vervolgens gemeten. De maximale stroomsterkte die het apparaat kan leveren bedraagt 1.05A. De kleinst meetbare stroom bedraagt enkele tientallen nanoampères. Voor ons onderzoek is dit bereik voorlopig voldoende.
Er is nog de mogelijkheid om de quasi-statische capaciteitsmeter van de CV-MOS opstelling te gebruiken in zijn functie als picoampèremeter, maar daar heb ik bij mijn onderzoek geen gebruik van gemaakt. In elk geval maakt de keuze voor de 2400 meter de opstelling compact, gebruiksvriendelijk en vrij ongevoelig voor storingen omdat de samplehouder met afgeschermde bedrading rechtstreeks op de meter is aangesloten, los van alle regelingen en besturingen die er verder nog zijn.

3.3.7 De software

De besturings software is gemaakt in de programmeeromgeving Test-Point van Keithley. Vooralsnog is het programma niet in staat zelfstandig metingen te doen gedurende de nacht. Zodra de PC-DAS kaart die voor de opstelling nodig is beschikbaar komt, kan de programmatuur relatief eenvoudig uitgebreidt worden om de meetopstelling te gaan besturen. Tot dusver kan enkel de 2400 sourcemeter worden bestuurd en uitgelezen. Bij elke meting wordt de temperatuur dus afgelezen op de draaispoelmeter en met de hand ingevoerd.

3.4 De experimenten

3.4.1 Inleiding

Hoewel voor de metingen meerdere samples zijn gebruikt, worden in dit werk de meetresultaten van slechts enkelen gepresenteerd. Voor dit laatste onderdeel van mijn werk bleef helaas slechts weinig tijd over. Het ontwerpen en bouwen van de donker I-V meetopstelling bleek een intensief en tijdrovend karwei. Ook is de fysica van de zonnecellen zo complex, dat er zonder twijfel een intensieve vervolgstudie voor nodig is, om meer inzicht te krijgen in de fundamentele processen met behulp van de donker I-V opstelling.

3.4.2 Sample preparatie

Er is een beperkt aantal samples gemaakt door met de laser kleine vierkantjes te snijden uit grote cellen. Er is gebruik gemaakt van een multikristallijn-silicium zonnecel van ECN en een monokristallijn-silicium cel van onbekende oorsprong. Deze laatste cel is gekocht via een elektronica-postorderbedrijf. Deze samples zijn getest in de ECN zonsimulator zodat de belangrijkste parameters bekend zijn. Van deze set is één multi-kristallijn-silicium celletje met een oppervlak van 4 cm^2, MU3 genaamd, en één celletje monokristallijn materiaal van 2.25 cm^2, MO1 gemeten. Verder zijn in een eerder stadium 2 monokristallijn-silicium celletjes met een oppervlak van 4 cm^2, MO2 en MO4 van ECN gemeten. Van deze laatste cellen zijn verder geen parameters bekend. Uiterlijk verschillen deze laatste 2 cellen duidelijk van de monokristallijn-silicium cel MO1. De processing is blijkbaar verschillend en verwacht werd dan ook dat de resultaten beduidend van elkaar zouden afwijken.
Ten slotte is er ook een siliciumdiode van het type 1N4006 gemeten. Dit is gedaan ter vergelijking van de vorm van de I-V curve met die van de zonnecellen. Aan dit sample zijn verder geen berekeningen gedaan.

3.4.3 Vergelijking van diverse samples

Alle gebruikte samples zijn onder afkoeling gemeten vanaf 300K tot 50K in stappen van 50K. Om een vergelijking te kunnen maken tussen de diverse materialen is van elk experiment de eerste meting genomen, namelijk die bij kamertemperatuur of dicht daarbij. Deze curves zijn in één grafiek bij elkaar gezet. In figuur 3.12a op de volgende pagina is het resultaat te zien, met de stroom *I* uitgezet op lineaire schaal. Duidelijk is dat bijna alle curven veel lijken op het ‘gewone’ diodemodel, zie figuur 3.5. Met een lineaire stroomschaal is het dus niet mogelijk de invloed van de tweede diode uit het 2-diodenmodel af te lezen. Daarvoor is het echt noodzakelijk om een logaritmische schaal te gebruiken. Verder valt het op dat sample MO2 vanaf circa 0.5V een lineair verband tussen *V* en *I* laat zien hetgeen duidt op een hoge serieweerstand in het sample. Dit kan worden veroorzaakt door bijvoorbeeld een slechte metalisatie.

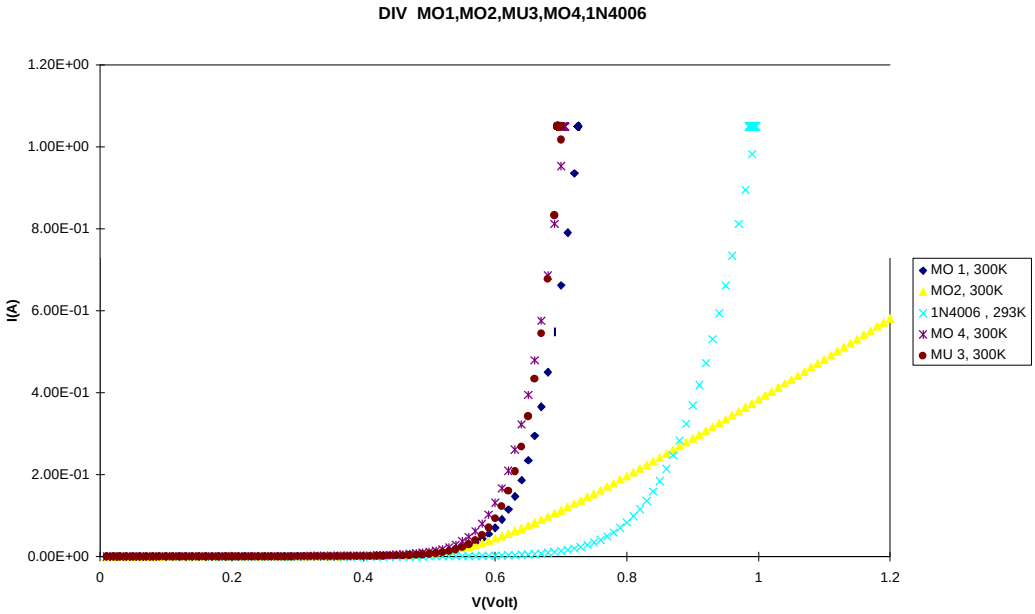


fig 3.12a. I-V curven bij kamertemperatuur van verschillende zonnecellen en een diode. Vertikaal is de stroomsterkte uitgezet op lineaire schaal.

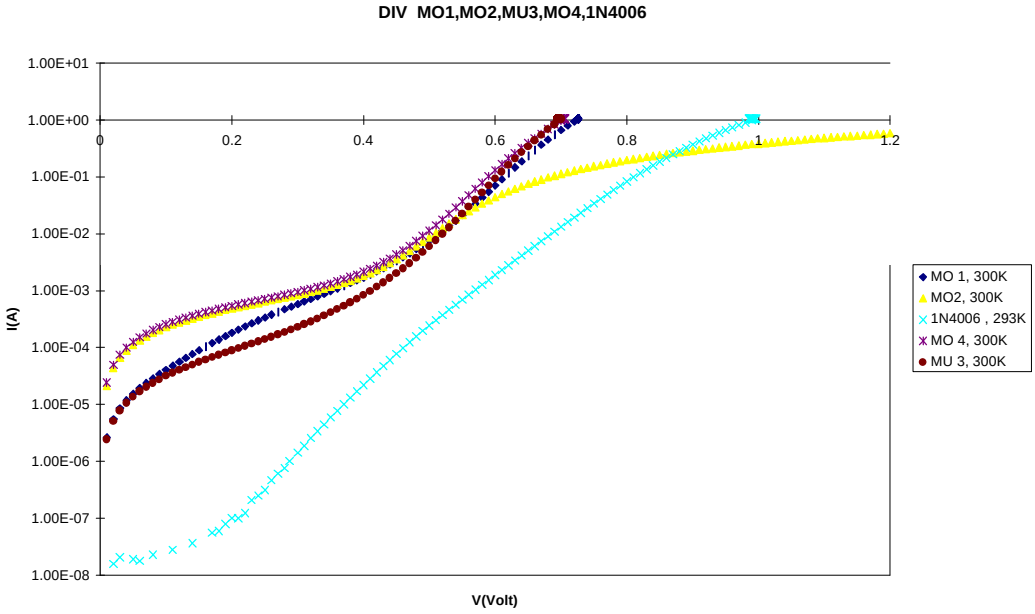


fig 3.12b. Dezelfde figuur, maar nu met de stroom op log schaal.

Overigens moet worden opgemerkt, dat op de verticale as niet de *stroomdichtheid* is uitgezet maar de *stroom*. Daardoor is het niet mogelijk de samples numeriek te vergelijken. De stroom door de diode 1N4006 lijkt erg klein ten opzichte van de stromen door de zonnecellen, maar de chip in deze diode is slechts circa $1mm^2$ klein dus de stroomdichtheid is vele malen groter dan die bij de zonnecellen. De curves voor de cellen MO2 en MO4 lopen parallel voor lage stromen hetgeen ook te verwachten viel gezien hun gelijke materiaal, afkomst en formaat. Door een vermoedelijke fout in de metalisatie vertoont cel MO2 zoals reeds genoemd een afwijkend verloop voor hogere stromen door een hoge serieweerstand.

Verder is in de grafieken te zien dat alle zonnecel samples (behalve MO2) voor hogere spanningen nagenoeg dezelfde stroom laten zien. Dit is opvallend omdat het hier om 3 nogal verschillende samples gaat. MO1 is beduidend kleiner dan MO4 en MU3, en heeft dus een grotere stroomdichtheid. Maar voor grotere spanningen en stromen zijn de verschillen tussen de samples MO4 en MU3 erg klein. Misschien kan hieruit de conclusie worden getrokken dat voor de eerste diode in het 2-dioden model, die ontstaat door drift/diffusie stromen, de invloed van belangrijke verschillen in het materiaal klein is. In dit geval is het belangrijkste verschil het al of niet voorkomen van korrelgrenzen in het multi- resp. monokristallijn-silicium.

Voor kleine stromen valt het op dat het juist de monokristallijn-silicium samples MO2 en MO4 zijn, die de grootste waarde te zien geven. Aangezien deze stroom, de tweede diodestroom volgens het theoriemodel zijn oorsprong vindt in recombinatie in de ruimteladingszone, mag je aannemen dat het materiaal gebruikt voor deze overigens oude cellen, niet zo best is. Waarschijnlijk zitten er nogal wat verontreinigingen in het materiaal, die toestanden in de bandgap veroorzaken. Deze toestanden spelen een centrale rol bij recombinatie.

Ook valt nog op te merken dat de MO1 curve voor spanningen tussen circa 0.1 en 0.5 Volt een wezenlijk ander verloop te zien geeft dan alle andere zonnecelsamples. In plaats van ‘hol’ of ‘recht’ loopt de MO1 curve ‘bol’. De richtingscoëfficiënt neemt bij deze curve na een maximum even af, om uiteindelijk weer toe te nemen. De vorm van de MO1 curve lijkt in dit gebied nog het meest op die van de diode 1N4006. Het zou kunnen dat dit duidt op gebruik van vergelijkbaar materiaal.

Ten slotte de opmerking dat bij de meting aan de diode 1N4006 de grenzen van het meetsysteem worden bereikt. De diode curve laat voor lage spanningen nogal wat ruis zien. Voor de duidelijkheid heb ik een aantal meetpunten weggelaten. Maar het is duidelijk dat er geen stromen lager dan 10^{-8} A gemeten kunnen worden. Als we nog lager willen gaan, dan zal toch de picoampèremeter van de CV-MOS opstelling aangesloten moeten worden. Maar dan valt te bezien of de huidige bedrading geschikt is voor deze extreem lage stromen. Misschien moet de 4-aderig afgeschermde draad die loopt van de sample houder naar de Keithley 2400 sourcemeter in dat geval worden vervangen door 4 afzonderlijke coaxkabels. De toekomst cq. verder onderzoek zal moeten uitwijzen of dit gewenst is.

3.4.4 Reproduceerbaarheid

Om te controleren of de metingen reproduceerbaar zijn en of er eventueel hysterese in het systeem zit, is het volgende experiment gedaan. Een sample is gemeten onder afkoeling, bij verschillende temperaturen. Daarna is met behulp van het verwarmingselement in de koelkop de temperatuur weer verhoogd en zijn alle metingen herhaald in omgekeerde volgorde. Het resultaat is te zien in figuur 3.13.
Voor de duidelijkheid zijn de temperaturen van de curven gemeten onder afkoeling weergegeven met ronde getallen. De metingen zijn onder opwarming herhaald bij dezelfde temperaturen maar voor het gemak weergegeven als de temperatuur - *1K*.

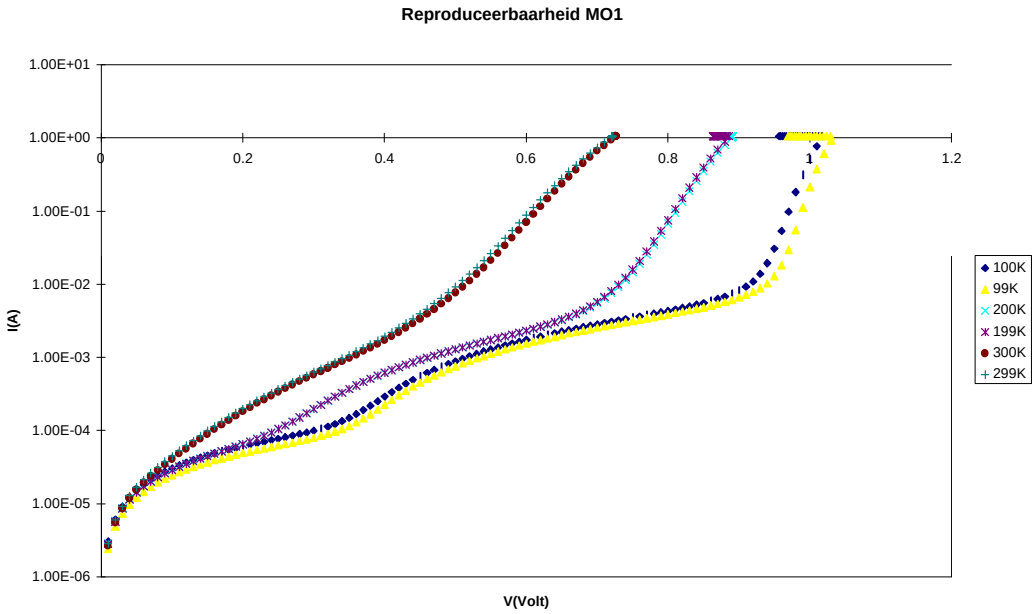
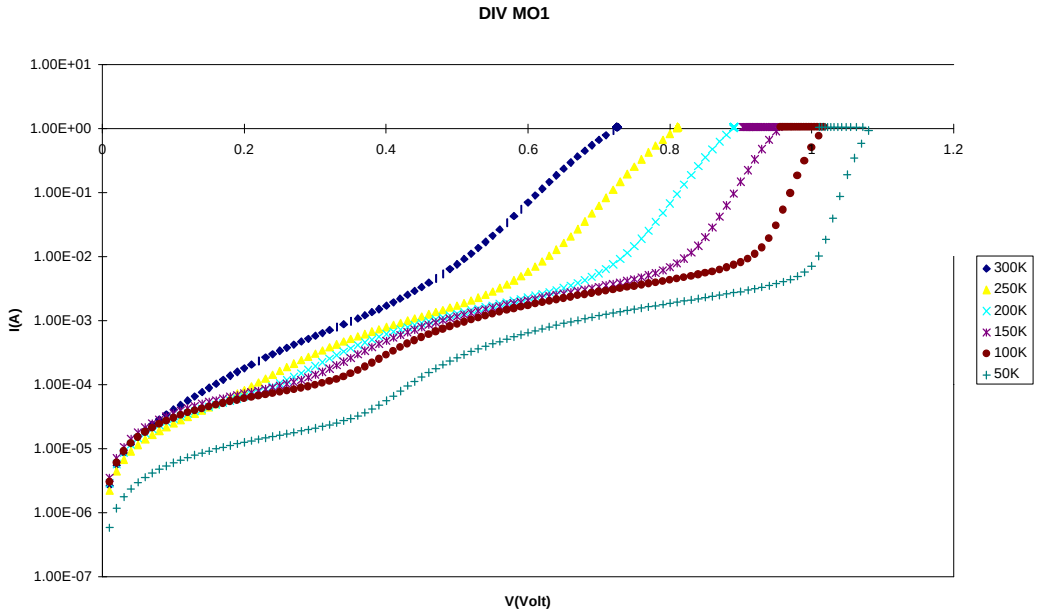


fig. 3.13 I-V curves MO1 sample, gemeten onder afkoeling (ronde getallen voor de temperatuur) en bij opwarming.

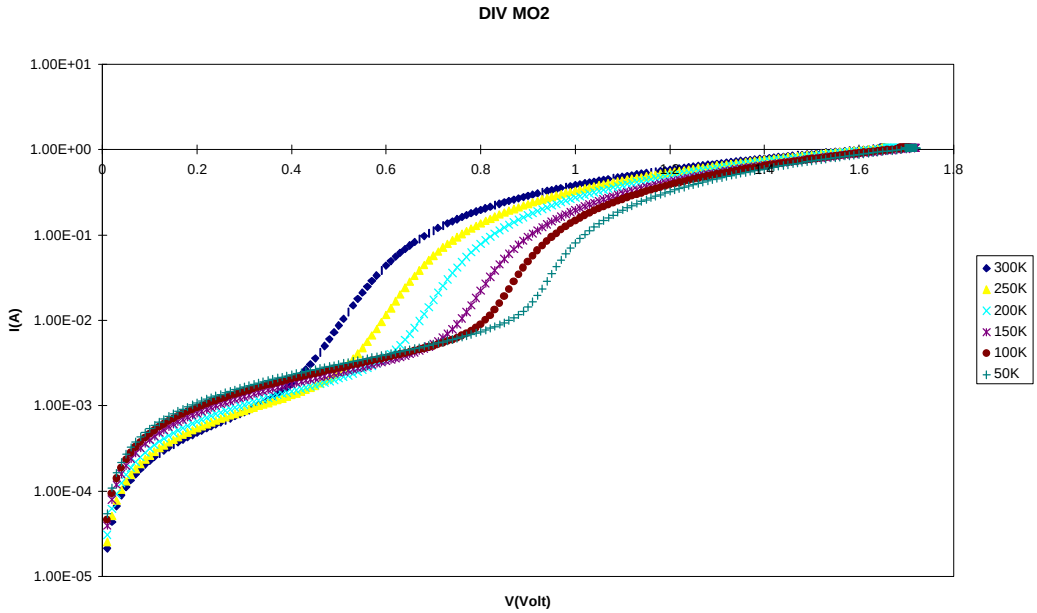
Te zien is dat het er helemaal niet slecht uitziet met de reproduceerbaarheid. Wel blijkt dat het erg belangrijk is om de temperatuurschaal op de Cryo Control unit goed af te lezen want bij de 100K meting heb ik dat wat slordig gedaan. Alle andere metingen liggen exact over elkaar heen. In de grafiek zijn slechts 6 van de in totaal 12 metingen afgebeeld omwille van de overzichtelijkheid. Maar ook de niet afgebeelde curves lagen exact over elkaar heen.
Wat de betrouwbaarheid van de temperatuurmeting betreft kan ik kort zijn; Zo goed en zo kwaad als het mogelijk was met de beschikbare middelen heb ik mijn sensor geijkt. Alleen een uitgebreide ijking onder nauwkeurig omschreven omstandigheden en met goede apparatuur kan uitsluitsel geven over de betrouwbaarheid. Maar gezien het vriendelijke verloop van de ijkcurve (zie paragraaf 3.3.5 en figuur 3.10) neem ik aan dat de metingen redelijk betrouwbaar zijn.

3.4.5 I-V curves bij verschillende temperaturen

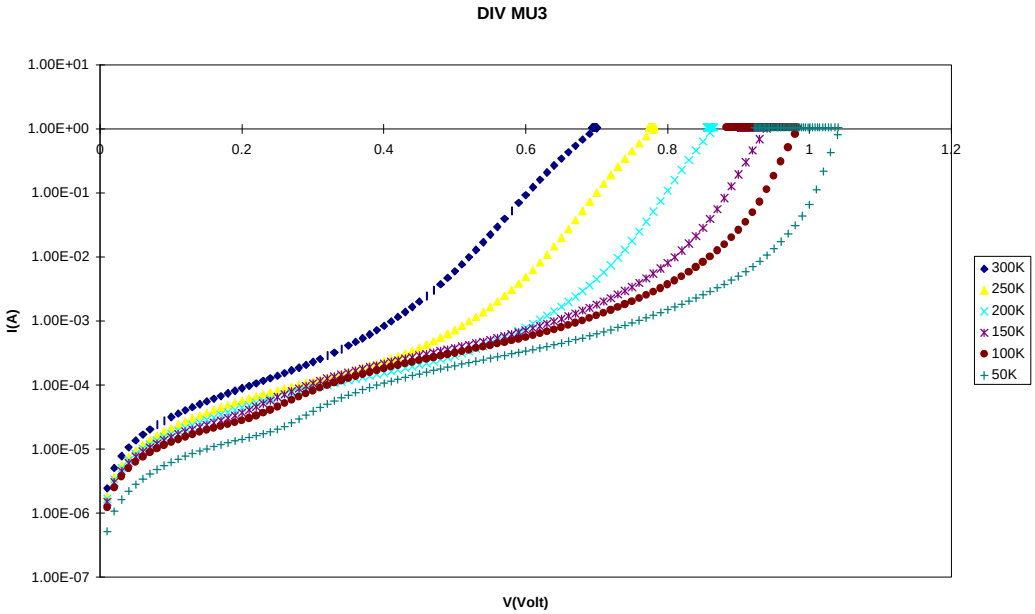
In de volgende figuren zijn de resultaten weergegeven van de volledige metingen aan de 4 samples en aan de diode 1N4006. Alle stromen zijn uitgezet op logarithmische schaal.



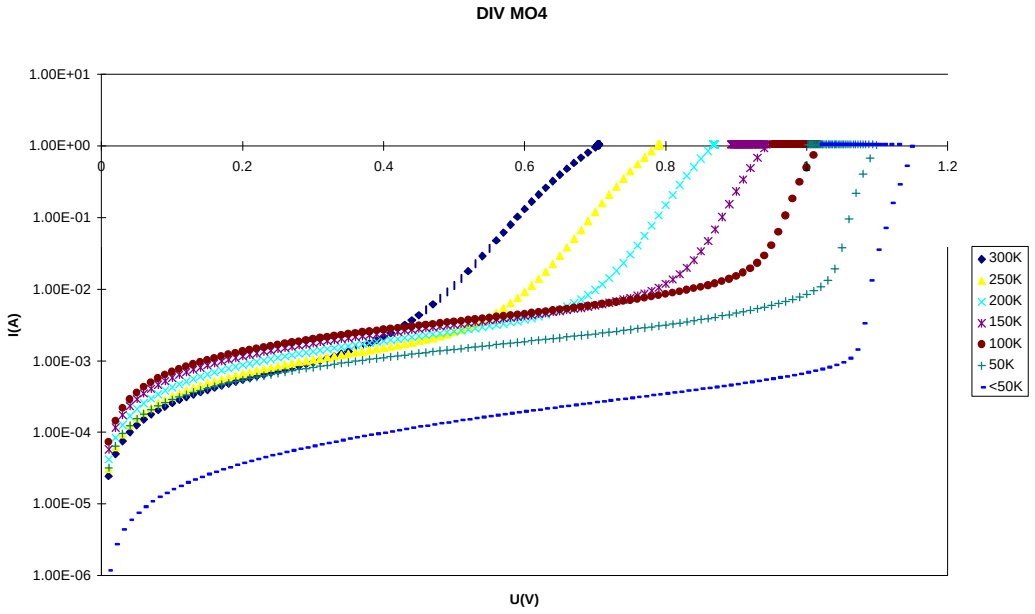
figuur 3.14 I-V karakteristieken van sample MO1.



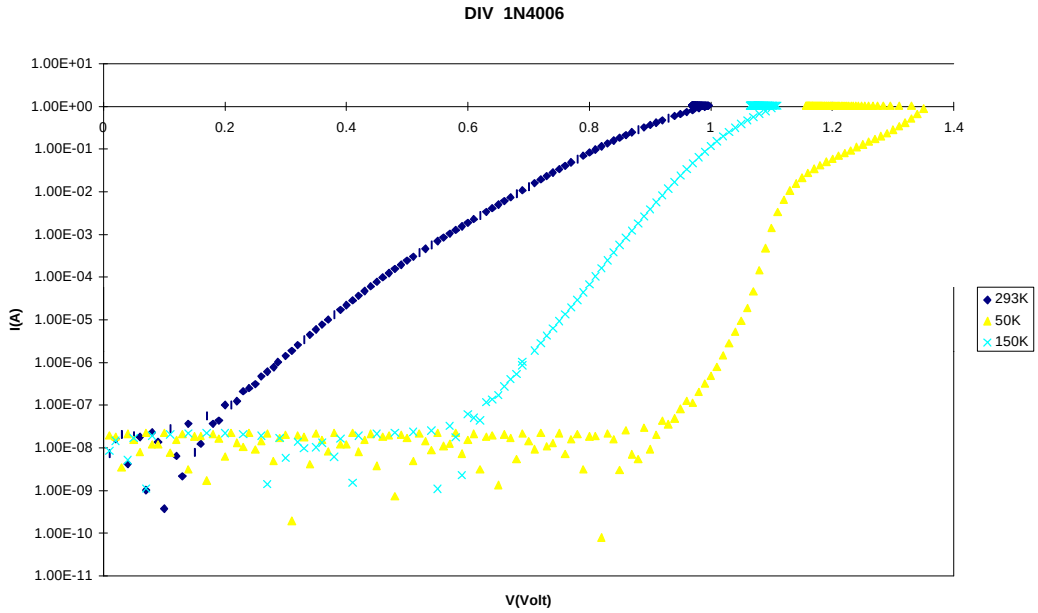
figuur 3.15 I-V karakteristieken van sample MO2.



figuur 3.16 I-V karakteristieken van sample MU3.



figuur 3.17 I-V karakteristieken van sample MO4.



figuur 3.18 I-V karakteristieken van diode 1N4006.

Allereerst dient opgemerkt te worden dat de curves allemaal stoppen bij circa 1A en dat ze in sommige gevallen weer ‘achteruit’ lopen. Dit verschijnsel is vrij eenvoudig te verklaren. De Keithley 2400 sourcemeter levert een maximale stroom van 1.05A in het gekozen spanningsbereik en dus stoppen de curves daar. Omdat de spanning waarbij die maximale stroom wordt bereikt met afnemende temperatuur groter wordt, is tijdens de experimenten tussen de metingen door regelmatig de maximale meetspanning verhoogd.
In het geval dat de maximale stroom bereikt is, maar nog niet de maximaal ingestelde spanning, meet de sourcemeter nog even door. In het preparaat wordt gedurende die laatste seconden een vermogen gedissipeerd van minstens 1 Watt. Door opwarming van het sample neemt de spanning bij maximale stroom weer af, vandaar het terug lopen van de curven.

Hoewel de silicium diode 1N4006 duidelijk een aparte plaats inneemt, is in alle andere curven met enige fantasie het 2-dioden model te herkennen. In alle curven is een soort aanloopstuk te zien. De curves beginnen allemaal steil maar buigen vrij snel af richting de spannings-as. Dit effect wordt gedeeltelijk veroorzaakt door de shuntweerstand. Een andere oorzaak is eenvoudig te begrijpen aan de hand van de formule voor de diode- stroom, formule 3.25. Voor kleine spanningen is de factor 1 niet langer te verwaarlozen ten opzichte van de e-macht. Het min of meer rechte stuk dat daarna volgt is de tweede diode stroom veroorzaakt door generatie/recombinatie in het ruimteladingsgebied. Daarna vindt er weer een overgang plaats naar een nieuw min of meer recht stuk met een grotere helling. Dit is de eerste diode stroom ten gevolge van drift/diffusie. Daarna buigen de curves in meerdere (zeer duidelijk bij MO2) of mindere mate af voor hoge stromen door serieweerstandseffecten.
Het gedrag van de samples is in grote lijnen redelijk te beschrijven met het afgeleide model en redelijk numeriek te reproduceren met de waardes voor de diverse parameters, die zijn verkregen met behulp van de zonsimulator. Afwijkingen van dit gedrag zijn helaas meer regel dan uitzondering. Zo vertonen diverse I-V curves vreemde bochten en knikken. Dit is vooral het geval bij de multikristallijn-silicium cel MU3 en bij de monokristallijn-silicium cel MO1.

Deze bochten worden vaak gevolgd door een min of meer recht stukje grafiek. Dit doet vermoeden dat het 2-dioden model echt te kort schiet om de werkelijkheid goed te beschrijven, en dat er wellicht een derde diode term toegevoegd moet worden. Jammergenoeg is er niet zomaar een fysisch verschijnsel te noemen dat een derde diode rechtvaardigt en eventueel zelfs beschrijft. Dit soort verschijnselen is vooral te zien bij lagere temperaturen. Wellicht gelden bepaalde aannames en vereenvoudigingen in de theorie, die leiden tot een eenvoudig en hanteerbaar 2-dioden model niet meer. Een uitgebreide studie zal meer duidelijkheid moeten verschaffen over dit soort verschijnselen.

Een ander wat pijnlijk punt is het overduidelijke gegeven dat bij sommige preparaten, curves gemeten bij een lagere temperatuur, curves van hogere temperatuur snijden. Kortom, de stroom wordt in absolute zin groter bij lagere temperatuur, weliswaar in een bepaald gebied bij lage spanningen en stromen, maar toch…
Er is mij geen enkel theoretisch feit bekend waar een dergelijk verschijnsel uit zou moeten blijken. Bij nog lagere temperaturen zien we dat de stroom weer kleiner wordt zodat er een maximum ligt, ergens tussen 100K en 200K. Ook literatuur onderzoek in de universiteitsbibliotheek en bestudering van enkele relevante publikaties konden geen licht op de zaak werpen. Ik zie geen aanleiding om een systematische of toevallige meetfout aan te nemen. Ook hier zal uitgebreid onderzoek gedaan moeten worden om de oorzaak te achterhalen.

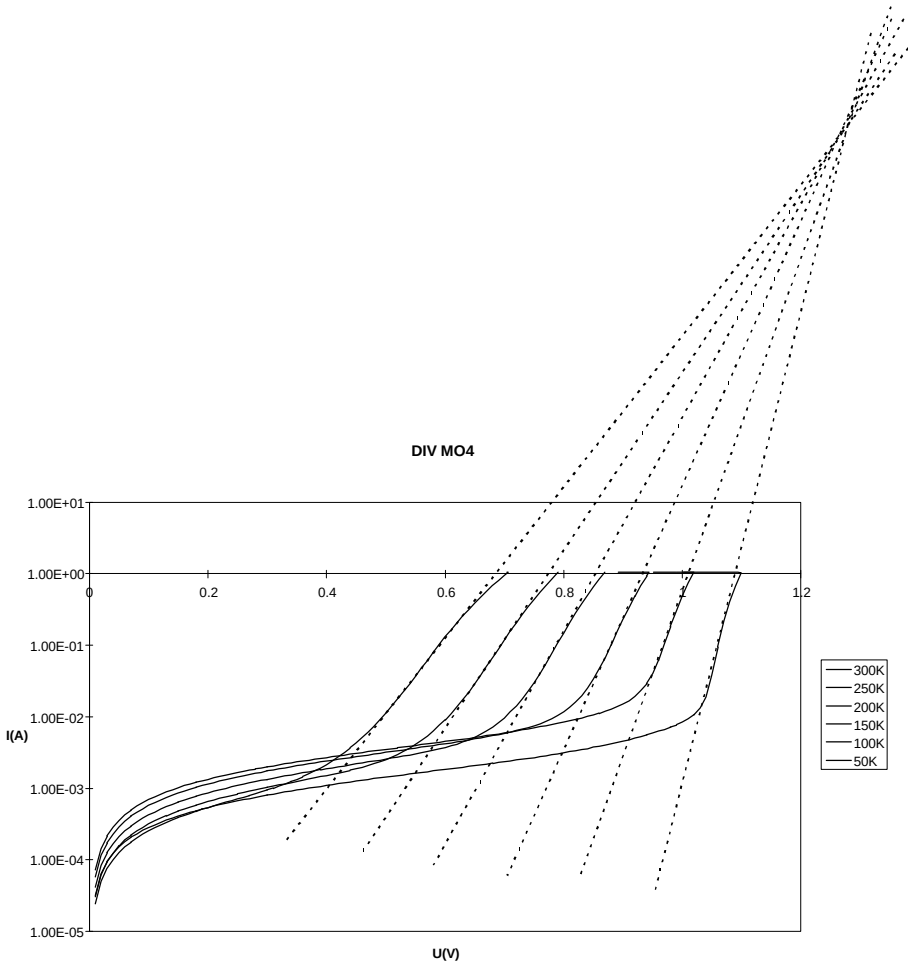
In de grafiek van sample MO4 is ook een meting opgenomen die is uitgevoerd bij een veel lagere temperatuur. De koelmachine is hier nog een kwartier tot een half uur langer aangelaten, en het vermoeden bestaat dat de temperatuur tussen 10K en 30K moet hebben gelegen. Exact is dit niet bekend vanwege het feit dat de temperatuurmeter maar geijkt is tot circa 50K, en de schaalverdeling daar ook ophoudt. In elk geval is het interessant om te zien dat dan de stroom over de gehele linie één à twee grootte ordes kleiner wordt en dus als het ware instort. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de scherpe knik in de Fermi-Dirac verdeling. Deze verdeling die de bezetting van de nivo's als functie van de energie weergeeft, verandert met de temperatuur zodanig, dat op zeker ogenblik de scherpe knik in deze verdeling 'door' het nivo van de geleidingsband schuift, zodat de ionisatie van donoren, die voorheen nagenoeg 100% bedroeg, plotseling zeer sterk afneemt. De geleidbaarheid van het silicium neemt dan drastisch af zodat de stroom door het materiaal fors kleiner wordt.

3.4.6 Temperatuurafhankelijkheid van de eerste diode stroom

Uit de I-V curves bij verschillende temperaturen kan een verband tussen I_{01} en de temperatuur worden afgeleid. Als er geen andere factoren zouden meespelen, dan vormden de I-V curven op logarithmische schaal rechte lijnen. Het snijpunt van een dergelijke lijn met de verticale (stroom) as zou I_{01} zijn. Om de as-afsnijdingen te bepalen uit de metingen kunnen de meetpunten in het gebied, waar de stroom gelijk wordt geacht aan de eerste diodestroom (de rechte lijnstukken rechts boven in de I-V curven), ingevoerd worden in een computerprogramma om er vervolgens een rechte lijn aan te fitten. Helaas is deze methode nogal bewerkelijk en daarom heb ik er voor gekozen om dit met de hand te doen. Met potlood en lineaal is op 'ouderwetse' manier telkens de raaklijn bepaald aan de diverse krommes. Hieruit is de as-afsnijding I_{01} bepaald. Uit de helling kan overigens gemakkelijk de diode factor worden bepaald aangezien de helling in theorie gelijk is aan *q/nkT * LOG(e)*, waarbij *n* de diodefactor voorstelt.

Tijdens het tekenen van de raaklijnen viel het volgende in het oog springende feit op. Het lijkt er sterk op, dat de genoemde raaklijnen aan de I-V curves door één punt gaan. Dit punt ligt ver buiten het kader van de diverse grafieken, maar kan op een groot stuk papier gemakkelijk geconstrueerd worden. Hoewel de raaklijnmethode erg onnauwkeurig is, en er bij een groot deel van de grafieken weinig meetwaarden op het genoemde rechte lijnstuk liggen, wordt de suggestie van één enkel snijpunt per sample wel erg sterk gewekt.

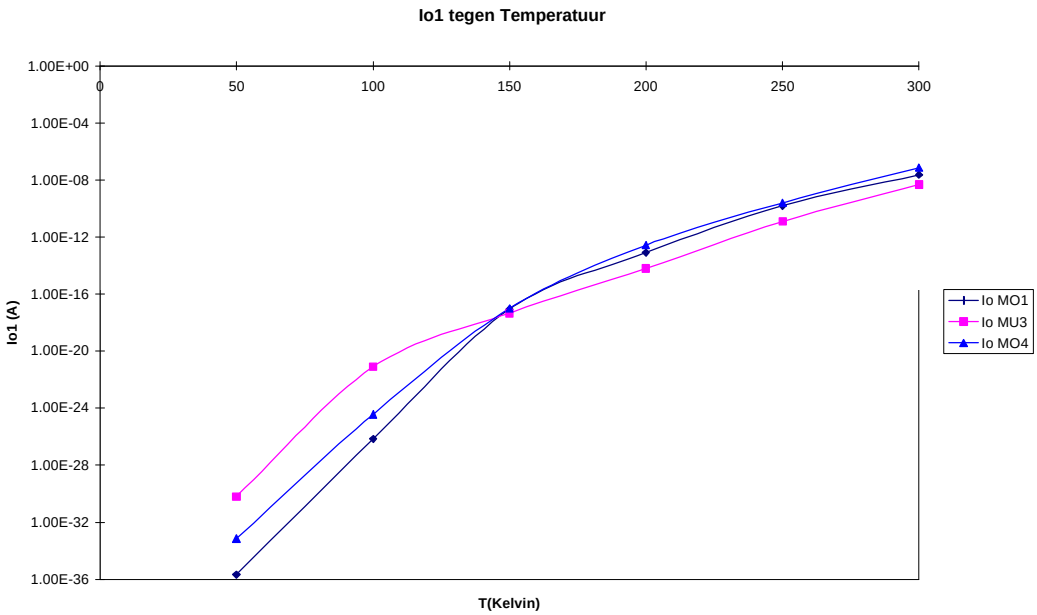
In onderstaande figuur 3.19 is ter verduidelijking een weergave te zien van de constructie van deze raaklijnen. De figuur is met behulp van een computertekenprogramma tot stand gekomen. De werkelijke analyse is uitgevoerd met potlood, lineaal en rekenmachine. Hoewel alleen de constructie bij sample MO4 is afgebeeld, is er ook bij de andere zonnecelsamples sprake van de suggestie van één snijpunt.



figuur 3.19 Raaklijncontructie ter bepaling van I_{01} en de diode factor.

Vergelijking van de gevonden snijpunten voor de verschillende samples toont aan dat de x-coördinaat van de snijpunten, ofwel de spanning telkens gelijk is aan *V=1.3 –0.1 Volt*.
Het zeer beperkte aantal gemeten samples en de onnauwkeurigheid van de raaklijn methode maken evenwel het trekken van een algemene conclusie uiterst dubieus. Niettemin wil ik er toch op wijzen dat het gevondene minstens opmerkelijk is en eventueel in de toekomst verder uitgediept dient te worden. De stroomsterkte bij dit snijpunt bleek bij de monokristallijn-silicium samples MO1 en MO4 ongeveer gelijk uit te komen op een niet geringe $10^{5.8-.6}A$. De multikristallijn-silicium cel MU3 komt zelfs uit op een astronomische $10^{7.4}A$! Wellicht is dit getal, dat geen enkele praktische waarde heeft, indicatief voor de materiaalsoort, in dit geval mono- versus multikristallijn materiaal.
Verder onderzoek zal moeten uitwijzen in hoeverre een fysische constante debet is aan dit verschijnsel in zover er al sprake is van een verschijnsel. Ten slotte nog de opmerking dat sample MO2 niet is gebruikt voor de analyse omdat het afbuigen van de lijnen door serieweerstandseffecten het tekenen van raaklijnen zinloos maakt.

In onderstaande figuur 3.20 is het uit de metingen afgeleide verband weergegeven tussen I_{01} en de temperatuur. De lijnen door de weinige punten dienen er enkel voor om het oog te leiden. Duidelijk te zien is het vergelijkbare verloop van de lijnen voor de monokristallijn-silicium cellen. Let op, numerieke vergelijking is in de grafiek niet mogelijk want er is de *stroom* en niet de *stroomdichthei*d uitgezet. De samples zijn van ongelijke afmetingen.
Niettemin valt de gelijke vorm op. Enigszins afwijkend is het verloop voor de multikristallijn-silicium cel. Ook hier is het niet mogelijk algemene conclusies te trekken gezien het beperkte aantal samples en metingen. Het is wel mogelijk om in dit stadium een vergelijking met de theorie te maken.



figuur 3.20 Eerste diode stroom I_{01} a.f.v. de temperatuur.

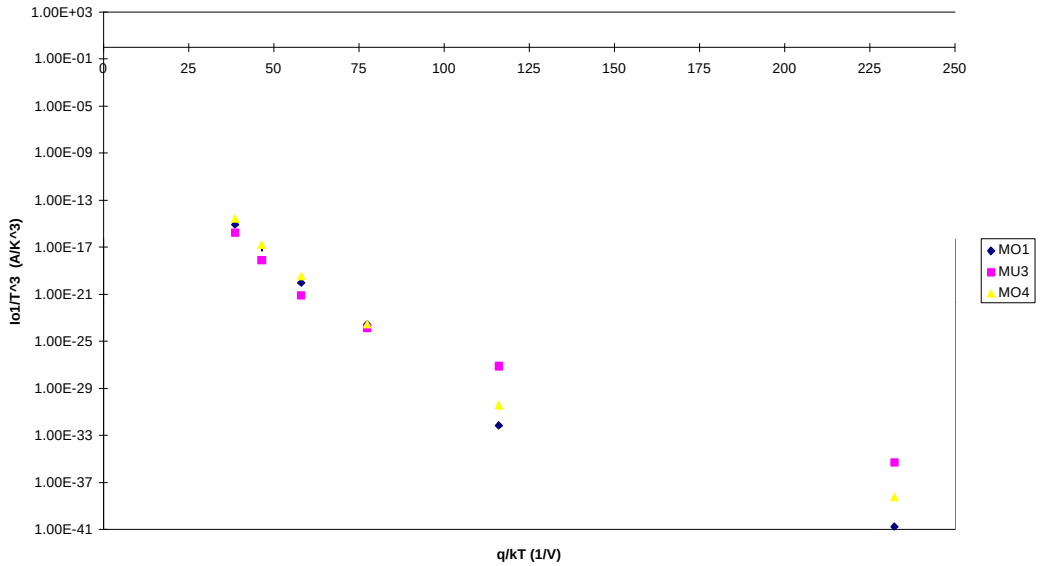
Volgens de theorie hangt I_{01} van de temperatuur af via de volgende evenredigheid [10]:

$$I_{01} \quad \propto \quad T^3 e^{-\frac{E_G(T)}{kT}} \tag{3.33}$$

Waarbij de bandgap E_G voor silicium van de temperatuur afhangt volgens:

$$E_G \quad = \quad E_G(T=0K) \; - \frac{T^2 \cdot \; 4.73 \cdot 10^{-4}}{636 + T} \tag{3.34}$$

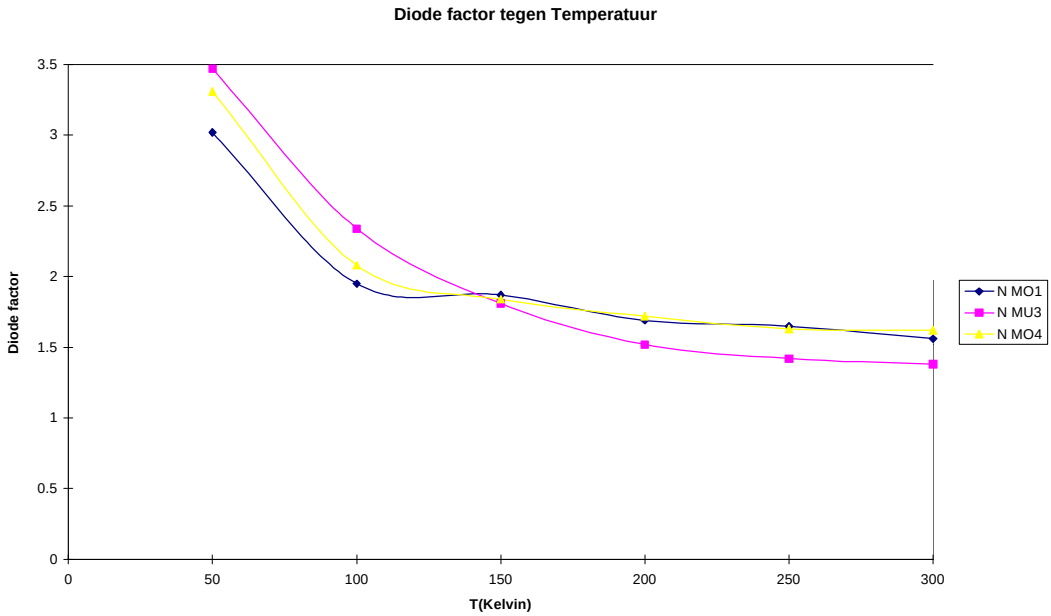
De bandafstand van silicium bedraagt *1.1eV* en is zoals blijkt uit bovenstaande afhankelijkheid nagenoeg constant in het betreffende temperatuurgebied. Om het theoriemodel te toetsen aan de metingen zijn de waardes van I_{01} voor de samples MO1, MU3 en MO4 zodanig uitgezet tegen een uit de temperatuur afgeleide grootheid, dat er een lineair verband zou moeten ontstaan. Dit is bereikt door I_{01}/T^3 uit te zetten tegen q/kT. Zie figuur 3.21.



figuur 3.21 Toetsing van theoriemodel aan de metingen voor I_{01}.

Het verwachte lineaire verband blijkt slechts voor een deel van het temperatuurbereik met enige fantasie in de diverse metingen te herkennen te zijn. Vooral bij lage temperaturen loopt het duidelijk spaak. De multikristallijn-silicium cel MU3 gedraagt zich het ‘slechtst’. Het afgeleide theoretische verband lijkt dus alleen voor niet al te lage temperaturen een redelijke benadering te geven voor de werkelijkheid. Hierbij moet echter niet uit het oog verloren worden, dat de manier waarop de I_{01} waarden uit de metingen zijn gehaald niet erg nauwkeurig is. Ook kan een LOG schaal vaak erg bedrieglijk zijn! Omdat voor grotere stromen serieweerstandseffecten een rol gaan spelen, zou het beter zijn om een goede softwarematige ‘fit’ uit te voeren aan alle curves, uitgaande van een vervangings-schema voor de gebruikte samples waarbij rekening wordt gehouden met shunt- en serieweerstanden. Gezien het prille stadium waarin dit onderzoek zich bij ECN nog bevindt, en de beperkte tijd was er voor mij jammer genoeg geen mogelijkheid om dit verder uit te diepen.

Volgens het theoriemodel geldt voor de eerste diode een diodefactor 1. Dat wil zeggen in de exponent van de e-macht in de uitdrukking voor de stroom staat *qV/nkT*, met *n=1*. In de praktijk (althans die van mij) blijkt dit ook niet op te gaan voor onze zonnecellen. Uit de metingen blijkt dat ook voor diffusiestromen geldt dat de diodefactor ongelijk is aan 1, en temperatuurafhankelijk is. Zie figuur 3.22.



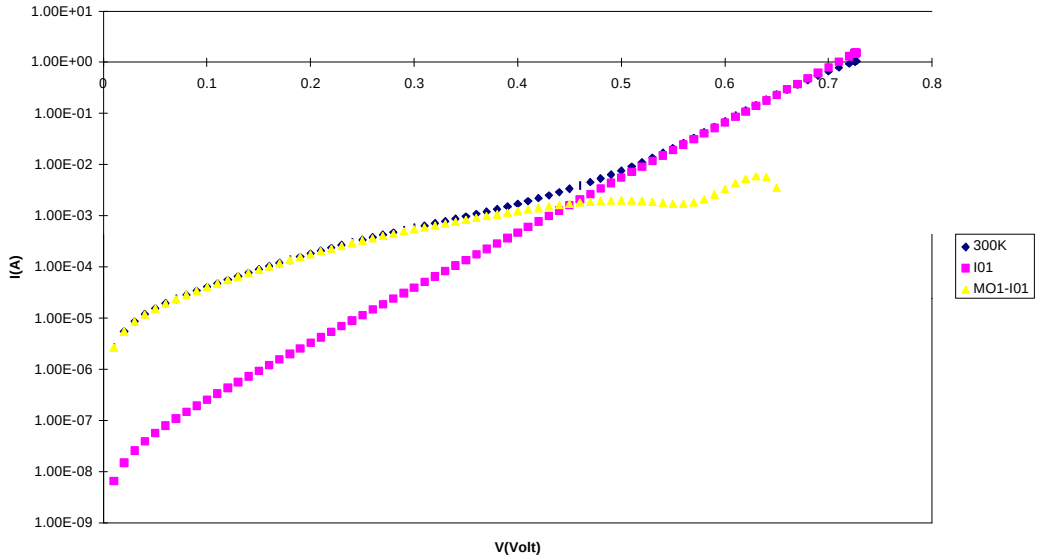
figuur 3.22 Diodefactor voor diffusiestromen in de zonnecel.

Ook hier blijkt dat beneden de 100K de afwijkingen van een min of meer constante diodefactor steeds groter worden. Dit hangt samen met het mislopen van de voorspelling voor I_{01}. De conclusie hieruit kan zijn dat het gehanteerde theoriemodel niet voldoende geraffineerd is om de complexe processen te beschrijven die in de zonnecellen plaatsvinden, in elk geval niet over een groot temperatuurbereik.

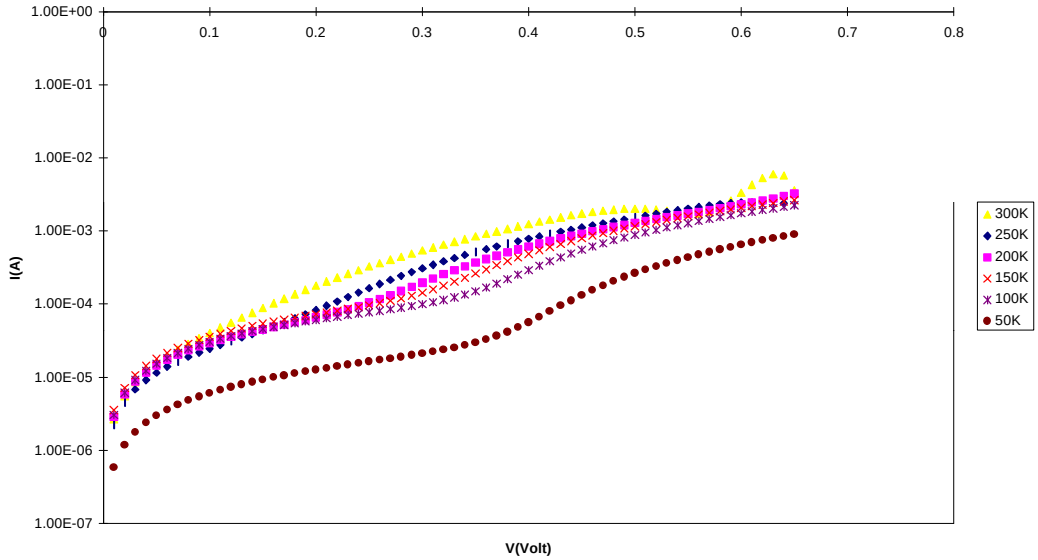
3.4.7 De tweede diode stroom

Om wat meer inzicht te krijgen in de tweede diodestroom is het volgende plaatje gemaakt (fig 3.23 op de volgende pagina). In deze grafiek is voor het sample MO1 voor 300K nogmaals de I-V karakteristiek afgebeeld. In hetzelfde plaatje staat ook de eerste diodestroom uitgezet, met als inputparameters de I_{O1} en de diodefactor die uit de eerste curve zijn afgeleid. De derde curve geeft het verschil zodat dan enkel de tweede diodestroom overblijft inclusief de eventuele andere componenten, die niet met het twee diodenmodel te verklaren zijn.

In figuur 3.24 is dit gedaan voor alle metingen aan sample MO1. Geheel volgens verwachting ziet de grafiek er uit als het eerste deel van de grafiek voor de totale stroom (fig. 3.14). De eerste diodestroom wordt pas dominant vanf een spanning van circa 0.6V. Daarvoor is de diffusiestroom te verwaarlozen ten opzicht van de recombinatiestroom; de tweede diodestroom.

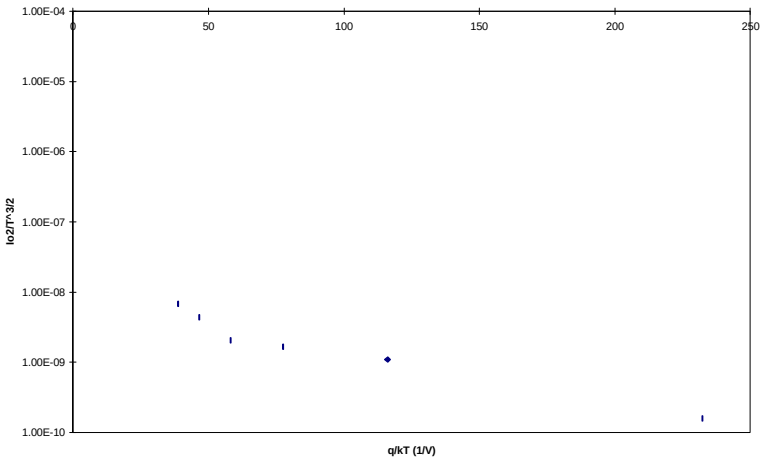


figuur 3.23 Constructie van de tweede diode stroom.

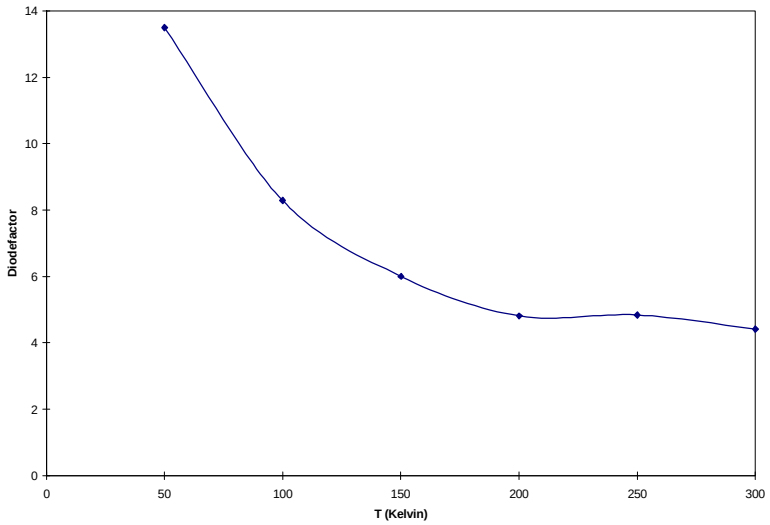


figuur 3.24 Resulterende tweede diode stroom voor sample MO1.

In deze grafiek kan maar met moeite een recht lijnstuk worden gevonden. Bij spanningen rond de 0.3V is er telkens met enige fantasie een recht lijnstuk te ontwaren. Met behulp van de raaklijnmethode zijn hier de I_{02} waarden uit berekend en de diodefactoren. Weer wil ik wijzen op de onnauwkeurigheid van deze methode. Ik zal er verder dan ook geen conclusies uit trekken. Het resultaat van de analyse voor sample MO1 is afgebeeld in figuren 3.25 en 3.26 op de volgende pagina.



figuur 3.25 Gelineariseerde tweede diode stroom voor sample MO1.



figuur 3.26 Diode factor van tweede diode voor sample MO1 tegen temperatuur.

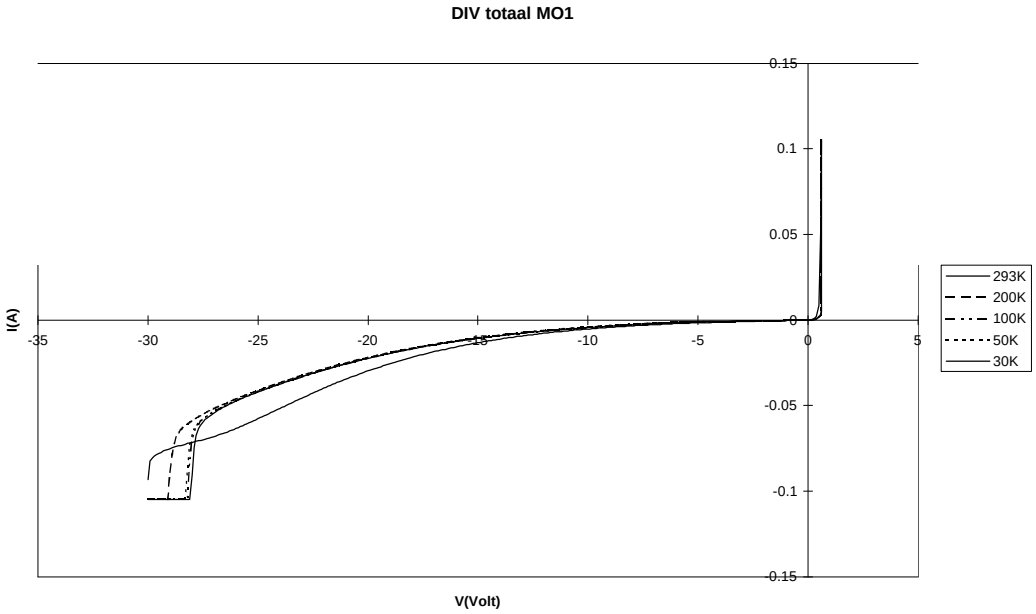
De tweede diode stroom I_{02} is gelineariseerd met het gegeven dat deze stroom volgens de theorie [10] afhangt van de temperatuur analoog aan formule 3.3, maar dan volgens $T^{3/2}$. De verwachte diodefactor is 2. Hoewel het gevonden verband net als bij I_{01} redelijk lineair uitvalt, moet hier weer uiterste voorzichtigheid bepleit worden. Op logarithmische schaal lijken andere verbanden die op subtiel, maar fundamenteel verschillende wijze van de temperatuur afhangen (bijvoorbeeld door een andere macht van *T)*, ook rechte lijnen te geven.
Ook de gevonden diodefactoren die beduidend van 2 afwijken, geven vooralsnog weinig reden tot vrolijkheid. Een zeer grondige analyse van nauwkeurig uitgevoerde metingen aan veel meer samples die juist geprepareerd zijn, zal meer licht moeten werpen op deze schemerige zaken.

3.4.8 De sperstroom

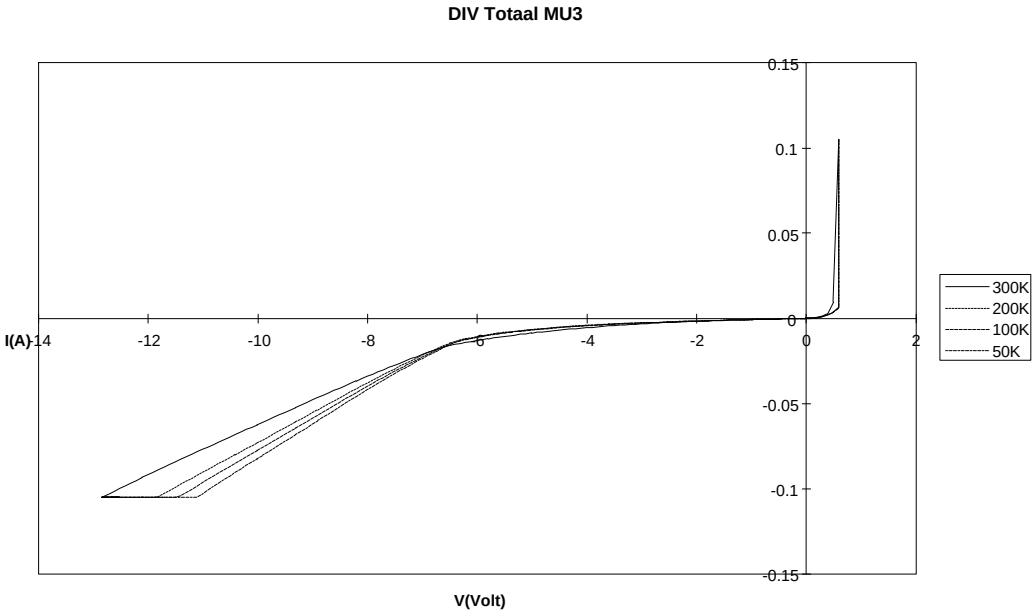
Zowel tijdens de afleiding van de theorie als de behandeling van de meetresultaten is nog met geen woord gerept over de sperstroom. Het ligt voor de hand I-V karakteristieken van zonnecellen te meten in voorwaartse richting omdat hier nu eenmaal het meest uit te leren valt voor praktische toepassingen. Ook leert de theorie ons, dat de stroom in terugwaartse richting vrij snel zal verzadigen tot een waarde $-(I_{01}+I_{02})$, zie formule 3.32. Weinig spannends aan de hand dus, zo op het eerste gezicht.
Het leek mij echter interessant om hier toch heel even naar te kijken. Er zijn dan ook enkele metingen uitgevoerd, over een veel groter spanningsbereik, waarbij hoofdzakelijk negatieve spanningen zijn gebruikt. De resultaten hiervan worden kort besproken maar niet uitgebreid geanalyseerd. De metingen hebben tot doel de lezer te prikkelen om nog eens goed na te denken over de complexe materie van zonnecelfysica, en wellicht degene die na mij het donker I-V onderzoek voortzet, wat uitdagingen aan te reiken.

Een meting aan de diode 1N4006 welke niet is afgebeeld, leert dat de sperstroom door dit device inderdaad erg klein is. De sperstroom is zelfs zó klein, dat de meting verzandt in de ruis. Zelfs bij -35V, de grootste negatieve spanning die bij de meting gebruikt is, loopt er geen noemenswaardige stroom. Dit is overeenkomstig de verwachtingen voor een diode van een goede kwaliteit. Wanneer de spanning verder verhoogd wordt in de sperrichting, zal de diode op zeker moment doorslaan wat meestal leidt tot vernietiging.
De zonnecel samples laten echter een volledig ander gedrag zien. Enigszins vergelijkbaar met een zenerdiode geleiden ze wel degelijk in sperrichting. De resultaten voor de samples MO1 en MU3 zijn afgebeeld in figuur 3.27 en 3.28 op de volgende pagina.
Opvallend is de geringe temperatuurafhankelijkheid van een terugwaartse I-V karakteristiek. Behalve de wat afwijkende meting bij kamertemperatuur, lopen de andere curves bij sample MO1 vrijwel gelijk. Na een min of meer gelijkmatig verloop tot zo'n -27V buigen de curves scherp af naar beneden en treedt er blijkbaar een soort doorbraak effect op. Uiterst merkwaardig is hierbij, dat bij lagere temperatuur de spanning waarbij deze doorbraak optreedt ook daalt. In voorwaartse richting zien we daarentegen, dat voor lagere temperaturen de curves juist als het ware over de spanningsas naar rechts schuiven (naar hogere spanningen dus). Ander opvallend punt is het ontbreken van plotselinge veranderingen in de vorm of ligging van de curve bij hele lage temperatuur. Ook hier is weer even verder door gekoeld. De temperatuurmeter loopt dan weer van de schaal af, maar naar schatting bedraagt de temperatuur van de laatste meting circa 30K. Duidelijk is hier vanaf 100K en lager een soort verzadiging te zien.

Het multikristallijn-silicium sample MU3 laat een iets ander gedrag zien. De I-V curven buigen af vanaf ongeveer -6V maar vormen dan bijna rechte lijnen met een duidelijk temperatuurafhankelijke helling. Jammergenoeg is de gebruikte meter Keithley 2400 niet in staat bij het gebruikte spanningsbereik een hogere stroom te leveren dan ca. 0.1A. Eventuele verzadigingseffecten en/of invloeden van serieweerstand zijn nu niet te zien. Nieuws van Keithley luidt dat er een wat krachtiger model op komst is dat -zij het kortstondig- een veel grotere stroom kan leveren zodat wellicht in de toekomst deze metingen beter uitgevoerd kunnen worden.



figuur 3.27 Terugwaartse I-V karakteristiek voor sample MO1.



figuur 3.28 Terugwaartse I-V karakteristiek voor sample MU3.

Zenerdiodes worden gemaakt door het halfgeleidermateriaal bewust te verontreinigen. Verontreinigingen die in het materiaal voor zonnecellen zitten, aanwezig door 'slecht' basis materiaal, of er in gekomen tijdens de processing zorgen voor vergelijkbare effecten. Het zijn die zelfde verontreinigingen, die ons bij de zonnecelfabrikage parten spelen, aangezien zij het rendement negatief beïnvloeden. Onderzoek naar terugwaartse I-V curven zou wellicht kunnen bijdragen aan een beter begrip van de mechanismen die leiden tot recombinatie en dus tot verslechtering van het rendement van zonnecellen.

3.5 Conclusies.

De belangrijkste conclusie uit mijn werk moet zijn, dat ECN met de realisering van de donker I-V meetopstelling een uiterst krachtig middel in handen heeft gekregen, om veel dieper door te dringen in de fascinerende wereld van de zonnecelfysica!
Mijn maandenlange arbeid heeft geresulteerd in een degelijke en gebruiksvriendelijke opstelling, die makkelijk uit te breiden en aan te passen is. Het fysisch onderzoek dat daarop volgde moest helaas gezien de tijdsdruk een oriënterend karakter hebben. Niettemin zijn er toch aardige resultaten geboekt. In elk geval blijken de metingen voldoende nauwkeurig en reproduceerbaar uit te voeren. Wat betreft de analyse van de data moet er nog veel gebeuren. Hoewel halfgeleiderfysica op dit moment zo'n beetje de meest bedreven wetenschap in de wereld is, is er toch nog weinig concreets voorhanden op het gebied van data-analyse van donker I-V metingen aan zonnecellen. Theorie en praktijk tonen te veel verschillen om van een succesvolle beschrijving van de werkelijkheid te kunnen spreken. Alleen in grote lijnen blijken de door mij gebruikte modellen de meetresultaten te voorspellen. Er zal dan ook nog veel tijd en moeite geïnvesteerd moeten worden, voordat onze inzichten in de fundamentele processen in de zonnecel voldoende zullen zijn voor een wezenlijke verbetering van het rendement.

Literatuur

[1] M. A. Green, *Silicon Solar Cells, Advanced Principles & Practice*,(Bridge Pty. Ltd., Rosebery, 1995)

[2] R.B.M Girisch, R.P. Mertens and R.F. de Keersmaecker, IEEE Trans. Electron Dev. 35 (1988)

[3] S.M. Sze, *Physics of semiconductor Devices*, 2nd edition, (J.Wiley & Sons, New York, 1981)

[4] E.H. Nicollian and J.R. Brews, *MOS Physics and Technology*, (Wiley, New York, 1982)

[5] S.W. Glunz, *MOS Charakterisierung des Passivierungsoxides von Silicium-Solarzellen hohen Wirkungsgrades*, Afstudeerwerk Albert-Ludwigs Universiteit Freiburg (1991)

[6] F.M. Schuurmans, *Surface Passivation of Silicon by PECVD Silicon Nitride*, proefschrift, (Universiteit Utrecht, 1998)

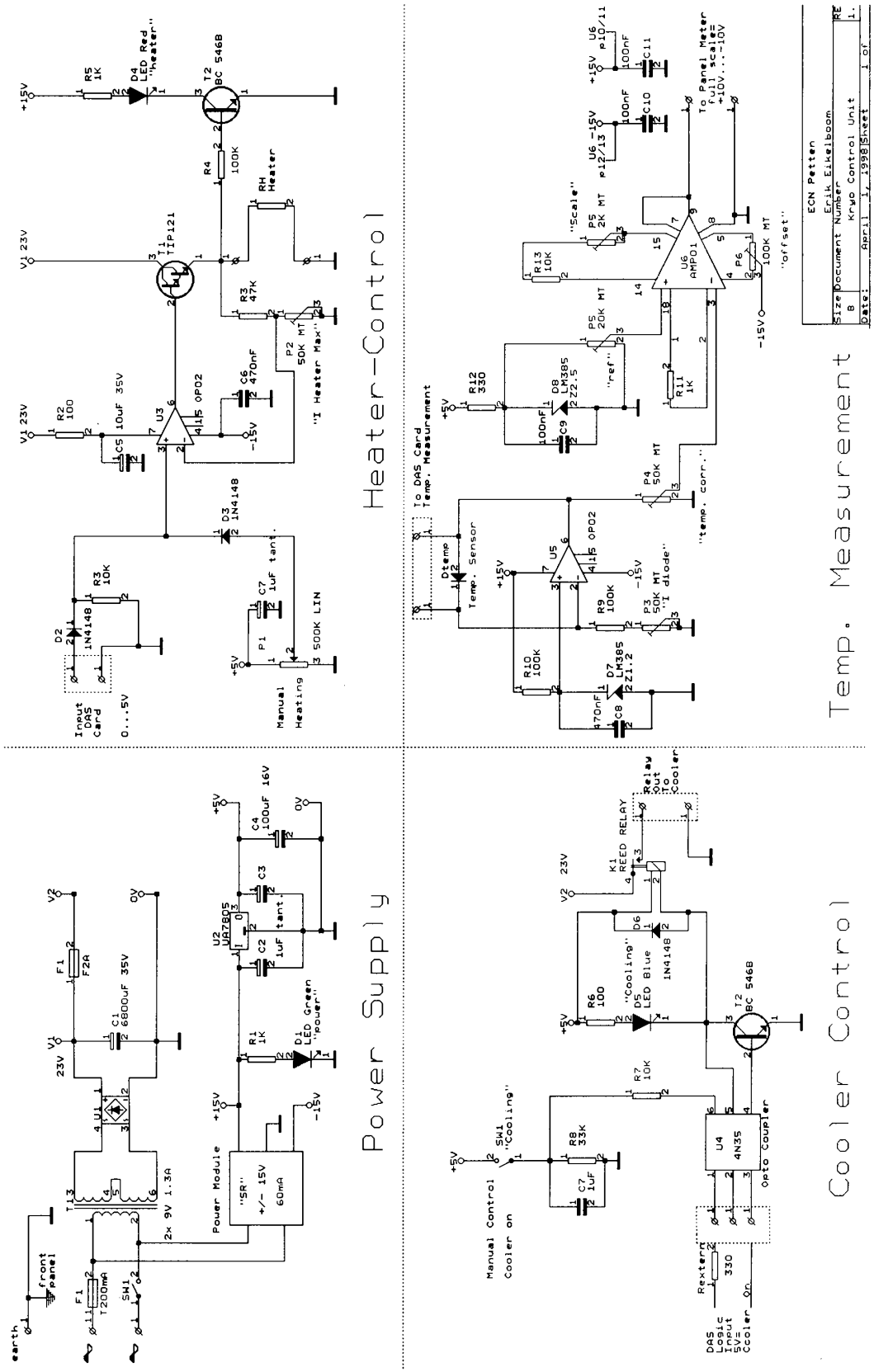
[7] M. A. Green, *Solar Cells, Operating Principles, Technology and system applications.* (Bridge Pty. Ltd., Rosebery, 1992)

[8] Jasprit Singh, *Semiconductor devices, an introduction*, (McGraw-Hill, 1994)

[9] Charles Kittel, *Introduction to solid state physics*, (J.Wiley & Sons, New York, 1986)

[10] A. Kaminski, J.J. Marchand, A. Laugier, *Non ideal Dark I-V curves behavior of silicon solar cells*, Solar energy materials and solar cells 51, 1998 p.221-231

BIJLAGE 1: MEETRESULTATEN

Code	Sample	Temp °C	Gasverh.	Anneal J/N	Q_f cm^{-2}	σQ_f cm^{-2}	D_{IT} $cm^{-2}eV^{-1}$	σD_{IT} $cm^{-2}eV^{-1}$
run1	E2	350	Fixed	J	1,87E+13	8,70E+11	4,50E+12	4,00E+11
run2	E1	300	Fixed	J	2,11E+13	2,30E+12	6,10E+12	2,20E+12
run5	D5	400	Fixed	J	2,06E+13	5,80E+11	2,90E+12	3,20E+11
run6	D6	450	Fixed	J	2,73E+13	1,90E+12	1,10E+13	2,60E+12
run7	D7	250	Fixed	J	1,43E+13	1,20E+12	1,10E+13	9,40E+11
run8	400D	400	Fixed	J	1,86E+13	1,70E+12	3,00E+12	4,00E+11
run9	300D	300	Fixed	J	1,76E+13	5,80E+11	1,56E+13	3,30E+12
run10	10D	450	Fixed	J	3,87E+13	2,10E+12	1,12E+13	1,30E+12
run1	D1	350	Fixed	N	2,03E+13	9,20E+12	4,93E+12	4,50E+11
run2	D2	300	Fixed	N	1,93E+13	1,90E+12	7,51E+12	4,20E+12
run5	E5	400	Fixed	N	1,93E+13	1,50E+11	7,26E+12	7,10E+11
run6	E6	450	Fixed	N	2,73E+13	3,80E+12	1,09E+13	4,00E+11
run7	E7	250	Fixed	N	9,87E+12	4,20E+11	2,65E+13	5,80E+12
run8	400E	400	Fixed	N	1,62E+13	1,30E+12	5,40E+12	4,80E+11
run9	300E	300	Fixed	N	2,30E+12	3,00E+11	7,00E+12	1,14E+12
run10	10E	450	Fixed	N	4,20E+13	2,90E+12	1,66E+13	1,80E+12
run13	13D	400	7,82	J	2,13E+13	1,20E+12	5,84E+12	1,50E+12
run14	14D	400	14,00	J	1,57E+13	5,80E+11	4,57E+12	3,20E+11
run15	15D	400	29,00	J	1,17E+13	5,80E+11	4,10E+12	1,00E+11
run16	16D	400	6,00	J	2,80E+13	2,00E+12	1,07E+13	1,60E+12
run17	17D	400	4,00	J	2,86E+13	4,20E+12	1,24E+13	6,30E+12
run18	18D	400	2,00	J	3,33E+13	1,20E+12	9,30E+12	5,00E+11
run19	19D	400	2,00	J	2,67E+13	5,80E+11	9,17E+12	1,20E+11
run20	20D	400	2,75	J	3,63E+13	5,00E+11	1,07E+13	2,90E+12
run21	21D	400	5,00	J	2,42E+13	4,40E+12	7,36E+12	2,10E+12
run22	22D	400	10,54	J	2,30E+13	1,70E+12	5,23E+12	2,10E+11
run23	23D	400	3,05	J	3,00E+13	0	7,43E+12	9,50E+11
run24	24D	400	21,34	J	1,20E+13	0	3,95E+12	2,40E+11
run13	13E	400	7,82	N	1,65E+13	1,10E+12	5,30E+12	1,70E+12
run14	14E	400	14,00	N	1,46E+13	5,50E+11	6,28E+12	1,30E+12
run15	15E	400	29,00	N	1,60E+13	1,70E+12	4,67E+12	6,10E+11
run16	16E	400	6,00	N	1,97E+13	5,80E+11	1,09E+13	1,80E+12
run17	17E	400	4,00	N	3,10E+13	5,00E+12	1,34E+13	7,20E+12
run18	18E	400	2,00	N	sample	defect		
run19	19E	400	2,00	N	7,60E+13	0	2,83E+13	5,80E+11
run20	20E	400	2,75	N	7,23E+13	3,80E+12	2,73E+03	1,20E+12
run21	21E	400	5,00	N	1,94E+13	3,80E+12	1,17E+13	8,00E+11
run22	22E	400	10,54	N	1,90E+13	2,90E+12	6,54E+12	3,80E+11
run23	23E	400	3,05	N	6,17E+13	2,10E+12	1,97E+13	1,50E+12
run24	24E	400	21,34	N	1,20E+13	0	3,38E+12	2,60E+11

BIJLAGE 2: CRYO CONTROL UNIT