Bundesanstalt für Materialforschung
und -prüfung (BAM)

ausverkauft / out of stock

Wasserstoff in amorphen Siliciumschichten

BAM-S107
BAM-S108
BAM-S109

U. Reinholz, H.-P. Weise
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
D-12205 Berlin

K.-W. Brzezinka, W. Bremser
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Richard-Willstätter-Straße 11
D-12489 Berlin

Zertifizierungsbericht

In diesem Bericht werden die Arbeiten beschrieben, die zur Herstellung und Zertifizierung der Referenzmaterialien BAM-S107, S108 und S109 durchgeführt worden sind. Bei den Referenzmaterialien BAM-S107, S108 und S109 handelt es sich um drei wasserstoffhaltige, amorphe Siliciumschichten auf Siliciumsubstrat mit zertifiziertem Wasserstoffanteil (s. nachstehende Tabelle) für die ortsaufgelöste Wasserstoffanalytik in oberflächennahen Schichten.

Zertifiziertes Referenzmaterial	**Beschichtete Substrate**	**Wasserstoff-anteil X_H [%]****	**Erweiterte Unsicherheit $U(X_H)$* [%]****
BAM-S107	a	13,9	1,2
BAM-S108	b	9,8	0,8
BAM-S109	c	12,2	1,1

* Unsicherheit, erweitert mit dem Faktor $k = 2$, beinhaltet die Unsicherheit der Charakterisierung (ausgedrückt als Standardabweichung des Mittelwertes der Messungen der Labore) sowie den Inhomogenitätsbeitrag nach ISO Guide 35

** früher auch als at.% bezeichnet

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis **3**

1 Einleitung **5**

1.1 Anwendung 5

1.2 Zertifizierungsstrategie 5

2 Beteiligte Laboratorien **5**

2.1 Probenherstellung 5

2.2 Homogenität und Stabilität 5

2.3 Chemische Bindung 5

2.4 Zertifizierung 5

3 Verwendete Abkürzungen **6**

4 Herstellung, Homogenität und Stabilität des Materials **6**

4.1 Ausgangsmaterial 6

4.2 Konfektionierung 7

4.3 Chemische Bindung 7

4.4 Stabilität des Materials 9

4.4.1 Langzeitstabilität 9

4.4.2 Stabilität unter Ionenbeschuss 10

5 Bestimmung des zertifizierten Wasserstoffanteiles X_H **11**

5.1 Bestimmungsverfahren 11

5.2 Messergebnisse 12

5.3 Richtigkeit der Messergebnisse **14**

5.3.1 Messmethoden im Ringversuch 14

5.4 Unsicherheit des Wasserstoffanteiles $U(X_H)$ 18

5.4.1 Homogenität des Materials 18

5.4.2 Ausreißer 22

5.5 Rückführbarkeit 22

5.6 Zertifizierte Größen 23

6 Anweisungen zum Gebrauch des Referenzmaterials **24**

6.1 Anwendungsbereich 24

6.2 Hinweise zur korrekten Handhabung 24

6.3 Hinweise zur korrekten Lagerung 24

6.4 Ende der Nutzung 24

7 Literatur…… 25

8 Anlagen..... 26

8.1 Messergebnisse 26

8.2 Institutionen und Verfahren 29

1 Einleitung

1.1 Anwendung

Bei dem Referenzmaterial BAM-S107, S108 und S109 handelt es sich um drei wasserstoffhaltige amorphe Siliciumschichten auf Siliciumsubstrat mit zertifiziertem Wasserstoffanteil X_H. Es ist für den Einsatz als Standard für die ortsaufgelöste Wasserstoffanalytik in oberflächennahen Schichten vorgesehen.

1.2 Zertifizierungsstrategie

Die zertifizierten Werte des Wasserstoffanteils X_H für die vorliegenden Proben von amorphen Siliciumschichten auf Siliciumsubstrat wurden mittels Kernreaktionsanalyse (NRA) [1] bestimmt. Die Vergleichbarkeit der Messungen wurde durch einen internationalen Ringversuch bestätigt. In einigen der beteiligten Laboratorien kamen primäre Methoden (ERDA, standardfreie NRA) zum Einsatz. So wurde die Rückführbarkeit der Messungen verifiziert. Die für die Zertifizierung erforderliche Überprüfung von Homogenität und Stabilität erfolgte mittels NRA.
Zusätzlich wurden die Proben bezüglich Herkunft, Bearbeitung und chemischer Bindung des Wasserstoffs beschrieben.

2 Beteiligte Laboratorien

2.1 Probenherstellung

Ausgangsmaterial waren drei amorphe Siliciumschichten auf Siliciumsubstrat. Die Herstellung erfolgte in der Abteilung Silicium-Photovoltaik des Hahn-Meitner-Institutes, Berlin. Dort wurden die beschichteten Substrate auf Probengröße vereinzelt.

2.2 Homogenität und Stabilität

Die Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchungen wurden in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe I.4, mittels Kernreaktionsanalyse durchgeführt.

2.3 Chemische Bindung

Die chemische Bindung des Wasserstoffs wurde in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe I.3, mittels Raman-Spektroskopie untersucht.

2.4 Zertifizierung

Die Zertifizierung wurde in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe I.4, durchgeführt.

3 Verwendete Abkürzungen

ANOVA	Analysis of Variance (Varianzanalyse)
CVD	Chemical Vapour Deposition (Chemische Dampfphasenabscheidung)
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis (Elastische Rückstreuanalyse)
NRA	Nuclear Reaction Analysis (Kernreaktionsanalyse)
PE	Plasma Enhanced (plasmaunterstützt)
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry (Sekundärionen Massenspektrometrie)
ZRM	Zertifiziertes Referenzmaterial

4 Herstellung, Homogenität und Stabilität des Materials

4.1 Ausgangsmaterial

Ausgangsmaterial waren drei mittels plasmaunterstützter chemischer Dampfphasenabscheidung (PE-CVD) hergestellte amorphe Siliciumschichten auf 3“ Siliciumsubstrat der Kristallorientierung [100] mit den Bezeichnungen: a, b und c. Dabei wird Silicium aus einem Silan (SiH_4)-Wasserstoffgemisch in einer Hochfrequenz-Plasmaentladung abgeschieden. Die wichtigsten Gasphasenreaktionen sind dabei die Zersetzung des Silans in SiH_3, SiH_2 und SiH. Die Silanfragmente werden auf dem Substrat, das sich auf einer von zwei Elektroden befindet, deponiert (vgl. Abbildung 4.1) [2].

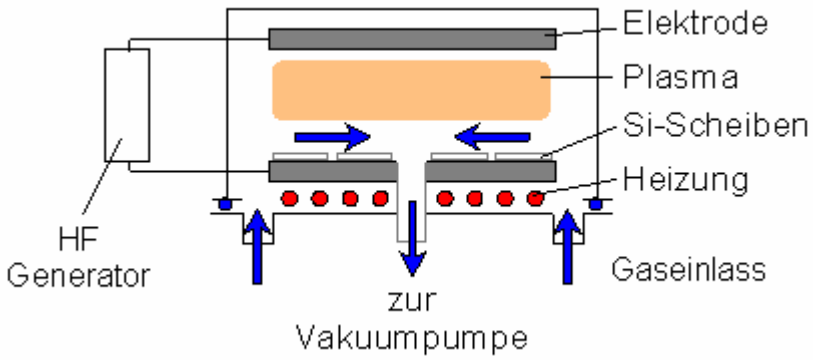

Abbildung 4.1: Prinzipieller Aufbau einer PE-CVD

4.2 Konfektionierung

Die Substrate wurden auf Probengröße 10 mm x 10 mm vereinzelt. Das Schema gibt Abbildung 4.2 wieder.

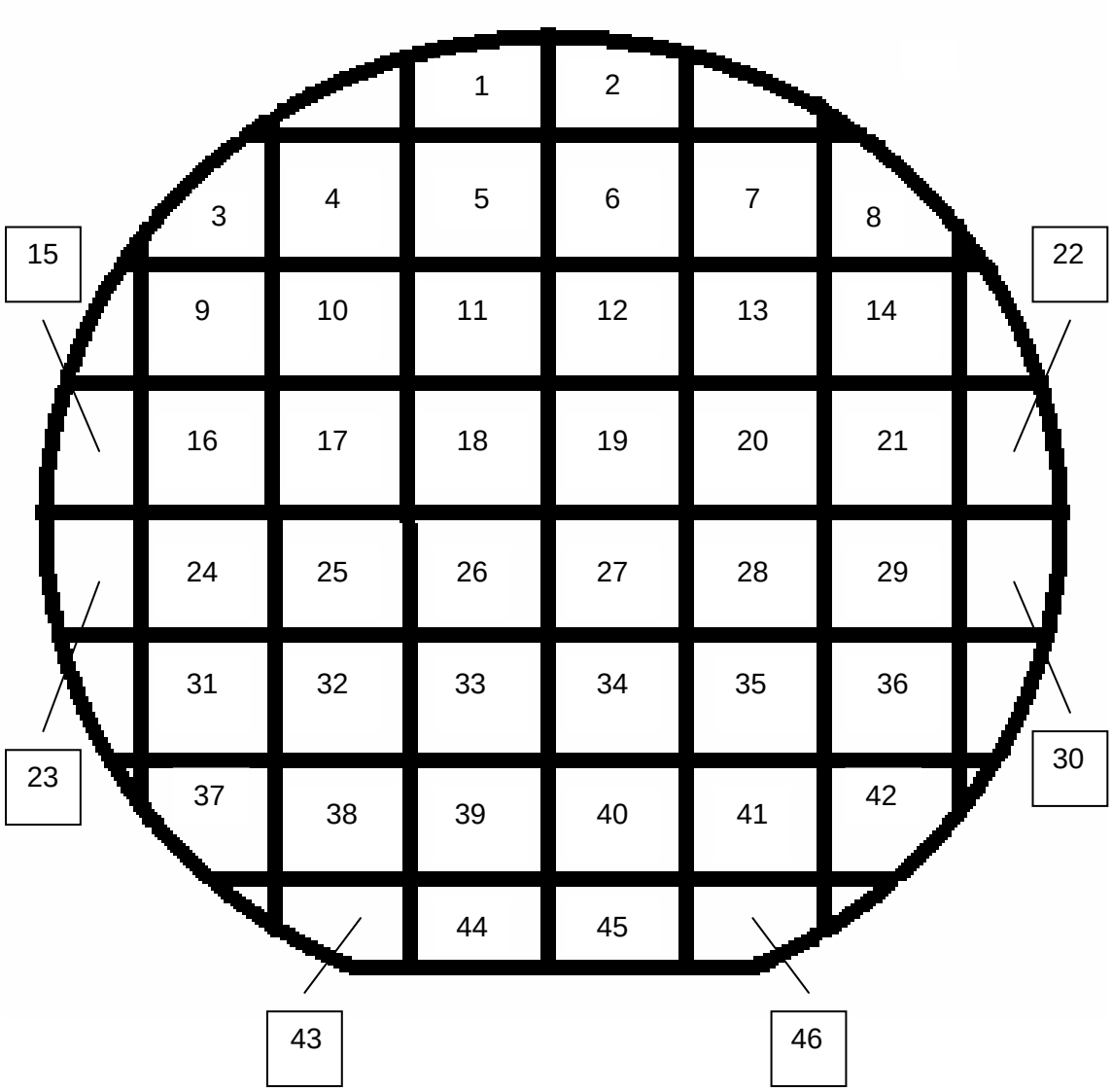

Abbildung 4.2: Vereinzelungsschema der beschichteten Substrate a, b, c

4.3 Chemische Bindung

Schwingungsspektroskopische Messverfahren sind geeignet, die Struktur der Siliciumschichten aufzuklären. Ramanspektroskopisch wurden die Si-Si, Si-H und H-H – Bindungen unter-

sucht. Abbildung 4.3 zeigt die SiH_x – Bande der amorphen Siliciumschicht mit einem möglichen Bandenfit für x=1, 2, 3.

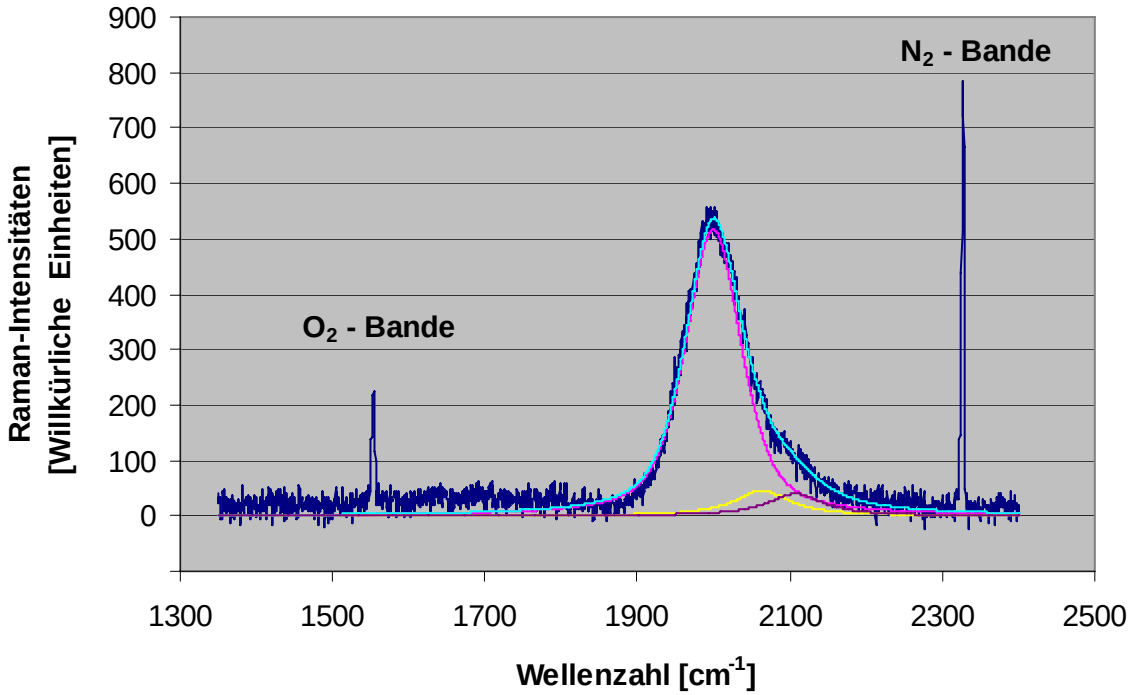

Abbildung 4.3: SiH_x – Bande der amorphen Si – Schicht mit Bandenfit für x = 1 (magenta), x = 2 (gelb), x = 3 (lila) und die Summe (hellblau) (O_2 - und N_2 - Bande siehe Text)

Bei 2087 cm^{-1}, 2114 cm^{-1} und 2145 cm^{-1} gibt es in nanokristallinem Si ein Bandentriplett von SiH_x – Schwingungen (x = 1, 2, 3) [3]. Diese Banden beobachtet man auch im amorphen Material verschoben zu kleineren Wellenzahlen.
Die Peaks bei 1554 cm^{-1} und 2327 cm^{-1} in Abbildung 4.3 sind Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Streckschwingungen zuzuordnen, die auf Ramanstreuung des O_2 und N_2 der Luft zwischen Mikroskopobjektiv und Probenoberfläche zurückzuführen sind. Sie dienen der Qualitätssicherung der Raman - Messungen.
Für die Existenz freien Wasserstoffs, H-H - Bande zwischen 3600 cm^{-1} und 4200 cm^{-1}, gaben die Raman - Messungen kein Indiz.

4.4 Stabilität des Materials

4.4.1 Langzeitstabilität

Für das zu zertifizierende Material ist eine Langzeitstabilität von mindestens 3,5 Jahren anzunehmen. Dieser Wert wurde repräsentativ anhand von jeweils 2 Messungen an 12 zufällig ausgewählten Proben des beschichteten Substrats a im zeitlichen Abstand von 3,5 Jahren mittels NRA verifiziert. Abbildung 4.4 zeigt die gemessenen Werte zusammen mit der linearen Regressionsfunktion über diese Werte. Achsenabschnitt und Steigung der Gerade sind angegeben, ebenso das Bestimmtheitsmaß der Regression. Die Regression ist nicht signifikant (P-Wert 0,243), und der beobachtete Anstieg ist sogar gegen alle Erwartungen leicht positiv.

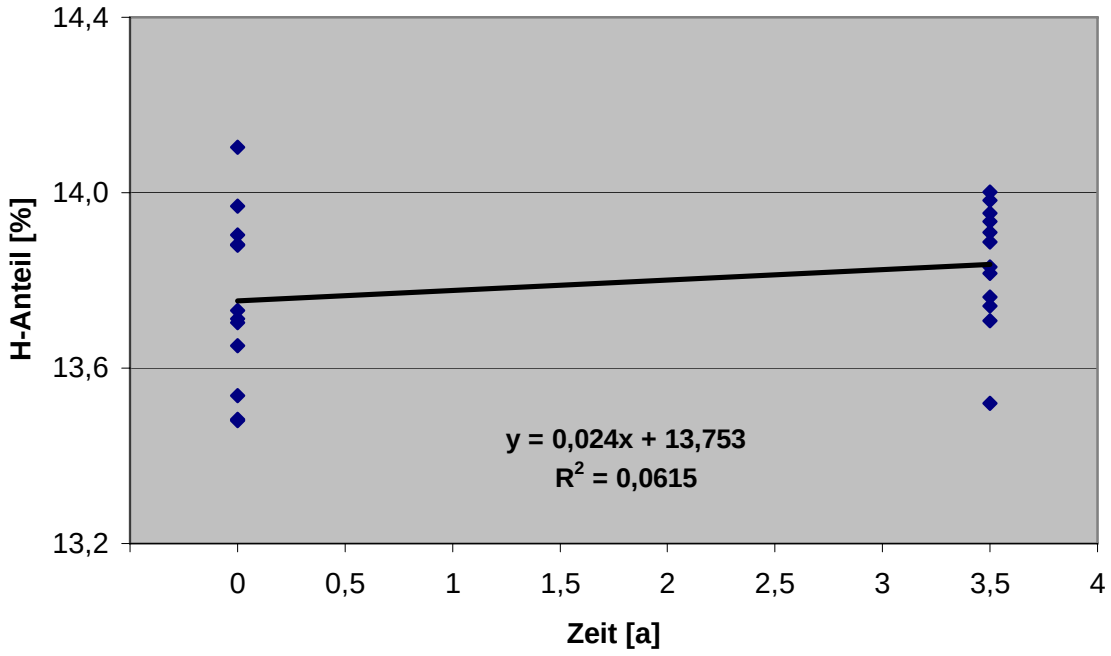

Abb. 4.4: Messdaten und Regressionsgerade zur Untersuchung der Stabiltät des Materials

Im Zeitraum von weiteren 5 Jahren ist von innerhalb der Methodenstreuung stabilen Materialeigenschaften auszugehen. Der aus der Unsicherheit der Steigung auf eine Gesamthaltbarkeit von 8,5 Jahren entsprechend [6] hochgerechnete Beitrag der Stabilitätsprüfung des Materials zur Gesamtunsicherheit beträgt 0,17 % und ist mit weniger als 33% Anteil an der (nicht erweiterten) kombinierten Unsicherheit des zertifizierten Wertes vernachlässigbar. Als Haltbarkeitsdauer werden 5 Jahre angegeben, als Lagerdauer beim Endnutzer sollten 2 Jahre angegeben werden.

4.4.2 Stabilität unter Ionenbeschuss

Ein wesentliches Kriterium für die Nutzbarkeit der amorphen Siliciumschichten als Referenzmaterial ist deren Stabilität bei Ionenbeschuss / Energiezufuhr.
An der Probe a.26 wurde mehrfach das Profil des Wasserstoffanteils gemessen. Der typische Strahlstrom betrug 250 nA $^{15}N^{3+}$. Die Ionenfluenz wurde über die Messzeit variiert. Der Mittelwert des jeweils gemessenen Plateaus in Abhängigkeit von der akkumulierten Ladung ist in Abbildung 4.4 normiert auf den zertifizierten Wert dargestellt. Aufgetragen sind außerdem der zertifizierte Wert und die erweiterte Messunsicherheit (vgl. Tab. 5.8).

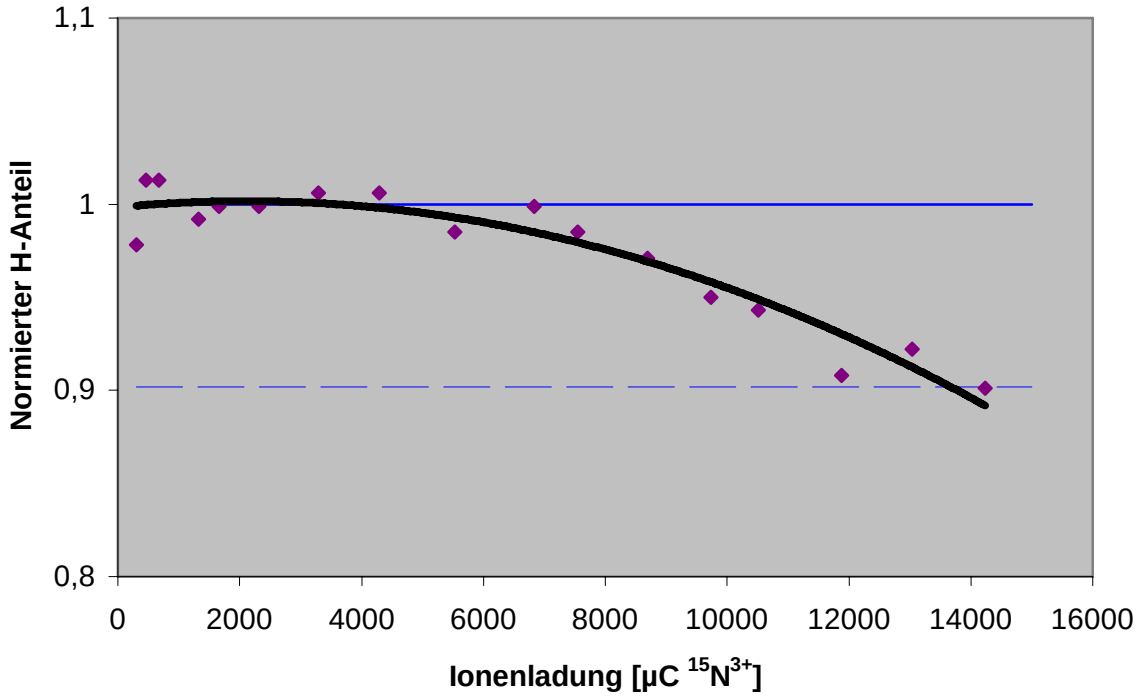

Abbildung 4.5: Abhängigkeit des normierten Messwertes von der akkumulierten Ionenladung für Probe a.26: gefitteter Trend (durchgezogene Linie), zertifizierter Wert (durchgezogene Gerade) und dazugehörige Messunsicherheit (gestrichelte Linie)

Der Verlauf, der in Abbildung 4.5 Ausgleichskurve zeigt, dass das Referenzmaterial bis zu einer akkumulierten Ionenladung Q = 13,5 mC für $^{15}N^{3+}$-Ionen nutzbar ist. Daraus folgt für die praktische Anwendung (größer 10% H-Anteil im Referenzmaterial, erweiterte Messunsicherheit $U(X_H)$ = 1,2%, Q = 2 µC $^{15}N^{3+}$ für eine Einzelmessung) eine konservativ abgeschätzte Einsatzhäufigkeit von 600 je Referenzmaterial.
Die Abhängigkeit des Wertes des Wasserstoffanteils von der Ionenfluenz ist ein Volumeneffekt, der sich in einer Abnahme der einzelnen Plateaumesswerte zeigt. Hinzu kommt ein durch den Ionenbeschuss hervorgerufenes Herausstreuen von Wasserstoffatomen aus der Oberfläche der Probe. Abbildung 4.6 zeigt die Verhältnisse nach der ersten (Q = 300 µC) und der letzten Messung (kumulierte Ionenladung Q = 14 mC).

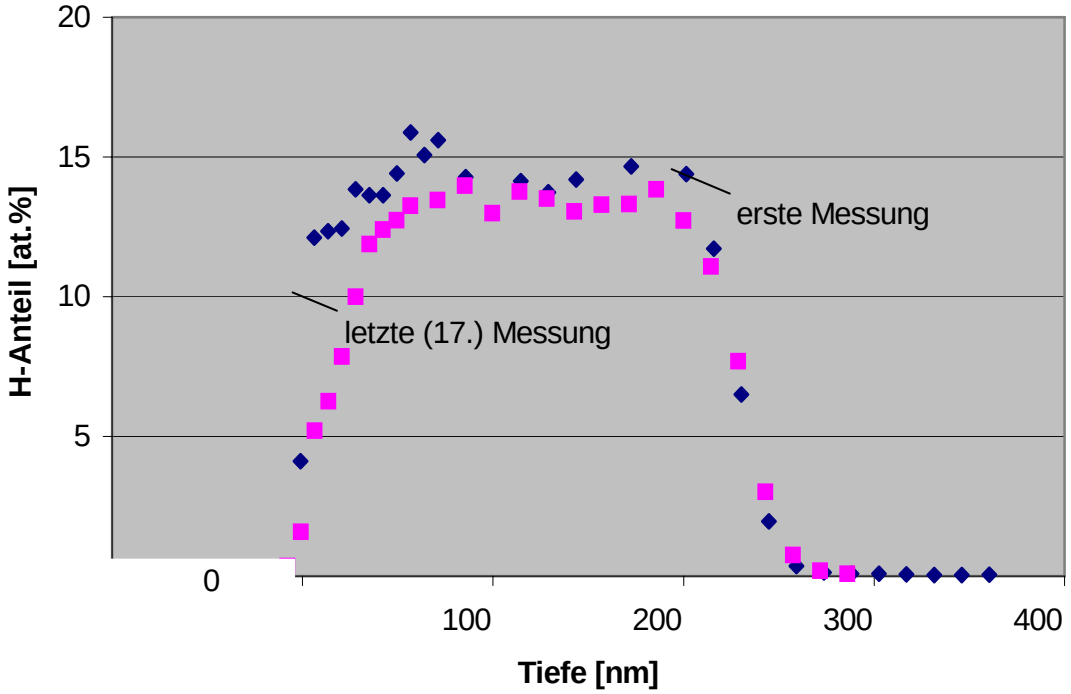

Abbildung 4.6: Veränderungen im Profil des Wasserstoffanteils in Abhängigkeit von der Bestrahlung (Ionenfluenz)

5 Bestimmung des zertifizierten Wasserstoffanteils X_H

5.1 Bestimmungsverfahren

Die ^{15}N-Methode ist ein Kernreaktionsanalyseverfahren im Bereich der Ionenstrahlanalyse zur Bestimmung von Wasserstoff in oberflächennahen Bereichen von Festkörpern.
Genutzt wird die Reaktion $^{1}H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}C$, deren Wirkungsquerschnitt bei 6,4 MeV eine Resonanz besitzt. Die in das Probenmaterial eindringenden ^{15}N-Ionen reagieren mit Wasserstoffkernen (Protonen) zu ^{16}O. Der angeregte Sauerstoffkern emittiert ein Alphateilchen. Der resultierende ^{12}C-Kern regt sich unter Emission von durchdringender 4,4 MeV – Gammastrahlung ab. Die Gammastrahlung wird mit einem geeigneten Spektrometer gemessen. Die Zahl der nachgewiesenen Gammaquanten pro Anzahl der ^{15}N-Ionen ist ein Maß für den Wasserstoffanteil.
Bei bekanntem Bremsvermögen von Standard, $S_{Standard}$ [4], und Probe, S_{Probe} [4], sowie bekanntem Wasserstoffanteil $X_{H,Standard}$ des Standards, hier des Polyimids Kapton® $C_{22}H_{10}N_2O_5$ [5], wird der Wasserstoffanteil in der Probe $X_{H,Probe}$ nach folgender Formel berechnet:

$$X_{H,Probe} = \frac{S_{Probe}}{S_{Standard}} \cdot \frac{Y_{Probe}}{Y_{Standard}} \cdot X_{H,Standard} \qquad (5.1)$$

wobei Y die auf die Ionenzahl normierte und bezüglich Untergrund und Off-Resonanz-Beitrag korrigierte γ-Pulszahl angibt.

5.2 Messergebnisse

Die Abbildungen 5.1 bis 5.3 geben einen Überblick über die an der BAM gewonnenen Messergebnisse der Wasserstoffanteile der einzelnen Proben in Abhängigkeit von der Substratzugehörigkeit der Schichten. Die Breiten der Fehlerbalken für die Einzelmessungen resultieren aus Gleichung (5.2).

$$U(X_{H,Probe}) = \sqrt{\left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2_{Standard} + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2_{Probe} + \left(\frac{\Delta Y}{Y}\right)^2_{Standard} + \left(\frac{\Delta Y}{Y}\right)^2_{Probe} + \left(\frac{\Delta X}{H}\right)^2_{H,Standard}} \quad (5.2)$$

In den Schwankungen ist eine mögliche Inhomogenität der Proben über die gesamte Schicht auf dem Substrat enthalten. Eingezeichnet ist der Mittelwert über alle Messungen. Ausgehend von einer Normalverteilung der Messwerte ist das Vertrauensniveau von 95 % angegeben.

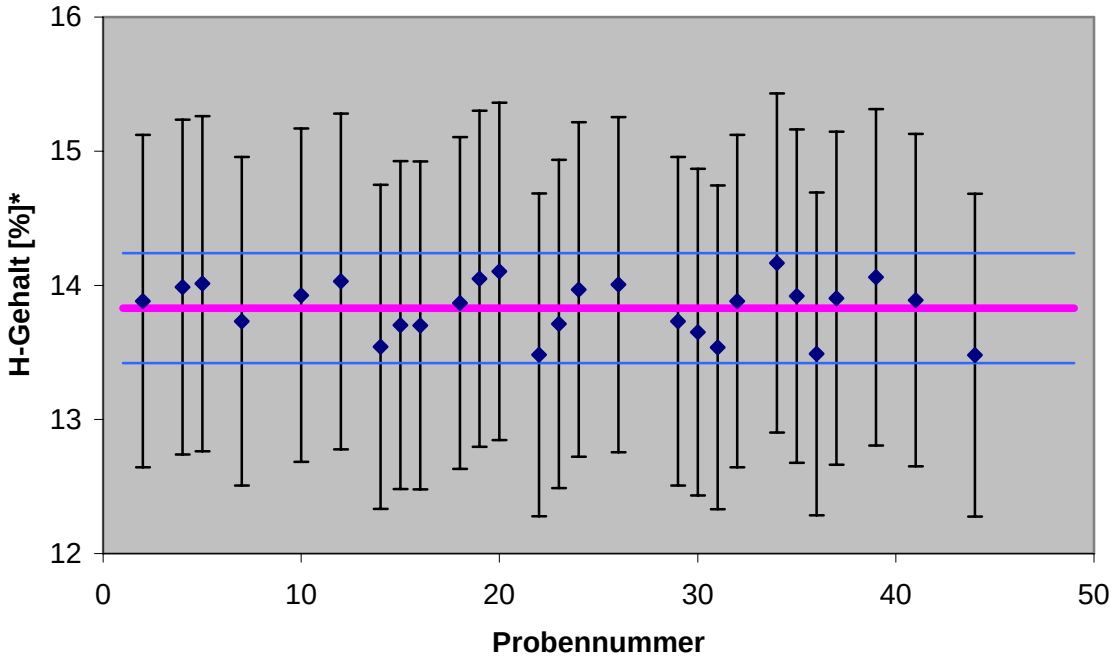

Abbildung 5.1: Wasserstoffanteil in den Proben aus dem beschichteten Substrat a
** früher auch als at.% bezeichnet*

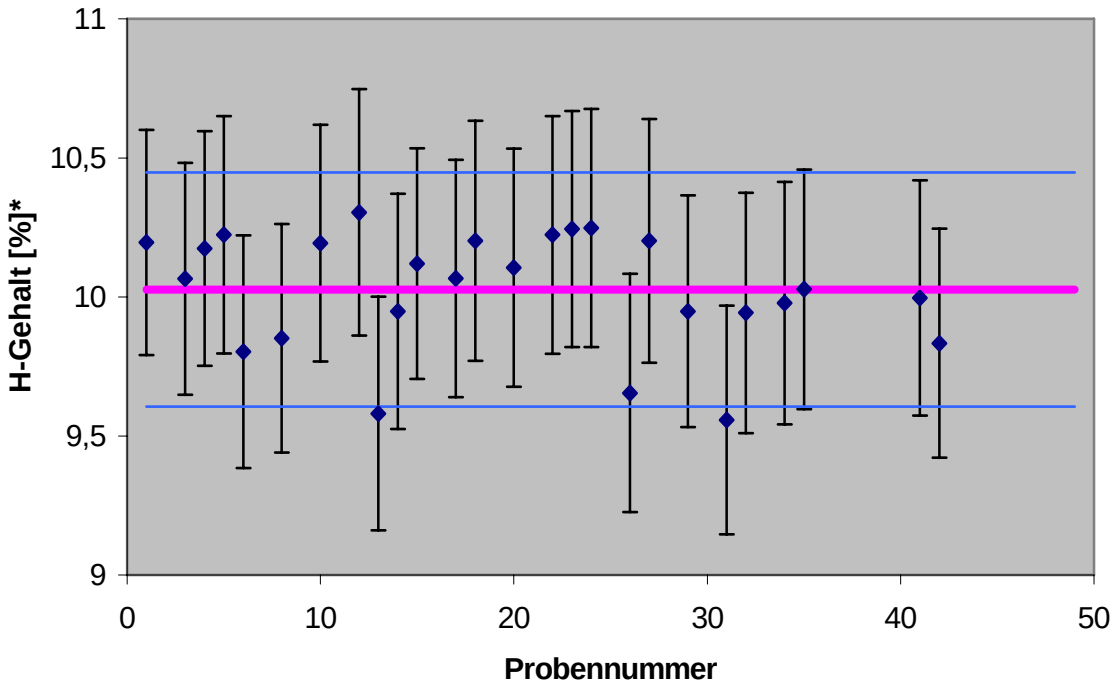

Abbildung 5.2: Wasserstoffanteil in den Proben aus dem beschichteten Substrat b
** früher auch als at.% bezeichnet*

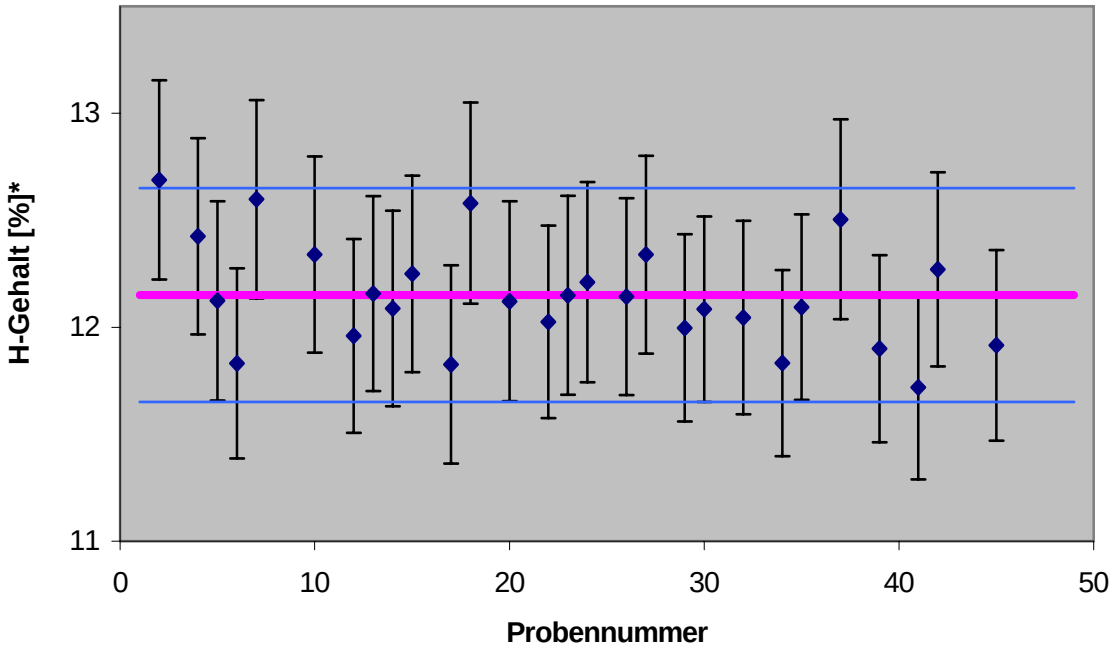

Abbildung 5.3: Wasserstoffanteil in den Proben aus dem beschichteten Substrat c
** früher auch als at.% bezeichnet*

Tabelle 5.1 zeigt die Messergebnisse. In der dritten Spalte ist die Standardabweichung der Einzelmessungen angegebenen. Die 1s - Werte enthalten die Beiträge der statistischen Unsicherheit der Messungen und möglicher lateraler Inhomogenitäten des Wasserstoffanteils.

Tabelle 5.1: Messergebnisse für den Wasserstoffanteil X_H

aSi:H auf Substrat	Mittelwert des H-Anteils X_H [%]*	Standardabweichung der Messwerte (1s) [%]* (einschließlich möglicher Inhomogenitäten)
a	13,8	0,5
b	10,0	0,5
c	12,2	0,6

* früher auch als at.% bezeichnet

5.3 Richtigkeit der Messergebnisse

Zur Kontrolle der Richtigkeit der eigenen Messungen des Wasserstoffanteils wurde ein internationaler Ringversuch organisiert.
Die Teilnehmer am Ringversuch und deren Analysemethoden sind in Anlage 8.2 aufgeführt.

5.3.1 Messmethoden im Ringversuch

Neben der Kernreaktionsanalyse (^{15}N- und ^{19}F-Methode) kamen im Ringversuch mit der Elastischen Rückstreuanalyse (ERDA) ein weiteres ionenstrahlanalytisches Verfahren, sowie die Sekundärionen- Massenspektrometrie (SIMS) zum Einsatz.

Die ERDA ist für die Rückführbarkeit des Referenzmaterials von besonderer Bedeutung, da sie eine primäre Methode ist, die nur auf der Messung der Anzahl der Projektil- und Rückstoßionen, sowie Winkeln und einer Reihe von absoluten Termen, insbesondere des bekannten Streu-Wirkungsquerschnittes, beruht.

In den Abbildungen 5.4 bis 5.6 sind die Ergebnisse des Ringversuches grafisch dargestellt. Der erste Wert ist der von BAM I.4 gemessene. Die Ergebnisse der übrigen Teilnehmer sind der Größe nach geordnet. Keiner der Messmethoden ist eine Gruppenbildung innerhalb der dargestellten Messergebnisse zuzuordnen.

Die eingezeichneten Vertrauensbereiche der Labormittelwerte entsprechen den Angaben der teilnehmenden Labore. Sie berücksichtigen oft nur die aus der Statistik der Strahlungsmessung abgeleitete Unsicherheit und fallen daher zu klein aus.

Neben dem Mittelwert über alle Labore ist das Zweifache der Standardabweichung der Population dargestellt.

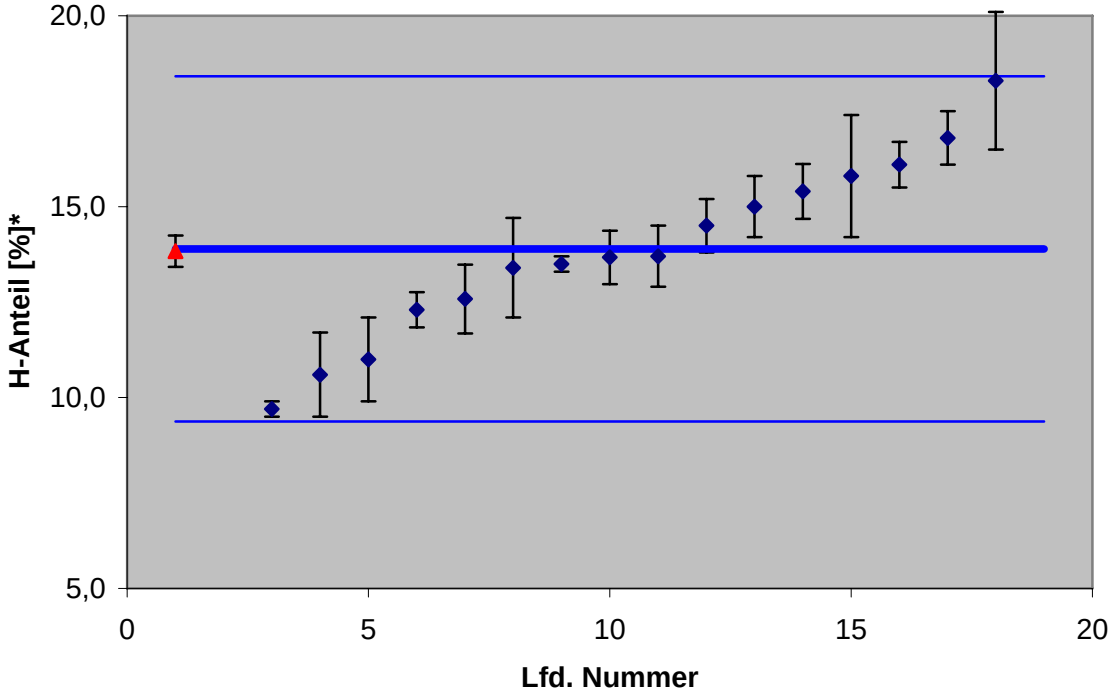

Abbildung 5.4: Zusammenfassung der Messergebnisse des Ringversuchs für den Wasserstoffanteil für aSi:H auf Substrat a

**früher auch als at.% bezeichnet*

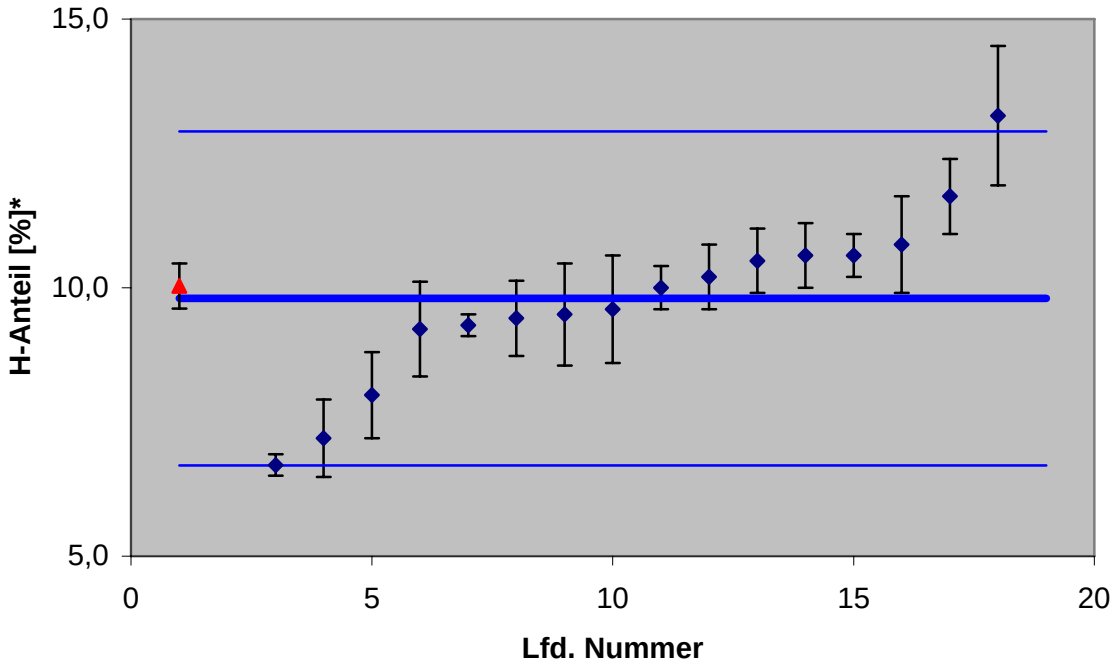

Abbildung 5.5: Zusammenfassung der Messergebnisse des Ringversuchs für den Wasserstoffanteil für aSi:H auf Substrat b
** früher auch als at.% bezeichnet*

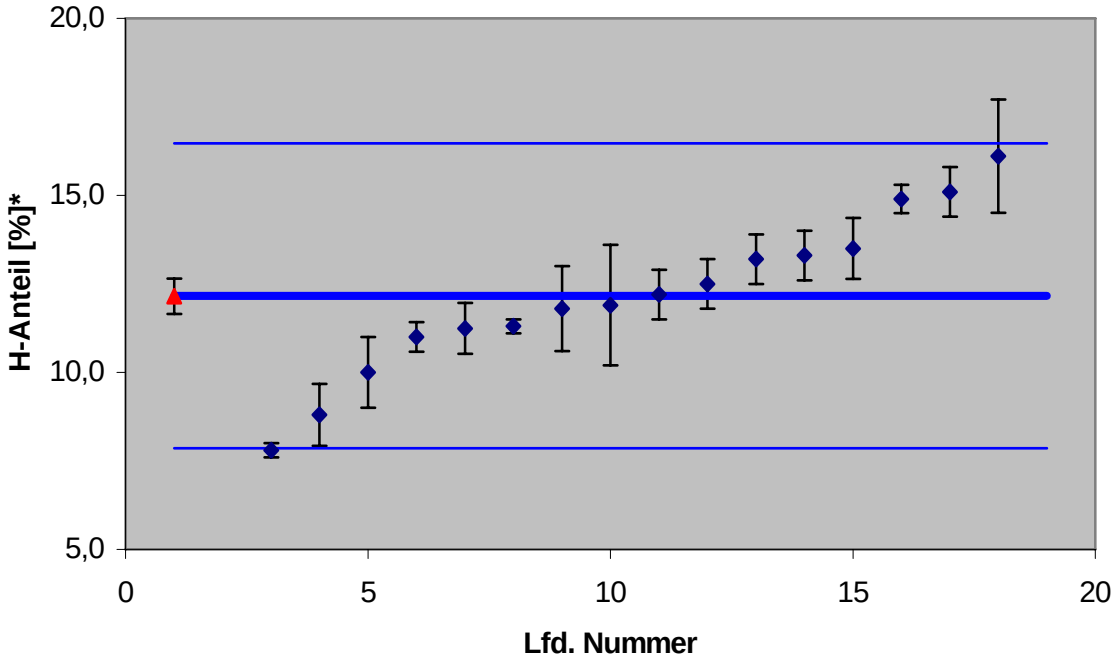

Abbildung 5.6: Zusammenfassung der Messergebnisse des Ringversuchs für den Wasserstoffanteil für aSi:H auf Substrat c
** früher auch als at.% bezeichnet*

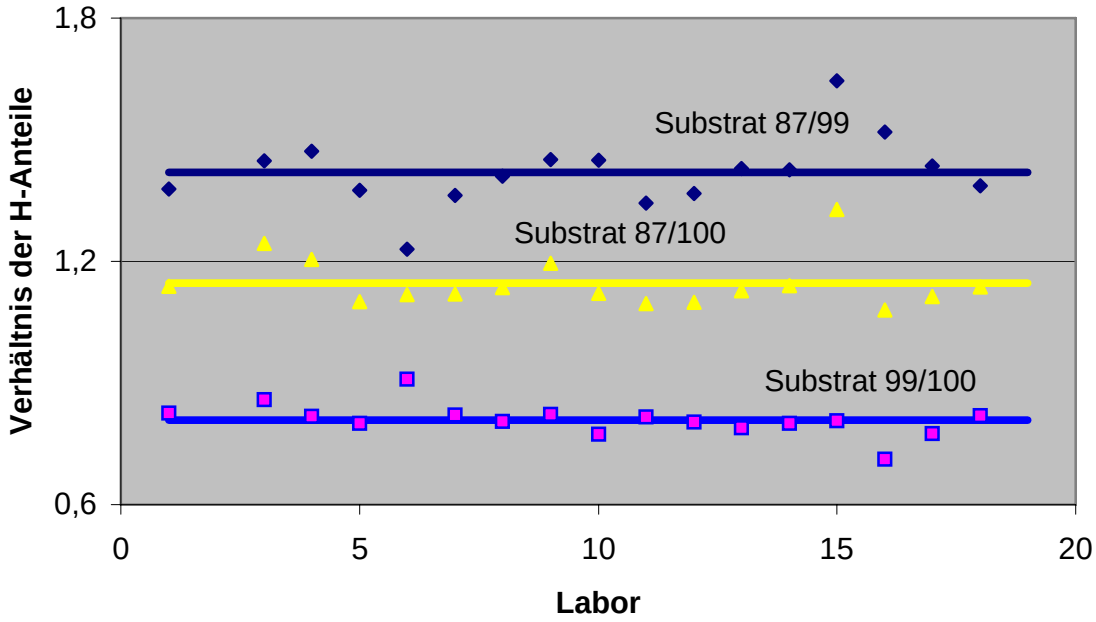

Abbildung 5.7: Verhältnisse der gemessenen Wasserstoffanteile in den Schichten auf den Substraten a, b und c

In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den in Tabelle 5.1 dargestellten Mittelwerten der Einzelmessungen. Die Standardabweichung der im Rahmen der Zertifizierung erfolgten Messungen der Wasserstoffanteile ist erheblich kleiner, da über eine große Anzahl von Messwerten gemittelt werden konnte (vergleiche Anlagen 8.1a, 8.1b und 8.1c).

In Abbildung 5.7 werden die Verhältnisse der gemessenen Wasserstoffanteile und die Mittelwerte dieser Verhältnisse für die Schichten auf den Substraten a, b und c dargestellt. Es zeigt sich, dass die Präzision (ausgedrückt durch die zufälligen Abweichungen) aller Labore hoch ist. Die Richtigkeit der Absolutwerte (systematische Abweichungen), dargestellt in den Abbildungen 5.4 bis 5.6, bzw. die resultierende große Standardabweichung in Tabelle 5.2, stehen dazu im Gegensatz. Abweichungen sind auf unterschiedliche interne Standardmaterialien (Kapton®, H implantiert in Si, Glimmer und Polystyrol), der Anwendung unterschiedlicher Werte für die Stopping Power und/oder Fehler bei der Messung des Ionenstroms zurückzuführen.

Tabelle 5.2: Mittelwerte der Messergebnisse der Teilnehmer am Ringversuch in der Übersicht

aSi:H auf Substrat	H-Anteil X_H [%]*	Standardabweichung der Population [%]*
a	13,9	2,3
b	9,8	1,6
c	12,2	2,2

*früher auch als at.% bezeichnet

5.4 Unsicherheit des Wasserstoffanteils U(X_H)

Nach [6] ergibt sich die Messunsicherheit des Referenzmaterials aus der Standardabweichung des Mittelwertes der Messwerte für den Wasserstoffanteil aller Labore, unter Berücksichtigung der Tatsache, dass sich darunter kein Ausreißer befindet und einem Schätzer, der die aus Inhomogenitäten des Wasserstoffanteils über der gesamten Schicht des Substrats entstehende Unsicherheit wiedergibt.

5.4.1 Homogenität des Materials

Die Homogenitätsuntersuchungen erfolgten mittels Regressions- und Varianzanalyse (ANOVA) [7]. Die untersuchten Richtungen auf den Substraten waren links-rechts, oben-unten und radial. Dazu wurden die Proben in den nachfolgend dargestellten Gruppen (identisch für alle Substrate) zusammengefasst (vgl. Nummerierung in Abbildung 4.2).

Tabelle 5.3: Homogenitätsanalyse rechts-links: Einordnung der Proben in Gruppen

Gruppe	1	2	3	4	5	6
1			1	2		
2	3	4	5	6	7	8
3	9	10	11	12	13	14
4	16	17	18	19	20	21
5	24	25	26	27	28	29
6	31	32	33	34	35	36
7	37	38	39	40	41	42
8			44	45		

Tabelle 5.4: Homogenitätsanalyse oben-unten: Einordnung der Proben in Gruppen

Gruppe	1	2	3	4	5	6
1			15	23		
2	3	9	16	24	31	37
3	4	10	17	25	32	38
4	5	11	18	26	33	38
5	6	12	19	27	34	40
6	7	13	20	28	35	41
7	8	14	21	29	36	42
8			22	30		

Die radiale Zusammenfassung der Proben erfolgte nach dem Farbschema in Abbildung 5.8.

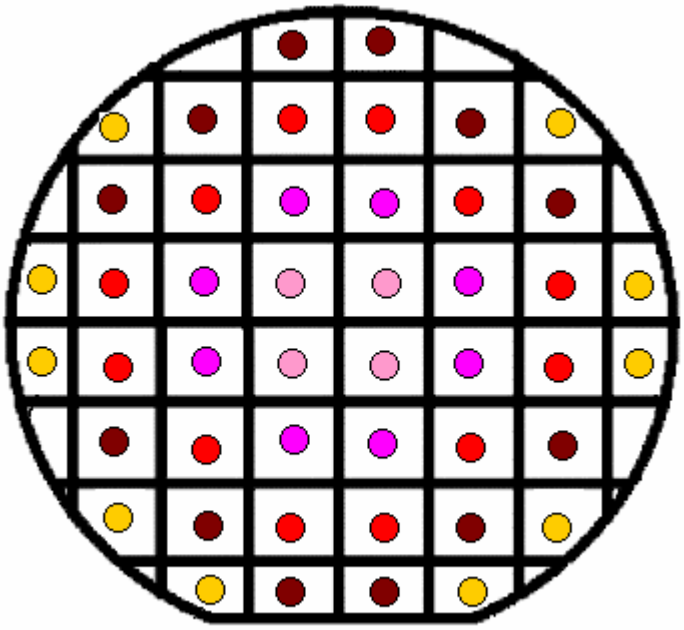

Abbildung 5.8: Homogenitätsanalyse radial: Farbschema der Einordnung der Proben in Gruppen

Tabelle 5.5: Homogenitätsanalyse radial: Einordnung der Proben in Gruppen

Gruppe / Radius	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,7	18	19	26	27								
1,5	11	12	17	20	25	28	33	34				
2,4	5	6	10	13	16	21	24	29	32	35	39	40
3,0	1	2	4	7	9	14	31	36	38	41	44	45
3,2	3	8	15	22	23	30	37	42	43	46		

Die Ergebnisse der Regressionanalysen mit signifikanten Trends für die Schichten der einzelnen Substrate sind in den Abbildungen 5.9 bis 5.11 dargestellt.

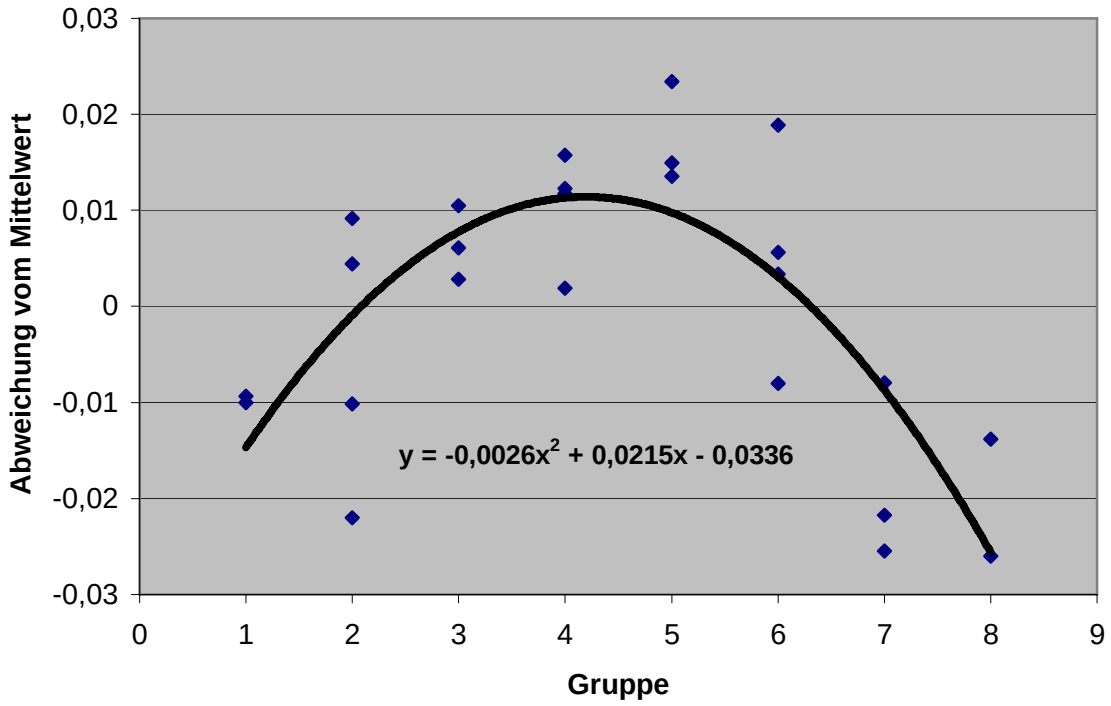

Abbildung 5.9: aSi:H auf Substrat a – Regressionsanalyse der Homogenität des Wasserstoffanteils links-rechts

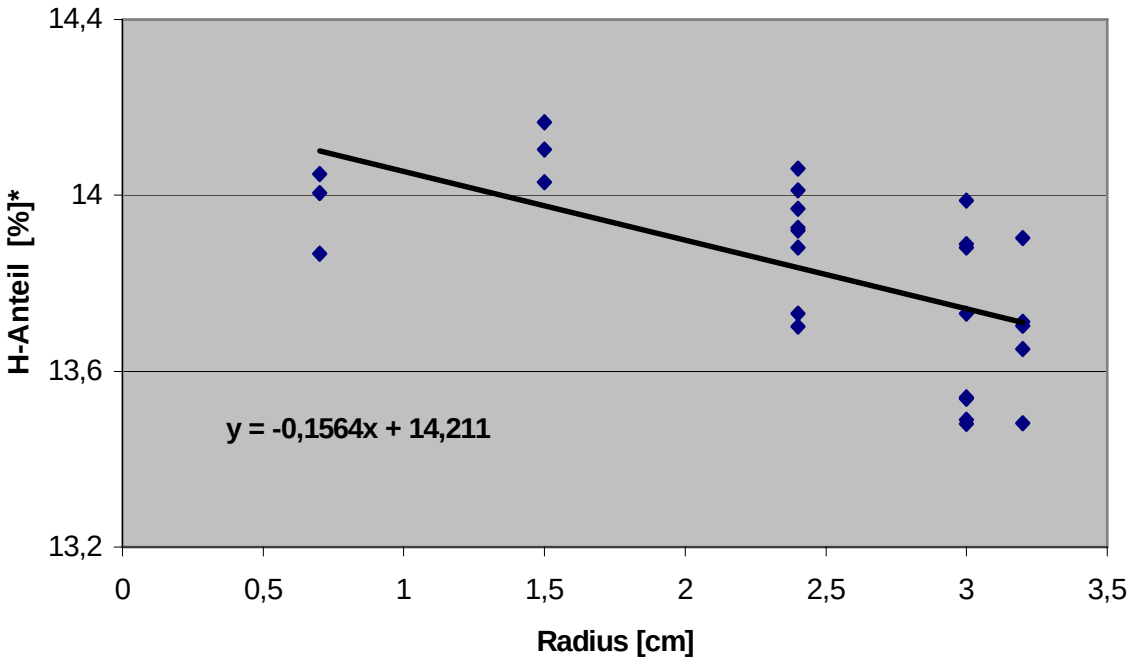

Abbildung 5.10: *aSi:H auf Substrat a - Regressionsanalyse der Homogenität des Wasserstoffanteils oben-unten*

** früher auch als at.% bezeichnet*

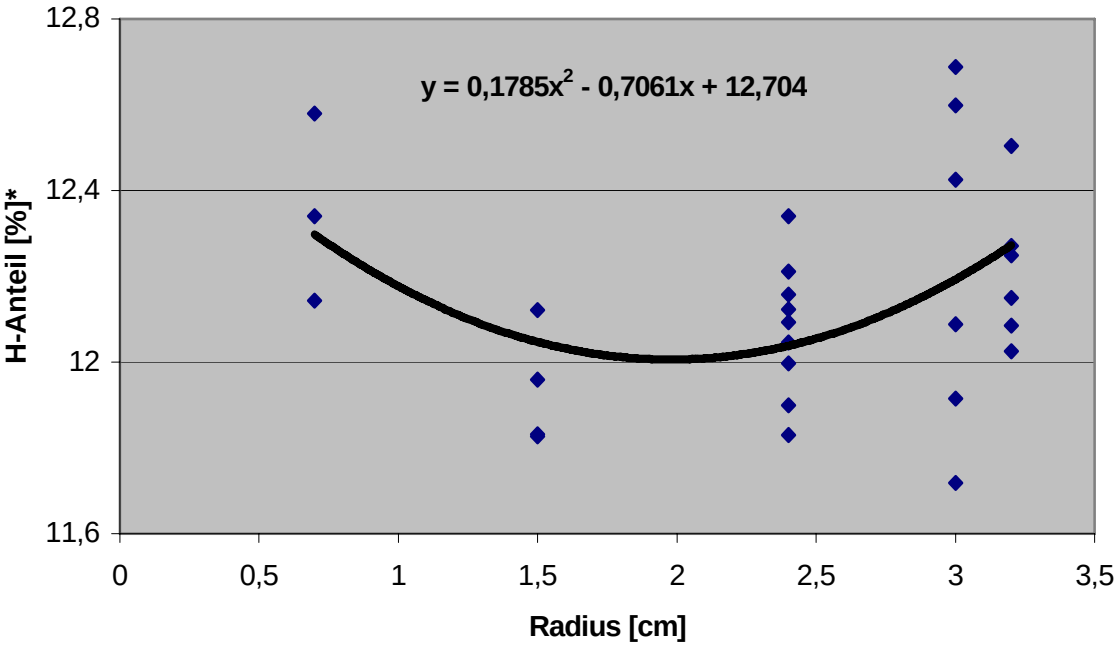

Abbildung 5.11: *aSi:H auf Substrat c - Regressionsanalyse der Homogenität des Wasserstoffanteils radial*

** früher auch als at.% bezeichnet*

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchungen (s – signifikant, ns – nicht signifikant)

aSi:H auf Substrat		Trend auf Basis von ANOVA	Trend auf Basis der Regression	Schätzer [%]*
a	links-rechts	s	s	**0,167**
	oben-unten	ns	ns	0,068
	radial	s	s	0,154
b	links-rechts	ns	ns	0,065
	oben-unten	ns	ns	**0,068**
	radial	ns	ns	0,056
c	links-rechts	ns	ns	0,081
	oben-unten	ns	ns	0,072
	radial	ns	s	**0,146**

* früher auch als at.% bezeichnet

In Tabelle 5.6 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Der Schätzer für den Unsicherheitsbeitrag der Inhomogenitäten ist nach [6] aus der ANOVA ermittelt worden. Er fließt nach o.g. Norm unabhängig von der Signifikanz eines Trends in die Messunsicherheit ein (!).

5.4.2 Ausreißer

Die Ausreißertests nach Grubbs, Dixon und Nalimov [8] ergaben für die in den Abbildungen 5.4 bis 5.6 dargestellten Ergebnisse des Ringversuches auf einem Signifikanzniveau von 0,01 keinen Hinweis auf Ausreißer.

5.5 Rückführbarkeit

Im Rahmen des internationalen Ringversuches kam als primäre Methode ERDA zum Einsatz. Die Ergebnisse der elastischen Rückstreuanalyse für den Wasserstoffanteil in den amorphen Siliciumschichten führten zu keiner Clusterbildung unter den Ergebnissen aller Labore (ANOVA). Die Mittelwerte der Einzelmessungen der BAM stimmen sehr gut mit den Mittelwerten des Ringversuches überein (vgl. Tab. 5.1 und 5.2). Somit ist die Rückführbarkeit der eigenen Messungen verifiziert.

5.6 Zertifizierte Größen

Aus dem Ringversuch ergeben sich die in Tabelle 5.7 zusammengefassten Messergebnisse. Die Unsicherheitsbeiträge aus den Messungen und der Inhomogenität addieren sich quadratisch zur Messunsicherheit in Spalte 5.

Tabelle 5.7: Zusammenfassung der Ergebnisse des Ringversuchs

aSi:H auf Substrat	**Wasserstoffanteil X_H [%]***	**Standardabweichung des Mittelwertes [%]***	**Unsicherheitsbeitrag der Inhomogenität [%]***	**Messunsicherheit $U(X_H)$ [%]***
a	13,886	0,532	0,167	0,558
b	9,811	0,366	0,068	0,372
c	12,166	0,507	0,146	0,528

* früher auch als at.% bezeichnet

Die Rundungen in Tabelle 5.8 erfolgten nach [9]. Die Messunsicherheit wurde mit k=2 erweitert.

Tabelle 5.8: Zusammenfassung der nach [9] gerundeten Ergebnisse des Ringversuchs

aSi:H auf Substrat	**Wasserstoffanteil X_H [%]***	**Erweiterte Messunsicherheit für $k=2$ $U(X_H)$ [%]***
a	13,9	1,2
b	9,8	0,8
c	12,2	1,1

* früher auch als at.% bezeichnet

6 Anweisungen zum Gebrauch des Referenzmaterials

6.1 Anwendungsbereich

Richtigkeitskontrolle in der Wasserstoffanalytik in oberflächennahen Schichten.

6.2 Hinweise zur korrekten Handhabung

Die Proben sollten nur mit einer Teflonpinzette gehandhabt werden. Eine Oberflächenkontamination ist auszuschließen.

6.3 Hinweise zur korrekten Lagerung

Die Lagerung sollte unter Normalbedingungen in trockener Atmosphäre erfolgen.

6.4 Ende der Nutzung

Die akkumulierte Ionenladung auf den Proben (äquivalent zu $^{15}N^{3+}$) darf Q = 10 mC nicht überschreiten.

7 Literatur

[1] Reinholz, U., Weise, H.-P., Fessel, J., Britzke, R.: Nichtmetalle in Metallen 2000, GDMB Informationsgesellschaft, Clausthal-Zellerfeld, 2000, 175-183

[2] Lips, K., Nast, O., Birkholz, M., W. Fuhs, W.: Kristallines Silicium auf Glas: Herstellung und Materialeigenschaften, FVS Themen 2000 (2000) 109-115

[3] Tuyen, L.T.T., Tam, N.T.T., Quang, N.H., Nghia, N.X., Khang, D.D., Khoi, P.H.: Study on hydrogen reactivity with surface chemical species of nanocrystalline silicon, Materials Science and Engeneering C 15 (2001) 133-135

[4] Ziegler, J.F.: SRIM-2003, NIM B 219-220 (2004) 1027-1036

[5] Schönbacher, H., Stolarz-Izycka, A.: Compilation of radiation damage test data, Part I: Cable insulating materials, CERN 79-04, Health and Safety Division, Geneva, 1979

[6] ISO Guide 35: Certification of reference materials - General and statistical principles. , ISO Geneva, 2006.

[7] Schwenk, J., Schiecke, D., Jescke, E.: Microsoft Office Excel 2003, Das Handbuch, Microsoft Press Deutschland, 2003

[8] Barnett, Y., Lewis, T.: Outliers in Statistical Data, John Wiley & Sons, Chicheter, 1994

[9] Guidelines for the production and certification of BAM reference materials, 1995, Berlin, Germany

8 Anlagen

8.1 Messergebnisse

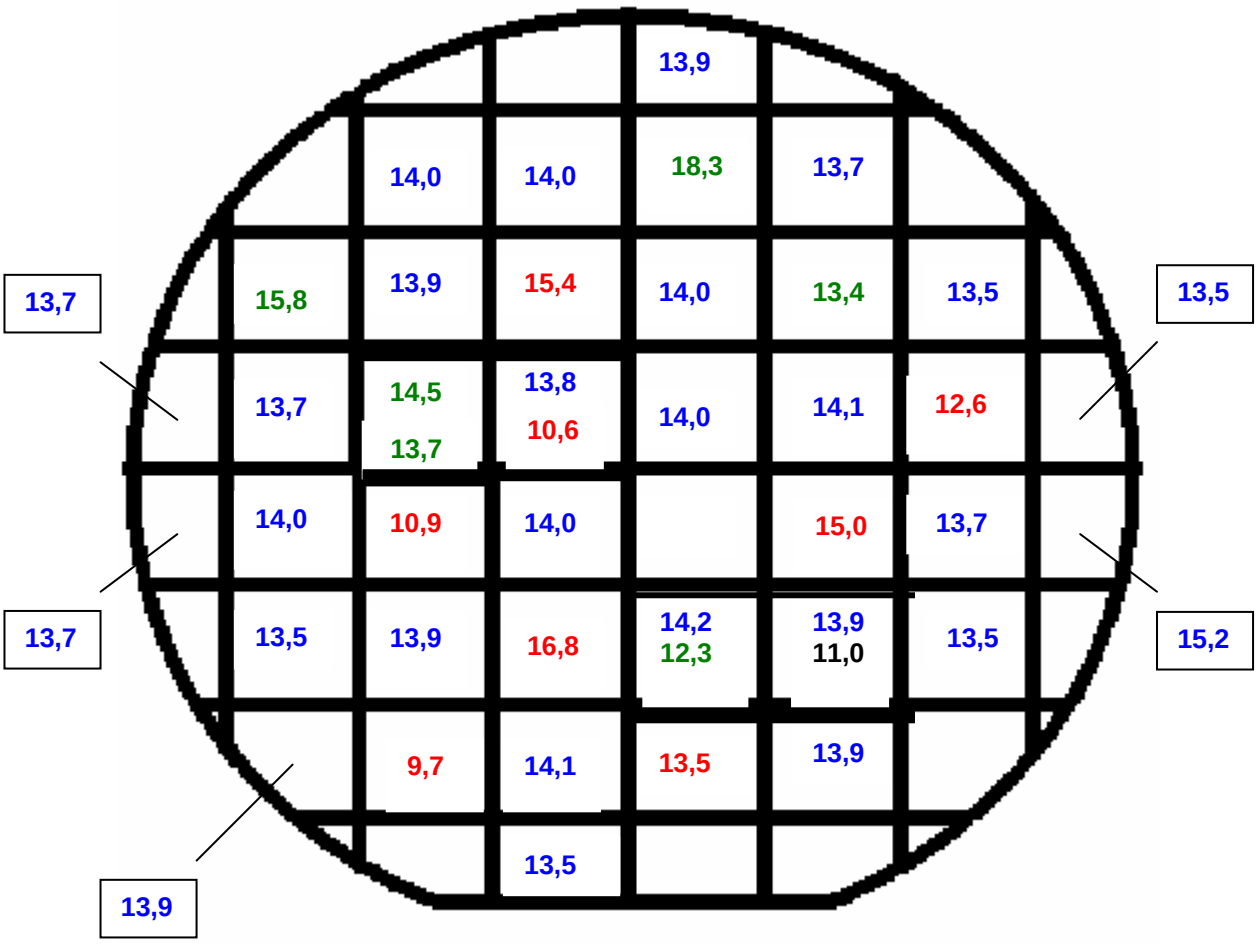

Abbildung 8.1a: Messwerte des Wasserstoffanteils in % für aSi:H auf Substrat a (blau: eigene NRA-Messwerte, rot: NRA-Messwerte Fremdlabore, grün: ERDA-Messwerte Fremdlabore, schwarz: andere Messmethoden Fremdlabore)

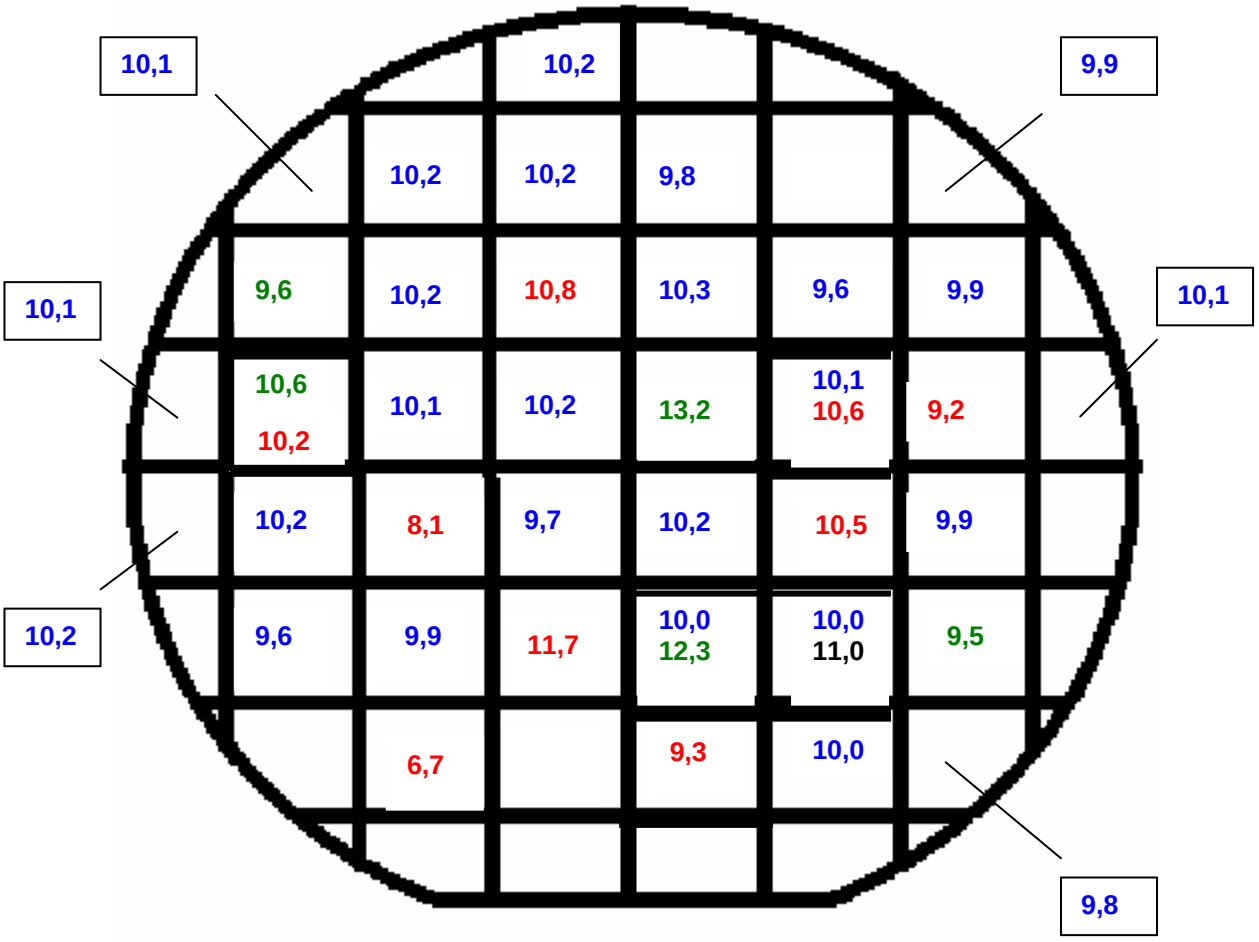

Abbildung 8.1b: Messwerte des Wasserstoffanteils in % für aSi:H auf Substrat b (blau: eigene NRA-Messwerte, rot: NRA-Messwerte Fremdlabore, grün: ERDA-Messwerte Fremdlabore, schwarz: andere Messmethoden Fremdlabore)

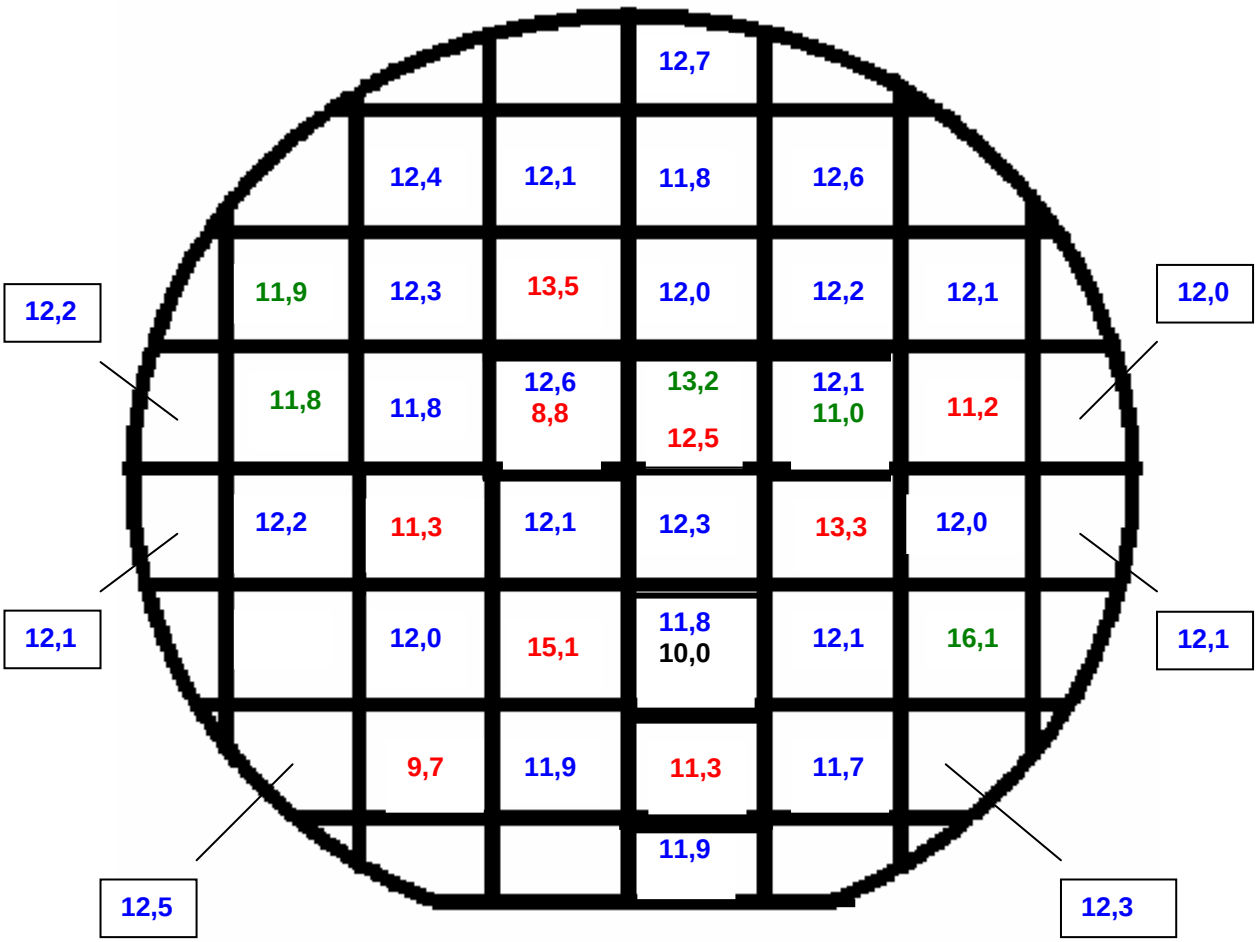

Abbildung 8.1c: Messwerte des Wasserstoffanteils in % für aSi:H auf Substrat c (blau: eigene NRA-Messwerte, rot: NRA-Messwerte Fremdlabore, grün: ERDA-Messwerte, Fremdlabore schwarz: andere Messmethoden Fremdlabore)

8.2 Institutionen und Verfahren

Institution	Anschrift	Methode
Hahn-Meitner-Institut (HMI)	Abt. SF4, Glienicker Landstraße 100, 14109 Berlin, Deutschland	ERDA-TOF: 384 MeV $^{197}Au^{26+}$
Paul-Scherer-Institut (PSI) / Eidgenössische Technische Hochschule (ETH)	Ion Beam Physics, c/o IPP HPK H32, ETH Hoenggerberg, 8093 Zürich, Schweiz	NRA : ^{19}F ERDA: 2 MeV ^{4}He
Universität Freiburg	Fakultät Physik, Hermann-Herder- Straße 3, 79104 Freiburg, Deutschland	NRA: ^{15}N
Ruhr-Universität Bochum (RUB)	Institut für Experimentalphysik III, Geb. NB 3-173, 44780 Bochum, Deutschland	NRA: ^{15}N
Forschungszentrum Rossendorf (FZR)	Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung, Postfach 510119, 01314 Dresden, Deutschland	NRA: ^{15}N
University of Albany	Ion Beam Laboratory, Albany, NY 12222, USA	NRA: ^{15}N
Japan Atomic Energy Research Institute Takasaki (JAERI)	Department of Materials Development, Watanuki 1233, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan	NRA: ^{15}N
Frauenhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST)	Analytik & Qualitätssicherung, Bienroder Weg 54 E, 38108 Braunschweig, Deutschland	SIMS
Rudjer Boskovic Institute (RBI)	Lab of Ion Beam Interactions, Department of Experimental Physics P.O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia	ERDA: 4,5 MeV ^{16}O
University of Surrey	Ion Beam Centre, Guilford GU2 7XH, England	ERDA: 2 MeV ^{4}He
Josef-Stefan Institute (JSI)	POB 3000, 1001 Ljubljana, Slovenia	ERDA: 4,23 MeV $^{7}Li^{2+}$
Johann Wolfgang Goethe Universität	Institut für Kernphysik, August-Euler-Straße 6, 60486 Frankfurt, Deutschland	NRA: ^{15}N
University of Minnesota	Ion Beam Analysis Lab, IT Characterization Facility, 12 Shepherd Labs, 100 Union Street, SE, Minneapolis, MN 55455, USA (jetzt: Ion Beam Materials Lab, Material Science and Technology Division, Los Alamos National Laboratory, Mailstop K765, Los Alamos, NM 87545, USA)	ERDA: 1,45 MeV ^{4}He
University of Helsinki	Accelerator Laboratory, POB 43, Pietari Kalmin katu 2, 00014 Helsinki, Finland	NRA: ^{15}N