



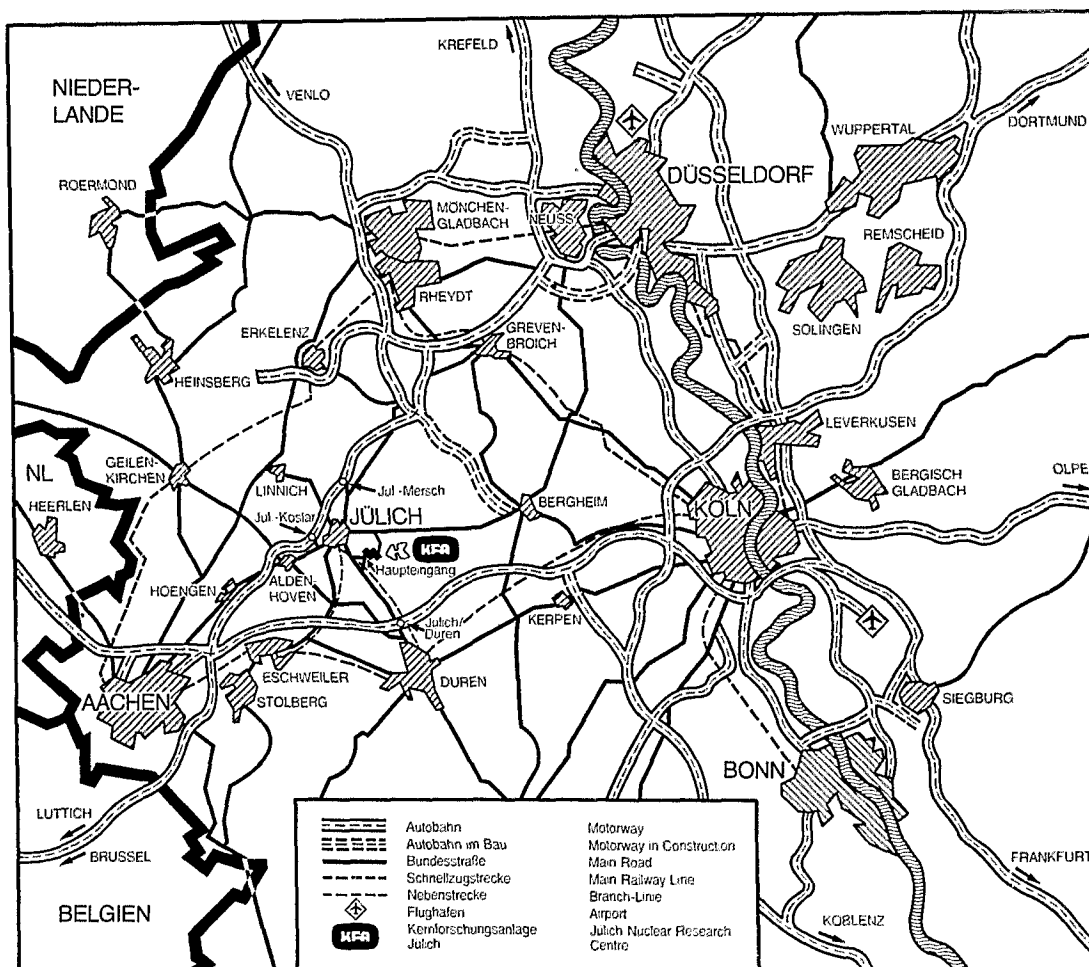
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Präparation und Charakterisierung
von gesputterten a-Si:F-Schichten**

von
Alvaro Mariño Camargo

Jül-2117
Februar 1987
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2117
 Institut für Festkörperforschung Jülich-2117

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 19 13 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Präparation und Charakterisierung von gesputterten a-Si:F-Schichten

von

Alvaro Mariño Camargo

Kurzfassung

Die elektrischen und optischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Thermokraft, Photoleitfähigkeit, Absorption im sichtbaren und Infraroten), von hochfrequenzaufgestäubten a-Si:F und a-Si:F:H Filmen wurden in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern (Fluorkonzentration, Substrattemperatur, Argondruck und Wasserstoffkonzentration nach Plasmawärmebehandlung) systematisch untersucht.

Es wurde gefunden, daß der Fluoreinbau in der Si-F Konfiguration die Photoleitung verbessert, während die Bildung von SiF_4 -Clustern, die bei F-Konzentrationen um 20 % entstehen, zu einer Reduktion des Photoeffektes führt. Durch den Einbau von Stickstoff bei Substrattemperaturen über 500°C werden die Proben zunehmend n-leitend. Dagegen führt der Einbau von Wasserstoff durch nachträgliche Plasmawärmebehandlung ebenso wie die Herstellung der Filme bei höheren Ar-Drücken zu einer beträchtlichen Verstärkung der Photoleitung. Durch Implantation von Phosphor konnte die Leitfähigkeit der Filme um 5 Größenordnungen verändert werden.

Einleitung

Im Gegensatz zum Glas und zu den amorphen Metallen geht der Herstellungsweg für a-Silizium nicht über die flüssige, sondern über die Gasphase. Es werden die etablierten Verfahren der Dünnschicht-Technik, wie Aufdampfen, Kathodenzerstäuben ("Sputtern"), und Zersetzung von Silanen in einer Glimmentladung ("Glow discharge") angewendet.

Abscheidung von a-Si durch Sputtern hat jedoch praktisch keine technologische Bedeutung, da eine große Zustandsdichte, die in der Bandlücke als Rekombinationszentren wirkt, zu einer niedrigen "Drift"-Beweglichkeit und Rekombinationszeit von freien Ladungsträgern führt. Es ist jedoch bekannt (Spear und Le Comber, 1972), daß a-Si:H-Filme, die durch Zersetzung von Silan in einer Glimmentladung bei Substrattemperaturen um etwa 300°C hergestellt werden, eine niedrige Zustandsdichte von etwa $10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ besitzen. Dadurch werden die elektronische Eigenschaften wesentlich besser und die Anwendung von a-Si:H in Photosensoren, Dünnschichttransistoren (FET) und Solarzellen möglich. Die Anwendung von a-Si:H ist jedoch beschränkt, da Veränderungen der elektrischen Eigenschaften des Films bei Temperaturen oberhalb von etwa 350°C stattfinden. Der Grund dafür ist Diffusion von Wasserstoff. Außerdem wurden auch strukturelle Änderungen (Stabler-Wronski Effekt) beobachtet. Weiterhin wurde eine Bildung von Si-H-Si Bindungen bei hohen Wasserstoffkonzentrationen angenommen, die für zusätzliche Gapzustände verantwortlich sein könnten.

Ovshinsky und Madan (1979) haben durch Zersetzung von SiF_4 und H_2 in einer HF Glimmentladung ein Material (a-Si:H:F) hergestellt, das bessere elektrische Eigenschaften als a-Si:H besitzt. Außerdem wurden durch reaktives Sputtern (Matsumura und anderen, 1981) a-Si:F Legierungen hergestellt, die stabil bis zu einer Temperatur von etwa 600°C waren (wegen der hohen Bindungsenergie des Fluors). Allerdings zeigten diese Filme eine

schwache Photoleitfähigkeit (4 Größenordnungen kleiner als beim a-Si:H).

Beyer, Chevalier und Reichelt (1983) haben durch HF reaktives Sputtern A-Si:H:F-Filme hergestellt, die eine Verbesserung der elektronischen Eigenschaften durch Zunahme der F-Konzentration und der Substrattemperatur zeigten.

Diese Arbeit wurde als Fortsetzung der von Beyer, Chevalier und Reichelt begonnenen Untersuchungen geplant, wobei vor allem eine nähere Untersuchung der elektrischen und optischen Eigenschaften in Abhängigkeit von verschiedenen Herstellungsparametern durchgeführt werden sollte. In dieser Arbeit wurde eine systematische Untersuchung der elektrischen und optischen Eigenschaften durchgeführt und mit der Zusammensetzung der Filme korreliert. Es wurden Messungen der Leitfähigkeit und der Thermokraft als Funktion der Temperatur durchgeführt, die Information über den Transportprozess geben und die Photoleitfähigkeit, die von den Defekten beeinflusst wird, gemessen.

Es wurde zunächst die Abhängigkeit von der F-Konzentration, der Substrattemperatur und dem Argon-Druck untersucht. Weiterhin wurde eine vergleichende Untersuchung zwischen Proben, die in einer Mischung von Ar-SiF₄-H₂ hergestellt wurden und a-Si:F-Filmen, die in einem Wasserstoffplasma nachbehandelt wurden, durchgeführt. Weitere Information wurde durch die Implantation von verschiedenen Phosphordosen erhalten.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>1. Einleitung</u>	1
<u>2. Transporteigenschaften</u>	2
2.1 Zustandsdichte	3
2.2 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und Thermokraft	7
2.2.1 Aktivierter Bereich	8
2.2.2 Leitungsprozeß in lokalisierten Zuständen an der Bandlücke	9
2.2.3 Hoppinggebiet	9
2.2.4 Übergangsgebiet	11
<u>3. Probenpräparation und Meßverfahren</u>	12
3.1 Kathodenzerstäubung (Sputtern)	12
3.1.1 Hochfrequenzzerstäubung (H.F. Sputtern)	13
3.1.2 Herstellung der Proben	14
3.2 Elektrische Messungen	14
3.3 Optische Messungen	17
<u>4. Versuchsergebnisse und Diskussion</u>	18
4.1 Einfluß der Fluorkonzentration	18
4.1.1 Chemische Zusammensetzung	18
4.1.2 Elektrische Eigenschaften	19
4.1.3 Optische Eigenschaften	23
4.1.4 Infrarotspektren	26
4.2 Einfluß der Substrattemperatur	30
4.2.1 Chemische Zusammensetzung	30
4.2.2 Elektrische Eigenschaften	30
4.2.3 Optische Eigenschaften	33
4.2.4 Infrarotspektren	36

	Seite
4.3 Bei hohen Substrattemperaturen präpa- rierte a-Si:F-Schichten	36
Zusammenfassung (Abschnitt 4.1, 4.2, 4.3)	40
4.4 Einfluß des Argon-Drucks	41
4.4.1 Chemische Zusammensetzung	41
4.4.2 Elektrische Eigenschaften	43
4.4.3 Optische Eigenschaften	47
4.4.4 Infrarotspektren	47
Zusammenfassung (Abschnitt 4.4)	50
4.5 Die Nachbehandlung von a-Si:F-Filmen in einem Wasserstoffplasma	51
4.5.1 Probenpräparation	51
4.5.2 Wasserstoffgehalt	52
4.5.3 Elektrische Eigenschaften	54
4.5.4 Gasevolutionspektren	64
4.5.5 Optische Eigenschaften	64
4.5.6 IR-Spektren	66
4.6 Die Wirkung einer Phosphordotierung	68
4.6.1 Elektrische Eigenschaften	68
4.6.2 Kommentare zu den Leitungsprozessen	73
Zusammenfassung (Abschnitt 4.5, 4.6)	84
<u>5. Literatur</u>	86
<u>6. Anhang A und B</u>	

2. Transporteigenschaften

Bei tetraedisch koordinierten Materialien wird meist die elektrische Leitfähigkeit σ und die Thermokraft S gemessen. Zwischen elektr. Leitfähigkeit σ , der Stromdichte $\underline{j}$ und der von außen angelegten elektr. Feldstärke $\underline{E}$ besteht folgender Zusammenhang:

$$\underline{j} = \sigma \underline{E} \quad 2.1$$

Für unipolare Leitfähigkeit, d. h. wenn nur eine Art von Trägern vorliegt, gilt:

$$\sigma = n_e |q| \mu \quad 2.2$$

wobei μ die Trägerbeweglichkeit, n_e die Trägerdichte, $q = \pm e$ die betreffende Trägerladung für Löcher oder Elektronen ist.

Die Thermokraft oder der Seebeck Koeffizient S ist die Proportionalitätskonstante zwischen dem elektr. Feld $\underline{E}_S$, welches in der Probe im stromlosen Fall erzeugt wird und dem Temperaturgradient $\frac{dT}{dx}$ in der Probe.

$$\underline{E}_S = S \frac{dT}{dx} \quad 2.3$$

Der Temperaturgradient erzeugt dabei in der Probe einen Gradienten der Trägerdichte, welcher wiederum zu einer Diffusion der Träger zum kalten Ende führt. Folglich baut sich eine Raumladung und ein elektrisches Feld auf. Der Peltierkoeffizient π ist die Proportionalitätskonstante zwischen dem Wärmefluß, der durch die Elektronen transportiert wird und der Stromdichte. Zwischen S und π gilt die Beziehung.

$$\pi = ST \quad 2.4$$

Einige grundlegende Thermokraftformeln, die für Ladungstransport in kristallinen Substanzen gültig sind, können auch für den amorphen Zustand verallgemeinert werden. So ist z. B. die Leitfähigkeit in der Einelektronennäherung durch (Kubo (1956) - Greenwood (1958))

$$\sigma = \int \sigma(E) dE \quad 2.5 a$$

mit

$$\sigma(E) = -|e| N(E) \mu(E) K T \frac{df(E)}{dE} \quad 2.5 b$$

gegeben. Es gilt für die Thermokraft

$$S = - \frac{K}{e} \int \frac{(E - E_F)}{KT} \frac{\sigma(E)}{\sigma} dE \quad 2.6$$

2.1 Zustandsdichte

Wie von Mott und Davis (1979) gezeigt wurde, ist die Zustandsdichte ein brauchbares Konzept sowohl für kristalline wie auch nichtkristalline Materialien. Wie bei Kristallen bilden die Zustände Bänder, die durch eine Energielücke getrennt werden und durch Defekte können Zustände in der Energielücke erzeugt werden.

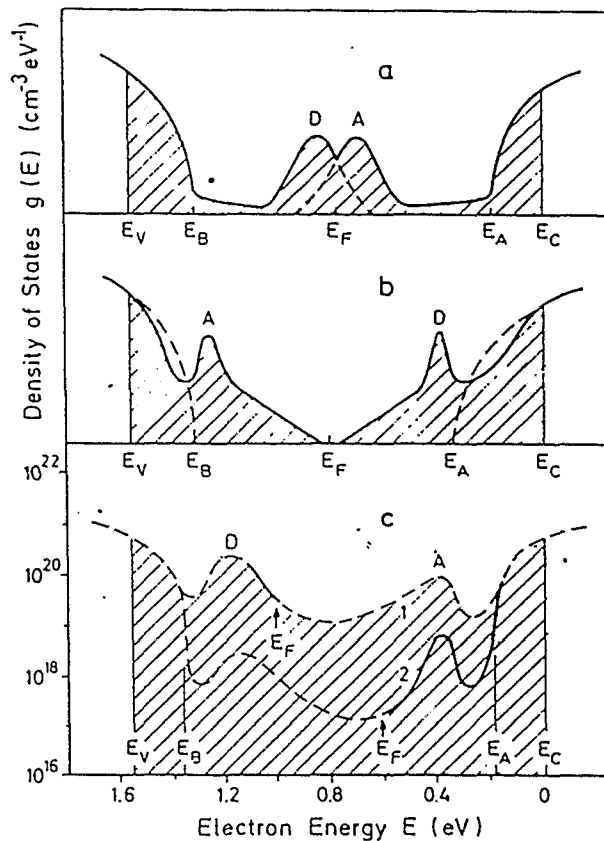


Abb. 2.1 Zustandsdichteverteilung von amorphen Halbleitern als Funktion der Energie. a Modell von Davis und Mott (1970) b Modell von Vescan und anderen (1972) und c Modell von Madan u. Spear. Kurven 1 und 2 für verdampftes bzw. GD-Silizium. D und A bedeuten Donator- und Akzeptor-Niveaus (nach Mell 1973).

In Abb. 2.1 sind drei verschiedene Modelle der Zustandsdichte in amorphen Halbleitern als Funktion der Energie gezeigt (nach Mell 1973). Fig. 21 a zeigt das Modell von Davis und Mott (1970), welches später durch Mott (1971) erweitert wurde. Dieses Modell enthält zwei Bänder mit kompensierten Niveaus nahe der Bandmitte. Der gestrichelte Bereich ist die Mobilitätslücke, in der nur lokalisierte Zustände existieren. Der Ladungstransport in diesen Zuständen kann nur durch Phononen-unterstütztes Tunneln stattfinden. Dieser Prozeß wird "Hopping" genannt. Die zwei Maxima der $N(E)$ -Kurve werden durch Dangling-Bonds

verursacht, die entweder als Akzeptoren oder als Donatoren wirken, wie in die Fig. 2.1 a eingezeichnet wurde. Diese bilden geladene Zustände in der Bandlücke, durch die das Fermi-niveau E_F nahe der Bandmitte festgehalten wird. Dieses Modell beschreibt qualitativ und in erster Näherung die elektrische Leitfähigkeit und die Thermokraft (wie in Fig. 2.2 und 2.3 gezeigt wird). Das eigenleitungsähnliche Verhalten von σ bei hohen Temperaturen wurde oft als Elektronen- oder Löcherleitfähigkeit in Zuständen interpretiert, die über der Beweglichkeitskante E_C oder unter der Beweglichkeitskante E_V liegen (Mott und Davis 1971). Diese Deutung kann jedoch nicht aufrecht erhalten werden, wenn man berücksichtigt, daß ein Unterschied zwischen der Steigung der Thermokraft und der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit existiert. Da das Fermi-Niveau bei diesem Modell festgehalten wird, muß eine Eigenleitung oberhalb der Mobilitätskanten ausgeschlossen werden. Die $T^{-1/4}$ Abhängigkeit der Leitfähigkeit und die geringen Werte der Thermokraft werden im Davis-Mott-Modell mit der Leitfähigkeit in lokalisierten Zuständen, die mit den zwei Maxima der $N(E)$ Kurve zusammenhängen, in Verbindung gebracht.

Croitoru und andere (1971) und Vescan und andere (1972) schlugen ein Modell vor, welches nicht nur die Leitfähigkeit sondern auch die Thermokraft beschreibt. Kurve 2.1 b zeigt die durch die Autoren benutzte Zustandsdichte als Funktion der Energie. Nahezu kompensierte Akzeptor- und Donator-Niveaus, die linear zur Bandmitte hin abnehmen, werden angenommen. Diese Niveaus sind mehr zu den Bandkanten verlagert, als im Davis-Mott-Modell. Bei tiefen Temperaturen findet hauptsächlich ambipolare Leitfähigkeit in den Ausläufern nahe dem Fermi-Niveau statt. Da sowohl die Zustandsdichte wie auch die Beweglichkeit mit dem Abstand vom Fermi-Niveau zunehmen, wird der Leitfähigkeitsschwerpunkt vom Fermi-Niveau weggeschoben, wenn die Temperatur ansteigt. Dies führt zu einer temperaturabhängigen Aktivierungsenergie und unter bestimmten Voraussetzungen zu einem $T^{-1/4}$ Gesetz. Die Interpretation der Thermokraftwerte bei niedrigen Temperaturen gestaltet sich jedoch schwierig. Da dann die Ladungsträger einen merklich größeren Abstand vom Fermi-Niveau haben als für den Fall der Hopping-Leitfähigkeit am Fermi-Niveau, müssen nahezu symmetrische Ausläufer angenommen werden, so daß sich die Beiträge der Elektronen und Löcher gegenseitig nahezu aufheben müssen. Diese Annahme kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, da die Donator- und Akzeptor-Niveaus beide durch die gleichen Defekte verursacht sein können. Der Ausheilprozeß, der die Zustandsdichte reduziert, würde dann nicht die Symmetrie der Ausläufer verändern.

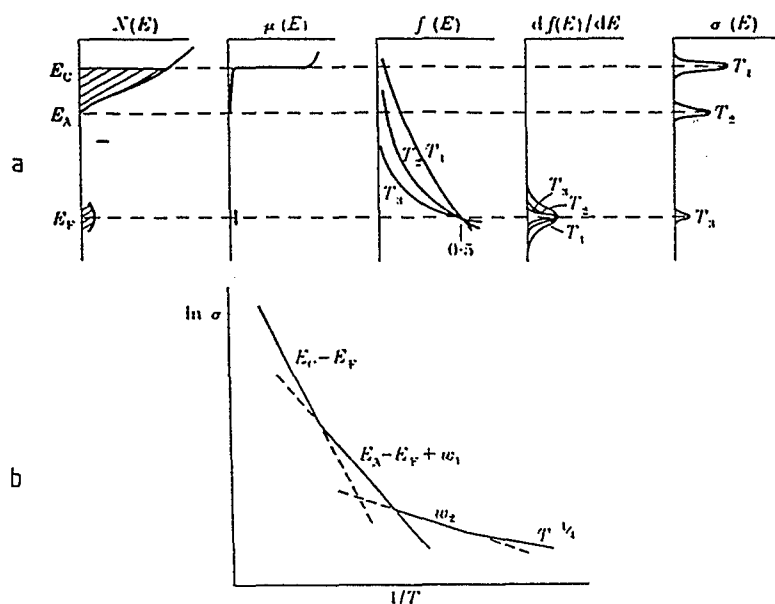


Abb. 2.2 Temperatureffekt in dem Leitungsprozeß. $T_1 > T_2 > T_3$ (2a). Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für verschiedene Prozesse (2b) (nach Mott und anderen 1979)

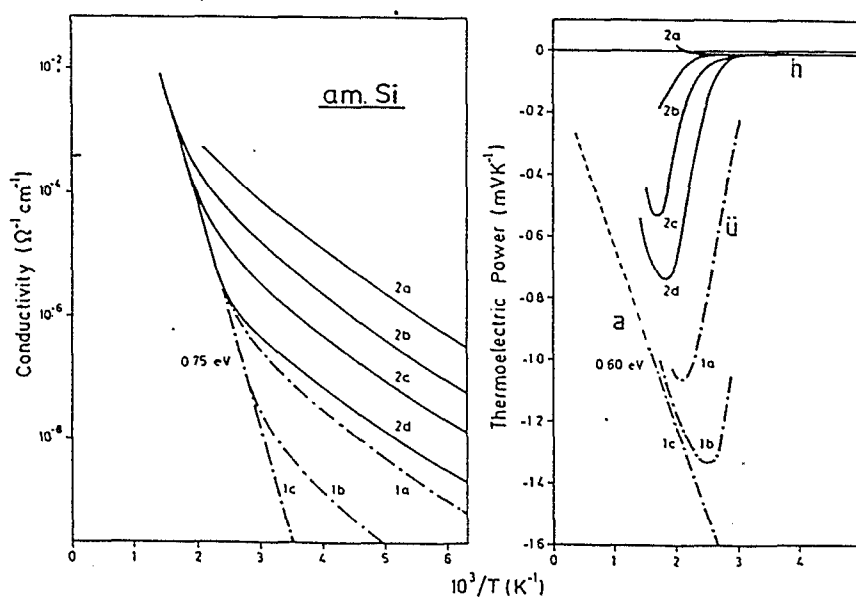


Abb. 2.3 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Thermokraft S von zwei amorphen Silizium-Schichten für verschiedene Temperaturen (nach Beyer und Stuke 1973).

Das dritte Zustandsdichte-Modell (Kurve 2.1 c) wurde von Madan und Spear 1973 vorgeschlagen. Zwei Verteilungen sind dargestellt: Kurve 1 für verdampftes, nicht ausgeheiltes amorphes Silizium und Kurve 2 für GD-Silizium, welches bei einer Substrattemperatur von 520 K hergestellt wurde. Dies wurde aus Feldeffektmessungen abgeleitet (durchgezogene Kurven). Die Modelle b und c sind sehr ähnlich, das letztere unterscheidet sich nur durch die Asymmetrie und die endliche Zustandsdichte am Fermi-Niveau E_F . Wegen der Asymmetrie der $N(E)$ -Verteilung, muß die Interpretation der $T^{-1/4}$ Abhängigkeit von σ durch Transport in Zuständen, die weit weg von E_F liegen ausgeschlossen werden. Andererseits sollte die Thermokraft größere absolute Werte haben als experimentell beobachtet wird d. h. das Verhalten von σ und S wird bei tiefen Temperaturen im Madan- Spear-Modell durch Hopping in Zuständen nahe dem Fermi-Niveau beschrieben. Jedoch kann nicht erwartet werden, daß die gegenwärtig verfügbaren Theorien des "variable range Hopping" die Leitfähigkeit quantitativ beschreiben. In all diesen Theorien wurde angenommen, daß $N(E)$ unabhängig von der Energie ist (Brenig 1973, Mott 1969, Pollak 1972). Durch Brodsky und Gambino (1972) wurde gezeigt, daß der theoretische Ausdruck für σ unter anderem von der Energieabhängigkeit der Zustandsdichte abhängen soll.

In all diesen Modellen wurde von vorn herein angenommen, daß es sich bei den amorphen Filmen um homogene Materialien handelt. Ein heterogenes Modell wurde von Heywang und Haberland (1970) vorgeschlagen. Diese Autoren argumentierten, daß durch die kristalline Unordnung sowohl die lokale Bandlücke, als auch die energetische Lage der Bandkanten räumlich fluktuieren sollten. In Abb. 2.4 a wurden nur die letzteren Fluktuationen dargestellt. Eine Zustandsdichteverteilung dieses Modells ist in Abb. 2.4 b gezeigt.

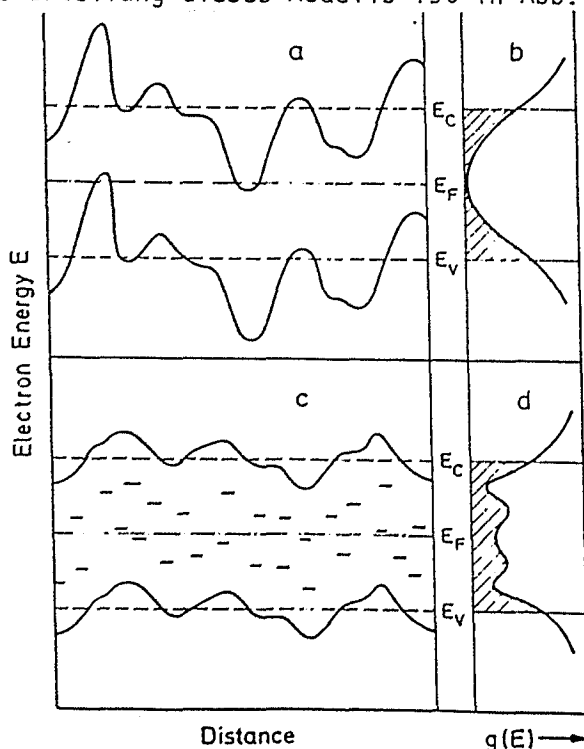


Abb. 2.4

Darstellung eines heterogenen Modells a ohne Gapzustände, c mit Gapzuständen, b und d Zustandsdichteverteilung für das Modell a bzw. c (nach Meil 1973).

Fritzsche(1971, 1973) hat die Gründe untersucht, warum dieses heterogene Modell die amorphen Filme der tetraedrisch- koordinierten Halbleiter besonders gut beschreibt. In diesem Modell kann die Eigenleitung als ein Transport oberhalb von E_C und/oder unterhalb E_V erklärt werden. Der Unterschied der Aktivierungsenergie von Leitfähigkeit und Thermokraft^{-steigung} kann so interpretiert werden, daß nur Bereiche, in denen die Bandkanten näher am Fermi- Niveau als E_C und E_V liegen, zur Thermokraft beitragen. Das $T^{-1/4}$ -Gesetz kann auch im heterogenen Modell durch die Anwendung der klassischen Percolationstheorie gewonnen werden (Adler et al 1973). Indem eine Gauss-Verteilung der potentiellen Energie mit einer Varianz der Hälfte des Abstandes zwischen E_C und E_V angenommen wird, finden diese Autoren ein $T^{-1/4}$ -Gesetz für die Leitfähigkeit zwischen 100 und 300 K. Für geringere Varianzen des Potentials tendiert die Leitfähigkeit zu normalem Eigenleitungsverhalten. Da es jedoch unwahrscheinlich ist, daß nur Bandleitung in diesem Modell auftritt, muß man auch Beiträge von lokalisierten Zuständen innerhalb der Lücke zum Stromfluß erwarten, die mit dem Verlauf der Zustandsdichte zusammenhängen. In Abb. 2.4 c sind zwei Arten von Zuständen in der Bändlücke dargestellt, die verschiedene Energien bezüglich der Bandkante haben und bei denen die Schwankungen des lokalen Potentials reduziert wurden. Für diesen Fall erhält man die in Abb. 2.4 d dargestellte Zustandsverteilung, die der von Madan und Spear vorgeschlagenen ähnelt (Abb. 2.1 c). Bei beiden Modellen sollte ein Hopping-Transport bei tiefen Temperaturen nahe des Fermi-Niveaus erwartet werden.

2.2 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und Thermokraft

Bei den amorphen Halbleitern der IV Gruppe kann der Temperaturverlauf von Leitfähigkeit und Thermokraft als eine Überlagerung von Leitungsprozessen aufgefaßt werden: einem Bereich mit Elektronen- bzw. Löcheraktivierung bei hohen Temperaturen, ein Hoppinggebiet bei tiefen und ein Übergangsgebiet dazwischen. Weiter ein Bereich mit Elektronen- bzw. Löcherleitung in lokalisierten Zuständen N_A , N_B in der Nähe der Bandkanten und Hopping bei Energien nahe E_A oder E_B bei mittleren Temperaturen. Im Fall des amorphen Siliziums (Si) ist der Leitungsprozeß (für Elektronen) als ein Parallelstrom von vier Komponenten aufzufassen, wobei verschiedene Komponenten bei unterschiedlichen Temperaturen den wesentlichen Leitungsbeitrag liefern. Mehrere parallel laufende Leitungsbeiträge σ_i mit der Thermokraft S_i führen zu einer Gesamt-Thermokraft

$$\sigma S = \sum_i \sigma_i S_i \quad 2.7$$

mit

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad 2.8$$

Sind Leitfähigkeit und Thermokraft für aktivierte Elektronenleitung durch σ_n und S_n , für Hoppingleitung durch σ_H und S_H , für das Übergangsgebiet durch $\sigma_{\ddot{u}}$ und $S_{\ddot{u}}$ und für Elektronenleitung in lokalisierten Zustände an der Bandkante durch σ_A und S_A gegeben, so ergibt sich:

$$S = \frac{\sigma_n S_n}{\sigma} + \frac{\sigma_H S_H}{\sigma} + \frac{\sigma_{\ddot{u}} S_{\ddot{u}}}{\sigma} + \frac{\sigma_A S_A}{\sigma} \quad 2.9$$

und

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_H + \sigma_{\ddot{u}} + \sigma_A \quad 2.10$$

Die Experimentkurven können durch Extrapolation des Leitfähigkeits- und Thermokraftverhaltens der einzelnen Bereiche auf das gesamte Temperaturintervall durch die Formeln 2.9 und 2.10 angepaßt werden. In Abb. 2.2 a und 2.2 b sind die Änderungen der Leitungsprozesse mit der Temperatur dargestellt (nach Mott und Davis 1979) Abb. 2.3 zeigt Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen von aufgedampften a-Si Filmen gegen $1/T$. Deutlich zu erkennen sind die aktivierten Hoppinggebiete so wie der Übergangsbereich (nach Beyer und Stuke 1973)

2.2.1 Aktivierter Bereich

Aus Gleichungen 2.5 und 2.6 können leicht Formeln für Spezialfälle hergeleitet werden. Es findet z. B. Elektronenleitung oberhalb der Bandkante E_C oder Löcherleitung unterhalb E_V , die weit genug vom Fermi-Niveau entfernt liegen, um Boltzmann Statistik anwenden zu können, statt. So ist die Leitfähigkeit (für Elektronen) durch

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- (E_C - E_F) / KT \right] \quad 2.11$$

mit

$$\sigma_0 = |e| K T N(E_C) \mu(E_C) \exp(\gamma_L / K) \quad 2.12$$

wobei E_C die Energie der Leitungsbandkante und γ_L der Temperaturkoeffizient von $E_C - E_F$ sind. Wenn

$$E_C - E_F = E(0) - \gamma_L T \quad 2.13$$

gilt, wird $\ln \sigma$ als Funktion vom $1/T$ durch Linien mit der Steigung $E(0)/K$

charakterisiert.

Für die Thermokraft gilt

$$S = - \frac{K}{|e|} \left[\frac{(E_C - E_F)}{KT} - \frac{\gamma L}{K} + A \right] \quad 2.14$$

wobei A eine Konstante mit dem Wert 1 ist. Wenn die Beweglichkeit $\mu(E_C)$ nicht aktiviert ist, ist die Steigung der Thermokraft E_S , (ausgenommen die Größe e), gleich der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_a . Sonst werden E_a und E_S verschieden sein, so daß näherungsweise der Unterschied zwischen den beiden Steigungen E_a und E_S der Aktivierungsenergie der Beweglichkeit entspricht. Ein Unterschied zwischen der Leitfähigkeitsaktivierungsenergie und der Steigung der Thermokraft wurde auch bei kristallinen Substanzen beobachtet.

2.2.2 Leitungsprozeß in lokalisierten Zuständen an der Bandlücke

Im Fall der Elektronenleitung gilt

$$\sigma = \sigma_1 \exp \left[- \frac{E_A - E_F + W_1}{KT} \right] \quad 2.15$$

wobei W_1 die Hoppingaktivierungsenergie ist. W_1 ist eine Funktion der Temperatur, die bei Temperaturabnahme sinkt. Da die Abhängigkeit, der Leitfähigkeit im wesentlichen durch $(E_A - E_F)/T$ bestimmt wird, ist näherungsweise eine lineare Abhängigkeit von $\ln \sigma$ gegen $1/T$ zu erwarten. Auf Grund der kleineren Beweglichkeit und Zustandsdichte in der Nähe von E_A verglichen mit E_C wird σ_1 kleiner als σ_0 sein. Ähnlich wie im aktivierten Bereich werden, wenn eine Temperaturabhängigkeit von $E_A - E_C$ vorhanden ist, die Abzissenabschnitte von σ gegen $1/T$ und die Steigung der Kurven verschieden sein. Ein direkter Übergang vom Hoppingbereich zum Aktivierungsbereich kann beobachtet werden, wenn die Zustandsdichte am Fermi-Niveau groß ist.

Für die Thermokraft gilt:

$$S = - \frac{K}{|e|} \left[\frac{(E_A - E_F)}{KT} + A \right] \quad 2.16$$

wobei A den Wert 1 besitzt.

2.2.3 Hoppinggebiet

Liegt Hopping in der Nähe des Fermi-Niveaus vor, so ergibt sich nach Mott (N. F. Mott 1969), für die Leitfähigkeit

$$\sigma = \sigma_H \exp. \left[- (T_0/T)^{1/4} \right] \quad 2.17$$

wobei

$$\sigma_H = (2\pi)^{-1/2} (3/2 e^2 v) (N_F/\alpha K T)^{1/2} \quad 2.18$$

und

$$T_0 \approx 18 \alpha^3 / K N_F \quad 2.19$$

Für die Thermokraft gilt dieselbe Formel wie für Metalle

$$S = -\frac{\pi^2 K^2 T}{3 |e|} \left[\frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad 2.20$$

Durch Einsetzen von Formeln 2.17, 18 und 19 in 2.20 erhält man

$$S \sim T^{3/4} \text{ für } (T_0/T)^{1/4} \gg 1 \quad 2.21$$

Da Formel 2.18 nur gültig ist, wenn lediglich Elektronen im Bereich $K T$ um E_F zur Leitfähigkeit beitragen, gilt

$$|S| \leq \frac{K}{e} \approx 86 \mu V/K \quad 2.22$$

Die gleiche Abhängigkeit wie 2.17 wurde auch von anderen Autoren mittels eines Percolationsmodelles hergeleitet. (Ambegaokar und Andere (1972) und Pollak (1972)). Im Gegensatz zu Mott gehen Brenig und Mitarbeiter (1973) und Capek (1973) bei der Herleitung der Hopping-Thermokraft nicht von den Eielektronen-Näherungsformeln 2.5 und 2.6 aus, sondern von der Definition des Peltierkoeffiz. Es ergeben sich Formeln, die auch dann noch gültig sind, wenn der wesentliche Leitungsprozeß nicht mehr im Gebiet $E_F \pm K T$ sondern zwischen E_F und E_M stattfindet.

$$(E_M = (E_V + E_C)/2)$$

Für Mott-Hopping erhält Brenig bei tiefen Temperaturen

$$S \sim T^{1/4} \quad 2.23 a$$

für hohe Temperaturen soll gelten:

$$S \sim T^{-1/4} \quad 2.23 b$$

Eine qualitativ gute Übereinstimmung zwischen den Experimenten und der Theorie wurde von Beyer und Stüke (1973) gefunden. Allerdings ergibt sich ein Unterschied im Absolutwert der Thermokraft. Eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wird in vielen Fällen allerdings nur dann zu erwarten sein, wenn dabei der explizite Verlauf der Zustandsdichte ober/und unterhalb von E_F berücksichtigt wird, wie er z. B. aus Feldeffektmessungen bekannt ist. Dadurch, daß wegen einer asymmetrisch um E_F verlaufenden Zustandsdichteverteilung die relativen Beiträge von Elektronen und Löchern sich mit wachsender Temperatur verändern, kann die Temperaturabhängigkeit von S_H ebenfalls stark beeinflusst werden.

2.2.4 Übergangsgebiet

Wie in Abb. 2.3 gezeigt wird, ist der Unterschied zwischen Hopping- und Übergangsgebiet qualitativ deutlich zu erkennen. In allen Fällen kann bei tiefen Temperaturen näherungsweise durch ein $T^{-1/4}$ -Gesetz beschrieben werden. Im Hoppinggebiet werden die Kurven 2 durch Tempern nahezu parallel verschoben und bei hohen Temperaturen tritt eine Änderung des Verlaufs beim Übergang in den aktivierten Bereich auf. Im Übergangsgebiet werden die Kurven 1 mit wachsender Temperatur immer steiler und nähern sich auf diese Weise dem aktivierten Verlauf an. Die zugehörige Thermokraft ändert sich gleichzeitig im Hoppinggebiet nur wenig, während sie im Übergangsgebiet stark anwächst. Zur Deutung des Thermokraft- und des Leitfähigkeitsverhaltens im Übergangsgebiet bietet sich das Modell von Croitoru et al (1971) an (Siehe § 2.1). Die relativ große Thermokraft im Übergangsgebiet ist qualitativ nach diesem Modell verständlich. Auch der Tempereffekt auf die Leitfähigkeit folgt zwanglos, denn mit steiler verlaufenden "Tails" werden auch die $\sigma(1/T)$ - Kurven steiler werden und sich dem Verlauf ^{der Kurven} mit konstanter Aktivierungsenergie annähern. Dagegen spricht aber, daß dann zur Deutung der kleinen Thermokraft (Vescan et al (1972)) fast völlig um E_F symmetrische Tails erforderlich sind, deren Verlauf zudem noch weitgehend temperaturunabhängig sein müßte. Das ist ziemlich unwahrscheinlich. Weiterhin hat der T_0 -Wert des $(T_0/T)^{1/4}$ -Gesetzes in diesem Modell im Gegensatz zur Mott-Hopping Formel 2.17 nur mehr zufälligen Charakter und hängt von wesentlich mehr Parametern ab. Über den Leitungsprozeß im Übergangsgebiet lassen sich bei diesem Modell allerdings keine genauen Aussagen machen. Diese Autoren nehmen an, daß es sich um reine Tunnelprozesse handelt, aber "Hopping" in "Tail"-Zuständen ist ebenfalls denkbar.

3.1.1. Hochfrequenzzerstäubung (H. F. Sputtern)

Eine hohe Ionisierung kann durch Anlegen einer Hochfrequenz von einigen Megahertz erhalten werden. Im Hochfrequenzfeld führen die Elektronen oszillierende Bewegungen aus, bei denen sie ständig Energie aufnehmen. Die Folge ist, daß es zu einer vermehrten Anzahl von Stößen mit Gasatomen kommt, die dadurch ionisiert werden. Auf diese Weise wird das Brennen der HF-Entladung nicht mehr abhängig von der Erzeugung von Sekundärelektronen. Abb. 3.2. zeigt den schematischen Aufbau einer solchen H. F. Sputteranlage

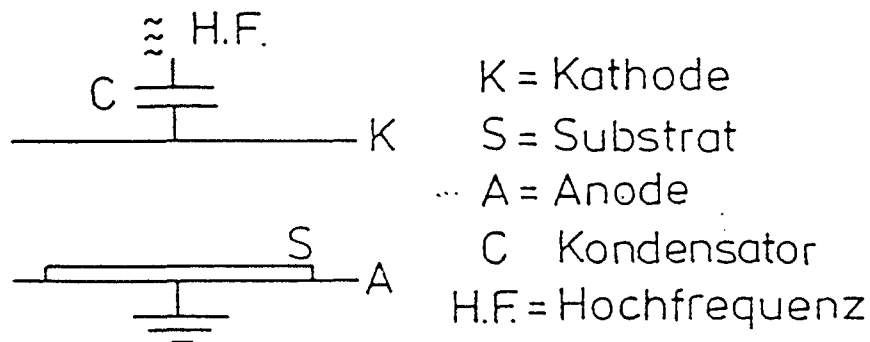


Abb. 3.2 Schematischer Aufbau einer H.F.-Sputteranlage (nach Schönbrodt 1981).

Ist das Targetmaterial ein elektrischer Leiter, so muß in die Verbindungsleitung zur Kathode ein Kondensator geschaltet werden. Für die Elektronen und Ionen des Plasmas gilt dann folgendes: liegt die positive Halbwelle an der Zerstäubungselektrode, so gelangen mehr Elektronen an diesen Ort, als Ionen, die in der negativen Halbwelle zu dieser Seite beschleunigt werden. Dadurch lädt sich diese Elektrode negativ auf, solange bis ein Gleichgewicht zwischen Ionen- und Elektronenstrom entsteht. Durch diesen, als "self-biasing" bezeichneten Effekt wird nur die Elektrode zerstäubt, in deren Leitung der Kondensator liegt. Da Isolatoren selbst als Dielektrikum wirken, ist bei diesen kein Kondensator zur Zerstäubung nötig. Wird nun doch das inerte Sputtergas mit einem sog. reaktiven Gas wie O_2 , F, N_2 etc. gemischt, um eine höhere chemische Reaktivität der normalerweise stabilen zweiatomigen Gasart zu erhalten, so nennt man das Verfahren R. F. Reaktives-Sputtern (s. Abb. 3.1.). Der Hauptvorteil des reaktiven Sputterns besteht darin, daß man durch einfache Veränderungen des Partialdruckes des reaktiven Gases die Stöchiometrie des kondensierten Filmes über weite Bereiche verändern kann.

3.1.2 Herstellung der Proben

Alle amorphen Si F-Schichten wurden durch H. F. Sputtern in einer Mischung von SiF_4 und Argon hergestellt. Eine schematische Darstellung der H. F. Sputteranlage ist in Abb. 3.3 gezeigt. Die Herstellungsparameter so wie die Substrate, die für verschiedene Untersuchungen verwendet wurden, sind in der Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Die Parameter, die systematisch geändert wurden, sind unterstrichen.

Target	Silizium
Restgasdruck	$0.8 - 1 \times 10^{-6}$ Torr
<u>Argongasdruck</u>	2×10^{-2} bis etwa 10^{-1} Torr
RF Leistung	2 Watt/cm^2
Abscheidungsrate	$1 - 2.5 \text{ Å/S}$
<u>SiF_4-Druck</u>	$0 - 2 \times 10^{-3}$ Torr
<u>Substrattemperatur</u>	$300 - 500^\circ\text{C}$
Bias-Spannung	0 Volt
D. C. Target-Spannung	~ 1000 Volt
Dicke des Filmes*	$0,3 - 0,8 \text{ µm}$
Abstand Kathode-Anode	10cm
Substrate	Saphir für elektrische, optische und gasevolutions Messungen. C-Si ⁺ für Infrarot-Spektroskopie und ERD-Messungen Kohle ⁺⁺ für Ionenrückstreuung (RBS) NaCl für Elektronenmikroskop

Tabelle 3.1: a-Si:F-Herstellungsparameter

- * Die Schichtdicke wurde durch ein "Sloan-Dektak" bestimmt
- + P-dotiertes c-Si, beidseitig poliert für IR-Spektroskopie
- ⁺⁺ Die Kohlescheiben wurden vorher mit Leinen- und Samtscheiben poliert.

3.2 Elektrische Messungen

Die experimentelle Anordnung, die für Thermokraft und Dunkel- und Photoleitfähigkeitsmessungen verwendet wurde, ist in Abb. 3.4 skizziert (Nach Beyer und anderen(1984)).

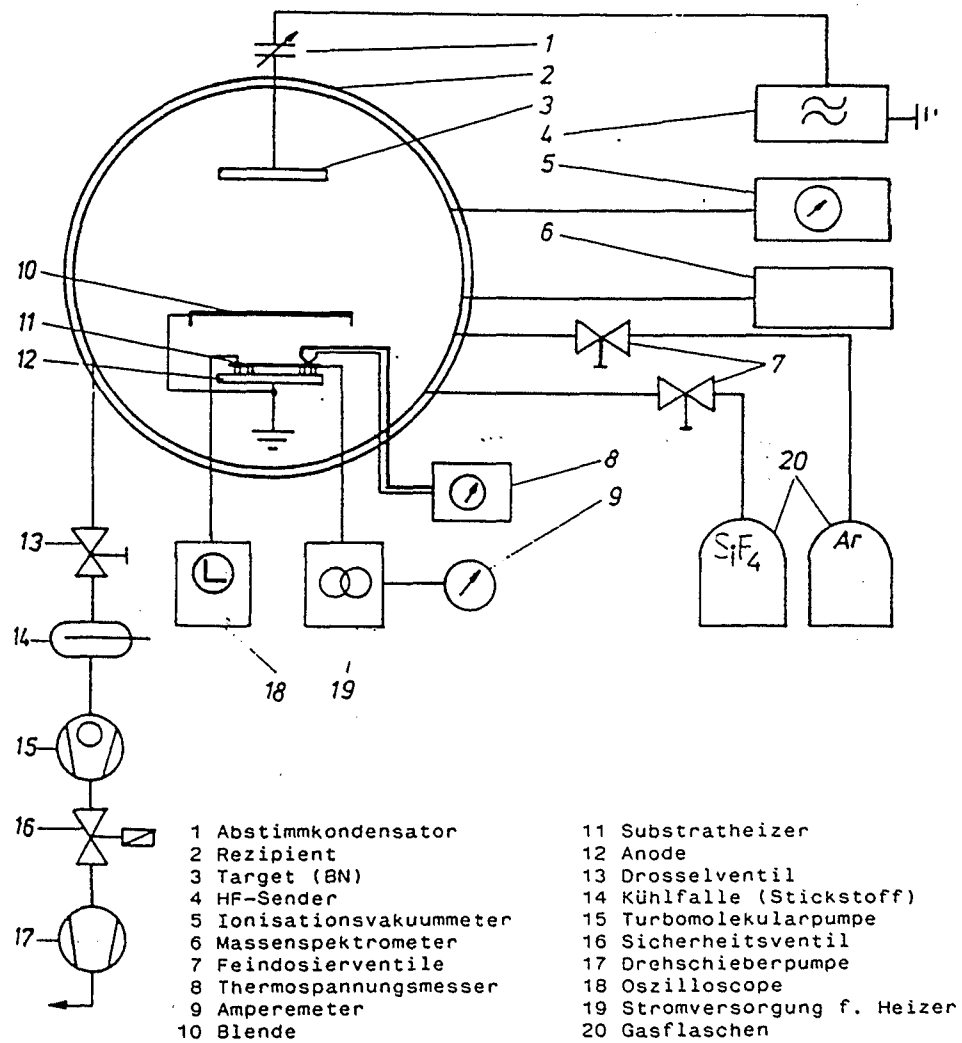


Abb. 3.3 Schema der verwendeten H:F-Sputteranlage

Der Quarzträger (S_2) wird zwischen zwei Heizungen H1 und H2 angebracht und wird mit zwei Kühlfingern, die unabhängig voneinander, entweder mit flüssigem Stickstoff oder mit Luft gekühlt werden können, verbunden. Dadurch war es möglich, bei Temperaturen zwischen 100 und 700 K Temperaturdifferenzen an der Probe zwischen 0 und etwa 20 K herzustellen. Die Temperaturkontrolle wird durch die Thermoelemente TH1 und TH2, die auf der Heizung angebracht sind, durchgeführt. Um einen guten thermischen Kontakt zwischen Probe und Quarzträgern zu erreichen, wird die Probe (S_1) 0,5 x 8 x 15 mm auf der Quarzplatte 1 x 15 x 25 mm mit Silberpaste befestigt (s. Abb. 3.4 a). Zwei 50 μ m dicke Thermoelemente TC1 und TC2, (Nickel-chromium/Kuffernickel) wurden auf den inneren aufgedampften Al-Kontakten mit Silberpaste befestigt, während auf die äußeren Kontaktflächen dünne Gold-Drähte I1 und I2 geklebt wurden. Der Widerstand der Zuleitung gegen Erde war immer grösser als $10^{14} \Omega$.

Alle Messungen wurden in einem Vakuum von etwa 10^{-5} Torr ausgeführt. Zur Messung der Thermokraft wurde die Thermospannung ΔU zwischen den NiCr-Leitungen von TC1 und TC2 bei einem Temperaturgradient^{en} $\Delta T = T_1 - T_2$ zwischen beiden abgelesen. Ein Elektrometer (Keithley 616) mit einer Impedanz $> 10^{14} \Omega$ wurde dazu benutzt. Für jeden Punkt der Thermokraft wurden etwa 10 Werte der Thermospannung ΔU als Funktion von ΔT bei einer mittleren Temperatur $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ gemessen. Die Thermokraft $S_{Si-NiCr}$ ergibt sich dann aus der Steigung der Geraden zwischen ΔU gegen ΔT mit Hilfe eines "least squares fit". Aufgrund der Kontaktanordnung war der Spalt, an dem die Thermospannung auftrat, immer geringfügig kleiner als der Abstand der Thermoelemente. Dieser Geometriefaktor wurde für jede Probe ausgemessen und die Thermokraftwerte entsprechend korrigiert. Der Korrekturfaktor liegt im allgemeinen um 1.2. Die absolute Thermokraft S wurde mit der Formel

$$S = S_{Si-NiCr} + S_{NiCr}$$

ermittelt. Die Werte von S_{NiCr} (etwa 24 μ V) wurden aus der Literatur entnommen. Die Meßgenauigkeit der Thermokraft ist im wesentlichen durch den Widerstand der Proben gegeben. Während für Widerstände unterhalb $10^{10} \Omega$ der Meßfehler auf $< 5 \%$ abgeschätzt wird, wächst er bei $10^{10} \Omega$ aufgrund von Rauscheffekten und langen Einstellzeiten des Elektrometers rasch an, so daß oberhalb von $10^{10} \Omega$ praktisch keine Thermokraft gemessen werden können. Die Dunkelleitfähigkeit σ_D der Probe wurde bei $T_1 = T_2$ durch Strom-Spannungs-

Messungen bestimmt. (Der Widerstand wurde mit der "Zwei- oder vier-Punkt-Methode" gemessen).

Für die Photoleitfähigkeitsmessungen wurde eine Wolfram-Iodid-Lampe mit einer Intensität von 50 mV/cm^2 (weißes Licht) verwendet. Die Leitfähigkeit bei Lichteinstrahlung σ_{ill} wurde erst nach 15 sec nach der Einschaltung des Lichtes gemessen und die Photoleitfähigkeit $\Delta \sigma_{ph}$ wurde bei Abziehen der Dunkelleitfähigkeit bestimmt.

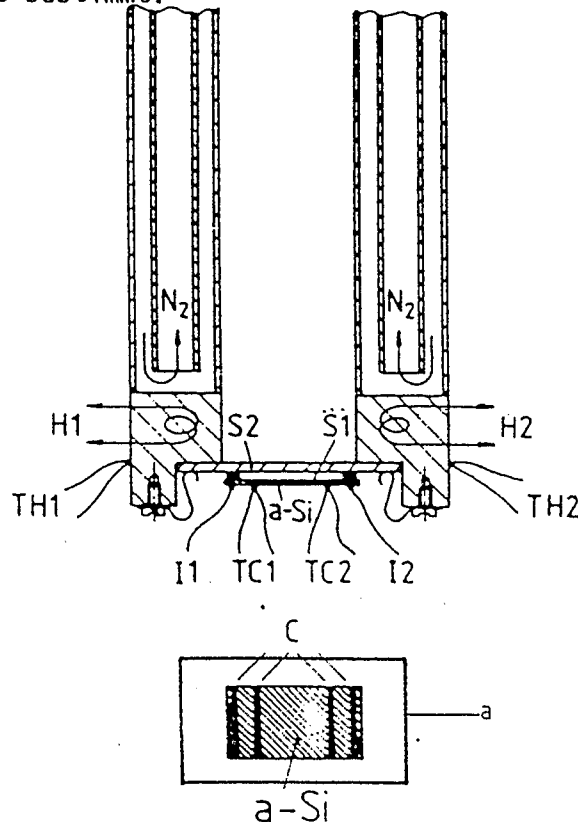


Abb. 3.4 Verwendete experimentelle Anordnung für Thermokraft und Dunkel- und Photoleitfähigkeitsmessungen. a. Quarzträger mit Probe.

3.3 Optische Messungen

Optische Transmission und Reflexion wurden in Filmen von etwa 0,5 bis $1 \mu\text{m}$ Dicke, die auf Substraten aus Saphir aufgesputtert wurden, gemessen.

Der Absorptions-Koeffizient α wurde mit

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d)$$

(d = Filmdicke) die als Näherung bei starker Absorption d. h. $\alpha d \gg 1$, ohne Vielfachreflexion gilt, bestimmt (O. S. Heavens 1955)

V Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1. Einfluß der Fluorkonzentration

4.1.1 Chemische Zusammensetzung

Ab 4.1 a zeigt die Abscheidungsrate ($\text{\AA}/\text{S}$) und ihre Abhängigkeit vom SiF_4 -Druck. Beginnend mit $2.4 \text{ \AA}/\text{S}$ bei $\text{PsiF}_4 = 0$ verringert sich die Abscheidungsrate mit zunehmendem SiF_4 -Partialdruck. Die Substrattemperatur wurde auf etwa 300°C gehalten, und der Gesamtdruck betrug immer 2×10^{-2} Torr. Abb. 4.1 b zeigt die mit Hilfe der Rutherford-Rückstreutechnik gemessene Fluor-, Argon- und Siliziumkonzentration. Abb. 4.1 c zeigt eine typische Rutherford-Rückstreu-Spektralmessung mit $^4\text{He}^{++}$ -Teilchen einer Energie von $3,66 \text{ MeV}$. Aus Abb. 4.1 b ist ersichtlich, daß bei Anstieg der Fluorkonzentration von 5 Atom-% für $\text{PsiF}_4 = 2 \times 10^{-4}$ Torr auf etwa 20 Atom-% für $\text{PsiF}_4 = 1,3 \times 10^{-3}$ Torr der Si-Gehalt entsprechend von 90 Atom-% auf 75 Atom-% sinkt, während der Argon-Gehalt mit etwa 4 Atom-% annähernd konstant bleibt. Diese Ergebnisse stimmen qualitativ mit denen von Beyer, Chevallier und Reichelt (1983) und den von Matsumura und anderen (1980) überein. Die Verringerung der Abscheidungsrate bei steigendem SiF_4 -Partialdruck war mit einem Anwachsen der atomaren Fluorkonzentration im Plasma verbunden, das nicht nur zu einer Erhöhung des Fluorgehaltes auf den Schichten, sondern auch zu einem tatsächlichen Ätzen von bereits aufgebrachtem a-Si führt.

4.1.2 Elektrische Eigenschaften

Unser Hauptinteresse gilt hier den Dunkelleitfähigkeits-, Thermokraft- und Photoleitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_D sind in Abb. 4.2 a dargestellt. Sie zeigen, daß mit Anstieg der F-Konzentration von 0 auf etwa 16 Atom-% der Leitungsmechanismus in einem großen Bereich bei hohen Temperaturen von einem unaktivierten Prozeß in einen aktivierten übergeht. Wird der F-Gehalt weiter erhöht, ändert sich der Leitungsmechanismus wieder in einen unaktivierten Prozeß. Proben wie 5,0, 13,0 und 16,0 lassen sich im hohen Temperaturbereich durch die Gleichung

$$\sigma = \sigma_0 \exp (-E_a/KT)$$

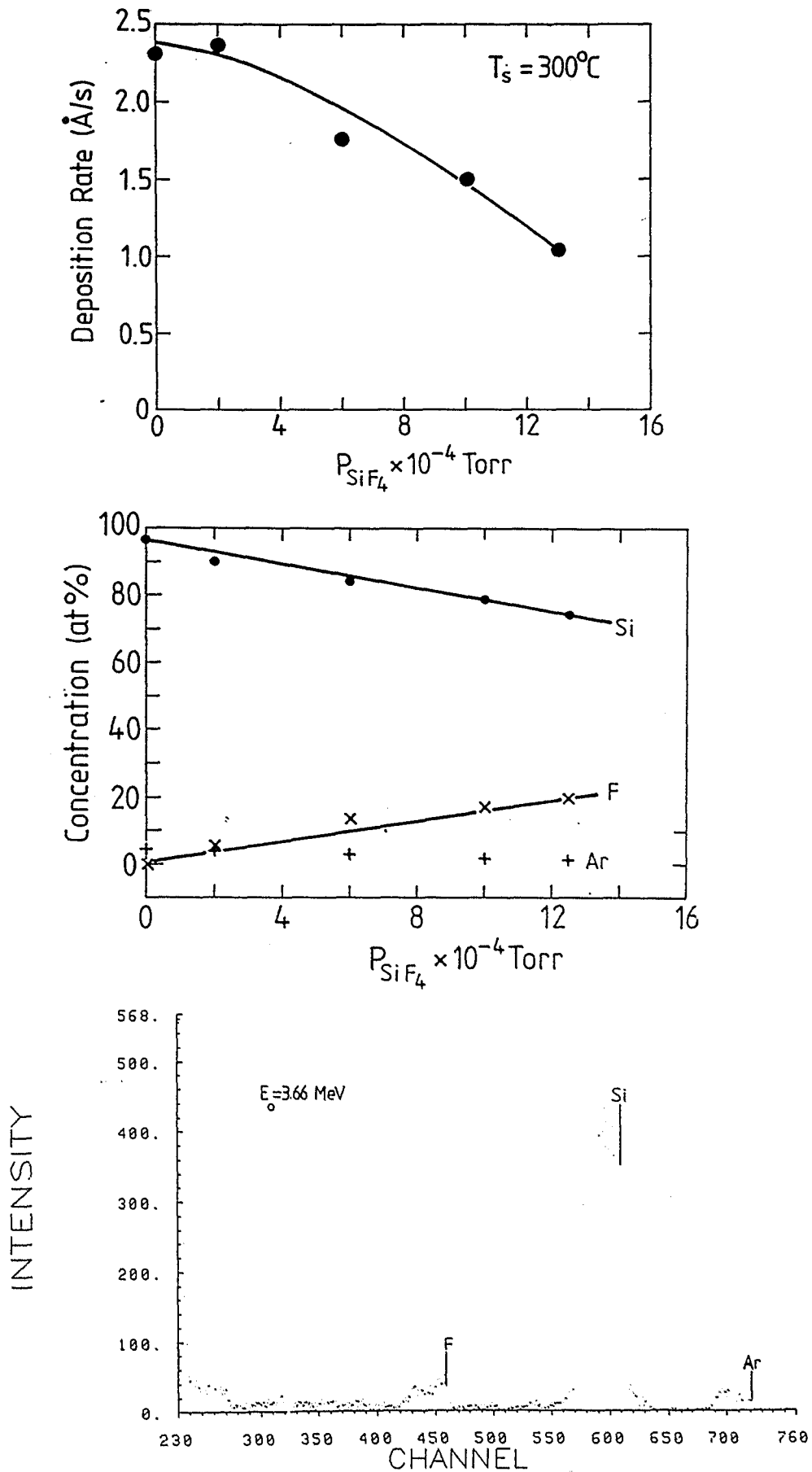


Abb. 4. 1. Die Abscheidungsrate (1a) und die F-, Ar- und Si-Konzentration (1b) in Abhängigkeit vom SiF_4 -Druck. Rückstreuungsspektrum von 3.66 MeV He-Ionen eines a-Si:F-Films (1c). (Substrattemperatur = 300°C)

mit $\sigma_0 = e\mu_0 NKT$ beschreiben, worin μ_0 die Mobilität der Träger, $N(E)$ die Zustandsdichte des Bandes, in dem sie sich bewegen, und $E_a = E_c - E_f$ die Leitfähigkeitsaktivierungsenergie ist. Für Proben 0,0 und 19,0 läßt sich σ_D jedoch besser durch die Mott'sche Gleichung (Mott 1969)

$$\sigma = \sigma_H \exp(-(T_0/T)^{1/4})$$

beschreiben, wie in Abb. 4.2 b dargestellt ist. Nach Formel 2.19 kann aus T_0 die Zustandsdichte N_F am Fermi-Niveau ermittelt werden. Aus Kurven 0.0 und 19.0 ergeben sich Werte von $T_0 = 1,7 \times 10^{18}$ K. Daraus folgt nach Formel 2.19 mit $\alpha^{-1} = 10 \text{ \AA}$, (M. L. Knotek und anderen (1973)) $N_F = 1,7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Diese Zustandsdichten stimmen gut mit den Ergebnissen aus Feldeffektmessungen an "Glow-Dicharge" präparierten a-Si:F:H Filmen vom A. Madan, S. R. Ovshinsky und E. Benn (1979) überein. Die in Abb. 4.2 c gegen die inverse Temperatur dargestellten Thermokraftmessungen wurden in einigen Fällen nur in einem kleinen Temperaturbereich vorgenommen, weil die Proben zu hochohmig waren. S hat mit Ausnahme eines kleinen Teils der Kurve 19,0 negative Werte, was darauf hindeutet, daß diese Schichten n-leitend sind. In dem $1/T$ Bereich indem σ_D die Mott'sche Beziehung erfüllt, ist S sehr klein und hängt nur geringfügig von der Temperatur ab. Proben wie 0.0 und 19.0 sind ebenfalls durch einen niedrigen S Wert charakterisiert, aber der absolute Wert erhöht sich mit zunehmendem Fluorgehalt von 5,0 auf 16,0 at-%. Eine weitere schnelle Zunahme für S wird auch bei steigender Temperatur beobachtet, die dem Übergangsgebiet entspricht. Die Thermokraft-Kurve für die 16.0 Probe beginnt sich bei hohen Temperaturen (etwa 500 K) abzubiegen d. h. daß der Leitungsmechanismus sich von einer Hoppingleitung zu einem Aktivierungsprozeß ändert. Keine dieser Schichten wies eine bedeutende Photoleitfähigkeit $\Delta\sigma_{ph}$, definiert als $\sigma_{ill} - \sigma_D$, auf, wobei σ_{ill} und σ_D die Leitfähigkeit bei Beleuchtung bzw. im Dunkeln sind. Dies deutet darauf hin, daß offensichtlich eine hohe Störstellenkonzentration in der Bandlücke verbleibt, so daß die Hoppingleitfähigkeit noch immer der hauptsächliche Leitungsmechanismus bei niedrigen Temperaturen ist. Denn wie aus anderen Arbeiten bekannt ist (Beyer und anderen 1983), wird die Photoleitfähigkeit durch Zustände in der Bandlücke, die als Rekombinationszentren wirken, reduziert. Dies ist jedoch, wie bereits dargelegt, nicht überraschend. In den Abb. 4.3 a und 4.3 b sind die folgenden Parameter zusammengestellt: der Logarithmus der Raumtemperatur-Dunkelleitfähigkeit $\log \sigma_D$ und die Aktivierungsenergie der Dunkelleitfähigkeit $E_a(\text{eV})$ in Abhängigkeit vom Fluor-Gehalt. Für die Probenarten 0,0 und 19,0 (s. Abb. 4.2 a) wurde eine Tangente zur Kurve σ_D VS $1/T$ bei hohen Temperaturen

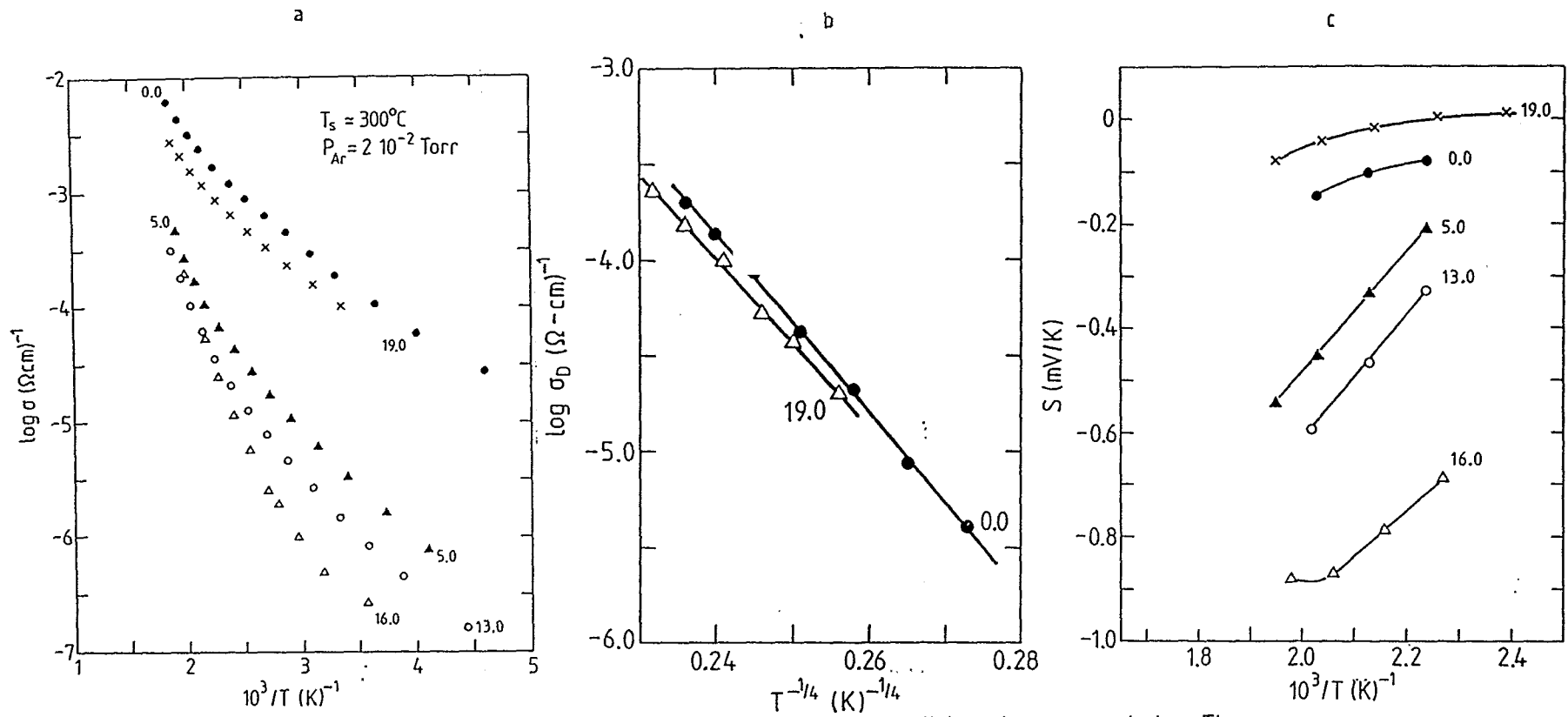


Abb. 4. 2. Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_D und der Thermokraft S als Funktion der F-Konzentration.

2a. Auftragung von $\log \sigma_D$ gegen $(1/T)$. 2b $\log \sigma_D$ gegen $(1/T)^{1/4}$

2c. S als Funktion von $(1/T)$.

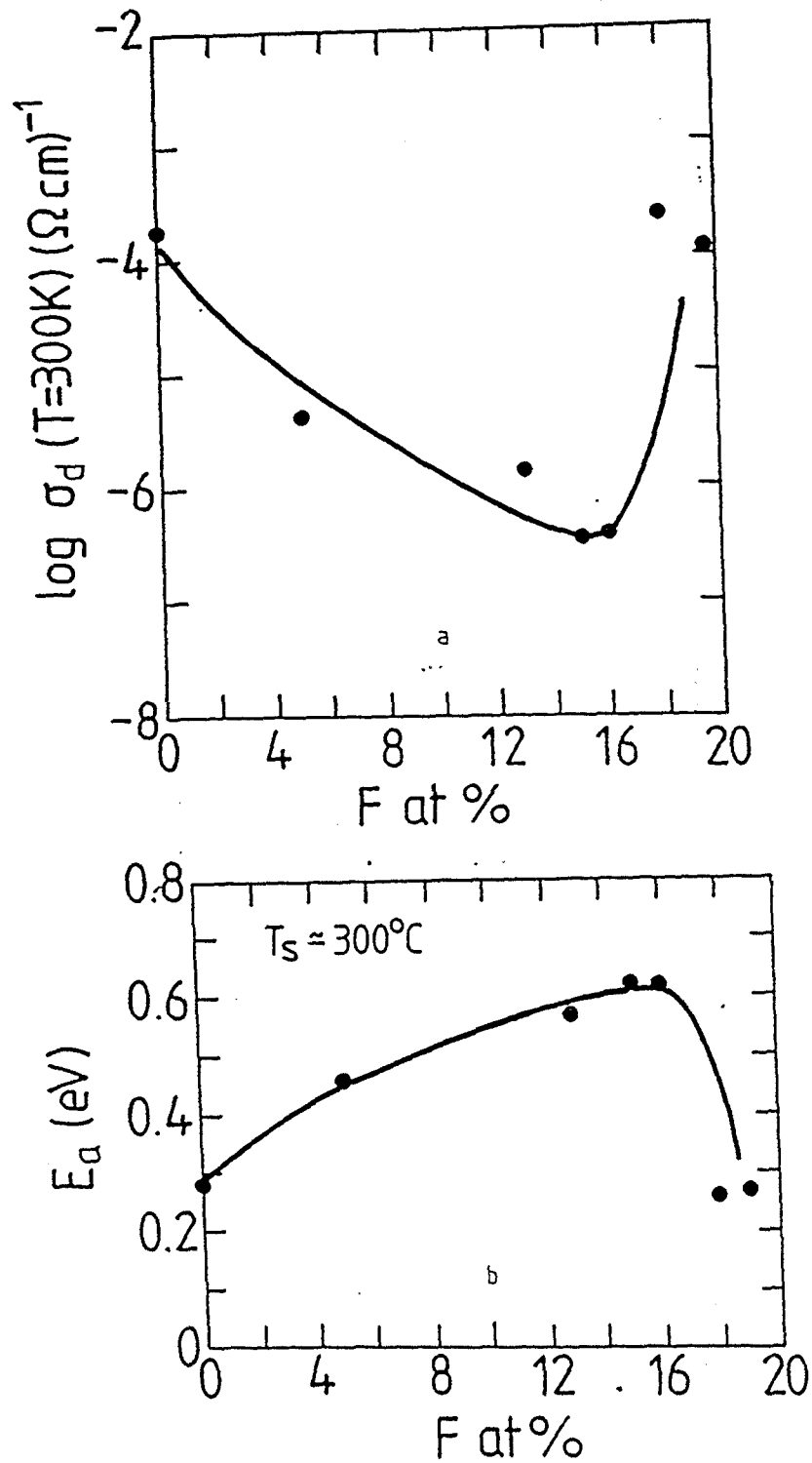


Abb. 4. 3. Fluor-Gehaltabhängigkeit der Raumtemperatur-Dunkelleitfähigkeit σ_D und die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_a . 3a und 3b $\log \sigma_D$ ($T = 300 \text{ K}$) bzw. E_a

eingezeichnet, um einen Näherungswert von " E_a " zu erhalten. Dieser Wert sollte jedoch hier nicht als Aktivierungsenergie interpretiert werden. Wir haben eine Verringerung von σ_D und eine entsprechende Erhöhung von E_a bei Zunahme des F-Gehaltes bis 16 at-% beobachtet, was, wie bereits erwähnt, eindeutig darauf hinweist, daß sich der Leitungsmechanismus bei steigendem Fluor-Gehalt merklich von einem Hoppingleitungsmechanismus zu einem aktivierten Mechanismus ändert. Weitere Erhöhungen der F-Konzentration bis 19 at-% bewirken eine starke Zunahme von σ_D (verbunden mit einer Erhöhung der Hoppingleitung, wie bereits erläutert) und eine Abnahme von E_a .

4.1.3 Optische Eigenschaften

Abb. 4.4 a zeigt den Absorptionskoeffizient α in Abhängigkeit von der Photonenenergie für verschiedene Fluor-Konzentrationen. Wenn der Fluor-Gehalt erhöht wird, verschob sich die Absorptionskante zu höheren Energien. Aus dieser Abbildung läßt sich auch die Abhängigkeit einer optischen Energielücke E_0 vom Fluor-Gehalt mit Hilfe der Gleichung

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_0) \quad \text{J. Tauc und andere (1966)}$$

ermitteln. Die Ableitung der Tauc-Formel erfolgte für Valenz- und Leitungsband-Zustandsdichten, die sich mit der Quadratwurzel der Abweichung von der Bandkantenenergie und einem konstanten Übergangsmatrixelement erhöhen. In Abb. 4.4 b ist der lineare Anteil von $(\alpha h\nu)^{1/2}$ in Abhängigkeit von $h\nu$ für verschiedene F-Konzentrationen aufgetragen. Der Abszissenabschnitt definiert E_0 . Die Abhängigkeit von E_0 vom Fluor-Gehalt ist in Abb. 4.5 a dargestellt, und zum Vergleich sind in Abb. 4.5 b die Parameter E_{03} und E_{04} in Abhängigkeit vom Fluor-Gehalt aufgetragen. E_{03} und E_{04} sind die Photonenenergien, bei denen der Absorptionskoeffizient 10^3 bzw. 10^4 cm^{-1} ist. Man erkennt, daß die Energielücke bei erstmaligem Zusatz von Fluor immer schnell zunimmt. Dies kann ähnlich wie beim Einbau vom Wasserstoff, (Freeman und anderen - 1979), auf die Beseitigung vom "Dangling-Bonds" (DB) durch Fluor zurückgeführt werden, wodurch die Ursache für einen großen Teil der optischen Niederenergie-Absorption entfällt. Generell kann festgestellt werden, daß sich bei der Bildung von Legierungen E_0 dann erhöht, wenn die Legierungsentstehung zu einer stärkeren Bindung führt (Madan und anderen 1979). Bei Betrachtung der Abbildungen 4.5 a und 4.5 b erkennt man, daß die Energielücke sich einer Asymptote bei einem F-Gehalt von etwa 10 Atom-% nähert und schließlich wieder

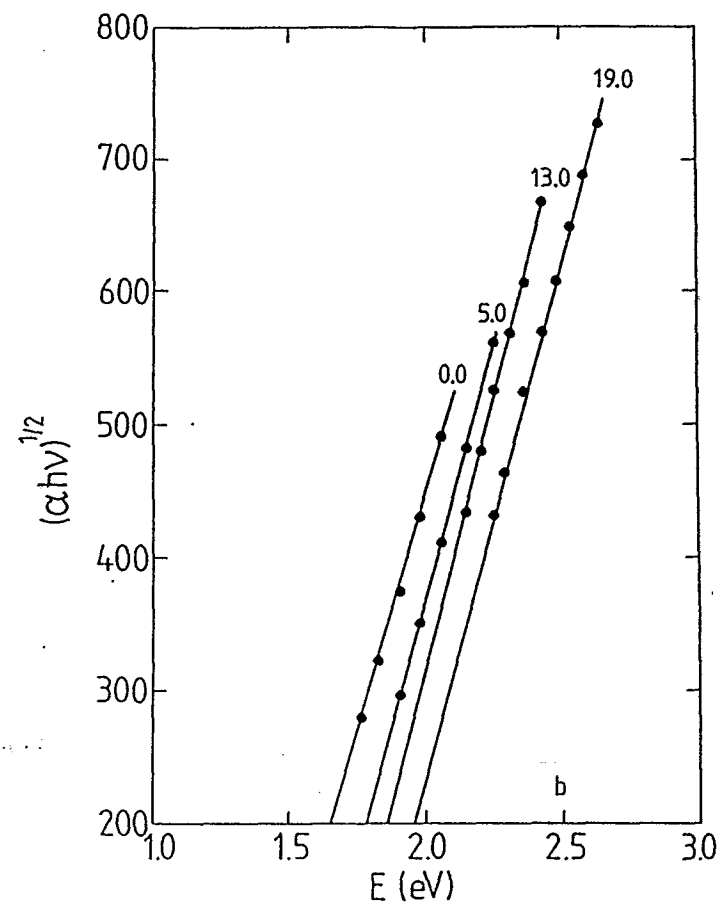
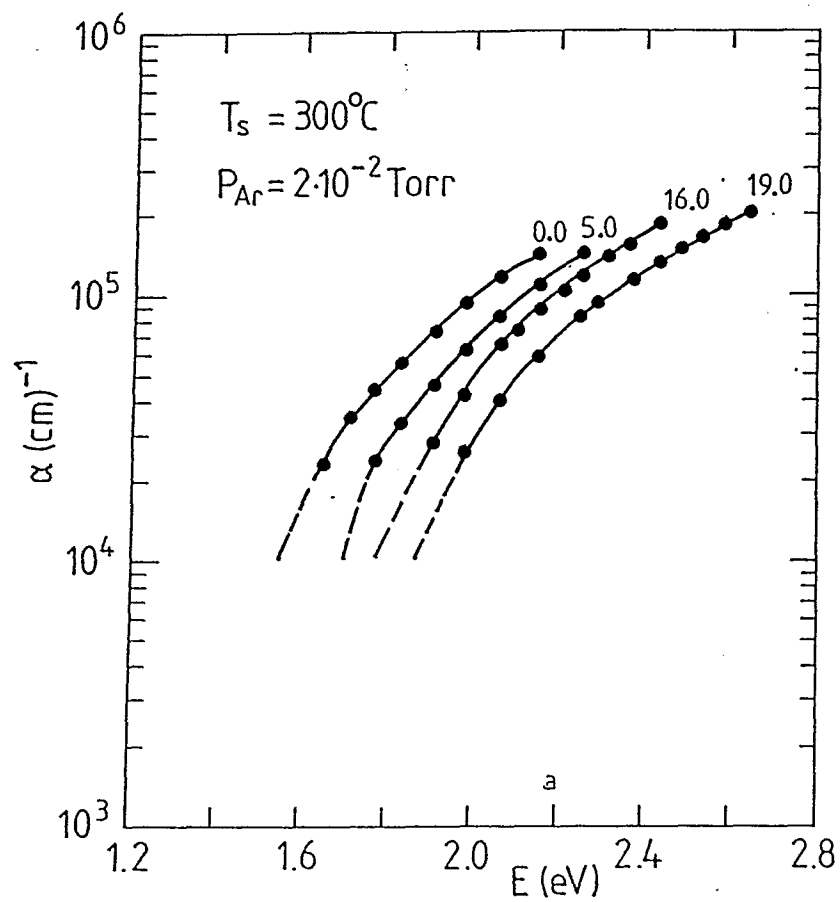


Abb. 4. 4. Der Absorptionskoeffizient α (4a) und der lineare Anteil von $(\alpha h\nu)^{1/2}$ als Funktion der Photonenenergie für verschiedene F-Gehalte

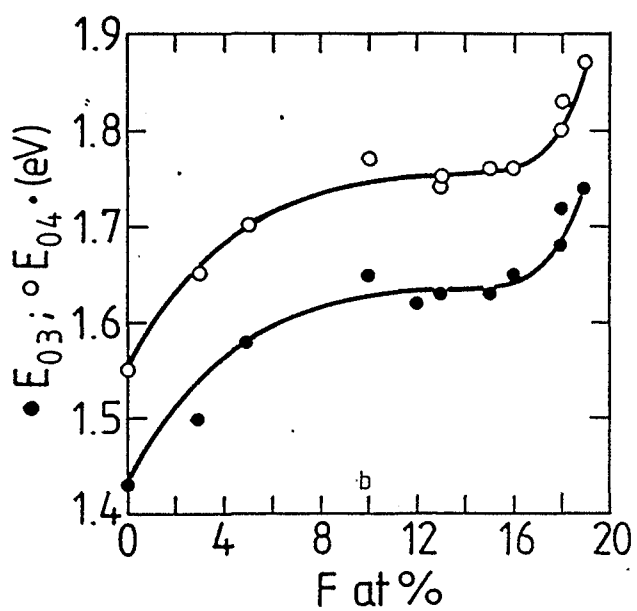
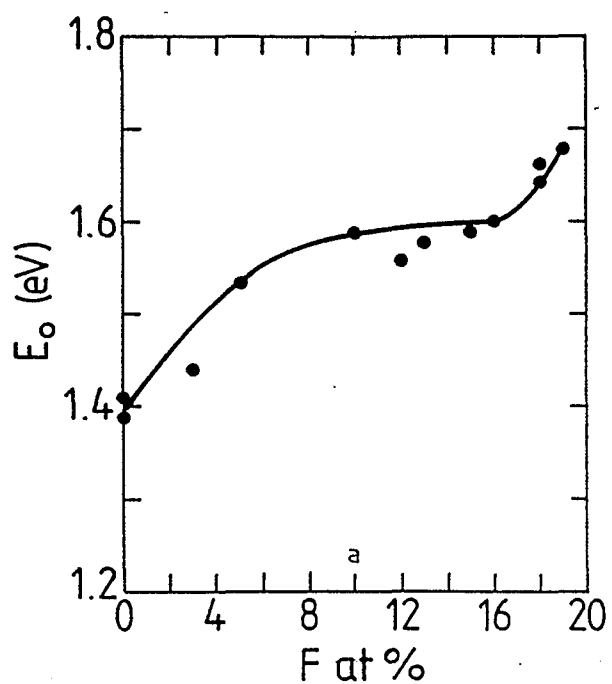


Abb. 4. 5. Fluor-Gehaltsabhängigkeit des Abszissenabschnittes E_o und des Parameters E_{o3} und E_{o4} gegen $(h\nu)$.
5a und 5b: E_o bzw. E_{o3} und E_{o4} .

eine starke Zunahme bei hoher Fluor-Konzentration (~ 20 Atom-%) aufweist. Die geringfügige Verschiebung der Absorptionskante bei Erhöhung der Fluor-konzentration von 10 auf etwa 16 at-% kann dahingehend interpretiert werden, daß das Fluor in unterschiedlichen Konfigurationen als SiF , SiF_2 , SiF_3 etc. in Abhängigkeit von der Fluor-Konzentration im Plasma in das Netzwerk gelangt, und diese Konfigurationen sind, wie von Matsumura und anderen (1981) vermutet wird, bei der Absättigung von DB weniger wirksam. Die letzte starke Erhöhung von E_0 bei hoher Fluor-Konzentration kann, wie weiter unten erläutert, mit einer merklichen Bildung von SiF_4 -Clustern in der Schicht in Zusammenhang gebracht werden, die unterschiedliche elektronische Zustände in der Energielücke ergeben können.

4.1.4 Infrarotspektren

Abb. 4.6 zeigt ein typisches Infrarotspektrum einer a-Si:F-Schicht, das mit Hilfe eines FTIR-Fourier-Zweistrahlspektrometers aufgenommen wurde. Man erkennt folgende Linien, die nach Fañg und anderen (1980) fluorbezogene Schwingungen bezeichnen.

1010 cm^{-1} (Si-F₄-Dehnung); 930 (Si-F₂-Dehnung); 830 cm^{-1} (Si-F-Dehnung); 510 cm^{-1} (durch F induzierter Si-T_O-Mode); ein Peak bei 380 cm^{-1} (SiF₄-Deformation) wurde auch an einigen Proben beobachtet, bei denen der Meßbereich bis 300 cm^{-1} erweitert worden war. In Abb. 4.7 haben wir die Infrarotspektren von zwei mit unterschiedlichen Fluor-Konzentration präparierten Schichten dargestellt. Erwartungsgemäß erkennt man generell einen deutlichen Unterschied bei allen Linien, wenn der Fluor-Gehalt in den Proben von 3 bis 10 at-% variiert. Eine weitere interessante Tatsache bezieht sich auf die Größe der Maxima bei 1010 - und 830 cm^{-1} in Abhängigkeit vom Fluorgehalt. In Abb. 4.8 a haben wir das Verhältnis $A(1010)/A(830)$, d. h. das Verhältnis der Intensitäten der Maxima bei 1010 bzw. 830 cm^{-1} gegen die Fluorkonzentration aufgetragen. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe der Beziehung $A = \log. (I_0/I) \Delta V$ wie in Abb. 4.8 b gezeigt; (W. A. Lanford und anderen (1978)). Dieses Ergebnis weist eindeutig darauf hin, daß das Fluor bei einer niedrigen Fluor-Konzentration vorzugsweise in Form von Si-F-Bindungen auftritt, während die Si-F₄-Bindungen nahezu vernachlässigbar bleibt, während jedoch bei hohem F-Gehalt die Zahl der SiF₄-Bindungen stark zunimmt. Diese Daten korrelieren qualitativ gut mit den von K. J. Gruntz und anderen (1981) durchgeführten Photoemissionsmessungen. Diese Autoren ermittelten den Beitrag der verschiedenen Si-F-Konfigurationen zur Gesamtfluorkonzentration an durch

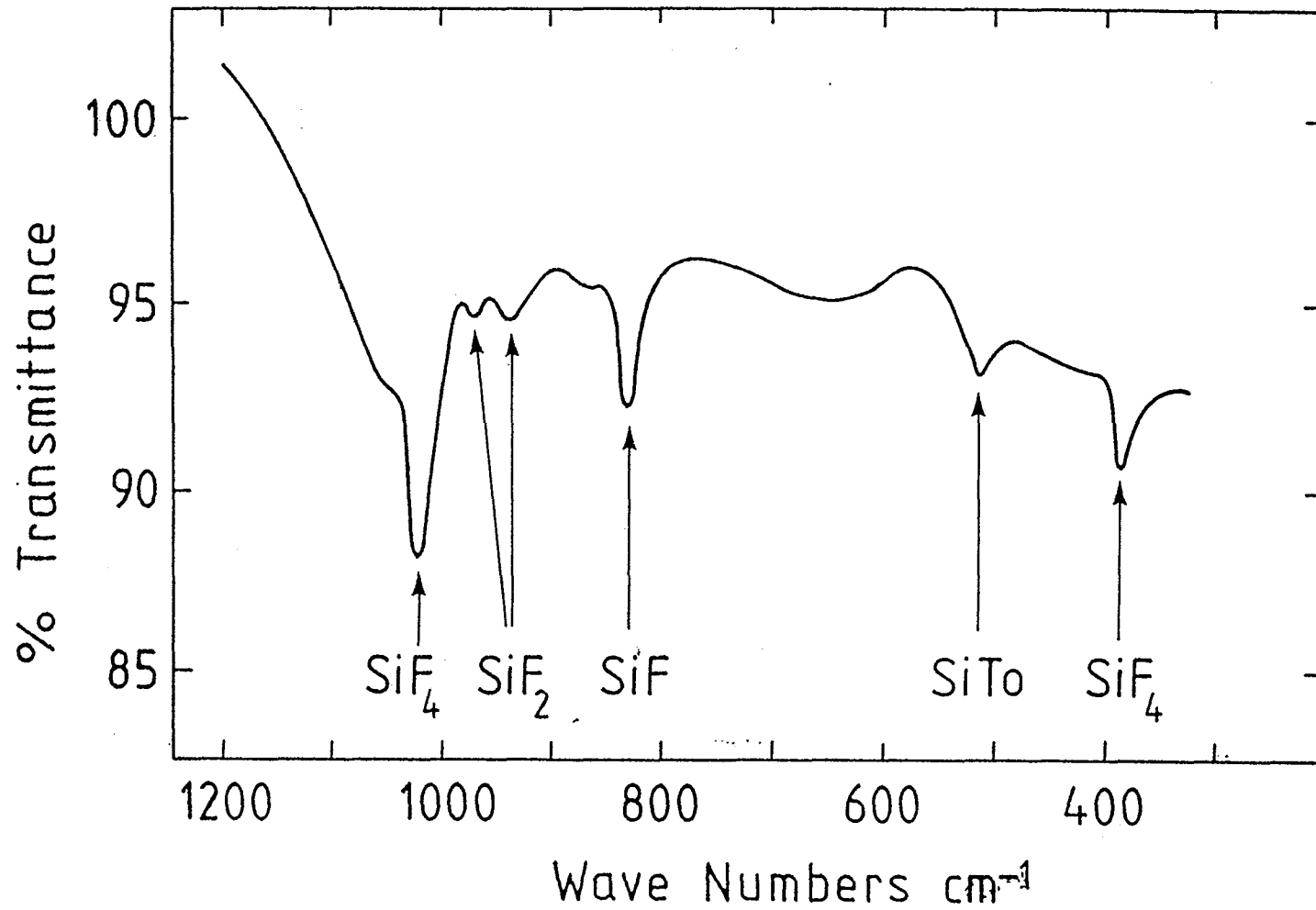


Abb. 4. 6. Infrarotspektrum einer a-Si:F-Schicht

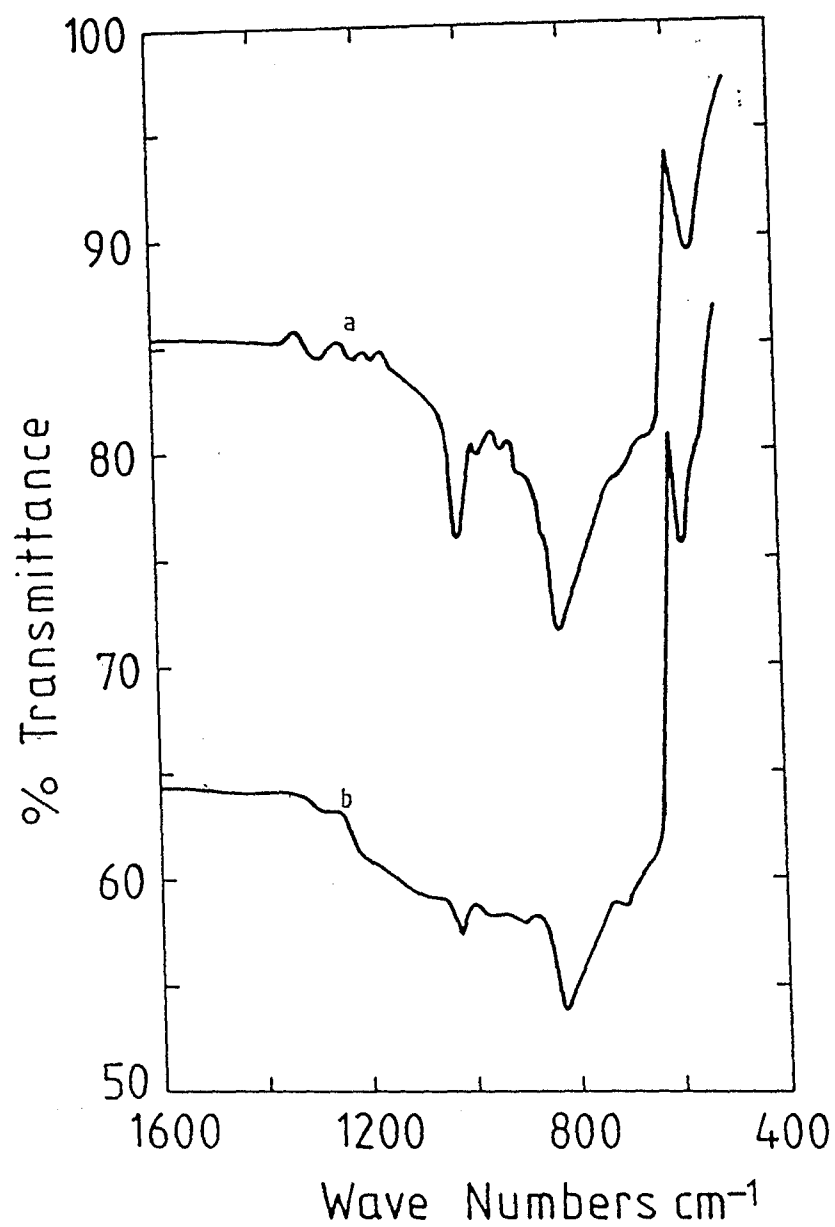


Abb. 4. 7. Infrarotspektrum für verschiedene F-Gehalte a: 10F at%; b: 3F at%.

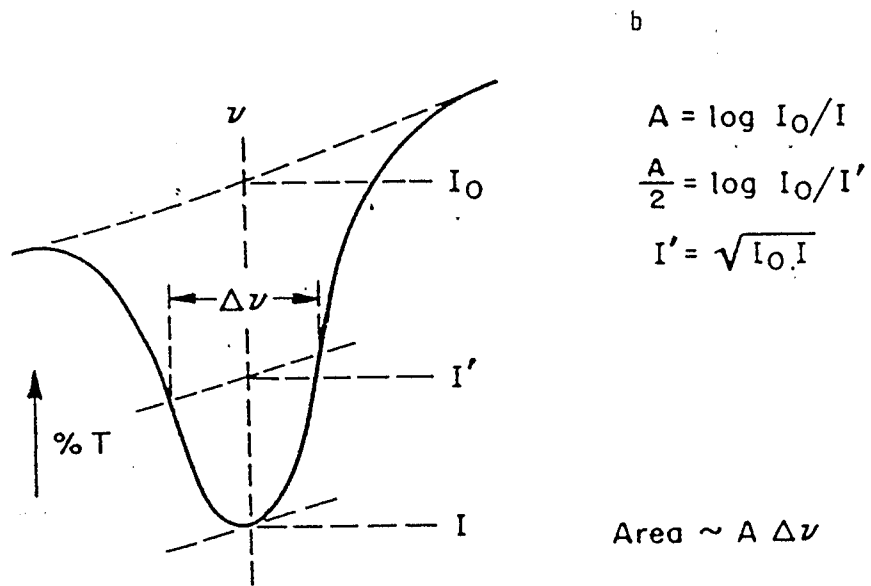
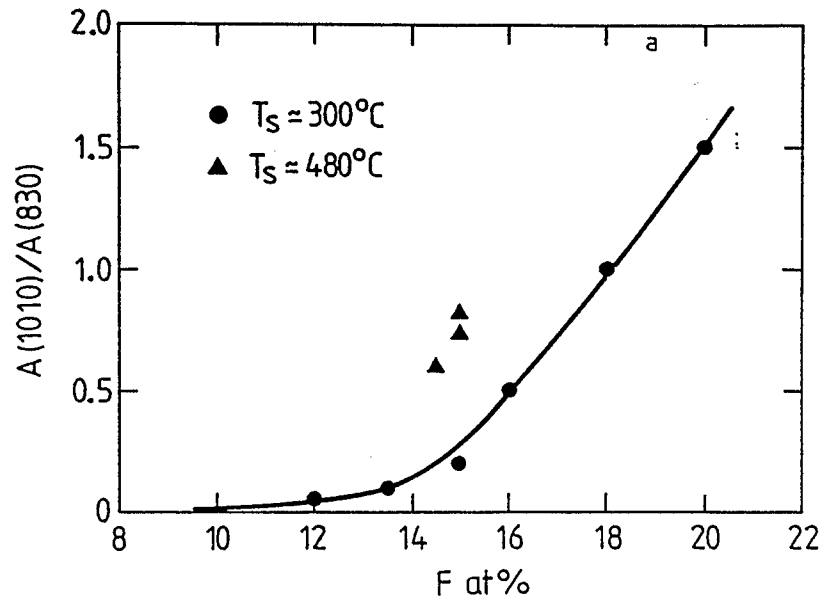


Abb. 4. 8. Intensitätsverhältnis der IR-Absorptionsbanden $A(1010) \text{ SiF}_4 / A(830) \text{ SiF}$ gegen die F-Konzentration (8a). Area-Methode für IR-Absorptionsbanden (8b). ▲ Intensitätsverhältnis bei $T_S = 480^\circ\text{C}$ präparierte Proben

Gleichstromzerstäubung hergestellten a-Si:F-Schichten. Sie fanden, daß die Si-F-Konfiguration bei niedrigen Konzentrationen dominiert, daß jedoch mit zunehmenden Fluorkonzentrationen der Anteil von Si-F abnimmt und Si-F₂- und SiF₃-Konfigurationen an Bedeutung gewinnen. SiF₄-Cluster blieben bis zu 30 % Fluor nahezu vernachlässigbar. In unserem Falle, siehe Abb. 4.8 a, wurde ein starker Anstieg der Si-F₄-Konfigurationen bei etwa 20 at-% Fluor in den Schichten beobachtet, aber wie auch von Gruntz und anderen vermutet, zeigen die verschiedenen Si-F-Konfigurationen eine empfindliche Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen.

4.2 Einfluß der Substrattemperatur

4.2.1 Chemische Zusammensetzung

Der Einfluß der Substrattemperatur T_S auf die Zusammensetzung von a-Si:F-Filmen wird in den Abbildungen 4.9 a und 4.9 b gezeigt. Abb. 4.9 a zeigt die Abscheidungsrate ($\text{\AA}/\text{s}$) und 4.9 b ^{die} mittels Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie (RBS) gemessenen F-, Ar- und Si-Konzentrationen bei drei verschiedenen Substrattemperaturen $T_S = 300, 400$ und 480°C . Es wurde beobachtet, daß sich die Abscheidungsrate bei 400 und 480°C leicht verringert, ebenso ^{die} Fluorkonzentration, während die Ar-Werte bei 4 Atom-% annähernd konstant bleiben. Die Si-Konzentration erhöht sich ebenfalls geringfügig in qualitativer Übereinstimmung mit Daten von Beyer und anderen (1983).

4.2.2 Elektrische Eigenschaften

Die Dunkelleitfähigkeits- und Thermokraftmessungen der bei zwei verschiedenen Substrattemperaturen $T_S = 300$ und 480°C und mit einer festen Fluor-Konzentration von etwa 14 at-% präparierten Schichten sind in den Abb. 4.10 a bzw. 4.10 b in Abhängigkeit von der inversen Temperatur dargestellt. Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der Leitfähigkeit im Hochtemperaturbereich. Bei der 300°C -Probe beginnt sich die Leitfähigkeitskurve zunächst im Bereich niedriger Temperaturen abzubiegen, während die Kurve bei der 480°C -Probe bei niedrigen Temperaturen noch einen annähernd gut definierten aktivierten Prozeß erkennen läßt, was darauf hindeutet, daß der vorherrschende Leitungsmechanismus durch Elektronen (aus dem Thermokraft-Vorzeichen) in den ausgedehnten Zuständen oberhalb E_c erfolgt, wie auch die Thermokraftmessungen zeigen (siehe Abb.

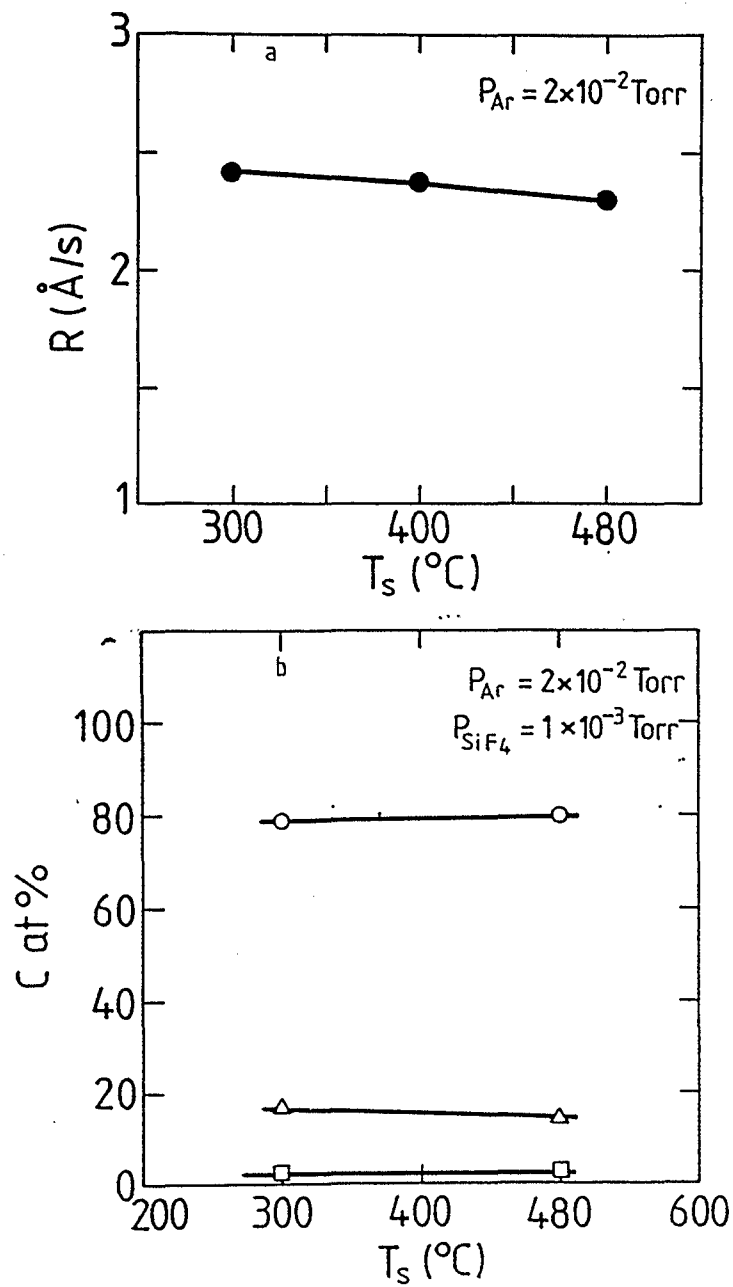


Abb. 4. 9. Die Abscheidungsrate (9a) und die F-, Ar- und Si-Konzentration (9b) als Funktion der Substrattemperatur. ($T_s = 300, 400$ und 480°C)

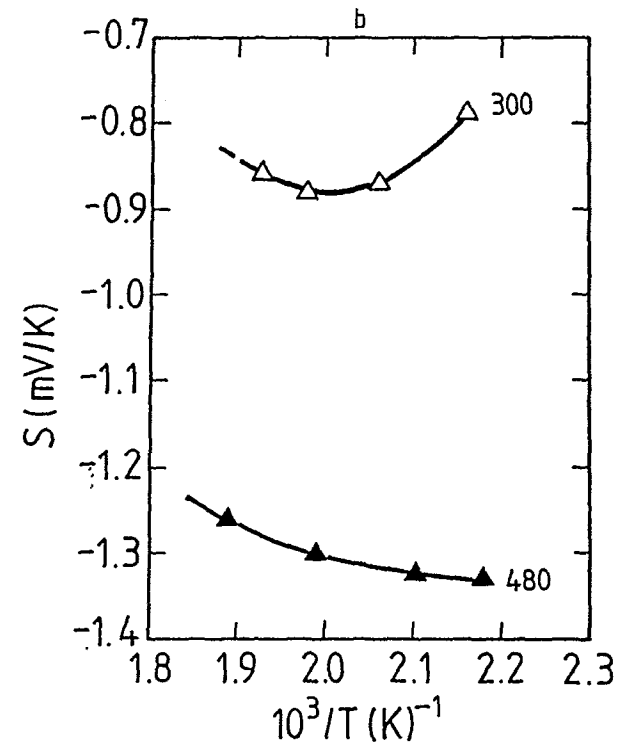
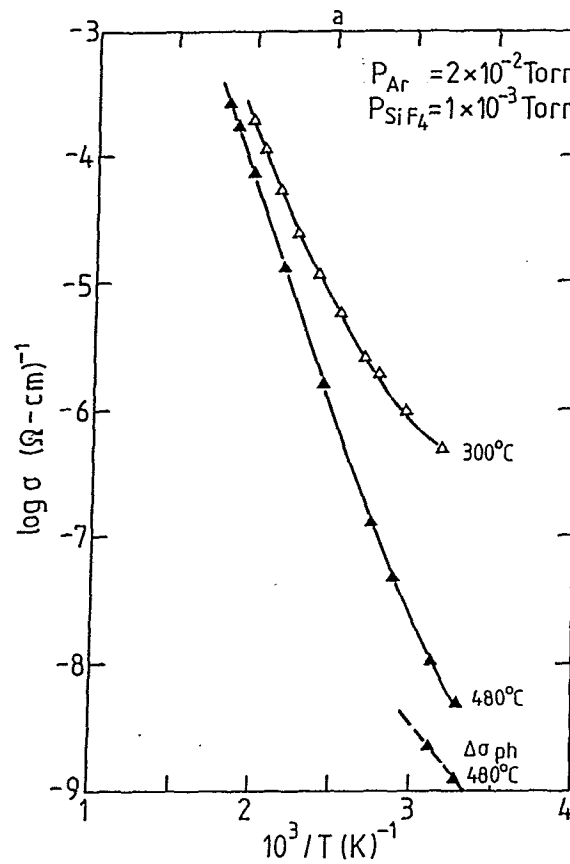


Abb. 4.10. Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_D und der Thermokraft S für verschiedene Substrattemperaturen (Fluor-Konzentration etwa 14 at %). Die gestrichelte Kurve (in 10a) zeigt die Photoleitfähigkeit $\Delta\sigma_{ph}$.

4.10 b). Diese Werte unterscheiden sich erheblich für die Schichten mit $T_S = 300$ und 480°C .

Bei $T_S = 480^\circ\text{C}$ verringert sich S mit steigender Temperatur und nähert sich einer linearen Abhängigkeit von $1/T$, während die 300°C -Probe dieses Verhalten anscheinend nur in einem kleinen Teil bei hohen Temperaturen aufweist, dann mit abnehmendem T ein Maximum durchläuft und schließlich Werte im Übergangsbereich annimmt. Wie im ersten Teil haben wir für Vergleichszwecke die Abhängigkeit der Steigung der Dunkelleitfähigkeit E_a und die Dunkelleitfähigkeit σ_D in den Abb. 4.11 a bzw. 4.11 b in Abhängigkeit von der Substrattemperatur aufgetragen. Man erkennt einen starken Anstieg für E_a (von etwa 0,62 auf 0,75 eV), der gut mit der Abnahme von σ_D (von 3×10^{-7} auf $4 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) korreliert. Diese Ergebnisse wurden in Übereinstimmung mit den Thermokraftdaten als Folge der Verringerung der Zustandsdichte in der Bandlücke mit zunehmendem T_S interpretiert. Dies wird auch bestätigt durch das Auftreten einer geringen Photoleitfähigkeit (Abb. 4.10 a gestrichelte Kurve). Die Verringerung der Zustandsdichte kann hier nicht auf eine Erhöhung des Fluor-Gehaltes zurückgeführt werden, da sich die Fluor-Konzentration tatsächlich mit zunehmender Temperatur T_S leicht reduziert (siehe Abb. 4.9 b). Die Ursache wird vermutlich verursacht durch eine größere Mobilität der auftreffenden Atome mit zunehmender Substrattemperatur, die zu einer effizienteren Verringerung der Störstellendichte führt. Wie vom Madan und anderen (1979) dargelegt wurde, scheint der Effekt zu einem Material mit einer vollständigeren Struktur zu führen. Die Tatsache, daß die Photoleitfähigkeit noch erheblich niedriger (4 Größenordnungen) ist als bei GD a-Si:H-Schichten könnte man nach W. Y. Ching (1980) damit erklären, daß noch immer eine beträchtliche Menge F als Si-F_3 gebunden ist, wodurch ein neuer Zustand in der Bandlücke entsteht, sofern Wasserstoff nicht eingebaut wird.

4.2.3 Optische Eigenschaften

In Abb. 4.12 a ist die Verschiebung der Absorptionskante in Abhängigkeit von T_S bei zwei verschiedene F-Konzentrationen (0 und 14 at-%) dargestellt. Aus Abb. 4.12 b ergibt sich die Abhängigkeit der optischen Bandlücke E_o von T_S . Alle Bandlücken E_o , E_{o3} und E_{o4} sind zum Vergleich in Abb. 4.12 c in Abhängigkeit von T_S dargestellt. Man erkennt in jedem Fall eine Zunahme der Bandlücken mit steigender Temperatur T_S . Dieses Ergebnis zeigt deutlich, daß ein Ausheileffekt beim Anstieg von T_S eintritt, der die Dichte der lokalisierten

...

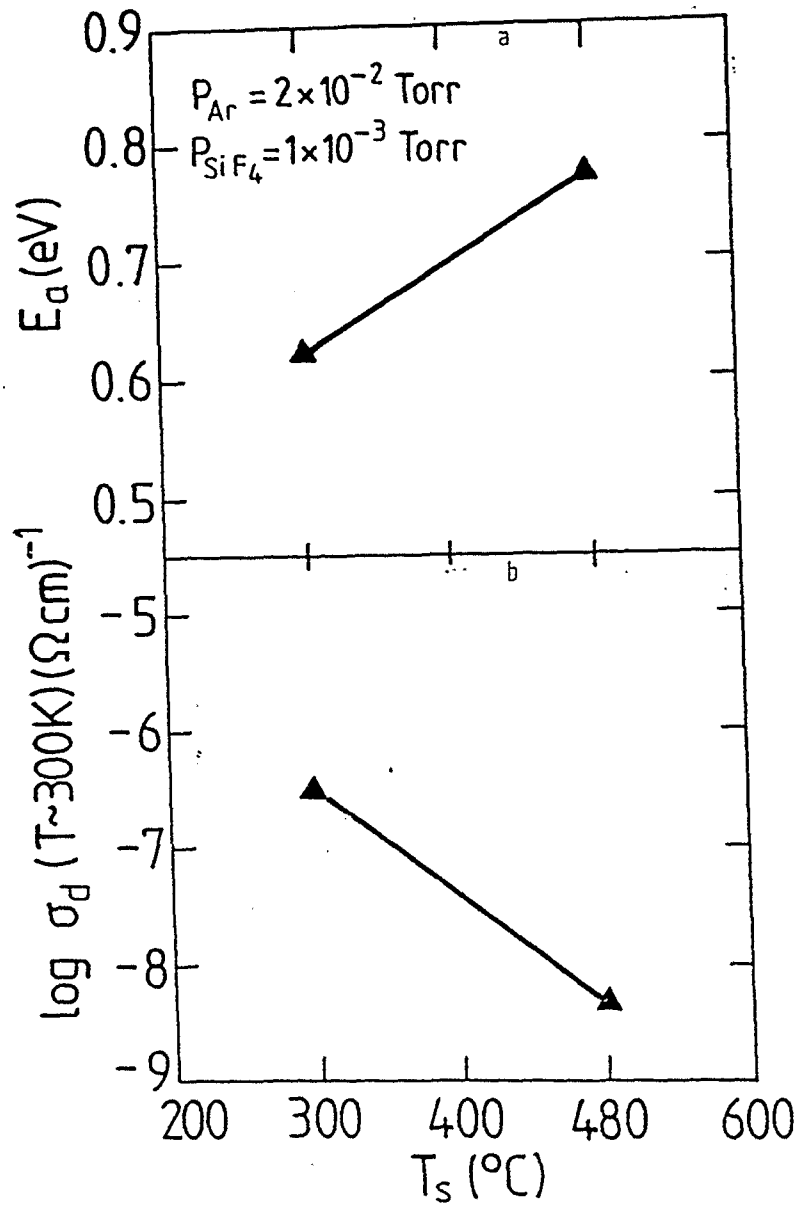


Abb. 4.11. Substrattemperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie und der Raumtemperaturleitfähigkeit (F-Gehalt 14 at %).

11a und 11b: E_a bzw. $\log \sigma_D$ ($T = 300 \text{ K}$)

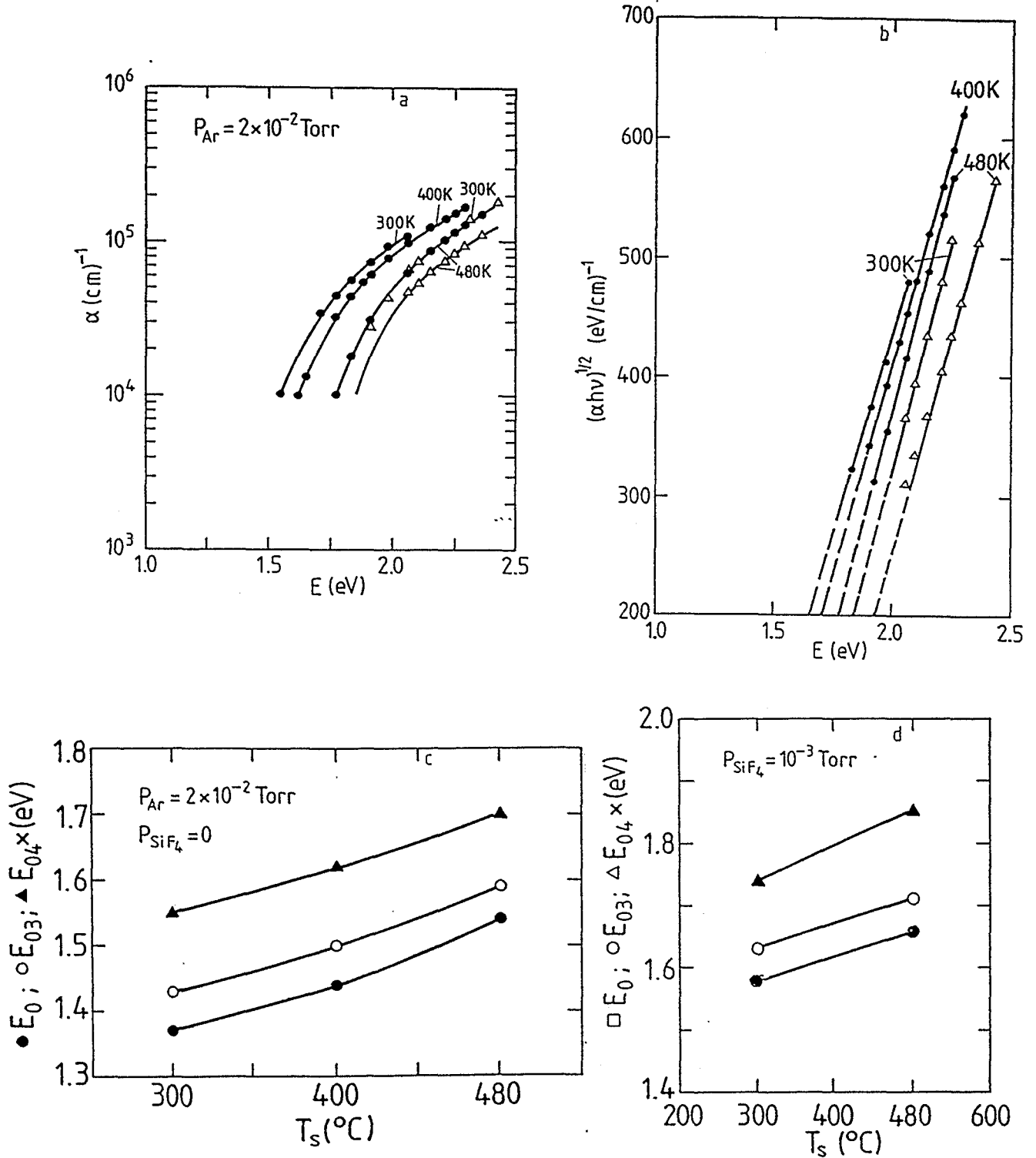


Abb. 4.12. Der Absorptionskoeffizient (12a), der lineare Anteil von $(\alpha hv)^{1/2}$ (12b) und der optischen Bandlücke E_0 , E_{03} und E_{04} (12c) und (12d), gegen (hv) für verschiedene Substrattemperaturen und F-Gehalte

Zustände verringert (P. G. Lecomber und anderen (1974)). Dasselbe Verhalten wird an mit unterschiedlichen Fluor-Konzentrationen präparierten Schichten beobachtet und ist in Abb. 4.12 d in Abhängigkeit von T_S dargestellt.

4.2.4 Infrarotspektren

In Abb. 4.8 a haben wir auch das Intensitätsverhältnis der IR-Absorptionsbanden $A(1010)\text{Si-F}_4/A(830)\text{Si-F}$ für einige bei $T_S = 480^\circ\text{C}$ präparierte Proben dargestellt. Trotzdem nur wenige Messungen gemacht wurden, kann man eine ähnliche Tendenz wie bei den 300°C -Proben feststellen. Der Unterschied kann in Übereinstimmung mit Messungen von Fang und anderen (1980) als Folge einer weiteren Zunahme der Si-F_4 -Konfigurationen zu Lasten der Si-F - und SiF_2 -Bindungen bei T_S über 300°C interpretiert werden. Keine merkliche Änderung wurde im Vergleich zu den Proben, die beim $T_S = 300^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, beobachtet.

4.3 Bei hohen Substrattemperaturen präparierte a-Si:F-Schichten

Im Temperaturbereich $T \leq 500^\circ\text{C}$ sinkt σ_D und steigt E_a mit zunehmender Substrattemperatur T_S . Bei $T_S > 500^\circ\text{C}$ wird jedoch anomales Verhalten beobachtet. Dunkelleitfähigkeit und Aktivierungsenergie verhalten sich umgekehrt. Dieses Verhalten wurde schon von Beyer (1983) und von Madan und anderen (1979) beobachtet. Die Experimente wurden mit SiF_4 -Partialdrücken zwischen 6×10^{-4} und 10^{-3} Torr und bei Substrattemperaturen knapp über 500°C durchgeführt. Abb. 4.13 zeigt die Dunkelleitfähigkeit σ_D (a) und die Thermokraft S (b) gegen die inverse Temperatur für die typische a-Si:F-Filme, die bei $T_S = 510 \pm 10^\circ\text{C}$ aufgesputtert wurden und etwa 15 Fluor Atom % enthalten. Die mit 1 bezeichnete Kurve entspricht einer bei $T_S = 480 \pm 10^\circ\text{C}$ mit einer Fluorkonzentration von etwa 14 Atom-% präparierten Probe. Die Leitfähigkeitskurven (wie Kurve 15) zeigten einen geringeren Anstieg E_a und eine höhere Dunkelleitfähigkeit σ_D mit steigender Substrattemperatur T_S als Kurve 1. Für die Thermokraft S wurden die Werte der Kurven 12 und 15 gefunden. Diese S Werte sind geringer, als die der Kurve 1. Die durch die Verringerung der Leitfähigkeitsaktivierungsenergie E_a von 0,75 auf 0,63 eV vorhandene erhöhte n-Leitung dieser Proben und der Anstieg von σ_D um mehr als eine Größenordnung sind in den Abb. 4.14 a bzw. 4.14 b aufgetragen. Ein ähnliches Verhalten wurde an undotierten GD a-Si:H-Schichten bei Änderung der Abscheidungstemperatur T_S von 350 auf 650 K

...

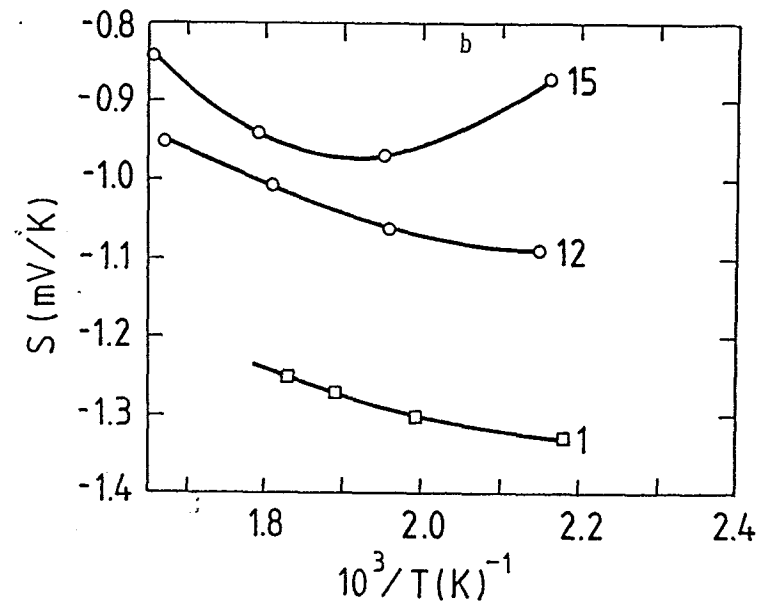
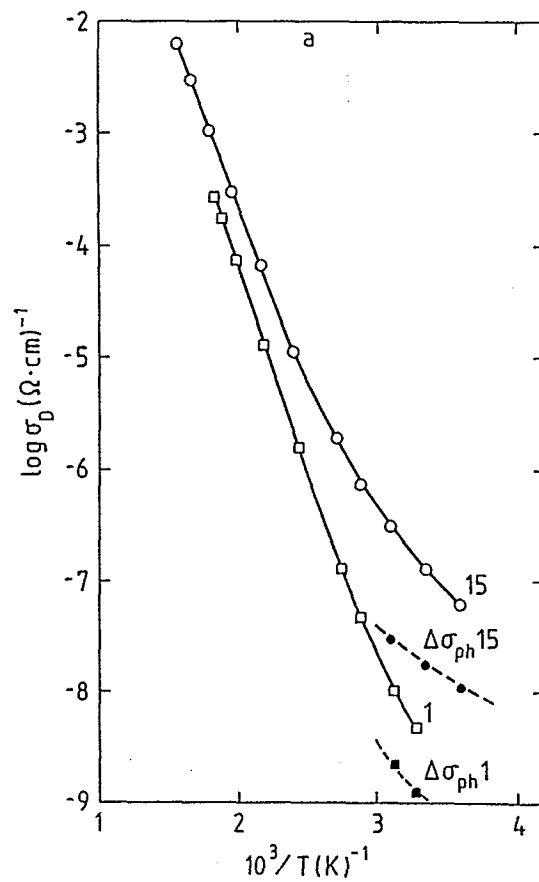


Abb. 4.13. Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_D und der Thermokraft S . (Kurve 1 ist bei $T_S = 480^\circ \text{C}$ hergestellt F-Gehalt zwischen 12 und 15 at %). Die gestrichelte Kurve in (13a) zeigt die Photoleitfähigkeit $\Delta\sigma_{ph}$.

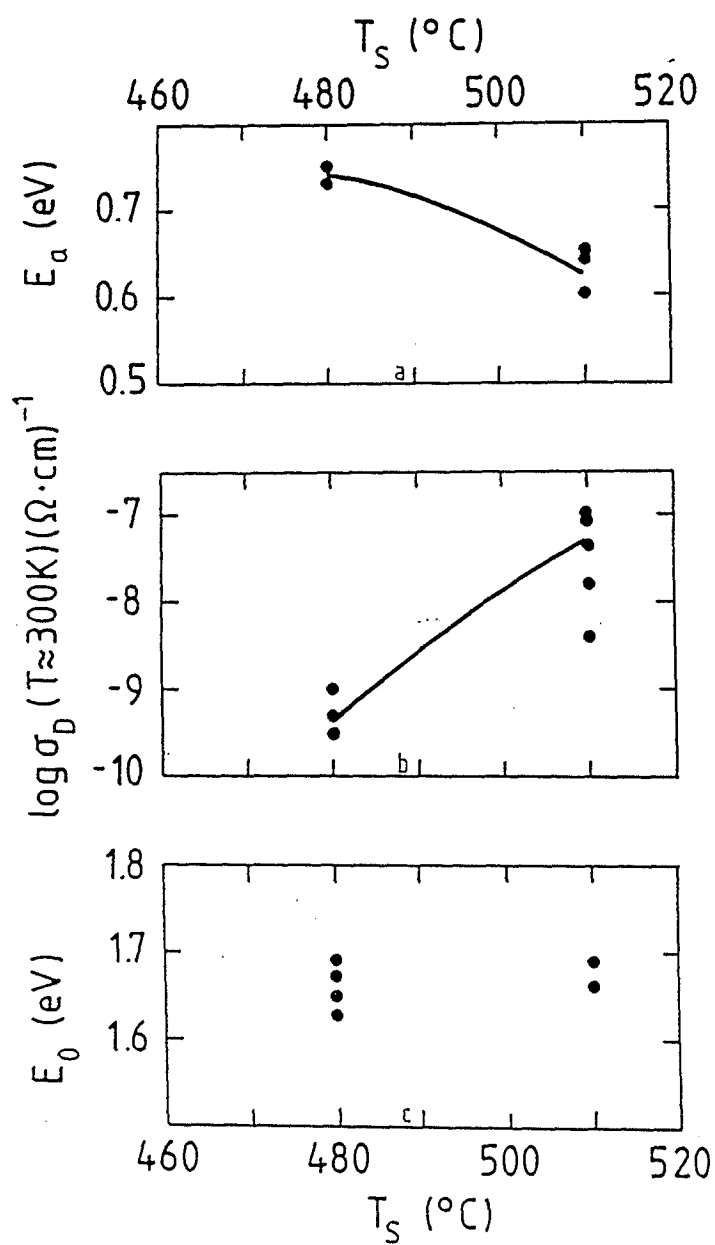


Abb. 4.14. Substrattemperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie (14a) der Raumtemperaturleitfähigkeit (14b) und der optischen Bandlücke E_0 (14c) bei $T \sim 510^\circ\text{C}$ hergestellter Proben

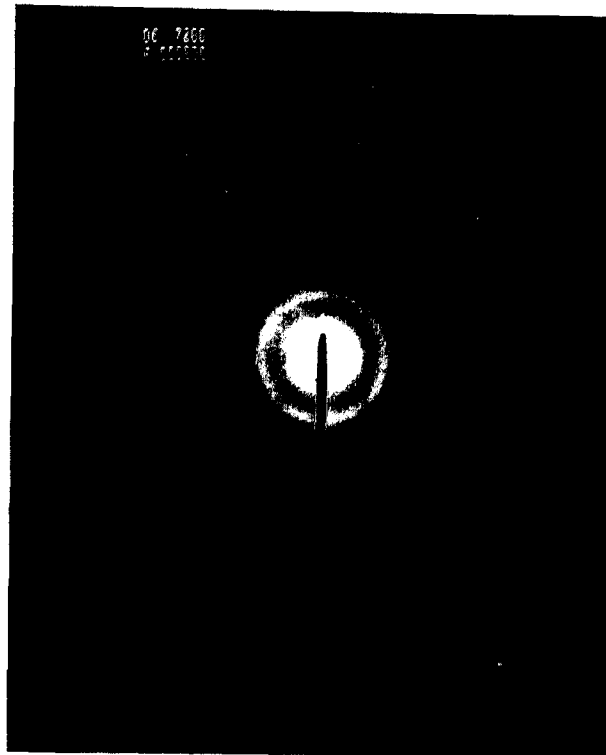


Abb. 4.15. Elektronenbeugungsbilder von bei (a) $T_S = 480^\circ\text{C}$, (b) $T_S = 510^\circ\text{C}$ präparierten a-Si:F-Proben.

von Lecomber und anderen (1972) beobachtet. Der optische Bandlücke E_0 (Abb. 4.14 c) änderte sich nicht wesentlich wie nach der Beobachtung von Loveland und anderen (1973/1974). Von Madan und anderen (1976) wurde jedoch eine merkliche Verringerung der Zustandsdichte gefunden. Der amorphe Zustand der Proben wurde mit Hilfe von Elektronenbeugung an trägerlose Schichten überprüft. Als Maßstab für die amorphe Beschaffenheit diente das Fehlen von Beugungspunkten oder scharfen Ringen. Abb. 4.15 zeigt typische Elektronenbeugungsbilder von bei (a) $T_S = 480^\circ\text{C}$, (b) $T_S = 510^\circ\text{C}$ präparierten Proben. Bei einigen Proben wurden auch Raman-Streuexperimente durchgeführt. Keine dieser Proben zeigte das für kristallines Silizium typische 520 cm^{-1} -Maximum. Die RBS-Messungen dieser Schichten zeigten jedoch alle geringe Mengen Stickstoff in der Größenordnung von 3 - 5 Atom-%. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß der unbeabsichtigte Einbau von Stickstoff vermutlich für die zunehmende n-Leitung dieser Proben verantwortlich sein könnte. In einer späteren Versuchsreihe haben wir einen Dotierungseffekt von Stickstoff in a-Si:F-Schichten beobachtet (Marino, Prieto; wird veröffentlicht). Eine leichte Erhöhung der Photoleitfähigkeit wurde gleichzeitig beobachtet, was darauf hindeutet, daß die Dichte der Rekombinationszentren reduziert war (s. gestrichelte Kurve in Abb. 4.12 a). Diese Erhöhung zeigte sich jedoch nur bei einigen Proben. Madan und andere (1979) vermuteten eine ungleichförmige Verringerung der Zustandsdichte in einer Hälfte des Bandabstands in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur T_S in Übereinstimmung mit einem von D. Adler (1978) vorgeschlagenen Modell, das den Anstieg von T_S mit der Beseitigung des mit einer "Dangling-Bond" verbundenen T_3^0 -Störstellenniveaus in Zusammenhang bringt.

Zusammenfassung (Abschnitt 4.1, 4.2, 4.3)

Die Messungen elektrischer und optischer Parameter wie σ_D , S , $\Delta\sigma_{ph}$, α , der Infrarotabsorption und der chemischen Zusammensetzung von hochfrequenzaufgestäubten a-Si:F-Schichten bei verschiedenen SiF_4 -Konzentrationen und Substrattemperaturen haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

- 1) Es wurde bei zunehmender F-Konzentration sowohl wie bei steigender Substrattemperatur bis 500°C eine Abnahme der Dunkelleitfähigkeit und eine Zunahme der Aktivierungsenergie und des Bandabstandes durch die Passivierung von "Dangling-Bonds" durch Fluor beobachtet.
- 2) Höhere F-Konzentrationen (etwa 20 Fluor at %) führen jedoch durch die

Entstehung vom SiF_4 -Clustern zu einer Verschlechterung der photovoltaischen Eigenschaften.

- 3) Proben die bei $T_S = 500^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, zeigten eine merkliche Photo-leitfähigkeit, allerdings erheblich kleiner (etwa 4 Größenordnungen) als bei GD a-Si:H-Schichten beobachtet wurde.
- 4) Alle Proben die bei hohen Temperaturen ($T_S > 500^\circ\text{C}$) hergestellt wurden, zeigten, vermutlich durch den unbeabsichtigten Einbau von Stickstoff, zunehmende n-Leitung.

4.4 Einfluß des Argon-Drucks

Amorphe Si:F-Schichten wurden bei drei verschiedenen Argondrücken zwischen 20 und 100 m Torr und einer Substrattemperatur $T_S = 300^\circ\text{C}$ hergestellt. Für jeden Wert des Gesamtdrucks wurde ein Probensatz präpariert, bei dem der SiF_4 -Partialdruck von 0 bis etwa 10^{-3} Torr variiert. Die durch Rückstreuexperimente untersuchte chemische Zusammensetzung wurde mit elektrischen, optischen und Infrarot-Messungen korreliert.

4.4.1 Chemische Zusammensetzung

Die Abb. 4.16 a und b zeigen die Abscheidungsrate ($\text{\AA}/\text{S}$) und die Fluor-, Argon-, Silizium- und Sauerstoffkonzentration bei drei verschiedenen Gesamtdrücken von etwa 2×10^{-2} , 6×10^{-2} bzw. 10^{-1} Torr und bei einem a-Si:F₄-Partialdruck $P_{\text{SiF}_4} = 6 \times 10^{-4}$ Torr. Der Si-Gehalt verringert sich ebenso wie die Abscheidungsrate und der Ar-Gehalt, wobei sich letzterer von etwa 4 auf 0,5 Atom-% ändert. Bei reaktiver Zerstäubung ist bekannt, daß die Erhöhung des Ar-Drucks zu einer merklichen Verringerung der Anzahl von Gasatomen führen kann, die das Substrat erreichen (C. J. Mogab und anderen (1975)). Pawlewicz (1978) benutzte diesen Effekt auch zur Erklärung einer Verringerung des Ar-Gehalts in aufgesputterten a-Si-Schichten bei hohen Ar-Drücken. Bei der Betrachtung von Abb. 4.16 b stellt man auch eine Abnahme des F-Gehalts mit zunehmendem Ar-Druck fest, was hauptsächlich auf eine Verringerung des $P_{\text{SiF}_4}/P_{\text{Ar}}$ Verhältnisses zurückzuführen ist. Die starke Zunahme des Sauerstoffgehaltes wurde von D. A. Anderson und anderen (1979) auf eine sehr starke Oxidierfähigkeit der Probe zurückgeführt, wenn diese nach Abscheidung bei hohem Ar-Druck der Atmosphäre ausgesetzt wird. Wir haben diese Oxidation sogar bei Fehlen von Fluor beobachtet; allerdings nimmt sie mit steigendem F-Gehalt

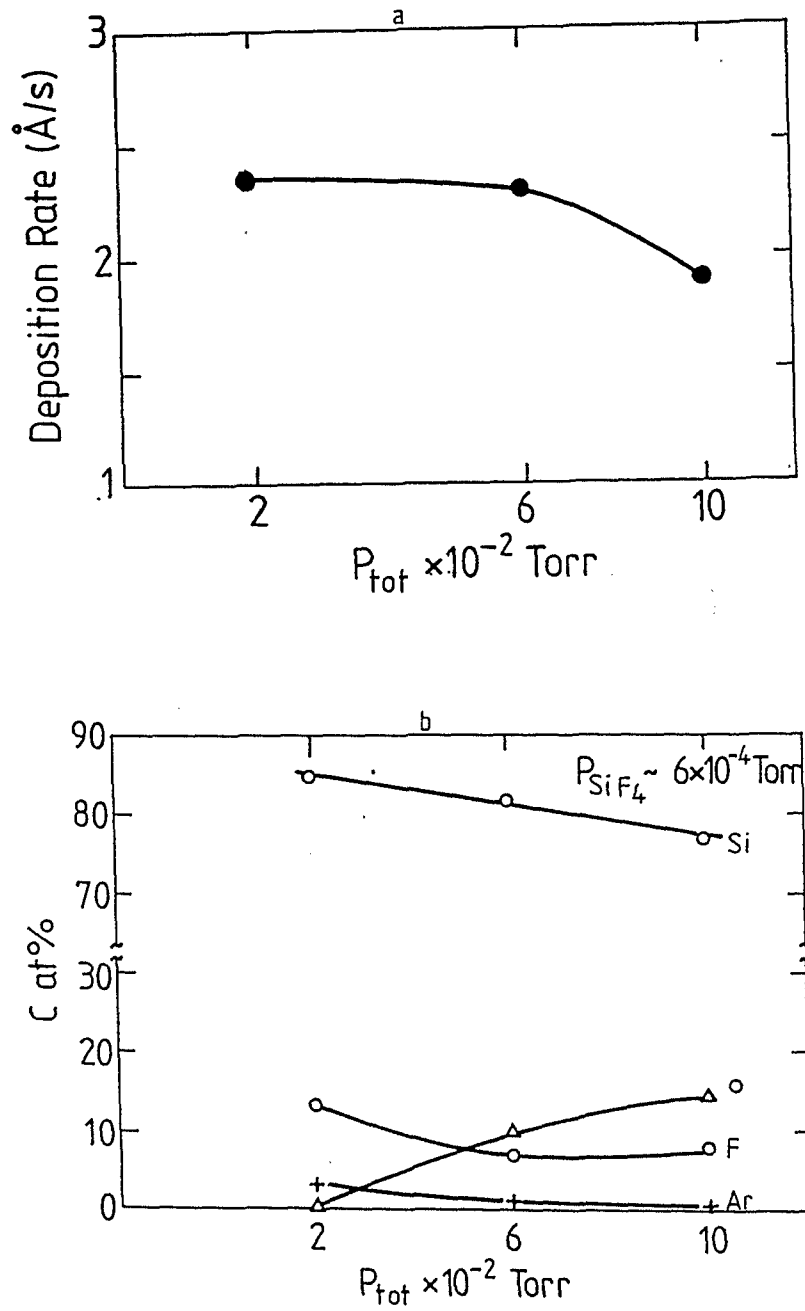


Abb. 4.16. Die Abscheidungsrate (16a) und die F, Ar, Si und O-Konzentration (16b) als Funktion des Ar-Drucks

in den Schichten ab. Weil unsere Filme mit hochreinem Ar-Gas (99,999 %) präpariert worden sind und der Sauerstoff-Restgasdruck 10^{-8} Torr war, neigen wir auch zu der Annahme, daß dieser hohe Sauerstoffgehalt (zwischen 10 und 15 Atom-% bei $P_{Ar} = 60$ bzw. 100 m Torr) nur nach der Belüftung in die Schichten eingedrungen sein kann.

4.4.2 Elektrische Eigenschaften

Zunächst wurde die Auswirkung des Ar-Drucks auf die Dunkelleitfähigkeit, Thermokraft und Photoleitfähigkeit bei etwa gleicher F-Konzentration (~ 7 Fluor at-%) untersucht. In Abb. 4.17 a ist σ_D in Abhängigkeit von der inversen Temperatur für drei Werte von P_{Ar} dargestellt. Die Dunkelleitfähigkeit σ_D nahm zunächst mit Anstieg des Ar-Drucks von 20 auf 60 m Torr rasch zu; eine weitere Erhöhung von P_{Ar} (bis 100 m Torr) ergab jedoch keine wesentliche Auswirkung auf σ_D . Wie auch aus den Thermokraftdaten in Abb. 4.17 b ersichtlich, ändern sich die Leitungsmechanismen mit steigenden Ar-Druck und gehen innerhalb des zugänglichen Temperaturbereichs von einem unaktivierten Prozeß (20 m Torr) in einen aktivierten Prozeß (60 - 100 m Torr) über. Es ist interessant festzustellen, daß die Sauerstoff-Gehalte dieser Schichten unterschiedlich sind (etwa 10 und 15 at-% für $P_{Ar} = 60$ bzw. 100 m Torr), während der Fluor-Gehalt in beiden Probensätzen annähernd gleich bleibt (~ 7 Fluor Atom-%). Dieser Effekt (eine starke Sauerstoff-Kontamination der Schichten) könnte für den beobachteten Sättigungseffekt bei Erhöhung des Ar-Drucks von 60 auf 100 m Torr verantwortlich sein. Die Photoleitfähigkeit $\Delta\sigma_{ph}$ wird in Abb. 4.17 a (gestrichelte Kurve) gezeigt; sie tritt jedoch nur bei $P_{Ar} \geq 60$ m Torr auf. In Abb. 4.18 ist die Photoleitfähigkeit $\Delta\sigma_{ph}$ in Abhängigkeit von σ_D bei zwei verschiedenen Ar-Drücken und zwei verschiedenen F-Konzentrationen aufgetragen. Auffallend ist, daß sich $\Delta\sigma_{ph}$ bei zunehmendem P_{Ar} von 60 auf 100 m Torr leicht verringert (wie von den Kurven mit 7 Fluor at % zu erkennen ist). Dieser Sättigungs-Effekt korreliert sehr gut mit den anderen elektrischen Messungen, die darauf hindeuten, daß niedrige Sauerstoff-Konzentrationen DB's passivieren, während höhere Sauerstoffkonzentrationen neue Zustände in der Bandlücke erzeugen. Ein ähnlicher Effekt bezüglich der Dunkelleitfähigkeit wurde bereits bei hoher Fluorkonzentration beobachtet und auf Clusterbildung zurückgeführt. Eine weitere Erhöhung von $\Delta\sigma_{ph}$ wird bei Erhöhung des Fluor-Gehaltes beobachtet, wie in Abb. 4.18 für eine bei $P_{Ar} = 60$ m Torr präparierte Probe zu sehen ist. Der Sauerstoff-Gehalt betrug nur etwa 7 at-%. Dieses Ergebnis weist auf eine wirksamere Passivierung von DBs mit steigendem

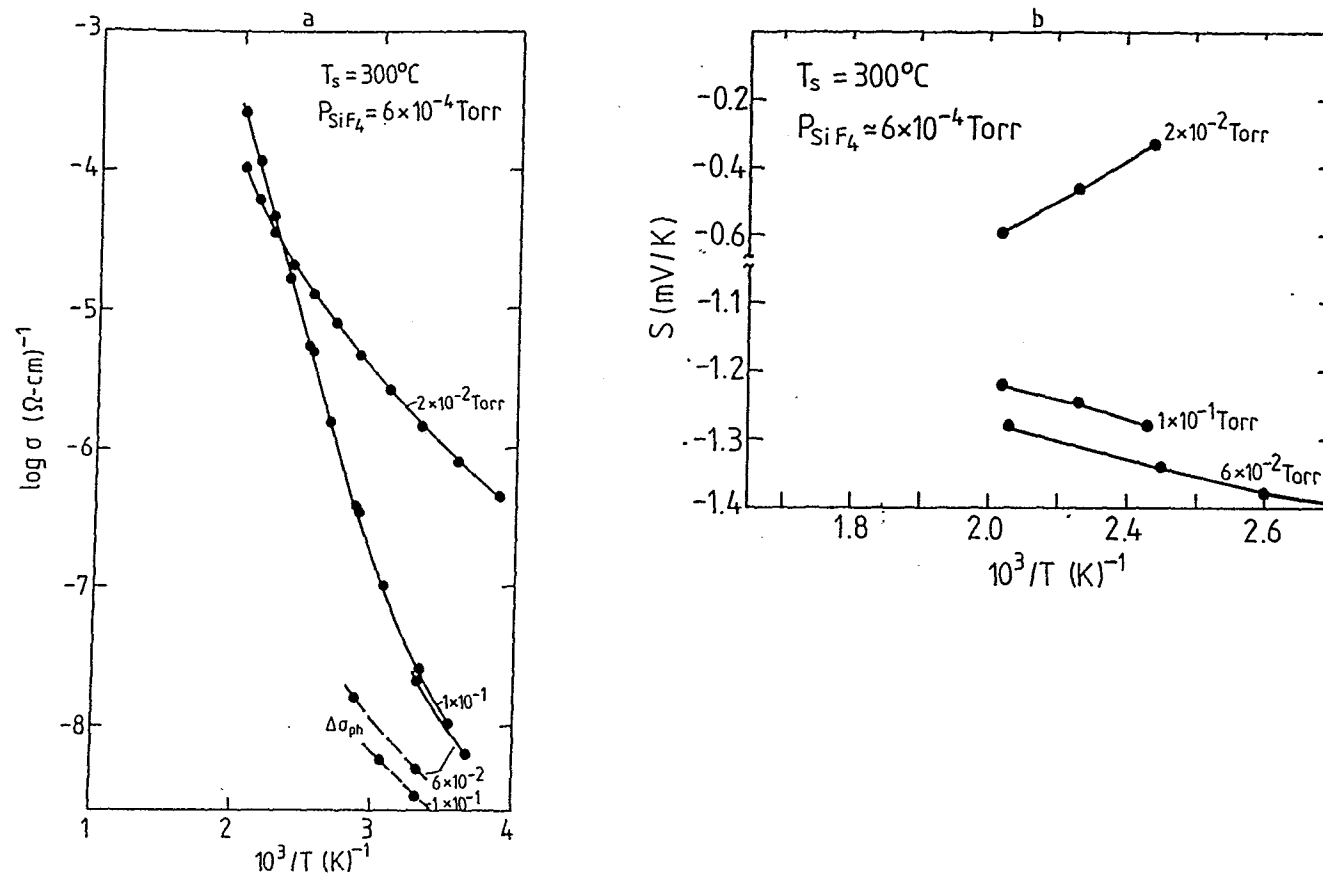


Abb. 4.17. Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_D und der Thermokraft S für verschiedene Ar-Drucke. (Fluor-Konzentration etwa 7 at %). Die gestrichelten Kurven in (17a) zeigen die Photoleitfähigkeit $\Delta \sigma_{ph}$

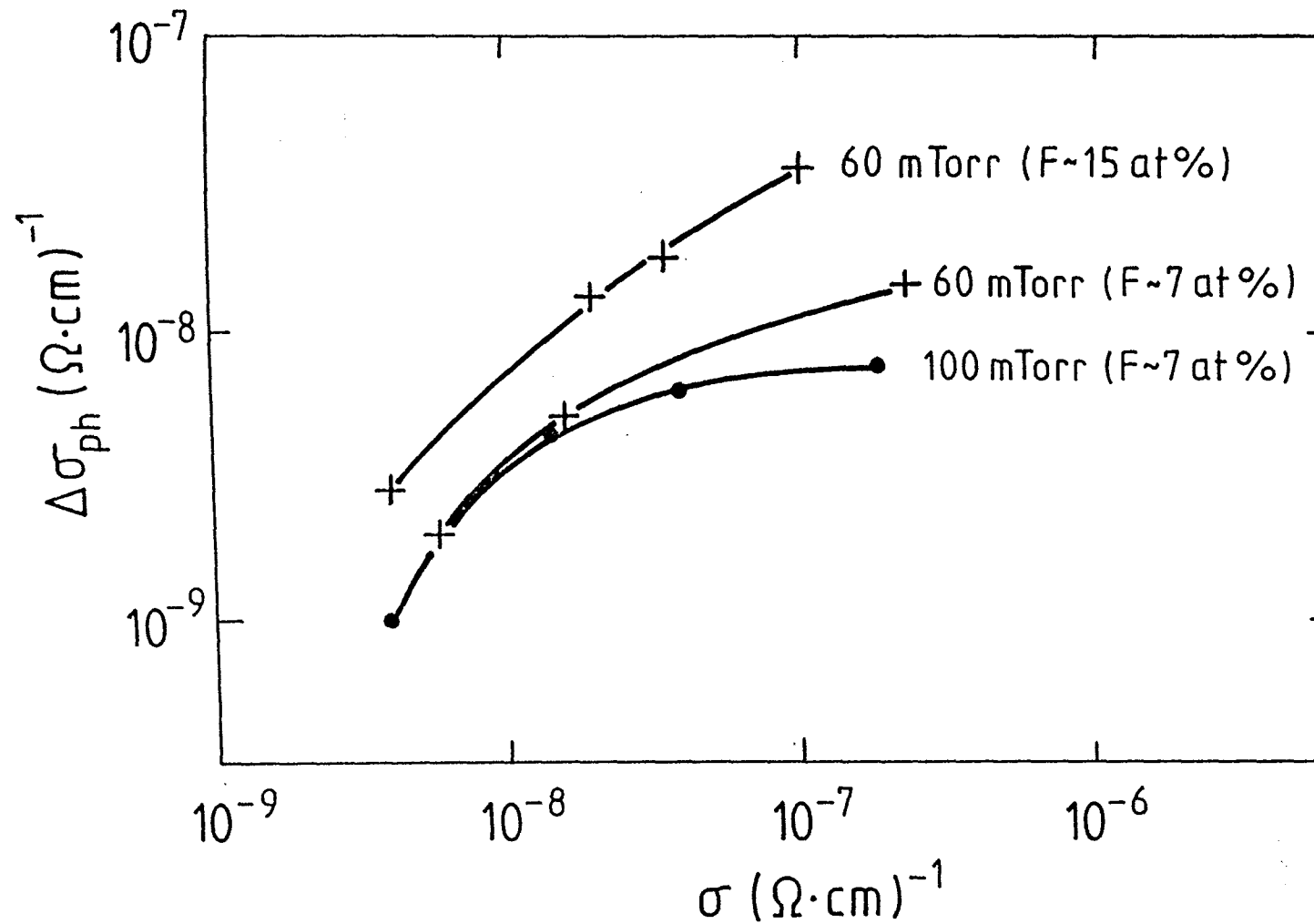


Abb. 4.18. Die Photoleitfähigkeit $\Delta\sigma_{ph}$ gegen Dunkelleitfähigkeit σ_D für verschiedene Ar-Drücke und zwei F-Konzentrationen

Fluorgehalt hin, wenn die Schichten bereits Sauerstoff erhalten. Bei Schichten ohne Sauerstoff führt der Einbau von Fluor nicht zur Photoleitfähigkeit (s. § 4.2.2).

In den Abb. 4.19 a und 4.19 b wird die Auswirkung einer Erhöhung der Fluorkonzentration auf die Dunkelleitfähigkeit und ihre entsprechende Aktivierungsenergie für mit drei verschiedenen P_{Ar} -Drücken hergestellten Proben dargestellt. σ_D verringert sich um mehr als zwei Größenordnungen, wenn man den Argon-Druck von 20 auf 60 Torr variiert; danach tritt Sättigung ein. Über diesen Bereich erhöht sich E_a um 0,25 eV; zwischen 60 und 100 m Torr ist keine nennenswerte Änderung zu beobachten (die mit ++ gekennzeichneten Punkte entsprechen 100 m Torr-Proben). Alle diese Ergebnisse bringen deutlich zum Ausdruck, daß eine wirksame Passivierung von "Dangling-Bonds" durch Erhöhung sowohl des Fluor-Gehaltes als auch des Ar-Drucks im Bereich von 60 m Torr erzielt werden kann. Die Verringerung der Anzahl von DBs mit steigendem Ar-Druck kann entweder auf den Sauerstoffeinbau oder auf eine Abnahme der strukturellen Schädigung durch ein Bombardement mit energiereichen Partikeln, wie z. B. Ar, Si etc. entstehen (P. G. Lecomber und andere (1973)). Beim Einleiten von Sauerstoff während des Aufbringens von a-Si-Schichten wurde eine Verringerung sowohl der Spindichte als auch von σ_D beobachtet. T. Shimizu und andere (1979) berichten über eine um 5 Größenordnungen verringerte Leitfähigkeit, wenn die Schichten bei steigendem Ar-Druck ausgesputtert werden. All diese Schichten wiesen bei Infrarotmessungen eine Si-O-Bande auf.

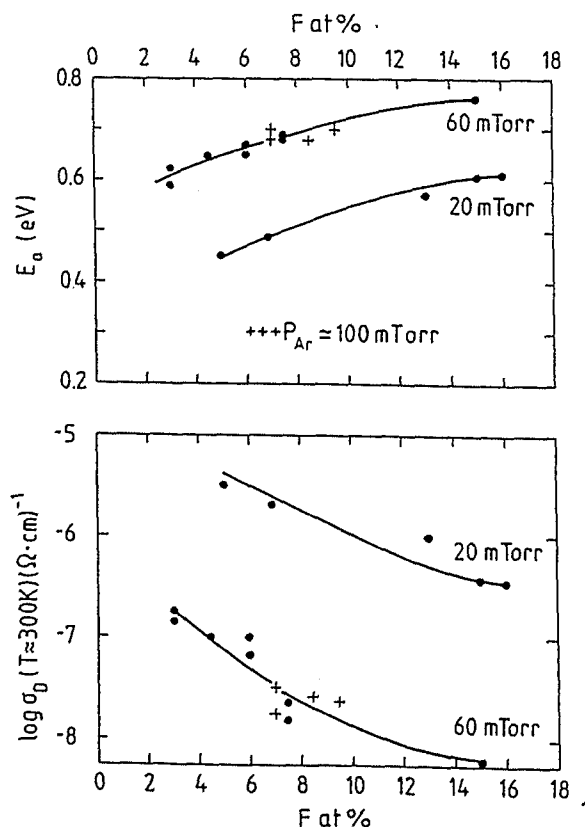


Abb. 4.19
Fluorgehaltabhängigkeit der Aktivierungsenergie (19a) und der Raumtemperaturleitfähigkeit (19b) für verschiedene Ar-Drücke.

4.4.3 Optische Eigenschaften

In Abb. 4.20 ist die Verschiebung des optischen Absorptionskoeffizienten als Funktion der Quantenenergie $h\nu$ bei verschiedenen Argon-Drücken für zwei Fluor-Konzentrationen dargestellt. Im Diagramm werden zum Vergleich zwei Proben mit der Bezeichnung 0 und 5 gezeigt, die bei $P_{Ar} = 20$ m Torr (0 und 5 entspricht dem Fluor-Gehalt 0 bzw. 5 Fluor-at-%) präpariert wurden. Die optischen Bandlücken E_0 , E_{03} und E_{04} (Abb. 4.21 c) nehmen zunächst von 20 bis 60 m Torr kontinuierlich stark zu, was gut mit dem Anstieg von E_a und der entsprechenden Abnahme von σ_D in Abb. 4.21 a bzw. 4.21 b korreliert. Im Bereich zwischen 60 und 100 m Torr zeigten die optischen Bandlücken nur noch eine geringfügige Zunahme, aber es wird praktisch keine Änderung für E_a und σ_D beobachtet. Diese Ergebnisse lassen, wie bereits erwähnt, wiederum darauf schließen, daß bei Erhöhung des Ar-Drucks über 60 m Torr die eingebaute sehr große Menge an Sauerstoff zu einer Abnahme der elektrischen und optischen Eigenschaften führt. Wie später diskutiert wird, entsteht dies vermutlich durch Clusterbildung an der Oberfläche. Bei Betrachtung der Abb. 4.20 ist in beiden Fällen (Erhöhung des Fluor-Gehaltes oder Anstieg des Ar-Druckes) eine Verschiebung der optischen Absorptionskante zu höheren Energien und keine nennenswerte Änderung der Kurvenform festzustellen (zumindest in dem verfügbaren Bereich), was darauf hindeutet, daß Sauerstoff ähnlich wie Fluor mit Si-Atomen wechselwirkt und SiO-Bindungen bildet.

4.4.4 Infrarotspektren

Eine typische Infrarot-Transmissionskurve für bei hohem Ar-Druck (60 m Torr) aufgebrauchte Proben ist in Abb. 4.22 a dargestellt. Bemerkenswert ist ein breites Absorptionsmaximum im Bereich 1080 cm^{-1} , das mit der SiO-Dehnungsschwingung identifiziert wurde, während das andere bei etwa 830 cm^{-1} der SiF-Dehnungsschwingung entspricht. In der Figur sind weitere Infrarotspektren von Proben dargestellt, die mit verschiedenen Ar-Drücken und annähernd gleichem Fluor-Gehalt präpariert worden sind. Es wurde keine Änderung des Maximums bei 1080 cm^{-1} beobachtet, wenn der Ar-Druck von 60 auf 100 m Torr erhöht wird. Dies macht deutlich, daß kein Sauerstoff-Einbau in einer anderen Konfiguration stattfindet. Das Auftreten der SiO-Linie bei 1080 cm^{-1} als Anzeichen für das Vorhandensein von Sauerstoff im Netzwerk stimmt ziemlich genau mit unseren Rutherford-Rückstreuungsmessungen überein und weist eindeutig

...

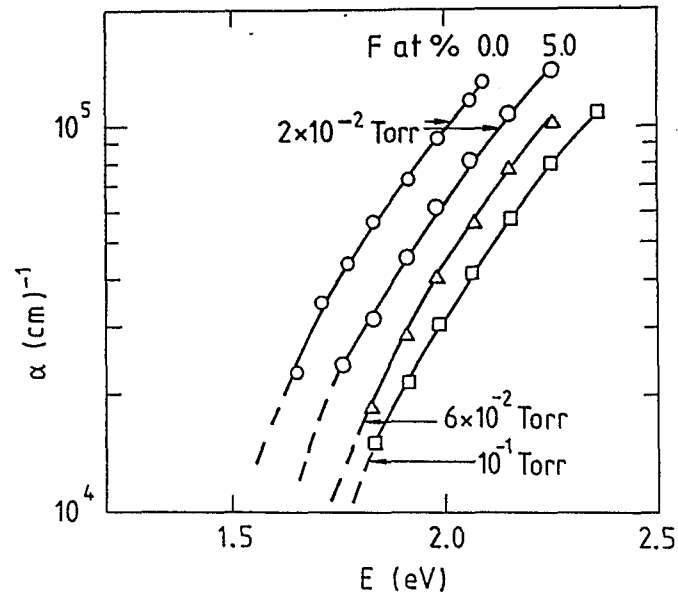


Abb. 4.20. Der Absorptionskoeffizient α als Funktion der Photonenergie für verschiedene Ar-Drücke. Kurven 0.0 und 5.0 entsprechen 0 bzw. 5 F at %; Δ und $\square$: etwa 7 F at %.

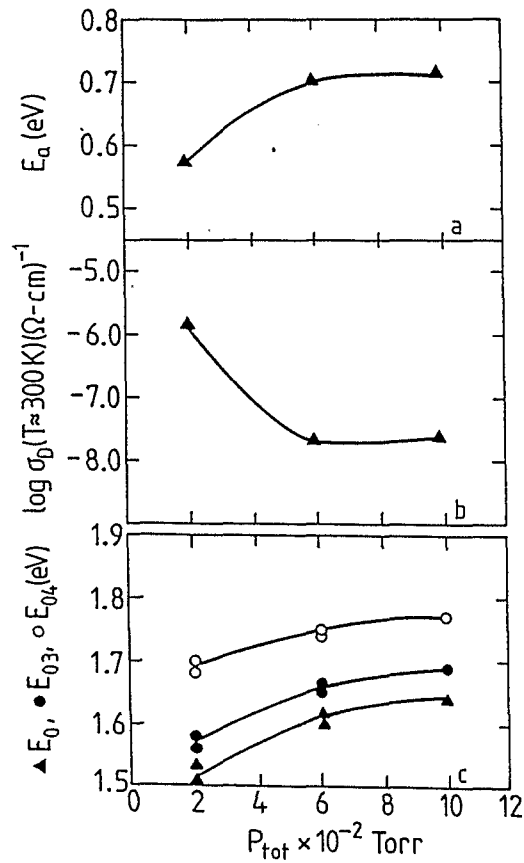


Abb. 4.21. Ar-Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie (21a), der Raumtemperaturleitfähigkeit (21b) und der optischen Bandlücken (21c)

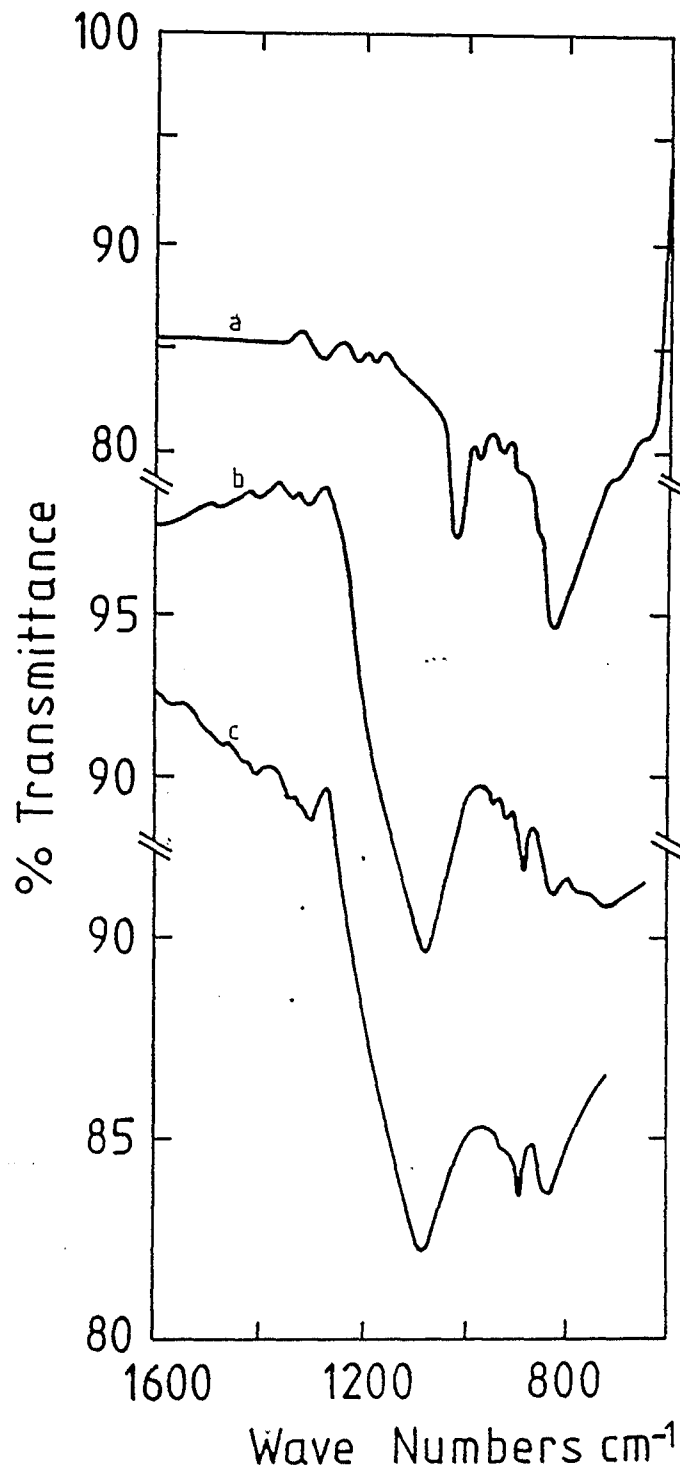


Abb. 4.22. Infrarotspektren für verschiedene Ar-Drücke a. $P_{\text{Ar}} = 2 \times 10^{-2}$ Torr, b. $P_{\text{Ar}} = 6 \times 10^{-2}$ Torr, c. $P_{\text{Ar}} = 10^{-1}$ Torr.

auf eine Sauerstoffanreicherung in den bei hohen Ar-Drücken präparierten Schichten hin. Paesler und andere (1978) entdeckten Infrarotabsorption bei etwa 930 cm^{-1} in hochfrequenzzerstäubten a-Si-Schichten, die in einem Mischgas aus Ar-H₂ und O₂ präpariert worden waren. In diesem Falle war die Absorption bei 930 cm^{-1} mit im Volumen eingebautem Sauerstoff verbunden und es wurde daher vom Anderson und anderen (1979) vermutet, daß Sauerstoffkontamination bei hergestellten Proben [in hohem Ar-Druck] ein Oberflächeneffekt ist. Eine ähnliche Verschiebung des SiO-Absorptionsmaximum ist auch von Shimizu und anderen in bei hohem Ar-Druck präparierten Schichten und in Proben mit absichtlich zugeführtem Sauerstoff beobachtet worden (von 1000 bis 1100 cm^{-1} auf 930 bis 990 cm^{-1}). Anderson und andere benutzten die von Westwood (1978) vorgenommene Berechnung für ihre Präparationsbedingungen und stellten in dem besonderen Fall von Si und Ar fest, daß praktisch jeglicher Einfluß von energiereichen Si-Partikeln, die vom Target stammen, bei $P_{\text{Ar}} \geq 10\text{ m Torr}$ aufhört. Die experimentellen Ergebnisse wurden wie folgt interpretiert: Durch eine Erhöhung des Ar-Drucks bei Sputtern wird die Wirkung des Bombardments des wachsenden Films durch neutrale Ar- und Si-Partikel verringert. Dadurch wird an der Oberfläche schwach gebundenes Film-Material weniger abgestäubt und es entsteht eine mehr poröse Film-Struktur, in die der Sauerstoff beim Belüften leichter eindringt (wie von Anderson und anderen vermutet).

Zusammenfassung (Abschnitt 4.4)

Die Messungen elektrischer und optischer Parameter in gesputterten a-Si:F-Schichten bei Aufbringung mit unterschiedlichem Ar-Druck haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

- (1) Es wurde eine sehr beträchtliche Verstärkung der Photoleitfähigkeit von a-Si:F-Schichten einhergehend mit einer Verringerung der Dunkelleitfähigkeit und einer Zunahme der optischen Bandlücke bei steigendem Ar-Druck beobachtet.
- (2) In allen bei hohen Ar-Drücken präparierten Proben wurden relativ große Mengen Sauerstoff gefunden.
- (3) Dieser auf einem Nachoxidationseffekt der Ar-Hochdruckproben zurückzuführende Sauerstoffeinbau kann anhand von Infrarotmessungen als Oberflächeneinbau interpretiert werden.
- (4) In allen Proben wurde eine Verringerung des Ar-Gehaltes durch Erhöhung des Ar-Druckes beobachtet.

4.5 Die Nachbehandlung von a-Si:F-Filmen in einem Wasserstoffplasma.

In diesem Kapitel wird die elektrische Leitfähigkeit, die Thermokraft, und die Photoleitfähigkeit sowie die optische und Infrarotabsorption von a-Si:F:H Filmen diskutiert, die nach dem Sputtern einem Wasserstoffplasma ausgesetzt waren. Die Zusammensetzung dieser Filme (mit Ausnahme von Wasserstoff) wurde durch RBS-Technik bestimmt, während der Wasserstoffgehalt durch ERD (elastic recoil detection) untersucht wurde. Die Ergebnisse wurden hauptsächlich benutzt, um die Wirkung dieses speziellen Herstellungsprozesses auf die elektrischen und optischen Eigenschaften zu untersuchen. D. Kaplan und andere (1978) berichteten, daß die Wärmebehandlung eines reinen durch Aufdampfen hergestellten amorphen Siliziumfilmes in einem Wasserstoffplasma ein Material ergab, welches ähnliche Eigenschaften wie GD erzeugte Filme mit einem niedrigen Wasserstoffgehalt besitzen. Le Comber und andere (1973) berichteten über ähnliche Experimente und zeigten, daß das ESR-Signal der Dangling-Bonds nach einer Wärmebehandlung in einem Wasserstoffplasma verschwand. In diesem Abschnitt werden auch die elektrischen, optischen und andere charakteristischen Daten von gesputterten a-Si:F Filmen in die nachträglich durch Plasma-wärmebehandlung bis ~3 at % Wasserstoff eingebaut wurde, verglichen mit a-Si:H:F Filmen, die durch Sputtern in einer AR-SiF₄-H₂ Mischung präpariert wurden.

4.5.1 Probenpräparation

Zur Behandlung der Filme in einem Wasserstoffplasma wurde die gleiche Apparatur wie zum Sputtern von a-Si:F Filmen benutzt. Lediglich der Hochfrequenz-generator wurde in etwas geänderter Form angekoppelt, so daß sich keine Gleichspannung an der Kathode aufbauen konnte. Die a-Si:F Proben wurden zunächst bei einer Substrattemperatur von $T_S = 480^\circ\text{C}$ und mit Fluorkonzentrationen zwischen 6 und 16 % aufgesputtert. Nach der Präparation wurden sie zunächst auf etwa $300 \pm 20^\circ\text{C}$ erhitzt. In den folgenden Versuchen wurde dann, um den Wasserstoffgehalt zu erhöhen, die Plasmabehandlung von einer auf zwei, drei oder fünf Stunden ausgedehnt. Während dieser Behandlung war der Wasserstoffdruck in der Kammer etwa 0,2 Torr. Es wurde eine Hochfrequenzleistung von etwa 10 Watt angewendet.

...

Vor jeder Plasmabehandlung wurde das System längere Zeit ausgepumpt, so daß mit flüssigem Stickstoff ein Grundvakuum besser als 10^{-6} Torr erreicht werden konnte. Die Restgasanalyse ergab dann als Hauptbestandteil Wasserdampf mit 10^{-8} Torr mit Spuren von N_2 und CO (10^{-9} Torr). Nach der Plasmabehandlung wurden beträchtliche Mengen von H_2O , O_2 und C (10^{-6} Torr) gefunden, die wahrscheinlich durch Desorptionsprozesse freigesetzt waren. Die speziellen Versuchsbedingungen sind in der Tabelle 4.5.1 zusammengefaßt.

Gas	Wasserstoff (99,999 %)
Gasdruck	0,2 - 0,3 Torr
Restgasdruck	$1 - 2 \times 10^{-6}$ Torr
H. F. Leistung	10 - 15 W.
Substrattemp.	300 20°C
Zeit der Plasmabehandlg.	1 - 5 Stunden

Tabelle 4.5.1 Bedingungen für die Plasmabehandlung

4.5.2 Wasserstoffgehalt

Wie bereits mitgeteilt, wurde der Wasserstoffgehalt der Filme durch ERD-Messungen bestimmt. Diese Technik ist für eine Profilmessung von Wasserstoff in Festkörpern wegen ihrer guten Tiefenauflösung (etwa 20 NM), ihrer hohen Empfindlichkeit von 0,1 at % und der relativ kurzen Meßzeit sehr geeignet. (s. A. Tuross et al - 1984 -, S. Nagata et al - 1985 -). Zusätzliche Informationen über diese Methode, wie auch der experimentelle Aufbau werden in Anhang B gegeben. Abb. 4.23a zeigt typische ERD-Spektren von kristallinem Silizium, in das H_2^+ mit 90 KEV in verschiedenen Dosen von 6×10^{15} bis 10^{17} Atome pro cm^2 implantiert wurde. Diese Proben wurden als Eichstandards für die Messung unbekannter Proben benutzt. Das Maximum bei Kanal 250 entsteht durch eine Wasserstoffadsorptionsschicht an der Silizium-Oberfläche. Weitere typische ERD-Spektren von a-Si:F Filmen mit Wasserstoff zeigen die Abb. 4.23 b und c. Dabei wurde in einem Fall ein nachträglich plasmawärmebehandelter Film und im anderen Fall ein Film, der in einer $Ar-SiF_4-H_2$ Mischung gesputtert war, untersucht. Die unterschiedliche Wasserstoffverteilung in den beiden Filmen ist deutlich zu erkennen. Der plasmawärmebehandelte Film zeigt eine stark asymmetrische Wasserstoffverteilung mit einem Maximum an der Oberfläche, während im anderen Film der Wasserstoff homogener verteilt ist. Wegen der stark inhomogenen Verteilung der plasmawärmebehandelten Filme reicht es nicht aus, bei diesen nur die mittlere Wasserstoffkonzentration anzugeben. Diese Filme werden besser beschrieben durch ein Zweischichtmaterial, wobei eine

...

...

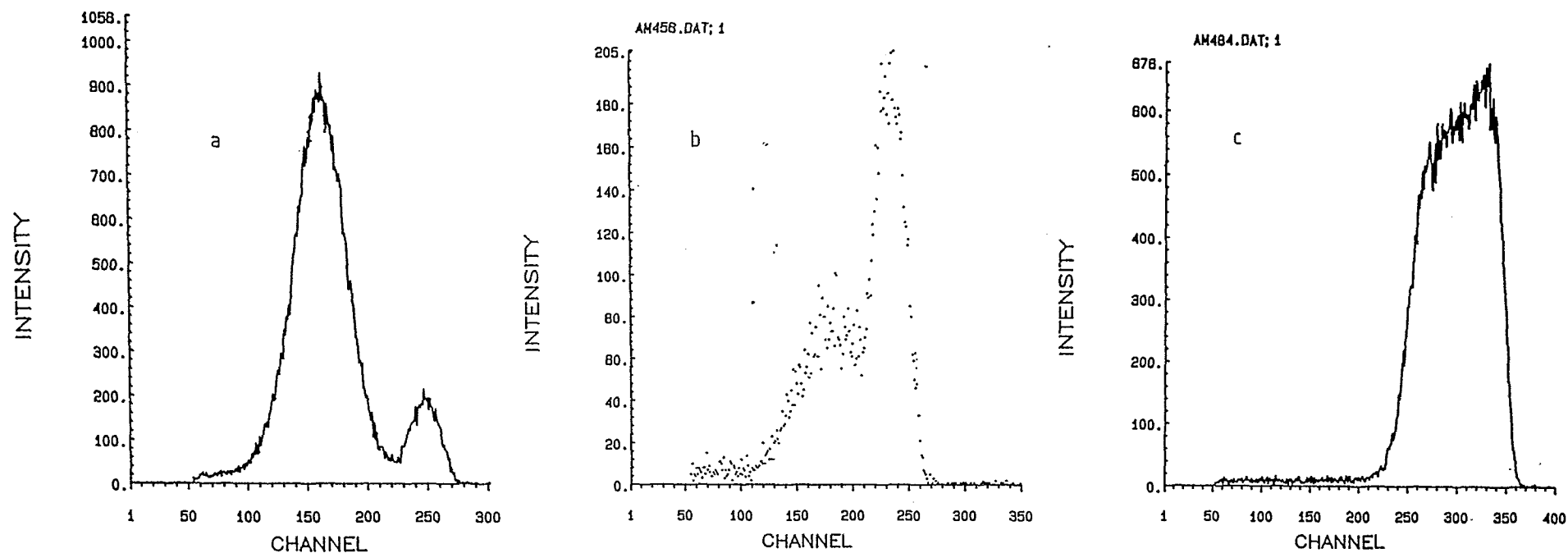


Abb. 4.23. Energiespektrum elastisch gestoßener Protonen (ERD). Implantierte c-Si-Probe (23a), a-Si:F:H-Proben (23b), und a-Si:H:F-Probe (23c)

Schicht mit hoher Wasserstoffkonzentration etwa 1000 Å dick ist, und die andere mit niedriger Wasserstoffkonzentration eine Dicke zwischen 2500 und 4000 Å je nach Schicht besitzt. Aus ERD wurde gefunden, daß in der Oberflächenschicht (1000 Å) etwa 75 % des gesamten Wasserstoffes eingelagert ist, während der Rest in der zweiten auf dem Substrat liegenden Schicht (2500 bis 4000 Å) verteilt ist. Bei der Plasmawärmebehandlung zeigte sich, daß bei bestimmter Proben temperatur der aufgenommene Wasserstoffanteil ein Maximum durchläuft. Dies läßt sich qualitativ leicht verstehen, da für die Wasserstoffaufnahme zwei verschiedene Prozesse wesentlich sind.

- 1) Die Sättigungskonzentration des Wasserstoffes nimmt mit steigender Temperatur ab.
- 2) Die Diffusion von Wasserstoff zur Einstellung der Sättigungskonzentration wird mit steigender Temperatur begünstigt.

Durch die Gegenläufigkeit beider Prozesse mit zunehmender Temperatur ergibt sich ein Maximum bei etwa 300°C. Abb. 4.24 zeigt den Wasserstoffgehalt als Funktion der Zeit der Plasmabehandlung bei drei verschiedenen Gruppen von Proben und bei etwa gleicher Temperatur (300°C). Der Wasserstoffgehalt nimmt anfänglich linear mit der Zeit bis zu etwa 2 Stunden zu; dann erreicht man eine Sättigung bei der die Konzentration von Wasserstoff etwa konstant bleibt. Bei der Eindiffusion von Wasserstoff tritt anscheinend eine teilweise Passivierung ein. Wenn die freien Bindungen in einer Oberflächenschicht mit Wasserstoff abgesättigt sind, wird die Diffusion von Wasserstoff ins Innere der Probe stark reduziert.

4.5.3. Elektrische Eigenschaften

Die im folgenden angegebenen Daten stammen von Messungen an mehr als 50 Proben, bei denen hauptsächlich die Zeit der Plasmawärmebehandlung variiert wurde. Diese Daten wurden mit denen anderer Filme verglichen, die durch Sputtern in einer Ar-SiF₄-H₂ Mischung hergestellt wurden. Fig. 4.25 zeigt die Raumtemperatur-Dunkelleitfähigkeit σ_D als Funktion der inversen Temperatur für eine Anzahl repräsentativer plasmawärmebehandelter Proben. Der Wasserstoffgehalt nimmt von 0 auf 3 at % zu, während der Fluorgehalt in allen Fällen etwa 14 at % beträgt. Zum Vergleich sind die Proben mit 0.0 (ohne Wasserstoff) und 6.8 % (a-Si:H:F) beigelegt. Alle mit Wasserstoff nachträglich

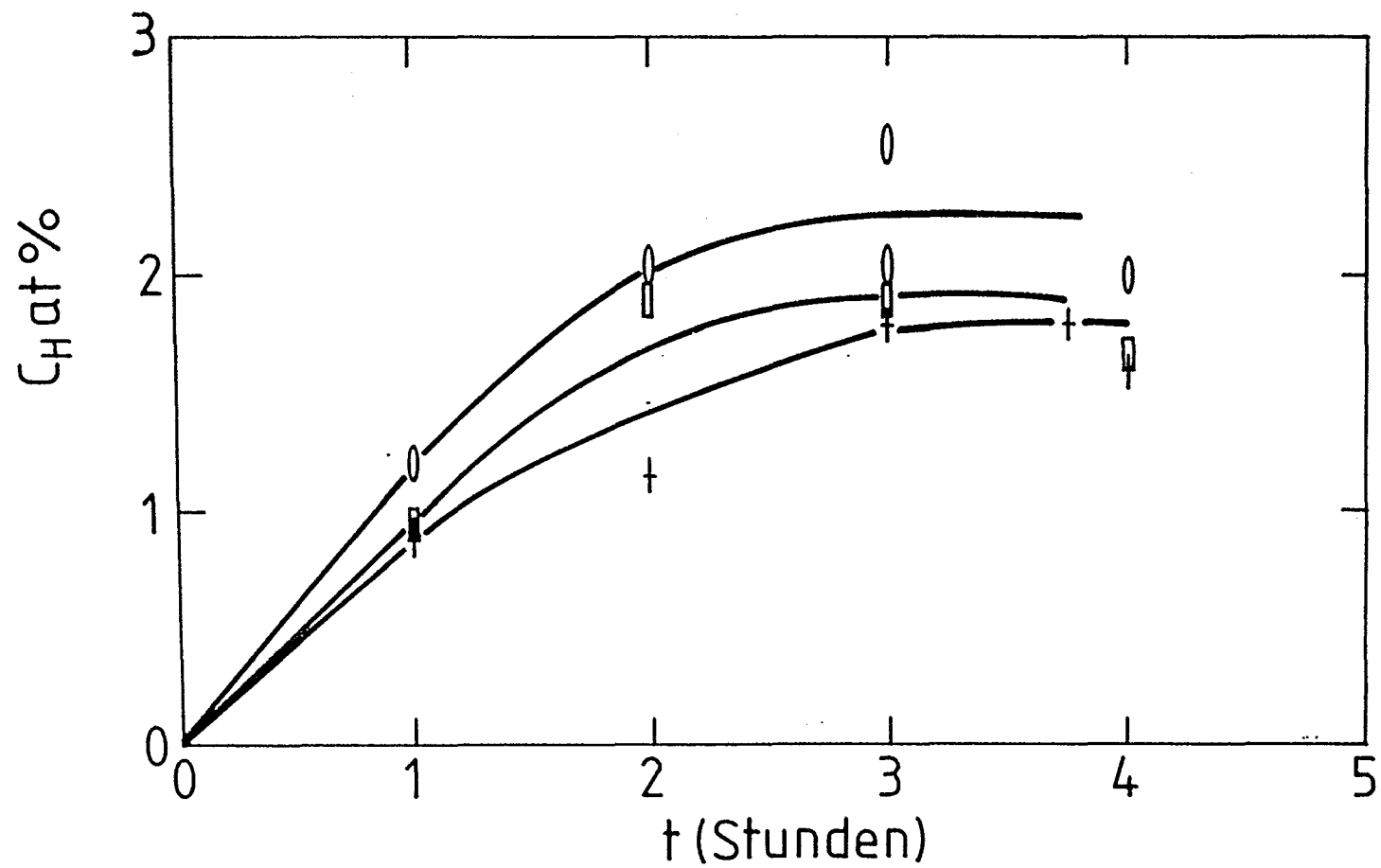
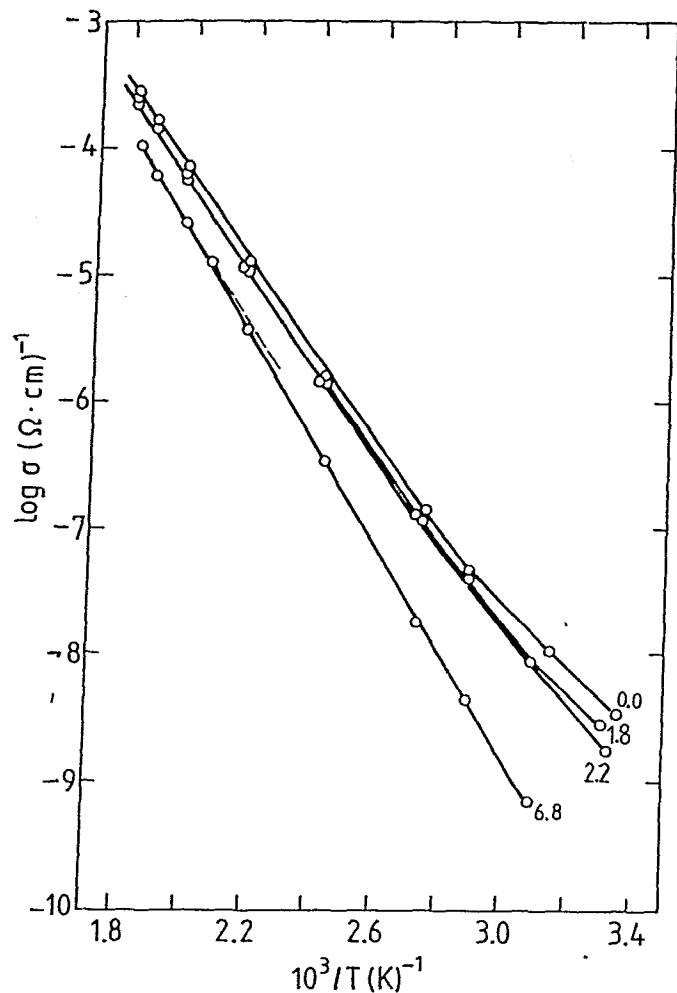


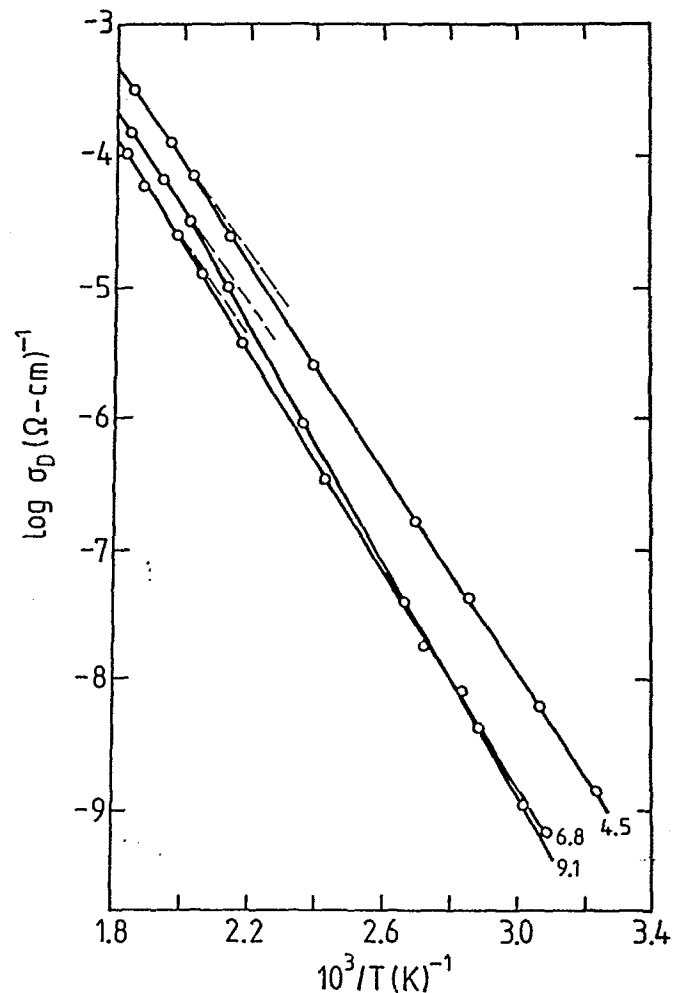
Abb. 4.24. Wasserstoffgehalt von a-Si:F:H-Schichten als Funktion der Plasma-behandlungszeit für verschiedene Gruppen von Filmen

Abb. 4.25.



Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_D plasmawärmebehandelter Proben ($a\text{-Si:F:H}$). Kurven 0.0 und 6.8 entsprechen, eine $a\text{-Si:F}$ - bzw. $a\text{-Si:H:F}$ -Probe.

Abb. 4.26.



Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_D von $a\text{-Si:H:F}$ -Schichten (s. Abnahme der Steigung der Dunkelleitfähigkeit bei hohen Temperaturen).

behandelten Proben werden über einen großen Temperaturbereich (wenigstens 4 Größenordnungen) durch eine einheitliche Aktivierungsenergie charakterisiert. Die Raumtemperaturleitfähigkeit ist niedrig ($2 \times 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) und sinkt beim Einbau von Wasserstoff leicht ab. Die Probe 6.8 hat etwas höheren Widerstand und kann abgesehen von einer Abnahme der Steigung bei höheren Temperaturen ($\sim 490 \text{ K}$) durch eine einheitliche Aktivierungsenergie über den ganzen Temperaturbereich beschrieben werden. Fig. 4.26 zeigt ebenfalls die Abnahme der Steigung der Dunkelleitfähigkeitskurve bei hohen Temperaturen, wie sie bei A-Si:H:F-Schichten, die bei verschiedenen SiF_4 und H_2 Partialdrücken hergestellt waren, beobachtet wurde. Ein ähnliches Verhalten wurde von Rehm und anderen (1977) und Spier und anderen (1980) an GD a-Si:H Filmen und von Anderson und Paul (1981) und Lewis (1976) an mit Hochfrequenz gesputterten a-Si:H und a-Ge:H Filmen beschrieben. Eine solche Abnahme der Neigung der Leitfähigkeitskurve bei a-Si:F:H Proben wurde, wie beim Anderson und Paul (1981) in a-Si:H bei niedrigeren Wasserstoffkonzentrationen ($C_H < 10 \text{ at } \%$) nicht beobachtet. In Fig. 4.27 a und b sind die Aktivierungsenergie und die Raumtemperatur-Dunkelleitfähigkeit als Funktion der Wasserstoffkonzentration dargestellt. Man findet eine leichte Zunahme des Anstiegs der Dunkelleitfähigkeit und eine schwache Abnahme von σ_D mit wachsender Wasserstoffkonzentration. Wir werden später zu diesem Punkt zurückkommen. Die entsprechenden Kurven für a-Si:H:F Filme sind in den Fig. 4.27 c und d gezeigt. Im Unterschied zu den vorhergehenden wird hier ein beträchtliches Anwachsen von E_a von 0.78 auf 0.9 eV sowie eine Abnahme von σ_D (gemessen bei 320 K) um mehr als eine Größenordnung bei zunehmendem Wasserstoffgehalt beobachtet. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Madan und anderen und Beyer und anderen an a-Si:H:F Filmen gefunden, die durch Plasmazersetzung und Kathodenzerstäubung erzeugt wurden. Dieser Effekt wurde gedeutet mit einer wirksamer Passivierung der "Dangling-Bonds" durch Wasserstoff und Fluor. Die Thermokraftmessungen wurden nur in einem kleinen Temperaturbereich durchgeführt, da die Proben zu hochohmig waren. In Fig. 4.28 sind die S-Werte als Funktion der inversen Temperatur bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen dargestellt. Alle Kurven zeigen eine Abnahme des absoluten Wertes von S mit steigender Temperatur und eine ungefähr lineare Abhängigkeit von $1/T$, die einem Eigenleitungsbereich der Leitfähigkeit, ähnlich wie bei der Probe 0.0 ohne Wasserstoff entspricht. Eine systematische Änderung von S mit der Wasserstoffkonzentration wurde jedoch nicht beobachtet. Bei niedriger Wasserstoffkonzentration wächst S mit C_H zunächst an, darüber führt ein Anstieg von C_H jedoch zu kleineren S-Werten, ein systematischer Trend wurde nicht in diesem Bereich beobachtet (siehe Kurven 1.6 und 1.8). Die-

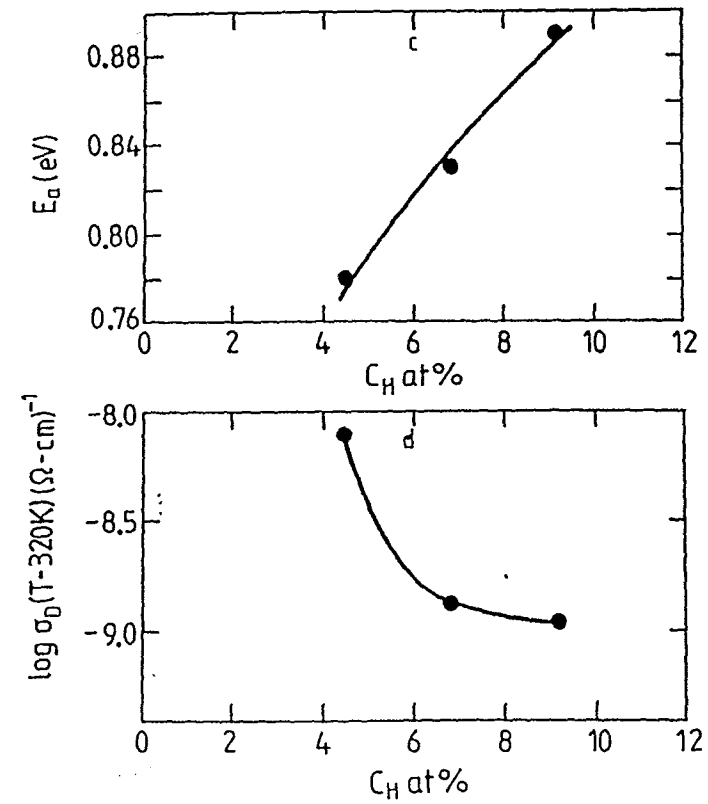
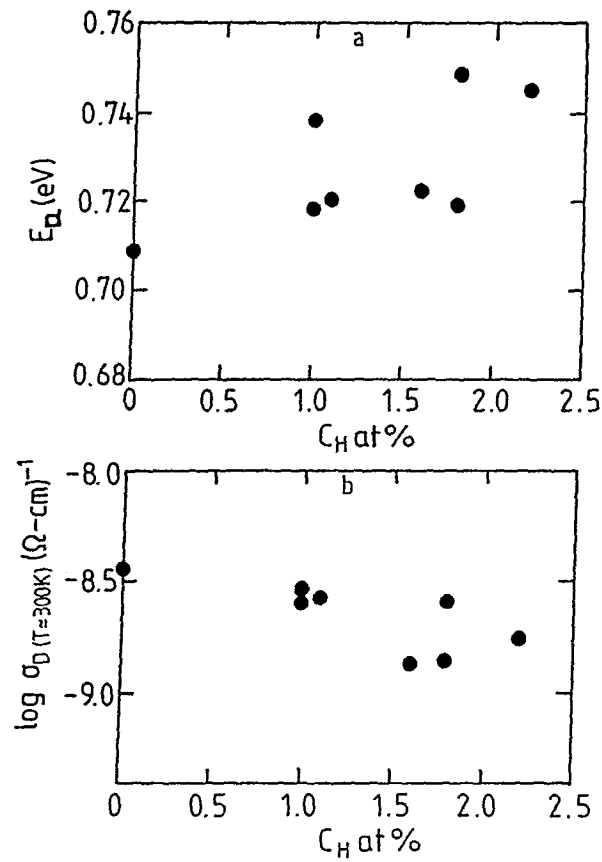


Abb. 4.27. Aktivierungsenergie und Raumtemperaturleitfähigkeit als Funktion des Gesamt-Wasserstoffgehaltes. 27a und b von a-Si:F:H-, 27c und d von a-Si:H:F-Proben

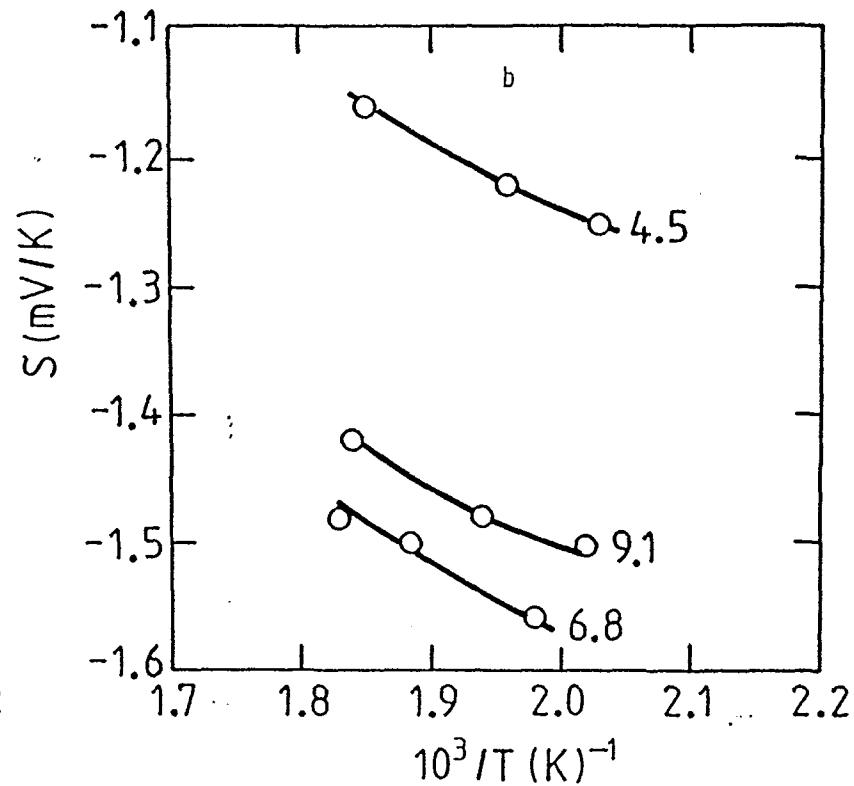
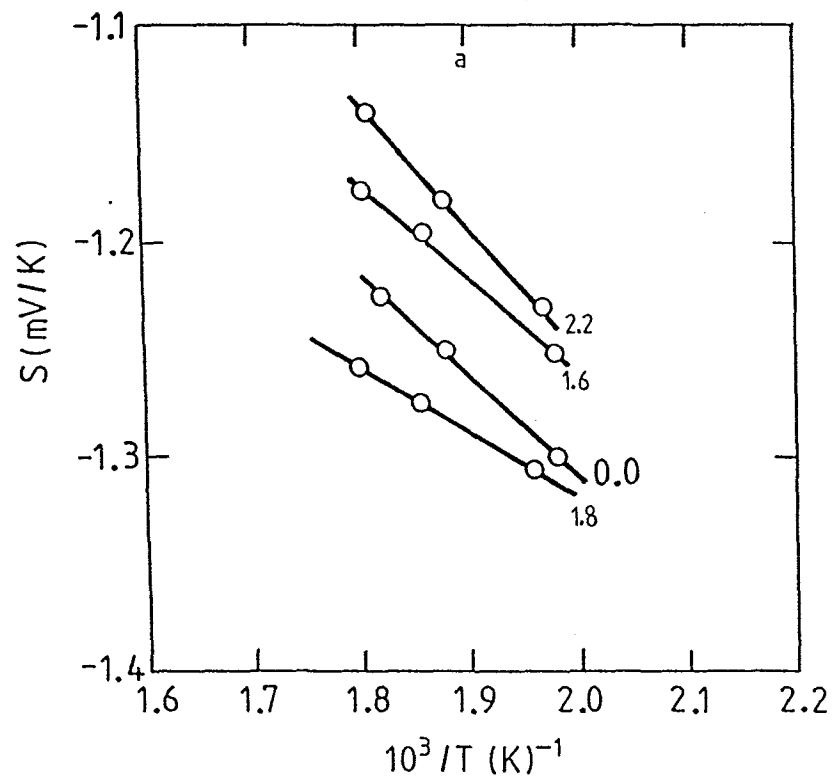


Abb. 4.28. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft S bei verschiedenen Wasserstoffgehalten von $a\text{-Si:F:H}$ - (28a) und $a\text{-Si:H:F}$ -Schichten (28b).

ses Verhalten könnte als Folge von Unterschieden in der H-Verteilung interpretiert werden (d. h. an der Oberfläche oder im Volumen). Ein Beispiel solcher unterschiedlichen Wasserstoffverteilung wird später bei den Effusionskurven gezeigt. Um dieses Verhalten vollständig zu verstehen, sind jedoch noch mehr Messungen nötig. In Abb. 4.28 b ist die Thermokraft in Abhängigkeit von $1/T$ für a-Si:H:F Proben dargestellt. Ein Anwachsen der Wasserstoffkonzentration führt zunächst zu einer Zunahme der Thermokraft S . Bei weiterem Anwachsen von C_H nimmt S jedoch wieder ab. Diese Ergebnisse stimmen mit den Leitfähigkeitsmessungen überein. Ein ähnlicher Trend wurde bei gesputterten a-Si:H Filmen, die mit einem sehr hohen Wasserstoffdruck hergestellt worden waren, beobachtet und wurde als Folge einer möglichen Vergrößerung der Zustandsdichte bei höheren Wasserstoffkonzentrationen erklärt. (A. Anderson und anderen (1981)).

Abb. 4.29 zeigt den Log. der Dunkelleitung σ_D und der Photoleitung $\Delta\sigma_{ph}$ bei $T = 320$ K als Funktion des Wasserstoffpartialdruckes für a-Si:F:H und a-Si:H:F Proben. Die Zahlen an den Kurven bedeuten den Fluorgehalt in at %. Bemerkenswert sind sowohl der Anstieg der Photoleitfähigkeit um mehr als drei Größenordnungen mit anwachsendem Wasserstoffgehalt bei den plasmawärmebehandelten Proben. Die Werte für a-Si:F:H wurden aus den Messwerten mit Hilfe des Zweischichtmodells, welches auf Grund der ERD-Messungen eingeführt wurde, berechnet. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, daß der durch die Plasmawärmebehandlung eingebaute Wasserstoff ebenfalls zur Sättigung von "Dangling-Bonds" wirksam ist. Eine andere interessante Beobachtung ist die geringe Änderung der Dunkelleitfähigkeit von a-Si:F:H Proben im Vergleich zu a-Si:H:F Proben. Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung ergibt sich auch aus einem Zweischichtenmodell. Entsprechend diesem Modell kann man nicht die wirkliche Abnahme von σ_D messen, weil ein Zweischichtfilm wie die Parallelschaltung eines hochohmigen Filmes (mit hoher Wasserstoffkonzentration) und der eines niederohmigen Filmes (mit niedriger Wasserstoffkonzentration) wirkt (Abb. 4.30 a). Beim Vorhandensein eines solchen Zweischichtfilmes fließt der Hauptteil des Stromes durch die niederohmige Schicht mit niedriger Wasserstoffkonzentration, die sich direkt über dem Substrat befindet. Da die Eindiffusion von Wasserstoff von der Oberfläche her erfolgt, wird dadurch die hochohmige Oberflächenschicht noch hochohmiger. Da $\sigma_{D\text{ tot.}}$ im wesentlichen durch die niederohmige Schicht bestimmt wird, ist eine Änderung von $\sigma_{D\text{ tot.}}$ bei Eindiffusion von Wasserstoff kaum festzustellen. Wenn Licht auf den Film trifft, haben wir die entgegengesetzte Situation. Die geringe Dichte der

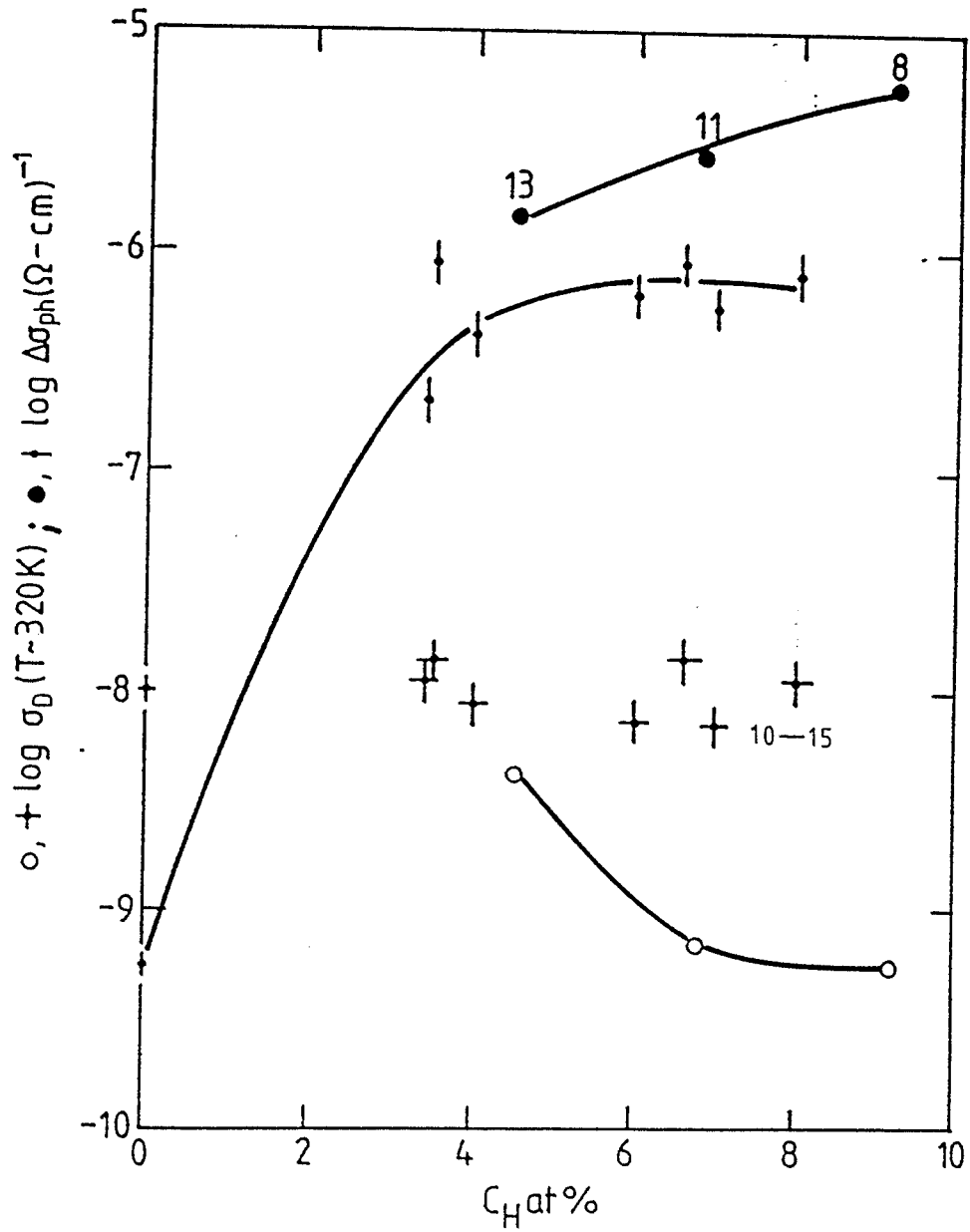
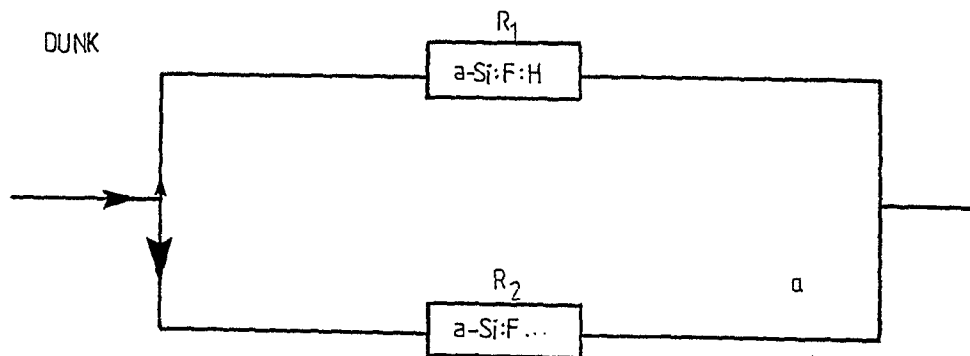
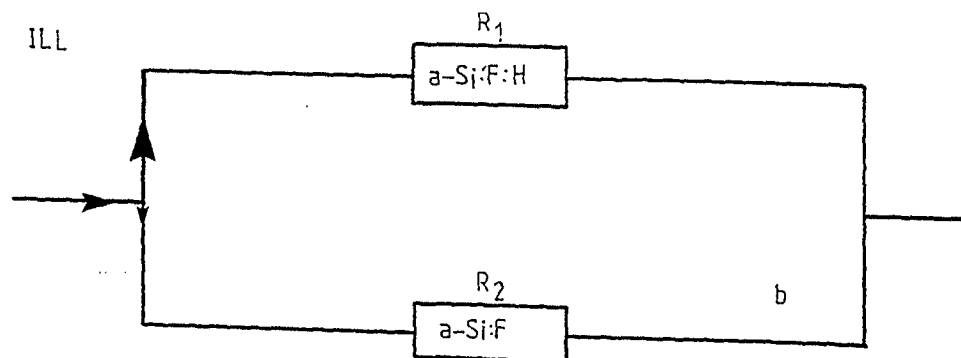


Abb. 4.29. Wasserstoffdruckabhängigkeit der Dunkel- und Photoleitfähigkeit von a-Si:F:H- (+) und a-Si:H:F-Proben (○●). Die angegebenen Werte entsprechen dem F-Gehalt der Proben. Die H-Konzentration der a-Si:F:H-Proben entspricht hier der Oberflächenschicht.

Rekombinationszentren im wasserstoffreichen Film verursacht eine große Rekombinationszeit, wodurch die Photoleitung zunimmt. Dann fließt der Strom hauptsächlich durch die wasserstoffreiche Schicht und kann gemessen werden (Abb. 4.30 b). Bei diesem vereinfachten Modell wurde jeweils nur der Beitrag der niederohmigen Schicht berücksichtigt. Für eine strengere Beschreibung müßten wir jedoch auch den Beitrag der zweiten Schicht in Rechnung stellen.



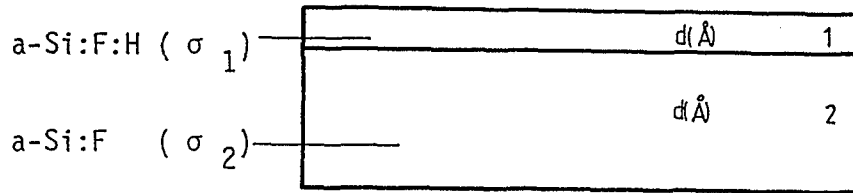
$$\sigma_1 < \sigma_2$$



$$\sigma_1 > \sigma_2$$

bb. 4.30. Schematische Darstellung eines Zweischichtenmodells 30a und b.

Nach dem Zweischichtmodell ergibt sich für die Leitfähigkeit der Gesamtschicht:



wobei $d_1 < d_2$

$$\text{und } \sigma_{\text{tot.}} = \frac{\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2}{d_1 + d_2}$$

σ = Spezifische Leitfähigkeit

Im Fall ohne Licht: $\sigma_1 < \sigma_2$ und

$$\sigma_{\text{tot}} \sim C_2 \sigma_2 \quad \text{wobei } C_2 = \frac{d_2}{d_1 + d_2} < 1$$

d. h. bei einer Änderung von σ_1 durch Einbau von Wasserstoff ändert sich $\sigma_{\text{tot.}}$ nur wenig, da $\sigma_{\text{tot.}}$, wie gezeigt, im wesentlichen durch σ_2 bestimmt wird.

Bei Lichteinfall ist: $\sigma_{\text{ph1}} \gg \sigma_{\text{ph2}}$

$$\text{d. h. } \sigma_{\text{ill1}} \gg \sigma_{\text{ill2}} \quad \text{wobei } \sigma_{\text{ill}} = \sigma_{\text{ph}} + \sigma_{\text{D}}$$

$$\text{und } \sigma_{\text{tot}} \sim C_1 \sigma_{\text{ill1}} \quad ; \quad C_1 = \frac{d_1}{d_1 + d_2} < C_2$$

Da $\sigma_{\text{tot.}}$ prop. σ_{ill1} ist wird die große Änderung der Leitfähigkeit bei Lichteinstrahlung direkt gemessen.

4.5.4 Gasevolutionspektren

Abb. 4.31 zeigt zwei Wasserstoffevolutionsspektren von a-Si:F:H Proben mit verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen 1 und 2, wie sie nach einer Plasmawärmebehandlung von einer bzw. zwei Stunden erhalten wurden. Zum Vergleich wurde auch das Evolutionsspektrum einer Probe ohne Wasserstoff (U) eingetragen. Bemerkenswert ist das Auftreten von zwei Maxima bei den plasmawärmebehandelten Proben. Das Tieftemperaturmaximum (LT) wird der Evolution von molekularem Wasserstoff von inneren Oberflächen zugeordnet, während das Hochtemperaturmaximum (HT), das nahe der Kristallisationstemperatur bei 800°C auftritt, als Diffusion von atomarem Wasserstoff aus dem Volumen interpretiert wird (s. Beyer und andere 1982). Das bei den nicht plasmawärmebehandelten Proben erscheinende kleine HT-Maximum nimmt zu, wenn man den Wasserstoffgehalt durch Plasmawärmebehandlung erhöht (in Übereinstimmung mit ERD-Messungen). Aus der Lage des Maximums muß geschlossen werden, daß der Wasserstoff bei Plasmawärmebehandlung im Volumen eingebaut wird. Gleichzeitig mit dem Anwachsen des HT-Maximums wird auch eine kräftige Zunahme des LT-Maximums als Funktion der Plasmawärmebehandlungszeit beobachtet, was auf eine Zunahme des Wasserstoffgehaltes an der Oberfläche hinweist. Die Ergebnisse sind in qualitativer Übereinstimmung mit den ERD-Messungen. Sie zeigen sowohl eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im Volumen, wie auch in der Oberflächenschicht nach einer und zwei Stunden Plasmawärmebehandlung.

4.5.5 Optische Eigenschaften

Abb. 4.32 zeigt die optischen Bandlücken von a-Si:H:F Proben, die durch Sputtern in einer Ar-SiF₄-H₂ Mischung hergestellt wurden, als Funktion des Wasserstoffgehaltes. Aus der Figur ist ersichtlich, daß E_0 mit steigender Wasserstoffkonzentration ansteigt, was durch die Passivierung von "Dangling-Bonds" durch Wasserstoff interpretiert wird (E. Freemann und andere 1979 und in Übereinstimmung mit elektrischen Messungen). Ebenfalls in das Diagramm wurden die E_0 Werte von a-Si:F:H Filmen aufgenommen, die einer anschließenden Plasmawärmebehandlung unterworfen wurden (s. Dreiecke in Abb. 4.32). Die Meßpunkte wurden dabei mit der Anwendung des Zweischichtmodells erhalten. Zwei homogene Filme mit unterschiedlichem Brechungsindex aber ohne Vielfachreflektionen wurden betrachtet. In beiden Fällen zeigt sich jedoch die gleiche Tendenz, d. h. die Energielücke wird mit wachsender Wasserstoffkonzentration vergrößert. Da alle Proben der Abb. 4.32 einen Fluorgehalt zwischen 10 und 15 at % besitzen, befinden wir uns nicht mehr im Bereich der starken Zunahme von E_0 wenn Fluor zugefügt wird, sondern in einem Bereich, wo die Bandlücke sich

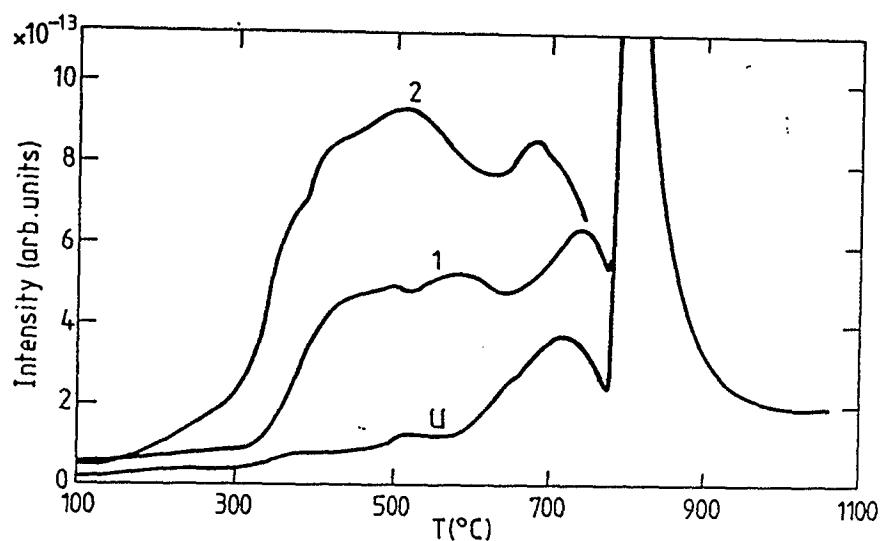


Abb. 4.31. Wasserstoffevolutionsspektren von a-Si:F:H-Proben für verschiedene Plasmabehandlungszeiten. Kurve U entspricht einer unbehandelten a-Si:F-Probe

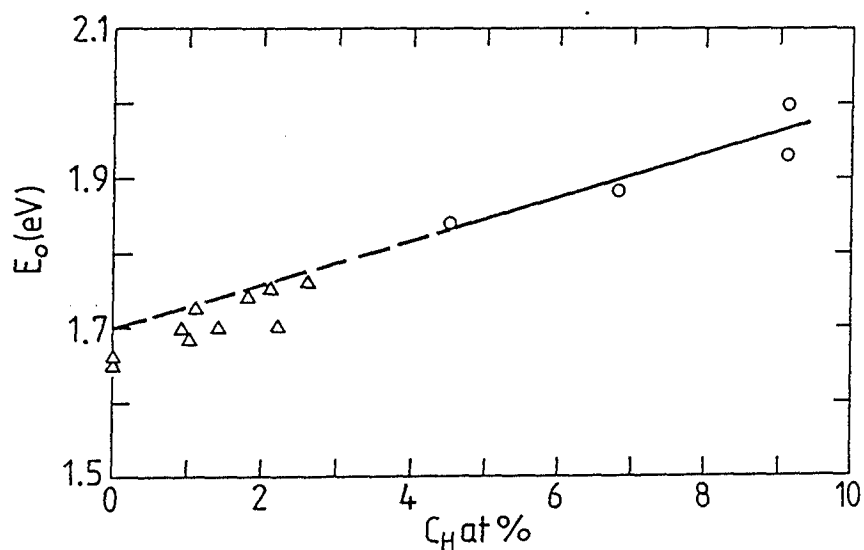


Abb. 4.32. Optische Bandlücke E_0 als Funktion des Wasserstoffgehaltes von Δ a-Si:F:H - und $\circ$ a-Si:H:F-Proben (F-Konzentration zwischen 10 und 15 at %).

mit wachsendem Fluorgehalt einer Asymptote nähert. Die Verschiebung zu höheren Energien weist auf eine Änderung der Zustandsdichte in der Nähe der Bandkante in Analogie zu Messungen von E. Freeman und anderen an gesputterten a-Si:H Filmen hin. Aus der Kurve kann die Größe der Energielücke für $C_H = 0$ durch Extrapolation zu 1,7 eV bestimmt werden. Dieser Wert stimmt mit den experimentellen Daten für a-Si:F Filmen überein. Die E_g -Daten für a-Si:H Proben liegen auch gut auf der extrapolierten Kurve (gestrichelte Kurve).

4.5.6 IR-Spektren

Die Abb. 4.33 a und b zeigen typische Infrarotspektren von plasmawärmebehandelten amorphen Siliziumfilmen a-Si:F:H und von a-Si:H:F Proben. Die folgenden Linien wurden gemessen und identifiziert (M. H. Brodsky und andere (1977)). Außer den fluorinduzierten Banden bei 1020, 930, 840 und 510 cm^{-1} werden die SiH-Streckschwingungsbande bei 2000 und 2100 cm^{-1} und die Biegeschwingungsbande bei 640 cm^{-1} beobachtet. Das Absorptionsmaximum bei 2000 bis 2100 cm^{-1} ist bei plasmawärmebehandelten Filmen nicht sehr kräftig ausgebildet. Dies kann man folgendermaßen verstehen: Da die Wasserstoffkonzentration dieser Proben relativ gering ist (wenn man die Gesamtdicke des Filmes von etwa 5000 Å mit einbezieht, liegt der durchschnittliche Wasserstoffgehalt nur bei 3 at %). Benutzt man die Beziehung zwischen der integrierten Intensität der zwei SiH-Streckschwingungen (I_S) und der SiH-Biegeschwingung (I_W)

$$\begin{aligned} N_H &= A_S I_S \\ N_H &= A_W I_W \end{aligned} \quad (\text{s. C. J. Fang und anderen (1980)})$$

mit $A_S \neq A_W$

wobei N_H der Anzahl der Wasserstoffatome pro cm^3 und A_S , A_W Proportionalitätsfaktoren sind, die in Einheiten von Atomen cm^{-3} eingesetzt werden, so erhält man sehr kleine I_S -Werte, welche praktisch nicht meßbar sind.

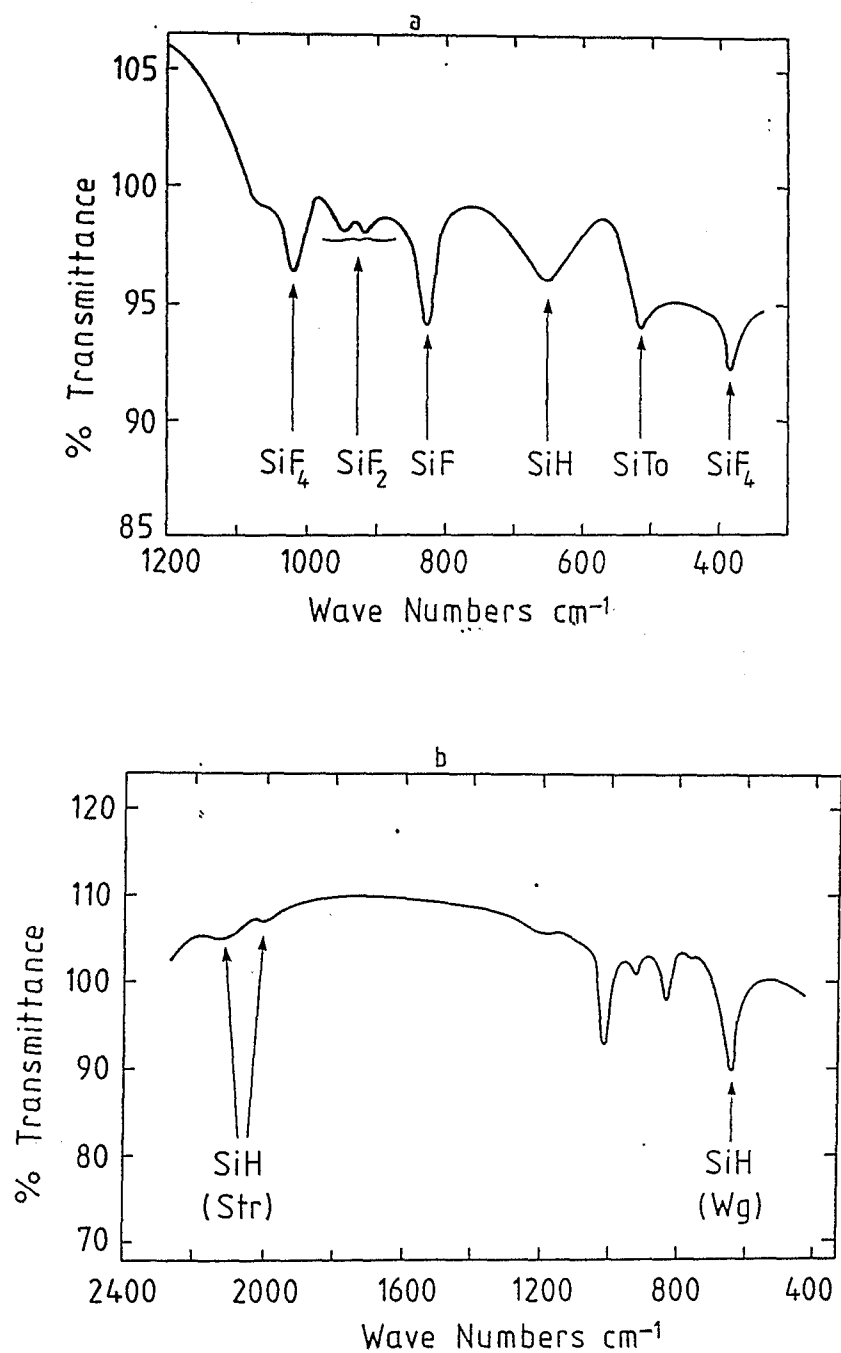


Abb. 4.33. Infrarotspektren von a-Si:F:H- (33a), und a-Si:H:F-Proben (33b).

4.6. Die Wirkung einer Phosphordotierung

4.6.1 Elektrische Eigenschaften

Phosphor wurde in die plasmawärmebehandelten a-Si:F:H Proben implantiert. Dabei wurden Energien zwischen 150 und 188 KEV und verschiedene Dosen zwischen 4×10^{14} Atomen pro cm^3 und 4×10^{16} Atomen pro cm^3 angewandt. Die Wirkung der Implantation auf die elektrische Dunkelleitfähigkeit σ_D und die Thermokraft S zeigen die Abbildung 4. 34 a und b. An die Kurven ist die Temperatur der Wärmebehandlung eingetragen. Die Messkurven von undotierten Film^{en} sind sowohl für die Leitfähigkeit wie auch für die Thermokraft gerade Linien für einen weiten Temperaturbereich. Dies weist darauf hin, daß hauptsächlich Elektronen im Leitungsband für diese Phänomene verantwortlich sind. Durch die Implantation werden Gitterdefekte erzeugt. Dadurch entsteht Hoppingleitfähigkeit, wie aus den Leitfähigkeits- und Thermokraftkurven bei 350 K zu sehen ist. Die Thermokraft ändert nach der Implantation ihr Temperaturverhalten, sie nimmt ab mit fallender Temperatur. Der folgende Ausheilprozeß durch Erwärmung führt zu einer Abnahme der durch die Implantation erzeugten Defekte und damit zu einer Reduzierung der Hoppingleitfähigkeit (Kurven 600 und 700 K). Die Erwärmungszeit war in allen Fällen 20 Minuten. Beide Effekte, das Anwachsen von σ_D und die entsprechende Abnahme von S entstehen deutlich durch die Implantation von Phosphor. Der maximale Dotierungseffekt wurde erreicht durch Erwärmen auf etwa 700 K. Fig. 4. 35 a zeigt die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von n-leitenden mit verschiedenen Phosphordosen implantierten Filmen. Mit Zunahme des Phosphorgehaltes wird die Leitfähigkeit größer und die $1/T$ Kurven sind weniger steil als von undotierten Filmen, (Kurve 1). Alle Meßkurven der implantierten Filme zeigen in einem Temperaturbereich zwischen 350 und 500 K eine etwa lineare Abhängigkeit zwischen Logarithmus σ_D und $1/T$. Ein Anwachsen der Steigung der Leitfähigkeitskurven wird über 500 K besonders bei hoch dotierten Proben beobachtet. Bei Temperaturen unterhalb 300 K wird die Steigung der Leitfähigkeitskurven geringer. Verschiedene Annahmen wurden gemacht um einen ähnlichen Effekt in dotiertem a-Si:H zu erklären. Le Comber und andere (1977) setzten das Abbiegen der Kurven bei niedrigen Temperaturen mit einer Hoppingleitfähigkeit in einem Phosphor-Donatorband in Beziehung. D. A. Anderson und W. Paul (1981) versuchten mehrere Modelle zur Erklärung. Die besten Kurven ergeben sich wenn man ein Modell mit zwei parallelen Transportwegen verwendet, bei dem der Transport über 400 K im Leitfähigkeitband und unter 400 K in einem Band,

...

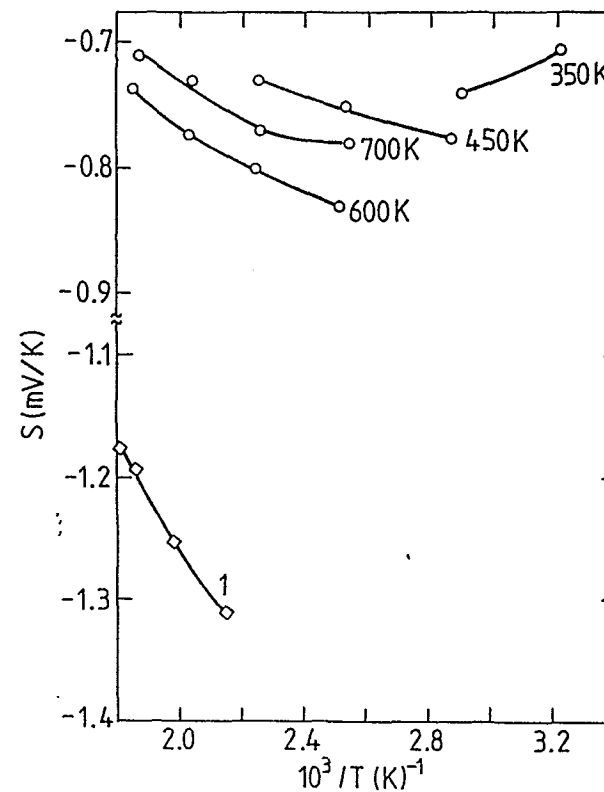
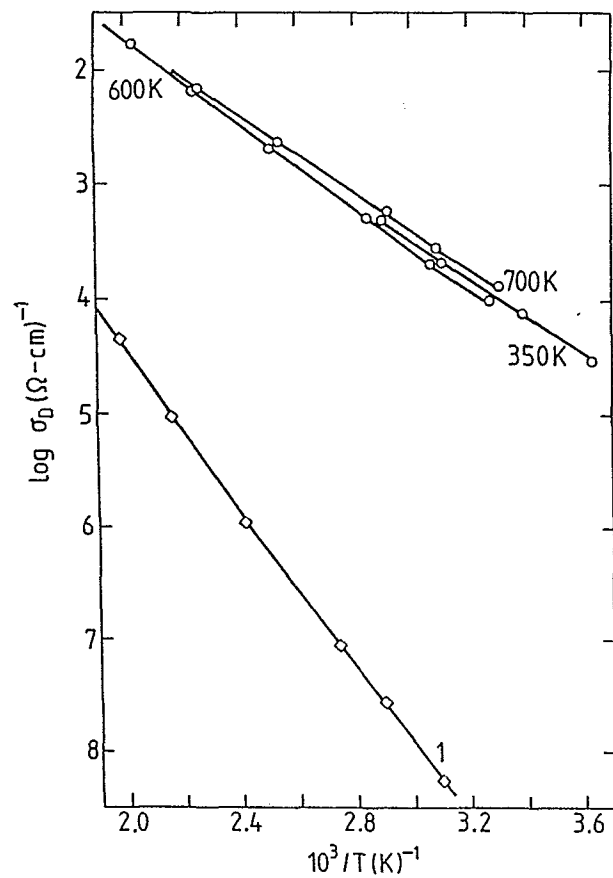


Abb. 4.34. Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_D und der Thermokraft S von durch Implantation Phosphordotierten $a\text{-Si:F:H}$ -Filmen für verschiedene Temper-Temperaturen. Kurve 1 gehört zu einer undotierten Probe.

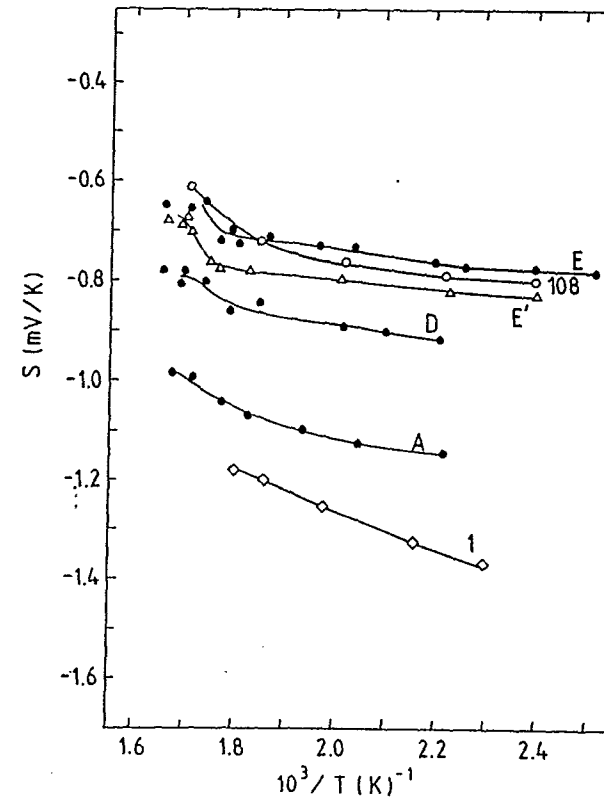
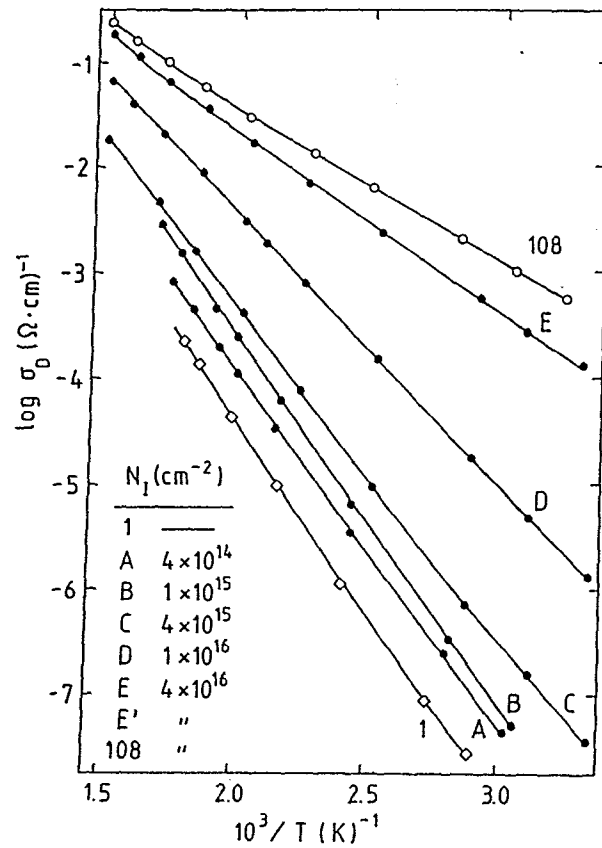


Abb. 4.35. Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_D und der Thermokraft S von a-Si:F:H-Filmen für verschiedene Phosphordosen nach Erwärmung auf etwa 700 K. Kurve 108 gehört zu einer hoch dotierten a-Si:H:F-Probe

welches durch Donatoren entsteht stattfindet. Dieses Modell wurde auch benutzt von Jan und anderen (1979) für As-dotiertes a-Si:H, durch Jang und andere (1980) für Li dotiertes amorphes Silizium, durch Ast und Brodsky (1980) für P-dotiertes a-Si:H und von Van Dong und Hai (1978, 1980) für Phosphor und Antimon dotierte a-Si:H und a-Ge:H Schichten. Im Gegensatz dazu schlugen Overhoff und Beyer (1980) vor, daß die Änderung des Anstiegs der Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen ihren Ursprung in der diskontinuierlichen Änderung des Temperaturkoeffizienten hat (dies wird später diskutiert), während sich der Leitfähigkeitsmechanismus selbst nicht ändert. Die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft ist in Abb. 4. 35 b dargestellt. Mit dem Anwachsen der implantierten Phosphordosis nimmt die Größe der Thermokraft ab und die Neigung der Kurve wird schwächer. Eine abrupte Zunahme wird über 500 K beobachtet, speziell in hochdotierten Filmen (s. Kurven E und E'). Dies tritt gleichzeitig mit der Änderung der Neigung der Leitfähigkeitskurven auf.

Abb. 4. 36 illustriert die Raumtemperatur-Dunkelleitfähigkeit und ihre Aktivierungsenergie E_a als Funktion des Phosphorgehaltes. Aus den Kurven wird deutlich, daß die Leitfähigkeit der plasmawärmebehandelten a-Si:F:H Proben durch die Implantation von Phosphor kontrolliert werden kann, σ_D ändert sich um mehr als 5 Größenordnungen. Die Abnahme von E_a von etwa 0,73 auf 0,35 eV mit zunehmendem Phosphorgehalt ist nicht unerwartet und man kann sie als eine Verschiebung des Fermi-Niveaus zum Leitfähigkeitsband interpretieren. Ähnliche Ergebnisse erhielten A. Madan und S. R. Ovschinsky (1980) und Matsumura und andere (1980) an phosphordotierten GD bzw. mit Hochfrequenz aufgestäubten a-Si:H:F Proben. Zum Vergleich sind in der Tabelle 4.6.1 Leitfähigkeits- und Aktivierungsenergie-Werte, die für P-dotierte GD a-Si:H:F, a-Si:H und gesputterte a-Si:F Filme gefunden wurden, angegeben.

Herstellungsmethoden	$\sigma_D (\Omega \text{ cm})^{-1}$	$E_a \text{ (eV)}$		Referenz
GD vom $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$	10^{-10}	0,75	U	A. Madan, S. R. Ovshinsky (1980)
	5	0,05	$P_{\text{PH}_3}/P_{\text{tot}} \sim 5 \times 10^{-2}$	
SP von SiF_4	10^{-11}	0,75	U	A. Matsumura und andere (1980)
	10^{-6}	0,4	$P_{\text{PF}_5}/P_{\text{tot}} \sim 5 \times 10^{-2}$	
GD vom SiH_4	10^{-10}	0,8	U	Le Comber und Spear (1980)
	10^{-3}	0,3	$\sim 10^{21} \text{ P at/cm}^3$	
SP vom $\text{SiF}_4 + \text{H}$ (Diff.)	10^{-9}	0,73	U	Diese Arbeit
	10^{-4}	0,35	$\sim 10^{21} \text{ P at/cm}^3$	

Tabelle 4.6.1 Leitfähigkeits-und Aktivierungsenergie-Werte von Phosphor-dotierten a-Si:H:F-, a-Si:F-, a-Si:H und A-Si:F:H-Filmen (Vergleich verschiedener Autoren und Herstellungsmethoden).

Die offenen Kreise in Fig. 4.36 entsprechen P-dotierten Filmen, die in einer Ar-SiF₄H₂ Mischung aufgestäubt waren. Ein Vergleich zeigt, daß der Einfluß der Dotierung auf die Leitfähigkeit ähnlich ist. Die geringe Differenz kann dadurch erklärt werden, daß die heterogene Wasserstoffverteilung in den plasmawärmebehandelten Filmen den Dotierungseffekt verringert. Abb. 4.37 zeigt $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/2}$ als Funktion von $h \cdot \nu$ nach der Phosphorimplantation und folgendem Ausheilen. Kurve 1 gehört zu einer nicht implantierten Schicht. Durch die Implantation wird die Absorptionskante zu niedrigeren Energien verschoben (Kurve a). Dies steht vermutlich im Zusammenhang mit der Erzeugung von Strukturdefekten durch das Bombardement. Die folgende Erwärmung (Kurven b und c) verschiebt die Absorptionskante wieder zu höheren Energien, was durch ein Ausheilen der strukturellen Defekte erklärt werden kann. Die beobachtete Änderung war nicht abhängig von der Dosis der Phosphordotierung. A. Madan und andere (1980) fanden keine Änderung der Absorptionskante beim Zusetzen von PH₃ 500 VPPM zum Sputtergas bei der Präparation von a-Si:H:F.

4.6.2 Kommentar zu den Leitungsprozessen

Es existieren drei Modelle nach D. A. Anderson und anderen (1982), um die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Thermokraft von amorphem Silizium, welches mit verschiedenen n-Dotierungen und mit verschiedenen Methoden präpariert wurde, zu erklären. Das Modell der Dundee-Gruppe erklärt die Transporteigenschaften bei mittleren und tiefen Temperaturen (unter etwa 400 K). Dabei wird angenommen, daß der Transport der Ladungsträger im mittleren Temperaturbereich an der Mobilitätskante des Leitfähigkeitsbandes und bei tiefen Temperaturen in einem Phosphor-Donatorband stattfindet. Das Beyer-Overhof-Modell und das Modell des Transportes in zwei Niveaus wurden bereits früher beschrieben. Da unsere Messungen hauptsächlich im mittleren Temperaturbereich zwischen etwa 350 und 500 K durchgeführt wurden, wurde versucht, diese Daten mit Hilfe des Dundee-Modell zu interpretieren. Nach diesem Modell gilt für den mittleren Temperaturbereich

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / KT)$$

und

$$S = - \frac{K}{|e|} \frac{Ks}{KT} + A = (-E_s / |e| T) + S_0$$

...

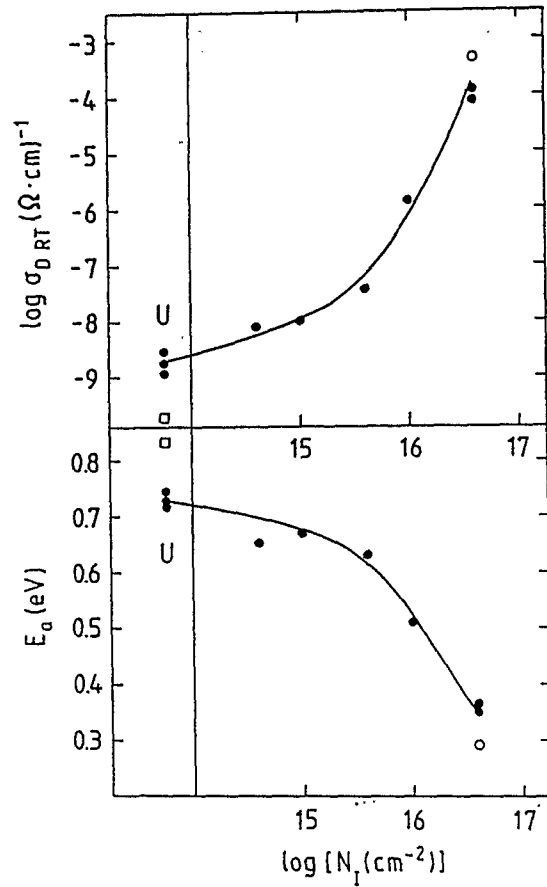


Abb. 4.36. Raumtemperaturabhängigkeit σ_D und Aktivierungsenergie E_a als Funktion des Phosphorgehaltes. $\circ$ gehört zur Probe 108 in Abb. 4.35

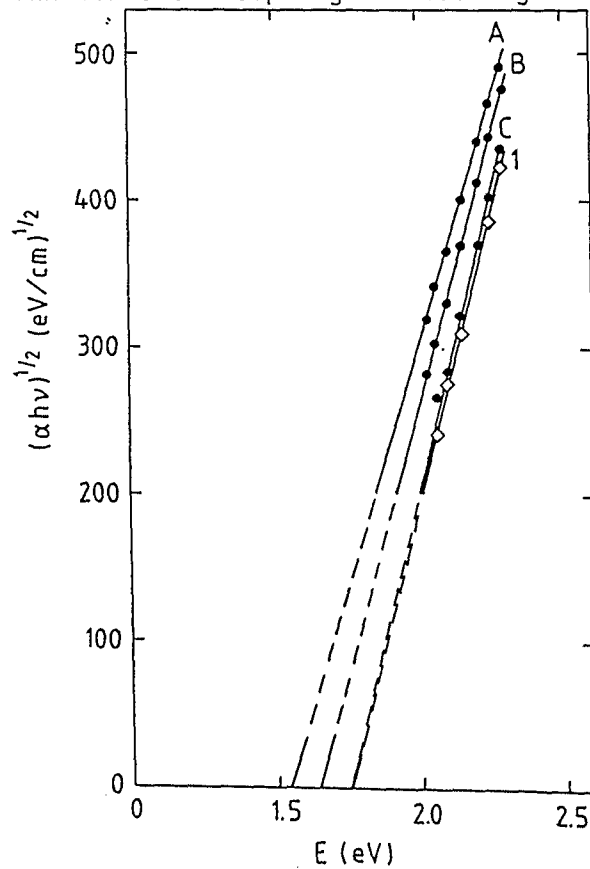


Abb. 4.37. Linearer Anteil von $(\alpha h\nu)^{1/2}$ gegen $(h\nu)$ einer P-dotierten a-Si:F:H-Probe bei folgendem Ausheilen. Kurve 1 gehört zu einer nicht implantierten Schicht

dabei stellten die Parameter E_{σ} und E_S den Anstieg der Leitfähigkeit- bzw. der Thermokraftkurve in diesem Temperaturbereich dar. In Abb. 4. 38 wurde σ_0 und E_{σ} in Abhängigkeit von der Phosphorkonzentration gezeichnet (die E_{σ} -Werte der Abb. 4. 36 sind gleich). Der Vorfaktor der Leitfähigkeit variiert von etwa $1,3 \times 10^3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in undotiertem Material zu etwa $50 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

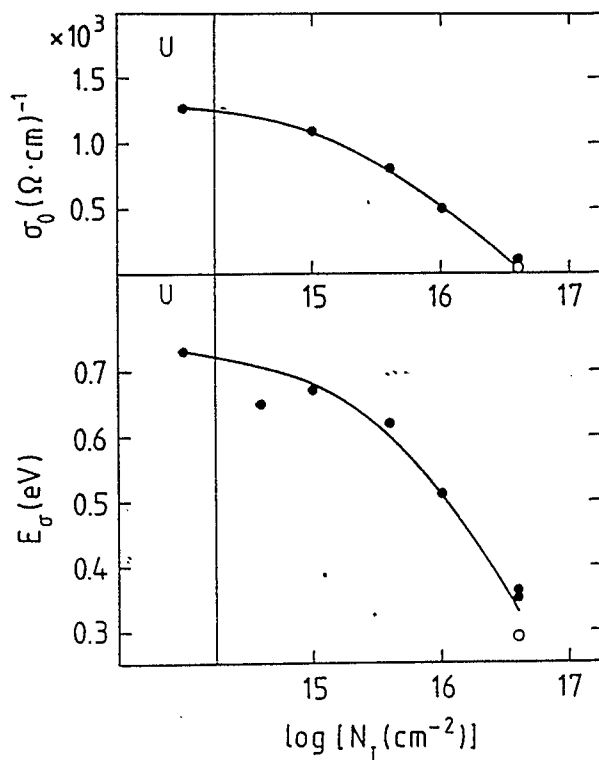


Abb. 4.38. Parameter σ_0 und $E_{\sigma} = E_a$ in Abhängigkeit der Phosphorkonzentration.

für hoch-P-dotiertes Material (P-Dosis 4×10^{16} Atome cm^{-2}). Nach diesem Modell sollte σ_0 konstant bleiben. Die beobachtete Abnahme von σ_0 mit wachsender Dotierung wird mit einer zunehmenden Temperaturabhängigkeit des Fermi-Niveaus mit wachsender Dotierung erklärt. Nimmt man eine lineare Verschiebung an, so gilt

$$(E_A - E_F)_T = (E_A - E_F)_{T=0} + \gamma T$$

und dann

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\gamma/K) \exp\left(-\frac{(E_A - E_F)_0}{KT}\right)$$

In Abb. 4.3.9 ist die Beziehung zwischen σ_0 und E_0 illustriert. Alle Daten fallen auf eine Gerade, deren Extrapolation den Wert für undotierte, gesputterte a-Si:F:H Proben ergibt. Eine ähnliche empirische Beziehung zwischen σ_0 und E_σ war in früheren Experimenten der Dundee-, der Marburg- und der Harvard-Gruppe für a-Si:H Filme gefunden worden; d. h., sowohl für a-Si:H und a-Si:F gelten ähnliche Beziehungen. Abb. 4.40 zeigt die Parameter S_0 und E_S als Funktionen des Phosphorgehaltes, wenn man die Daten der Abb. 4.35 b durch eine gerade Linie im Temperaturbereich zwischen 400 und etwa 500 ° ersetzt. E_S nimmt mit steigendem Phosphorgehalt monoton ab, während S_0 eine starke Streuung abhängig von der Höhe der Dotierung zwischen Werten von 0,55 und 0,7 mV/K zeigt. Dies stimmt nicht mit dem Ergebnis der Dundee-Gruppe überein, die ein zunehmendes S_0 mit wachsendem Phosphorgehalt fanden. Die Differenz $E_\sigma - E_S$ liegt bei etwa 0,16 eV bei nicht dotierten und stark dotierten Proben. Bei leicht dotierten Proben ist die Differenz jedoch größer, etwa 0,30 eV. Dies zeigt deutlich, daß unsere Messergebnisse in dem betrachteten Temperaturbereich mit dem Dundee-Modell nicht befriedigend erklärt werden können, insbesondere die Differenz zwischen E_σ und E_S . Außerdem hat S_0 annomal große Werte und σ_0 hängt stark von der Höhe der Dotierung ab. Im Vergleich wurden in das Diagramm wiederum die Leitfähigkeit und Thermokraftwerte für eine hoch-P-dotierte a-Si:H:F Probe, die in einer Ar-SiF₄-H₂ Mischung präpariert wurde, aufgenommen (Probe 108, offene Kreise). Es ist bemerkenswert, daß ein ähnliches Verhalten zwischen den elektrischen Messungen an dieser Probe und denen der plasmawärmebehandelten Filme besteht. Folglich müssen wir annehmen, daß der erfolglose Versuch, unserer Ergebnisse mit dem Dundee-Modell zu interpretieren, nicht nur durch die Inhomogenität dieser plasmawärmebehandelten Proben erklärt werden kann (die Inhomogenität wird hier als ein aus zwei Schichten bestehender Film behandelt, wobei der eine Wasserstoffreiche eine Dicke von etwa 1000 Å besitzt und der andere niedriger Wasserstoffkonzentration eine Dicke von etwa 4000 Å hat).

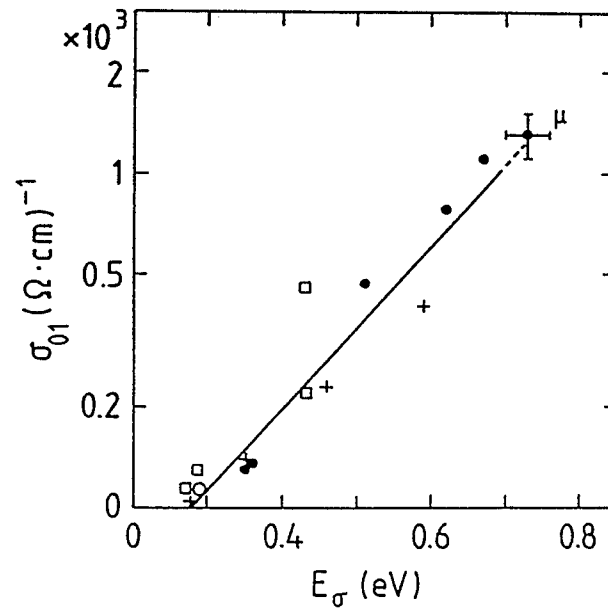


Abb. 4.39 Parameter σ_0 als Funktion von E_σ . Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren. + a-Si:H-Harvard - Gruppe, $\square$ a-Si:H-Dundee-Gruppe, $\bullet$ a-Si:F:H- diese Arbeit. U gehört zu einer undotierten Probe.

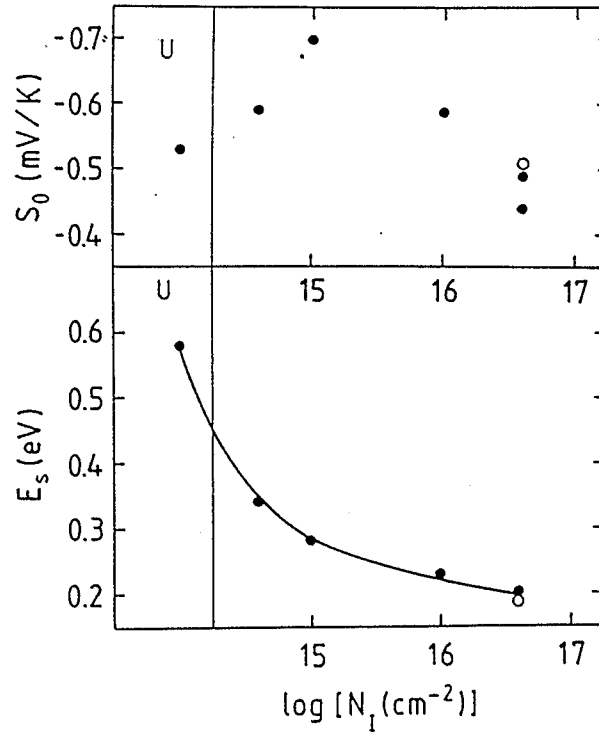


Abb. 4.40 Parameter S_0 und E_s als Funktion des Phosphorgehaltes

Das Beyer-Overhoff-Modell

Beyer und andere (1979) schlugen vor, daß man aus kombinierten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit

$$\sigma = \sigma_0 (T) \exp (|E_c - E_F| / KT)$$

und der Thermokraft

$$S = (|E_c - E_F|) / 9T + (K/q) A(T)$$

für nicht entartete Halbleiter, wobei für alle beweglichen Träger die gleiche Energie E_c angenommen wird, die Lage des Fermi-Niveaus eliminiert werden kann. Bildet man aus den oben stehenden Gleichungen den Ausdruck

$$Q(T) = \ln(\sigma \Omega \text{ cm}) + (q/K) S = \ln(\sigma_0 \Omega \text{ cm}) + A$$

so erhält man damit eine Größe, die den wirklichen Transportprozeß unabhängig von der Temperaturverschiebung des Fermi-Niveaus beschreibt. Dem gemäß müsste sich jede Änderung des bestimmenden Transportprozesses in Q ausdrücken, ähnlich wie im $\sigma_0(T)$ und $A(T)$. (Nach Emin (1977), wird die Temperaturverschiebung des Energie-Niveaus, die durch Elektronen-Phononen-Kopplung entsteht, nicht durch diese Prozedur aufgehoben). Jede Differenz zwischen E_σ und E_S wird sich dann in der Steigung der $Q(1/T)$ -Kurve ausdrücken. Die Empfindlichkeit der Q -Funktion bei Änderungen des Transportprozesses wurde durch Berechnung von Q -Werten aus Messungen von Jones und andere (1977) und Anderson und Paul (1982) in Abb. 4.41 untersucht. Beyer und Overhoff nehmen an, daß Strukturen, die in den $\sigma(T)$ und $S(T)$ -Kurven sichtbar sind, aber im $Q(T)$ nicht herauskommen durch eine nichtlineare Temperaturabhängigkeit des Fermi-Niveaus entstehen, während sich der Leitfähigkeitsmechanismus nicht ändert. Es werden nun die Ergebnisse in diesem Zusammenhang diskutiert. Abb. 4.42 zeigt die Q -Werte als Funktion der inversen Temperatur nach dem Ausheilen bei 700 K von a-Si:F:H- Proben, die mit verschiedenen Dosen von Phosphor dotiert wurden. Die Ergebnisse entsprechen den Leitfähigkeits- und Thermokraftdaten der Abb. 4.35 a und b. Bei der Betrachtung der Kurven fällt die Änderung des Anstiegs von Q bei Temperaturen über 500 K bei allen implantierten Proben auf, die mit den Änderungen der Leitfähigkeit und der Thermokraft übereinstimmt. Nach Beyer und anderen kann dieser Änderung eine Änderung des Transportprozesses zugeordnet werden, wobei in einem Fall der Transport über die ausgedehnten Zustände mit einem konstanten Q -Wert und im anderen Fall der Transport über lokalisierte Zustände in einem Hopping-Prozeß mit einem variablen Q -Wert stattfindet. Die

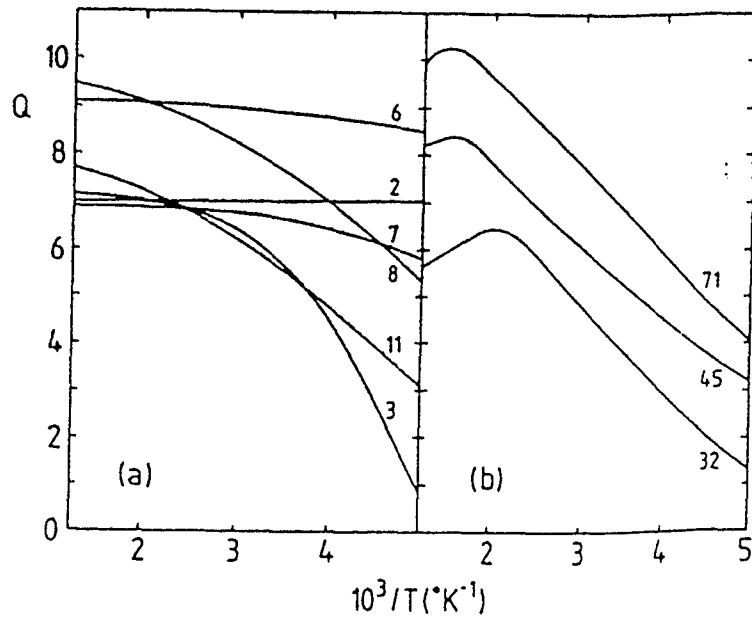


Abb. 4.41. Berechnung von Q Werten aus Messungen von Jones und anderen (1977) und Anderson und anderen (1982) (Nach Beyer und Overhoff 1984).

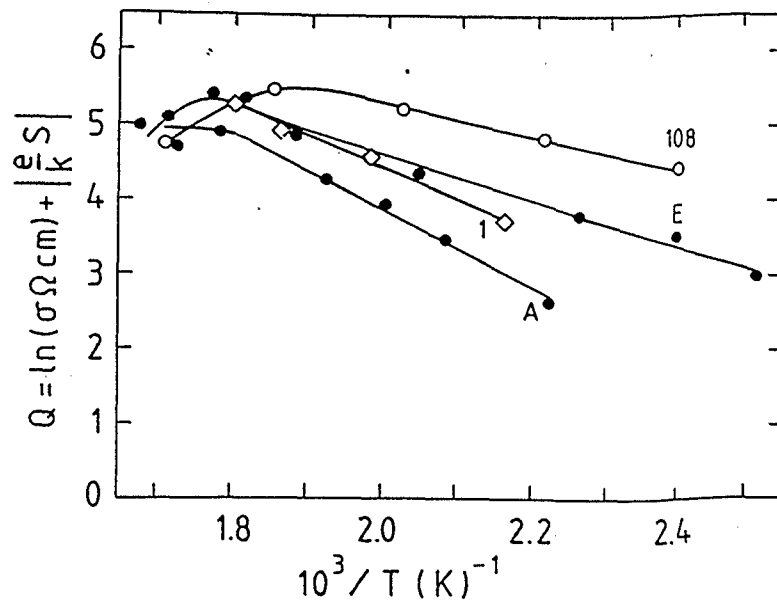


Abb. 4.42. Temperaturabhängigkeit der Q-Werte von Phosphordotierten a-Si:F:H-Proben, nach Ausheilen bei 700 K. Die Q-Werte entsprechen den Leitfähigkeits- und Thermokraftdaten der Abb. 4.35.

Kurve 108 entspricht dabei einer a-Si:H:F-Probe, die in einer Ar-SiF₄-H₂ Mischung präpariert wurde und anschließend stark mit P-dotiert wurde. Da kein unterschiedliches Verhalten zwischen diesem Film und dem nachträglich plasmawärmebehandelten Film beobachtet wurde, muß unter Voraussetzung der Richtigkeit dieser Überlegungen angenommen werden, daß keine Änderung des Transportprozesses durch die inhomogene Verteilung des Wasserstoffes in diesen Filmen auftritt. Aus dem geradlinigen Bereich der Kurve $Q(1/T)$ ergibt sich für Q_0 ein Wert von etwa 10, während E_Q zwischen 0,2 und 0,25 e-Volt liegt. Die Änderung des Anstieges der Q -Funktion bei hohen Temperaturen könnte mit einer inhomogenen Struktur der Filme erklärt werden. Denn durch die Dotierung der Proben durch Implantation mit Ionen einer bestimmten Energie entsteht eine hochleitfähige Schicht in einem weniger leitfähigen Grundmaterial. Beyer und Overhoff (1984 a), und Beyer (1984 b) postulierten einen Zusammenhang

$$Q = Q_0 - E_Q/kT$$

(wobei $E_Q = E_\sigma - E_S$) der für a-Si:H-Filme gilt, die verschieden dotiert waren. Dieser Zusammenhang ist für σ und Q als Funktion von $1/T$ in Abb. 4.43 dargestellt. Im Falle stark Bor-dotierter Proben wurden ebenfalls Abweichungen der Funktion $Q(1/T)$ von geraden Linie beobachtet.

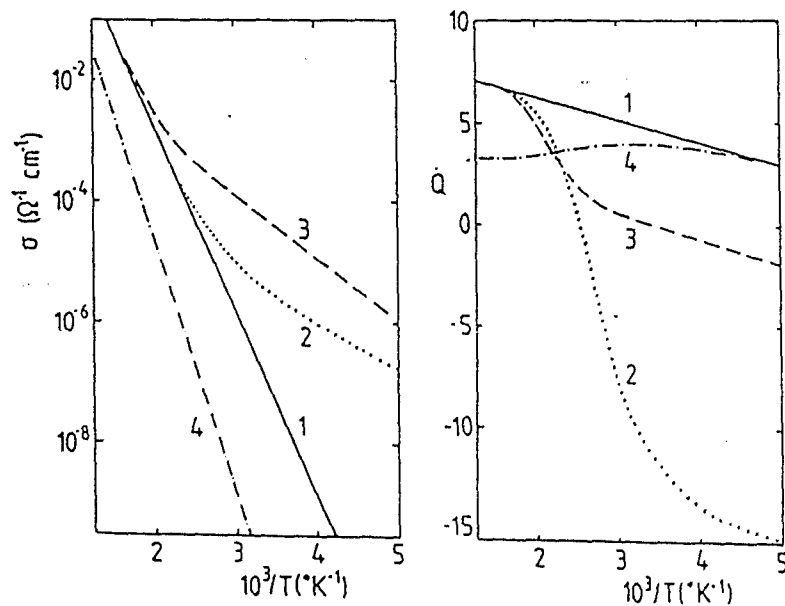


Abb. 4.43. Berechnung von Leitfähigkeits- und Q -Kurven gegen $(1/T)$. 1 Transport in ausgedehnten Zuständen, 2 Beitrag der Hoppingleitfähigkeit. 3 Bildung einer hoch leitfähigen Schicht. 4 Beitrag der ambipolaren Leitfähigkeit (nach Beyer 1984)

Das Zwei-Weg-Modell

Von verschiedenen Autoren wird angenommen, daß ein Ladungstransport in n-dotiertem a-Si:H auch in einem "Verunreinigungsband" unterhalb des Leitungsbandes stattfinden kann. Der Transport ist dann in zwei verschiedenen Energiezuständen (Zwei-Weg-Modell) nämlich in dem betreffenden Band und im Leitungsband möglich. Der Transport in diesem Donatorband ("doped-related-band") kann für die Leitfähigkeit im mittleren Temperaturbereich verantwortlich sein, während der Transport bei hohen Temperaturen im Leitungsband stattfindet. (s. Anderson und Paul (1982), Van Dong und T. Q. Hai (1980), Ast und Brodsky (1980), Jan und anderen (1979) etc.)

Unter diesen Umständen liegen zwei Transportwege parallel und es gilt:

$$\sigma_t = \sigma_1 + \sigma_2$$

und

$$S_t = \frac{\sigma_1}{\sigma_t} S_1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_t} S_2$$

wobei

$$\sigma_1 = \sigma_{o1} \exp(-E_{\sigma 1}/KT) \quad ; \quad \sigma_2 = \sigma_{o2} \exp\left(-\frac{E_{\sigma 2} + W}{KT}\right)$$

$$S_1 = -\frac{K}{|e|} \left(\frac{E_{S1}}{KT} + A_1 \right) = -\frac{E_{S1}}{|e|T} + S_{o1} \quad ; \quad S_2 = -\frac{E_{S2}}{|e|T} + S_{o2}$$

W ist die "Hopping"-Energie für den Transport im Band der lokalisierten Zustände und $E_{\sigma} = E_a$ die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit.

Um die experimentellen Daten σ und S diesem Modell anzupassen, hat man folgende freie Parameter zur Verfügung:

σ_{o1} , σ_{o2} , $E_{\sigma 1}$, $E_{\sigma 2}$, W, S_{o1} , S_{o2} und $E_{S1} - E_{S2}$. Sind die besten Werte von σ_1 , σ_{o2} , $E_{\sigma 1}$, $E_{\sigma 2}$ für $\ln \sigma(1/T)$ durch eine Minimalisierung der Abweichung (Methode der kleinsten Quadrate) gefunden, so werden die anderen Parameter für die Thermokraft berechnet. (Für W wurde von der Literatur der Wert 0,05 eV angenommen).

...

Da bei stark P-dotierten a-Si:F Filmen auch die Thermokraftmessungen über einen relativ großen Bereich durchgeführt werden konnten, wurde das Modell hauptsächlich bei diesen hoch-dotierten Proben getestet. Als Beispiel sind in Abb. 4.44 a die $\ln \sigma_D(1/T)$ -Messungen, wobei σ_D bis zu einer Temperatur von etwa 650 K bestimmt wurde, gezeigt. Die durchgezogene Linie ist die beste Anpassung zwischen den experimentellen Punkten und der Theorie. Die entsprechenden Parameter sind in der Tabelle 4.6.2 gezeigt. Für die Thermokraft war eine gute Anpassung nur unter Ausschluß des Teils der Kurve mit starkem Anstieg möglich (Abb. 4.44 b). Die Werte der Parameter sind ebenfalls in Tabelle 4.6.2 aufgenommen.

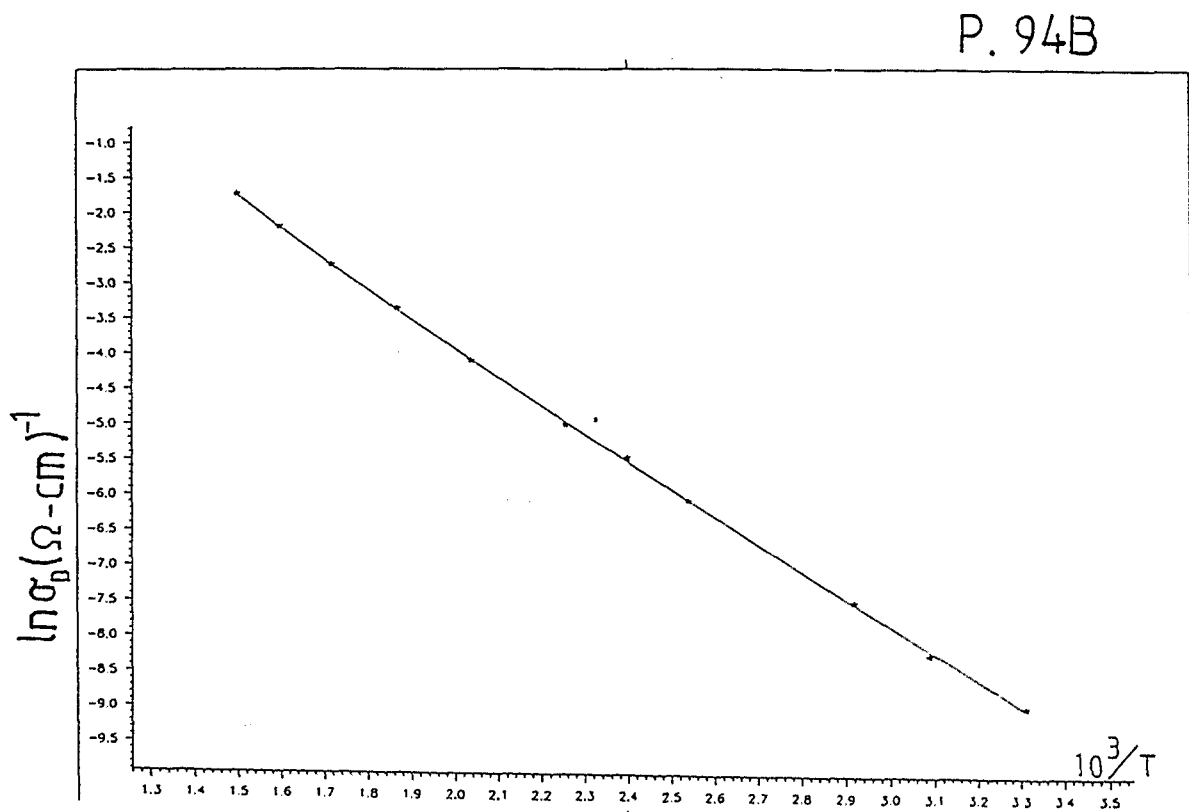


Abb. 4.44. Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_D und der Thermokraft S von hoch P-dotierten a-Si:F:H-Filmen. Die durchgezogenen Linien sind die beste Anpassung bei Anwendung des Zwei-Weg-Modells.

P. 94C

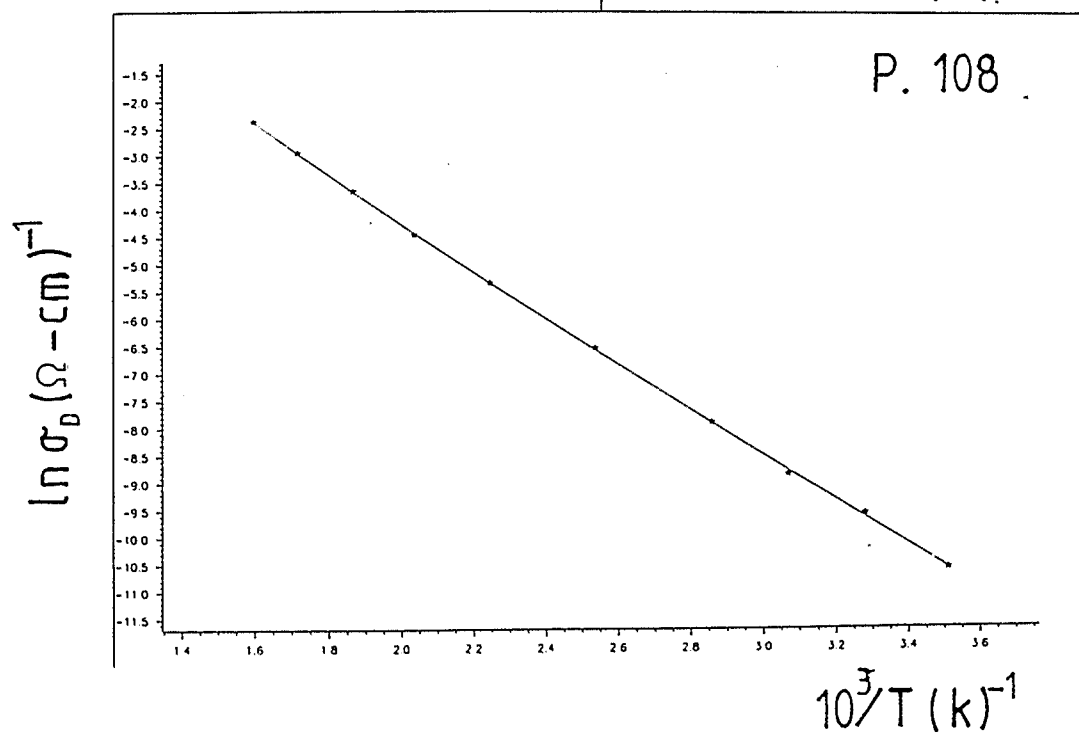
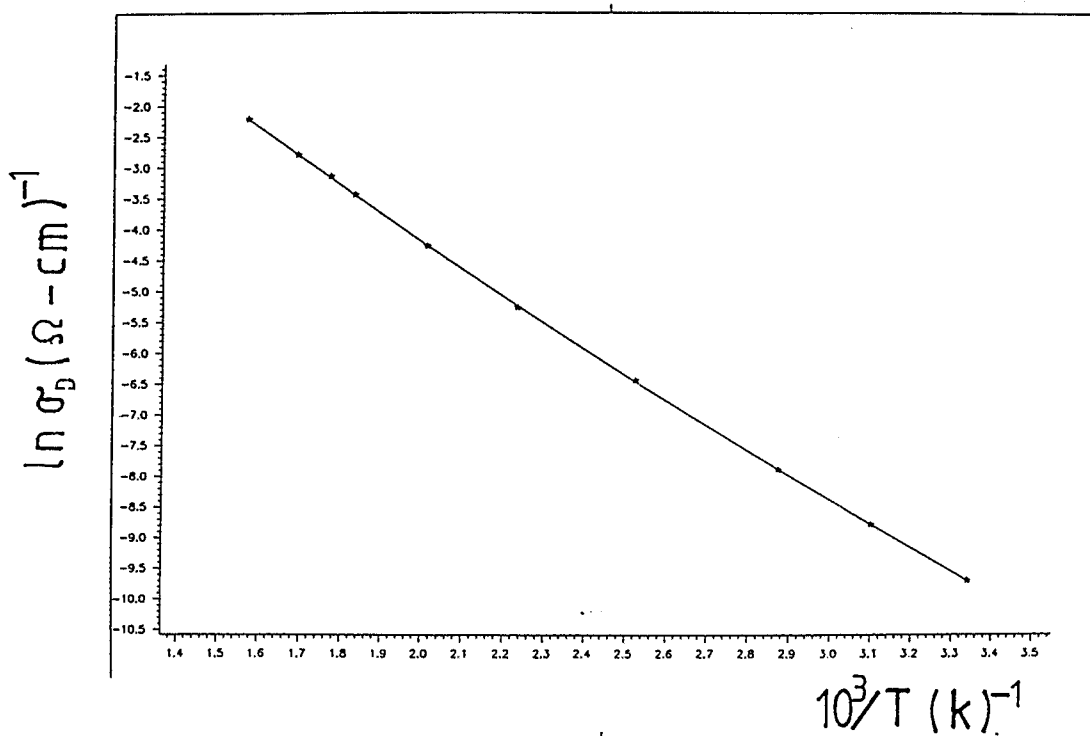
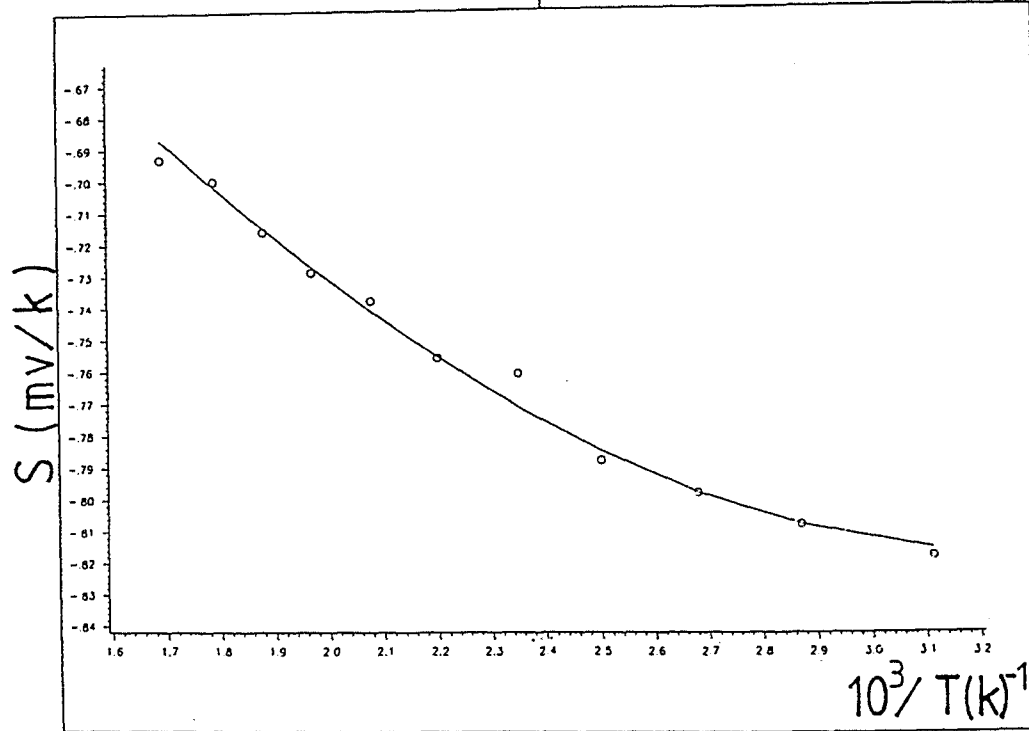


Abb. 4.44.

P. 94B



P. 94C

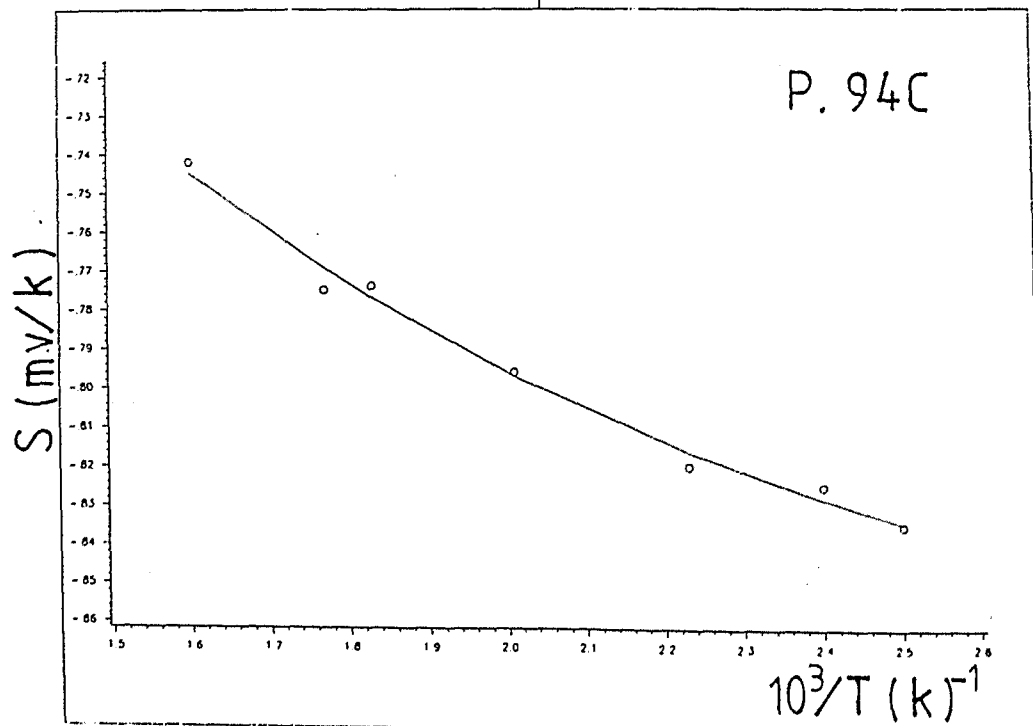


Abb. 4.44.

Sample	Leitfähigkeit					Thermokraft				Dotierung	
	σ_{o1} ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	σ_{o2} ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	$E_{\sigma 1}$ (eV)	$E_{\sigma 2}$ (eV)	W (eV)	S_{o1} (mV/K)	S_{o2} (mV/K)	E_{S1} (eV)	E_{S2} (eV)	$A_{o1} - A_{o2}$	
94 B	1.0×10^3	31.00	0.550	0.270	0.05	-0.37	-0.50	0.30	0.10	4 — 6	P- 4×10^6 at/cm ²
94 C	4.5×10^2	15.60	0.480	0.270	0.05	-0.44	-0.657	0.30	0.10	5 — 6.5	P- 4×10^6 at/cm ²
94 A	1.15×10^3	37.30	0.558	0.290	0.05						P- 4×10^6 at/cm ²
108	1.3×10^3	15.65	0.540	0.220	0.05						P- 4×10^6 at/cm ²
<u>45</u>	6.0×10^3	17.00	0.650	0.340	0.12	0.10	-0.625				P _{pH3} - 2×10^{-6} Torr
<u>32</u>	1.2×10^4	9.30	0.550	0.245	0.14	0.35	-0.625				P _{pH3} - 2×10^{-6} Torr

Tabelle 4.6.2 Leitfähigkeits- und Thermokraftparameter nach der Anwendung des Zwei-Weg-Modells. Die Unterstrichenen Daten sind von D. A. Anderson und W. Paul (1982)

$A_{1,2}$ ist dabei durch die Gleichung

$$A_{o1, o2} = A_{1,2} + \gamma / K$$

definiert, wobei $A_1 = A_2 = 1$ für undotiertes a-Si ist. So erhält man für einen Wert der zwischen 3 und 5 K liegt. Die gefundenen Werte sind ähnlich wie die von Beyer und anderen (1977) an hoch dotierten a-Si:H-Proben bestimmten. Aus diesen Ergebnissen (s. in Tabelle 4.6.2 die von anderen Autoren gefundenen Werte) ist leicht zu erkennen, daß, obgleich mit Hilfe dieses Modells ein großer Teil der experimentellen Daten erklärt werden kann, es nicht möglich ist, alle Details, wie z. B. die starke Steigung der Thermokraft bei höheren Temperaturen zu interpretieren. Das könnte an der Tatsache liegen, daß bei der Implantation von Phosphor sich eine hoch leitfähige Schicht bildet, die für die starke Änderung der Thermokraft verantwortlich sein kann. Diese Änderung läßt sich an der Nichtlinearität der Q ($1/T$)-Kurven (wie von Beyer und Overhof behauptet) feststellen (s. Abb. 4.43) und ist von der Dotierung abhängig.

Zusammenfassung (Abschnitt 4.5, 4.6)

- 1) Bei der Plasmawärmebehandlung zeigt sich, daß bei ^{einer} Probertemperatur von etwa 300°C der aufgenommene Wasserstoffanteil ein Maximum durchläuft.
- 2) Bei der Eindiffusion von Wasserstoff tritt anscheinend eine teilweise Passivierung auf, die zur Erzeugung eines Zweischichtmaterials führt: Eine wasserstoffreiche Oberflächenschicht von etwa 1000 Å Dicke und darunter eine zweite Schicht mit erheblich niedrigerer Wasserstoffkonzentration.
- 3) Es wurde eine sehr beträchtliche Verstärkung der Photoleitfähigkeit bei steigendem Wasserstoffgehalt beobachtet.
- 4) Die Änderung der Dunkel- und Photoleitfähigkeit, der Aktivierungsenergie und der optischen Bandlücke mit anwachsendem Wasserstoffgehalt konnte durch die Anwendung eines Zweischichtmodells interpretiert werden.
- 5) Es wurde gezeigt, daß die mit Phosphor hoch-dotierten a-Si:F:H-Filme eine ähnlich hohe Leitfähigkeit zeigen wie die hoch-dotierten a-Si:H:F Proben.

6) Drei in der Literatur beschriebene Modelle wurden für die Analyse des Leitungsprozesses in hoch-phosphor-dotierten a-Si:F:H-Proben angewandt. Mit keiner der Methoden konnte der gesamte Temperaturbereich interpretiert werden. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die Schichten durch die hohen Implantationsdosen inhomogen werden.

5. Literatur

- Adler. D, Flora, L. P., and Senturia, D. 1973, Solid St. Commun. 12, 9.
- Adler. D, 1978, Phys. Rev. Lett., 41, 1755.
- Amgebaokar. V, Halperin, B. I., Langer, J. S., 1972, J. Non-Cryst. Solids 8-10, 492.
- Anderson. D. A, Modell. G, Paesler, M. A. und Paul W. 1979, J. Vac, Sci, Technol. 16, 906.
- Anderson. D. A, and Paul. W, 1981, Phil. Mag. B. 44, 187.
1982, Ibid 45, 1
- Ast. D. G, and Brodsky. M. H, 1980, Phil. Mag. B. 41, 273.
- Beyer. W, and Stuke. J, 1973, Proceedings of the 5th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Garmisch-Partenkirchen.
- Beyer. W, and Mell. H, 1977, 7th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Semiconductors, Edingburgh.
- Beyer. W, and Overhof. H, 1979, Solid St. Commun, 31, 1.
- Beyer. W, Wagner. H, Chevalier. J, and Reichelt. K, 1982, Thin Solid Films 90, 145
- Beyer. W, Wagner. H, 1982, J. Appl. Phys. 52, 8745.
- Beyer. W, Chevalier. J, and Reichelt. K, 1983, Solar Energy Mater. 9, 229.
- Beyer. W, and Overhof. H, 1984, Semiconductors and Semimentals, Vol 21, Part C (Adademic Press)
- Brenig. W, Döhler. G. H, and Wölfle. P, 1973, Z. Phys. 258, 381.
- Brodsky. M. H, and Gambino. R. J, 1972, J. Non-Cryst. Solids, 8-10, 739

- Brodsky. M. H, Cardona. M, and Cuomo. J. J, 1977, Phys. Rev. B. 16, 3556
- Capek. V, 1973, Phys. Stat. Sol. (b) 57, 733.
- Ching. W. Y, 1980, J. Non-Cryst. Solids 35-36, 61
- Chu. W. K, Meyer. J. W, Nicolet. M. 1978, Backscattering Spectrometry (Academic Press.)
- Croitoru. N, Popescu. C, Telnic. M, and Vescan. L, 1971, Phys. Stat. Solidi B. 48, 429
- Davis. E. A, and Mott. N. F, 1970, Phil. Mag. 22, 903.
- Doyle. B. L, Peercy. P. S, 1979, Appl. Phys. Lett. 34, 11.
- Emin. D, 1977, Solid St. Commun, 22, 409.
- Fang. C. J, Ley. L, Shanks. H. R, Gruntz. K. J, and Cardona. M, 1980, Phys. Rev. B. 22, 6140.
- Freeman. E. C, and Paul. W, 1978, Phys. Rev. B. 18, 4288
1979, Ibid 20, 716.
- Fritzsche. H, 1971, J. Non-Cryst. Solids 6, 49; 1973, Amorphous and Liquid Semiconductors, ed. J. Tauc (Plenum Press.)
- Greenwood. D. A, 1958, Proc. Phys. Soc. 71, 585
- Gruntz. K. J, Ley. L, Johnson. R. L, 1981, Phys. Rev. B. 24, 2069
- Heavens. O. S, 1975, Optical Properties of Thin Solids Films (Dover Publications N. Y)
- Heywang. W, and Hoberland. D. R, 1970, Solid St. Electron. 13, 1077
- Jan. Z. s, Bube. R. H, and Knights. J. C, 1979, J. electron. Mater 8, 47
- Jang. J, Kang. J. H, and Lee. C, 1980, J. Non-Cryst. Solids, 35-36, 313.

- Jones. D. I, Le Comber. P. G, and Spear. W. E, 1977, Phil. Mag. B. 36, 541.
- Kaplan. D, Sol. N, and Velasco. G, 1978, Appl. Phys. Lett. 33, 440.
- Knotek. M. L, and Donovan. T. M, 1973, Phys. Rev. Lett, 30, 652
- Kohlhof. K, 1986, Private Communication.
- Kubo. R, 1956, Can. J, Phys. 34, 1274.
- Landford. W. A, and Rand. M. J, 1978, J. Appl. Phys. 49, 2473.
- Le Comber. P. G, Madan. A, and Spear. W. E, 1972, J. Non-Cryst. Solids 11, 219
- Le Comber, P. G, Loveland. R. J, Spear. W. E, Vaughan. R. A, 1973, Proc.
5 th Int. Conf. on Amorphous and liquid Semiconductors Garmisch-
Partenkirchen.
- Le Comber. P. G, Jones. D. I, and Spear. W. E, 1977, Phil. Mag. B. 35, 1173.
- L'Ecuyer. J, et al, 1976, J. Appl. Phys. 47, 881.
- Lewis. A. J, 1976, Phys. Rev. B. 13, 2565.
- Loveland. R. J, Spear. W. E, and Al-Sharbaty. A, 1973/74. J. Non-Cryst.
Solids 13, 55.
- Madan. A, and Spear. W. E, 1973. Private Communication
- Madan. A, Le Comber. P. G, and Spear. W. E, 1976, J. Non-Cryst. Solids 20, 239.
- Madan. A, Ovshinsky. S. R, and Benn. E, 1979, Phil. Mag. 40, 259
- Madan. A, and Ovshinsky. S. R, 1980, J. Non-Cryst. Solids. 35-36, 171
- Matsumura. H, Nakagome. Y, and Furukawa. S, 1980 Appl. Phys. Lett. 36, 439
1981, J. Appl. Phys. 52, 291
- Mell. H, 1973. Proc. 5th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors,
Garmisch-Partenkirchen.

- Mogab. C. J, Petroff. P. M, and Sheng. T. T, 1975, J. Electrochem. Soc.
122, 815
- Mott. N. F, 1969, Phil. Mag. 19, 835.
1971, Ibid 24 911.
- Mott. N. F, and Davis. E. A, 1971/1979, Electroni Processes in Non-Crystalline
Materials. (Claredon Press. Oxford)
- Nagata. S, et al, 1985, Nucl. Instr. and Meth. B6, 533.
- Overhof. H, and Beyer. W, 1980, J. Non-Cryst. Solids, 35-36, 375
- Paesler. M. A, Anderson. D. A, Freeman. E. C, Modell. G and Paul. W, 1978, Phys.
Rev. Lett. 41, 1492.
- Pawlewicz. W. T, 1978, J. Appl. Phys. 49, 5595
- Pollak. M, 1972, J. Non-Cryst. Solids 11, 1.
1972, Ibid 8-10, 486.
- Rehm. W, Fischer. R, Stuke. J, and Wagner. H, 1977, Phys. Stat. Sol. (b),
79, 539.
- Reichelt. K, 1975, Vakuumtechnik, H1, 24.
- Reichelt. K, 1985, Private Communication.
- Schönbrodt. L, Reichelt. K, 1981, Thin Solid Films. 81, 45.
- Shimizu. T, Kumeda. M, Watanabe. I, Kamono. K, 1979, Jap. J. Appl. Phys.
18, 1923.
- Spear. W. E, Allan. D, Le Comber. P. G, and Ghaith. A, 1980, J. Non-Cryst.
Solids. 35-36, 357.

...

- Tauc. J., Grigovocici. R, and Vancu. A, 1966. Phys. Status Solidi 15, 672.
- Turos. A, Wielunski. L, and Barcz. A, 1973, Nucl. Instr. and Meth. 111, 605.
- Turos. A, Meyer. O, 1984, Nucl. Instr. and Meth. B4, 92.
- Van Dong. N, and Hai. T. Q, 1978, Phys. Stat. Sol. (b), 88, 555
1980, J. Non-Cryst. Solids. 35-36, 351
- Vescan. L, Telnic. M. and Popescu. C, 1972, Phys. Stat. Solidi B. 54, 733.
- Westwood. W. D, 1978, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1.
- Williams. J. S, Möller. W, 1978, Nucl. Instr. and Meth. 157, 213.
- Ziegler. J. F, et al, 1978, Nucl. Instr. and Meth. 149, 19.
- Ziegler. J. F, 1980, Handbook of Stopping Cross Sections for Energetic Ions
in all Elements (Pergamon Press.)

Anhang A: Ionenrückstreuung (Rutherford Backscattering)

Die Rückstreuung energetischer leichter Ionen hat sich als brauchbare Methode zur Untersuchung von dünnen Filmen und von Oberflächen erwiesen. Zusammensetzung, Filmdicke und Anteile von Verunreinigungen sind bei dieser Messung leicht zugänglich (Wei-Kan-Chu und anderen (1978); J. F. Ziegler und andere (1980)). Die Abb. A.1 zeigt den typischen Aufbau einer RBS-Messapparatur. Die Analysengeometrie und der Signalweg sind in der Fig. skizziert.

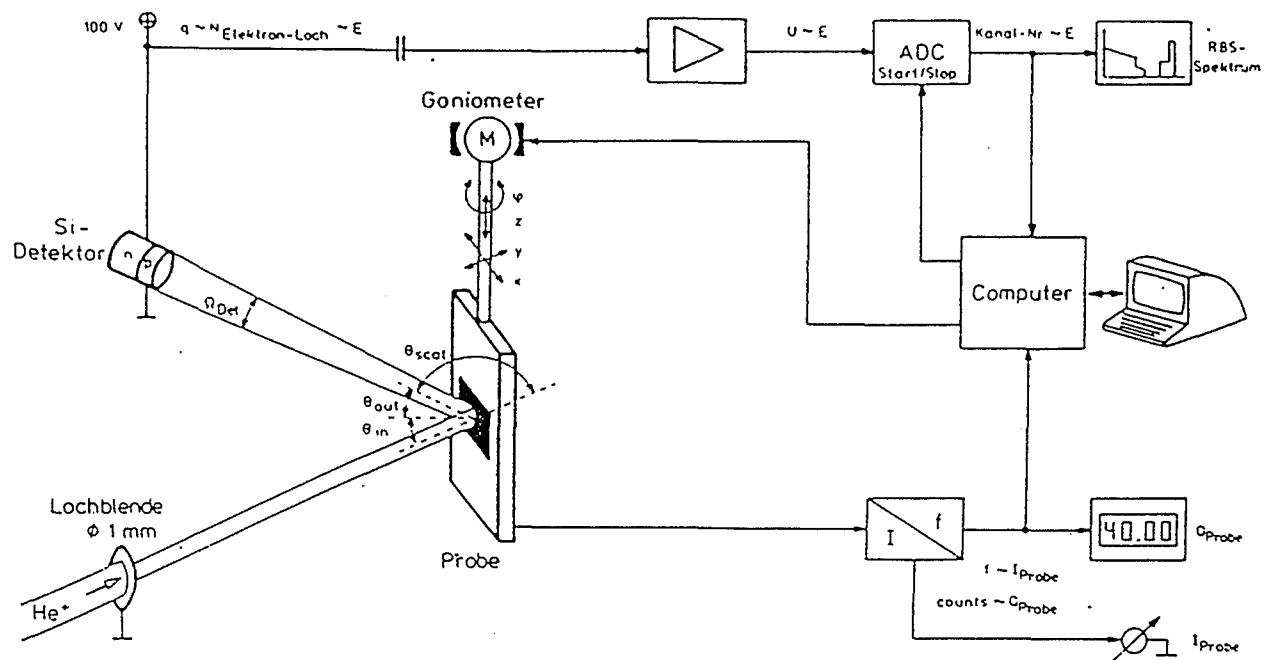


Abb. A.1 Schematische Darstellung einer Rutherford-Rückstreu-Messapparatur (nach Kohlhof 1986).

Der Ionenstrahl, in diesem Fall $^{4}\text{He}^{+}$, trifft auf den Film. Die meisten Ionen dringen tief in die Probe ein. Einige aber kollidieren mit den Atomen des Films, werden gestreut und treten wieder aus der Probe aus. Die Energieverteilung der rückgestreuten Atome wird dann durch einen Surface barrier-Detektor (Energieauflösung ca. 20 keV) der auf einen Streuwinkel $\theta = 160^\circ$ eingestellt ist, aufgenommen. Die Energie der He-Ionen liegt im MeV-Bereich und wird so gewählt, daß keine inelastischen Kernwechselwirkungen wie Resonanzen oder Kernreaktionen auftreten. Abb. A.2 zeigt die Abhängigkeit der

Rückstreuenergie in Bezug auf relative Atommassen.

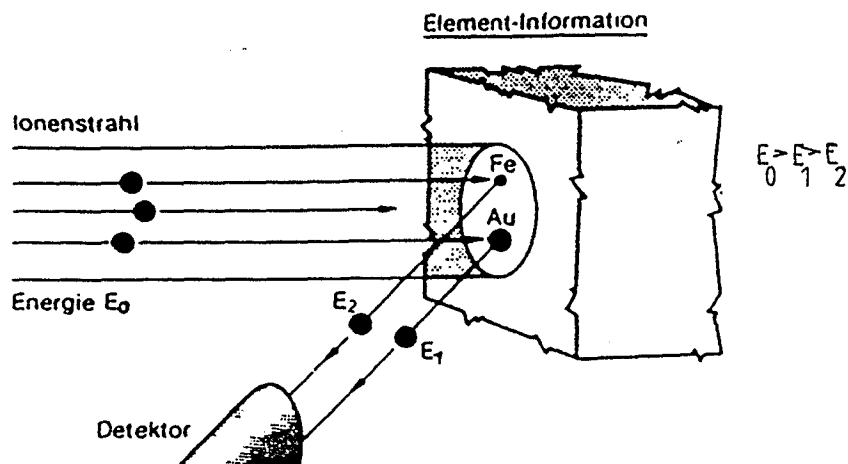


Abb. A.2 Abhängigkeit der Rückstoßenergie in Bezug auf Atommassen.

Setzt man die Energie nach und vor einen elastischen Stoß ins Verhältnis, so erhält man den kinetischen Faktor K, der folgendermaßen definiert ist:

$$K^2 = \frac{E_{\text{nach}}}{E_{\text{vor}}} = \left[\frac{M_1 \cos \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad \text{A.1}$$

mit M_1 : Masse des Projektils
 M_2 : Masse des Targetatoms
 θ : Streuwinkel

Kennt man E_{nach} und E_{vor} , kann bei bekannten M_1 und θ auf die Masse M_2 geschlossen werden.

In Abb. A.3 sind die Energieverluste der Ionen in Abhängigkeit von der Tiefe dargestellt.

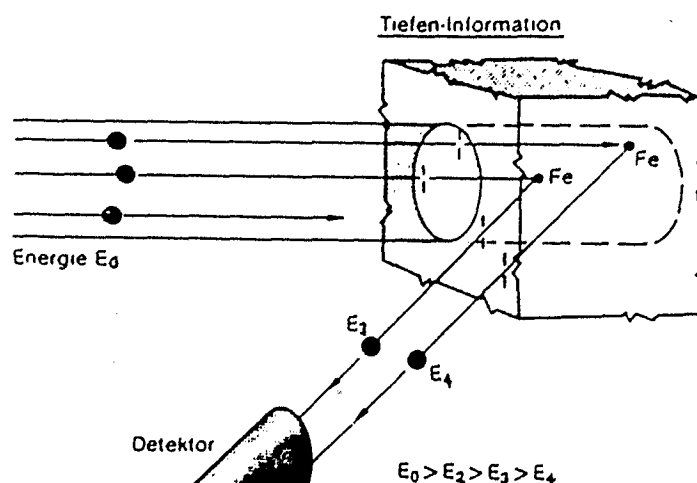


Abb. A.3 Energieverluste der Ionen in Abhängigkeit von der Tiefe

Treffen He-Ionen mit der Energie E_0 auf die Targetoberfläche, so werden sie von den Oberflächenatomen mit der Energie $K^2 E_0$ zurückgestreut. Die in die Schicht eindringenden Ionen erfahren ^{durch} Wechselwirkungen mit den Targetatomen, durch Stöße mit den Elektronen und Kernen einen Energieverlust, der von der Eindringtiefe abhängig ist. Man kann also anhand des Rückstreupektrums auch direkt auf die Dicke der Probe schließen.

Die Anzahl der auf einer Strecke dx in der Tiefe x rückgestreuten Ionen dn ist gegeben durch:

$$dn = Q \cdot n \cdot dx \cdot \sigma \cdot d\Omega \quad A.2$$

wobei Q : Anzahl der einfallenden He-ionen

N : Dichte des Targets

σ : Streuquerschnitt

$d\Omega$: Raumwinkel des Detektors

und

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{E \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{(\cos \theta + (1 - \frac{M_1^2}{M_2^2} \sin^2 \theta)^{1/2})^2}{[1 - (\frac{M_1}{M} \sin \theta)^2]^{1/2}} \quad A.3$$

ist die Rückstreuwahrscheinlichkeit, die durch den Rutherford-Streuquerschnitt beschrieben ist.

Beim Durchqueren des Targets bis zur Tiefe x wird die Energie E_0 verringert, d. h.

$$E'(x) = E_0 - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} \cdot x \quad A.4$$

Auf dem Weg aus dem Target wird die Energie abermals reduziert um $\left(\frac{dE}{dx} \right)_o \frac{x}{\cos \theta}$

Dann beträgt die vom Detektor gemessene Energie

$$E(x) = K^2 E'(x) - \frac{1}{\cos \theta} \left(\frac{dE}{dx} \right)_o x \quad A.5$$

So erhält man

$$dx = - \frac{dE}{K^2 \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left(\frac{dE}{dx} \right)_o} \quad A.6$$

Durch Einsetzen der Gleichungen A.3 und A.6 in Gleichung A.2 und nach Integration und Umformen kann man eine nähere Aussage über die Anzahl der rückgestreuten Ionen erhalten. Beispielsweise im Fall einer Verbindung aus zwei Komponenten A und B kann das Atomverhältnis wie folgt bestimmt werden:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{f_B Z_A^2 N_A \cdot \left[E_{\min}^A + \frac{1}{|\cos\theta|} E_0 \right] K_B^2 + \frac{1}{|\cos\theta|}}{f_A Z_B^2 N_B \cdot \left[E_{\min}^B + \frac{1}{|\cos\theta|} E_0 \right] K_A^2 + \frac{1}{|\cos\theta|}}$$

~ 1

A.7

Als einzige variable Größen gehen hier die Anzahl der rückgestreuten Ionen N_A und N_B der Komponenten A und B ein. Bedingung für die Gleichung ist jedoch, daß die zu untersuchende Schicht relativ dünn ist, d. h. daß sich die Peaks der jeweiligen Elemente gut trennen lassen. Abb. A.4 zeigt ein charakteristisches Rückstreuungsspektrum eines a-Si:F-Films. Überlappen sich jedoch die Peaks, d. h. ist die zu untersuchende Schicht zu dick, dann läßt sich das Atomverhältnis aus der Gleichung

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{\sigma_B(E_0) [\epsilon_0]_1 H_A}{\sigma_A(E_0) [\epsilon_0] H_B} \quad \text{A.8}$$

ermitteln. ($[\epsilon_0]$ ist der "Stopping cross section factor" und H die Peakhöhe).

Abb. A.5 zeigt ein solches Rückstreuungsspektrum.

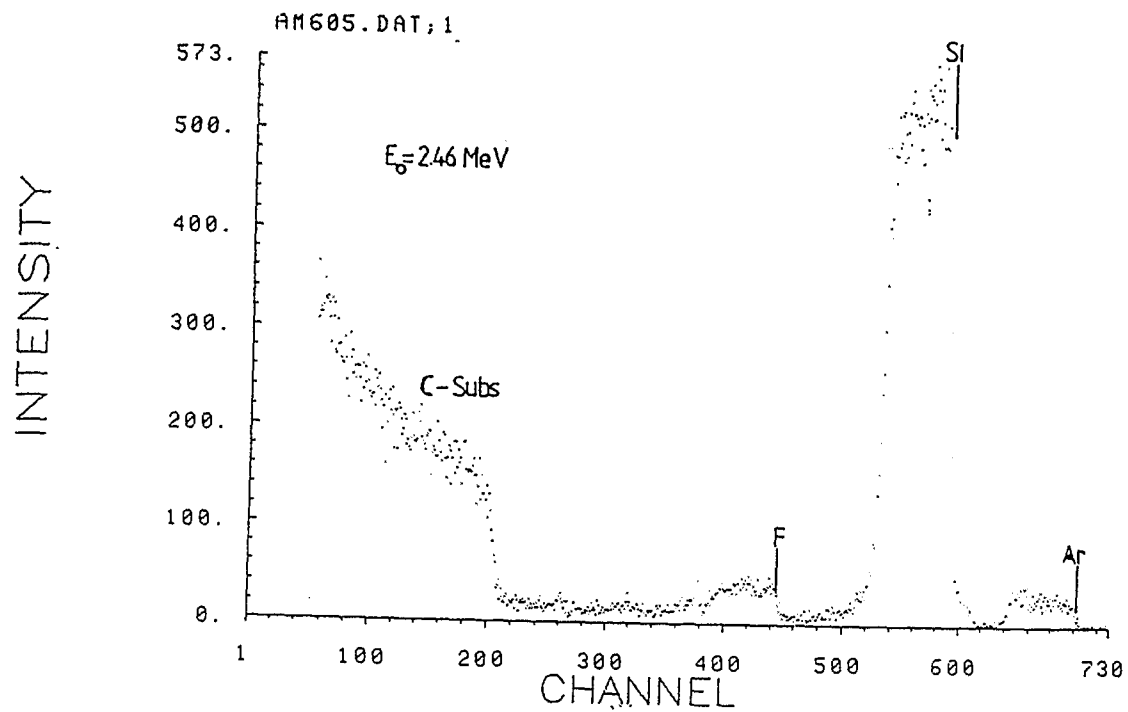


Abb. A.4 Rückstreuungsspektrum von 2.46 MeV He-Ionen einer dünnen a-Si:F-Schicht

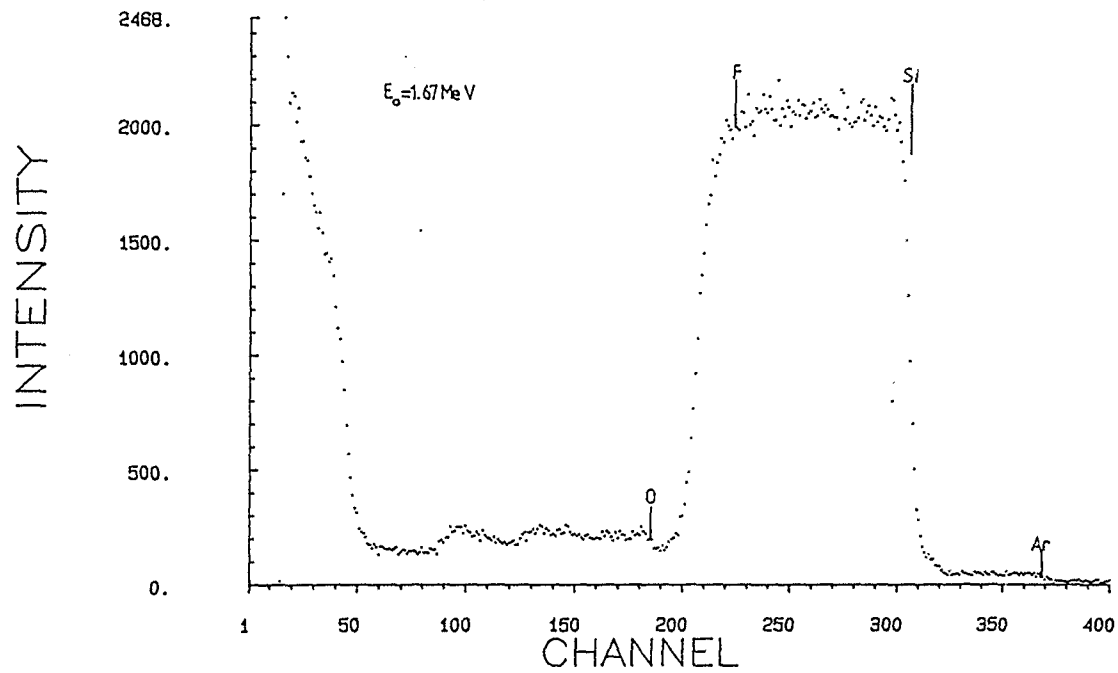


Abb. A.5 Rückstreuungsspektrum von 1.67 MeV He-Ionen einer dicken a-Si:F:O-Schicht

Anhang B: Elastische Rückstoßanalyse (ERD)

Wasserstoff (^1H) ist das Element, für das Tiefenprofile am schwierigsten zu bestimmen ist. Wegen der leichten Masse kann Ionenrückstreuung dazu nicht benutzt werden. Erfolgreich angewendet wurden dagegen Kernreaktionen, mit denen eine gute Tiefenauflösung und Empfindlichkeit erreicht werden kann, z. B. $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha \gamma) ^{12}\text{C}$ oder $^1\text{H} (^{19}\text{F}, \alpha \gamma) ^{16}\text{O}$. (s. J. F. Ziegler und andere 1978). Für beide Reaktionen wurden aber hochenergetische Ionen benötigt (6.4 MeV ^{15}N bzw. 16.5 MeV ^{19}F). Statt Kernreaktionen schlugen L'Ecuyer und andere. (1976) vor, zur Analyse leichter Elemente deren elastische Rückstöße zu registrieren. Diese sog. ERD (Elastic Recoil Detection) - Analysentechnik haben Doyle und Peercy (1979), um ^1H Tiefenprofile mit Hilfe eines 2,5 MeV ^4He -Strahls zu messen, angewendet. Die experimentelle Anordnung für diese ERD-Technik ist schematisch in Abb. B. 1 skizziert.

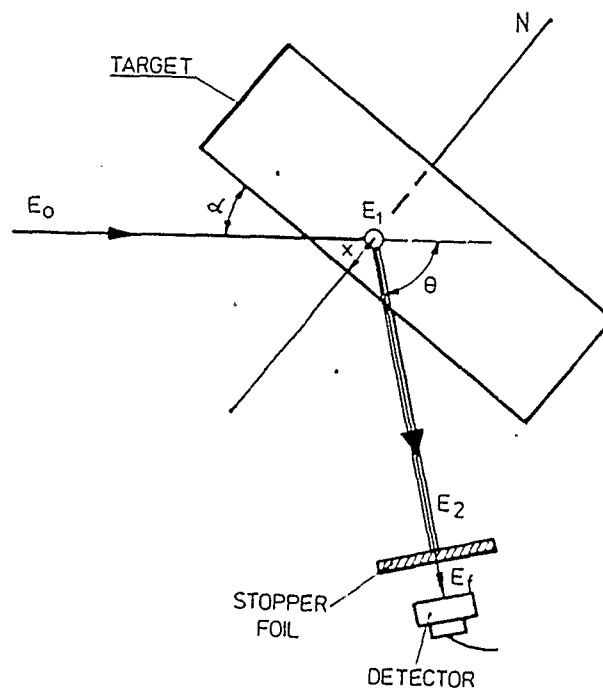


Abb. B.1 Schematische Darstellung einer ERD-Messapparatur

Meßprinzip

Man schickt einen ^4He -Ionenstrahl unter einem Glanzwinkel α mit der Energie E_0 auf die Probe. Wird ein ^4He -Ion an einem leichteren Targetatom elastisch gestreut, so fliegt dieses Targetatom unter einem Winkel θ (im Laborsystem) mit der Energie

$$E_2 = KE_1 \quad \text{B. 1.}$$

fort, wobei gilt:

E_1 = Die Energie der ^4He -Teilchen vor dem Stoß und
 K = Der kinematische Faktor

$$K = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} \cos^2 \theta \quad \text{B. 2.}$$

M_1 und M_2 sind die Massen des Projektils bzw. des Targetatoms. Aufgrund der Energie- und Impulserhaltung folgt, daß $K = 0$ für $\theta \geq 90^\circ$. Das bedeutet, daß die gestoßenen Atome nur in Vorwärtsrichtung gestreut werden. $K_{\max}$ erhält man bei $\theta \approx 0$, wo $\cos \theta \approx 1$ ist. Um den großen Anteil an elastisch gestreuten Projektilionen herauszufiltern wird eine Absorberfolie vor dem Detektor angewendet. Dieser Absorber soll so dick sein, daß nicht nur die gestreuten Primärionen, sondern auch die Atome, die die Masse $M > M_1$ besitzen, abgebremst werden. Nur die leichteren Rückstoßatome können die Folie wegen des kleineren Bremsquerschnitts passieren und werden am Detektor mit der Energie

$$E_F(x) = E_2(x) - E_a(E_2) \quad \text{B. 3.}$$

registriert. (wobei E_2 = Energie der Rückstoßatome, wenn sie das Target verlassen, x = Stoßtiefe und E_a = Energieverlust in der Absorberfolie bedeuten).

$$E_2 = KE_1 - S \cdot x \quad \text{B. 4.}$$

$$S = \frac{K S_{\text{inc}}}{\sin \alpha} + \frac{S_{\text{out}}}{\sin \beta} \quad \text{B. 5.}$$

S_{in} und S_{ou} stellen die Bremsquerschnitte für ein- bzw. ausfallende Teilchen dar. So wird das ideale Rückstoß-Energiespektrum $N(E_F)$ durch die Gleichung

$$N(E_F) dE_F = Q \Omega \sigma(E_1) C(x) dx \quad \text{B. 6.}$$

ermittelt, wobei

Q = Zahl an einfallenden Teilchen

Ω = Detektoröffnungswinkel

$\sigma(E)$ = Streuquerschnitt für elastische Rückstöße

$C(x)$ = Wasserstoff-Konzentrationsprofil

$$\sigma(E) = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)}{2 M_2 E_1} \right]^2 \frac{1}{\cos^3 \theta} \quad \text{B. 7.}$$

Eine Optimierung der experimentellen Anordnung, um Empfindlichkeit, Analysentiefe und Tiefenauflösung zu bestimmen, wurde von A. Turos und O. Meyer (1984) diskutiert (s. Abb. B. 2.) In Abb. B.2.a wird gezeigt, wie die Energie der registrierten Protonen drastisch modifiziert wird bei der Verwendung eines Absorbers. Nur die Protonen, die unter einem Winkel kleiner als 45° gestreut werden, können den Detektor erreichen. In der Praxis stellt man Streuwinkel von 10 bis 30° ein. Für $\theta < 10^\circ$ bleibt die Rückstoßenergie nahezu konstant, während sie für $\theta > 30^\circ$ schnell bis unter 500 KeV abfällt. Ein anderer Parameter, der stark von θ abhängt, ist der Streuquerschnitt σ . Hohe σ -Werte erhält man für große θ , z. B. bei $\theta = 30^\circ$ ist σ um 22% größer als bei $\theta = 20^\circ$. Eine Änderung der Einfallenergie im Bereich $2 - 3$ MeV hat jedoch keinen großen Einfluß, da die Rückstoßenergieänderung durch die Energieverluste im Absorber kompensiert wird.

Ist der Streuwinkel θ festgelegt, so läßt sich die Analysentiefe durch Variation der Neigungswinkel α kontrollieren (s. Abb. B. 2. b); auch die Probenneigung beeinflusst im großen Maß die Tiefenauflösung, wie man in Abb. B. 2. c erkennt. Die Tiefenauflösfunktion δx , die für $x = 100$ nm berechnet wurde, zeigt zwei Maxima, was darauf hindeutet, daß für eine optimale Tiefenauflösung nahe der Oberfläche der Winkel α bei 2 oder 28° liegen sollte. (Für die Berechnung der Tiefenauflösung siehe A. Turos und andere (1973), J. S. Williams und andere (1979), und S. Nagata und andere (1985)).

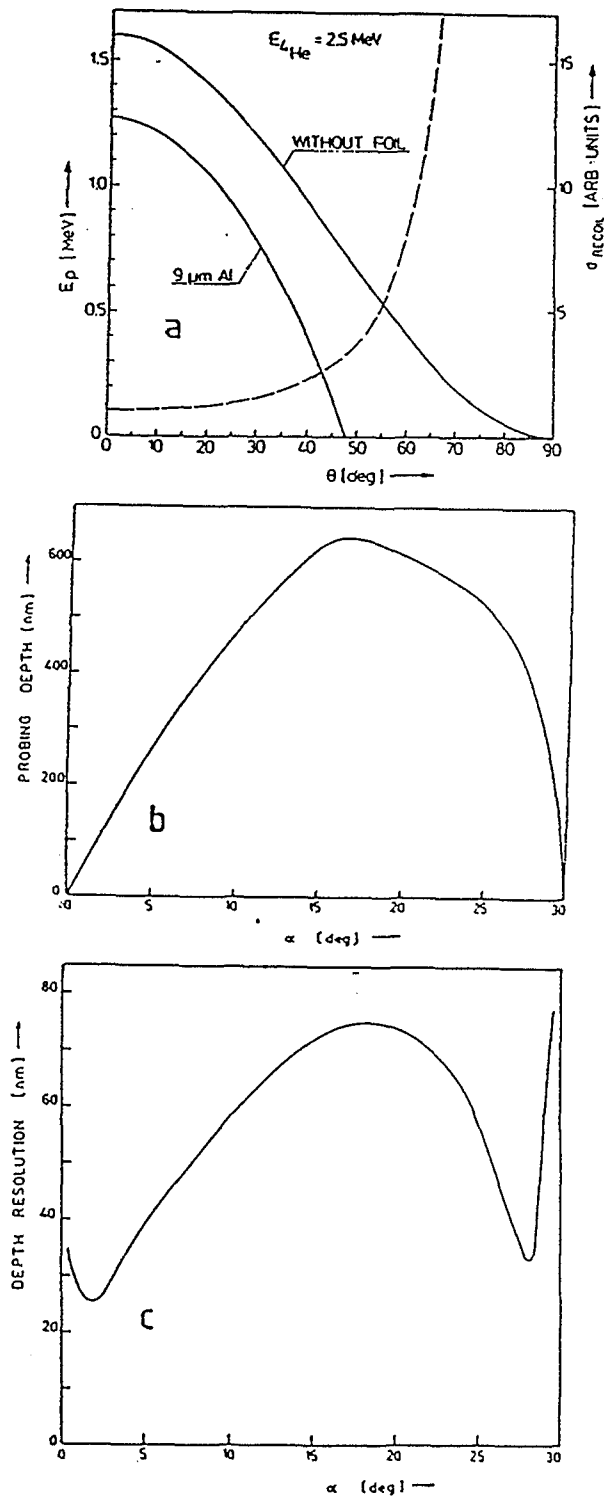


Abb. B.2 Experimentelle Bedingungen zur Optimierung des Messparameters
2a Rückstoßenergie von Protonen mit und ohne Absorb erfolie
gegen den Streuwinkel θ . Gestrichelte Kurve: Winkelabhängig-
keit der Streuquerschnitt 2b Maximal Analysen-Tiefe gegen Nei-
gungswinkel α . 2c Berechnung der Tiefenauflösung bei $x = 100$ nm
gegen Neigungswinkel (nach Turos und anderen 1984).

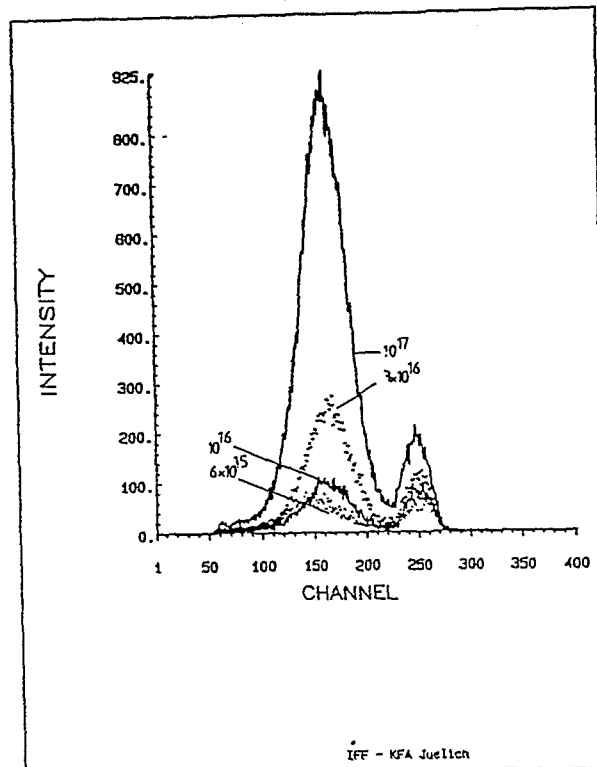


Abb. B.4 ERD-Spektren von mit verschiedenen Dosen implantierte c-Si-Proben

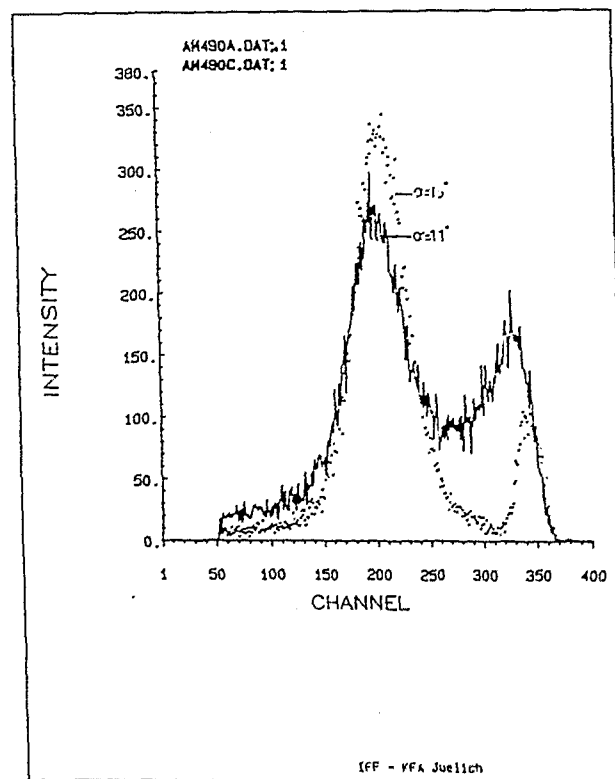


Abb. B.5 ERD-Spektren bei verschiedenen Neigungswinkeln

Ergebnisse:

Es wurde ein monoenergetischer ^4He -Ionenstrahl von 3 MeV unter einem Winkel (zwischen 7° und 15°) auf wasserstoffhaltige Siliziumproben gerichtet. Die gestoßenen H-Atome wurden unter einem Winkel $\theta \approx 30^\circ$ registriert, dagegen wurden die elastisch gestreuten ^4He -Atome in einer Mylar-Folie von $16\text{ }\mu\text{m}$ dicke gestoppt. Typische ERD-Spektren für a-Si:F:H-Filme sind in Abb. B. 3. gezeigt. Die H-Konzentration $C\text{ (x)}$ wurde mit Hilfe von Referenzstandards aus C-Si, die mit verschiedenen Wasserstoff-Dosen gleicher Energie implantiert wurden, ermittelt (Abb. B. 4.). Der experimentelle Fehler bei der ERD-Messung (etwa 4 %) lag unter dem Fehler, der während der Implantation auftrat (etwa 15 %). Das bedeutet, daß der Gesamtfehler durch die Ungenauigkeit der Dosismessungen während der Implantation vorgegeben wurde. Der Peak bei Kanal 350 stammt von Wasser, das von der Probenoberfläche adsorbiert wurde. Es wurde eine Korrelation zwischen der Höhe des Oberflächenpeaks und den Implantationsdosen beobachtet. Es wurde vermutet, daß die Absorption von Wasserdampf durch Oberflächendefekte verstärkt wird, die während der Implantation gebildet wurden. Inwieweit die Energiespektren von der Probenneigung abhängen, zeigt Abb. B. 5. Das darin gezeigte Spektrum gehört zu einer C-Si-Probe, in die 10^{17} H-Ionen/ cm^2 implantiert wurden. Ändert man die Probenneigung α von 11° auf 14° während man den Streuwinkel θ auf 28° festhält, so ist eine bessere Tiefenauflösung festzustellen.

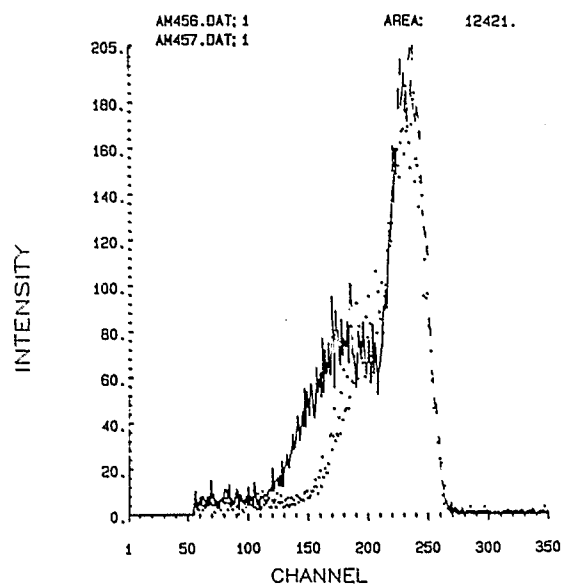


Abb. B.3 Energiespektren elastisch rückgestoßener Protonen von a-Si:F:H-Filmen bei zwei verschiedenen Plasmabehandlungszeiten.

An dieser Stelle möchte ich allen Personen meinen Dank aussprechen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. K. Reichelt für die Aufgabenstellung und Betreuung der Arbeit, vor allem für die vielen fruchtbaren Diskussionen und Anregungen.

Herrn Prof. Dr. P. Grosse danke ich für die Bereitschaft über die Arbeit zu referieren und für wertvolle Diskussionen.

Herr Dr. W. Beyer bin ich zu Dank verpflichtet für die Möglichkeit der Benutzung der Apparatur zur Messung der elektrischen Eigenschaften und zahlreichen anregende Diskussionen.

Weiterhin danke ich:

Den Herren N. Herres, K. H. Seidel und K. Kohlhof für ihre ständige Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn Dr. J. Herion und Herrn M. Foller für die Möglichkeit die optischen Messungen durchzuführen.

Den Herren S. Iselborn und H. Rübel für die IR-Messungen.

Herrn Dr. J. Chevalier und Herrn M. Gebauer für die Implantation von Phosphor und Wasserstoff.

Frau D. Henkel für ihre Hilfe bei der Aufstellung von Rechenprogrammen.

Herrn K. H. Stange für die korrekte Anfertigung der Zeichnungen.

Mein besonderer Dank gilt Frä. A. Fink für das sorgfältige Schreiben des Manuskriptes und für die große Geduld gegenüber meinen Textveränderungen.

Schließlich bedanke ich mich auch bei der U. Nacional de Colombia und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung und die Finanzierung des Aufenthaltes in der Bundesrepublik Deutschland.