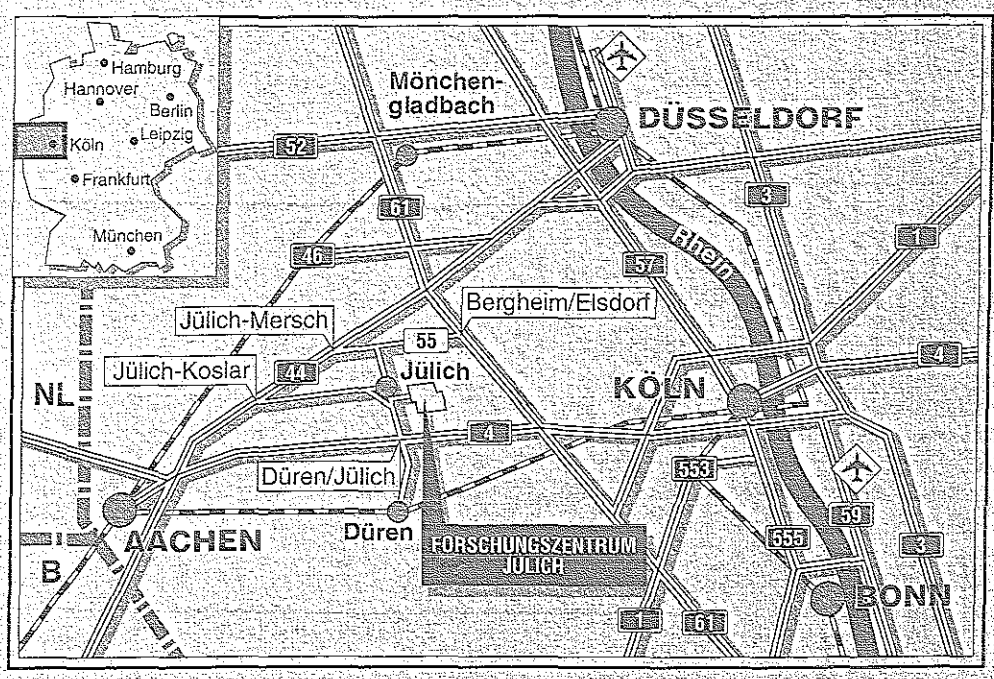
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Schicht- und Ionentechnik

Einsatz alternativer Depositions-methoden zur Herstellung amorpher Siliziumlegierungen

Lars Zanzig



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3087
ISSN 0944-2952
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-3087
D 83 (Technische Universität Berlin)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Einsatz alternativer Depositions-methoden zur Herstellung amorpher Siliziumlegierungen

Lars Zanzig

Kurzzusammenfassung (Abstract)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zu einem Ultrahochvakuum- (UHV-) System zwei verschiedene Radikalquellen zur Deposition undotierter amorpher Siliziumlegierungen entwickelt. In diesen Quellen wurden die Prozeßgase auf unterschiedliche Weise dissoziiert. Zum einen handelte es sich dabei mit der Hot Wire Methode um eine thermische Dissoziation. In dem zweiten Verfahren wurden die Gase in einem Mikrowellenplasma zerlegt.

Das Ziel der Arbeit bestand einerseits darin, die beiden Depositionsmethoden mit dem weit verbreiteten Standard-Plasmaverfahren zu vergleichen. Andererseits sollte die Vielzahl frei variierbarer Parameter, die sich durch den gleichzeitigen Betrieb mehrerer Quellen und die räumliche Trennung von Dissoziation und Wachstum auf dem Substrat ergeben, dazu genutzt werden, das Schichtwachstum amorpher Silizium-Germaniumlegierungen zu optimieren und das Verständnis der dabei auftretenden Prozesse zu vertiefen. Dazu wurde neben einer umfassenden Charakterisierung der Schichteigenschaften auch eine Gasphasenanalyse während der Deposition mit Hilfe eines Massenspektrometers durchgeführt.

Zunächst wurde die Funktionsfähigkeit der beiden Systeme demonstriert. Dabei zeigte sich, daß mit dem Mikrowellenplasma Schichten mit einer offenen Voidstruktur erzeugt wurden. Die Ursache für die strukturellen Inhomogenitäten, die zu einer raschen Postoxidation der Proben führte, ist in dem hohen Anteil höherer Silane und einer Polymerisation in der Gasphase zu suchen.

Mit dem thermischen Dissoziationsverfahren ergab sich für hydrogeniertes amorphes Silizium (a-Si:H) und Germanium (a-Ge:H) eine deutliche Abhängigkeit der Materialeigenschaften von den Depositionsparametern. Während bei geeigneter Wahl der Parameter kompakte Schichten hergestellt werden konnten, wurde bei Verwendung niedriger Gasflüsse und hoher Filamenttemperaturen eine voidreiche Struktur beobachtet. Der Grund für die Mikrostruktur, die mit schlechten elektronischen Eigenschaften verbunden ist, liegt wahrscheinlich in einem hohen Anteil reaktiver Radikale, die während der Schichtbildung eine geringe Oberflächenbeweglichkeit aufweisen. Amorphe Siliziumschichten, die bei hohen Substrattemperaturen hergestellt wurden, wiesen eine hohe Defektdichte auf. Eine mögliche Ursache hierfür ist die unvollständige Belegung der Voidoberflächen mit Wasserstoff.

Bei der Deposition amorpher Silizium-Germaniumlegierungen (a-$Si_{1-x}Ge_x$:H) wurde auch dann eine Schichtbildung beobachtet, wenn nur eines der beiden Prozeßgase (Silan oder German) thermisch dissoziiert wurde, während das andere unzerlegt in den Rezipienten gelangte. Dieser Effekt wurde als direkter Nachweis der Wechselwirkung von heißen Radikalen aus der Hot Wire Quelle mit unzerlegten Gasmolekülen interpretiert.

Bemerkenswert ist die hohe Qualität der Germaniumschichten, die mit der Hot Wire Methode abgeschieden wurden und die dieses Verfahren für a-Ge:H als geeignete Alternative zu dem Standard Plasmaverfahren erscheinen lassen.

Abstract

The preparation of undoped amorphous silicon alloys was investigated using a thermal dissociation (hot wire) and a microwave plasma process. For this purpose two different kinds of dissociation sources have been developed. These sources could be integrated into an ultra high vacuum system to enable the separated dissociation of different process gases.

The experimental set up was designed for the simultaneous operation of different sources allowing an independent variation of many deposition parameters. A full characterization of the film properties and in addition gas-phase analysis by mass spectroscopy were used to optimize the growth process and to improve the understanding of the involved growth mechanisms. The results of these alternative deposition methods have been compared to the commonly used rf glow discharge method.

First the fundamental working of both methods has been demonstrated. Films prepared by remote microwave plasma showed an open void network resulting in a fast postoxidation of the samples. These structural inhomogeneities are caused by a high amount of higher silanes and a polymerization in the gas-phase.

A distinct correlation between deposition parameters and material properties was obtained for amorphous silicon (a-Si:H) and amorphous germanium (a-Ge:H) prepared by the hot wire method. Dense films can be obtained using a high gas flow and low filament temperature T_{Fil}. On the other hand, at low pressure and high T_{Fil} we observed a microstructure with a high density of microvoids combined with poor electronic properties. It is concluded that a high amount of reactive radicals with a low surface mobility could be the reason for this behaviour.

Amorphous silicon deposited at high substrate temperature shows a high defect density probably caused by dangling bonds localized at largely unhydrogenated microvoid surfaces.

Depositing amorphous silicon germanium alloys (a-$Si_{1-x}Ge_x$:H) by direct thermal dissociation of only one process gas (silane or germane) is interpreted as direct proof of an interaction between hot radicals and undissociated molecules.

Taking into account the high quality especially of the a-Ge:H films we expect that the hot wire method may become a real alternative to the glow discharge CVD.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Nachdem es Mitte der 70 er Jahre *Spear* und *LeComber* gelang, hydrogeniertes amorphes Silizium (a-Si:H) zu dotieren [*1*], begann eine stürmische Forschungs- und Entwicklungsarbeit an diesem Materialsystem. Die große Bedeutung, die amorphes Silizium und verwandte Legierungen mittlerweile erlangt haben, läßt sich gut an dem breiten Anwendungsspektrum ermessen, das von Kopiertrommeln in Fotokopierern über Bildsensoren und Dünnfilmtransistoren, die beispielsweise in Flüssigkristallanzeigen (LCD) eingesetzt werden, bis zu Solarzellen reicht. Bei der Herstellung der verschiedenen Produkte auf der Basis von amorphem Silizium kann auf die kostengünstige Dünnschichttechnologie zurückgegriffen werden, die neben dem geringen Materialbedarf auch den Vorteil bietet, Filme auf unterschiedlichen, großflächigen Substraten abscheiden zu können. Für amorphe Siliziumsolarzellen läßt sich beispielsweise sowohl Glas als auch eine flexible Stahlfolie als Substratmaterial verwenden. Zur Schichtdeposition wird in einem weit verbreiteten Standardverfahren Silan (SiH_4) in einem Plasma zersetzt. Eine Erweiterung des Anwendungsbereiches amorpher Halbleiter auf Siliziumbasis ergibt sich aus der Tatsache, daß sich der optische Bandabstand durch Zugabe von German oder Methan auf einfache Weise von 1.0 eV kontinuierlich bis über 3.0 eV variieren läßt.

Ladungsträger in dotiertem amorphem Silizium besitzen im Vergleich zu kristallinem Material eine sehr geringe Diffusionslänge. Der Grund dafür ist vor allem eine hohe Defektkonzentration, die durch unabgesättigte Valenzen (Dangling Bonds) hervorgerufen wird. Um eine effektive Ladungsträgertrennung zu gewährleisten, haben amorphe Siliziumsolarzellen deshalb eine pin-Struktur. Die intrinsische Absorberschicht (i) in der Mitte ist ungefähr 0.5 µm dick. In ihr fällt das interne elektrische Feld ab, das durch die beiden dünnen (ca. 10 bis 20 nm) dotierten Schichten (p,n) aufgebaut wird. Dieses Feld trennt die in der i-Schicht photogenerierten Ladungsträger.

Während amorphe Solarzellen in Uhren, Taschenrechnern und anderen Kleingeräten mit geringer Leistungsaufnahme schon heute weit verbreitet sind, stehen auf dem Gebiet der Leistungsmodule zur Energiegewinnung noch einige wichtige Probleme dem großflächigen Einsatz von amorphen Siliziumsolarzellen im Weg. Neben einer Kostenreduzierung im Herstellungsprozeß und einer Verbesserung des vergleichsweise niedrigen Wirkungsgrades der amorphen Dünnschichtzellen - handelsübliche a-Si:H-Einfachzellen weisen einen (Anfangs-) Wirkungsgrad von ungefähr 6% auf - ist vor allem die Erhöhung der Stabilität eine Hauptaufgabe der gegenwärtigen

Forschungsaktivitäten. Amorphes Silizium zeigt nämlich einen starken Lichtdegradationseffekt, der zu einem deutlichen Absinken des Wirkungsgrades während des Betriebes einer Solarzelle führt. In den letzten Jahren sind auf diesem Gebiet allerdings beachtliche Fortschritte erzielt worden. So sind mittlerweile im Labormaßstab auf kleiner Fläche amorphe Dünnschichtsolarzellen mit Anfangswirkungsgraden von über 13 % und einem stabilen Wirkungsgrad von über 11 % hergestellt worden [*2*]. Auf die Lichtalterung wird in Kapitel 2 im Rahmen einer kurzen Beschreibung der Materialeigenschaften näher eingegangen.

Der Wirkungsgrad läßt sich erhöhen, indem man anstelle einer einfachen pin-Struktur zwei Zellen mit unterschiedlicher Bandlücke nacheinander abscheidet. Bei diesem als Tandemzelle bezeichneten Solarzellentyp besteht die lichtzugewandte Absorberschicht aus a-Si:H, während eine Silizium-Germaniumlegierung die Grundlage für die untere Solarzelle bildet. Ein großer Teil des Lichtes mit kleiner Photonenenergie, das die erste Zelle passiert, kann in der zweiten Zelle, die einen deutlich niedrigeren Bandabstand aufweist, absorbiert werden.

Mit dem herkömmlichen Standard-Präparationsverfahren lassen sich bisher allerdings nur Silizium-Germaniumlegierungen (a-SiGe:H) herstellen, die bei relevantem Germaniumgehalt im Vergleich zu optimiertem a-Si:H eine deutlich höhere Defektdichte besitzen. Ein Weg, der zu einer Verbesserung der elektronischen Eigenschaften sowohl von a-SiGe:H als auch von amorphem Germanium (a-Ge:H) führen könnte, ist die Entwicklung neuartiger Depositionsverfahren. Von solchen Verfahren wird auch eine Verbesserung der Grenzfläche zwischen p-dotierter und intrinsischer a-Si:H Schicht erwartet, da bei herkömmlichen Verfahren Plasmaschäden in dieser Grenzschicht eine zum Teil deutliche Verschlechterung der Solarzelleneigenschaften verursachen. Eine weitere Motivation, die die Erforschung alternativer Depositionsmethoden vorantreibt, ist die Hoffnung auf höhere Depositionsraten bei gleichbleibenden Schichteigenschaften, was zu einer Kostenreduzierung bei der Herstellung amorpher Solarzellen führen würde. Ferner läßt ein Vergleich verschiedener Präparationsmethoden ein besseres Verständnis der Wachstumsprozesse, speziell der chemischen Reaktionen, erwarten.

Mit der Diskussion verschiedener Experimente und Modellvorstellungen zum Schichtwachstum und dem Vergleich unterschiedlicher Depositionsverfahren beschäftigt sich Kapitel 3.

In dieser Arbeit werden drei verschiedene Materialsysteme untersucht: a-Si:H, a-Ge:H und a-$Si_{1-x}Ge_x$:H. Dazu werden ausschließlich nominell undotierte, also intrinsische Schichten präpariert. Für einen Vergleich mit den Ergebnissen anderer Depositionsmethoden ist eine sorgfältige und möglichst umfassende Charakterisierung der Materialeigenschaften notwendig. Darüber hinaus erfolgte während des Depositionsprozesses eine Analyse der Radikale in der Gasphase. Zu diesem Zweck wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt. Die Charakterisierungsmethoden werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Nach Experimenten von *Mahan et al* an a-Si:H-Schichten, die mit Hilfe einer thermischen Silanzersetzung, die auch als Hot Wire Methode bezeichnet wird, präpariert wurden, zeigen diese Schichten eine höhere Stabilität als vergleichbare a-Si:H-Filme, die mit einem herkömmlichen Plasmaverfahren hergestellt wurden [*3*]. Mittlerweile sind mit

dieser Methode schon erste Solarzellen hergestellt worden [*4,5*]. In dieser Arbeit soll an die erfolgversprechenden Hot-Wire-Versuche verschiedener Arbeitsgruppen und die Experimente zur thermischen Silanzersetzung an einem heißen Blech, die am eigenen Institut durchgeführt worden sind, angeknüpft werden. Zu diesem Zweck ist eine Radikalquelle entwickelt worden, die in einen Mehrquellenreaktor eingebaut worden ist und bei der das Prozeßgas thermisch an einem heißen Draht zerlegt wird. Als zweites alternatives Präparationsverfahren ist die Dissoziation in einem Mikrowellenplasma untersucht worden. Die Umsetzung eines Resonatorkonzeptes mit besonders kleinen Abmessungen erlaubte auch hier den Bau einer Radikalquelle, die in den Rezipienten eingebaut werden kann. Der Aufbau der Quellen und des Reaktors ist in Kapitel 5 beschrieben.

Von der Verwendung mehrerer getrennter Quellen ist aufgrund der räumlichen Trennung von Schichtabscheidung und Dissoziation eine verbesserte Kontrolle der Wachstumsparameter speziell bei der Deposition von Legierungen zu erwarten. Die Integration verschiedener Verfahren in einem Reaktor gewährleist einen guten Vergleich dieser Präparationsmethoden untereinander. Ein weiteres Ziel der Arbeit besteht in einem Vergleich der eingesetzten alternativen Depositionsmethoden mit dem Standard-Plasmaverfahren bei Radiofrequenzen.

Das Kapitel 6 beginnt mit der Vorstellung experimenteller Ergebnisse, die mit dem Heißblechverfahren erzielt wurden. Im Anschluß werden die Messungen an den Hot Wire Proben, die mit der thermischen Radikalquelle abgeschieden wurden, dargestellt und diskutiert. Mit dieser Depositionsmethode wurden neben amorphem Silizium auch a-Ge:H- und a-SiGe:H-Schichten hergestellt. Einen Schwerpunkt der Untersuchungen bildet die Korrelation von elektronischen und strukturellen Materialeigenschaften, die mit Vorstellungen vom Wachstum der dünnen Filme verknüpft werden. Zum Abschluß werden erste Ergebnisse der Deposition amorpher Schichten mit Hilfe der Mikrowellen-Plasmaquelle präsentiert.

Kapitel 2

Materialeigenschaften amorpher Halbleiter

Für das Verständnis der optischen und elektronischen Eigenschaften hydrogenierter amorpher Siliziumlegierungen spielt neben dem Wasserstoffgehalt die Struktur des Materials eine bedeutende Rolle. Im folgenden soll unter besonderer Berücksichtigung photovoltaischer Anwendungen kurz auf diese Eigenschaften am Beispiel von a-Si:H eingegangen werden. Für eine ausführliche Diskussion sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [*6, 7, 8*].

Das Phänomen der Lichtalterung von a-Si:H wird nach ihren Entdeckern als Staebler-Wronski Effekt bezeichnet [9]. Dieser Effekt macht sich in Solarzellen durch eine Verringerung des Wirkungsgrades unter Lichteinstrahlung bemerkbar und ist ein entscheidendes Hindernis für den großflächigen Einsatz amorpher Dünnschicht-Solarzellen. Die Alterung der Solarzellen ist in erster Linie auf eine Degradation der intrinsischen Schicht(en) zurückzuführen. Mit der Stabilität amorpher Siliziumschichten befaßt sich der zweite Abschnitt dieses Kapitels.

2.1 Struktur und Defektzustände

Amorphes Silizium unterscheidet sich vom kristallinen Silizium (c-Si) durch das Fehlen der Fernordnung. Der Halbleitercharakter bleibt jedoch erhalten, da die leichte Variation der Bindungswinkel und -längen an der tetraedischen Bindung des Siliziums nichts ändert und auch auf die Nahordnung im Bereich weniger Atomabstände kaum einen Einfluß hat. Die fehlende Fernordnung hat zur Folge, daß sich amorphes Silizium aufgrund der fehlenden $\bar{k}$-Erhaltung (Quasiimpuls) bei der Absorption von Licht im Gegensatz zu c-Si ähnlich wie ein direkter Halbleiter verhält und über einen weiten Spektralbereich eine deutlich höhere Absorption aufweist.

Amorphes Silizium ohne Wasserstoff (a-Si) ist aufgrund einer hohen Defektabsorption für photovoltaische Anwendungen ungeeignet. Die Hauptursache für die hohe Defektdichte in der Mitte des Bandgaps sind nicht abgesättigte Silizium-Valenzbindungen im amorphen Netzwerk, sogenannte Dangling Bonds. Außerdem sind in a-Si starke Verspannungen (Stress) beobachtet worden [*10*]. Durch den Einbau von Wasserstoff läßt sich die Defektdichte von 10^{19} cm^{-3} auf wenige 10^{15} cm^{-3} in sehr gutem hydrogeniertem Silizium (a-Si:H) reduzieren. Dieser Effekt ist auf eine Absättigung der Dangling Bonds durch den Wasserstoff zurückzuführen. Der Anteil der Rekombinationszentren ist damit

aber selbst in hochwertigem a-Si:H noch um Größenordnungen höher als in kristallinem Silizium. Dies hat eine deutlich geringere mittlere Ladungsträger-Lebensdauer in a-Si:H zur Folge.

Der Einbau von Wasserstoff bewirkt außerdem einen Abbau von Verspannungen im amorphen Netzwerk und eine Erhöhung des optischen Gaps von 1.5 auf 1.7 bis 1.8 eV. Optimierte a-Si:H-Schichten weisen in der Regel einen typischen Wasserstoffgehalt zwischen 10 und 15 % auf. Die hohe Konzentration von Wasserstoffatomen ($\approx 10^{22}$ cm^{-3}) ist bemerkenswert, da schon ein Bruchteil zur Absättigung der 10^{19} cm^{-3} Dangling Bonds ausreichen würde.

In amorphen Halbleitern trennen Beweglichkeitskanten ausgedehnte von lokalisierten Zuständen, und man spricht daher auch von einer Beweglichkeitslücke anstelle der Bandlücke. Die Abb. 2.1 zeigt ein vereinfachtes Zustandsdichtemodell von a-Si:H. Im Gegensatz zu den scharfen Bandkanten kristalliner Halbleiter bilden lokalisierte Zustände Bandausläufer, die in die Beweglichkeitslücke hineinreichen. Die sogenannten Bandtails werden durch schwache Silizium-Silizium-Bindungen verursacht. Die Steigung des Valenzbandtails wird durch die Urbachenergie E_0 beschrieben und ist ein Maß für die strukturelle Ordnung des Materials. Steile Tails mit einer Urbachenergie $\leq$ 50 meV sind eine notwendige Voraussetzung für gute elektronische Eigenschaften der amorphen Schicht. Die Stuktur in der Bandmitte ist auf die Dangling Bonds zurückzuführen, die entweder einfach besetzt und damit neutral (D^0) oder unbesetzt, bzw. doppelt besetzt (D^+,D^-) auftreten können. Es ist zur Zeit noch nicht endgültig geklärt, ob im undotierten a-Si:H die D^0-Defekte dominieren [*11*] oder die geladenen Defekte [*12*].

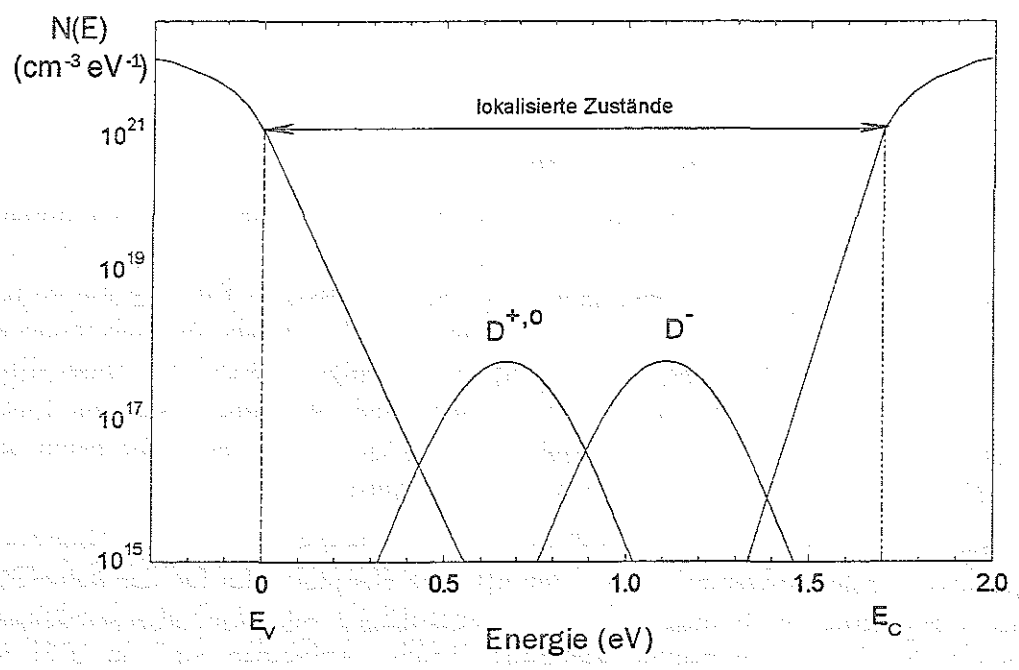


Abb. 2.1: *Zustandsdichte von amorphem Silizium gemäß dem Standardmodell*

Eine weitere wichtige strukturelle Eigenschaft sind Mikrohohlräume, die durch das Fehlen einiger benachbarter Siliziumatome im amorphen Netzwerk gekennzeichnet sind. Die inneren Oberflächen dieser Hohlräume können mit Wasserstoff bedeckt sein. Bei einer entsprechenden Anzahl können diese lokalen Dichtefluktuationen auch zu makroskopischen Änderungen der Materialeigenschaften, beispielsweise der dielektrischen Funktion, führen. Es ist bekannt, daß eine zu große Anzahl von Hohlräumen mit mangelhaften elektronischen Eigenschaften korreliert ist [*13,14*]. Der genaue Einfluß der Mikrostruktur auf die optischen und elektronischen Materialeigenschaften ist jedoch bis heute nicht geklärt. Daher wird dieser Fragestellung in der Arbeit eine große Bedeutung zugemessen.

In der englischsprachigen Literatur werden die Hohlräume als *voids*, *microvoids* oder *microvacancies* bezeichnet. In den verschiedenen Begriffen spiegelt sich die zum Teil unterschiedliche Vorstellung über die Größe dieser Hohlräume wider. Im folgenden wird meist nur der Begriff Void verwendet. Eine ausführliche Diskussion über Größe, Verteilung und Wasserstoffbelegung der Voids wird im Rahmen der Auswertung eigener Messungen in Kapitel 6 durchgeführt.

2.2 Der Staebler-Wronski Effekt

In amorphen Siliziumschichten beobachtet man unter Beleuchtung eine zeitliche Abnahme des Photostromes. Gleichzeitig nimmt die Subbandgap-Absorption zu. Der Degradationseffekt ist auf die Erzeugung zusätzlicher Rekombinationszentren durch die photogenerierten Ladungsträger zurückzuführen. Der Photostrom nähert sich einem Sättigungswert, der nach ungefähr 1000 Stunden erreicht ist. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man auch bei der Degradation des Solarzellenwirkungsgrades (Abb. 2.2). Obwohl bei Solarzellen auch Grenzflächeneffekte und die Alterung von Kontakten eine Rolle spielen können, ist mittlerweile weitgehend akzeptiert, daß die Stabilität der intrinsischen Schicht eine notwendige Voraussetzung für stabile Solarzellen ist [*14*]. Die Abnahme des Photostromes ist mit einer Zunahme der Konzentration von Dangling Bonds verknüpft [*15*]. Die zusätzlichen Defekte können mit Hilfe eines mindestens 30 minütigen Temper-Prozesses bei ungefähr 180°C wieder ausgeheilt werden. Ähnliche Alterungseffekte lassen sich auch erzielen, wenn man das amorphe Silizium einem hochenergetischen Elektronenstrahl aussetzt [*16*].

Die Zunahme der Defekte durch Lichteinwirkung ist nach den bisherigen Erkenntnissen mit der Defektdichte vor Beginn der Degradation korreliert [*17,18*]. Material, das schon im ausgeheilten Zustand eine hohe Defektdichte von $N_D \geq 5 \cdot 10^{16}\ cm^{-3}$ aufweist, zeigt in den meisten Fällen nur eine schwache Degradation, da die durch Lichteinstrahlung generierten Defekte im Vergleich zu den schon zuvor vorhandenen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Bis heute ist der mikroskopische Mechanismus, der zur Erzeugung von Defekten durch die photogenerierten Ladungsträger führt, umstritten. Am weitesten verbreitet ist das Weak-Bond Dangling-Bond Konversionsmodell [*19*]. Bei der nichtstrahlenden Rekombination eines Ladungsträgerpaares wird eine schwache Silizium-Silizium-Bindung aufgebrochen. Ein benachbartes Wasserstoffatom springt zu einem der beiden

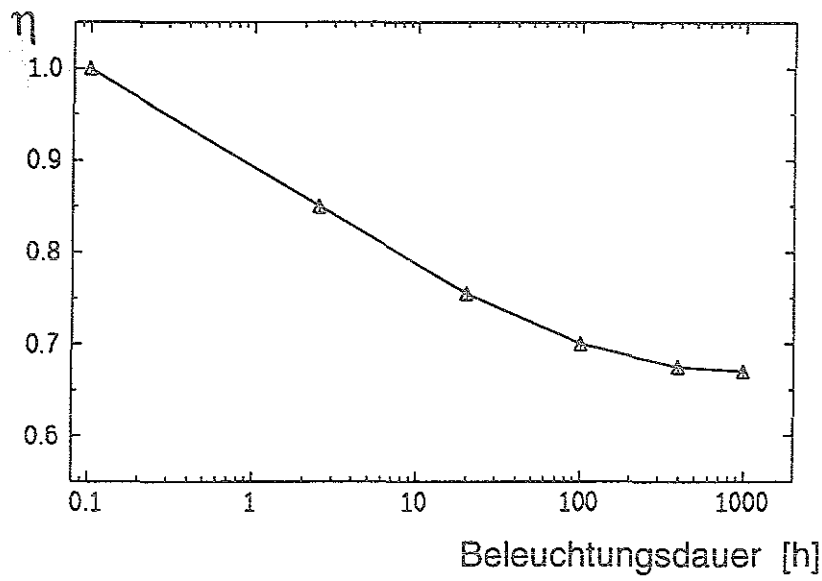


Abb. 2.2: *Degradation des auf den Anfangswert normierten Wirkungsgrades einer pin-Solarzelle unter AM 1,5 Bedingungen [20]*

Siliziumatome, geht mit der ungesättigten Valenz eine Bindung ein und verhindert so eine sofortige Rekombination der beiden entstandenen Dangling Bonds. *Carlson* sieht hingegen in den Voids die Ursache des Staebler-Wronski Effektes [*21*]. Ausgangspunkt ist in diesem Modell der Einfang eines Loches und dessen Lokalisierung an einem Siliziumatom in der unmittelbaren Nähe eines Hohlraumes. Das Loch schwächt die Bindung zu einem Wasserstoffatom, das am Siliziumatom gebunden ist und induziert eine Bewegung des H-Atoms zum Void. An der inneren Oberfläche des Voids wird durch das H-Atom eine schwache Si-Si-Bindung aufgebrochen, wobei ein weiteres Dangling Bond entsteht. Ist die Oberfläche des Voids schon vor der Degradation mit Wasserstoff belegt, so entstehen hauptsächlich Si-H_2-Bindungen. Experimentelle Unterstützung erhält diese Modellvorstellung aus Infrarotmessungen vor und nach Lichtalterung [*22*]. Den beiden hier vorgestellten Modellen ist gemeinsam, daß der Wasserstoff eine zentrale Rolle bei der Stabilität von amorphem Silizium spielt. Weiterhin gibt es auch Modelle, die die Lichtalterung mit Verunreinigungen im Material (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff) verknüpfen [*23*].

Tatsächlich ist gezeigt worden, daß a-Si:H Schichten mit einem geringeren Wasserstoffgehalt eine höhere Stabilität zeigen [*24*]. Eine Verringerung der Wasserstoffkonzentration läßt sich beispielsweise durch eine Erhöhung der Substrattemperatur erzielen. Bei solchen Vergleichen ist allerdings zu beachten, daß die Defektdichten der wasserstoffarmen Filme vor der Degradation mit den niedrigen Werten qualitativ hochwertiger herkömmlicher Schichten vergleichbar sein müssen. Da das Standardverfahren nach den bisherigen Erfahrungen dafür nur einen sehr eingeschränkten Spielraum bietet, zeigt sich hier eine wichtige Motivation für die Entwicklung neuer Depositionsverfahren.

Kapitel 3

Deposition amorpher Siliziumlegierungen

Das Verständnis und damit die Kontrolle des Depositionsprozesses nimmt die Schlüsselfunktion bei der Optimierung der Materialeigenschaften amorpher Siliziumlegierungen ein. In diesem Kapitel sollen die wichtigsten Depositionsmethoden und die dabei auftretenden chemischen Reaktionen diskutiert werden, wobei allerdings eine Beschränkung auf CVD-Prozesse erfolgt. Die einzige Methode, die nicht den CVD-Prozessen zuzuordnen ist und die bei der Deposition amorpher Siliziumlegierungen von Bedeutung ist, ist die Kathodenzerstäubung (Sputtern). Mit diesem Verfahren lassen sich kompakte Schichten mit guten elektronischen Eigenschaften herstellen, die annähernd mit Plasma-CVD-Schichten vergleichbar sind [*25*]. Dies gilt insbesondere für a-SiGe:H und a-Ge:H-Filme [*26*]. Auf das Sputtern soll im folgenden aber nicht weiter eingegangen werden.

Beim thermischen CVD-Verfahren, das man beispielsweise bei der Herstellung von kristallinem Silizium verwendet, wird das Prozeßgas (Silan) direkt an dem heißen Substrat dissoziiert. Die entstehenden Radikale werden unter chemischen Reaktionen an der Oberfläche in die Schicht eingebaut. Verringert man die Substrattemperatur auf ungefähr 400°C, so läßt sich dieses Verfahren auch zur Herstellung von amorphem Silizium einsetzen [*27*]. Allerdings läuft die Dissoziation bei dieser Temperatur sehr langsam ab, und die Schichten zeigen nur unzureichende elektronische Eigenschaften. Aus diesem Grund wird in dem heute weit verbreiteten Standardverfahren das Gas in einem Plasma zerlegt, was zu einer höheren Depositionsrate bei niedrigeren Substrattemperaturen und deutlich verbesserten elektronischen Eigenschaften der Filme führt. Neben diesem Standardverfahren wird im folgenden eine Reihe alternativer Präparationsmethoden vorgestellt, von denen man sich die Klärung wichtiger Fragen zum Wachstum amorpher Siliziumlegierungen sowie eine Verbesserung der Schichteigenschaften, speziell der Stabilität, verspricht.

3.1 Grundlagen zum Wachstum

Wie in Abb. 3.1 schematisch skizziert, läßt sich das Wachstum amorpher Siliziumlegierungen aus der Gasphase (Silan, Disilan, German) in vier Schritte einteilen:

(a) Dissoziation des Prozeßgases. Dabei wird Wasserstoff abgespalten, und es entstehen sehr reaktive Radikal-Moleküle mit nicht abgesättigten Bindungen.
(b) Chemische Reaktionen in der Gasphase beim Stoß zweier Radikale oder eines Radikals mit einem unzerlegten Molekül.
(c) Wechselwirkung der Radikale mit einer Wand, bzw. mit dem Substrat. Bei den chemischen Reaktionen an der Oberfläche wird wieder Wasserstoff abgespalten.
(d) Einbau von Silizium oder Germanium in den Film. Diffusion von Wasserstoff an die Oberfläche und anschließende Desorption.

Die verschiedenen Depositionsmethoden unterscheiden sich primär im ersten Schritt, also in der Dissoziation des Gases (→ Abschnitt 3.3). Auf die Messungen und die zum Teil widersprüchlichen Modellvorstellungen zu den chemischen Reaktionen an der Oberfläche und in der Gasphase wird in Abschnitt 3.2 näher eingegangen.

Es ist seit langem bekannt, daß sich bei hohen Temperaturen oder bei Verwendung einer Wasserstoffverdünnung kristallines Silizium (c-Si) mit CVD-Methoden aus der Gasphase herstellen läßt. Grundlage für die Hochtemperaturprozesse ist die thermische Dissoziation von SiH_4 an der heißen Substratoberfläche. Dazu sind Temperaturen von über 600°C notwendig. Diese Deposition unter Gleichgewichtsbedingungen zeichnet sich dadurch aus, daß die an der Oberfläche adsorbierten Spezies die Möglichkeit haben, an die energetisch günstigsten Positionen zu diffundieren. Die Diffusionsprozesse an der Oberfläche sind thermisch aktiviert, die Diffusionslänge l eines Teilchens nimmt daher mit der Temperatur zu [*28*]:

$$l = \sqrt{2 \cdot D_S \cdot \tau_S} \qquad (1)$$

$$\text{mit} \quad D_S = \nu \cdot a_0^2 \cdot e^{-\frac{E_S}{kT}} \qquad (2)$$

D_S : Oberflächen-Diffusionskoeffizient
τ_S : Verweildauer eines Moleküls an der Oberfläche
ν : Vibrationsfrequenz
a_0 : Hoppingabstand
E_S : Aktivierungsenergie für Hopping-Prozesse an der Oberfläche

Die Verweildauer τ_S sollte für solche Hopping-Prozesse möglichst groß sein, damit das adsorbierte Radikal-Molekül nicht in einem Rekombinationsschritt vorzeitig desorbiert. Außerdem muß der Diffusionskoeffizient D_S so groß sein, daß die adsorbierten Teilchen genügend Zeit haben, um die energetisch optimale Position zu finden, bevor die nächste Atomlage aufwächst. Neben der Substrattemperatur und der Anzahl der auf die Oberfläche auftreffenden Radikale pro Zeiteinheit nimmt die Haftwahrscheinlichkeit dieser Radikale eine Schlüsselposition bei dem Wachstum der Schichten ein. Einen weiteren wichtigen Parameter stellt der dem Wachstum entgegengesetzte Prozeß des Ätzens dar. Das chemische Ätzen der Schichtoberfläche während der Deposition kann durch atomaren Wasserstoff verursacht werden und führt zu einer deutlich verbesserten

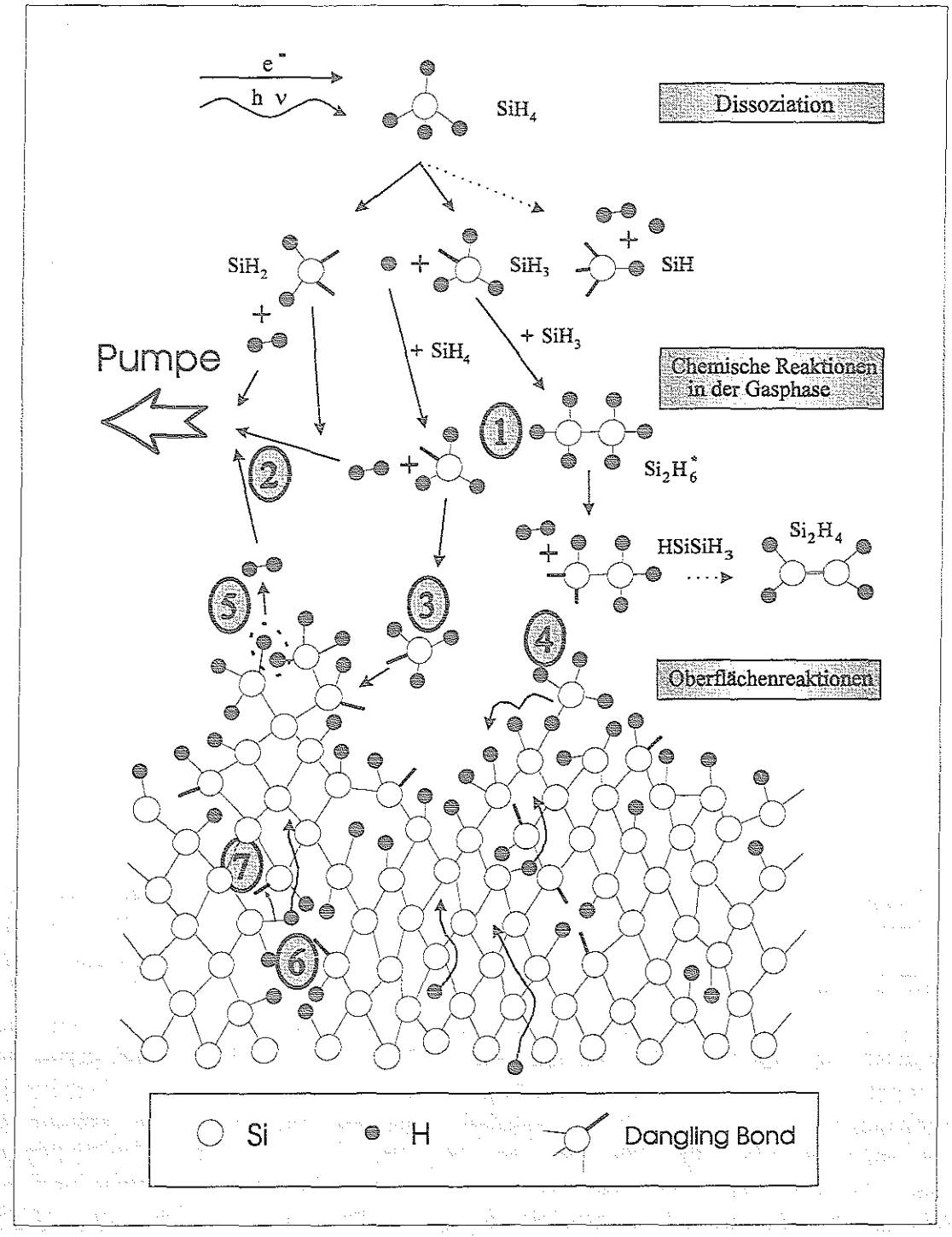


Abb. 3.1: *Prozesse beim Wachstum von a-Si:H aus der Gasphase*

Von den möglichen Gasphasenreaktionen ist nur eine kleine Auswahl dargestellt (1). Stabile Reaktionsprodukte (z.B. H_2) werden abgepumpt (2). Radikale reagieren mit nicht abgesättigten Valenzbindungen (3) oder adsorbieren an der mit Wasserstoff abgesättigten Oberfläche (4). Si-Si-Bindungen entstehen unter Abspaltung von Wasserstoff (5). Durch fehlende Si-Atome im Netzwerk entstehen Voids (6). Auch im Volumen werden bei Rekonstruktionsprozessen Si-Si-Bindungen gebildet (7).

Struktur, da bevorzugt Atome weggeätzt werden, die an energetisch ungünstigen Positionen gebunden sind [*29*]. Eine Optimierung aller Parameter hat dazu geführt, daß es in den letzten Jahren gelungen ist, mit Hilfe spezieller plasmaunterstützter CVD-Prozesse kristalline Siliziumschichten bei niedrigen Substrattemperaturen herzustellen [*30,31*]. Im Extremfall wurde epitaktisches Wachstum auf Siliziumwafern schon bei 150°C beobachtet [*30*].

Das Wachstum von amorphem Silizium und verwandten Legierungen findet unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen statt. Die Struktur hängt daher entscheidend von den Depositionsbedingungen ab. Der Übergang von (mikro-) kristallinem zu amorphem Silizium aufgrund einer Verringerung der Substrattemperatur ist meist durch das Auftreten starker Verspannungen im amorphen Material gekennzeichnet. Die Depositionsbedingungen zeichnen sich dadurch aus, daß die Moleküle an der Oberfläche nicht mehr an den energetisch optimalen Plätzen und im Vergleich mit der idealen Kristallstruktur mit leicht verschobenen Bindungswinkeln eingebaut werden. Damit verbunden sind Stress im Netzwerk und strukturelle Inhomogenitäten (Voids). Bei den Temperaturen im Übergangsbereich enthält das Material immer noch wenig Wasserstoff. Erst mit weiter abnehmender Substrattemperatur und/oder höherer Depositionsrate wird der Wasserstoff an der Oberfläche nicht mehr vollständig von den Radikalen abgespalten, bzw. kann nicht mehr vollständig ausdiffundieren. Der eingebaute Wasserstoff führt zu einer Verminderung des Stresses im Material und erlaubt den Aufbau eines homogenen, voidarmen Siliziumnetzwerkes. Wird die Substrattemperatur noch weiter gesenkt, so nimmt bei weiter wachsendem Wasserstoffgehalt die Anzahl der Voids wieder deutlich zu [*32*]. Eine Vielzahl von Effekten, die im Übergangsbereich zwischen kristallinem und amorphem Wachstum auftreten, sind allerdings noch nicht vollständig verstanden. So werden beispielsweise die Verspannungen auch in relativ wasserstoffreichen Schichten gefunden, die in einem mit Wasserstoff verdünnten Silanplasma hergestellt werden.

Voraussetzung für die Bildung eines optimalen amorphen Netzwerks ist eine Diffusionslänge der Spezies an der Oberfläche, die so groß ist, daß die Moleküle energetisch günstige Positionen besetzen können. Diese Bedingung ist nicht erfüllt, wenn beispielsweise besonders reaktive Radikale mit einem hohen Haftkoeffizienten maßgeblich zum Schichtwachstum beitragen oder aufgrund einer zu geringen Substrattemperatur die thermisch aktivierte Diffusion an der Oberfläche gering ist. Dadurch findet anfangs ein inselförmiges Wachstum statt, das mit zunehmender Schichtdicke aufgrund einer mangelhafter Quervernetzung zu einem kolumnaren Wachstum und an der Oberfläche zu einer Verstärkung der mikroskopischen Rauhigkeit führt. Da ein großer Teil der chemischen Oberflächenreaktionen nicht stattfinden kann, wird dieses Wachstum nicht als CVD sondern als Physical Vapor Deposition (PVD) bezeichnet. *Tsai* konnte die unterschiedlichen Wachstumsformen mit Hilfe strukturierter Substrate im TEM sichtbar machen [*33*]. Die kolumnaren Strukturen der PVD a-Si:H-Schichten sind meist mit schlechten elektronischen Eigenschaften verknüpft [*34*].

3.2 Gasphasen- und Oberflächenreaktionen

Der größte Teil der im folgenden beschriebenen experimentellen Ergebnisse von Gasphasen- und Oberflächenreaktionen ist an Standard Plasma-CVD-Prozessen gewonnen worden. Plasmen in Gasentladungen sind nur schwach ionisiert, der Anteil der Neutralteilchen ist um Größenordnungen höher als die Zahl der Ionen. Für die Dissoziation in neutrale Komponenten ist weniger Energie erforderlich als für Dissoziation und Ionisation. Im folgenden werden zuerst die Prozesse bei der Deposition von a-Si:H Schichten aus der Gasphase betrachtet; auf die Dissoziation von German wird kurz am Ende dieses Abschnittes eingegangen

Als Prozeßgas wird Silan (SiH_4) oder seltener Disilan (Si_2H_6) zugeführt und dissoziiert. Eine Übersicht über die dabei entstehenden reaktiven Moleküle, die sogenannten Radikale, und die Reaktionsenthalpien der entsprechenden Primärreaktionen ist in Tabelle 3.1 aufgelistet. Zu dem Wachstum amorpher Siliziumschichten aus der Gasphase sind schon eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt worden. Eine Zusammenfassung der Erkenntnisse läßt den Schluß zu, daß es kein spezifisches Radikal gibt, das ausschließlich für das Wachstum verantwortlich ist. Stattdessen kann die amorphe Schicht durch verschiedene Precursors aufgebaut werden. In den meisten Wachstumsmodellen wird das Silylradikal (SiH_3) als wichtigstes schichtbildendes Molekül angesehen, das für den Aufbau qualitativ hochwertiger a-Si:H-Filme benötigt wird [*35-37*]. Andere Arbeitsgruppen messen Radikalen der Disilangruppe, vor allem Si_2H_4, eine große Bedeutung beim Wachstum guter Schichten bei [*38-40*]. Die Bildung von Si_2H_4 in einem Silanplasma erfolgt beispielsweise über angeregtes Disilan $Si_2H_6^*$ bei einer chemische Reaktion des Silylenradikals (SiH_2) mit Silan (Tabelle 3.2). SiH_2 und die im Plasma nur selten anzutreffenden Si- und SiH-Radikale sind wesentlich reaktiver als SiH_3. Treffen diese Radikale auf die Oberfläche der Schicht, so weisen sie einen sehr hohen Haftkoeffizienten auf, der zu PVD-Wachstum mit den damit verbundenen schlechten Schichteigenschaften führt [*37,41*].

(a)	$e^- + SiH_4$	$\rightarrow$	$SiH_2 + H_2 + e^-$	$\Delta H = 2.2$ eV	[*42,43*]
(b)	$e^- + SiH_4$	$\rightarrow$	$SiH_3 + H + e^-$	$\Delta H = 4.1$ eV	[*42,43*]
(c)	$e^- + SiH_4$	$\rightarrow$	$Si + 2\,H_2 + e^-$	$\Delta H = 4.2$ eV	[*42,44*]
(d)	$e^- + SiH_4$	$\rightarrow$	$SiH + H_2 + H + e^-$	$\Delta H = 5.7$ eV	[*42*]
(e)	$e^- + SiH_4$	$\rightarrow$	$SiH_2^- + H_2$	$\Delta H = ?$	
(f)	$e^- + SiH_4$	$\rightarrow$	$SiH^* + H_2 + H + e^-$	$\Delta H = 8.9$ eV	[*44*]
(g)	$e^- + SiH_4$	$\rightarrow$	$Si^* + 2\,H_2 + e^-$	$\Delta H = 9.5$ eV	[*44*]
(h)	$e^- + SiH_4$	$\rightarrow$	$SiH_2^+ + H_2 + 2\,e^-$	$\Delta H = 11.9$ eV	[*44*]
(i)	$e^- + SiH_4$	$\rightarrow$	$SiH_3^+ + H + 2\,e^-$	$\Delta H = 12.3$ eV	[*44*]
(j)	$e^- + Si_2H_6$	$\rightarrow$	$2\,SiH_3 + e^-$	$\Delta H = ?$	
(k)	$e^- + Si_2H_6$	$\rightarrow$	$SiH_4 + SiH_2 + e^-$	$\Delta H = ?$	

Tab. 3.1: *Auswahl von Primärreaktionen bei der Dissoziation von Silan und Disilan mit Angabe der Reaktionsenthalpien ΔH. Mit * gekennzeichnete Radikale sind in höhere Vibrations- oder Rotationszustände angeregt.*

Bei hinreichend hohem Druck, d.h. geringer freier Weglänge, finden in der Gasphase noch Sekundärreaktionen der Radikale mit anderen Molekülen statt, hauptsächlich mit dem im Überschuß vorhandenen SiH_4. Die Voraussetzung bezüglich der freien Weglänge ist bei den Druckverhältnissen in Standard Plasmaprozessen erfüllt. Der Nachweis der Radikale und der Sekundärprodukte erfolgt meist mit Hilfe massenspektroskopischer Methoden. Die optische Emissions- und Absorptionsspektroskopie (OES und OAS) sowie die kohärente Anti-Stokes-Ramanstreuung (CARS) liefern weitere Charakterisierungsmöglichkeiten der Gasphase [*45,46*]. Einen Überblick über die wichtigsten Sekundär-Reaktionen zeigt Tabelle 3.2. Selbstverständlich müssen bei entsprechenden Konzentrationen auch die Rückreaktionen berücksichtigt werden. Wegen der geringen Ionendichte im Plasma spielen die geladenen Teilchen bei den Gasphasenreaktionen keine große Rolle. Aus diesem Grund sind in der Tabelle nur Neutralteilchenreaktionen aufgelistet. Es ist hingegen sehr wahrscheinlich, daß die Anregung von Radikalen und stabilen Molekülen in höhere Vibrations- oder Rotations-Schwingungszustände einen Einfluß auf die chemischen Reaktionen in der Gasphase und an der Festkörperoberfläche hat.

Die Reaktionen (3) und (4) in Tabelle 3.2 lassen sich zu höheren Silanen hin fortsetzen, so daß bei einem hohen Anteil von SiH_2 die Polymerisation in der Gasphase gefördert wird. Erreicht die Polymerisation Pentasilan (Si_5H_{10}), so hat das die Bildung von noch deutlich größeren Molekülclustern zur Folge [*47*]. Dieser Zusammenhang konnte durch die Kombination von Quadrupol-Massenspektroskopie-Untersuchungen mit Lichtstreuungsexperimenten nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu anderen Modellen, die die Clusterbildung mit Ionenreaktionen in Zusammenhang bringen [*48*], führen *Veprek et al* diesen Prozeß auf die ringförmige Isomerisation des Si_5H_{10} zurück [*47*]. Während Si_xH_{2x+2} (mit x = 1..4) als lineares Molekül vorliegt, ist für Si_5H_{10} die ringförmige Struktur energetisch günstiger. Für Pentasilan ist im Gegensatz zu den

(1)	$Si + SiH_4$	$\rightarrow$	Si_2H_4	
(2)	$SiH + SiH_4$	$\rightarrow$	Si_2H_5 $\rightarrow$	$Si_2H_3 + H_2$
(3)	$SiH_2 + SiH_4$	$\rightarrow$	$Si_2H_6^*$	
(4)	$SiH_2 + Si_2H_6$	$\rightarrow$	Si_3H_8	
(5)	$SiH_3 + SiH_3$	$\rightarrow$	$Si_2H_6^*$	
(6)	$Si_2H_6^*$	$\rightarrow$	$H_3SiSiH + H_2$ $\searrow$ Si_2H_4 (Isomerisation)	
(7)	$H + SiH_4$	$\rightarrow$	$SiH_3 + H_2$	
(8)	$H_2 + SiH_2$	$\rightarrow$	SiH_4	

Tab. 3.2: *Übersicht über die wichtigsten Si_xH_y-Neutralteilchenreaktionen in der Gasphase. Mit * gekennzeichnete Moleküle sind in höhere Vibrations- oder Rotationszustände angeregt.*

linearen Molekülen die Rückreaktion, d.h. die Abspaltung von SiH_2, sehr unwahrscheinlich, da zwei Si-Si-Bindungen aufgebrochen werden müßten. Deshalb ist das Reaktionsgleichgewicht eindeutig zur Bildung noch höherer Silane hin verschoben. Im Extremfall entstehen Teilchen im Größenbereich einiger Mikrometer. Ein solches Pulver läßt sich unter bestimmten Depositionsbedingungen ohne Hilfsmittel direkt im Plasma beobachten. Die Problematik der Pulverbildung wird im Rahmen der Diskussion eigener Meßergebnisse in Kap. 6.5 ausführlicher dargestellt.

Die Reaktion (7) spielt bei GD-Plasma-Verfahren mit H_2-Verdünnung und vor allem bei den in 3.3.2 beschriebenen Remote Plasma Prozessen eine entscheidende Rolle, bei denen Wasserstoffradikale erzeugt werden und anschließend auf das Prozeßgas treffen. Die reaktiven Wasserstoffatome haben auch einen vielfältigen Einfluß auf die Oberfläche der amorphen Siliziumschicht. Wie in Abbildung 3.1 skizziert, ist die Oberfläche eines a-Si:H-Films während der Deposition normalerweise fast vollständig mit Wasserstoff bedeckt. Atomarer Wasserstoff kann nun einerseits vereinzelte Dangling Bonds an der Oberfläche absättigen. Anderseits können unter Bildung von H_2-Molekülen Wasserstoffatome aus ihren Bindungen mit Siliziumatomen herausgelöst werden, wodurch neue Dangling Bonds entstehen. Ferner gehen die Modellvorstellungen davon aus, daß Wasserstoff-Radikale schwache Si-Si-Bindungen aufbrechen können [*49*]. Bei einer geeigneten Rekonstruktion können stabilere Bindungen entstehen, so daß die Wasserstoffatome auf diese Weise zu einer Verbesserung des amorphen Netzwerkes beitragen.

Während Si, SiH und SiH_2 auch in eine hydrogenierte Oberfläche direkt eingebaut werden können, adsorbieren SiH_3-Radikale meistens in einem metastabilen Zustand (Abb. 3.2). Nach dem Modell von *Gallagher* kann sich dieses SiH_3-Molekül gut entlang

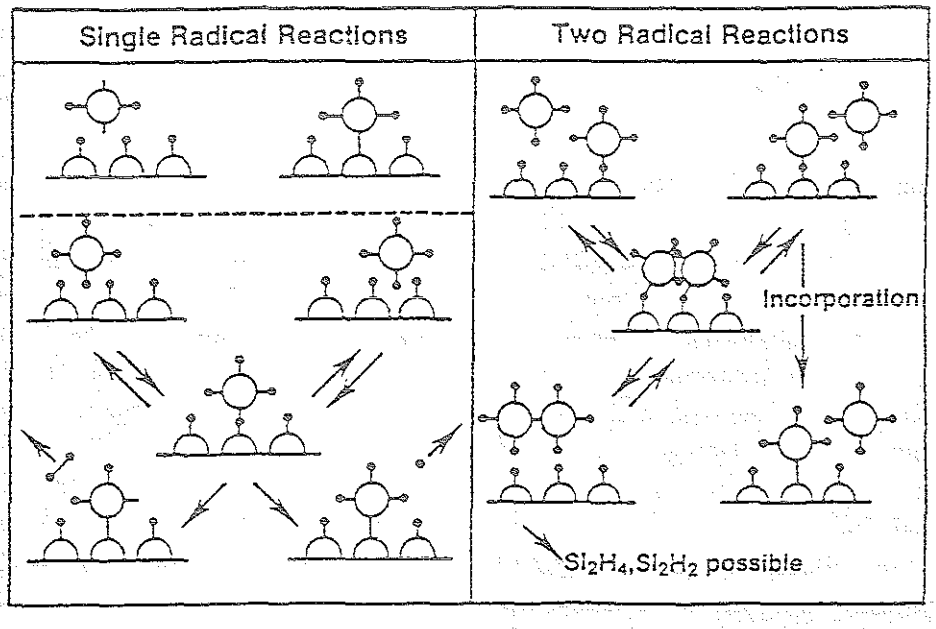


Abb. 3.2: *Chemische Reaktionen der Radikale an der Oberfläche (aus: [50])*

der Oberfläche bewegen und unter Abspaltung eines Wasserstoffmoleküls eine Bindung mit einem Siliziumatom an der Oberfläche eingehen (Abb. 3.2). Eine weitere Möglichkeit ist die Desorption eines Silan-Moleküls, wobei an der Oberfläche ein Dangling Bond übrigbleibt. Ähnliche Überlegungen gelten auch für bimolekulare Reaktionen, die auftreten, wenn zwei SiH_3-Radikale unmittelbar nebeneinander adsorbiert sind.

Während der Einfluß von Ionen auf die Gasphasenreaktionen weitgehend vernachlässigt werden kann, spielen die geladenen Teilchen eine große Rolle, wenn sie auf die Oberfläche auftreffen. Beispielsweise kann ein Teil des Wasserstoffs von der Oberfläche abgespalten werden. *Robertson und Gallagher* weisen darauf hin, daß bei plasmaunterstützten CVD-Prozessen auch ein großer Teil der Si_2H_x-Moleküle und -Radikale durch Sputtereffekte von Ionen und chemische Reaktionen von Monosilan-Radikalen an der Substratoberfläche entsteht [*51*]. Während die Plasmaschäden hochenergetischer Ionen die Morphologie des amorphen Materials nachteilig beeinflussen, haben in-situ Ellipsometriemessungen gezeigt, daß der Beschuß der Oberfläche mit Ionen mittlerer Energie (50 bis 100 eV) zu kompakterem Material führt als das Auftreffen niederenergetischer Ionen (E_{Ion} < 10 eV) [*52*]. Man kann sich vorstellen, daß die Ionen mit einer Energie zwischen 50 und 100 eV zu Beginn des Prozesses Nukleationskeime vom Substrat absputtern und während der Deposition an der Schichtoberfläche schwache Si-Si-Bindungen aufbrechen können. Dadurch wird der Aufbau eines kompakten, weitgehend stressfreien Netzwerkes gefördert. Anderseits ist beim Wachstum amorpher Germaniumschichten mit Hilfe von Ellipsometriemessungen beobachtet worden, daß schon geringe Ionenenergien (15 bis 30 eV) zu einem kompakteren Wachstum beitragen können [*53*]. Die Autoren weisen darauf hin, daß die Struktur weniger von der Ionenenergie als von dem Verhältnis der auftreffenden Ionen zu den (neutralen) Atomen abhängt.

Bisher wurden ausschließlich chemische Reaktionen auf Siliziumbasis betrachtet. Die Dissoziation von German und die anschließenden chemischen Prozesse sind nicht so intensiv erforscht worden wie die SiH_4-Zerlegung und daher auch weniger gut verstanden. Allerdings weisen experimentelle Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen darauf hin, daß sich ein großer Teil der Überlegungen von der a-Si:H-Deposition auch auf CVD-Prozesse zum a-Ge:H-Wachstum übertragen läßt. Beispielsweise wird dem GeH_3 analog zum SiH_3-Radikal eine Schlüsselrolle bei dem Wachstum amorpher Germaniumschichten zugewiesen [*54*]. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Dissoziationsenergie von German (GeH_4) im Vergleich zu Silan niedriger liegt und die Bindungsenergie der Germanium-Wasserstoff-Bindung im Festkörper kleiner ist. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß die besten a-Ge:H-Schichten, die mit der Plasma CVD gewonnen wurden, unter Verwendung eines GeH_4-H_2-Gemisches hergestellt wurden. Die besten Eigenschaften von a-Si:H erhält man hingegen mit reinem, unverdünntem Silan. Die geringere Ge-H-Bindungsenergie hat auch für die Deposition amorpher Silizium-Germanium-Legierungen weitreichende Konsequenzen. So wurde nachgewiesen, daß die deutlich höhere Defektdichte in a-$Si_{1-x}Ge_x$:H im Vergleich zu a-Si:H vor allem auf nicht abgesättigte Valenzbindungen der Germaniumatome zurückzuführen ist [*55*]. Wasserstoff, der die Dangling Bonds normalerweise absättigt, ist überwiegend an Siliziumatomen gebunden.

3.3 Depositionsmethoden

3.3.1 Plasmaunterstützte CVD

Die plasmaunterstützte CVD (engl.: Plasma Enhanced PECVD) oder Glimmentladungs-CVD (engl.: Glow Discharge GDCVD) stellt die am weitesten verbreitete Methode zur Abscheidung hochwertiger amorpher Siliziumschichten und -legierungen dar. Die Zerlegung des Prozeßgases erfolgt nicht thermisch, sondern durch Stöße der überwiegend neutralen Gasteilchen mit Elektronen im Plasma. Während früher häufig Gleichstrom-Glimmentladungen eingesetzt wurden, hat sich mittlerweile die Dissoziation bei einer Radiofrequenz von 13.56 MHz als Standardverfahren weitgehend durchgesetzt. Diese Methode gelangt auch bei der industriellen Fertigung von amorphen Siliziumsolarzellen zum Einsatz.

Die Verwendung eines Plasmas schränkt die Variationsbreite des Gasdrucks erheblich ein. Der Druck darf nicht zu niedrig sein, damit durch eine hinreichend große Anzahl von Stößen genügend neue Ionen erzeugt werden, um die Glimmentladung aufrechtzuerhalten. Andererseits darf er auch nicht zu hoch sein. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen muß groß genug sein, um während der Beschleunigung im elektrischen Feld soviel Energie aufzunehmen, daß beim nächsten Stoß mit einem Gasteilchen eine Dissoziation und/oder eine Ionisation erfolgen kann. Dies läßt sich zwar durch ein höheres elektrisches Feld kompensieren, allerdings wird bei Silan-Plasmen unter hohem Druck und mit hoher HF-Leistung eine Polymerisation in der Gasphase beobachtet, die zu makroskopischen Teilchen (Pulverbildung) und damit verbunden zu schlechten Schichteigenschaften führt [*56*]. Üblicherweise wird ein Druck von 0.1 bis 1 mbar verwendet. In diesem Bereich findet aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge eine Wechselwirkung der Radikale untereinander und mit unzerlegten Molekülen statt. Dabei laufen in der Gasphase chemische Reaktionen ab.

Das Depositionssystem besteht in der üblichen Diodenanordnung im wesentlichen aus zwei Elektroden, die im Abstand weniger Zentimeter in eine Vakuumkammer eingebaut sind. Neben der Hochfrequenz-Wechselspannung wird zwischen die beiden Elektroden häufig zusätzlich eine Gleichstrom Bias-Spannung angelegt. Eine der beiden Elektroden dient gleichzeitig als heizbarer Substrathalter. Die Schichteigenschaften hängen davon ab, ob die geerdete Anode oder die Kathode als Substrathalter verwendet wird [*57*].

Während des Prozesses wird Silan in die Kammer eingelassen und im Plasma durch Elektronenstoß zerlegt. Die reaktiven Radikale tragen zum Schichtwachstum bei; die stabilen gasförmigen Zerlegungsprodukte, vor allem H_2, werden hingegen abgepumpt. Typische Substrattemperaturen liegen im Bereich von 150 bis 300°C. Die Depositionsraten liegen üblicherweise im Bereich zwischen 1 und 5 Å/s. Eine Beimischung von German oder Methan ermöglicht die Herstellung amorpher Siliziumlegierungen. Die Zugabe von Dotiergasen wie z.B. Phosphin erlaubt auf einfache Weise eine Dotierung des Materials. Von dem beschriebenen konventionellen GD-Plasma-Verfahren existieren zahlreiche Modifikationen, von denen an dieser Stelle die Triodenanordnung und die Plasmaanregung bei höheren Frequenzen erwähnt werden sollen.

Der Beschuß der amorphen Schicht mit hochenergetischen Ionen während des Wachstums wird mit einer erhöhten strukturellen Unordnung des Materials in

Verbindung gebracht. Andererseits scheint sich das Auftreffen von Ionen niedriger oder mittlerer Energie vorteilhaft auf die Anzahl der Voids und damit auf die Kompaktheit des Materials auszuwirken. Mit der **Triodenanordnung** läßt sich der Beschuß der Oberfläche mit geladenen Teilchen steuern und die Bombardierung mit hochenergetischen Ionen verhindern [*58*]. In der Literatur sind verschiedene Ausführungen eines Triodenreaktors beschrieben worden. Häufig wird eine Anordnung verwendet, bei der zwischen der als Substrathalter dienenden Anode und der Kathode ein Metallgitter eingebaut wird. Das Plasma wird auf den Raum zwischen Kathode und Gitter eingeschränkt, zwischen Gitter und Anode liegt nur eine Biasspannung an, die das Auftreffen eines großen Teils der Ionen auf das Substrat verhindert. Von Neutralteilchen kann das Gitter hingegen passiert werden. Verschiedene Arbeitsgruppen haben berichtet, daß sich mit der Triodenanordnung amorphe Siliziumlegierungen mit besonders guten elektronischen Eigenschaften und niedrigen Defektdichten herstellen lassen [*58,59*]. Diesem Vorteil steht häufig eine verhältnismäßig niedrige Depositionsrate gegenüber.

Bei der **VHF-Plasma**-CVD (VHF: Very High Frequency) wird mit den im Vergleich zum RF-Plasma höheren Frequenzen des VHF-Bandes gearbeitet (30 - 300 MHz). Es hat sich herausgestellt, daß bei einer Frequenz von 70 MHz im Vergleich zu herkömmlichen RF-Plasma-Schichten eine deutlich höhere Depositionsrate bei nahezu gleichbleibend guten Schichteigenschaften erzielt werden kann. [*60*]. Außerdem bietet das VHF-Plasma sehr günstige Bedingungen für die Deposition von mikrokristallinem Silizium [*61*]. Über die Ursachen für die Frequenzabhängigkeit des Wachstumsprozesses besteht noch weitgehend Unklarheit. Es wird vermutet, daß die veränderte Energieverteilung der Elektronen in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle spielt [*62*].

Wird die Frequenz noch weiter erhöht, so lassen sich bei einer **Mikrowellenanregung** vollkommen veränderte Plasmaeigenschaften beobachten. Die Ursache hierfür ist vor allem die träge Masse der geladenen Teilchen, die dazu führt, daß bei der im Mikrowellenbereich üblicherweise verwendeten Frequenz von 2.45 GHz nicht nur die Ionen, sondern sogar die Elektronen dem hochfrequenten elektromagnetischen Feld nicht mehr folgen können. Die Modellvorstellung über die Veränderung von Plasmaeigenschaften mit der Frequenz stützt sich im wesentlichen auf eine theoretische Arbeit von *Ferreira und Loureiro* [*63*]. In dieser Arbeit wird zwar speziell das Argonplasma behandelt, die Überlegungen lassen sich jedoch auch auf andere Gase übertragen. Ergänzt wird die Theorie von Experimenten der Arbeitsgruppe um *Moisan*, die Gasentladungen über den gesamten Bereich von Radiofrequenzen bis hin zu Mikrowellen untersucht hat [*64,65*].

Es ergibt sich, daß die Elektronenkonzentration im Mikrowellenplasma höher als in einem RF-Plasma mit gleicher Leistung ist. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Energieverteilungsfunktion der Elektronen, die sich mit der Frequenz ändert. Bei einer Frequenzerhöhung ist eine höhere Anzahl von Elektronen aus dem hochenergetischen Ausläufer (Tail) der Verteilungsfunktion zu erwarten. Gleichzeitig nimmt die mittlere Elektronenenergie ab. Die beiden Effekte haben zur Folge, daß das Prozeßgas bei gleicher Leistung im Mikrowellenplasma effektiver zerlegt wird und daher für die Depositionsrate höhere Werte zu erwarten sind. Außerdem wird von einer höheren Ionisationsrate als im RF-Plasma berichtet [*66*]. Da die Ionen dem Mikrowellenfeld nicht

folgen können, sollten sich bei hohen Frequenzen die Plasmaschäden verringern, die durch Ionenbeschuß entstehen.

Die Herstellung von amorphen Siliziumlegierungen mit Hilfe einer Mikrowellenzerlegung von Silan wurde erst von wenigen Arbeitsgruppen untersucht. Die meisten Autoren berichten von erhöhten Depositionsraten [*67,68*], im Extremfall bis zu 250 Å/s [*69,70*]. Über die Schichtqualität werden unterschiedliche Angaben gemacht. Während es *Watanabe et al* gelungen ist, a-SiGe:H mit sehr guten elektronischen Eigenschaften herzustellen [*67*], ist die Qualität der amorphen Siliziumschichten im allgemeinen deutlich schlechter als die optimierter RF Plasma-CVD-Schichten [*70,71*]. Vielversprechend erscheinen allerdings neue Berichte von Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad, die mit Hilfe eines Mikrowellenverfahrens bei sehr hohen Depositionsraten hergestellt worden sind [*72*].

3.3.2 Remote Plasma CVD und Chemical Annealing

Eine weitere Möglichkeit, Schäden in der amorphen Schicht durch den Beschuß mit hochenergetischen Ionen zu vermeiden, stellt das Remote Plasma Verfahren dar. Diese Methode zeichnet sich durch eine räumliche Trennung von Plasma und Substrat aus. In der ersten Vakuumkammer wird meist Wasserstoff, seltener Helium oder Argon, angeregt. Das Gas gelangt anschließend in die eigentliche Depositionskammer, wo die angeregten Gasteilchen auf Moleküle des Prozeßgases treffen und diese in Stößen zerlegen. Als besonders effektive Methode zur Anregung hat sich ein Elektron Cyclotron Resonanz (ECR) Mikrowellenplasma herausgestellt, bei dem über 70 % der Mikrowellenleistung in das Plasma eingekoppelt und dort absorbiert wird [*73*]. Das größte Problem der meisten Remote Plasma Verfahren stellt die niedrige Depositionsrate dar.

Mit der in dieser Arbeit entwickelten Mikrowellen-Plasmaquelle steht eine modifizierte Form eines Remote Plasma CVD Systems zur Verfügung, das in Kap. 5.4 näher beschrieben wird.

Das von *Shimizu* entwickelte Chemical Annealing Verfahren (Abb. 3.3) stellt eine Kombination aus einer herkömmlichen RF-Plasma Deposition und einem Remote Plasma Verfahren dar [*74*]. Während in einem Mikrowellenplasma kontinuierlich Wasserstoffradikale erzeugt werden und anschließend in den Rezipienten gelangen, wird der Fluß des Prozeßgases (Silan) periodisch ein- und ausgeschaltet. Die Silanzerlegung selbst findet in einer Standard-Glimmentladung statt. In jedem Zyklus werden nur wenige Atomlagen a-Si:H abgeschieden, danach wird die Probe jeweils in dem Strom der Wasserstoff-Radikale bei der Substrattemperatur von typisch 300 bis 350°C getempert (annealed). Anschließend wird wieder Silan zugegeben, und der Zyklus aus Deposition und Annealing beginnt von neuem.

Mit dieser Methode konnten kompakte, wasserstoffarme Schichten ($C_{[H]} \approx 1 - 3$ %) mit einer hohen Photoleitung (10^4 $(\Omega cm)^{-1}$) abgeschieden werden [*74*]. Außerdem wurde von einer erhöhten Stabilität dieser Schichten im Vergleich mit herkömmlichen GD-Plasmaschichten berichtet [*75*]. Die verbesserten Schichteigenschaften werden auf

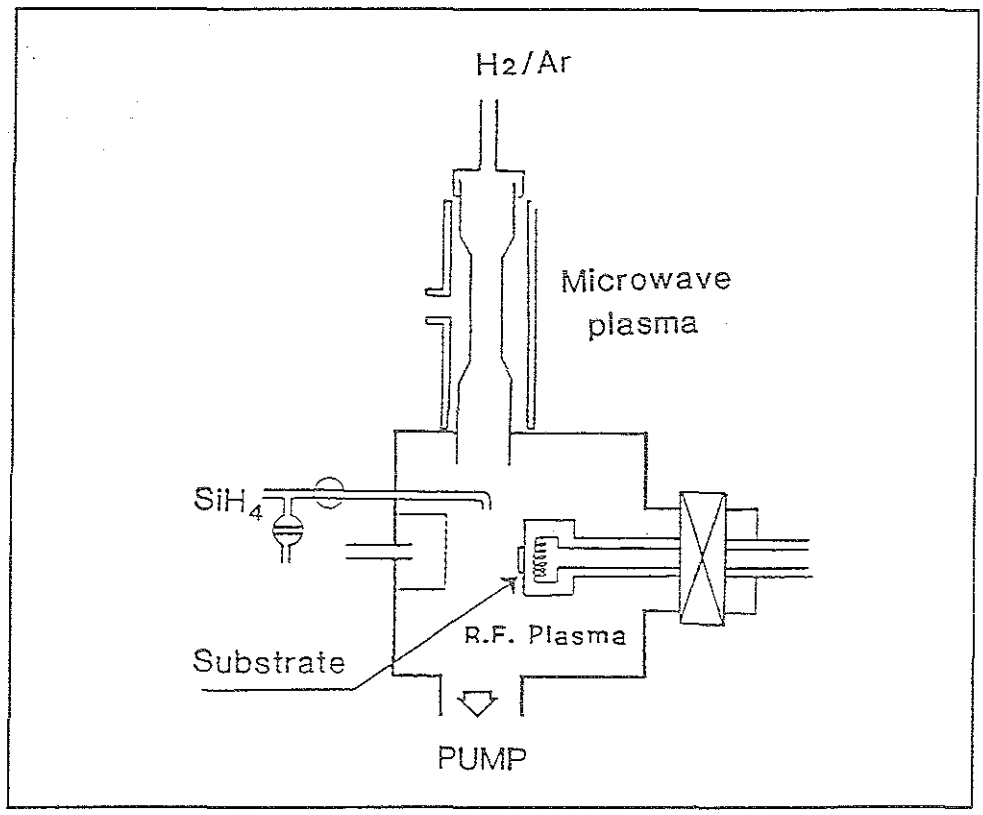


Abb. 3.3: *Reaktoraufbau beim Chemical Annealing Verfahren (aus: [74])*

den Einfluß der Wasserstoff-Radikale während des Annealing-Schrittes zurückgeführt. Es wird vermutet, daß neben anderen Prozessen die Radikale vor allem einen großen Teil des an der Oberfläche gebundenen Wasserstoffs abspalten und auch schwache Silizium-Silizium-Bindungen aufbrechen [*49*]. Dadurch wird eine Quervernetzung des Siliziumnetzwerkes verstärkt, was zu einer verbesserten, voidärmeren Struktur führt, die wenig Wasserstoff enthält. Mittlerweile wurden mit der Chemical Annealing Methode auch schon erfolgreich amorphe Silizium-Germanium-Legierungen hergestellt [*76*].

3.3.3 Photo CVD

Mit der Photo-CVD Methode sind aufgrund ihrer guten Kontrollierbarkeit wichtige Erkenntnisse zur Dissoziation von Silan und German gewonnen worden. Die Wahl der Lichtwellenlänge als freier Parameter ermöglicht die gezielte, selektive Anregung und Dissoziation von Molekülen bei definierten Energien, wobei eine Ionisation des Gases vermieden werden kann. Auf diese Weise lassen sich verhältnismäßig einfach die Dissoziationsenergien verschiedener Moleküle bestimmen. Ein wichtiger Vorteil gegenüber der GD CVD Methode besteht darin, daß bei der Photo CVD kein Plasma vorliegt und daher Plasmaschäden im Film und Verschleppungseffekte, die aufgrund einer Plasmawechselwirkung mit den Wänden des Rezipienten auftreten können, vermieden werden. Anderseits stellt das Zudampfen der Fenster der Vakuumkammer ein großes technologisches Problem dar.

In den letzten Jahren hat sich neben der Quecksilberdampflampe der Laser als wichtigste Lichtquelle für die Photo-CVD durchgesetzt. Man unterscheidet zwei grundsätzlich verschiedene Mechanismen der Anregung [*77*]:
Bei der **UV-Laser-CVD**, bei der meist Excimer Laser eingesetzt werden, reicht die Energie der Photonen aus, um direkt Bindungen in den Gasmolekülen aufzubrechen. Für die Herstellung von a-Si:H wird aufgrund der niedrigeren Dissoziationsenergie Disilan anstelle von Silan als Prozeßgas verwendet. Si_2H_6 zeigt bei einer Wellenlänge von 200 nm eine deutliche Absorption, und mit dem ArF Laser steht eine Lichtquelle zur Verfügung, die bei 193 nm emittiert. Eine Möglichkeit der Variation bietet die Hg-sensibilisierte Photo-CVD [*78*]. Bei dieser Methode werden mit dem UV-Licht primär Quecksilberatome angeregt, die anschließend in Wechselwirkung mit den SiH_4- oder Si_2H_6-Molekülen treten und diese zerlegen.
Für die **IR-Laser-CVD** oder **Photothermische CVD** werden meist CO_2-Laser verwendet. Die Photonenenergie reicht im infraroten Wellenlängenbereich nicht aus, um Molekülbindungen direkt aufzubrechen. Stattdessen werden die Teilchen in einen höheren Vibrations-Schwingungszustand angeregt. Multiphoton-Anregung oder Stöße von angeregten Molekülen führen zu einer Dissoziation. Dieser Prozeß, bei dem letztlich die Gastemperatur erhöht wird, ist eng mit den thermischen Dissoziationsverfahren verwandt.

Die Eigenschaften der mit Photothermischen CVD deponierten amorphen Siliziumschichten sind bisher denen von optimierten RF-Plasma CVD Filmen deutlich unterlegen [*8*]. Mit dem UV-Photo CVD Verfahren sind hingegen Ergebnisse erzielt worden, die mit sehr guten konventionellen Plasmaschichten vergleichbar sind. Es konnten sogar schon Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von über 11 % hergestellt werden [*79*].

3.3.4 Hot Wire CVD

Bei dem Hot Wire Verfahren ist die Dissoziation des Prozeßgases ähnlich wie bei der klassischen CVD Deposition aus der Gasphase auf einen thermischen Prozeß zurückzuführen. Dies geschieht allerdings nicht direkt am Substrat, sondern mit Hilfe eines heißen Drahtes, der in einem Abstand von wenigen Zentimetern zum Substrat angebracht ist. Diese Methode hat den Vorteil, daß man bei deutlich niedrigeren Substrattemperaturen höhere Depositionsraten erzielen kann. Außerdem läßt sich die Substrattemperatur und damit der Wasserstoffgehalt der Schichten unabhängig von der Glühdrahttemperatur variieren, die ihrerseits stark die Zerlegung der Gasmoleküle beeinflußt. Ein offensichtlicher Vorteil der thermischen Zersetzung gegenüber Plasmaverfahren besteht darin, daß der Gasdruck prinzipiell über viele Größenordnungen variabel einstellbar ist, da man nicht durch Anforderungen, die zur Aufrechterhaltung des Plasmas nötig sind, beschränkt ist.

Das Hot Wire Verfahren wurde von mehreren Arbeitsgruppen zur Herstellung hochwertiger amorpher Siliziumschichten [*80-83*] und Silizium-Germanium-Legierungen [*84*] eingesetzt. Versuchsaufbau und Depositionsparameter unterscheiden sich dabei deutlich. Die Angaben zum Gasdruck variieren von $5 \cdot 10^{-3}$ bis 10 mbar. Während *Matsumura* als optimale Filamenttemperatur einen Bereich von 1200 bis 1350°C angibt,

verwendet beispielsweise *Mahan* deutlich höhere Temperaturen (um 1900°C). Die Depositionsraten liegen im allgemeinen höher als bei herkömmlichen GD-Schichten und erreichen im Extremfall und unter Einbußen bei der Schichtqualität Werte von über 100 Å/s [*85*]. Als Filamentmaterial wird wegen des hohen Schmelzpunktes meist Wolfram benutzt. In einer systematischen Untersuchung verschiedener Metalldrähte (2%Th-W, Ta, Mo), die zur Silandissoziation auf Temperaturen bis 1400°C geheizt wurden, hat sich gezeigt, daß das Material des Glühdrahtes keinen Einfluß auf die Schichteigenschaften hat [*85*].

Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Hot Wire Experimente der Arbeitsgruppe um *Mahan*, die bei hohen Substrattemperaturen von über 400°C sehr wasserstoffarme Schichten ($C_{[H]} \approx 1$ %) mit überraschend niedrigen Defektdichten ($N_D \approx 4 - 7 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}) hergestellt hat [*86*]. Diese Schichten zeigen unter Lichteinwirkung eine deutlich höhere Stabilität als Plasma-CVD-Schichten mit vergleichbaren Defektdichten [*87*]. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß der Wasserstoffgehalt für Substrattemperaturen von 150 bis 350°C linear von 20 auf 7 % abnimmt. In diesem Bereich zeigen die Hot Wire Proben auch vergleichbare Eigenschaften wie GD Schichten. Dies gilt im speziellen auch für das Degradationsverhalten. Bei einer weiteren Erhöhung der Substrattemperaturen wird ein starker Abfall des Wasserstoffgehaltes beobachtet, den man von Plasma-Schichten nicht kennt [*88*]. Die Ursache für diese Änderung des Wachstumsverhaltens ist bislang ungeklärt.

Die Hot Wire Methode wird zur Zeit am ehesten als Alternative zur Standard RF-Plasma-CVD angesehen. Bei der Herstellung von dünnen Diamantfilmen wird das Verfahren schon heute in industriellem Maßstab angewendet [*89*]. An diesem Materialsystem wurde auch gezeigt, daß mit einer geeigneten Anordnung parallel verlaufender Heizdrähte eine homogene Deposition großer Flächen möglich ist.

Die Abscheidung von a-Si:H-Schichten durch thermische Zersetzung von Silan steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Neben den hohen Erwartungen an die Schichtqualität stellt vor allem die Frage nach Unterschieden im Wachstumsprozeß von Hot Wire und Plasma CVD Verfahren eine Motivation für die Entwicklung einer Hot Wire Quelle dar (→ Kap. 5). Außerdem wird die Anwendung der Hot Wire Methode auf andere Materialsysteme (a-Ge:H und a-$Si_{1-x}Ge_x$:H) erweitert.

Kapitel 4

Charakterisierungsmethoden

Der erste Teil dieses Abschnittes befaßt sich mit den wichtigsten Verfahren zur Charakterisierung der Eigenschaften amorpher Dünnschichten. Um eine möglichst umfassende Information über Struktur sowie elektronische und optische Materialeigenschaften zu gewinnen, ist es sinnvoll, eine große Anzahl verschiedener, sich gegenseitig ergänzender Meßmethoden einzusetzen. Ein Schwerpunkt der Charakterisierung wurde auf die Infrarot-Spektroskopie gelegt, da diesem Verfahren aufgrund seiner Schnelligkeit und der großen Informationsbreite bei der Optimierung der Schichteigenschaften im Rahmen dieser Arbeit eine besondere Bedeutung zukommt. In einem zweiten Teil wird das verwendete Quadrupol-Massenspektrometer vorgestellt, mit dem die Radikalzusammensetzung in der Gasphase bestimmt werden kann.

4.1 Charakterisierung der Materialeigenschaften

4.1.1 Infrarotspektroskopie

Im infraroten Wellenlängenbereich läßt sich eine Wechselwirkung des Lichtes mit Molekülschwingungen oder mit Schwingungen von in Festkörpern gebundenen Atomen beobachten. Voraussetzung für eine Infrarot-Aktivität ist ein dynamisches elektrisches Dipolmoment. Die Wechselwirkung führt zu einer Absorption bei charakteristischen Wellenlängen. Da auch die Struktur in der Umgebung der Absorptionszentren einen Einfluß auf die mikroskopische Polarisierbarkeit hat, liefert die Infrarot-Spektroskopie neben der Information über die an der Schwingung beteiligten Komponenten auch Informationen über die Bindungszustände und die Mikrostruktur des Materials.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten mittleren Infrarotbereich wird die Absorption in dem Wellenzahlenbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} gemessen. Da in diesem Spektralbereich nur intensitätsschwache Lichtquellen zur Verfügung stehen, ist der Zeitaufwand, um mit einer dispersiven spektroskopischen Methode rauscharme Spektren hoher Auflösung zu erhalten, sehr hoch. Aus diesem Grund wird die Fouriertransformations-Infrarot-spektroskopie (FT-IR) angewendet [*90*]. Bei diesem Verfahren wird das Licht in einer Michelson-Anordnung an einem halbdurchlässigen Spiegel in zwei Teilstrahlen aufgespaltet, die anschließend jeweils von einem Spiegel auf den Strahlteiler zurück-reflektiert werden. Während einer dieser Spiegel eine feste Position hat, wird der andere in einer präzisen periodischen Bewegung in Strahlrichtung verschoben. Die beiden

überlagerten Strahlbündel treffen hinter dem Strahlteiler auf die zu untersuchende Probe mit der Transmission $T(\omega)$. Berücksichtigt man die Phasenverschiebung durch die periodische Spiegelbewegung mit der Auslenkung x, so überlagern sich am Detektor zwei Strahlen mit den Feldstärken

$$E_1 = \sqrt{I_0 T(\omega)} \sin \omega t$$

$$E_2 = \sqrt{I_0 T(\omega)} \sin(\omega t + \tfrac{2\omega x}{c})$$

Die gemessene Intensität ergibt sich zu:

$$dI(\omega,x) \propto (|E_1 + E_2|^2) d\omega = (2I_0 T(\omega) + 2I_0 T(\omega) \cos(\frac{2\omega x}{c})) d\omega \qquad (3)$$

Integration ergibt:

$$I(x) = \text{konst.} + 2I_0 \int_0^\infty T(\omega) \cos(\frac{2\omega x}{c}) d\omega \qquad (4)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt die eigentliche Interferogrammstruktur und stellt gleichzeitig die Fourier-Transformierte der gesuchten Transmission $T(\omega)$ dar. Das während einer Spiegelperiode aufgenommene Interferogramm enthält also alle Informationen über das gesamte Frequenzspektrum. Hier wird der entscheidende Vorteil der FT-IR Spektroskopie deutlich: ein vollständiges Spektrum läßt sich in wenigen Minuten aufnehmen; die Auflösung wird lediglich durch die maximale Spiegelverschiebung beschränkt.

Es steht ein FT 740 Spektrometer der Firma Nicolet mit einer maximalen Auflösung von 0.3 cm^{-1} zur Verfügung. Als Lichtquelle dient ein elektrisch geheizter Siliziumkarbidstab (Globar). Die Fouriertransformation wird vollautomatisch auf dem Steuerrechner durchgeführt.

Bei Transmissionsmessungen im Infraroten ist zu berücksichtigen, daß neben der festen Probe auch Gasmoleküle im Probenraum infrarotaktive Schwingungen aufweisen und daher Licht absorbieren. Besonders störend ist Wasserdampf, der aufgrund einer Vielzahl möglicher Rotations- und Vibrationsschwingungen eine große Anzahl von Moden im Bereich von 1300 bis 1900 cm^{-1} besitzt. Außerdem werden noch bei ungefähr 2300 cm^{-1} zwei starke Absorptionsbanden beobachtet, die auf C-O-Schwingungen des in der Luft vorhandenen Kohlendioxids zurückzuführen sind. Um den Einfluß dieser Gase möglichst gering zu halten, wird das Spektrometer mit getrocknetem Stickstoff gespült.

Als Substratmaterial dienen für die IR-Messungen doppelseitig polierte Siliziumwafer. Obwohl reines kristallines Silizium keine infrarotaktiven Moden besitzt, treten neben Reflexionsverlusten an der Oberfläche mehrere Absorptionsbanden zwischen 600 und 900 cm^{-1} auf. Die Ursache hierfür sind in erster Linie Zwei-Phononen-Prozesse [*91*]. In einer Referenzmessung wird deshalb zuerst ein unbeschichtetes Substrat vermessen. Anschließend wird die Transmission der amorphen Schicht mit Substrat bestimmt und auf die Referenzmessung normiert.

$$\frac{I_{Messung}}{I_{Referenz}} = \frac{I_0(1-R_{LF})T_F(1-R_{FS})T_S(1-R_{SL})}{I_0(1-R_{LS})T_S(1-R_{SL})}$$

mit T_S (T_F) : Transmission des Substrates (des amorphen Films)

R_{LF} (R_{FS}/R_{SL}) : Reflexion an der Grenzfläche Luft-Film (Film-Substrat / Substrat-Luft)

Da die Brechungsindizes von amorphem (n≈3.3) und kristallinem Silizium (n=3.4) sehr ähnlich sind, kann die Reflexion zwischen Substrat und amorpher Schicht vernachlässigt werden.

Mit $(1-R_{FS}) \approx 1$ und $(1-R_{LF}) \approx (1-R_{LS})$ erhält man :

$$T_F(\nu) = \frac{I_{Messung}}{I_{Referenz}}$$

Neben einer Korrektur der störenden Absorption durch das Substratmaterial wird auf diese Weise auch die frequenzabhängige Charakteristik von Lichtquelle, Strahlteiler und Detektor kompensiert. Für die Absorption ergibt sich damit:

$$\alpha(\nu) = -\frac{1}{d}\ln(T_F(\nu)) \qquad \text{d: Schichtdicke} \qquad (5)$$

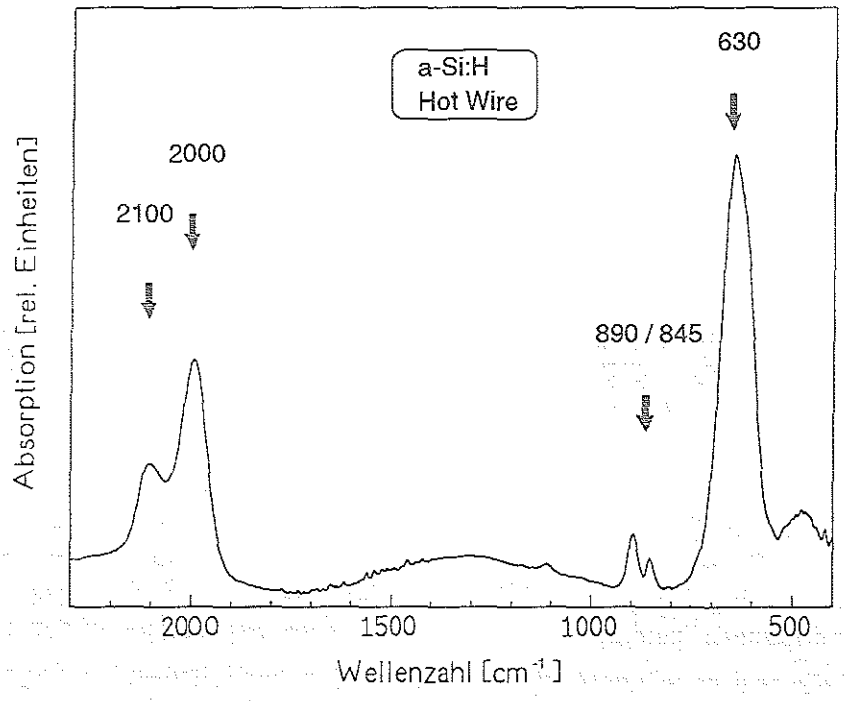


Abb. 4.1: *Typisches IR-Absorptionsspektrum einer a-Si:H Hot Wire Probe. Die im Text vorgestellte Si-H-Streckschwingung an Voids (2080 cm^{-1}) tritt in diesem Spektrum bei 2100 cm^{-1} auf. Gründe für die Frequenzverschiebung werden in Kap. 6.2 diskutiert.*

Wellenzahl [cm^{-1}]	Bezeichnung	Schwingungsmode
570	Ge-H Wackelschwingung $Ge\text{-}H_2$ (engl.: *wagging mode*)	
630	Si-H, $Si\text{-}H_2$ Wackelschwingung	
775 835	$Ge\text{-}H_2$ Biege- und Scherenschwingung (engl.: *bending [rocking / scissors] mode*)	
845 890	$(Si\text{-}H_2)_n$ *wagging mode / scissor bending* (bei Polymeren)	
870	$Si\text{-}H_2$ Scherenschwingung (engl.: *scissor bending mode)*	
1880	Ge-H Streckschwingung im Volumen (engl.: *stretching mode*)	
2000	Si-H Streckschwingung im Volumen	
1970	Ge-H Streckschwingung an Voids/ inneren Grenzflächen	
2080	Si-H Streckschwingung an Voids/ inneren Grenzflächen	
○ Si, Ge		● H

Tabelle 4.1 : *IR-Schwingungsmoden von hydrogeniertem Silizium und Germanium. Die Angaben zu den $Si\text{-}H_2$-Moden zwischen 845 und 890 cm^{-1} sind Ref. [92] entnommen.*

In Abb. 4.1 ist zur Veranschaulichung ein typisches Absorptionsspektrum einer a-Si:H-Probe dargestellt. Tab. 4.1 zeigt eine Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden zu den entsprechenden Si-H-Schwingungen. In dieser Tabelle sind neben den deutschen Namen der Schwingungen auch die weitaus üblicheren englischsprachigen Bezeichnungen aufgeführt, auf die im folgenden häufig zurückgegriffen wird. Die Wackelschwingung (630 cm^{-1}) ist gut geeignet zur Bestimmung des Gesamtwasserstoffgehaltes, da die Frequenzlage dieser Schwingung unabhängig von der Bindungskonfiguration des Wasserstoffs ist. Über die Interpretation der Si-H-Streckschwingungen gab es jahrelang widersprüchliche Aussagen. *Beyer und Wagner* [*93*] haben darauf hingewiesen, daß die Streckschwingung bei 2000 cm^{-1} auf Wasserstoff im kompakten

Volumenmaterial und die 2080 cm^{-1} Schwingung auf Wasserstoff, der an inneren Oberflächen (Voids) gebunden ist, zurückzuführen ist. Die Deutung stützt sich im wesentlichen auf vergleichende Messungen an kristallinen Siliziumoberflächen, bei denen die Infrarotschwingungen des gebundenen Wasserstoffs bei 2080 cm^{-1} auftreten. Andere Arbeitsgruppen interpretierten die 2000 cm^{-1} Absorption als Streckschwingung von isoliert gebundenem Wasserstoff (Si-H) und die Absorption bei 2080 cm^{-1} als Silizium-Wasserstoff-Streckschwingung, bei der an einem Siliziumatom zwei Wasserstoffatome gebunden sind ($Si\text{-}H_2$) [*94,95*]. Eine experimentelle Trennung der beiden Einflüssse ist schwierig, da vor allem von wasserstoffreichen a-Si:H-Schichten mit einem hohen $Si\text{-}H_2$-Anteil bekannt ist, daß der Wasserstoff zu großen Teilen in Clustern vorliegt [*96*]. Es liegt die Vermutung nahe, daß diese Wasserstoffcluster in kleinen Voids lokalisiert sind [*97*]. Ein gutes Maß für $Si\text{-}H_2$ ist die Intensität der Biege- und Scherenschwingungen mit Peaks bei 845 und 890 cm^{-1}. Gegen eine direkte Korrelation von 2080 cm^{-1} Mode und $Si\text{-}H_2$-Schwingungen sprechen auch Messungen an a-Si:H, bei denen zwar ein Peak bei 2080 aber keiner bei 845 bzw. 890 cm^{-1} gefunden wurde [*98*]. Mittlerweile ist weitgehend akzeptiert, daß die Unterschiede der Bindungskonfiguration zwischen Si-H und $Si\text{-}H_2$-Schwingungen den großen Frequenzunterschied der beiden Streckschwingungen nicht erklären können. Aus diesem Grund wird im folgenden das Verhältnis der Absorptionen bei 2080 und 2000 cm^{-1} als Maß für die Anzahl von Voids interpretiert. Eine weitergehende Diskussion zur Interpretation der Si-H-Streckschwingungen und zur Frequenzlage - die Angaben für die höherenergetische Mode variieren zwischen 2070 cm^{-1} [*97*] und 2100 cm^{-1} [*99*] - erfolgt im Rahmen der Auswertung eigener Meßergebnisse in Kapitel 6.2.

Zur Auswertung wird im wesentlichen auf ein Verfahren von *Brodsky, Cardona und Cuomo* [*100*] zurückgegriffen. Demnach ist die integrierte Absorption eines Si-H-Absorptionspeaks proportional zur Anzahl der Oszillatoren, d.h. in diesem Fall zur Anzahl gebundener Wasserstoffatome:

$$N_H = A \cdot \int_{\upsilon} \frac{\alpha(\upsilon)}{\upsilon} d\upsilon \qquad (6)$$

Die Proportionalitätskonstante A ist proportional zur reziproken Oszillatorstärke und wird mit Hilfe unabhängiger Meßverfahren der Wasserstoffkonzentration wie z.B. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) oder Wasserstoffeffusion bestimmt. Der Wasserstoffgehalt läßt sich sowohl anhand der Streck- als auch mit Hilfe der Wackelschwingung berechnen. Für die Streckschwingung gibt es allerdings Hinweise, daß die zugehörige Proportionalitätskonstante eine Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen bzw. von der Filmmorphologie aufweist [*101*]. Außerdem ist unklar, ob beiden Moden die gleiche Oszillatorstärke zugeordnet werden kann [*99,102*]. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit die Wagging Mode bei 630 cm^{-1} ausgewertet. Die veröffentlichten Werte von A liegen zwischen $1.6 \cdot 10^{19}$ cm^{-2} und $2.1 \cdot 10^{19}$ cm^{-2} [*99,102,103*]. Aufgrund eigener Effusionsmessungen an ausgewählten a-Si:H-Proben wird bei der Auswertung im Rahmen dieser Arbeit für die Biegeschwingung eine Proportionalitätskonstante von $2.0 \cdot 10^{19}$ cm^{-2} zugrunde gelegt.

Die integrierte Absorption wird mit Hilfe eines Fitprogrammes berechnet. Die einzelnen Peaks werden unter Berücksichtigung des Untergrundes durch eine Gauß-

Funktion angefittet. Bei der Berechnung des Integrals wird zur Vereinfachung in einer Näherung angenommen, daß für die kleinen relativen Frequenzänderungen innerhalb der Integrationsgrenzen gilt:

$$\int_{\upsilon} \frac{\alpha(\upsilon)}{\upsilon} d\upsilon \approx \frac{1}{\upsilon_0} \int_{\upsilon} \alpha(\upsilon) d\upsilon \qquad (7)$$

ν_0 : Frequenzlage Peakmaximum

Die Wasserstoffkonzentration errechnet sich aus:

$$C_{[H]} = \frac{N_H}{N_{Si} + N_H} \qquad (8)$$

Dabei wird für $N_{Si} + N_H$ ein fester Wert von $5.0 \cdot 10^{22}$ cm^{-3} benutzt [*99*]. Bei Schichtdicken kleiner als 1 µm wird allerdings beobachtet, daß mit dieser einfachen Auswertung überhöhte Werte für den Wasserstoffgehalt ermittelt werden. Der Effekt läßt sich wie folgt veranschaulichen: die Intensität eines Lichtbündels, das nach Transmission von Substrat und Film an der Grenzfläche zur Luft reflektiert wird und aufgrund von Mehrfachreflexion den Film mehrmals durchläuft, ist größer, wenn die absolute Absorption zuvor kleiner ist. Das bedeutet, daß Mehrfachreflexionen mit abnehmender Schichtdicke eine zunehmende Bedeutung erlangen, da sich der Anteil der mehrfach reflektierten Lichtbündel, die auf dem längeren optischen Weg eine größere Anzahl von Si-H-Schwingungen anregen, erhöht. Dadurch wird bei kleinen Schichtdicken die Absorption scheinbar vergrößert. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine empirisch gefundene Näherung zur schichtdickenabhängigen Korrektur des Wasserstoffgehaltes verwendet, die für Dicken kleiner als $d \leq 1$ µm gültig ist [*104*]:

$$c_{[H]_{korr.}} = \frac{c_{[H]}}{1.72 - 0.7 \cdot d} \qquad d: \text{ Schichtdicke in } \mu m \qquad (9)$$

Aus den integrierten Absorptionen der Streckschwingungen läßt sich ein Strukturfaktor Θ berechnen:

$$\Theta = \frac{\frac{1}{2080} \int_{2080} \alpha(\upsilon) d\upsilon}{\frac{1}{2080} \int_{2080} \alpha(\upsilon) d\upsilon + \frac{1}{2000} \int_{2000} \alpha(\upsilon) d\upsilon} \qquad (10)$$

Eine Zunahme von Θ wird von verschiedenen Autoren mit einer Erhöhung der Voidanzahl korreliert [*24,105*].

Die Auswertung von a-Ge:H-Infrarotspektren läßt sich im Prinzip analog zu der von a-Si:H-Proben durchführen. Man findet auch im amorphen Germanium die Wasserstoff-Wackel-, Streck- und Scherenschwingungen. Die Peaks sind im Vergleich zu a-Si:H zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben, eine Übersicht liefert Tab. 4.1. Aus dem Verhältnis der Streckschwingungen lassen sich Rückschlüsse auf die Mikrostruktur von a-Ge:H ziehen [*106*]. Bei der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffgehaltes wird

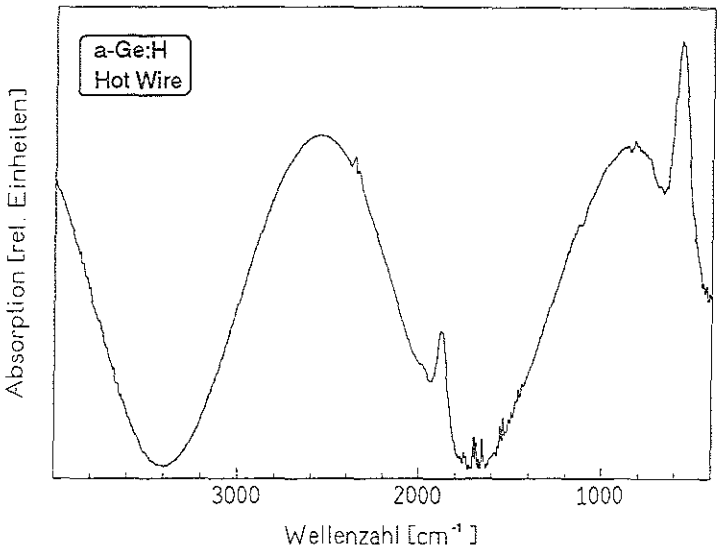


Abb. 4.2: *IR-Absorptionsspektrum eines auf kristallinem Silizium geschiedenen amorphen Germaniumfilms*

eine inverse Oszillatorstärke von $A_{(Ge)} = 1.1 \cdot 10^{19}$ cm^{-2} [*102*] und eine atomare Dichte von $N_{Ge} + N_H = 4.5 \cdot 10^{22}$ cm^{-3} eingesetzt. Eine Komplikation tritt allerdings durch den deutlich höheren Brechungsindex von a-Ge:H ($n \approx 4.1$) gegenüber dem kristallinen Siliziumsubstrat auf. Die daraus resultierenden Interferenzerscheinungen aufgrund von Mehrfachreflexionen werden im Spektrum durch einen periodischen Untergrund widergespiegelt (Abb. 4.2). Aus diesem Grund wird für eine vollständige Reihe von Germaniumproben eine Wasserstoff-Effusionsmessung zur Kalibrierung durchgeführt. Einzelheiten dazu werden in Kapitel 6.2 diskutiert.

4.1.2 Leitfähigkeitsmessungen

Die Messung von Photo- und Dunkelleitung stellt - auch in Hinblick auf mögliche Anwendungen in der Photovoltaik - eine fundamentale Charakterisierung amorpher Siliziumlegierungen dar. Um eine gute Kontaktierung zu gewährleisten, ist es notwendig, vor der Messung Metallkontakte auf die Probe aufzubringen. Dafür werden zwei ungefähr 0.8 mm breite Aluminium-Streifen parallel in einem Abstand von 4 mm aufgedampft. Sie liefern im allgemeinen einen guten ohmschen Kontakt. Ausnahmen bilden lediglich stark oxidierte Schichten.

Die Probe wird mit Leitsilber auf einen heizbaren Substrathalter mit einer Saphirplatte aufgeklebt. Auf der Saphirplatte befindet sich auch ein Thermoelement zur Temperaturmessung. Als Stromzuführung werden zwei dünne Kontaktdrähte ebenfalls mit Leitsilber auf den aufgedampften Metallstreifen befestigt. Die Messung erfolgt in einem Vakuum von ungefähr 10^{-5} mbar, um Verfälschungen des Dunkelwiderstandes beispielsweise durch eine Bedeckung der Oberfläche mit Wasser möglichst gering zu halten. Eine Wasserbelegung könnte zu einer Anreicherungsrandschicht und damit zu einer Bandverbiegung an der Siliziumoberfläche führen. Mit einem Keithley 616

Elektrometer lassen sich Widerstände bis $2 \cdot 10^{14}\ \Omega$ bestimmen. Um möglichst definierte Ausgangsbedingungen zu schaffen, werden alle Schichten zuerst ungefähr eine Stunde lang bei einer Temperatur von 180° C getempert. Anschließend wird während des Abkühlprozesses temperaturabhängig die Leitfähigkeit gemessen.

Während bei tiefen Temperaturen und hohen Defektdichten der Stromtransport von Hopping-Prozessen zwischen benachbarten lokalisierten Zuständen oder (bei sehr tiefen Temperaturen) zwischen Zuständen am Ferminiveau dominiert wird [*11*], bestimmt im betrachteten Temperaturbereich oberhalb der Raumtemperatur der Ladungsträgertransport in ausgedehnten Zuständen nahe der Bandkante die Leitfähigkeit $\sigma(T)$. Dieser Prozeß ist thermisch aktiviert und läßt sich beschreiben durch [*6*]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{\frac{-E_A}{kT}} \qquad \text{mit} \quad E_A = E_c(T) - E_F(T) \qquad (11)$$

und:

$$\sigma_0 = e \cdot N_c \cdot kT \cdot \mu_e$$

N_c = Zustandsdichte an der Leitungsbandkante

μ_e = Elektronenbeweglichkeit

Obwohl die Literaturangaben über die Konstante σ_0 stark variieren, ist mittlerweile ein Wert von $\sigma_0 = 150\ (\Omega\text{cm})^{-1}$ [*107*] weitgehend akzeptiert.

Das typische Ergebnis einer temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessung an einer a-Si:H-Probe zeigt das Bild 4.3. Die Dunkelleitung nimmt im Bereich von 180° C bis Raumtemperatur um mehr als fünf Größenordnungen ab. Bei den Meßergebnissen in Kapitel 6 werden, wenn nicht anders angegeben, nur Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur vorgestellt. Kennzeichnend für amorphes Silizium ist ein starker Anstieg der Leitfähigkeit unter Beleuchtung. Um bessere Aussagen über die vom Licht generierten Ladungsträger treffen zu können, wurde in Abbildung 4.3 anstelle der Photoleitung die Differenz aus Photo- und Dunkelleitfähigkeit $\Delta\sigma_{photo}$ aufgetragen.

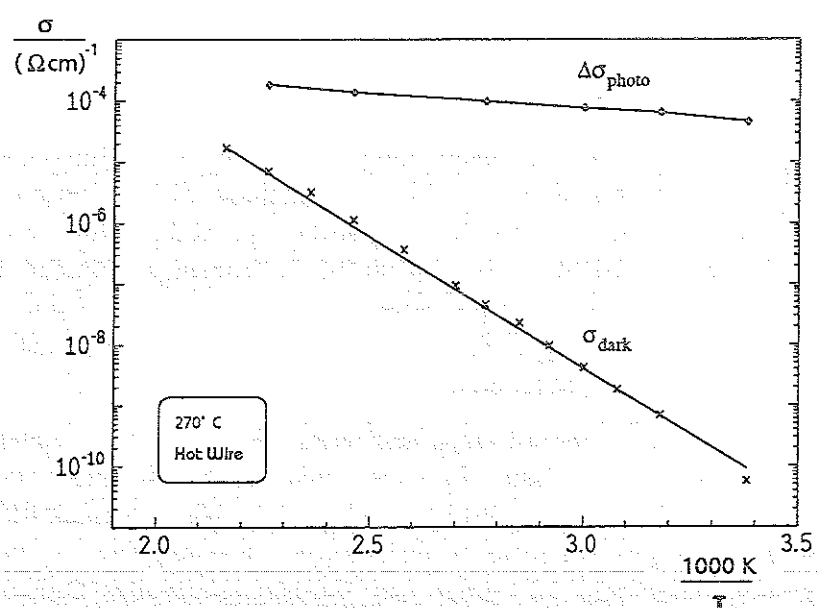


Abb. 4.3: *Temperaturabhängige Dunkel- und Photoleitung einer amorphen Siliziumschicht*

In dem vorhandenen Meßaufbau werden die Proben mit einer Intensität von ungefähr 100 $mWcm^{-2}$ von einer Halogenlampe bestrahlt. Eine Kalibrierung der Intensität erfolgt mit Hilfe fünf amorpher Siliziumschichten, deren Photoleitung zuvor unter einem Sonnensimulator bestimmt wurde. Der Sonnensimulator liefert ein sonnenähnliches Spektrum unter standardisierten AM 1,5 Bedingungen (100 $mWcm^{-2}$). Trotzdem ist der *absolute* Fehler größer als ± 50 %, was besonders bei dem Vergleich der Meßwerte mit denen anderer Arbeitsgruppen zu berücksichtigen ist. Dieser Fehler erscheint hoch, wird jedoch relativiert, wenn man bedenkt, daß auf der logarithmischen Skala Effekte im Bereich von Größenordnungen zu erwarten sind. Außerdem ist der *relative* Fehler beim Vergleich verschiedener Proben, die unter gleichen Bedingungen in der Apparatur gemessen wurden, deutlich kleiner. Dies wird durch eine gute Reproduzierbarkeit mit Abweichungen von ± 20 % belegt. Eine Fehlerabschätzung für die Dunkelleitung ergibt ähnliche Werte. Die Hauptfehlerquellen liegen hier in Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Probentemperatur. Außerdem ist oft eine Extrapolation der Leitfähigkeit bis Raumtemperatur notwendig, da besonders bei dünnen a-Si:H-Schichten der Widerstand bei dieser Temperatur höher als $2 \cdot 10^{14}\ \Omega$ ist.

Die Photoleitung ist eng mit der Dunkelleitung korreliert [*108*]. Schon geringe Dotierungen können zu einem deutlichen Anstieg von Dunkel- und Photoleitung führen. Daher ist die alleinige Angabe der Photoleitung nur bedingt sinnvoll. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wird häufig die Photoempfindlichkeit, die durch das Verhältnis von Photo- zu Dunkelleitung definiert ist, angegeben. Sie bewegt sich bei guten amorphen Siliziumproben in der Größenordnung von 10^5 bis zu einigen 10^6 [*8*].

4.1.3 Bestimmung der Defektzustandsdichte

Es werden zwei verschiedene Methoden zur experimentelle Bestimmung der Defektdichte benutzt: die Constant Photocurrent Method (CPM) und die Photothermische Ablenkungsspektroskopie (engl.: Photothermal Deflection Spectroscopy, PDS). In beiden Fällen wird die spektrale Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten im Subbandgap-Bereich gemessen.

Bei der CPM wird eine Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt und der Photostrom zwischen zwei Metallkontakten in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen [*109,110*]. Unter der Voraussetzung $\alpha \cdot d \ll 1$, die bei den verwendeten amorphen Schichten mit Dicken $d \approx 1\ \mu m$ im Subbandgap-Bereich gut erfüllt ist, ergibt sich für den Photostrom:

$$I_{Ph}(E) = const. \cdot \alpha(E)\tau(E)N_{Ph}(E) \qquad (12)$$

$\tau(E)$: Lebensdauer der Majoritätsladungsträger
$N_{Ph}(E)$: Anzahl der zwischen den Kontakten auftreffenden Photonen

Variiert man die Bestrahlungsstärke $N_{Ph}(E)$ derart, daß der Photostrom I_{Ph} konstant bleibt, so hält man auch die Besetzung der Rekombinationszentren und damit die Ladungsträgerlebensdauer τ konstant. Gleichung (12) läßt sich dann umformen zu:

$$\alpha(E) = \frac{\text{const.}}{N_{Ph}(E)} \tag{13}$$

Bei der PDS wird die Probe in eine mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllte Küvette eingebaut und mit monochromatischem Licht bestrahlt. Die Absorption des Lichtes in der Schicht bewirkt eine Erwärmung, die proportional zum Absorptionsgrad ist. Der Brechungsindex von Tetrachlorkohlenstoff ist stark temperaturabhängig. Die Erwärmung der Probe führt über eine Änderung dieses Brechungsindexes zur Ablenkung eines Laserstrahles, der nahe an der Probe vorbei durch die Flüssigkeit geführt und anschließend ortsaufgelöst detektiert wird [*111*].

Während mit dem CPM-Verfahren nur optisch angeregte Übergänge detektiert werden, die einen Beitrag zum Photostrom liefern, mißt man mit PDS alle möglichen Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen. Es ist bekannt, daß amorphe Siliziumlegierungen, speziell a-Si:H, an der Oberfläche eine Grenzschicht mit erhöhter Defektdichte und damit verbunden einer erhöhten Ladungsträger-Rekombination besitzen [*17,112*]. Das hat zur Folge, daß man bei hinreichend dicken Schichten mit CPM vorrangig Aussagen über die Defektdichte im Volumenmaterial machen kann, da die in der Nähe der Grenzflächen photogenerierten Ladungsträger nur einen geringen Anteil zum Photostrom beisteuern. Mit der PDS wird hingegen gleichermaßen die Defektabsorption von Grenzflächen und Volumen gemessen.

Sowohl CPM- als auch PDS-Spektren werden durch Anpassen an Absorptionsspektren aus Transmissionsmessungen auf absolute Werte skaliert. Zur Bestimmung der Defektdichte von a-Si:H wird aus der Kurve der Absorptionskoeffizient bei einer Energie von 1.2 eV abgelesen und mit einer empirisch bestimmten Konstanten multipliziert [*113*]:

$$N_D = C \cdot \alpha_{[1.2\,eV]} \qquad \text{mit } C = 1.2..5 \cdot 10^{16}\ cm^{-2} \tag{14}$$

(in dieser Arbeit wird $C = 1.5 \cdot 10^{16}\ cm^{-2}$ verwendet)

Die Steigung des exponentiellen Teils der Kurve liefert die Urbachenergie E_0:

$$\alpha \propto \exp\left(\frac{E}{E_0}\right) \tag{15}$$

Interferenzeffekte erschweren häufig die Auswertung der PDS-Spektren. Dies gilt vor allem für Germaniumschichten und sehr dünne Siliziumfilme. Wird während der PDS-Messung für jede Energie auch die Transmission gemessen, so erhält man mit Kenntnis der Schichtdicke und des Brechungsindex unter Verwendung eines in [*114*] beschriebenen Auswerteverfahrens Spektren, die nahezu frei von interferenzbedingten Absorptionsschwankungen sind.

4.1.4 Bestimmung des optischen Gaps

Das optische Gap in amorphen Siliziumlegierungen wird vor allem durch die Stöchiometrie bestimmt, so läßt es sich beispielsweise bei a-$Si_{1-x}Ge_x$:H durch Variation des Germaniumanteils x um ca. 0.75 eV verschieben. Ebenfalls einen großen Einfluß hat der Wasserstoffgehalt. Die strukturelle Unordnung im amorphen Festkörper führt zu einer

exponentiell abnehmenden Zustandsdichte in die Bandlücke hinein und damit zu 'unscharfen Bandkanten'. Dieser Effekt erschwert die genaue Bestimmung der Bandlücke im Vergleich mit kristallinen Halbleitern.

Mit einem Zweistrahl-Spektralphotometer der Fa. Perkin Elmer vom Typ Lambda 19 konnten Transmission und Reflexion der amorphen Schichten bestimmt werden. Dazu wurden Proben mit transparentem Substrat, wie Saphir, Quarzglas oder Corning 7059 Glas verwendet. Unter Vernachlässigung von Mehrfachreflexionen ergibt sich aus

$$I(t) = I_0 T = I_0 (1-R)^2 e^{-\alpha d}$$

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{T}{(1-R)^2} \qquad (16)$$

Amorphes Silizium wird überwiegend nur in Transmission gemessen, für die Reflexion wird in (16) ein fester Wert von R = 0.3 eingesetzt. Für a-Ge:H und a-SiGe:H wird die Reflexion experimentell bestimmt. Aufgrund von Inhomogenitäten der Schichtdicke ist es unbedingt notwendig, daß Reflexion und Transmission exakt an demselben Probenort gemessen werden. Auf diese Weise kompensieren sich die bei den Messungen auftretenden Interferenzen weitgehend. *Hishikawa* hat gezeigt, daß sich unter Verwendung der gemessenen Gesamtreflexion R*, die Anteile von der Schicht und vom Substrat sowie Mehrfachreflexionen enthält, für die Absorption ergibt [*115*]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{T}{(1-R^*)} \qquad (17)$$

Die Definition des optischen Gaps hängt von der Auswertung der Absorptionskurve ab. Eine häufig verwendete Methode ist die Angabe der Energie bei einer Absorption von

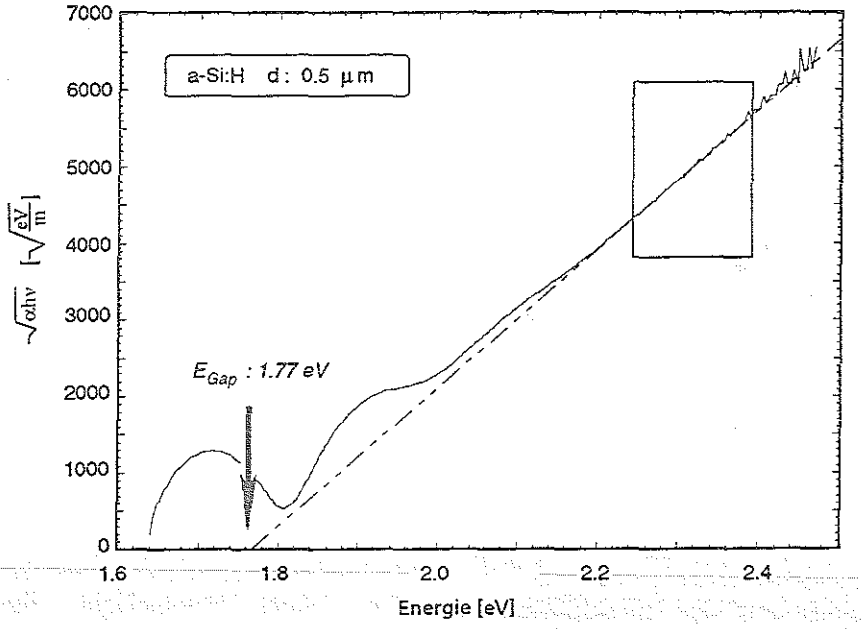


Abb. 4.4: *Tauc-Plot einer a-Si:H-Probe (Die Fitgerade ist in dem eingerahmten Bereich an die Meßkurve angepaßt worden)*

10^4 cm^{-1}. Dieser als E_{04}-Gap bezeichnete Wert hat den Nachteil, daß seine exakte Bestimmung durch das Auftreten von Interferenzen im fraglichen Energiebereich erschwert wird, wenn man von der Probe nur die die Transmission mißt. Eine andere Möglichkeit bildet die Tauc-Auftragung. In diesem Auswerteverfahren wird in Analogie zu kristallinen Halbleitern ein wurzelförmiger Verlauf der Zustandsdichte bis an die Bandkanten angenommen [*116*]. Daraus ergibt sich:

$$\alpha(E_{Ph}) \cdot E_{Ph} \propto (E_{Ph} - E_g)^2 \qquad (18)$$

Trägt man $\sqrt{\alpha(E_{Ph}) \cdot E_{Ph}}$ über die Photonenenergie E_{Ph} auf, so ergibt sich im Idealfall eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Abzisse die gesuchte Gap-Energie E_g liefert. Abb. 4.4 zeigt, daß eine reale Meßkurve nur in einem recht kleinen Energieintervall einen linearen Verlauf zeigt. Daher stellt das Anfitten einer Geraden an die Messung die Hauptfehlerquelle bei der Tauc-Methode dar.

4.1.5 Weitere Charakterisierungsmethoden

Die **Spektroskopische Ellipsometrie** liefert Aussagen über die dielektrischen Funktionen einer Schicht bzw. eines Schichtsystems. Dazu wird die Probe mit monochromatischem, linear polarisiertem Licht bestrahlt. Bei der Wechselwirkung des Lichtes mit dem Festkörper tritt eine Phasenverschiebung zwischen den Komponenten des elektrischen Feldes senkrecht und parallel zur Einfallsebene auf. Das führt im allgemeinen zu einer elliptischen Polarisation des reflektierten Lichtes. Mit einem Detektor wird der Polarisationszustand des reflektierten Lichtes bestimmt, indem die Intensität für verschiedene Analysatorstellungen gemessen wird. Die Ellipsometrie läßt sich prinzipiell auch in Transmission betreiben, allerdings wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich in Reflexion gemessen. Dies hat den Vorteil, daß in dem verwendeten Energiebereich von ca. 2 bis 5.5 eV die Messung weitgehend unabhängig vom Substratmaterial ist. Nach einer Fouriertransformation der Meßdaten läßt sich das Verhältnis der Fresnelkoeffizienten r_p und r_s bestimmen:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \qquad \text{mit:} \quad r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \qquad r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}}$$

Daraus läßt sich schließlich die komplexe dielektrische Funktion berechnen [*117*]:

$$\varepsilon = \sin^2\phi + \sin^2\phi \tan^2\phi \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \qquad (19)$$

ϕ : Einfallswinkel

Bei der Analyse von Ellipsometrie-Spektren amorpher Halbleiter beschränkt man sich normalerweise auf den Imaginärteil ε_2 der effektiven dielektrischen Funktion. Eine quantitative Analyse, bei der mit Hilfe geeigneter Algorithmen simulierte ε_2-Kurven an das Meßergebnis angefittet werden, setzt neben der Kenntnis der Schichtdicke eine

Modellvorstellung über den Einfluß der amorphen Struktur auf die dielektrische Funktion voraus. Ein solches Modell stellt beispielsweise die Effektiv-Medium-Theorie dar [*118*]. Außerdem zeigt es sich, daß schon herkömmliche a-Si:H und a-Ge:H Filme möglichst mit einem 3-Schichten-Modell beschrieben werden sollten, um eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Experiment und theoretischer Kurve zu erhalten [*119-121*]. Dabei wird angenommen, daß der größte Teil der Schicht aus kompaktem Bulk-Material besteht, während in der Nähe der Oberfläche eine zweite, wesentlich voidreichere Phase mit geringerer Dichte existiert. Da die spektroskopische Ellipsometrie sehr empfindlich auf Oberflächenbelegungen reagiert, muß als dritte Schicht eine eventuell vorhandene Oxidschicht an der Oberfläche des amorphen Films berücksichtigt werden. Da in die Messung Beiträge aller Schichten mit einfließen, bezeichnet man das Meßergebnis als *Pseudo-dielektrische* Funktion.

Im Rahmen dieser Arbeit wird allerdings auf eine quantitative Analyse der Spektren verzichtet. Stattdessen werden in einer qualitativen Analyse die effektiven dielektrischen Funktionen jeweils verschiedener amorpher Silizium- und Germaniumschichten miteinander verglichen. Aus der Höhe und der energetischen Lage des breiten ε_2-Peaks lassen sich Rückschlüsse auf die Kompaktheit (Dichte) des Materials, sowie auf Rauhigkeit und Oxidation der Oberfläche ziehen [*52,120-122*].

Für die Auswertung der optischen Messungen und zur Berechnung der Depositionsrate ist eine genaue Kenntnis der **Schichtdicke** unbedingt erforderlich. Dazu wird jedes Substrat vor der Deposition an zwei gegenüberliegenden Ecken mit Leitsilber bedeckt. Diese Schicht wird nach der Deposition vorsichtig entfernt. Mit einem Dektak 3030 Stufen-Profilmeßgerät der Firma Veeco Instruments läßt sich die Dicke des aufgewachsenen Films an den entstandenen Kanten messen.

Die **Wasserstoff-Effusion** wurde im Rahmen dieser Arbeit an einigen Proben durchgeführt, um mit einer unabhängigen Methode den Wasserstoffgehalt, der zuvor mit IR-Messungen bestimmt wurde, nachzuprüfen und gegebenenfalls zu kalibrieren [*123*]. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie handelt es sich jedoch bei der Effusion nicht um eine zerstörungsfreie Meßmethode. Die Probe wird in einem evakuierten Quarzröhrchen mit einer konstanten Heizrate von 20°/min mit Hilfe einer Strahlungsheizung erhitzt. Mit einem Quadrupol-Massenspektrometer wird der aus der Probe austretende Wasserstoff nachgewiesen. Aus dem über den gesamten Temperaturbereich integrierten Wasserstoffsignal kann bei Kenntnis der Probengeometrie und unter Verwendung einer Kalibrierung des Massenspektrometers der Gesamtwasserstoffgehalt der Probe bestimmt werden. Darüber hinaus lassen sich aus dem Auftreten zweier Effusionspeaks bei verschiedenen Temperaturen Rückschlüsse auf die Materialstruktur ziehen. Für a-Si:H werden beispielsweise breite Maxima bei ungefähr 350°C und 600°C beobachtet [*123*]. Während der Hochtemperaturpeak auf Wasserstoff im Volumen zurückgeführt wird, ordnet man dem Niedertemperaturpeak an Voids gebundenen Wasserstoff zu.

Ausgewählte Proben wurden mit Hilfe der Sekundär Ionen MassenSpektroskopie (SIMS) auf Verunreinigungen hin untersucht. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang Kontaminationen aus dem heißen Filament. Dazu wird die Probe im UHV üblicherweise mit Cäsium- oder Sauerstoff-Primärionen gesputtert. Ein Massenspektrometer dient zum Nachweis der aus der Probe herausgelösten Teilchen (Sekundär-Ionen). Die unterschiedlichen Atomsorten können tiefenaufgelöst mit einer

hohen Empfindlichkeit, die häufig nur Bruchteile von ppm beträgt, nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit hängt neben der nachzuweisenden Atomsorte in hohem Maß von der Matrix der umgebenden Atome und von den Primärionen ab. Für Tantal in einer Siliziummatrix wird in der Literatur zum Beispiel eine maximale Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} beim Sputtern mit Sauerstoffionen angegeben [*124*]. Für quantitative Aussagen sind wegen der auftretenden Matrixeffekte Kalibrierungsmessungen mit Standardproben bekannter Zusammensetzung notwendig.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer dünnen Schicht bildet die Rutherford-Rückstreuung (engl.: Rutherford BackScattering RBS) von Alpha-Teilchen. Die positiv geladenen Heliumkerne werden auf eine Energie von 1.4 MeV beschleunigt und an der Probe unter Energieverlusten gestreut. Die Wechselwirkung der Ionen mit dem Festkörper setzt sich aus inelastischen Stößen mit Targetelektronen und elastischen Stößen mit den Atomkernen zusammen. Mit einem computergestützten Analyseverfahren lassen sich diese beiden Energieverlustmechanismen bei der Auswertung der Energie der rückgestreuten Ionen trennen [*125*]. Damit läßt sich aus dem charakteristischen Energieverlust bei der elastischen Streuung an den Atomkernen die Konzentration der beteiligten Atomsorte(n) bestimmen. Gegenüber SIMS hat RBS den Vorteil, daß es sich um eine nahezu zerstörungsfreie Methode handelt. Allerdings ist die Nachweisempfindlichkeit deutlich geringer. Im Rahmen dieser Arbeit wurde RBS dazu eingesetzt, die Zusammensetzung amorpher Silizium-Germanium-Legierungen zu bestimmen.

Untersuchungen mit dem Transmissions-ElektronenMikroskop (TEM) dienen der Aufklärung der Mikrostruktur der amorphen Filme, insbesondere der Anzahl, Größe und Form der Voids. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang Strukturdefekte in Wachstumsrichtung. Die Dünnung der Proben erfolgt daher senkrecht zur Wachstumsrichtung. Für die Messungen wird ein JEOL 4000 FX Elektronenmikroskop mit einer Elektronenenergie von 400 keV eingesetzt. Die aufwendige Probenpräparation begrenzt die Anwendung dieser Meßmethode auf einige wenige, besonders interessante amorphe Siliziumschichten.

Eine weitere Methode, Informationen über die Mikrostruktur dünner amorpher Schichten zu erhalten, stellt die Röntgen-Kleinwinkelstreuung dar (engl.: Small Angle X-ray Scattering SAXS). Darunter versteht man die elastische Streuung monoenergetischer Röntgenstrahlung unter Streuwinkeln $2\theta < 10°$. Ideale amorphe Proben streuen nur im Weitwinkelbereich. Um Streuintensitäten im Kleinwinkelbereich beobachten zu können, müssen in der Probe strukturelle Inhomogenitäten in der Größenordnung von 1 bis 100 nm vorhanden sein [*126*]. Lokale Dichtevariationen (Voids) stellen im Fall der amorphen Halbleiter die wichtigste Inhomogenität dar. Erst die Verwendung der Synchrotronstrahlung, die energetisch durchstimmbare elektromagnetische Strahlung im Röntgenbereich liefert, ermöglicht eine detaillierte Streukontrastanalyse und die Trennung der Streubeiträge chemischer Inhomogenitäten von denen reiner Dichteinhomogenitäten. Eine Analyse der winkelabhängigen Streuintensität kann Aufschluß über Anzahl und Größenverteilung der Voids geben [*127*]. Die Experimente wurden am Synchrotron in Daresbury (England) durchgeführt.

4.2 Charakterisierung der Gasphase

Zur Analyse der bei der Zerlegung im Plasma oder am heißen Filament entstehenden Radikale wird ein Plasma Monitoring System vom Typ PSM HAL II der Firma Hiden Analytical Ltd. eingesetzt. Mit diesem System ist es möglich, wahlweise positive Ionen oder Neutralteilchen zu detektieren. Das Massenspektrometer wird über eine Turbo-Molekularpumpe partiell gepumpt. Der Durchmesser der Aperturblende ist mit 300 µm so dimensioniert, daß der Druck im System während des Prozesses auf maximal 10^{-7} mbar ansteigt. Dadurch ist gewährleistet, daß die Moleküle nach dem Passieren der Blende praktisch stoßfrei, d.h. ohne Wechselwirkung untereinander, bis zum Detektor gelangen. Bei der Neutralteilchenanalyse werden die Moleküle mit Hilfe einer Crossbeam-Quelle ionisiert. In dieser Anordnung wird von einem mit Thoriumoxid beschichteten Filament, das räumlich getrennt von dem Molekülstrahl befestigt ist, ein Elektronenstrahl emittiert, der senkrecht auf den Molekülstrahl trifft und dabei die Neutralteilchen ionisiert (Abb. 4.5). Diese Teilchen gelangen anschließend in eine Bessel-Box, die nur Ionen einer bestimmten, vorgegebenen Energie passieren können. In einem dreifachen Energiefilter erfolgt anschließend die Trennung der unterschiedlichen Massen. In diesem Triplefiltersystem sind dem eigentlichen Massenfilter jeweils ein Hochfrequenzfilter vor- und nachgestellt, wodurch besonders präzise Bedingungen für den Ioneneintritt und -austritt eingehalten werden können. Dies erhöht die Empfindlichkeit und die Langzeitstabilität des Massenspektrometers [*128*]. Durch Einstellen der angelegten Spannung läßt sich der gewählte Massenbereich (maximal 1 bis 200 atomare Masseneinheiten amu) durchfahren. Die Ionen der jeweils ausselektierten Massenzahl treffen schließlich auf ein Channeltron. Das verwendete Detektorsystem arbeitet im Ionen-Zähl-Modus und ermöglicht damit den Nachweis einzelner Ionen.

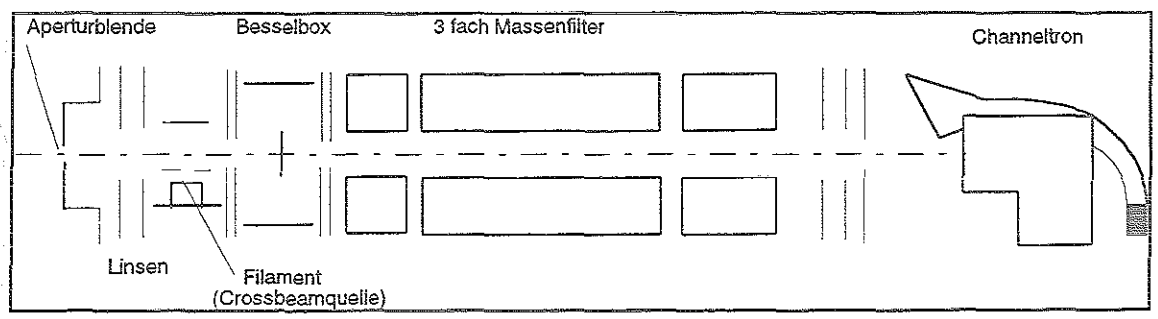


Abb. 4.5: *Schematischer Aufbau des verwendeten Massenspektrometers*

In jeder Meßreihe wird zuerst ein Hintergrundspektrum ohne Prozeßgas aufgenommen, das später in der Auswertung vom eigentlichen Meßspektrum subtrahiert wird. Bei der Elektronenstoß-Ionisation durch die Crossbeam-Quelle werden die Moleküle des Prozeßgases nicht nur ionisiert, sondern zu einem großen Teil auch dissoziiert. Um dieses sogenannte Cracking Pattern des Massenspektrometers von der Dissoziation des Gases in der Quelle (Mikrowellen-Plasma oder heißer Draht) zu unterscheiden, ist es bei der Neutralteilchenanalyse notwendig, ein Massenspektrum des unzerlegten Prozeßgases aufzunehmen. Erst danach werden in einem dritten Versuch bei gleichem Gasfluß die in einer Quelle entstandenen Radikale gemessen. Um aus der gemessenen Massenverteilung Rückschlüsse auf die Radikalverteilung ziehen zu können, muß die in Tabelle 4.2 aufgeführte Isotopenverteilung berücksichtigt werden.

Silizium		**Germanium**	
Isotop	Häufigkeit [in %]	Isotop	Häufigkeit [in %]
^{28}Si	92.23	^{70}Ge	20.5
^{29}Si	4.67	^{72}Ge	27.4
^{30}Si	3.10	^{73}Ge	7.8
		^{74}Ge	36.5
		^{76}Ge	7.8

Tabelle 4.2 : *Isotopenverteilung von Silizium und Germanium*

Kapitel 5

Experimenteller Aufbau

In einer früheren Arbeit hat *Horbach* die thermische Zersetzung von Silan an einem heißen Blech untersucht [*129*]. Da im Rahmen dieser Arbeit zu Beginn einige Versuchsreihen zur Herstellung von a-Si:H Filmen mit der Heißblech-Anordnung durchgeführt wurden, wird im ersten Abschnitt dieses Kapitels kurz der zugehörige Versuchsaufbau erläutert. Anschließend wird der neue, modifizierte Reaktor vorgestellt, bei dem mehrere Quellen eingebaut werden können. Die Vorteile dieser Anordnung liegen besonders in der verbesserten Kontrolle der Depositionsparameter bei der Herstellung amorpher Legierungen. Die Beschreibung der beiden entwickelten Radikalquellen-Typen, einer Hot Wire Quelle und einer Mikrowellen-Plasmaquelle, erfolgt am Ende dieses Kapitels.

5.1 Das Heißblechverfahren

Die Methode der thermischen Silanzersetzung an einem heißen Blech geht auf eine Arbeit von *Wiesmann* [*130*] zurück und wurde später von *Horbach* weiterentwickelt. Dessen Versuchsaufbau wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit anfangs nur wenig verändert und ist in Abb. 5.1 schematisch dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Depositionsanlage findet sich in [*129*]. Einen Teil des Prozeßgases (Silan) wird auf ein heißes, 0.025 mm dünnes Wolframblech geleitet, an dessen Oberfläche eine Zerlegung der Moleküle stattfindet. Die dabei entstehenden Radikale gelangen anschließend zum Substrat und bilden dort die Schicht. Der Abstand des Bleches zum Substrat beträgt ungefähr 75 mm. Um den Einfluß von Stößen der Radikale mit unzerlegtem Silan zu untersuchen, wird durch eine zweite Leitung Silan in den Rezipienten geleitet, das nicht unmittelbar auf das Blech trifft.

Die Temperaturkontrolle erfolgt mit Hilfe eines Infrarot-2-Farben-Pyrometers der Firma IRCON. Das Intensitätsverhältnis bei den Wellenlängen $\lambda = 0.70$ µm und $\lambda = 1.08$ µm wird in diesem Gerät direkt in eine Temperatur umgerechnet. Da amorphes Silizium für $\lambda = 1.08$ µm ($\cong 1.15$ eV) transparent ist und andererseits für $\lambda = 0.70$ µm ($\cong 1.77$ eV) eine deutliche Absorption aufweist, ist zu erwarten, daß schon eine sehr dünne a-Si:H-Schicht auf dem UHV-Schauglas die Temperaturmessung in erheblichem Umfang verfälschen würde. Diese Tatsache ist bei der Versuchsdurchführung zu berücksichtigen.

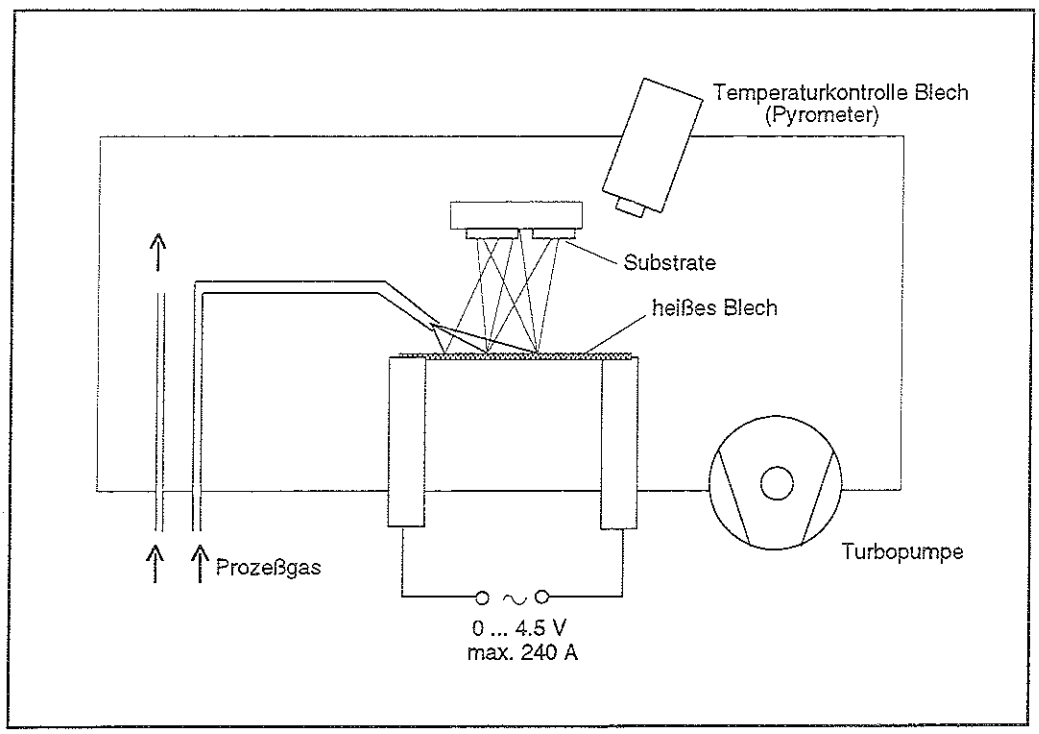


Abb. 5.1: *Prinzip des Heißblech-Verfahrens :*
Das Prozeßgas (Silan) tritt aus einer Düse aus und wird an dem heißen Blech dissoziiert. Dabei entstehen Radikale, die zum Schichtwachstum auf den Substraten beitragen. Es ist möglich, durch ein zweites Rohr zusätzlich Gas in den Rezipienten einzulassen, das nicht direkt auf das Blech trifft.

5.2 Der Mehrquellenreaktor

Die Basis für den Mehrquellenreaktor bildet ein UHV-Rezipient mit einem Durchmesser von 230 mm, der von einer Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 360 l/s gepumpt wird. In diesem Rezipienten läßt sich ein Basisdruck von ungefähr $1 \cdot 10^{-8}$ mbar erzielen; unmittelbar vor der Deposition mit einer Hot Wire Quelle beträgt der Druck aufgrund des heißen Filamentes und des geheizten Substrates ungefähr $1 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Die beschriebene Depositionskammer wurde schon für die Heißblech-Versuche verwendet. Für den Einsatz als Mehrquellenreaktor mußte allerdings im Rahmen dieser Arbeit ein völlig neuer Bodenflansch konstruiert werden. Dieser Boden ist mit fünf CF 40 Flanschen ausgestattet, von denen einer in der Mitte mit einem Schauglas versehen ist. Die restlichen vier Flansche sind symmetrisch um die Mittelachse des Rezipienten angeordnet und für den Einbau verschiedener Quellen vorgesehen. Einen Schnitt durch das neue System zeigt Abb. 5.2.

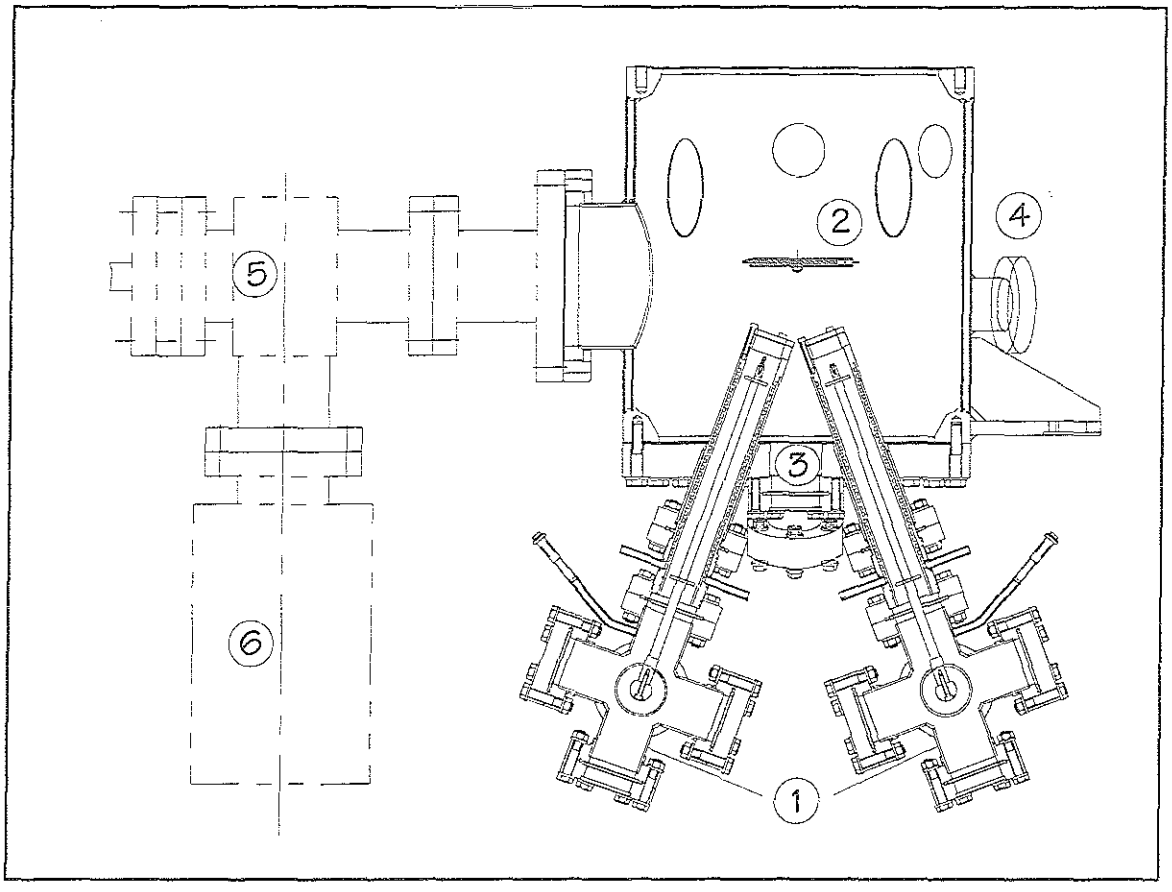


Abb. 5.2: *Maßstabsgetreue Skizze (1:5) des Mehrquellenreaktors mit zwei eingebauten thermischen Radikalquellen (1). Der Substrathalter (2) ist nur angedeutet und wird im nächsten Bild detailliert dargestellt. Fenster im Bodenflansch (3) und in der Wand des Rezipienten (4) ermöglichen eine Beobachtung der Substrate während der Deposition. Das Eckventil (5) und die Turbopumpe (6) sind gestrichelt skizziert.*

Als Prozeßgase werden ultrareines Silan und German der Firmen BOC und Praxair verwendet. Der Gasfluß wird mit Hilfe ganzmetallgedichteter Flußregler vom Typ FC 2900 M der Firma Tylan gesteuert. Der Substrathalter besteht aus einem zylinderförmigen Kupferblock, der sich aus mehreren Scheiben zusammensetzt, in die die isolierten Heizdrähte und Kühlleitungen integriert sind. Der Halter kann auf Temperaturen bis 600°C geheizt werden. Die Kühlschlange, durch die beispielsweise Wasser oder Preßluft hindurchgeleitet werden kann, bietet die Möglichkeit, die Abkühlung der Proben nach der Deposition zu beschleunigen. Trotz der guten Wärmeleitfähigkeit von Kupfer ist zwischen der Temperatur, die ein in unmittelbarer Nähe der Heizdrähte eingebautes Thermoelement anzeigt, und dem als Substrattemperatur relevanten Wert an der Oberfläche des Substrathalters eine Differenz zu beobachten. Diese Abweichung ist unabhängig vom Gasdruck im Rezipienten und daher nicht auf Abstrahlungsverluste, sondern auf Verluste an Übergängen zwischen den einzelnen Kupferscheiben zurückzuführen. Die Temperaturdifferenz wurde mit Hilfe einer Kalibrierungsmessung bestimmt und bei den anschließenden Messungen berücksichtigt.

Auf den Substrathalter werden die Substrate - bei Standarddepositionen fünf Stück - mit Leitsilber festgeklebt. Eine Ausnahme bilden die dünnen Aluminiumfolien, die als Substratmaterial für die SAXS-Messungen dienen. Sie werden mit Hilfe einer speziell angefertigten Maske fixiert, die auf den Probenhalter aufgeschraubt wird.

In den Quellen findet die Zerlegung des Prozeßgases (Silan oder German) statt. Für die Experimente stehen zwei baugleiche Hot Wire Quellen und eine Mikrowellen-Plasmaquelle zur Verfügung, die in den anschließenden Abschnitten dieses Kapitels näher beschrieben werden. Beide Quellentypen sind so konstruiert, daß das Gas so nahe wie möglich an der Austrittsöffnung dissoziiert wird, um ein Schichtwachstum innerhalb der Quelle so gering wie möglich zu halten.

Die neue Depositionsmethode bietet eine Reihe von Vorteilen:

- Unterschiedliche Dissoziationsmechanismen lassen sich in demselben Rezipienten untersuchen.
- Die Depositionsparameter lassen sich speziell bei Legierungen besser kontrollieren: Silan und German lassen sich mit verschiedenen Methoden oder bei unterschiedlichen Parametern, wie zum Beispiel bei verschiedenen Filamenttemperaturen, zerlegen.
- Eine unbeabsichtigte Dotierung oder Kontamination durch Desorption der Atome von den Wänden der Quelle spielt nur eine untergeordnete Rolle, wenn für jedes Prozeßgas eine eigene Quelle verwendet werden kann. Aus diesem Grund ist eine thermische Radikalquelle nur zur Benutzung mit Silan vorgesehen, während die andere ausschließlich für die Germanzerlegung bestimmt ist.
- Die Zerlegungsreaktionen und Gasphasenreaktionen sind räumlich vom Substrat getrennt (Remote Verfahren). Durch Variation von Gasfluß, Blendendurchmesser der Quelle und Drosselung des Ventils zur Turbopumpe läßt sich der Druck im Rezipienten (und damit an der Substratoberfläche) in einem bestimmten Bereich unabhängig von dem Druck in der Quelle einstellen. Außerdem kann man gezielt unzerlegtes Gas direkt in die Kammer strömen lassen, um den Einfluß von Gasphasen- und Oberflächenreaktionen zu studieren.

Vor allem die zuletzt genannte große Anzahl von Möglichkeiten, den Druck und das Verhältnis von Radikalen zu unzerlegten Molekülen zu variieren, bietet bei einem sorgfältigen Optimierungsprozeß die Aussicht auf gute amorphe Schichten und ein verbessertes Verständnis der dafür notwendigen Prozesse in der Gasphase und an der Oberfläche.

Um Gasphasenreaktionen untersuchen zu können, wurde ein neuer Deckelflansch mit einem ringförmigen Substrathalter konstruiert, in den ein Quadrupol-Massenspektrometer integriert werden kann (Abb. 5.3). Dieser Aufbau ermöglicht die Deposition von Schichten, deren Eigenschaften später untersucht werden können, während gleichzeitig die Gasphase charakterisiert wird. Die Eintrittsöffnung des Massenspektrometers befindet sich dabei nur wenige Millimeter oberhalb der Substratebene. Daher ist zu erwarten, daß die gleichen Moleküle in das QMS-System gelangen, die ansonsten an dieser Stelle zur Schichtbildung beigetragen hätten. In den Probenhalter sind wieder neben den Heizleitungen eine Kühlleitung und ein Thermoelement integriert. Bei heißem Substrathalter verhindert ein dünner Kühlschild eine zu starke Erwärmung des Massenspektrometers.

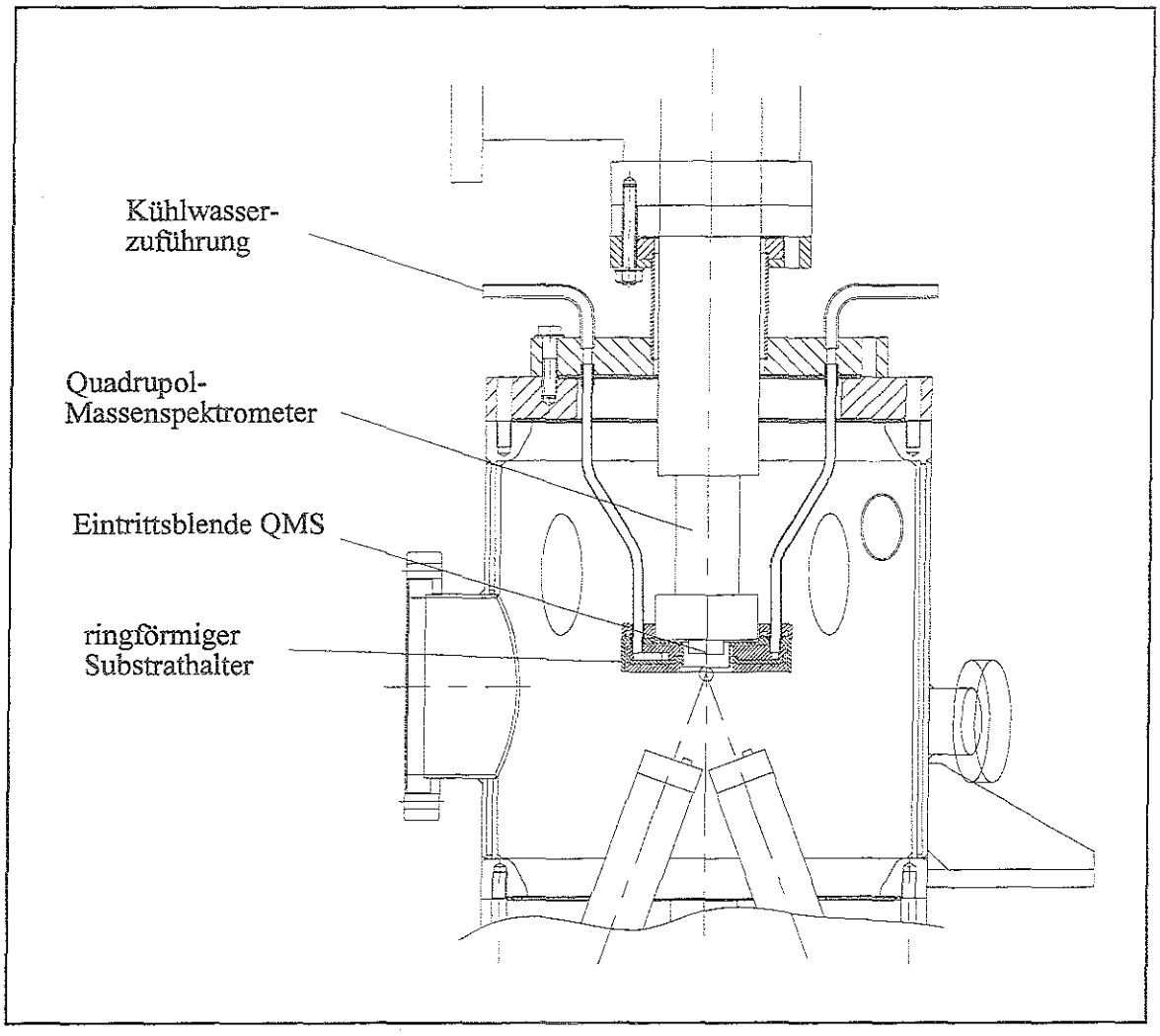


Abb. 5.3: *Der ringförmige Substrathalter mit integriertem Quadrupol-Massenspektrometer*

5.3 Die thermische Radikalquelle

In der thermischen Radikalquelle wird das Prozeßgas an einem heißen Filament zerlegt. Die Verwendung eines dünnen, heißen Drahtes anstelle des Blechs stellt eine Weiterentwicklung dar, mit der mehrere Arbeitsgruppen beachtliche Erfolge in der Herstellung hochwertiger amorpher Siliziumschichten erzielt haben [*80-82*] (→ Kap. 3.3.4).

In den Versuchen im Rahmen dieser Arbeit wird Tantal- und Wolframdraht mit einem Durchmesser zwischen 0.5 und 1.0 mm zu einer Wendel geformt und mit Hilfe zweier Edelstahlschrauben an den Stromzuführungen befestigt. Die in den meisten Versuchen

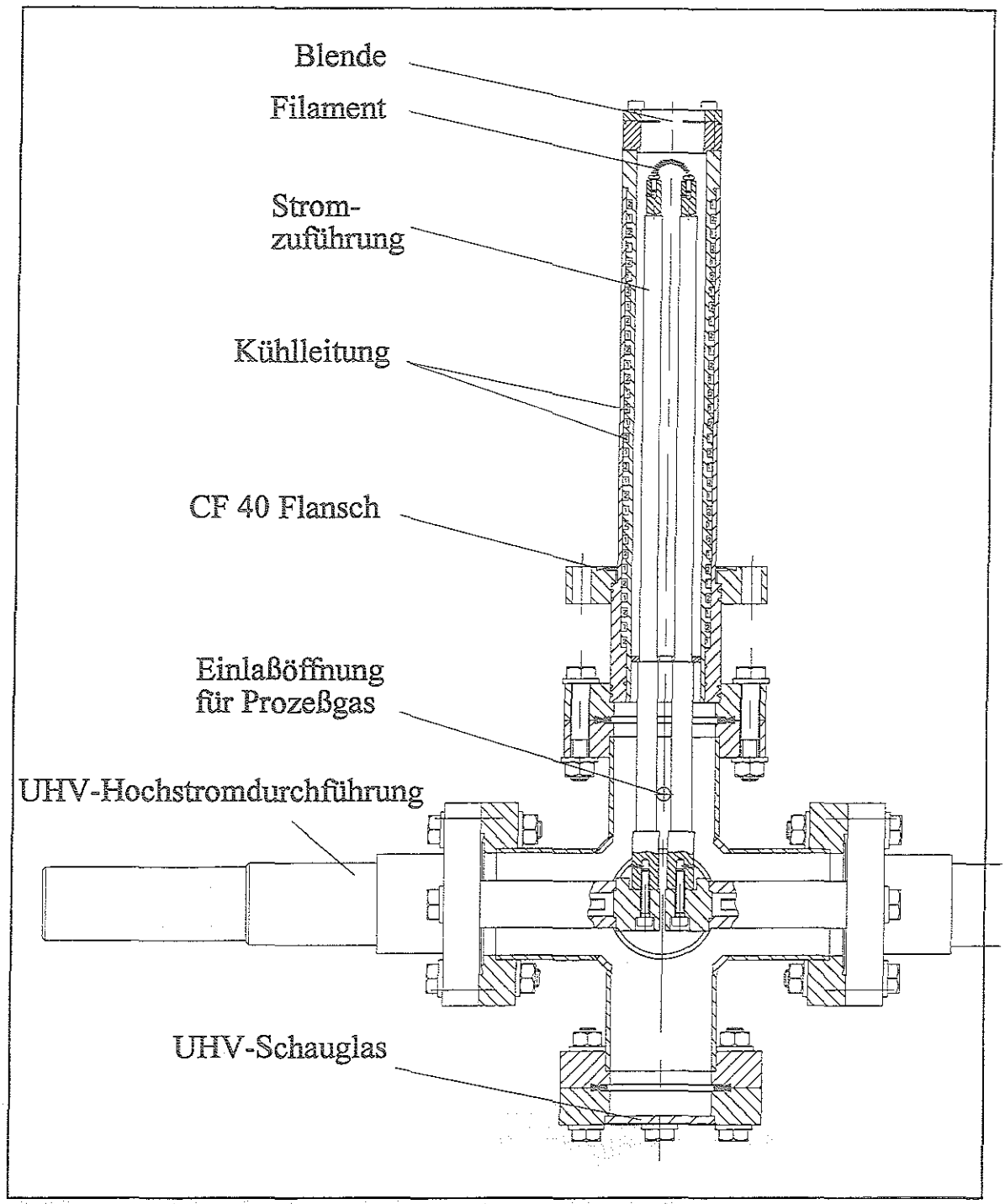


Abb. 5.4: *Vereinfachte Konstruktionszeichnung der thermischen Radikalquelle*

verwendete Standardwendel mit drei Windungen hat eine effektive Länge von ungefähr 50 mm, während der Abstand der beiden Zuführungen nur 12 mm beträgt. Die Filamenttemperaturen variieren im Bereich von 1400 bis 2000°C. Der Strom wird durch zwei 6 mm dicke Kupferstangen zugeführt, die jeweils mit einer wassergekühlten UHV-Stromdurchführung verbunden sind (Abb. 5.4). Materialwahl und Durchmesser der Zuleitungen sollen sicherstellen, daß einerseits der Stromverlust minimal ist und die

gesamte Spannung möglichst am Filament abfällt. Andererseits sorgt die gute Wärmeleitfähigkeit des Kupfers dafür, daß die an den Enden des Drahtes anfallende Wärmemenge gut abtransportiert werden kann. Dadurch läßt sich eine unerwünschte Erwärmung der Zuleitungen vermeiden. Allerdings weist das Filament einen großen Temperaturgradienten und damit verbunden eine sehr inhomogene Temperaturverteilung auf.

An dem Filament werden elektrische Leistungen bis zu 120 W umgesetzt. Ein beträchtlicher Anteil der entstehenden Wärme wird abgestrahlt. Aufgrund der geringen Abmessungen in der Radikalquelle würde dies schnell zu einer starken Erwärmung des gesamten Rohres führen. Die Integration einer Kühlleitung in die Wand des Rohres und die Verwendung von Kupfer verhindern diesen Effekt.

Der Einsatz von Blenden mit verschiedenem Durchmesser an der Austrittsöffnung der Quelle und die Einstellung des Gasflusses ermöglichen eine Variation des Gasdruckes am Ort der Zerlegung. Der Druck in der Quelle während der Deposition wird mit Hilfe einer Thermovac-Meßröhre in Höhe der Stromdurchführungen gemessen. Die Temperaturkontrolle des heißen Drahtes erfolgt mit Hife eines Pyrometers, das durch das UHV-Schauglas auf das Filament fokussiert werden kann. Um innerhalb einer Depositionsserie die Temperatur an derselben Stelle des Drahtes zu messen, ist das Pyrometer mit einer einfachen Justieranordnung direkt an den Flansch angeschraubt.

Von dem skizzierten Typ der thermischen Radikalquelle wurden zwei baugleiche Exemplare angefertigt. Die eine Quelle diente nur der Silanzerlegung, in der anderen wurde ausschließlich German dissoziiert.

5.4 Die Mikrowellen-Plasmaquelle

Die Mikrowellen-Radikalquelle ermöglicht die räumliche Trennung von Plasma und Substrat. Im Gegensatz zu den im 3. Kapitel vorgestellten Remote Plama Konzepten, die von anderen Arbeitsgruppen verfolgt werden, soll in dieser Quelle Silan oder German direkt im Mikrowellenplasma dissoziiert werden. Da bei einer solchen Zerlegung sehr reaktive Radikale entstehen, die bei einer Wechselwirkung mit einer Wand mit hoher Wahrscheinlichkeit adsorbieren und dort eine Schicht bilden, ist es notwendig, die Dissoziation so nahe wie möglich am Substrat durchzuführen. Würde das Plasma stattdessen außerhalb des Rezipienten gezündet, so ist zu erwarten, daß die Schichtbildung ausschließlich an den Innenwänden der Gaszuleitung stattfindet und die schichtbildenden Radikale das Substrat nicht erreichen. Einen Ausweg bietet die im folgenden beschriebene Plasmaquelle, bei deren Konstruktion folgende Nebenbedingungen zu berücksichtigen waren:

- Nach der Dissoziation sollen die Radikale einen möglichst kurzen Weg in der Quelle bis zur Austrittsöffnung zurücklegen.
- Die Quelle muß in einen CF 40 Flansch eingebaut werden können.
- Die Plasmaquelle muß einfach zu reinigen sein, um den Einsatz verschiedener Gase ohne Kontaminationen durch Verschleppungseffekte zu ermöglichen.

- Die Quelle sollte bei der Standardfrequenz von 2.45 GHz arbeiten. Dazu steht ein auf diese Frequenz abgestimmter 300 W Mikrowellengenerator vom Typ GMP 03 KE der Firma Sairem zur Verfügung, der mit einem Koaxialkabel mit der Quelle verbunden werden kann.

Da vor allem beim Zünden des Plasmas für kurze Zeit eine hohe Leistung erforderlich ist, wurde eine Hohlraumresonator-Anordnung gewählt, bei der das Gas in einem Quarzrohr, das durch den Resonator führt, zerlegt wird. Dieses Konzept, das sich bei Mikrowellen-Gasentladungen bereits bewährt hat [*131-133*], führt allerdings zu Konflikten mit den vorgegebenen Abmessungen. Zur Anregung der besonders gut geeigneten Grundmode E_{010} ist ein Resonatordurchmesser von 93.7 mm notwendig. Aufgrund der Flanschmaße stehen aber nur maximal 30 mm zur Verfügung. Das Problem läßt sich mit Hilfe der im Anhang näher beschriebenen Methode der kapazitiven Belastung lösen. Mit einem Metallstempel läßt sich die Resonanzfrequenz in einem weiten Bereich variieren. Dieser Typ des kapazitiv belasteten Hohlraumresonators wird auch als koaxialer Topfkreisresonator bezeichnet und ist in Abbildung 5.5 a schematisch dargestellt. Durch geeignete Wahl der Abmessungen läßt sich die Resonanzwellenlänge gezielt beeinflussen (Abb. 5.5 b). Eine mechanische Abstimmung des Resonators ist erforderlich, da im Gegensatz zu Glimmentladungen bei Radiofrequenzen eine externe Anpassung der Impedanz von Plasma und Zuleitungen über eine Matchbox im Bereich der Mikrowellenfrequenzen nicht ohne weiteres möglich ist.

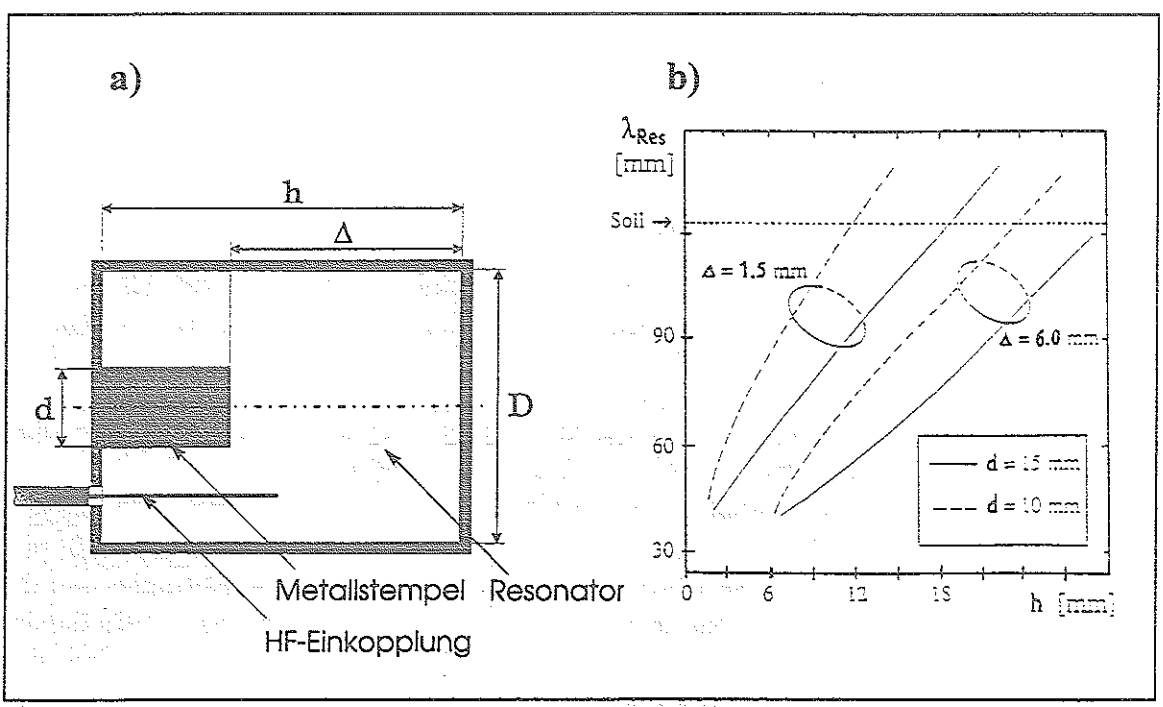


Abb. 5.5: a) *Skizze eines kapazitiv belasteten kreiszylindrischen Hohlraumresonators mit induktiver Einkopplung*
b) *Abhängigkeit der Resonatorwellenlänge von der Resonatorgeometrie für einen Durchmesser D = 30 mm [134]*

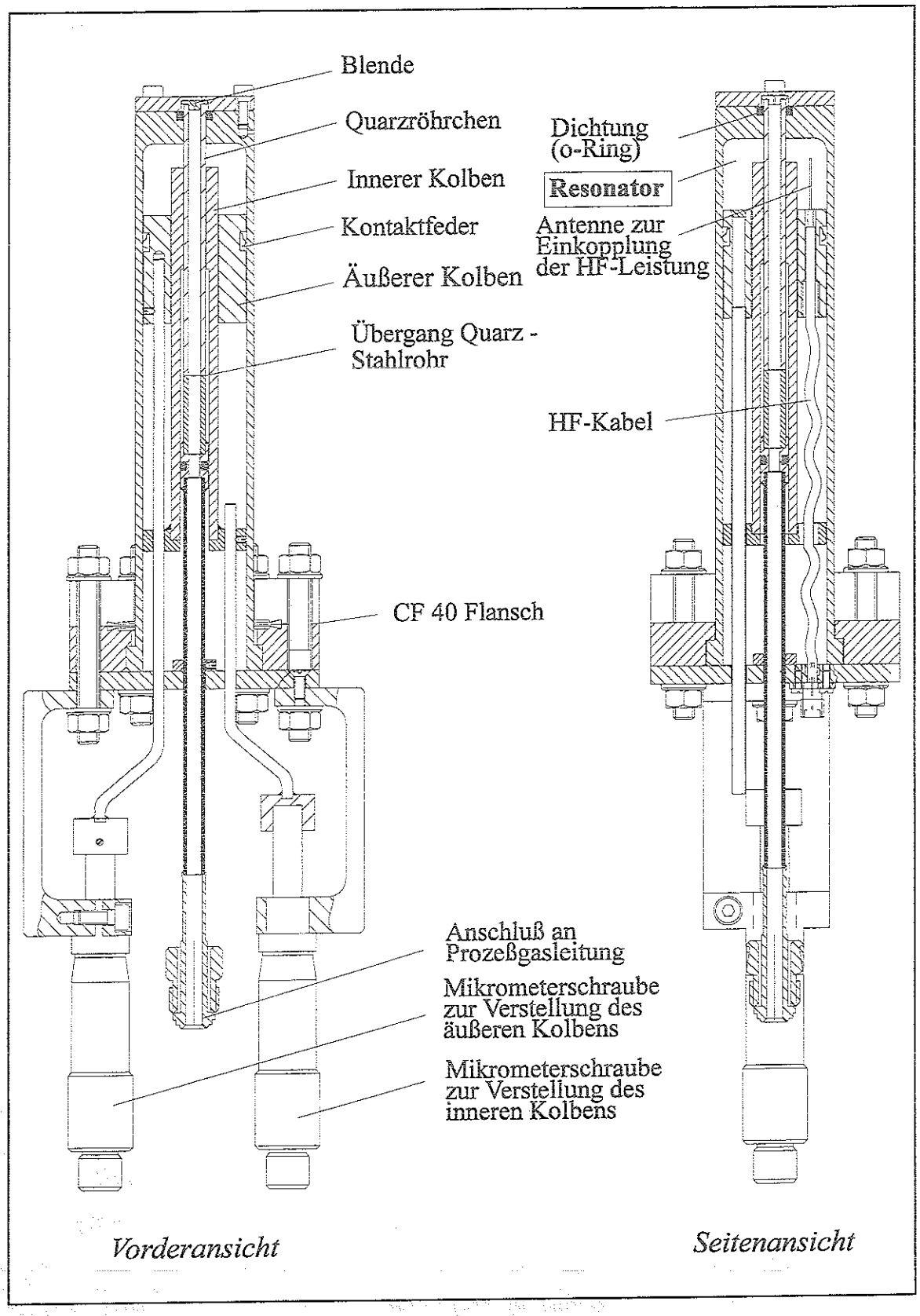


Abb. 5.6: *Technische Zeichnung der Mikrowellen-Plasmaquelle*

In der Mikrowellen-Quelle wird der Resonator durch das Kupferrohr und zwei bewegliche Kolben begrenzt (Abb. 5.6). Diese Teile wurden nach dem Polieren zusätzlich mit einer ungefähr 50 µm dicken galvanisch aufgebrachten Kupferschicht überzogen, deren geringe Rauhigkeit die Wärmeverluste des Mikrowellenfeldes an den Wänden niedrig halten soll. Die Verwendung zweier beweglicher Kolben ermöglicht die unabhängige Variation der Resonatorlänge h und des durch den Stempel vorgegebenen Abstands Δ (Bezeichnungen der Abmessungen aus Abb. 5.5). Eine präzise und gut reproduzierbare mechanische Verschiebung ist durch den Gebrauch der Mikrometerschrauben gewährleistet. Um Mikrowellenlecks möglichst zu verhindern, hat der äußere Kolben über eine eingelötete Kontaktfeder einen guten elektrischen Kontakt zum Außenrohr. In der Mitte des Resonators befindet sich ein Quarzröhrchen, durch das das Prozeßgas strömt und in dem das Plasma gezündet wird. Das Quarzrohr ist auf ein Stahlrohr aufgeschmolzen, das einen VCR-Anschluß zur Verbindung mit der Gasversorgungsleitung besitzt. Der Übergang von Glas auf Stahl befindet sich aus Sicherheitsgründen noch innerhalb der Quelle. Die beiden miteinander verbundenen Rohre lassen sich einfach herausziehen, ohne daß die gesamte Mikrowellenquelle ausgebaut werden muß. Das Eintauchen des Quarzrohres in heiße konzentrierte Kalilauge entfernt innerhalb weniger Minuten alle sichtbaren Verunreinigungen von den Wänden des Rohres, die während der Deposition entstanden sind. An der Austrittsöffnung der Quelle zum Rezipienten ist in das Glasrohr eine austauschbare Blende integriert, über deren Größe der Druck im Plasma beeinflußt werden kann.

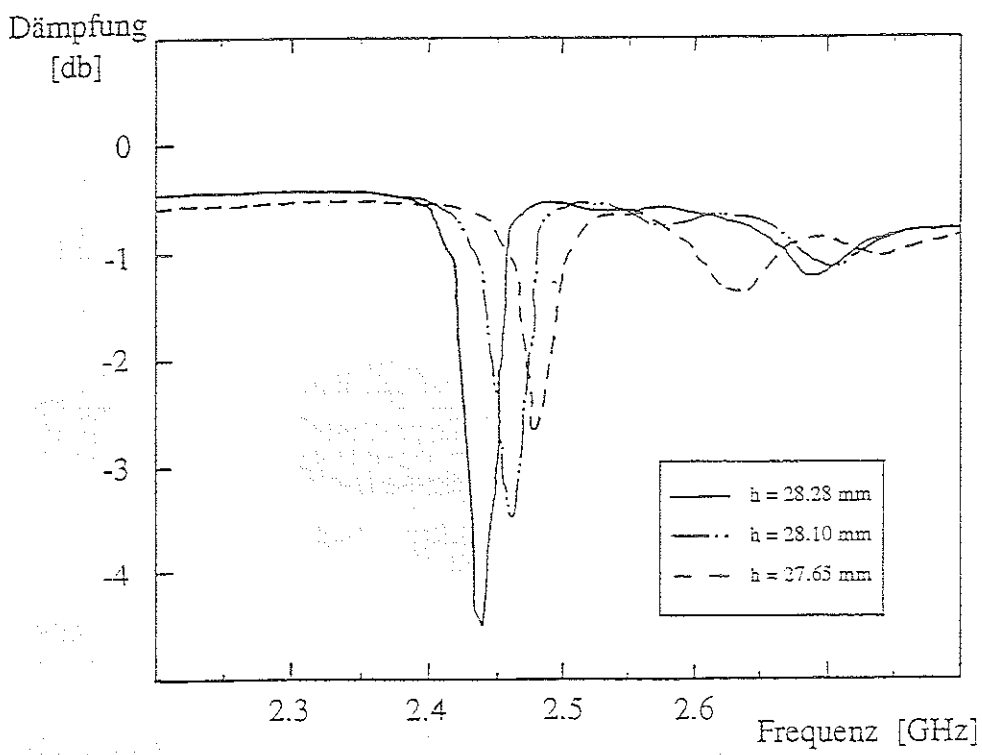


Abb. 5.7: *Einfluß der Resonatorgeometrie auf die Resonanzfrequenz der Mikrowellen-Plasmaquelle*

Die Einkopplung der HF-Leistung erfolgt induktiv mit Hilfe des Innenleiters eines Koaxialkabels, der als Stabantenne wirkt und eine Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld der stehenden Mikrowelle ausübt. Der Innenleiter wird isoliert durch den äußeren Kolben hindurchgeführt, während die Abschirmung des Koaxialkabels mit Hilfe einer stabilen Klemmverbindung an dem Kolben befestigt wird (nicht abgebildet).

Vor dem Einsatz der Mikrowellen-Plasmaquelle im Mehrquellenreaktor werden die Resonanzeigenschaften mit Hilfe eines Netzwerkanalysators vom Typ 85108 der Firma Hewlett Packard geprüft. Das Ergebnis einer solchen Messung zeigt Abb. 5.7. Es ist eine schmale Resonanzbande bei 2.44 GHz zu erkennen, deren Frequenzlage sich bis 2.48 GHz verschiebt, wenn die Resonatorlänge h um 0.6 mm verkleinert wird. Die durch den inneren Stempel vorgegebene Länge Δ ist in diesem Versuch konstant. Die Vergrößerung der Resonatorwellenlänge mit zunehmender Resonatorlänge h entspricht den Kennlinien eines koaxialen Topfkreisresonators aus Abb. 5.5.

Während des Betriebes der Mikrowellen-Plasmaquelle im Vakuum-Rezipienten kann die Resonanzfrequenz mit Hilfe der am Generator angezeigten reflektierten Mikrowellenleistung eingestellt werden. Bei einer Eingangsleistung von ungefähr 20 W wird der Hohlraumresonator solange mechanisch abgestimmt, bis für die zurückreflektierte Leistung ein Minimum gefunden worden ist. Durch das Quarzrohr hindurchströmendes Gas beeinflußt die Resonanz der Quelle nicht, solange kein Plasma zündet.

Kapitel 6

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel sollen die Messungen zum Wachstum und zu den Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten amorphen Schichten vorgestellt werden. Einen Schwerpunkt der Diskussion bildet der Vergleich mit den Ergebnissen, die in herkömmlichen RF plasmaunterstützten CVD-Verfahren erzielt werden. Als erstes werden die Eigenschaften von Heißblech-Proben diskutiert. Mit diesem Verfahren wurde ausschließlich a-Si:H abgeschieden. In der Diskussion wird die beschränkte Einsatzmöglichkeit der Heißblechmethode deutlich, die zu der Entwicklung des Mehrquellenreaktors führte. Der Schwerpunkt liegt anschließend auf den mit Hilfe der thermischen Radikalquellen hergestellten Schichten. In den Kapiteln 6.2 bis 6.4 werden unterschiedliche Materialsysteme behandelt: neben a-Si:H wurde mit den Hot-Wire Quellen auch a-Ge:H und a-SiGe:H deponiert. Nach einer Vorstellung der Schichteigenschaften folgen jeweils die Gasphasencharakterisierung und anschließend eine Diskussion der Meßergebnisse.

Für die Deposition im Mehrquellenreaktor wurden jeweils fünf Substrate eingebaut: zwei kristalline Silizium-Waferstücke, ein Saphirplättchen, ein Stück Quarzglas und ein Stück Corning-Glas. Mit den Schichten auf den c-Si-Substraten wurden Infrarot- und Effusionsmessungen durchgeführt, die drei transparenten Substrate benötigt man für die Messung der optischen Absorption und der Defektdichte sowie für Leitfähigkeitsmessungen. Alle Angaben über Depositionsraten beziehen sich auf den Mittelwert aus diesen fünf Proben. Auf substratbedingte Unterschiede in den Eigenschaften amorpher Siliziumschichten wird in den ersten beiden Abschnitten eingegangen.

Das Kapitel schließt mit den ersten Ergebnissen der Mikrowellen-Plasma-CVD. Die Tatsache, daß mit dieser Quelle im Zeitrahmen der Arbeit erst wenige Depositionen durchgeführt wurden, erklärt, warum mit diesem Verfahren noch keine hochwertigen amorphen Schichten erzielt wurden. Dazu ist ein längerer Optimierungsprozeß notwendig. Jedoch zeigen schon die ersten Untersuchungen deutliche Unterschiede im Wachstum verglichen mit Hot Wire oder Standard-Plasma Proben.

6.1 Eigenschaften der Heißblech a-Si:H Schichten

Mit dem Heißblechverfahren wurden in zwei Depositionsreihen Gasfluß und Substrattemperatur variiert:

- Serie A — Variation des Silanflusses und damit des Druckes im Rezipienten. Um einen Druck größer als $2 \cdot 10^{-2}$ mbar einzustellen, muß wegen des begrenzten Durchflusses der Gasflußregler das Ventil zur Turbopumpe gedrosselt werden. Substrattemperatur: 300°C (konstant).
- Serie B — Variation der Substrattemperatur von 100 bis über 500°C. Gasfluß konstant 20 sccm SiH_4.

Die Temperatur des Wolframbleches wurde konstant bei 1800°C gehalten. Der Wert bildet nach den Untersuchungen von *Horbach* einen guten Kompromiß, denn bei niedrigeren Temperaturen nimmt die Depositionsrate deutlich ab, und bei Temperaturen ab ca. 2000°C können andererseits Wolframkontaminationen in der Schicht nachgewiesen werden [*129*].

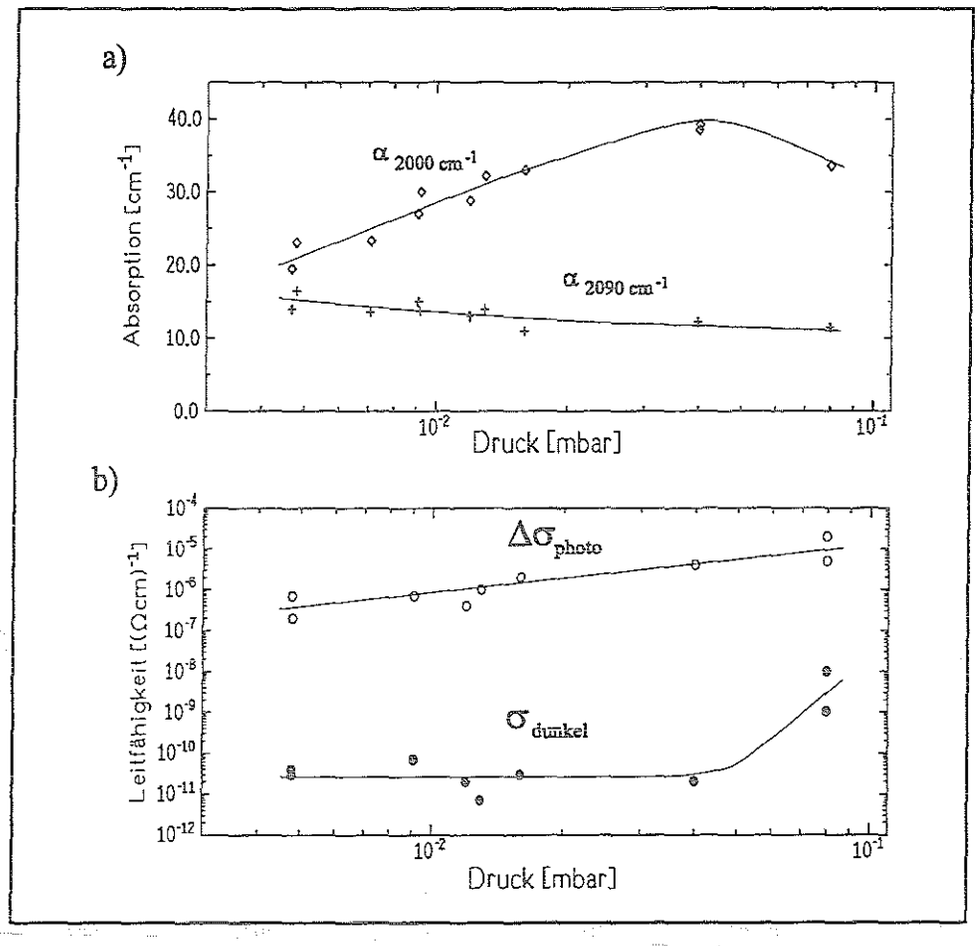


Abb. 6.1: *a) Integrierte Infrarotabsorptionen der Si-H-Streckschwingungsmoden von Schichten, die bei verschiedenen Silanflüssen abgeschieden wurden (Serie A)*
b) Photo- und Dunkelleitfähigkeit als Funktion des Silandruckes

In dem Bild 6.1 sind die wichtigsten Ergebnisse der Meßreihe A zusammengefaßt. Die Infrarotmessungen zeigen bis zu einem Druck von $4 \cdot 10^{-2}$ mbar eine deutliche Zunahme der Si-H-Streckschwingung bei 2000 und eine leichte Abnahme bei 2090 Wellenzahlen. Eine Auswertung der Si-H Wagging Mode zeigt, daß der Wasserstoffgehalt in demselben Bereich nur geringfügig von sieben auf ungefähr acht Prozent zunimmt. Es ist daher zu vermuten, daß die Erhöhung der Streckschwingung bei 2000 cm^{-1} zu einem großen Teil auf eine Umstrukturierung des amorphen Netzwerkes zurückzuführen ist. Bei höherem Druck entsteht demnach kompakteres Material mit einer geringeren Voiddichte. Damit korreliert ist eine Verbesserung der elektronischen Eigenschaften. Während die Dunkelleitung ungefähr konstant bleibt, nimmt die Photoleitung um eine Größenordnung zu (Abb. 6.1 b).

Wird der Druck über den Wert von $4 \cdot 10^{-2}$ mbar hinaus noch weiter erhöht, so nimmt der Anteil des im Volumen gebundenen Wasserstoffs wieder ab. Da das optische Gap dieser Schichten keine signifikante Abweichung von den Ergebnissen der anderen Proben der Serie A aufweist, ist vermutlich die Veränderung der Bindungskonfiguration mit einer Verschiebung des Ferminiveaus verbunden, was in einer Erhöhung der Dunkelleitung zum Ausdruck kommt. Weitere Versuche bei einem Druck von $p > 4 \cdot 10^{-2}$ mbar erscheinen nicht sinnvoll, da die Lebensdauer des heißen Bleches aufgrund einer raschen Silizidbildung mit steigendem Druck stark abnimmt.

Die Messungen bestätigen die These von *Horbach*, der einen großen Teil seiner Versuche bei niedrigerem Druck ($\approx 2 \cdot 10^{-3}$ mbar) durchgeführt hat und aus den Ergebnissen geschlossen hat, daß Gasphasenreaktionen für den Aufbau einer kompakten Struktur notwendig sind [*129*]. Der Grund ist wahrscheinlich in der vollständigen Zerlegung des SiH_4 am heißen Blech in Siliziumatome und Wasserstoffmoleküle zu suchen. Ohne Wechselwirkung der Radikale mit unzerlegtem Silan wird die Schicht

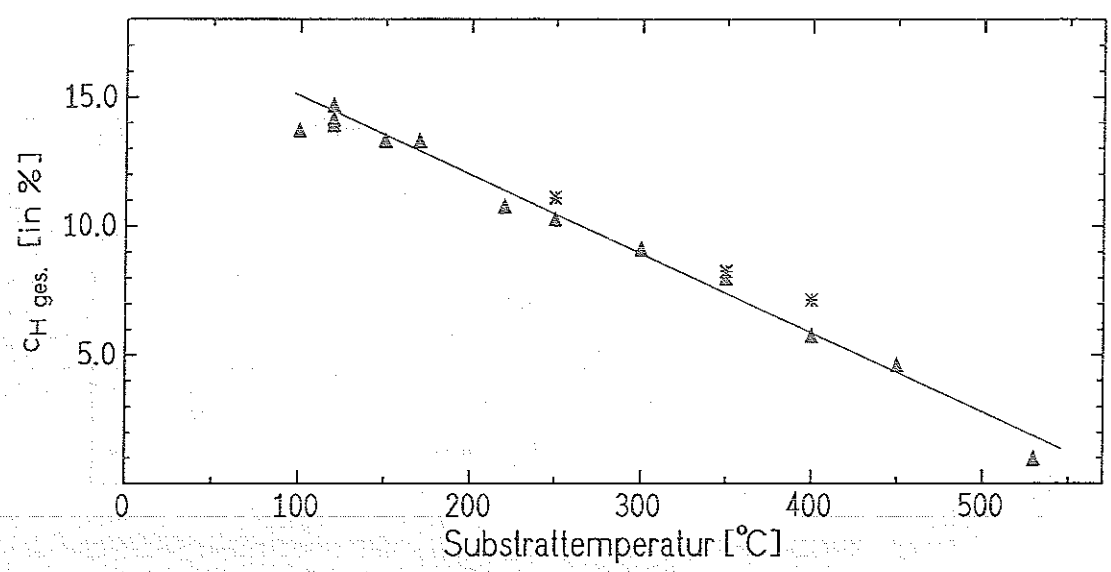


Abb. 6.2: *Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit von der Substrattemperatur (Serie B)*

durch die Siliziumatome aufgebaut, die nur eine geringe Oberflächenbeweglichkeit aufweisen und daher zu voidreichen Schichten führen. Aus diesem Grund wird bei der Herstellung der Proben der Serie B, die im folgenden betrachtet werden, mit einem konstanten, hohen Druck von $4 \cdot 10^{-2}$ mbar gearbeitet.

In der Abbildung 6.2 ist die Entwicklung des Wasserstoffgehaltes mit der Substrattemperatur T_{Sub} dargestellt (Meßreihe B). Es ist eine annähernd lineare Abnahme mit ansteigender Temperatur zu sehen. Dieses Verhalten ist auch von herkömmlichen Glimmentladungsschichten bekannt und wird auf die mit T_{Sub} zunehmende Desorption des Wasserstoffs aus der Schicht während des Wachstums zurückgeführt. Parallel zum abnehmenden Wasserstoffgehalt wird eine Verringerung des Tauc-Gaps von 1.90 eV (100°C Probe) auf 1.55 eV für die Hochtemperaturschichten (530°C) gemessen. Der Gesamtwasserstoffgehalt liegt etwas niedriger als bei vergleichbaren Glimmentladungsschichten. Ein deutlich beschleunigter Abfall der Wasserstoffkonzentration für Substrattemperaturen oberhalb von 400°C, wie er von *Mahan* an seinen Hot Wire Schichten gefunden wurde [*88*], kann nicht beobachtet werden.

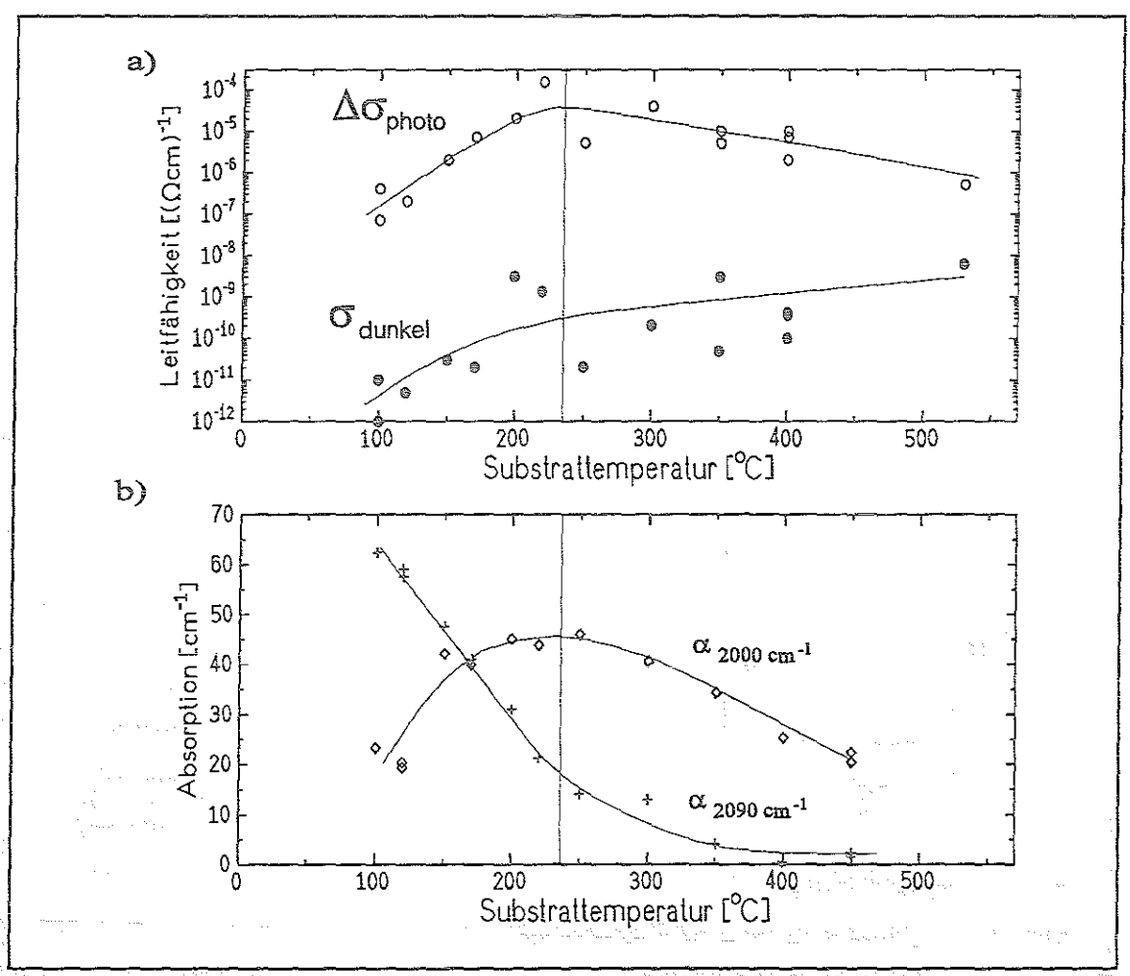


Abb. 6.3: a) *Photo- und Dunkelleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Substrattemperatur*
b) *Integrierte Infrarotabsorptionen der Si-H-Streckschwingungen*

Die Entwicklung der Photo- und Dunkelleitfähigkeit als Funktion der Substrattemperatur (Bild 6.3 a) läßt sich in zwei Bereiche einteilen. Von 100 bis ca. 230°C steigen Dunkel- und Photoleitung gleichermaßen an. In dem Bereich höherer Substrattemperaturen ist ein Anstieg von σ_{dunkel} mit einer Verringerung der Photoleitung verbunden. Während sich die stetige Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit mit der Reduzierung des optischen Gaps von 1.90 auf 1.65 eV erklären läßt, deuten die Ergebnisse der Photoleitung auf strukturelle Veränderungen hin.

Die Infrarot-Absorption der Si-H-Streckschwingungen spiegelt ebenfalls die Unterteilung in die beiden Temperaturbereiche wider. Während die Absorption bei 2090 cm^{-1} in dem gesamten Temperaturbereich stetig abnimmt, steigt die Intensität des 2000 cm^{-1}-Peaks zunächst an. Erst bei Temperaturen T_{Sub} > 230°C ist eine Verringerung dieses Peaks zu sehen.

Dieses Verhalten läßt sich besser verstehen, nachdem die Infrarotmessungen nach einigen Wochen oder Monaten wiederholt wurden. Es zeigt sich, daß alle Proben, die bei Substrattemperaturen unterhalb von 230°C abgeschieden wurden, oxidiert sind. Die Schichten aus dem höheren Temperaturbereich sind hingegen stabil und zeigen auch nach monatelanger Lagerung an Luft keinerlei Anzeichen von Silizium-Sauerstoff-Bindungen in der Infrarotabsorption. Ein typisches Infrarotspektrum einer Schicht, die bei 100°C hergestellt wurde und mehrere Wochen an Luft gelagert hat, ist in Bild 6.4 a dargestellt. Deutlich ist die starke Si-O-Absorptionsbande bei 1100 cm^{-1} zu erkennen. Eine ausführliche Diskussion der Infrarotspektren oxidierter a-Si:H Schichten findet im Abschnitt 6.5 statt. Der Oxidationsprozeß verläuft sehr langsam. Die Sauerstoffbelegung

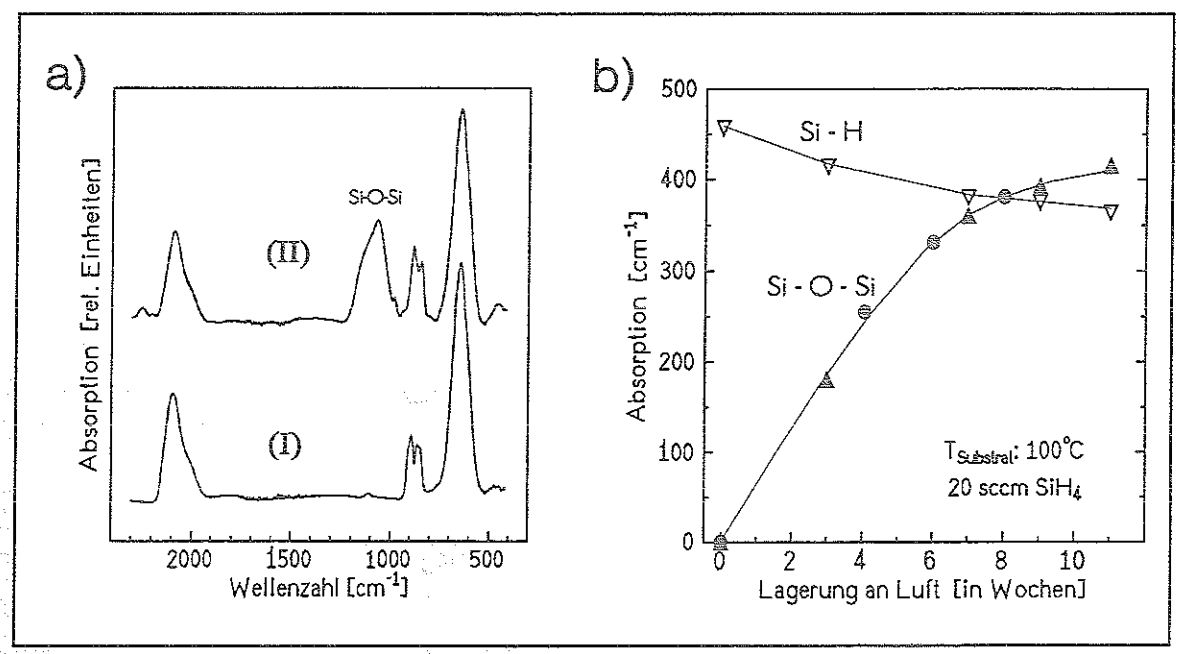
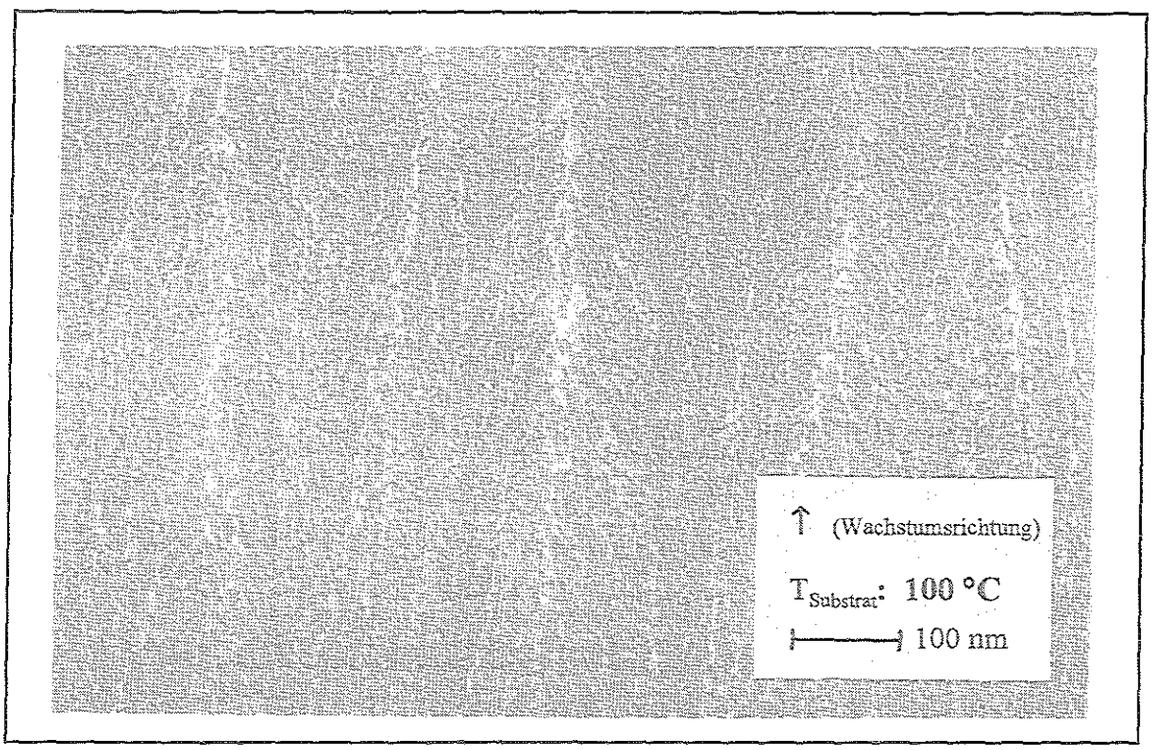


Abb. 6.4: *Oxidation der a-Si:H Heißblechproben*
a) Infrarotspektren einer Probe, die bei 100°C abgeschieden wurde, (I) direkt nach der Entnahme aus dem Rezipienten und (II) nach vier Wochen Lagerung an Luft
b) Entwicklung der Infrarot-Absorption der asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingung (1050 cm^{-1}) und der Si-H-Wagging Mode (640 cm^{-1}) derselben Probe bei fortschreitender Oxidation

a)



b)

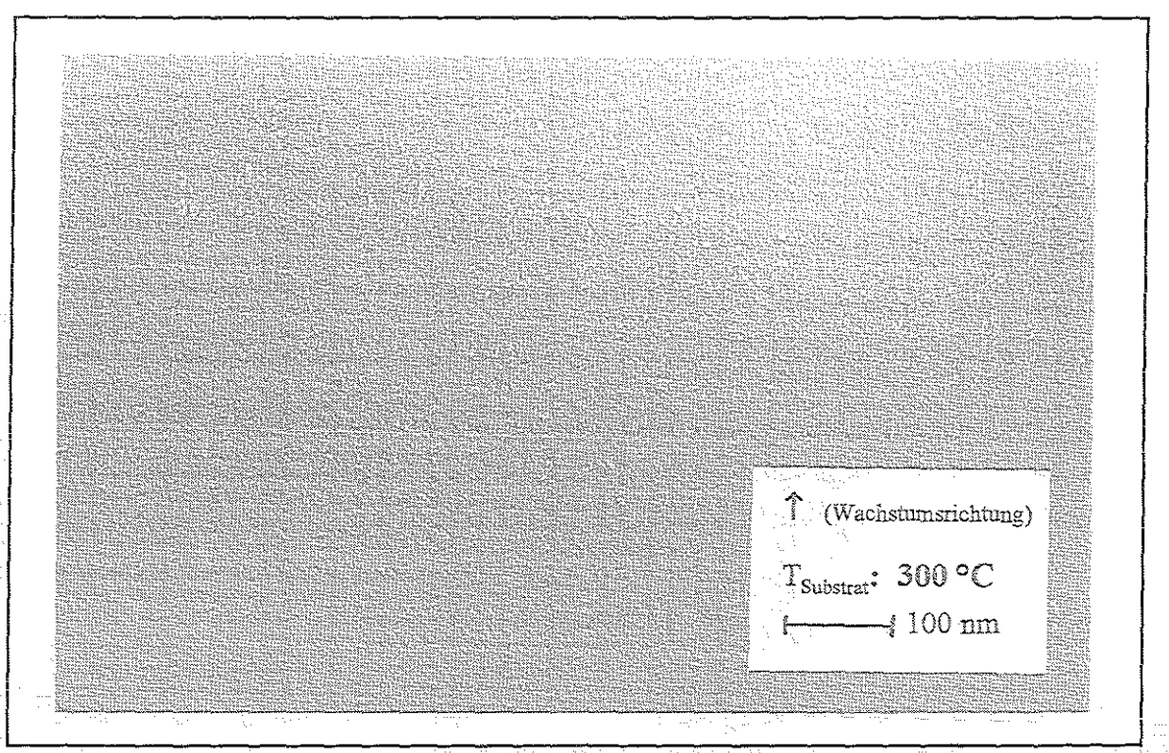


Abb. 6.5: *TEM-Aufnahmen von Schichten, a) bei 100 °C und b) bei 300 °C Substrattemperatur hergestellt*

erreicht erst nach einigen Monaten einen Sättigungswert. Während die Si-O-Absorption langsam ansteigt, ist gleichzeitig eine Abnahme der Si-H Wagging Mode zu verzeichnen. Dies ist ein Hinweis, daß der Sauerstoff zumindest zum Teil den Wasserstoff ersetzt.

Die Ursache für die starke Oxidation ist in der Struktur des Materials zu suchen. Aus diesem Grund wurden von einigen a-Si:H Heißblechschichten TEM-Aufnahmen angefertigt. Das Ergebnis ist in Abb. 6.5 dargestellt. Bei der 100°C Probe ist deutlich eine offene Voidstruktur zu erkennen. Die miteinander vernetzten Hohlräume sind vorzugsweise in Wachstumsrichtung orientiert. Solche Strukturen wurden unter bestimmten Präparationsbedingungen auch beim Wachstum von Plasmaschichten gefunden [*136*]. Man bezeichnet einen derartigen Depositionsmechanismus als Säulen- oder kolumnares Wachstum. Es wird bei den amorphen Halbleitern durch eine hohe Haftwahrscheinlichkeit bzw. eine geringe Oberflächenbeweglichkeit der schichtbildenden Radikale hervorgerufen (siehe PVD-Wachstum in Kap. 3.1). Die Beweglichkeit der adsorbierten Spezies läßt sich durch eine Erhöhung der Substrattemperatur verbessern. Das TEM-Bild der 300°C Schicht zeigt deutlich kleinere Voids als die 100°C Probe. Sie sind aber immer noch gut sichtbar. TEM-Aufnahmen von guten Plasmaschichten zeigen hingegen überhaupt keine Strukturen. Die Form der Voids - längliche, in Wachstumsrichtung orientierte Ellipsoide - weist auch in der 300°C Schicht auf die Tendenz des kolumnaren Wachstums hin.

Die Vielzahl mikroskopischer Hohlräume und die dadurch verursachte große Anzahl innerer Oberflächen und Grenzflächen hat auch einen starken Einfluß auf das Absorptionsverhalten der Proben im Subbandgapbereich. Im Bild 6.6 sind ein CPM- und

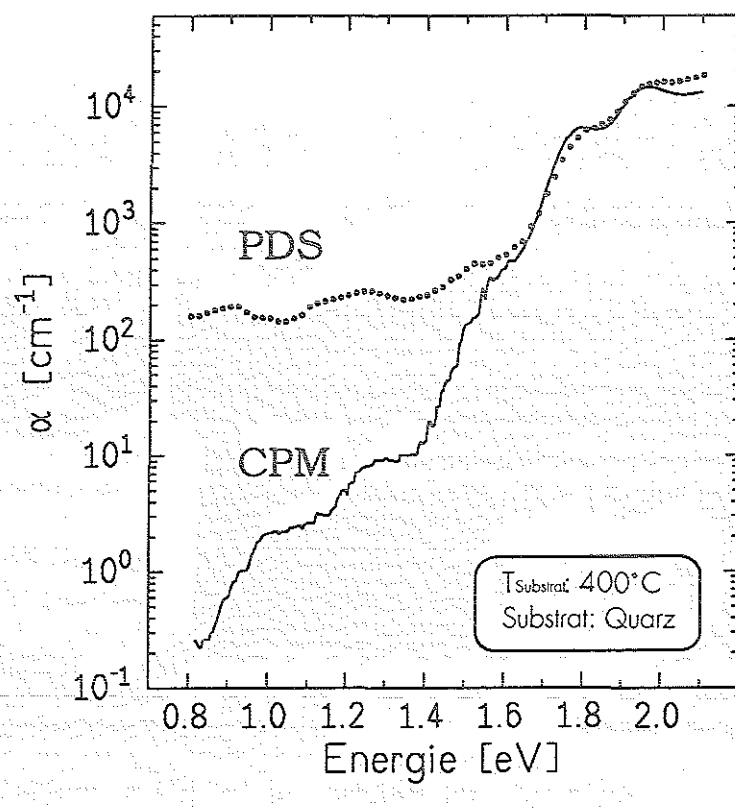


Abb. 6.6: *PDS und CPM Spektrum einer a-Si:H Probe*

ein PDS-Spektrum einer typischen Heißblechprobe dargestellt. Obwohl diese Schicht bei 400°C präpariert worden ist, zeigt die PDS-Messung eine um ungefähr zwei Größenordnungen höhere Defektabsorption als die CPM-Messung. Bei herkömmlichen a-Si:H Schichten liegt die Absorption bei einer Energie von 1.2 eV typischerweise nur um einen Faktor 3 über dem Wert, der mit CPM gemessen wird [*137*]. Die höhere Subbandgap-Absorption wird mit einer erhöhten Defektzustandsdichte an der Oberfläche der Schicht begründet, die nur mit dem PDS-Verfahren detektiert wird. Die große Differenz , die bei den Heißblechproben beobachtet wird, kann durch eine zusätzliche starke Absorption an Defektzuständen, die an inneren Grenzflächen lokalisiert sind, verstanden werden. Aus der geringen Defektabsorption im CPM-Spektrum kann geschlossen werden, daß es im Material auch gut leitende Strompfade gibt, auf denen ein Ladungsträgertransport mit geringen Rekombinationsverlusten möglich ist.

Die mit der Heißblechmethode erzielten Depositionsraten liegen durchweg über 12 Å/s und damit über den Raten, die mit herkömmlichen RF Plasmaschichten (≈ 3 Å/s, aber bei höherem Silandruck!) erzielt werden. Die Abhängigkeit von der Substrattemperatur ist in Abb. 6.7 dargestellt. Wieder ist ein unterschiedliches Verhalten in den beiden Temperaturbereichen zu beobachten. Die Depositionsrate nimmt bis ungefähr 250°C mit der Temperatur ab und bleibt für höhere Substrattemperaturen konstant. Die Abnahme der Depositionsrate ist wahrscheinlich auf zwei Effekte zurückzuführen. Die Abnahme der Voidgröße und -dichte mit zunehmender Temperatur bewirkt eine Erhöhung der (makroskopischen) Dichte des Materials. Das bedeutet, daß in erster Linie nicht weniger

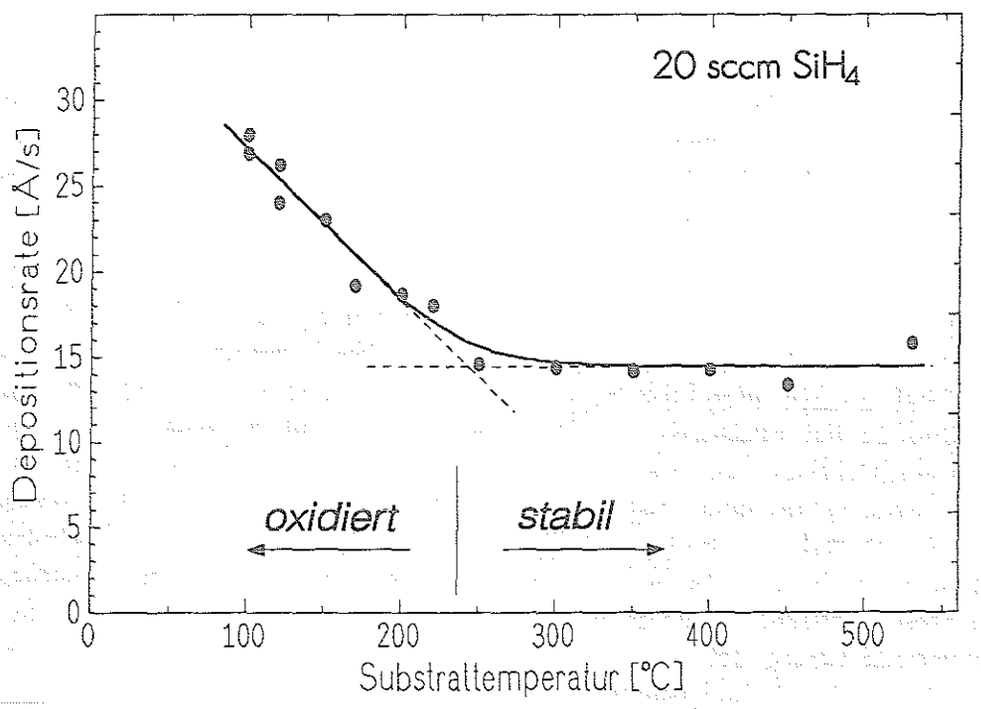


Abb. 6.7: *Depositionsrate in Abhängigkeit von der Substrattemperatur*

Atome eingebaut werden, sondern diese Atome einfach nur in ein kompakteres amorphes Netzwerk eingefügt werden. Dieser Effekt tritt natürlich besonders stark in dem Material mit der offenen Voidstruktur auf. Eine zweite Interpretationsmöglichkeit ist in der Erhöhung der Oberflächenmobilität der adsorbierten Teilchen während der Deposition zu suchen. Es ist zu erwarten, daß die verbesserte Beweglichkeit mit einer Erhöhung der Desorptionswahrscheinlichkeit von Spezies, die an energetisch ungünstigen Stellen adsorbiert sind, verbunden ist. Da die Adsorptionswahrscheinlichkeit aufgrund des großen Haftkoeffizienten nahezu eins ist und eine Änderung mit der Temperatur kaum zu erwarten ist, führt eine erhöhte Desorption zu einer Verringerung der Depositionsrate, bis sich das Verhältnis aus Adsorptions- und Desorptionsrate auf einen festen Wert stabilisiert hat.

Aus den vorliegenden Messungen ergibt sich das folgende Bild: Erhöht man die Substrattemperatur von 100 bis auf ca. 250°C, so beobachtet man eine deutliche Verbesserung der Struktur der amorphen Siliziumschichten. Die zunehmende Kompaktheit ist mit einer Erhöhung des Wasserstoffanteils, der isoliert im Siliziumvolumen eingebaut ist, und mit einer Verringerung des Wasserstoffs an inneren Oberflächen verbunden. Bei einer Substrattemperatur von 250°C ist die Quervernetzung während des Wachstums aufgrund der erhöhten Oberflächenbeweglichkeit der adsorbierten Spezies so hoch, daß die nunmehr deutlich kleineren Voids nicht mehr miteinander verbunden sind und daher auch keine nachträgliche Oxidation der Proben mehr stattfindet. Erhöht man die Temperatur weiter, so führt das in erster Linie zu einer weiteren Verringerung der Wasserstoffkonzentration, und zwar sowohl im Volumen als auch an den inneren Oberflächen. Dadurch können die vorhandenen Defekte (Dangling Bonds) immer weniger abgesättigt werden, was zu einer Verschlechterung der Leitfähigkeitseigenschaften führt.

Im Rahmen der Charakterisierung der Heißblechserie B wurden erste Hinweise auf eine Abhängigkeit der Schichteigenschaften von dem Substratmaterial gefunden. Dieser Effekt wurde in den Hot Wire Versuchen, die in den nächsten Abschnitten diskutiert werden, systematischer untersucht.

Faßt man die Ergebnisse der Heißblech-Experimente zusammen, so konnten zwar Schichten mit recht guten Leitfähigkeitseigenschaften (σ_{dunkel}: $2\cdot10^{-11}$ $(\Omega cm)^{-1}$, $\Delta\sigma_{photo}$: $5\cdot10^{-6}$ $(\Omega cm)^{-1}$, relativ geringe Defektdichte in CPM-Messungen) präpariert werden. Andererseits zeigten diese Proben jedoch eine inhomogene Struktur mit größeren Voids als optimierte RF Plasma CVD Schichten. Daraus resultiert eine wesentlich höhere Anzahl von Defektzuständen an inneren Oberflächen. Die besten Werte erreicht man in einem Bereich relativ hohen Druckes, für den das Heißblechverfahren nicht geeignet ist. Im Extremfall zerbricht das heiße Blech schon nach weniger als einer Stunde Betrieb in der Silanatmosphäre. Außerdem erscheint die Herstellung amorpher Legierungen mit Hilfe zweier unterschiedlich heißer Bleche bei der Vielzahl von Stößen in diesem Druckbereich wegen der undefinierten Bedingungen nicht sinnvoll. Dies stellt eine weitere Motivation für den Einsatz der Hot Wire Quellen dar.

6.2 Hot Wire a-Si:H

Der erste Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit den ersten Experimenten an der thermischen Radikalquelle, bei denen vor allem verschiedene Filamentmaterialien und -geometrien erprobt wurden. Anschließend wird der Einfluß vom Substratmaterial und vom Probenort auf die Eigenschaften der amorphen Siliziumschichten untersucht. Den Schwerpunkt der Hot Wire a-Si:H-Untersuchungen bildet die Charakterisierung von optischen, elektronischen und strukturellen Schichteigenschaften unter Variation der wichtigsten Depositionsparameter im dritten und vierten Abschnitt. Nach der Vorstellung der massenspektroskopischen Untersuchungen der Gasphase werden zum Schluß die verschiedenen Meßergebnisse zum a-Si-H-Wachstum zusammenfassend diskutiert und interpretiert.

Um die mit der thermischen Radikalquelle abgeschiedenen amorphen Siliziumschichten mit Proben aus einem Standard RF Glow Discharge System vergleichen zu können, wurden mehrere intrinsische a-Si:H Schichten bei einer Substrattemperatur von 190°C in einer 3-Kammer-Anlage deponiert. Die hohe Qualität der Plasma CVD Schichten aus diesem System läßt sich anhand von Solarzellen belegen, die einen Wirkungsgrad von über 11 % aufweisen.

6.2.1 Vorversuche

Zu Beginn wurden einige grundlegende Versuche mit der Hot Wire Quelle durchgeführt, die eine verbesserte Kontrolle des Prozesses zum Ziel hatten. In diesem Zusammenhang wurden in erster Linie Material, Form und Länge des Heizdrahtes variiert. Es wurden mehrere Siliziumschichten abgeschieden, bei denen Wolframdraht mit einem Durchmesser von 0.5 mm sowie 0.5 und 1.0 mm dicker Tantaldraht als Filament verwendet wurden. Eine systematische Abhängigkeit der Schichteigenschaften vom Filamentmaterial war nicht zu erkennen.

In mehreren Arbeiten ist gezeigt worden, daß die Konzentration von Wolframverunreinigungen in der amorphen Schicht unterhalb der SIMS-Nachweisgrenze liegt, wenn die Temperatur des Wolframbleches oder -drahtes kleiner als 2000°C ist [*138,139*]. Bei Verwendung eines Tantal-Filamentes mit $T_{Fil} \leq 1900°C$ konnten im Rahmen dieser Arbeit in SIMS-Analysen keine Ta-Verunreinigungen nachgewiesen werden.

Vor allem die bessere Formbarkeit von Tantal im Vergleich mit dem sehr spröden Wolfram und damit verbunden die Möglichkeit einer Fixierung des Drahtes ohne mechanische Verspannungen führte dazu, daß für alle weiteren Hot Wire Experimente 1.0 mm dicker Tantaldraht anstelle des häufiger verwendeten Wolframdrahtes als Filament gewählt wurde. Eine leichte Verformung des Drahtes spielt bei der Integration des Filamentes in die Quelle eine große Rolle, da sich der Abstand der Stromzuführungen nicht ändern läßt und die Konstruktion geeigneter Heizwendeln daher die einzige Möglichkeit darstellt, die Länge des Heizdrahtes zu variieren.

Ein weiteres Argument für den Einsatz von Tantalfilamenten ist die höhere Lebensdauer. Sie werden in der Regel für fünf Depositionen eingesetzt und anschließend vorsorglich ausgetauscht. Die verwendeten Wolframfilamente zerbrechen hingegen häufig schon nach zwei oder drei Depositionen. Der Unterschied ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Silizidbildung im Tantal langsamer voranschreitet. Die Silizide sind sehr spröde und zerbrechen, wenn sie erwärmt werden. Eine höhere Lebensdauer von Tantalfilamenten im Vergleich zu Wolframfilamenten wurde auch in Hot Wire Experimenten zur Zersetzung von Methan gefunden, in denen systematisch verschiedene Materialien für Heizdrähte untersucht wurden [*140*]. Diese Versuche zeigten, daß die von der Oberfläche ausgehende Karbidbildung in das Innere des Metalls hinein bei Tantaldrähten langsamer als in Wolfram voranschreitet.

Der Einsatz von Wendeln anstelle eines geraden Drahtes ist auch für die Temperaturbestimmung mit dem Pyrometer unerläßlich. Die zweidimensionale Projektion von versetzt hintereinander liegenden Drahtabschnitten der Wendel ist breiter als die eines einzelnen Drahtes. Diese größere Fläche erweist sich als notwendig für die Temperaturmessung mit dem Pyrometer, da bei den gegebenen Abmessungen der Quelle die Temperatur von einem geraden Draht nicht bestimmt werden kann.

Verschiedene Formen und Längen des Filaments haben einen deutlichen Einfluß auf die Materialeigenschaften der amorphen Schichten. Es ist jedoch kein klarer Trend zu erkennen. Dies läßt sich damit erklären, daß neben der gemessenen maximalen Drahttemperatur auch die Temperaturverteilung eine wichtige Rolle spielt. Dieser Parameter läßt sich allerdings kaum kontrollieren. Aus diesem Grund werden in allen folgenden Versuchen einander sehr ähnliche "Standard"-Wendeln mit drei Windungen benutzt. Damit soll der Einfluß der Drahtgeometrie auf die Meßergebnisse so klein wie möglich gehalten werden.

Wird bei heißem Filament der Silanfluß eingeschaltet, so ist ein Abfall der mit dem Pyrometer gemessenen Drahttemperatur um 100 bis 150°C zu beobachten. Ein ähnlicher Effekt wurde schon bei der Wasserstoffzerlegung an einem heißen Draht beobachtet [*141*]. Die Autoren erklärten den Effekt mit Energieverlusten durch Dissoziationsprozesse der H_2-Moleküle an der Oberfläche des Drahtes. In der vorliegenden Silanzerlegung kann diese Interpretation nicht angewendet werden, da die Temperatur erst ungefähr 10 min nach Abschalten des Gasflusses annähernd den Ausgangswert erreicht. Eine mögliche Erklärung ist die Silizidbildung an der Oberfläche, die zu einem veränderten Emissionsverhalten des Drahtes führt. Nach Abschalten des Flusses erfolgt bei der hohen Filamenttemperatur eine Rückbildung des Silizids an der Oberfläche.

Die Temperaturmessung des Filaments mit dem Pyrometer erfolgt durch ein in die Quelle integriertes UHV-Schauglas hindurch. Dieses Glas wird jeweils nach ungefähr zehn bis 20 Depositionen ausgetauscht und die Transmission überprüft. Es zeigt sich, daß keine Bedampfung während des Prozesses auftritt und eine Verfälschung der Pyrometermeßwerte durch einen dünnen Film auf dem Schauglas ausgeschlossen werden kann.

6.2.2 Schichtwachstum auf unterschiedlichen Substraten

Schon in den Heißblechversuchen gab es erste Hinweise auf eine Abhängigkeit der amorphen Filmeigenschaften von dem verwendeten Substratmaterial. Um eine systematische Untersuchung derartiger Effekte zu ermöglichen, wurden daher für jede Deposition fünf Substrate in den Rezipienten eingebaut. Neben zwei kristallinen Siliziumscheiben wurden drei transparente Substrate befestigt. Die beiden c-Si Substrate A und B sind jeweils Bruchstücke aus demselben Wafer, so daß Unterschiede in dem Substratmaterial in diesem Fall ausgeschlossen werden können. Mit diesen beiden Substraten konnte daher der Einfluß des Probenortes auf die Materialeigenschaften der amorphen Schicht untersucht werden. Substrat A wurde jeweils in der Mitte des Substrathalters befestigt, Substrat B einige Zentimeter weiter außen. Das bedeutet, daß unter Vernachlässigung von Stößen in der Gasphase die schichtbildenden Spezies nahezu senkrecht auf Substrat A auftreffen, während sie bei Substrat B einen Winkel mit der Oberflächennormalen bilden.

Die Schichtdicke und damit die Depositionsrate auf Substrat B lag jeweils um 10 bis 20 % unter dem Wert, der an der Schicht auf Substrat A gemessen wurde. Systematische Unterschiede lassen sich auch in dem Wasserstoffgehalt feststellen, der bei den B-Proben durchweg um ungefähr 10 % niedriger liegt als bei den A-Proben.

Neben dem Wasserstoffgehalt zeigen die Schichten an den verschiedenen Probenorten auch leichte Unterschiede in der Struktur. Betrachtet man den Anteil der an Voids

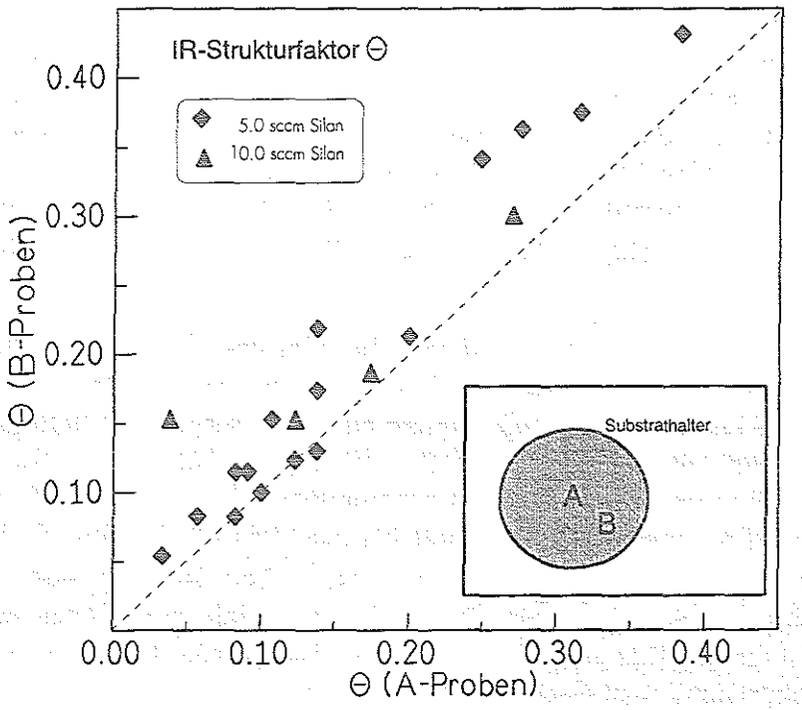


Abb. 6.8: *IR-Strukturfaktor Θ aus Si-H-Streckschwingungen für jeweils zwei amorphe Filme A und B, die in derselben Deposition an verschiedenen Probenorten auf c-Si-Substraten abgeschieden wurden. Substrat A ist in der Mitte des Substrathalters befestigt, Substrat B am Rand.*

gebundenen Wasserstoffatome, indem man den anhand der Infrarot-Streckschwingungsmoden gewonnenen Strukturfaktor Θ vergleicht, so läßt sich feststellen, daß Θ für fast alle B-Proben höher als bei der entsprechenden A-Probe ist (Abb. 6.8).

Es bleibt festzuhalten, daß die Schichten, die eher am Rand des Substrathalters bei niedrigerer Depositionsrate abgeschieden wurden, eine geringere Wasserstoffkonzentration und größere Voids, bzw. eine höhere Voiddichte aufweisen als vergleichbare Proben in der Mitte des Probenhalters. Dies gilt vor allem für Schichten, die bei vergleichsweise niedrigem Druck hergestellt wurden. Bei höheren Flüssen verringert sich der Effekt, oder er verschwindet sogar vollständig. Der Grund für diese Strukturunterschiede liegt in den unterschiedlichen Winkeln, mit denen die schichtbildenden Teilchen auf die Oberfläche treffen. Es ist bekannt, daß dieser Winkel unter bestimmten Bedingungen sogenannte Selbstabschattungseffekte von adsorbierten Teilchen und damit die Bildung von Mikrohohlräumen beeinflussen kann [*142*]. Eine ausführliche Diskussion und Interpretation dieser Ergebnisse findet sich in Abschnitt 6.2.7.

Der Einfluß des Probenortes auf die Schichteigenschaften muß auch berücksichtigt werden, wenn die Abhängigkeit vom Substratmaterial untersucht werden soll. Um die beiden Effekte voneinander zu trennen, werden die Orte, an denen die unterschiedlichen Substrate fixiert sind, innerhalb einer Meßreihe zyklisch vertauscht. Betrachtet man eine hinreichend große Anzahl von Depositionen, so ist zu beobachten, daß es unabhängig vom Depositionsort und damit von der Depositionsrate einen klaren Trend zu kompakteren amorphen Schichten bei Verwendung von glatten Substraten gibt. Am deutlichsten sichtbar wird dieser Effekt in Ellipsometriespektren, die im Bild 6.9 für jeweils mehrere verschiedene Proben aus drei Depositionsprozessen dargestellt sind. Bei allen ellipsometrisch untersuchten Proben erreicht das Maximum des Imaginärteils der dielektrischen Funktion die höchsten Werte für die amorphen Schichten, die auf den besonders glatten polierten Siliziumwafern abgeschieden wurden. Im Vergleich dazu ist das Maximum für Schichten auf transparenten Substraten deutlich kleiner und außerdem zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. In Abb. 6.9 (III) ist darüberhinaus zu erkennen, daß die Schicht auf dem Corning-Substrat ein höheres $<\varepsilon_2>$-Maximum aufweist als die Schicht auf einem Saphir-Substrat.

Die beobachtete Verringerung und Verschiebung des $<\varepsilon_2>$-Peaks wurde von *Ewald* mit einer schlechteren Nahordnung des amorphen Netzwerkes in Zusammenhang gebracht [*143*]. Die meisten Gruppen interpretieren diesen Trend allerdings mittlerweile als Hinweis auf eine geringere Dichte, bzw. eine höhere Voidkonzentration, in Verbindung mit einer höheren Oberflächenrauhigkeit [*118*]. Die erhöhte Rauhigkeit der Schichten auf den Saphirsubstraten wurde bei fast allen untersuchten Proben festgestellt und läßt sich bei einigen a-Si:H Schichten, die dicker als 1 µm sind, sogar mit dem Stufen-Profilmeßgerät nachweisen. Die Schichtdickeninhomogenitäten erreichen Werte von über 100 nm und führen zu einer verstärkten Lichtstreuung an der Oberfläche, die die Schicht im Extremfall matt erscheinen läßt.

Der unterschiedliche Verlauf der ε_2-Kurve von den beiden Schichten (A) und (B), die auf c-Si an verschiedenen Probenorten abgeschieden wurden, ist mit den Infrarrot-

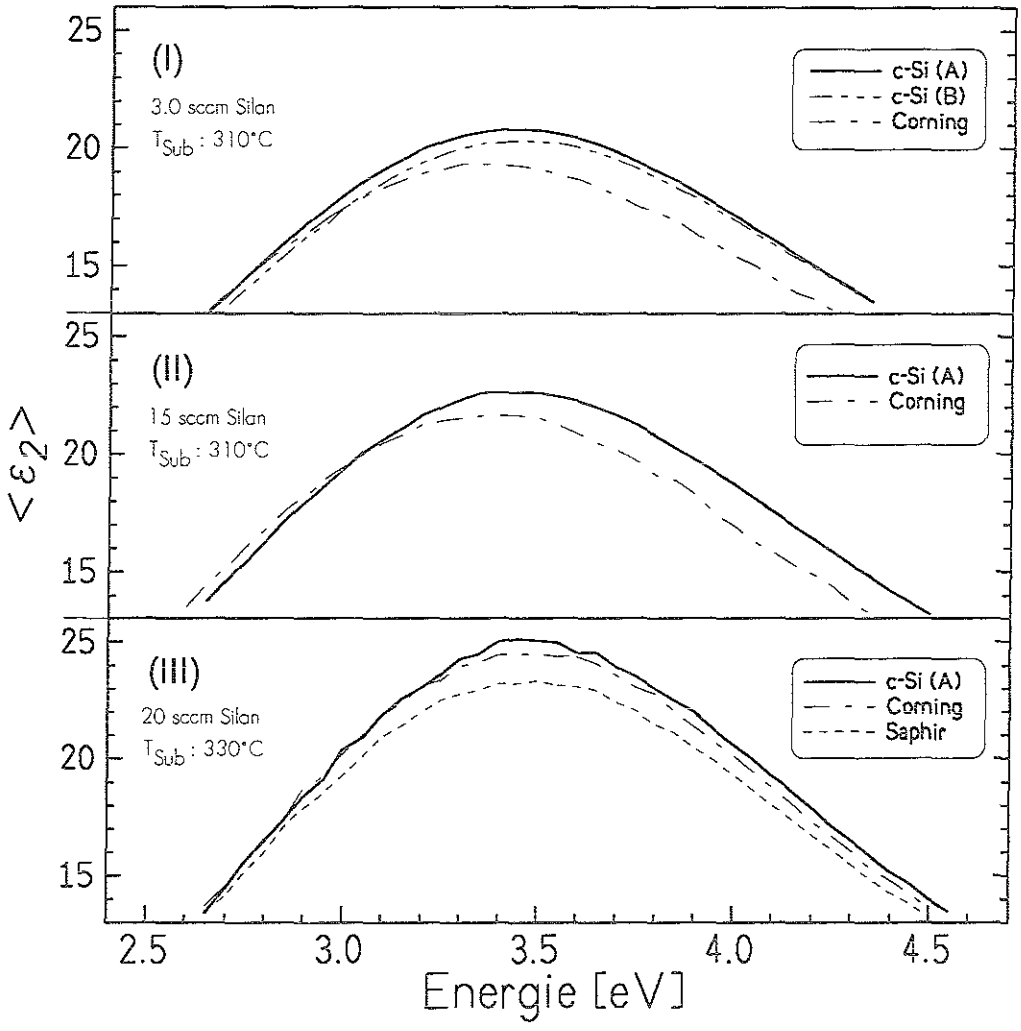


Abb. 6.9: *Ellipsometrie-Spektren von a-Si:H Schichten, die jeweils in einem Depositionsprozeß auf verschiedenen Substraten hergestellt wurden.*

messungen aus Abb. 6.8 konsistent. Die Proben A in der Mitte des Probenhalters weisen eine geringere Voidkonzentration und daraus resultierend einen größeren ε_2-Peak auf als die Schichten am Rand.

Vergleicht man die Spektren in Bild 6.9 (I) und 6.9 (II), so fällt auf, daß die Kurven für die verschiedenen Substratmaterialien in Bild 6.9 (I) - bei niedrigerem Druck - sehr viel größere Differenzen aufweisen als in 6.9 (II). Das bedeutet, daß der Einfluß des Substratmaterials abnimmt, wenn der Silanfluß und damit der Druck im Rezipienten erhöht wird. Dieses Ergebnis läßt sich besser verstehen, nachdem der Einfluß des Gasflusses genauer untersucht worden ist und wird daher in Kap. 6.2.7 ausführlicher diskutiert.

Der Einfluß des Substratmaterials läßt sich sowohl an den optischen als auch an den elektronischen Eigenschaften der amorphen Siliziumschichten ablesen. Schichten auf Saphir-Substraten zeigen häufig bei gleicher Dunkelleitung eine etwas niedrigere Photoleitung als die Proben auf Quarz oder Corning-Substrat aus derselben Deposition.

Außerdem belegen PDS-Messungen, daß die Absorption im Subbandgapbereich für die Saphir-Schichten um eine bis zwei Größenordnungen höher liegt als die der Corning- oder Quarzschichten.

Die gemessenen Variationen der Schichteigenschaften in Abhängigkeit vom Probenort und vom Substratmaterial müssen auch bei der Auswertung der weiteren Experimente berücksichtigt werden, bei denen der Einfluß der wichtigsten Depositionsparameter untersucht werden soll. Bei Vergleichen der Infraroteigenschaften von Schichten aus verschiedenen Depositionen werden im folgenden ausschließlich die Daten der "A-Proben" verwendet. PDS-Messungen werden an Schichten auf Corning-Substraten durchgeführt. Für CPM- und Leitfähigkeitsmessungen werden die Schichten auf Corning oder Quarzglas gemessen.

6.2.3 Variation der Filamenttemperatur

Es wurde eine Depositionsreihe mit einem 1.0 mm Tantalfilament durchgeführt:

- Serie C Variation der Filamenttemperatur T_{Fil} von 1500 bis 1900°C.
  SiH_4-Fluß: 5.0 sccm und Substrattemperatur: 330°C konstant.

Das Bild 6.10 beschreibt die Entwicklung wichtiger Materialeigenschaften bei abnehmender Filamenttemperatur. Die Depositionsrate verringert sich in dem betrachteten Temperaturbereich um mehr als eine Größenordnung von 1.4 Å/s auf unter

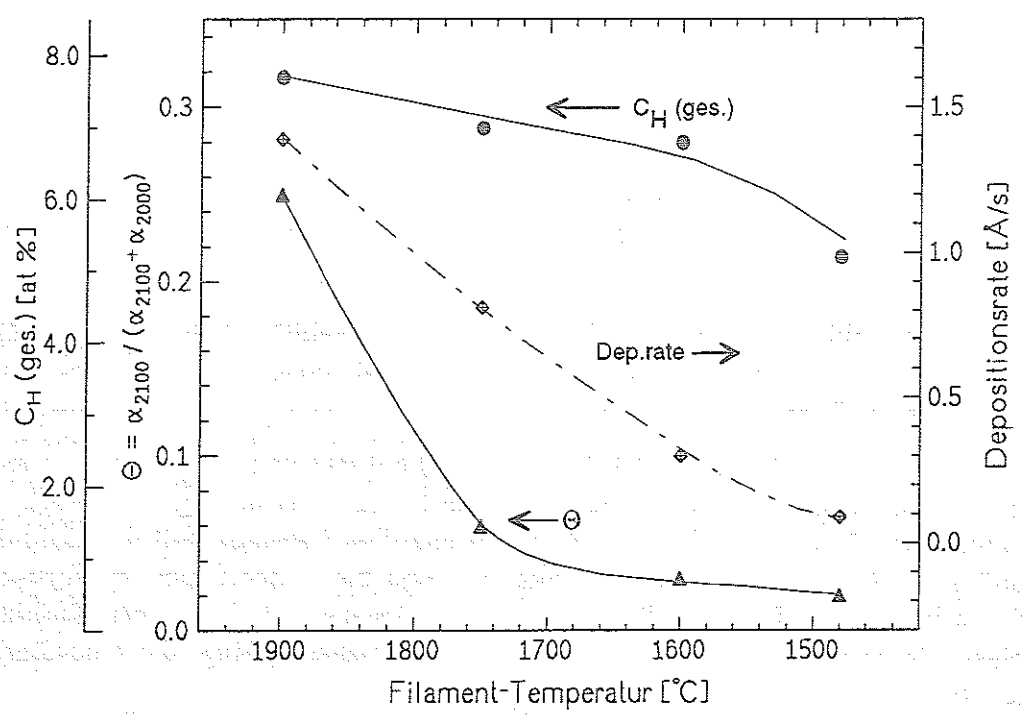


Abb. 6.10: *Einfluß der Filament-Temperatur auf Wasserstoffgehalt C_H, Infrarot-Strukturfaktor θ und die Depositionsrate von Hot Wire a-Si:H Proben.*

0.1 Å/s. Das hat zur Folge, daß für das Wachstum einer 0.5 µm dicken Siliziumschicht bei einer Filamenttemperatur von 1480°C 15 Stunden benötigt würden. Der aus Infrarotmessungen ermittelte Wasserstoffgehalt verringert sich mit abnehmender Filamenttemperatur ebenfalls. Die Ursache hierfür ist in der niedrigen Depositionsrate zu suchen. Der in der Oberflächenschicht gebundene Wasserstoff hat mehr Zeit zu desorbieren, bevor sich die nächste Atomlage abscheidet.

Die Analyse der infrarotaktiven Si-H-Streckschwingungen zeigt mit zunehmender Filamenttemperatur einen deutlichen Anstieg des 2100 cm^{-1}-Anteils. Besonders deutlich wird der Effekt, wenn T_{Fil} auf 1900°C erhöht wird. Für den erhöhten Wasserstoffanteil an Voidoberflächen bei hohen Filamenttemperaturen gibt es unterschiedliche Interpretationsmöglichkeiten:

Es ist denkbar, daß die einzelnen SiH_4-Moleküle bei höheren Temperaturen am Draht vollständiger dissoziiert werden. Wie in Tabelle 3.1 gezeigt wurde, ist für die Zerlegung in Si und SiH eine höhere Energie erforderlich als für die Abspaltung eines Wasserstoffmoleküls, wobei ein SiH_2-Radikal entsteht. Erreichen die reaktiven Radikale die Schichtoberfläche, so führt dies aufgrund ihrer geringen Oberflächenbeweglichkeit zu einem PVD-ähnlichen Wachstum, das die Bildung von Voids begünstigt. Ebenfalls zu einem größeren Anteil von reaktiven Radikalen an der Schichtoberfläche führt die Überlegung, daß ein höherer Anteil der Silanmoleküle zerlegt wird. Während der Dissoziationsprozeß für das einzelne Molekül in dem betrachteten Temperaturbereich gleich bleibt, erhöht sich nur die Anzahl der Dissoziationsprozesse. Gleichzeitig nimmt die Konzentration von unzerlegtem Silan in der Gasphase ab. Daher verringert sich auch die Wahrscheinlichkeit von Stößen der Radikale mit SiH_4-Molekülen, bei denen die weniger reaktiven SiH_3-Radikale entstehen können. Da sich sowohl die Anzahl der Radikale als auch im Mittel der Haftkoeffizient der ankommenden Teilchen erhöht, läßt sich der beobachtete Anstieg der Depositionsrate und die Tendenz zum PVD-Wachstum verstehen.

Unwahrscheinlich ist hingegen, daß eine niedrige Konzentration von Tantalatomen, die unterhalb der SIMS-Nachweisgrenze liegt, zu den Inhomogenitäten im amorphen Netzwerk führt. Messungen an Schichten, die mit einem anderen Filament und bei höherer Temperatur hergestellt wurden und in denen Tantal nachgewiesen wurde, zeigten in erster Linie Veränderungen der elektronischen Eigenschaften: aufgrund einer deutlich erhöhten Defektkonzentration war die Photoleitung um fast zwei Größenordnungen kleiner als bei vergleichbaren Proben. Dieser Effekt war bei der 1900°C Probe nicht zu beobachten.

Bei den Infrarot-Absorptionsmessungen an allen Proben der Serie C fällt auf, daß die Void-Streckschwingung bei 2100 cm^{-1} liegt, während für die untersuchten Glimmentladungsschichten das Peakmaximum bei 2075 cm^{-1} gefunden wurde. Der Unterschied ist in Abbildung 6.11 deutlich zu erkennen. In dem Bild sind jeweils neben der Meßkurve auch die beiden mit einem Fitprogramm berechneten gaußförmigen Kurven der einzelnen Streckschwingungsmoden dargestellt. Es sind zwei Proben ausgewählt worden, die ungefähr den gleichen Strukturfaktor aufweisen. Das bedeutet, daß das Verhältnis der integrierten Absorption von 2100 cm^{-1} (2075 cm^{-1}) und 2000 cm^{-1}-Peak in der Plasma-Probe und der Hot Wire Probe gleich ist. Die Frequenzverschiebung

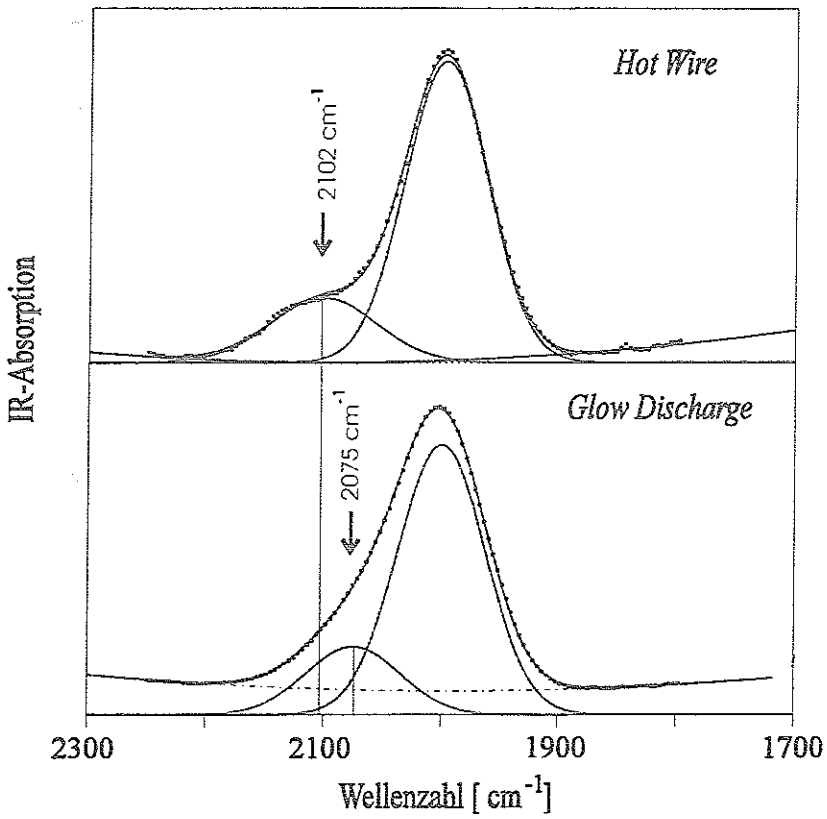


Abb. 6.11: *Vergleich der Infrarotspektren einer typischen Hot Wire a-Si:H-Schicht mit einer Standard GD CVD Probe im Bereich der Si-H-Streckschwingungen.*

deutet allerdings auf Unterschiede in der Struktur hin. Da eine solche Verschiebung durch Veränderungen der dielektrischen Funktion in der Umgebung der absorbierenden Festkörperschwingung verursacht wird, liegt die Vermutung nahe, daß die höhere Frequenz bei den Hot Wire Schichten ein Hinweis auf eine veränderte Voidstruktur oder -größe ist. Auf unterschiedliche Größenverteilungen von Voids in Plasma-CVD und Hot Wire Material haben schon *Mahan et al* [*144*] hingewiesen. Die SAXS-Messungen dieser Arbeitsgruppe führten zu dem Schluß, daß der Anteil größerer Voids im Hot Wire Material höher ist. Die Vermutung, daß sich die Form der Voids in den Hot Wire und den Glimmentladungsschichten unterscheidet, stützt sich auf die TEM-Messungen der Heißblech-Proben und die Hinweise auf eine erhöhte Haftwahrscheinlichkeit beim Wachstum der betrachteten Hot Wire Schichten. Es ist daher möglich, daß Voids in diesen Filmen eher die Form länglicher Ellipsoide haben, während in hochwertigen Plasmaschichten kleinere, homogen verteilte, kugelförmige Mikrohohlräume dominieren [*144*].

Die vorliegenden Ergebnisse haben gezeigt, daß bei der Wahl der geeigneten Filamenttemperatur der thermischen Radikalquelle eine Kompromißlösung gefunden werden muß, in der einerseits die zu niedrigen Depositionsraten bei niedrigen Temperaturen und andererseits die schlechten Eigenschaften der Schichten bei zu hohen Temperaturen zu berücksichtigen sind. Aus diesem Grund werden für die weiteren Versuche Temperaturen zwischen 1700 und 1800°C gewählt.

6.2.4 Einfluß von Gasfluß und Substrattemperatur auf die Schichteigenschaften

Um den Einfluß des Silanflusses und damit auch des Druckes sowie der Substrattemperatur auf die Eigenschaften der amorphen Schichten zu untersuchen, wurden zunächst zwei Depositionsreihen durchgeführt:

- Serie **D** Variation des Silanflusses und damit des Druckes im Rezipienten. Substrattemperatur: 330°C (konstant).
- Serie **E** Variation der Substrattemperatur von 190 bis 490°C. Gasfluß konstant 8.0 sccm SiH_4.

Die Temperatur des Tantalfilamentes betrug in beiden Serien 1800°C.

In dem Bild 6.12 sind neben der Depositionsrate die Ergebnisse der Infrarotmessungen in Abhängigkeit vom Silanfluß aufgetragen. Erwartungsgemäß steigt die Depositionsrate zunächst an, wenn der Gasfluß erhöht wird. Überraschend ist allerdings, daß bei einer Erhöhung von 15 auf 20 sccm SiH_4 die Wachstumsgeschwindigkeit konstant bleibt. Aus dieser Beobachtung läßt sich schließen, daß in diesem Druckbereich das Angebot an schichtbildenden Spezies nicht mehr der ratenbestimmende Wachstumsfaktor ist. Eine weitergehende Diskussion dieses Verhaltens findet sich in Abschnitt 6.2.7.

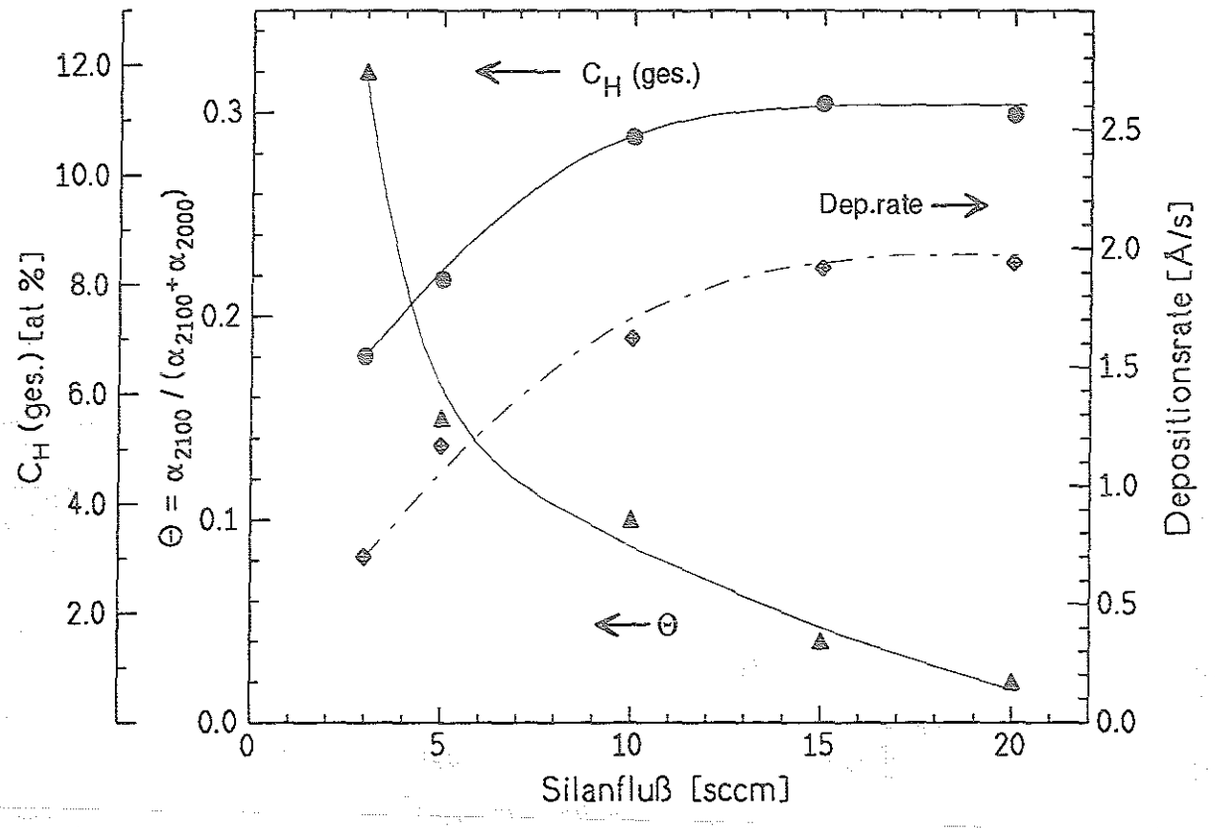


Abb. 6.12: *Einfluß des Silanflusses auf Wasserstoffgehalt C_H, Infrarot-Strukturfaktor θ und Depositionsrate von a-Si:H Proben der Serie D.*

Mit zunehmendem Silanfluß steigt auch die Wasserstoffkonzentration in den dünnen Siliziumfilmen an. Aus dem Verlauf der Kurven für die Depositionsrate und dem Wasserstoffgehalt in Bild 6.12 könnte auf eine direkte Korrelation dieser beiden Größen geschlossen werden: eine Erhöhung der Wachstumsrate verursacht den Einbau eines größeren Wasserstoffanteils in die amorphe Schicht. Allerdings zeigen die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnittes, daß eine derartige Vereinfachung unzulässig ist, da mit Hilfe unterschiedlicher Filamenttemperaturen die Depositionsrate über einen viel größeren Bereich variiert werden konnte und dabei nur eine schwache Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes gefunden wurde.

Die Auswertung der IR-Streckschwingungen zeigt einen klaren Trend: mit zunehmendem Silanfluß nimmt der Strukturfaktor und damit der an Voidoberflächen gebundene Wasserstoffanteil ab. Die daraus resultierende strukturelle Verbesserung spiegelt sich auch in den elektronischen Eigenschaften, speziell in der Tailsteigung und in der Defektdichte, wider. In Abbildung 6.13 ist zu sehen, daß die Defektkonzentration bei höherem Fluß deutlich kleiner wird. Dies kann sowohl mit PDS als auch mit CPM nachgewiesen werden. Eine Ausnahme bildet die PDS-Messung der 20 sccm Probe, die im Gegensatz zum CPM-Spektrum eine höhere Defektkonzentration als die 15 sccm Probe aufweist. Dieser Effekt ist auf die verglichen mit den anderen Proben niedrige Dicke dieser Schicht zurückzuführen (d ≈ 430 nm). Eine erhöhte Defektkonzentration an der Oberfläche, bzw. an der Grenzschicht zum Substrat, die vor allem einen Einfluß auf das PDS-Ergebnis hat, fällt bei dieser Probe stärker ins Gewicht.

Um ein besseres Verständnis für die Prozesse zu erhalten, die zu einer erhöhten Schichtqualität bei größeren Silanflüssen führen, wurde der Druck in der thermischen Radikalquelle konstant gehalten und nur der SiH_4-Druck im Rezipienten erhöht. Dies läßt sich bewerkstelligen, indem der Fluß durch die Quelle etwas gedrosselt wird und zusätzlich ein hoher Fluß von unzerlegtem SiH_4 direkt in den Rezipienten geleitet wird.

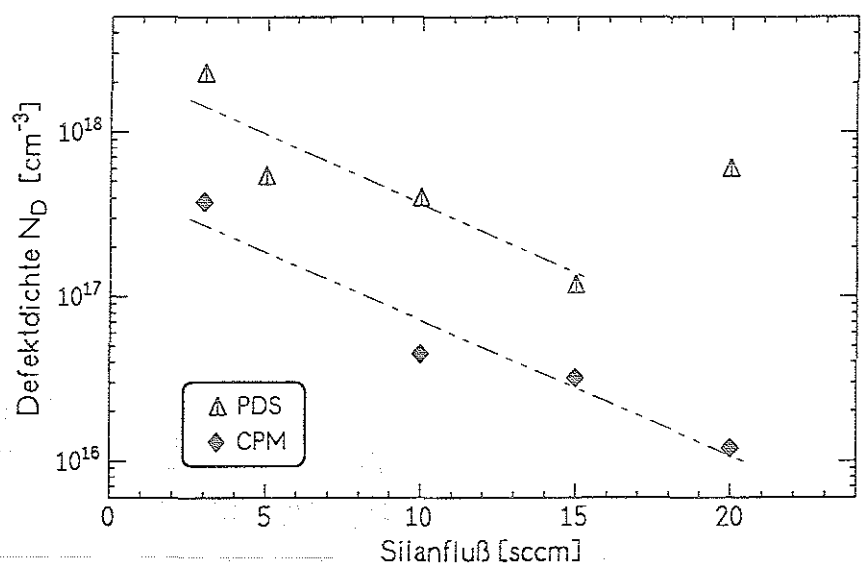


Abb. 6.13: *Defektdichte für die a-Si:H Schichten der Serie D*

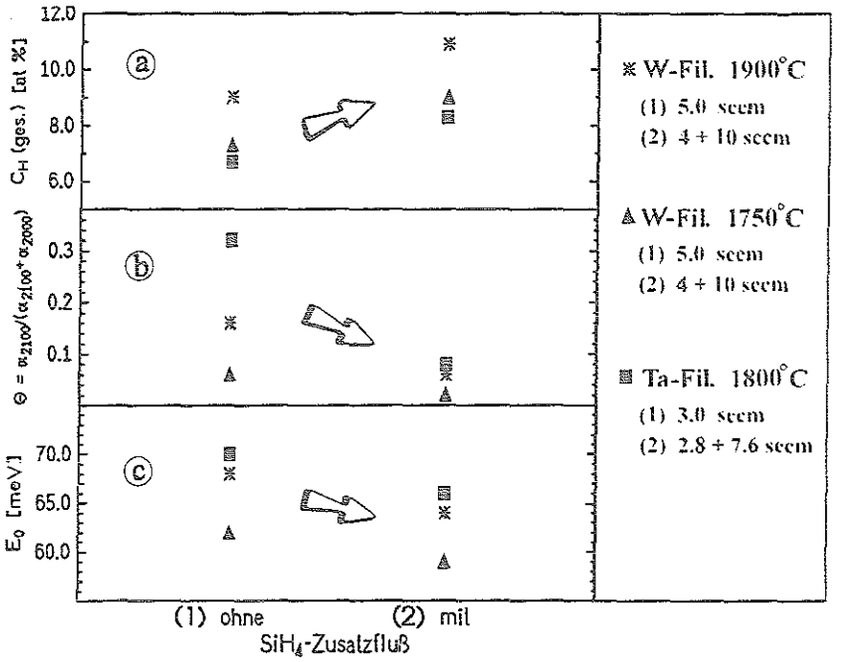


Abb. 6.14: *Änderung der Materialeigenschaften amorpher Siliziumschichten bei Zugabe eines zusätzlichen SiH_4-Flusses direkt in den Rezipienten*

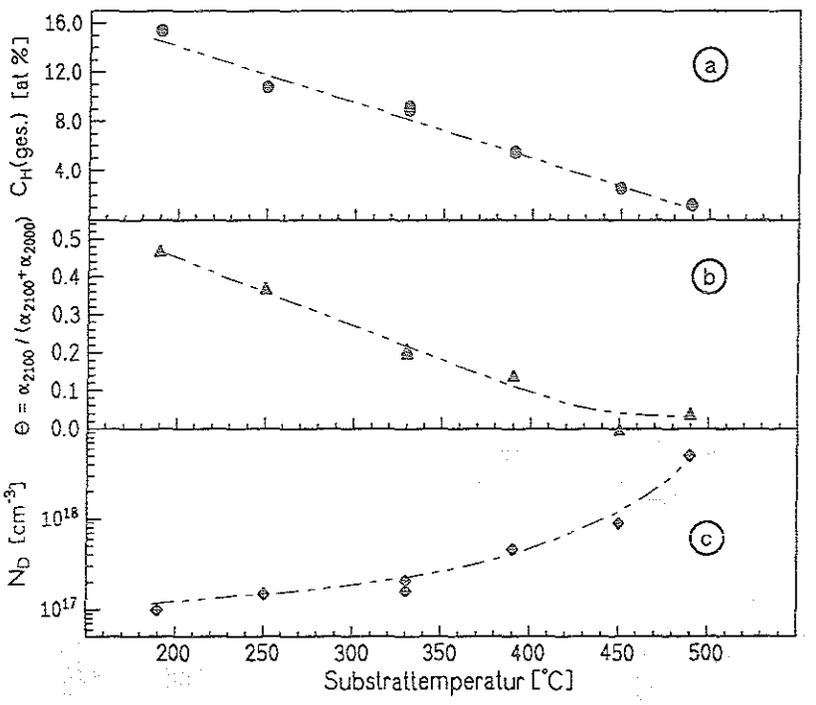


Abb. 6.15: *Auswertung der IR-Absorptionsspektren und PDS-Messungen von amorphen Siliziumschichten, die bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden wurden :*
(a) aus der 630 cm^{-1}-Absorptionsbande bestimmter Wasserstoffgehalt
(b) Strukturfaktor aus den Streckschwingungen
(c) Defektdichte N_D (PDS)

Den Einfluß dieses zusätzlichen SiH_4-Flusses auf die Materialeigenschaften zeigt das Bild 6.14. Unabhängig von Filamenttemperatur und -material bewirkt die Druckerhöhung im Rezipienten eine Erhöhung des Wasserstoffanteils in der Schicht und eine deutliche Reduzierung des IR-Strukturfaktors Θ. Außerdem ist eine Verringerung der Urbach-Tailsteigung zu verzeichnen. Da ein zusätzlicher Gasfluß in den Rezipienten keinen Einfluß auf die Zerlegung am heißen Filament hat, ist das gezeigte Ergebnis als ein deutlicher Hinweis auf die Bedeutung chemischer Reaktionen in der Gasphase zu werten. Eine weitere Diskussion dieser Ergebnisse findet in Kapitel 6.2.7 statt.

Die Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Substrattemperatur ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Ähnlich wie schon in der Heißblech-Serie B ist eine annähernd lineare Abnahme der Wasserstoffkonzentration mit steigender Substrattemperatur zu erkennen. Der Anteil des an Voidoberflächen gebundenen Wasserstoffs nimmt ebenfalls ab. Im Gegensatz zu dem Verhalten bei zunehmendem Silanfluß ist die Verbesserung des Strukturfaktors nicht mit einer Verbesserung der elektronischen Eigenschaften verbunden. In Bild 6.15 c ist zu sehen, daß die aus PDS-Messungen bestimmte Defektdichte mit zunehmender Substrattemperatur kontinuierlich ansteigt.

Die zunehmende Defektdichte spiegelt sich auch in Leitfähigkeitsmessungen wider, deren Ergebnisse in Abbildung 6.16 zusammengefaßt sind. Während die Dunkelleitfähigkeit bei ansteigender Substrattemperatur um mehrere Größenordnungen

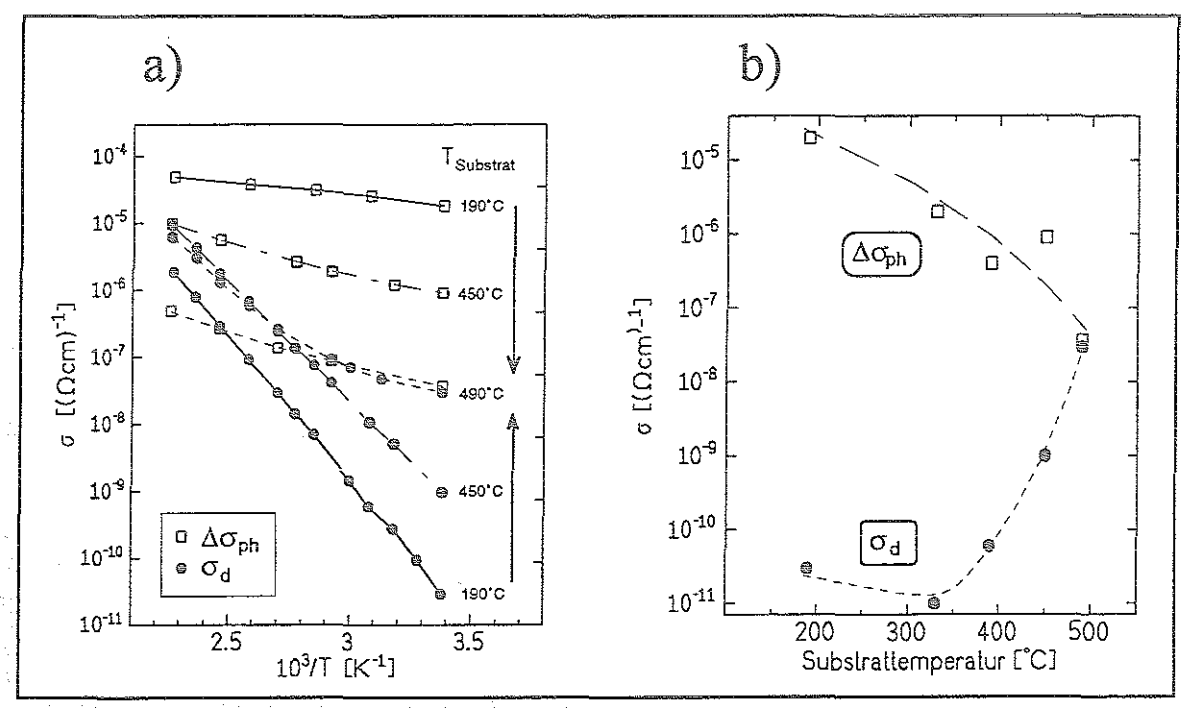


Abb. 6.16: *Abhängigkeit der Leitfähigkeit amorpher Hot Wire Siliziumschichten von der Substrattemperatur :*
a) Temperaturabhängige Photo- und Dunkelleitung
b) Photo- und Dunkelleitung bei Raumtemperatur als Funktion von $T_{Substrat}$

ansteigt, ist gleichzeitig ein deutlicher Rückgang der Photoleitung zu verzeichnen. Besonders drastisch ist der Anstieg von σ_D, wenn die Substrattemperatur von 390 auf 490°C erhöht wird. Die Hochtemperaturprobe ($T_{Sub.}$ = 490°C) wurde mittels Raman-Spektroskopie auf mikrokristalline Anteile (µc-Si) untersucht. Das Spektrum zeigt keinen scharfen Peak, sondern nur die für amorphe Halbleiter typische breite Struktur. Daraus kann geschlossen werden, daß der Anteil von µc-Si deutlich unterhalb der Nachweisgrenze von ungefähr 10 % liegt [*145*]. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit (Abb. 6.16 a) deutet für Temperaturen unterhalb von 100°C auf Hopping-Leitung hin.

Um Zusammenhänge zwischen der Struktur des amorphen Netzwerkes und den Defektzuständen gezielt zu untersuchen, wurde eine weitere Reihe von a-Si:H Schichten hergestellt. Dabei wurden auch dünne Aluminiumfolien als Substratmaterial verwendet, um Strukturanalysen mit Hilfe der Röntgen-Kleinwinkelstreuung zu ermöglichen:

- Serie F — Variation der Substrattemperatur von 240 bis 370°C für zwei SiH_4-Flußraten. Die Filament-Temperatur wurde konstant bei 1800°C gehalten.

Eine Übersicht über die Proben liefert die Tabelle 6.1. Die gezielte Variation der Präparationsparameter ermöglichte bei unterschiedlichen Substrattemperaturen die Abscheidung von Schichten mit annähernd gleichem Wasserstoffgehalt (Proben L 240 und H 310). Materialcharakteristika dieser beiden Proben können daher auf strukturelle Unterschiede zurückgeführt werden, da nicht nur die Wasserstoffkonzentration sondern bis auf Gasfluß und Substrattemperatur alle weiteren Depositionsparameter völlig identisch sind.

Proben-bezeichnung	SiH_4-Fluß [sccm]	Depositions-rate [Å/s]	$T_{Substrat}$	$C_{[H]}$ [at %] 1)
L 240	3.0	0.50	240°C	10.1
L 310	3.0	0.53	310°C	6.5
L 370	3.0	0.58	370°C	4.4
H 240	15.0	3.1	240°C	13.2
H 310	15.0	3.1	310°C	10.6
H 370	15.0	2.9	370°C	7.7

1) Wasserstoffgehalt bestimmt aus IR-Absorptionsmessungen

Tabelle 6.1 : *Übersicht über die SAXS Proben (Depositionsserie F).*

Das Bild 6.17 zeigt die Infrarot-Absorptionsspektren der einzelnen Proben im Bereich der Streckschwingungsmoden. Es ist die aus den Serien D und E bekannte Entwicklung zu sehen: die Absorption bei 2100 cm^{-1} nimmt relativ zur 2000 cm^{-1}-Mode mit steigender Filamenttemperatur und abnehmendem Silanfluß zu. Außerdem kann zwischen den Spektren in a) und b) mit Hilfe eines Fitprogrammes eine leichte Verschiebung des 2100 cm^{-1}-Peaks festgestellt werden. Die Peaklage verschiebt sich von 2093 cm^{-1} auf 2086 cm^{-1}, wenn der SiH_4-Fluß erhöht wird. Diese Angaben beziehen sich auf die Mittelwerte aus den drei Spektren , die jeweils in a) und b) dargestellt sind.

Die Ellipsometriespektren in Abbildung 6.18 zeigen einen klaren Trend: der Peak des Imaginärteils der pseudodielektrischen ε_2 wird bei zunehmendem Fluß und ansteigender Substrattemperatur höher. Die energetische Lage des Maximums variiert nur geringfügig zwischen 3.4 und 3.5 eV. In Verbindung mit den Infrarotmessungen kann die beobachtete Entwicklung von ε_2 hin zu höheren Werten als ein Hinweis auf zunehmende Kompaktheit (Dichte) der Siliziumschichten verstanden werden. Die weiteren Versuche zeigen jedoch, daß eine differenziertere Betrachtung notwendig ist. Während die Argumentation einer verringerten Voiddichte und damit verbunden kompaktere Schichten für die Erhöhung des Gasflusses zutrifft, muß bei der Änderung der Substrattemperatur der Wasserstoffgehalt genauer diskutiert werden.

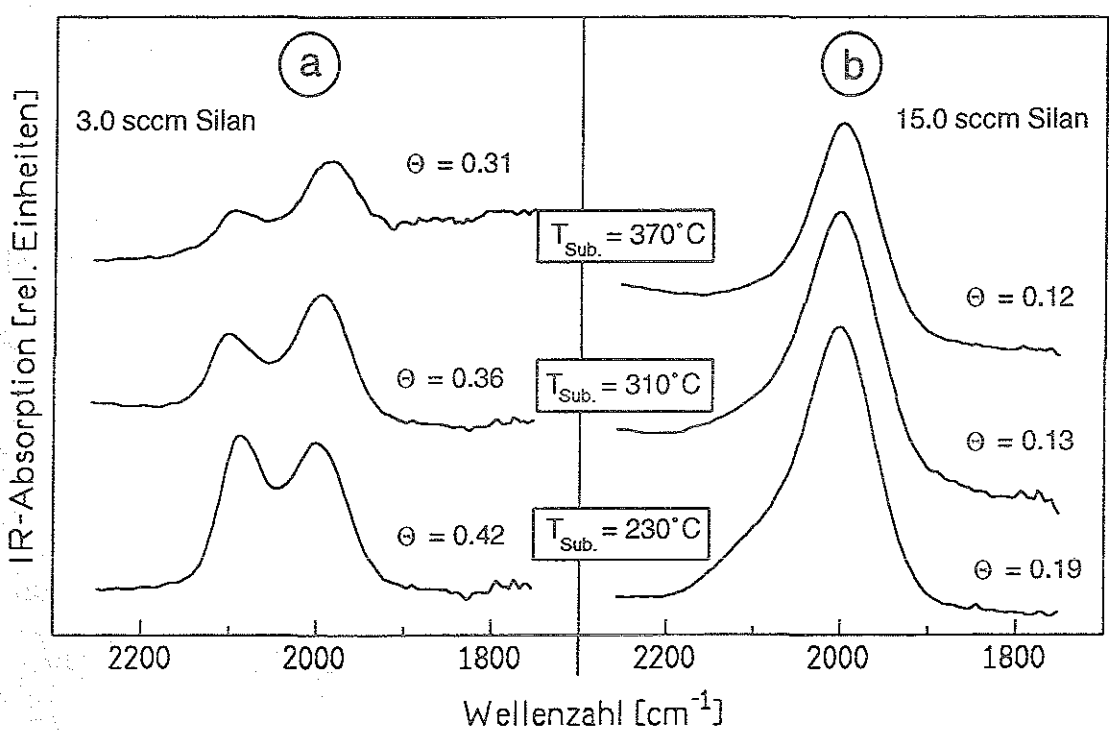


Abb. 6.17: *Infrarot-Absorption der Si-H-Streckschwingungen von Hot Wire a-Si:H Proben der Serie F. Zu jedem Spektrum ist auch der Strukturfaktor Θ mit angegeben.*

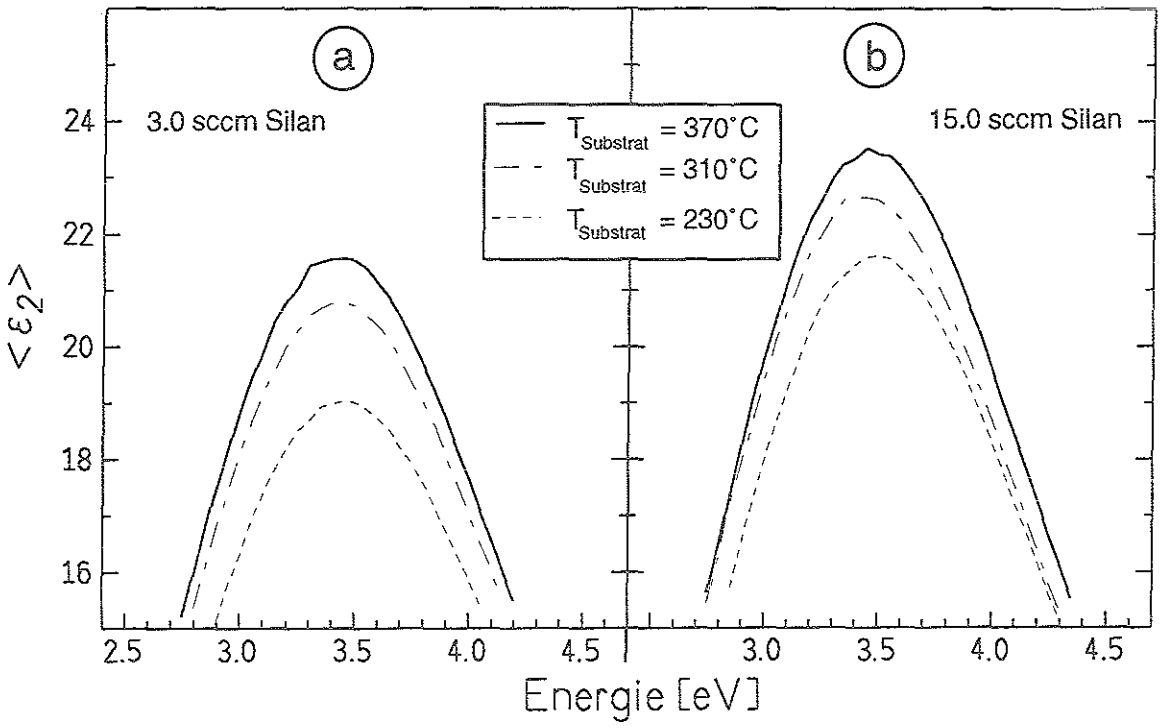


Abb. 6.18: *Ellipsometrie-Spektren von Hot Wire a-Si:H Schichten aus Serie F.*

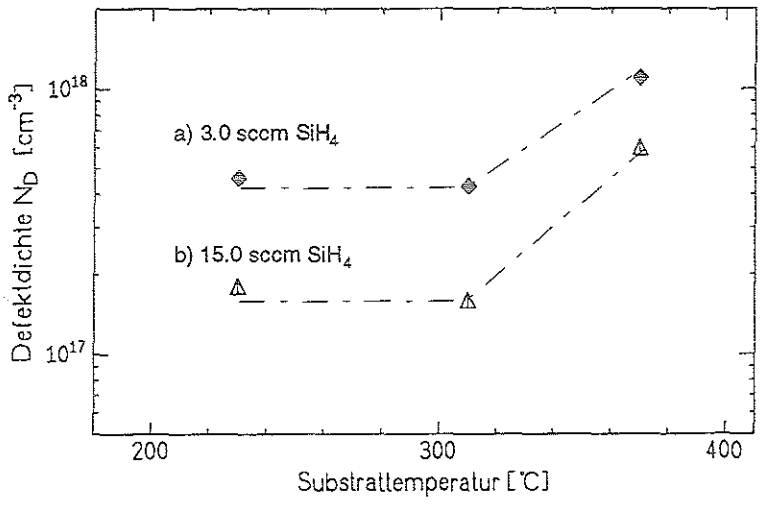


Abb. 6.19: *Mit PDS bestimmte Defektdichte N_D der a-Si:H Proben aus Serie F*

Das Bild 6.19 stellt die Defektdichten N_D für die sechs Proben dar. Vergleicht man Proben mit gleicher Substrattemperatur und unterschiedlichem Fluß, so bestätigt sich die schon in Abb. 6.13 gefundene deutliche Reduzierung von N_D, wenn der SiH_4-Fluß auf 15 sccm erhöht wird. Bei festem Fluß fällt vor allem ein Anstieg der Defektdichte für die Proben auf, die bei 370°C abgeschieden wurden. Zwischen den beiden anderen Proben ist jeweils nur eine ganz geringfügige Änderung der Defektkonzentration zu erkennen. Ein Trend zum Anstieg von N_D bei Erhöhung der Substrattemperatur hat sich auch schon in Serie E gezeigt. Dieser Anstieg läßt sich mit der Materialstruktur begründen, die mit Hilfe der Röntgen-Kleinwinkelstreuung genauer untersucht wurde.

Die Ergebnisse der SAXS-Messungen zeigt das Bild 6.20. In der Auftragung von $I \cdot h^2$ über den Streuvektor h stellt das Integral der Kurve ein Maß für die Dichte der streuenden Objekte (Voids) dar [*144*]. Aufgrund eines hohen Rauschuntergrundes konnte aus den vorliegenden Messungen keine quantitative Bestimmung der Voidgröße oder -größenverteilung und der Voiddichte durchgeführt werden. Eine Abschätzung zeigt, daß die Mehrzahl der Mikrohohlräume 5 bis 10 Å groß ist [*146*]. Für eine genauere quantitative Analyse, von der auch Aussagen über Strukturunterschiede zwischen Hot Wire und Glow Discharge Material erwartet werden, sind weitere SAXS-Versuche notwendig.

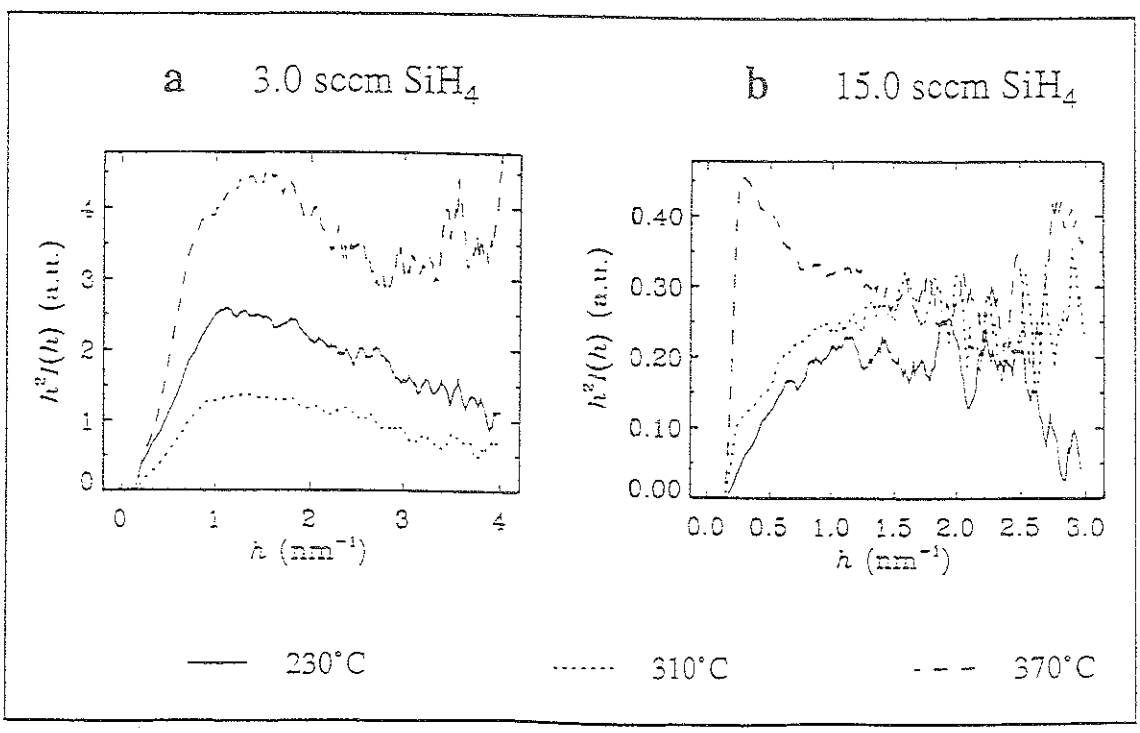


Abb. 6.20: *SAXS-Messungen an den a-Si:H Proben der Serie F*

Trotzdem sind in einer qualitativen Analyse zwei Trends festzustellen: Einerseits ist unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ordinatenskalierungen bemerkenswert, daß die Proben, die bei niedrigem Fluß hergestellt wurden, eine höhere Streuung der Röntgenstrahlung im Bereich kleiner Winkel aufwiesen. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der anderen Charakterisierungsmethoden und bestätigt die Abnahme der Voiddichte mit zunehmendem Silanfluß. Betrachtet man den Einfluß der Substrattemperatur, so zeigt sich in Abbildung 6.20 a und b ein uneinheitliches Bild für die 230 und 310°C Proben. Wichtig ist allerdings, daß die Streuung in a und b für die Hochtemperaturprobe (370°C) jeweils am größten ist. Dadurch läßt sich zwar die mit PDS nachgewiesene höhere Defektkonzentration der 370°C Proben besser verstehen, zu den Infrarot- und Ellipsometriemessungen ergibt sich jedoch zunächst ein Widerspruch.

In einer möglichen Erklärung muß für die Infrarotauswertung der Streckschwingungen neben dem bereits diskutierten Strukturfaktor Θ noch ein Belegungsfaktor eingeführt werden, der ein Maß für den Anteil der Bedeckung innerer Voidoberflächen mit Wasserstoff darstellt. In gutem CVD-Material ist dieser Faktor ungefähr eins, so daß nahezu alle unabgesättigten Siliziumvalenzen an den Voidoberflächen durch Wasserstoff abgesättigt werden können. In den untersuchten Hot Wire Proben nimmt dieser Belegungsfaktor mit zunehmender Substrattemperatur ab. Dies hat zur Folge, daß trotz leicht ansteigender Voiddichte (SAXS) der Anteil des Wasserstoffs, der an inneren Oberflächen gebunden ist, abnimmt (IR-Strukturfaktor Θ). Dadurch nimmt die Anzahl der Dangling Bonds zu (PDS). Diese Interpretation ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Mahan et al* [*97,147*], die für Hochtemperatur-Plasma CVD Proben mit Hilfe einer Abschätzung der gesamten Voidoberfläche und der Anzahl zur Verfügung stehender Wasserstoffatome ebenfalls auf eine Wasserstoffbedeckung der Voids von deutlich weniger als 100 % geschlossen haben. Die bessere Qualität der in [*97*] untersuchten Proben deutet auf eine Rekonstruktion der Voidoberflächen hin, womit die Anzahl der Dangling Bonds verringert wird.

Die Interpretation der Ellipsometriemessungen gestaltet sich komplizierter, da nur schwer abzuschätzen ist, wie sich die beobachteten mikroskopischen Effekte auf die makroskopische Größe der dielektrischen Funktion auswirken. Fest steht, daß die beobachtete Abnahme des $<\varepsilon_2>$-Peaks mit abnehmender Substrattemperatur nicht auf Oberflächeneffekte (Rauhigkeit oder Oxidbildung) zurückzuführen ist, da in diesem Fall eine deutliche Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Energien zu erwarten ist [*118,148*]. Die herkömmliche Interpretation von kompakterem Material mit einer geringeren Voiddichte bei zunehmender Substrattemperatur [*143*] ist aufgrund der SAXS-Ergebnisse auf die Hot Wire Proben der Serie F nicht anzuwenden. Vermutlich hat stattdessen die Änderung des gesamten Wasserstoffanteils in der amorphen Silizium-Wasserstoff-Legierung einen deutlichen Einfluß auf $<\varepsilon_2>$. Die Verringerung des Wasserstoffanteils auch im Volumen hat insgesamt eine Zunahme von Siliziumatomen zur Folge, die zu einer Erhöhung des $<\varepsilon_2>$-Peaks führen könnte. Eine genauere Analyse dieser Problematik erfordert allerdings einen sehr hohen Aufwand an Simulationsrechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

6.2.5 Degradationsexperimente

Die Versuche zur Lichtalterung wurden an dem Leitfähigkeitsmeßplatz mit Hilfe einer Halogenlampe bei einer Intensität von 100 mWcm^{-2} durchgeführt. Die Probentemperatur betrug 30°C. Um definierte Ausgangsbedingungen zu garantieren, werden die Schichten vor der Degradation ungefähr eine Stunde lang bei 170 bis 180°C getempert. Zahlreiche

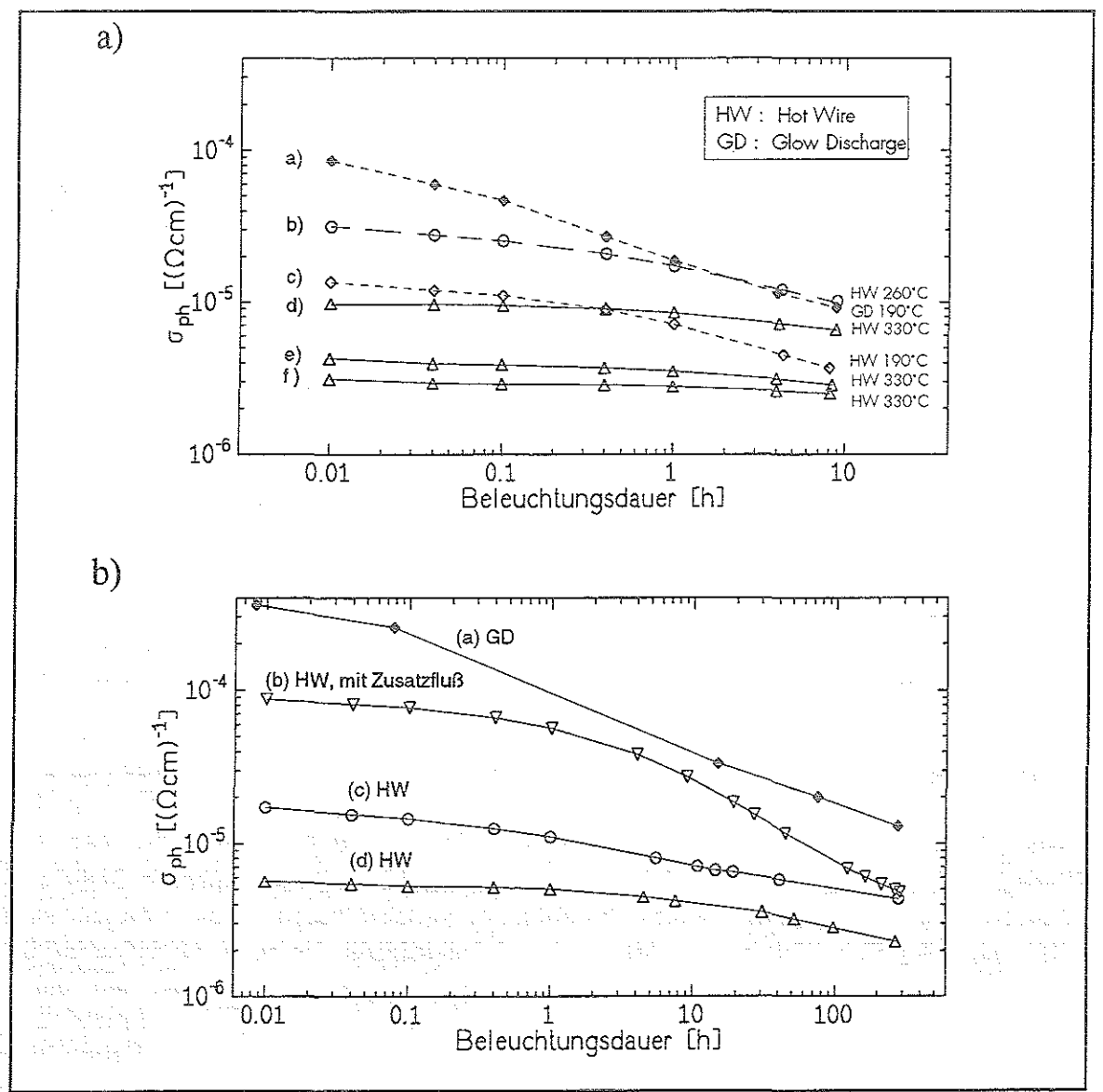


Abb. 6.21: *Degradation der Photoleitung amorpher Siliziumschichten unter 100 mW/cm²-Beleuchtung:*
a) 10 Stunden Alterung von Hot Wire Schichten, hergestellt bei verschiedenen Substrattemperaturen. Zum Vergleich ist auch die Messung einer Standard Glow Discharge Probe dargestellt.
b) Degradation über maximal 300 h von 330°C Hot Wire Schichten, hergestellt bei verschiedenen Präparationsbedingungen. Die GD Referenzprobe wurde bei 300°C abgeschieden.

Proben wurden ungefähr zehn Stunden lang beleuchtet, einige auch 100 Stunden und länger. Dabei wurde in bestimmten Zeitabständen die Photoleitung gemessen.

In Abbildung 6.21 a sind die Messungen an Hot Wire Proben dargestellt, die bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden worden sind. Zum Vergleich ist auch eine 190°C Plasma CVD Probe degradiert worden. Erwartungsgemäß hat die Photoleitung nach zehn Stunden noch keinen Sättigungswert erreicht. Deshalb sind die Ergebnisse auch nur vorsichtig als erster Trend zu werten, aus dem noch nicht auf den endgültigen Sättigungswert geschlossen werden kann. Allerdings deuten die Messungen eine Tendenz an, die von Standard Glow Discharge Schichten bekannt ist [*149*]: Proben, die bei niedrigen Substrattemperaturen (150 bis 250°C) abgeschieden worden sind, zeigen zu Beginn eine höhere Photoleitung, degradieren aber auch schneller. Bei Temperaturen über 300°C gelingt es zwar "stabile" Schichten herzustellen (Kurven e und f), allerdings liegt die Photoleitung schon vor der Degradation unter 10^{-5} $(\Omega cm)^{-1}$. Ein Vergleich der 190°C Hot Wire Probe und der bei derselben Temperatur deponierten GD-Probe zeigt bis auf die insgesamt niedrigere Photoleitung bei der Hot Wire Schicht das gleiche Verhalten.

Im Bild 6.21 b sind bis auf die GD-Vergleichsprobe alle Schichten bei einer Substrattemperatur von 330°C hergestellt worden. Die Hot Wire Schichten (c) und (d) degradieren zwar über den betrachteten Zeitraum weniger als die Glow Discharge Probe (Kurve a). Diese zeichnet sich jedoch durch eine besonders hohe Photoleitung zu Beginn der Messung aus. Auffallend ist der Kurvenverlauf von Probe b, die anfangs nur langsam altert. Auf der logarithmischen Zeitskala findet allerdings nach wenigen Stunden eine Beschleunigung des Degradationsprozesses statt. Bei dieser Probe handelt es sich um eine wasserstoffreiche Schicht, die mit einem zusätzlichen Fluß von Silan in den Rezipienten hergestellt wurde (siehe Abschnitt 6.2.4). Mit dem hohen Anfangswert der Photoleitung und der starken Degradation weist sie Gemeinsamkeiten mit der Plasmaschicht (a) auf. Endgültige Aussagen über die Stabilität der einzelnen Schichten lassen sich auch anhand dieser Abbildung nicht treffen, da die Photoleitung auch nach 300 Stunden noch keinen konstanten Sättigungswert erreicht hat.

Faßt man die Degradationsexperimente zusammen, so deutet sich ein Trend zu einer verstärkten Alterung von wasserstoffreichen Schichten an, die allerdings auch die höchste Photoleitung vor der Degradation aufweisen. 330°C Schichten mit $\Delta\sigma_{ph} \leq 5 \cdot 10^{-6}$ und einem Wasserstoffgehalt von ungefähr 7 % altern zwar langsamer als die wasserstoffreichen Proben, zeigen aber immer noch über dem betrachteten Zeitraum von 300 h eine merkliche Degradation (Kurve d in Abb. 6.21 b). Ferner haben die Versuche gezeigt, daß das Degradationsverhalten in den ersten 20 Stunden relativ wenig über den weiteren Alterungsprozeß und insbesondere den Sättigungswert aussagt.

Die Berichte von einer erhöhten Stabilität von Hot Wire a-Si:H Schichten, die bei $T_{Substrat} \geq 350°C$ abgeschieden wurden [*3,5,150*], konnten in dieser Arbeit nicht überprüft werden, da es nicht gelungen ist, in diesem Temperaturbereich hinreichend defektarme Schichten mit einer hohen (Anfangs-) Photoleitung herzustellen. Eine optimierte Präparation von Schichten in diesem Temperaturbereich in Verbindung mit einer 1000 h Degradation der Proben stellt eine wichtige Aufgabe für die Zukunft dar. Neben der Photoleitung sollte die Lichtalterung auch mit Hilfe von CPM- und PDS-Messungen verfolgt werden.

6.2.6 Untersuchungen der Gasphase

Vor dem Massenspektrum des thermisch dissoziierten Silans wurde jeweils die Zerlegung durch das Massenspektrometer selbst gemessen. Für dieses Cracking Pattern wurde Silan mit der gleichen Flußrate wie in dem späteren Experiment durch die Quelle eingelassen. Der einzige Unterschied bestand darin, daß das Filament nicht geheizt wurde. Im Bild 6.22 läßt sich erkennen, daß SiH_4 fast vollständig in dem Quadrupol-Massenspektrometer zerlegt wird. Der einzige direkte Nachweis von unzerlegtem Silan ist durch die Masse 34 möglich. In dem vergrößerten Ausschnitt (III) der Abbildung 6.22 ist zu sehen, daß nur ganz geringe Anteile von $^{30}SiH_4$ detektiert werden konnten. Aus dem Verhältnis zu den anderen Peaks und mit Hilfe der Isotopenverteilung aus Tabelle 4.2 läßt sich errechnen, daß der Anteil von SiH_4 kleiner als 0.5 % ist. Das vollständige Cracking Pattern, das mit Hilfe eines Fitprogrammes aus einem Massenspektrum ohne

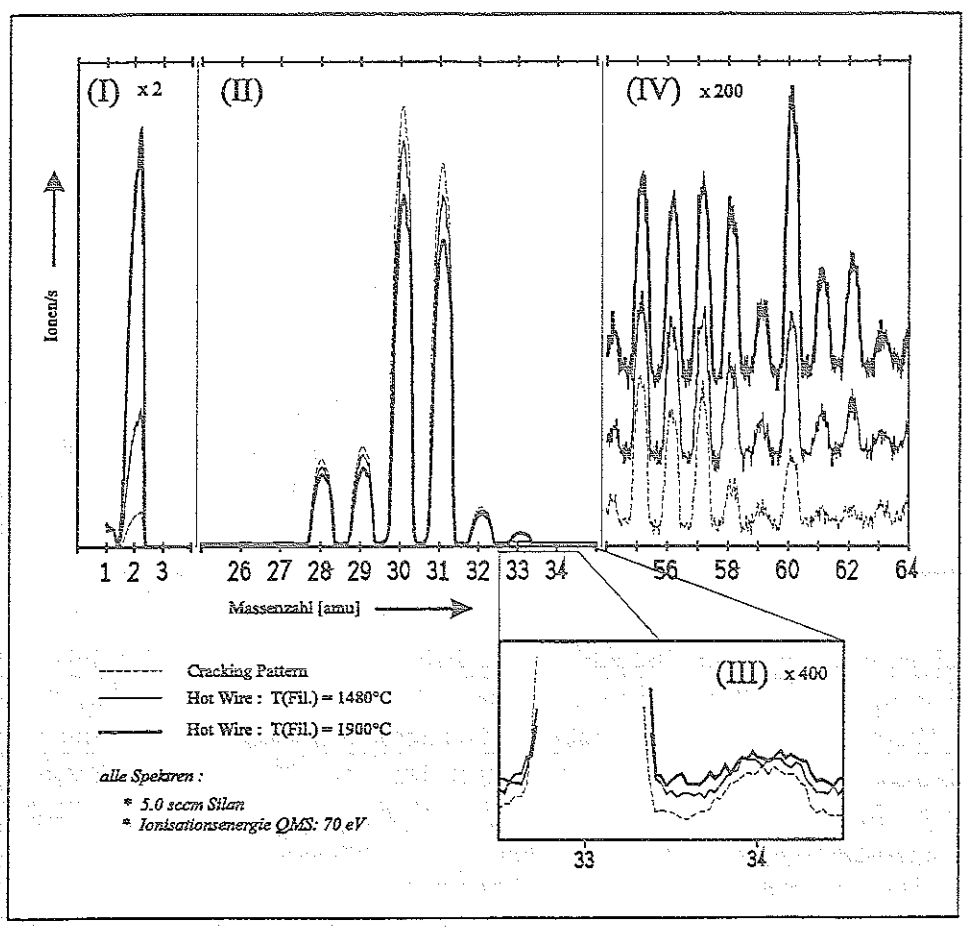


Abb. 6.22: *Massenspektren von einer Silanzerlegung mit der Hot Wire Quelle bei zwei verschiedenen Filamenttemperaturen.*
(I) : H, H_2 (II) & (III) : SiH_x (IV) : Si_2H_x
Die Ausschnitte (I), (III) und (IV) sind relativ zu (II) vergrößert dargestellt.

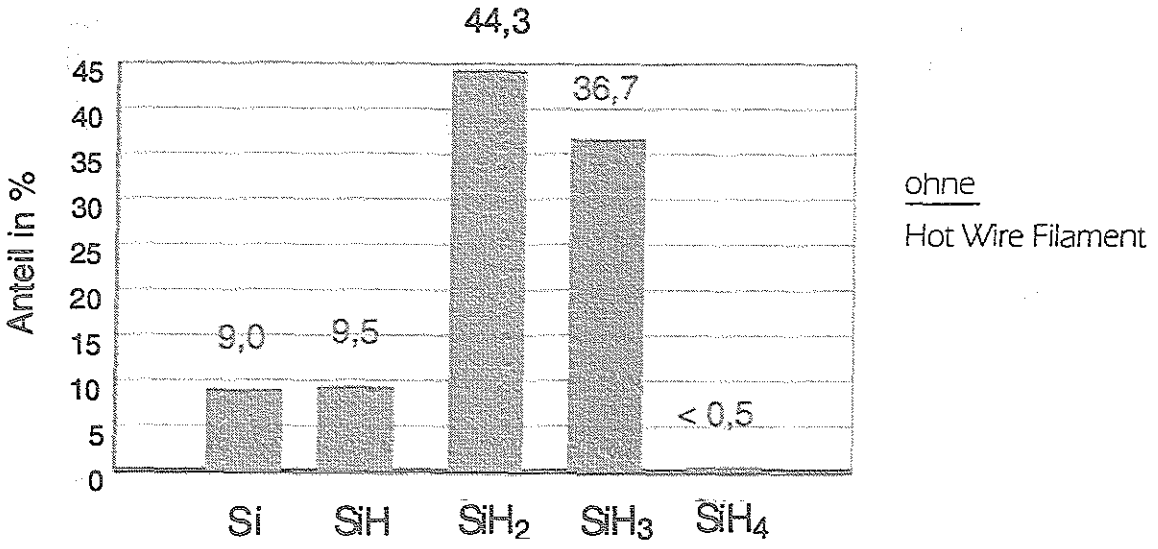


Abb. 6.23: *SiH_4-Dissoziation im Quadrupol-Massenspektrometer (Cracking Pattern)*

heißen Glühdraht berechnet wurde, zeigt die Abbildung 6.23. An der vollständigen Zerlegung ändert sich auch nichts, wenn die Ionisationsenergie deutlich herabgesetzt wird. Der verschwindend geringe Anteil von SiH_4 im Cracking Pattern wurde auch von anderen Arbeitsgruppen gefunden [*151*].

Wird das Filament eingeschaltet, so beobachtet man in Abb. 6.22 bei ansteigender Drahttemperatur eine starke Erhöhung des H_2-Anteils (I), eine Reduzierung in dem Massenbereich der SiH_x-Fragmente (II) und einen Anstieg der Disilangruppe (IV). Es fällt auf, daß keine Verschiebung der Massenverteilung im Bereich (II) stattfindet. Diese Beobachtung läßt den Schluß zu, daß auch während des Filamentbetriebes hauptsächlich unzerlegtes Silan und keine freien Radikale in dem Quadrupol gemessen wurden. Die Abnahme von SiH_4 mit steigender Filamenttemperatur ist auf die Deposition von Silizium zurückzuführen und bestätigt den in Abb. 6.10 dargestellten Anstieg der Depositionsrate.

Auch wenn man berücksichtigt, daß ein großer Teil der Deposition in der Quelle selbst stattfindet und daher nur ein Teil der Radikale die Substratoberfläche und damit auch das Massenspektrometer erreicht, ist es bemerkenswert, daß das Verhältnis der Radikale zu dem unzerlegten Silan offensichtlich sehr klein ist. Eine Anreicherung von Silan ist mit seiner Stabilität zu erklären, da bei den vorliegenden Druckverhältnissen die Teilchen, die aus der Quelle austreten, erst nach mehreren Stößen in das Massenspektrometer gelangen. Von den reaktiven Radikalen Si, SiH und SiH_2 ist zu erwarten, daß sie dabei chemische Reaktionen eingehen, wobei beispielsweise höhere Silane entstehen können:

$$SiH_2 + SiH_4 \rightarrow Si_2H_6$$

Treffen Radikale auf die Reaktorwand oder das Substrat, so adsorbieren sie dort und können nicht mehr in die Eintrittsöffnung des Massenspektrometers gelangen.

Aufgrund der vollständigen Dissoziation von SiH_4 im Quadrupol-Massenspektrometer und der ungünstigen Isotopenverteilung ist es kaum möglich, die Verteilung der Radikale zu messen. Entsprechend den vorangestellten Überlegungen werden die Radikale von den SiH_4-Fragmenten überlagert. Es ist aber auch denkbar, daß die Radikalverteilung weitgehend dem Cracking Pattern entspricht. Das würde bedeuten, daß jeweils ungefähr 9 % Si und SiH entstehen und der Anteil von SiH_2 44 % und der von SiH_3 36 % beträgt. Diese Verteilung wäre unabhängig von den Depositionsbedingungen. *Matsuda und Tanaka* schließen aus ihren systematischen Untersuchungen der Depositionsrate auf eine sehr ähnliche Radikalverteilung im Plasma, die nahezu unabhängig von der eingekoppelten RF-Leistung ist [*152*]. In derselben Veröffentlichung wird auch von einer sehr kurzen Lebensdauer der reaktiven Radikale berichtet, die dazu führt daß außerhalb des eigentlichen Plasmas deren Anteil stark abnimmt. Da in dem in dieser Arbeit vorliegenden Versuchsaufbau in der thermischen Radikalquelle eine vom Substrat räumlich getrennte Dissoziation stattfindet, ist demnach ein deutlich höherer Anteil von SiH_3 zu erwarten. Daher wird die Hypothese einer Radikalverteilung, die zufällig dem Cracking Pattern entspricht, nicht weiter verfolgt.

Ein Maß für die chemischen Gasphasenreaktionen reaktiver Radikale mit SiH_4-Molekülen ist der Anteil von Si_2H_6. Dieser Anteil steigt im Vergleich mit unzerlegtem Silan bei steigender Filamenttemperatur an (Abb. 6.22 IV). Weitere Versuche zeigten, daß das Verhältnis Si_2H_6:SiH_4 auch mit steigendem Silanfluß ansteigt. Eine Diskussion der möglichen Gasphasen- und Oberflächenreaktionen findet im nächsten Abschnitt statt.

6.2.7 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse zum a-Si:H-Wachstum

Bei der Verwendung hoher Filamenttemperaturen und niedriger Silanflüsse sind bei den Schichten deutliche Anzeichen von PVD-Wachstum beobachtet worden. Allerdings waren die Effekte nicht so extrem wie bei den Heißblechproben, bei denen die anisotrope Mikrostruktur im TEM sichtbar gemacht werden konnte. Stattdessen konnte aus verschiedenen Merkmalen indirekt auf einen hohen Haftkoeffizienten und einen schnellen Einbau der adsorbierten Spezies geschlossen werden. Einen ersten Hinweis lieferte der Vergleich von Proben, die in derselben Deposition an verschiedenen Orten abgeschieden wurden. Die Infrarotergebnisse ließen den Schluß zu, daß größere Voids entstehen, wenn die Radikale unter einem größeren Winkel auf die Schicht auftreffen. Es ist bekannt, daß die Selbstabschattungseffekte, die ein derartiges Verhalten verursachen, bevorzugt beim PVD-Wachstum auftreten [*142*].

Außerdem kann die erhöhte Rauhigkeit auf den Saphirsubstraten als Indiz für PVD-Wachstum gewertet werden. Ein Anwachsen der Rauhigkeit mit zunehmender Schichtdicke wurde in *in situ* Ellipsometrie-Messungen nur unter ungünstigen Wachstumsbedingungen gefunden, bei denen ein hoher Anteil reaktiver Radikale vermutet wurde [*41*].

Auch die Peaklage der Si-H-Streckschwingungen konnte als Anzeichen einer veränderten Mikrostruktur aufgrund von PVD-ähnlichem Wachstum interpretiert werden. Im Vergleich zu RF-Plasmaschichten (CVD-Wachstum) ist der 2080 cm^{-1}-Peak bei dem

Hot Wire Material, das bei niedrigen Silanflüssen abgeschieden wurde, um mehr als 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Als Ursache für PVD-Wachstum wird ein erhöhter Anteil reaktiver Radikale wie Si und SiH_2 angenommen. Diese Radikale reagieren auch mit wasserstoffpassivierten Oberflächen [*37*]. Wachstumslimitierender Faktor ist die Anzahl der pro Zeiteinheit auf die Substratoberfläche auftreffenden Radikale, während beim CVD-Wachstum die Desorption von Wasserstoff von der Oberfläche ratenbestimmend ist. Da Si und SiH_2 auch mit SiH_4 in der Gasphase reagieren, ist die Lebensdauer dieser Radikale unter typischen RF-Plasma-Bedingungen äußerst gering [*152*]. Die Wahrscheinlichkeit von Stößen mit SiH_4-Molekülen muß daher in der vorliegenden Hot Wire Anordnung sehr niedrig sein, damit ein nennenswerter Anteil dieser Radikale die Oberfläche erreicht. Dies wird einerseits durch einen hinreichend niedrigen Druck von wenigen 10^{-3} mbar im Rezipienten ermöglicht, der die mittlere freie Weglänge der Teilchen erhöht und andererseits durch eine vollständige Zerlegung des Prozeßgases, wodurch weniger SiH_4 für Reaktionen zur Verfügung steht.

Ein hoher Anteil von Si-Radikalen direkt nach der primären Dissoziation am heißen Draht ist sehr wahrscheinlich, da aufgrund früherer Versuche mit der thermischen Zerlegung von SiH_4 an einem heißen Blech von *Horbach* auf eine vollständige Zerlegung in Si und 2 H_2 geschlossen wurde [*129*]. Bei dieser Dissoziation findet zunächst eine dissoziative Adsorption der Silanmoleküle an der Oberfläche des Metallbleches oder -drahtes statt. Die getrennte Desorption von Si und H_2 ist ein thermisch aktivierter Prozeß und hängt daher von der Filament- oder Blechtemperatur ab. Die Radikalverteilung direkt nach der primären Dissoziation ist demnach von der Temperatur unabhängig, es ändert sich nur die Anzahl der dissoziierten Moleküle pro Zeiteinheit und eventuell die thermische Energie der desorbierten Moleküle und Radikale. Während in diesem Modell der Wasserstoff die heiße Oberfläche als Molekül verläßt, schließt *Matsumura* aus seinen Hot Wire Versuchen, die er als "Catalytic-CVD" bezeichnet, auf die Existenz von atomarem Wasserstoff nach der Silandissoziation [*85*]. Wie im folgenden gezeigt wird, spielen Wasserstoffradikale eine wichtige Rolle in den Gasphasenreaktionen.

Die beschriebenen Effekte zum PVD-Wachstum wurden kleiner oder verschwanden völlig, wenn die Filamenttemperatur verringert und besonders, wenn der Gasfluß und -druck erhöht wurden. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß sich über diese beiden Parameter ein kontinuierlicher Übergang von PVD ähnlichem zu CVD ähnlichem Wachstum erzielen läßt. Der SiH-Voidpeak im Infrarot-Absorptionsspektrum (2100 cm^{-1}) wird zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben, und der Einfluß des Einfallswinkels und des Substratmaterials nimmt ab. Die verbesserte Struktur des amorphen Netzwerkes hat einen deutlichen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften der Schichten. Außerdem nimmt der Gesamtwasserstoffgehalt zu. Insgesamt zeigen diese CVD ähnlichen Hot Wire Schichten viele Gemeinsamkeiten mit guten RF Glow Discharge Schichten. Andererseits weisen sie auch eine gleich starke Lichtalterung auf.

Der Grund für die veränderten Wachstumsbedingungen bei hohen Gasflüssen und niedrigen Filamenttemperaturen ist in dem zunehmenden Einfluß von chemischen Reaktionen bei Stößen der Radikale mit SiH_4- und H_2-Molekülen in der Gasphase zu suchen. Nach der vollständigen Dissoziation reagieren zunächst die Si- und H-Radikale:

$$Si + H_2 \rightarrow SiH_2 \quad (R1)$$

$$Si + SiH_4 \rightarrow Si_2H_4 \quad (R2)$$

$$H + SiH_4 \rightarrow SiH_3 + H_2 \quad (R3)$$

$$H + H \rightarrow H_2 \quad (R4)$$

Diese Radikale können weiter reagieren zu:

$$SiH_3 + SiH_4 \rightarrow SiH_4 + SiH_3 \quad (R5)$$

$$SiH_2 + SiH_4 \rightarrow Si_2H_6 \quad (R6)$$

$$Si_2H_4 + H_2 \rightarrow Si_2H_6 \quad (R7)$$

$$Si_2H_6^* \rightarrow H_2 + HSiSiH_3 \rightarrow H_2SiSiH_2 \quad (R8)$$

Die Anregung von Si_2H_6 in höhere Vibrations- und Rotationszustände muß nicht während der chemischen Reaktion erfolgen; hierfür kommt auch ein Energieübertrag durch inelastische Stöße mit Molekülen, die eine hohe thermische Energie besitzen, in Frage. Durch einen höheren Gasfluß oder die Zugabe von zusätzlichem unzerlegtem Silan wird die Stoßwahrscheinlichkeit für die Radikale auf dem Weg von der Wendel zum Substrat deutlich erhöht.

Je größer die mittlere freie Weglänge der reaktiven Si- und SiH_2-Radikale ist, desto mehr dieser Radikale erreichen die Schichtoberfläche. Steht ausreichend unzerlegtes SiH_4 zur Verfügung, so dominiert die Reaktion R3 gegenüber der Rekombination (R4), und es entsteht SiH_3, das mit Silan nur ein Wasserstoffatom austauscht (R5) und daher eine hohe Lebensdauer besitzt. Die Wahrscheinlichkeit für den Einbau des Silylradikals in eine vollständig passivierte Oberfläche ist sehr gering. Wenn keine Dangling Bonds an der Oberfläche vorhanden sind, ist der Haftkoeffizient dieses Radikals im Vergleich zu SiH_2 sehr niedrig.

Erhöht man die Filamenttemperatur, so wird ein höherer Anteil des Silans zerlegt und es steht für die Reaktionen R2 und R3 weniger SiH_4 zur Verfügung. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von SiH_3 und Si_2H_4 nimmt ab. Die verbesserten Schichteigenschaften bei höherem Gasfluß und niedrigerer Filamenttemperatur werden vor allem auf die Bildung von SiH_3 zurückgeführt. Dies setzt bei dem Dissoziationsprozeß die Bildung von atomaren Wasserstoff und eine anschließende Reaktion der Wasserstoffradikale mit SiH_4 voraus. Der Einfluß von Si_2H_4 und die Rolle dieses Radikals als schichtbildendes Teilchen sind anhand der vorliegenden Messungen nicht zu klären.

Faßt man die Ergebnisse der Hot Wire Experimente an amorphem Silizium aus Kapitel 6.2 zusammen, so bleibt festzuhalten, daß eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Heißblechverfahren erzielt werden konnte. Mit CPM konnten in guten Proben Urbachenergien von 50 meV und Defektdichten von ungefähr $1 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} bestimmt werden. Die Photoleitung betrug $4 \cdot 10^{-5}$ $(\Omega cm)^{-1}$ bei einer Dunkelleitung von $6 \cdot 10^{-11}$ $(\Omega cm)^{-1}$. Ellipsometriemessungen deuten auf kompaktere Proben hin: für das Peakmaximum des Imaginärteils der pseudodielektrischen Funktion wurden Werte größer als 25 ermittelt. Die Depositionsrate ist mit 1 bis 3 Å/s vergleichbar mit der von Standard

Plasma Verfahren und ungefähr eine Größenordnung niedriger als bei der Heißblechmethode. Die Ursache hierfür ist in der Quellenanordnung zu suchen, durch die ein Großteil des Siliziums schon an den Wänden der Quelle abgeschieden wird und nicht mehr das Substrat erreichen kann.

Um Schichten mit einer geringen Voiddichte zu erzeugen, sollte ein hoher Gasfluß eingestellt werden. Außerdem darf die Filamenttemperatur nicht zu hoch gewählt werden. Dadurch wird sichergestellt, daß ausreichend unzerlegtes Silan zur Verfügung steht, damit in Gasphasenreaktionen besonders reaktive Radikale in weniger reaktive umgewandelt werden. Hält man diese Bedingungen nicht ein, so beobachtet man Schichteigenschaften, die typisch für PVD-ähnliches Wachstum sind. Allerdings muß die Voidgröße deutlich geringer als in den Heißblechproben sein, da in TEM-Aufnahmen keine Mikrostruktur beobachtet werden konnte. Qualitativ hochwertige a-Si:H Filme wurden bevorzugt bei niedrigen Substrattemperaturen von 190 oder 250°C abgeschieden. Diese Schichten zeigten allerdings auch das gleiche Degradationsverhalten wie vergleichbare Plasmaschichten. Es ist in dieser Arbeit nicht gelungen, Hochtemperaturschichten ($T_{Substrat}$ > 330°C) mit einer geringen Defektkonzentration herzustellen. Dies wird auf eine unzureichende Wasserstoff-Absättigung von Dangling Bonds an den Oberflächen der Mikrohohlräume zurückgeführt.

6.3 Hot Wire a-Ge:H

Amorphes Germanium wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals mit dem Hot Wire Verfahren abgeschieden. Neben Fragen zu den grundsätzlichen Materialeigenschaften soll ein Vergleich der a-Ge:H-Untersuchungen mit den Ergebnissen der thermischen Silanzerlegung Erkenntnisse über eventuelle Unterschiede vor allem in den Dissoziationsprozessen liefern. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Optimierung der Filamenttemperatur. Bei der anschließenden Herstellung amorpher Silizium-Germanium-Legierungen besteht nämlich die Möglichkeit, die beiden thermischen Radikalquellen bei unterschiedlichen Drahttemperaturen zu betreiben.

- Serie G — Variation der Filamenttemperatur von 1300 bis 1900°C. Gasfluß: 5.0 sccm GeH_4 (konstant)
- Serie H — Variation des Germanflusses; T_{Fil}: 1550°C (konstant)

Die Substrattemperatur betrug bei allen Depositionen der beiden Serien 180°C. Als Filament wurde immer eine Tantalwendel mit einem Durchmesser von 1.0 mm benutzt.

In dem Bild 6.24 ist die Depositionsrate als Funktion der Filamenttemperatur aufgetragen. Zum Vergleich ist auch eine Meßkurve von a-Si:H Schichten eingezeichnet.

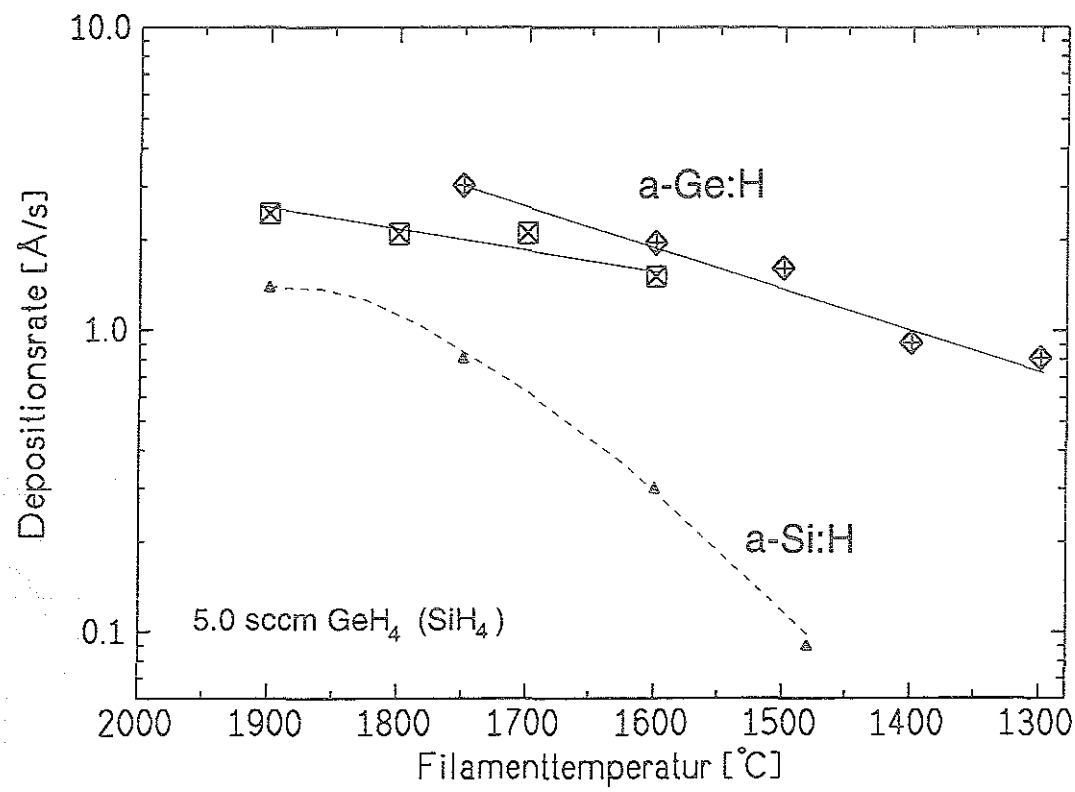


Abb. 6.24: *Depositionsrate amorpher Germaniumschichten als Funktion der Filamenttemperatur. Die beiden a-Ge:H-Reihen wurden mit Hilfe unterschiedlicher Filamente abgeschieden. Zum Vergleich ist die Rate einer a-Si:H Serie dargestellt (gestrichelte Kurve).*

Wird die Filamenttemperatur verringert, so nimmt die Depositionsrate bei der Dissoziation von German wesentlich langsamer ab als bei der Silanzerlegung. Selbst bei einer Filamenttemperatur von 1300°C wird noch eine akzeptable Rate von 0.8 Å/s erzielt. Der Grund für die unterschiedliche Entwicklung der Depositionsrate bei der Silan- und bei der Germanzerlegung ist einerseits auf die kleinere Bindungsenergie der Germanium-Wasserstoff-Bindungen und die damit verbundene niedrigere Dissoziationsenergie des Germans zurückzuführen. Eine wichtige Rolle kann außerdem die katalytische Wirkung des Filaments spielen. *Matsumura* hat zwar gezeigt, daß die Dissoziation weitgehend unabhängig vom Filamentmaterial ist [*85*], gleichwohl ist für die Hot Wire Zerlegung von SiH_4 eine katalytische Wirkung nachgewiesen worden [*139*]. Es ist denkbar, daß der Katalysator die Aktivierungsenergie für die Germandissoziation stärker herabsetzt als für die Dissoziation von Silan.

Niedrigere Filamenttemperaturen führen zu einer verbesserten Ordnung des amorphen Netzwerkes. Dies läßt sich aus einer Verringerung der Urbachenergie E_0 schließen, die in PDS-Messungen gefunden wurde (Abb. 6.25). Gleichzeitig nimmt auch die Defektdichte ab. Als Maß für die Defektdichte in a-Ge:H wird im allgemeinen die in PDS-Messungen ermittelte Absorption bei 0.6 eV angegeben. Aus diesem Wert kann die Defektdichte abgeschätzt werden [*153*]:

$$N_D\,(cm^{-3}) = 3.3 \cdot 10^{16} \cdot \alpha_{0.6\,eV}\,(cm^{-1})$$

Für unsere besten Hot Wire Schichten ergibt sich: $N_D = 3.3 \cdot 10^{17}\ cm^{-3}$.

Auf eine verbesserte Struktur bei tieferen Filamenttemperaturen T_{Fil} deuten auch Infrarotmessungen hin. Die Absorption der Ge-H-Streckschwingung verlagert sich bei niedrigeren T_{Fil} hin zur 1880 cm^{-1}-Mode. Bei einer Temperatur von 1400°C ist der Peak bei 1970 cm^{-1}, der auf an Voids gebundenen Wasserstoff zurückgeführt wird, nur noch als ganz kleine Schulter zu erkennen. Die gute Korrelation zwischen den PDS-Ergebnissen und den Infrarotmessungen zeigt Abb. 6.26. Der auf die

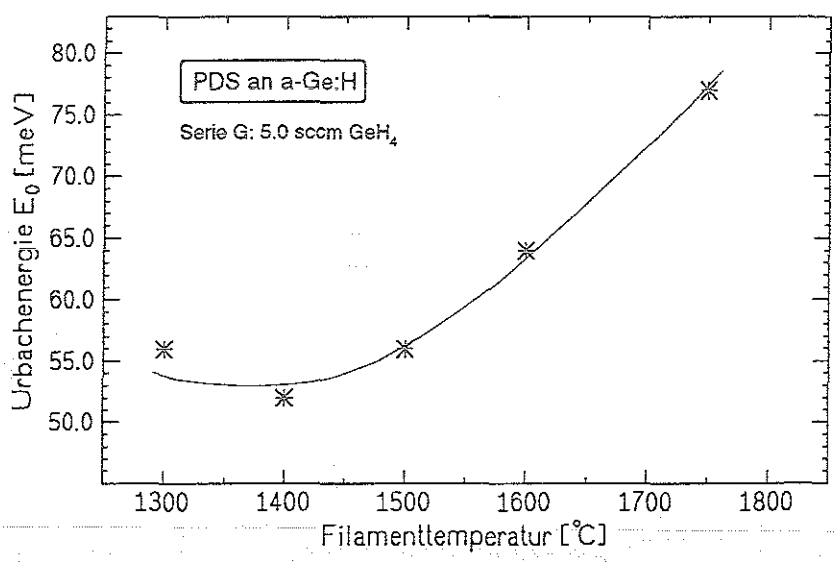


Abb. 6.25: *Urbachenergie von Hot Wire a-Ge:H Proben, die bei verschiedenen Filamenttemperaturen abgeschieden wurden.*

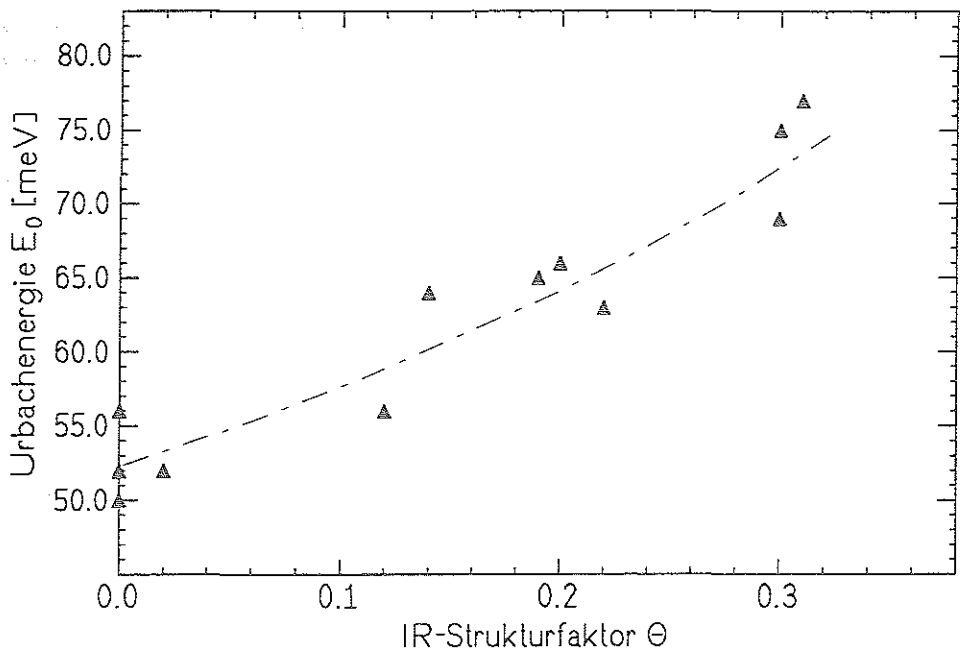


Abb. 6.26: *Aus PDS-Messungen bestimmte Urbachenergie als Funktion des IR-Strukturfaktors Θ, der bei den Ge-H-Streckschwingungen den Anteil der an Voidoberflächen gebundenen Ge-H-Oszillatoren bezeichnet.*

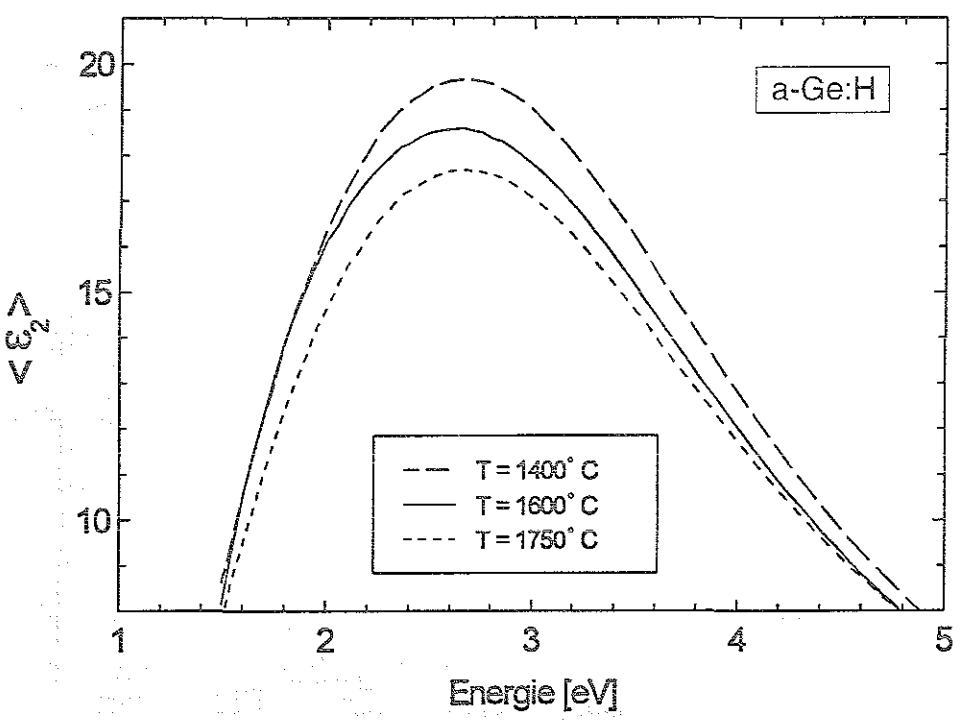


Abb. 6.27: *Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Hot Wire a-Ge:H Schichten aus Ellipsometrie-Messungen. Die Proben wurden bei verschiedenen Filamenttemperaturen T auf c-Si -Substraten abgeschieden.*

Ge-H-Schwingungen übertragene Strukturfaktor Θ (Gleichung 10) als Maß für die Voiddichte nimmt mit der Erhöhung der Tailsteigung stetig zu.

Der Trend zu einer kompakten Struktur bei niedrigeren Dissoziationstemperaturen spiegelt sich auch in dem Ergebnis der Ellipsometriemessungen wider (Bild 6.27). Der maximale Wert des Imaginärteils der dielektrischen Funktion geht von 19.7 auf 17.7 zurück. Die Peaklage variiert zwischen 2.65 und 2.70 eV. Analog zu den Ellipsometrieuntersuchungen an amorphem Silizium ist die Abnahme des Im(ε)-Maximums mit einer höheren Voiddichte der a-Ge:H Schichten korreliert [*53,119*].

Eine weitere Verbesserung der Schichteigenschaften erhält man, wenn analog zu den Erfahrungen mit den Hot Wire a-Si:H Schichten der Germanfluß erhöht wird. Das Bild 6.28 zeigt exemplarisch die Infrarotabsorption im Bereich der Streckschwingungsmoden und die PDS-Spektren von zwei Proben der Serie H, die bei unterschiedlichen Germanflüssen unter ansonsten gleichen Bedingungen hergestellt wurden. Die 5 sccm Probe weist eine deutlich höhere IR-Absorption im Bereich der Void-Streckschwingung auf als die 10 sccm Probe. Aus der höheren Subbandgap-Absorption dieser Schicht in der PDS-Messung kann auf eine höhere Defektdichte geschlossen werden. Die gleiche

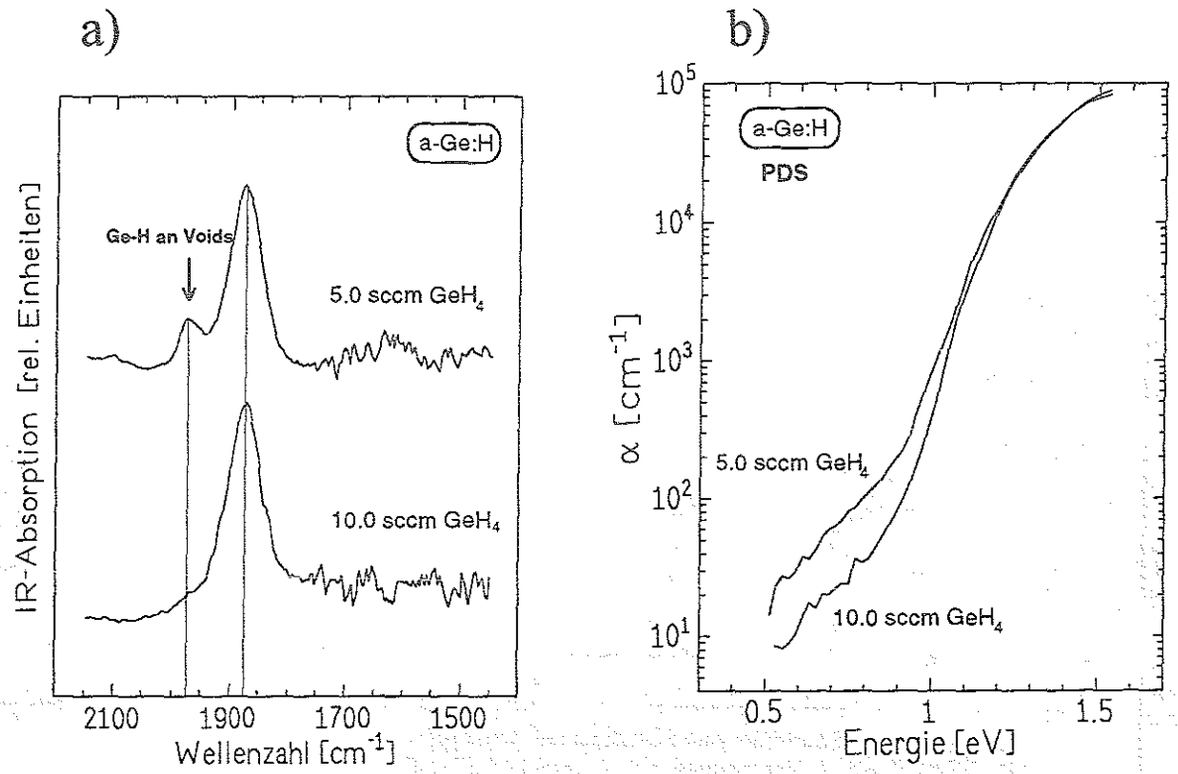


Abb. 6.28: *Infrarotspektren (a) und PDS-Messungen (b) von zwei bei verschiedenen Germanflüssen abgeschiedenen a-Ge:H Schichten. Bei den IR-Spektren ist nur der Frequenzbereich der Streckschwingungen dargestellt.*

Tendenz läßt sich beobachten, wenn nicht der Gasfluß durch die Quelle erhöht, sondern stattdessen bei festem Fluß durch die Quelle zusätzlich unzerlegtes German in den Rezipienten geleitet wird.

Ähnlich wie bei den amorphen Siliziumschichten weisen diejenigen amorphen Germaniumschichten mit den besten elektronischen Eigenschaften einen vergleichweise hohen Wasserstoffanteil auf. Es konnte jedoch keine eindeutige Korrelation des Wasserstoffgehalts mit der Urbachenergie oder der Defektdichte gefunden werden. Allerdings ist zu beachten, daß $C_{[H]}$ für alle Proben der Serien G und H nur zwischen 3.5 und 6 at % varriiert. Bei dieser verglichen mit a-Si:H geringen Konzentration und der geringen Variationsbreite spielen systematische Fehler, die bei der Bestimmung des Wasserstoffgehalts aus Infrarot- und Effusionsmessungen auftreten, naturgemäß eine größere Rolle.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Hot Wire Germaniumschichten aus Serie G und H mit den besten in der Literatur veröffentlichten Werten für a-Ge:H Filme in Tabelle 6.2 zeigt die hohe Qualität der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben. Dies gilt für

	Hot Wire 1)	**Plasma CVD** 2)	**Sputtern** 3)
$T_{Substrat}$	190°C	200°C	150°C
$C_{[H]}$	6 - 7 %	8 %	6 - 9 % 4)
E_{gap} [eV]	1.05 (Tauc)	1.19 (E_{04})	1.05 (Tauc) 1.20 (E_{04})
σ_d [$(\Omega cm)^{-1}$]	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$\Delta\sigma_{ph}$ [$(\Omega cm)^{-1}$]	$1.1 \cdot 10^{-5}$	-	$3 \cdot 10^{-5}$
$\Delta\sigma_{ph} / \sigma_d$	0.8	-	0.3
E_0 [meV] (PDS)	50	50	< 50
$\alpha_{(h\nu = 0.6\ eV)}$ [cm^{-1}]	10	20	< 10
Im(ε) - Peak	21.2 (bei 2.7 eV)	20.4 (bei 2.5 eV)	-

1) typische Meßwerte für gute Schichten aus dem Mehrquellen-Reaktor
2) PECVD mit H_2-Verdünnung, aus: *C.Godet et al* [*154*]
3) DC Magnetron Sputtern, aus: *T.Drüsedau und B.Schröder* [*155*]
4) typischer Wasserstoffgehalt für defektarme Schichten

Tabelle 6.2: *Eigenschaften der Hot Wire a-Ge:H-Schichten im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen. Als Maß für die Defektdichte ist die Absorption bei 0.6 eV angegeben.*

die elektronischen Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Defektdichte ebenso wie für die strukturellen Eigenschaften, auf die man aus Infrarot- und Ellipsometrie-Messungen schließen kann. Die mit dem Hot Wire Verfahren erzielten guten Ergebnisse sind überraschend, da von den meisten Autoren die Meinung vertreten wird, daß Ionenbeschuß für das Wachstum qualitativ hochwertiger Germaniumschichten unerläßlich ist [*53,155-158*]. Diese Vermutung trifft offensichtlich für die herkömmlichen Plasmaverfahren und für das Sputtern zu. Sie wird belegt durch einen Vergleich von Schichten, die unter völlig gleichen Bedingungen auf der Anode und der Kathode eines Dioden-Plasmareaktors abgeschieden wurden und in denen extreme Unterschiede in strukturellen und elektronischen Eigenschaften festgestellt wurden [*158*]. Die vorliegenden Messungen zeigen jedoch, daß sich die These von der Notwendigkeit des Ionenbeschusses nicht pauschal auf andere Depositionsmethoden übertragen läßt, da der Anteil der Ionen in der themischen Dissoziation deutlich niedriger als beim Sputtern oder in Plasmaprozessen ist. Außerdem wurden die besten Germaniumschichten in der vorliegenden Arbeit bei niedrigen Filamenttemperaturen abgeschieden, bei denen ein besonders kleiner Anteil von Ionen in der Gasphase zu erwarten ist.

Einen Ansatz zum Verständnis der guten Materialeigenschaften können Überlegungen von *Doyle et al* liefern, die im Rahmen eines Wachstumsmodells für a-Ge:H gute Eigenschaften für Hot Wire Schichten vorausgesagt haben [*54*]. Die Autoren erklären in diesem Modell die Unterschiede im Wachstum von a-Si:H und a-Ge:H mit Hilfe thermodynamischer Betrachtungen. Eine Schlüsselrolle spielt die Energie, die während der Deposition an der Filmoberfläche bei der Abspaltung eines Wasserstoffmoleküls frei wird. Da das Verhältnis dieser Energie zur Ge-Ge-Bindungsenergie sehr viel größer ist als das entsprechende Verhältnis bei der Siliziumdeposition, wächst amorphes Germanium eher unter Bedingungen auf, die weit entfernt sind vom Gleichgewicht (kristallines Wachstum). Dieser Nachteil läßt sich nur durch Rekonstruktionen an der Oberfläche während des Wachstums reduzieren. Neben dem Ionenbeschuß könnte dazu auch eine hohe thermische Energie der schichtbildenden Spezies beitragen, wie sie in dem Hot Wire Verfahren zu erwarten ist.

Analog zu den Beobachtungen an Hot Wire Siliziumschichten können auch bei den Germaniumproben mit Hilfe von Ellipsometriemessungen abhängig vom Substratmaterial Unterschiede in der Struktur der Schichten nachgewiesen werden. Ein anschauliches Beispiel, um die Abhängigkeit vom Probenort zu verdeutlichen, ist in Abb. 6.29 dargestellt. In dem Bild sind die Infrarotspektren von zwei Schichten zu sehen, die beide in demselben Depositionsvorgang auf kristallinem Silizium abgeschieden worden sind. Substrat B wurde allerdings auf dem Substrathalter weiter außen befestigt. Die Depositionsrate ist auf diesem Substrat erwartungsgemäß kleiner. Bei der IR-Messung fällt auf, daß neben einer etwas stärkeren Absorption bei 1970 cm^{-1} eine leichte Oxidation der Probe zu erkennen ist. Die Schicht auf Substrat A ist hingegen frei von Sauerstoffkontaminationen. Eine derartige Postoxidation wurde nur bei voidreichen a-Ge:H Proben gefunden. Sie ist ein Hinweis auf eine kolumnare Struktur des amorphen Netzwerkes als Folge von PVD-ähnlichem Wachstum, die besonders stark hervortritt, wenn die schichtbildenden Spezies unter einem Winkel zur Oberflächennormalen auf das Substrat auftreffen. Experimente und Simulationsrechnungen zeigen für Präparationsbedingungen, in denen überwiegend Spezies mit einer niedrigen

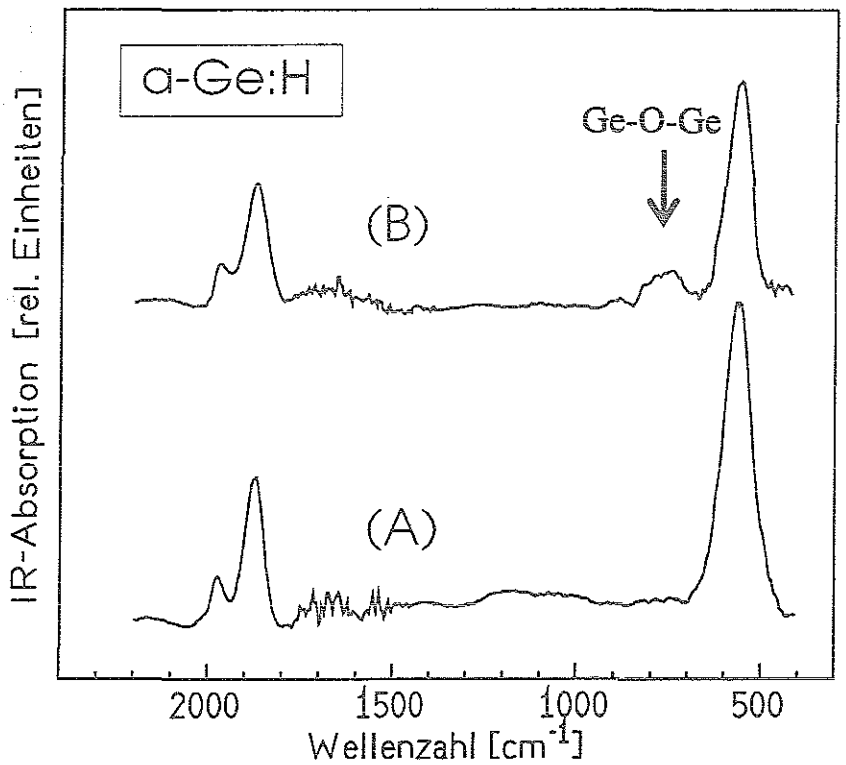


Abb. 6.29: *Infrarotspektren von zwei Hot Wire a-Ge:H-Proben aus derselben Deposition. Substrat A wurde in der Mitte des Substrathalters befestigt, Substrat B nur wenige cm weiter außen.*

Oberflächenbeweglichkeit zum Schichtwachstum beitragen, daß aufgrund von Selbstabschattungseffekten die Voidstruktur und -größe von dem Winkel der auftreffenden Teilchen abhängt [*142*]. Je mehr der Einfallswinkel von der Oberflächennormalen abweicht, desto eher entstehen miteinander vernetzte Mikrohohlräume. Auf den Zusammenhang dieser kolumnaren Strukturen mit einer Postoxidation wurde schon bei der Diskussion der Ergebnisse vom a-Si:H-Wachstum in Kapitel 6.1 hingewiesen. Im Gegensatz zu den Silizium-Heißblechschichten ist die offene Voidstruktur der B-Proben nur auf einen oberflächennahen Bereich beschränkt, da auch nach monatelanger Lagerung an Luft keine wesentliche Erhöhung des Ge-O-Peaks zu beobachten ist.

Eine genaue Aufschlüsselung der Radikalverteilung aus den in Abbildung 6.30 a dargestellten Massenspektren für thermisch zerlegtes German ist aufgrund der vollständigen Dissoziation des GeH_4 im Massenspektrometer nicht möglich. Die große Anzahl von Germaniumisotopen (Tabelle 4.2) hat zur Folge, daß sich fast alle Peaks aus mehreren GeH_4-Fragmenten mit verschiedenen Ge-Isotopen zusammensetzen.

Trotzdem lassen sich aus den Spektren wichtige Informationen gewinnen. Da sich die Massenverteilung mit heißem Filament offensichtlich kaum von dem Cracking Pattern unterscheidet, ist analog zur Diskussion der Gasphasenuntersuchungen von SiH_4 davon

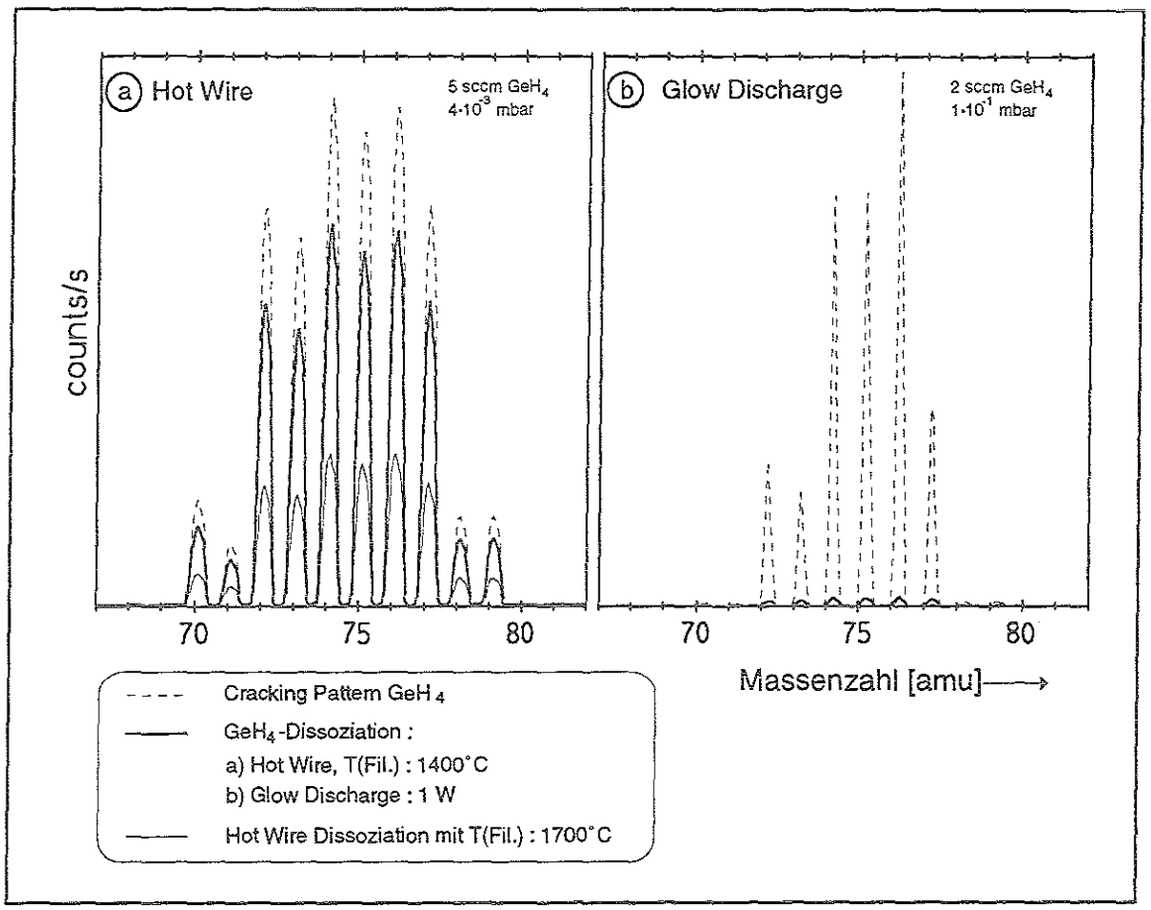


Abb. 6.30: *Massenspektrum von unverdünntem GeH_4, das bei verschiedenen Filamenttemperaturen thermisch zerlegt wird (a) und in einem konventionellen RF Plasma dissoziiert wird (b). Die unterschiedliche Massenverteilung von unzerlegtem German (Cracking Pattern) in a und b ist auf verschiedene Ionisationsenergien im QMS zurückzuführen.*

auszugehen, daß überwiegend unzerlegtes German gemessen wird. Der Anteil des unzerlegten Germans nimmt mit steigender Filamenttemperatur erwartungsgemäß ab. Gleichzeitig läßt sich eine Erhöhung des H_2-Anteils messen (nicht abgebildet).

Ein Vergleich mit der Hot Wire Zerlegung von Silan (Abb. 6.22) zeigt, daß German bei gleicher Filamenttemperatur vollständiger zerlegt wird. Damit läßt sich die höhere Depositionsrate von a-Ge:H bei gleicher Drahttemperatur erklären. Ein weiterer Unterschied zwischen German- und Silandissoziation fällt in den Quadrupolmessungen auf. Es konnten bei keiner Deposition Digerman oder Bruchstücke davon (Ge_2H_x) nachgewiesen werden. In Bild 6.30 b ist ein Massenspektrum von GeH_4 gezeigt, das in einem Standard RF Plasmareaktor aufgenommen wurde. Die Depositionsbedingungen, speziell die in das Plasma eingekoppelte Leistung und der Druck, sind auf gute Siliziumschichten optimiert worden. Man erkennt, daß trotz der sehr niedrigen Plasmaleistung das German nahezu vollständig dissoziiert ist. Die Radikale adsorbieren auf dem Substrat und an den Wänden des Rezipienten und können somit nicht in das

Massenspektrometer gelangen. Es ist allerdings hinreichend bekannt, daß unter diesen Bedingungen keine guten a-Ge:H Schichten entstehen. Stattdessen wird bei der Abscheidung hochwertiger Germaniumschichten aus dem RF-Plasma German in Wasserstoff verdünnt. Es wird vermutet, daß die im Plasma entstehenden Wasserstoff-Radikale eine Passivierung der Schichtoberfläche bewirken und damit zu einer Erhöhung der Oberflächenbeweglichkeit der schichtbildenden Teilchen beitragen [*153*].

Da die vorliegenden Meßergebnisse zum a-Ge:H Wachstum mit der Hot Wire Quelle auffallende Parallelen zum a-Si:H Wachstum gezeigt haben, kann bei der Interpretation in wesentlichen Teilen auf die Argumentation zur Deutung der Hot Wire a-Si:H Experimente in Kapitel 6.2 zurückgegriffen werden. Hohe Filamenttemperaturen führen zu einer vollständigeren Dissoziation des Prozeßgases German. Es entsteht ein hoher Anteil von GeH_x-Radikalen mit $x < 3$. Insbesondere bei niedrigeren Gasflüssen und damit verbunden einem geringen Druck in Quelle und Rezipient trifft ein bedeutender Anteil dieser reaktiven Radikale auf die Substratoberfläche. Da die Beweglichkeit dieser Radikale an der Oberfläche sehr niedrig ist, werden sie mit hoher Wahrscheinlichkeit und unabhängig von der energetisch günstigsten Lage sofort an der Stelle eingebaut, an der sie an der Oberfläche adsorbiert sind. Eine Entwicklung von der PVD-Deposition hin zu einem CVD-Prozeß findet statt, wenn die Oberflächenbeweglichkeit erhöht wird. Dies läßt sich einerseits erreichen, indem der Anteil der Ge, GeH und GeH_2 Radikale bei der Dissoziation reduziert wird. Dies geschieht bei den Hot Wire Versuchen durch eine Verringerung der Filamenttemperatur. Infolgedessen läßt sich eine Reduzierung der Voids feststellen. Eine andere Möglichkeit, die Depositionsbedingungen zum CVD-Wachstum hin zu verschieben, besteht darin, die besonders reaktiven Radikale durch chemische Reaktionen in der Gasphase mit unzerlegten Germanmolekülen in weniger reaktive Radikale wie GeH_3 oder Ge_2H_4 umzuwandeln. Ein erhöhter Gasfluß durch die Quelle oder ein Zusatzfluß in den Rezipienten erhöht die Wahrscheinlichkeit von Stößen der Radikale mit unzerlegtem German und damit von chemischen Reaktionen in der Gasphase. In beiden Fällen konnte bei den Hot Wire a-Ge:H Schichten analog zu den Ergebnissen der Siliziumschichten eine deutliche Verringerung der Voiddichte und der elektronischen Eigenschaften beobachtet werden.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse der a-Ge:H Deposition mit der Hot Wire Quelle haben den Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur und den elektronischen Eigenschaften der Schichten demonstriert. Niedrige Filamenttemperaturen und höhere Gasflüsse führen zu kompakteren Schichten mit einem niedrigeren Voidanteil und einer verbesserten Ordnung des amorphen Netzwerkes. Durch Optimierung dieser beiden Parameter konnten qualitativ hochwertige Filme erzielt werden, die mit guten Plasma- oder Sputterschichten vergleichbar sind. Die optimale Filamenttemperatur liegt mit 1400°C deutlich niedriger als bei der a-Si:H Deposition. Ansonsten existieren viele Parallelen im Wachstum von a-Ge:H und a-Si:H. In beiden Fällen ist eine hohe Beweglichkeit der schichtbildenden Teilchen erforderlich, damit kompakte Schichten entstehen. In der thermischen Zersetzung von GeH_4 müssen die Parameter so gewählt werden, daß noch ausreichend unzerlegtes German zur Verfügung steht. Wahrscheinlich erfolgt bei Stößen mit GeH_4-Molekülen eine Umwandlung in weniger reaktive Radikale. Eine weitere Verbesserung der Materialeigenschaften ist zu erwarten, wenn mit Hilfe einer Wasserstoffverdünnung die Passivierung der Oberfläche der wachsenden Schicht erhöht wird.

6.4 Hot Wire a-$Si_{1-x}Ge_x$:H

Die Herstellung von amorphen Silizium-Germaniumlegierungen mit herkömmlichen Plasmaverfahren hat gezeigt, daß mit zunehmendem Germaniumanteil eine deutliche Verschlechterung der elektronischen Eigenschaften verbunden ist [*159,160*]. Dies gilt besonders für germaniumreiche Proben. Da ein Germaniumatom einen deutlich größeren Atomradius als ein Siliziumatom besitzt, treten in der Legierung gegenüber a-Si:H oder a-Ge:H Änderungen in den Bindungswinkeln und -längen auf. Dies verursacht strukturelle Störungen im amorphen Netzwerk und ein Aufbrechen schwacher Bindungen und führt somit zur Bildung von Dangling Bonds, die bevorzugt an Germaniumatomen lokalisiert sind [*55*]. Mit dem Einsatz alternativer Depositionsmethoden lassen sich möglicherweise die auftretenden Verspannungen und die hohe Defektkonzentration verringern.

Die bestehende Versuchsanordnung liefert eine große Anzahl von Parametern, die weitgehend unabhängig voneinander variiert werden können. Das bietet einerseits gute Aussichten auf die Herstellung qualitativ hochwertiger Schichten, andererseits erfordert dieses Ziel eine außerordentlich umfangreiche Optimierungsarbeit. Eine solche Optimierung ist im Rahmen dieser Arbeit nicht angestrebt worden. Stattdessen stand ein besseres Verständnis der Gasphasenreaktionen und des Wachstumsprozesses im Vordergrund des Interesses. Deshalb wurden in den drei Depositionsreihen nur die Gasflüsse variiert, während die restlichen Depositionsparameter, wie z.B. die Filamenttemperaturen, konstant gehalten wurden:

- Serie J — Dissoziation von SiH_4 in der Silanquelle (T_{FIL}: 1750°C) und Zugabe von unzerlegtem GeH_4 in den Rezipienten.
- Serie K — Dissoziation von GeH_4 in der Germanquelle (T_{FIL}: 1550°C und 1700°C) und Zugabe von unzerlegtem SiH_4 in den Rezipienten.
- Serie L — Verwendung beider Hot Wire Quellen. Gleichzeitige Dissoziation von SiH_4 (T_{FIL}: 1700°C) und GeH_4 (T_{FIL}: 1400°C).

Die Substrattemperatur betrug in allen Versuchen 200°C. Als Prozeßgas wurde ausschließlich reines Silan und German verwendet. Eine Verdünnung in Wasserstoff fand nicht statt.

Mit der Bestimmung des Germaniumgehaltes aus RBS-Messungen für die Schichten der Serien J und K soll die Frage geklärt werden, ob sich mit der primären Zerlegung von nur einem Prozeßgas amorphe Silizium-Germaniumlegierungen herstellen lassen. Während der Gasfluß durch die Quelle in beiden Serien jeweils konstant gehalten wurde - 5.0 sccm SiH_4 in Serie J und 5.0 sccm GeH_4 in Serie K -, erfolgte eine Variation des Flusses des zweiten Prozeßgases, das direkt in den Rezipient eingelassen wurde. Die Filamenttemperaturen wurden zur Dissoziation von German aufgrund der Erfahrungen aus den vorangegangenen Untersuchungen von Hot Wire a-Si:H und a-Ge:H Schichten auf niedrigere Werte eingestellt als bei der Silandissoziation.

Die Abbildung 6.31 zeigt für die Serien J und K die Abhängigkeit des Germaniumgehaltes von dem zusätzlichen Gasfluß, der nicht direkt in einer Quelle

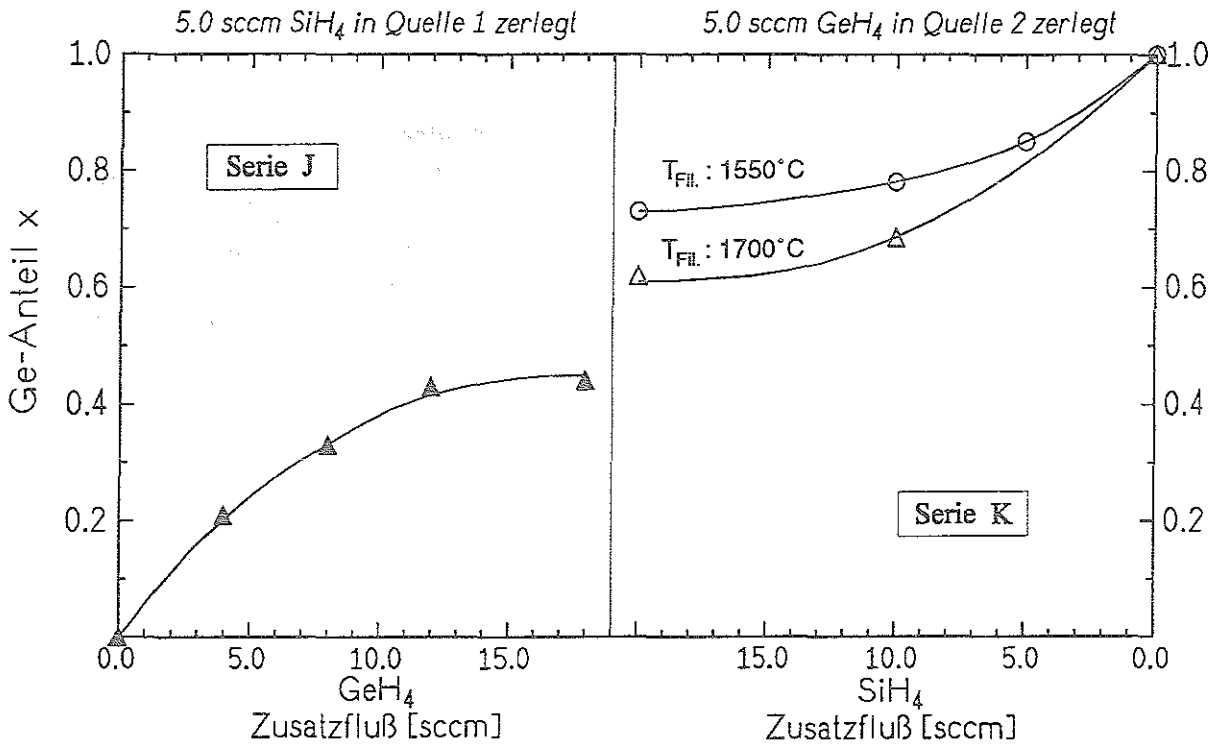


Abb. 6.31: *Germanium-Anteil x von a-$Si_{1-x}Ge_x$:H-Schichten, hergestellt durch Dissoziation von Silan (German) in einer Hot Wire Quelle und variabler Zugabe von unzerlegtem German (Silan) direkt in den Rezipienten.*

dissoziiert wird. Es ist zu erkennen, daß es in beiden Versuchsreihen gelungen ist, amorphe SiGe-Legierungen herzustellen. Bei der Silanzerlegung beträgt der Germaniumanteil in der Schicht bis zu 44 %. Umgekehrt mißt man bei der primären Germanzerlegung für T_{Fil} = 1700°C in der Schicht einen Siliziumanteil von bis zu 38 %. Der Anstieg des Germaniumgehaltes in Serie J ist besonders ausgeprägt, wenn nur geringe Flüsse des unzerlegten GeH_4 variiert werden. Bei einem hohen Zusatzfluß tritt hingegen eine Sättigung auf; eine Erhöhung des Germanflusses hat dann nur noch einen ganz geringfügigen Anstieg des Germaniumanteils in der Schicht zur Folge. Entsprechendes gilt auch für den Siliziumgehalt in der Serie K. Dort erkennt man außerdem, daß der maximale Anteil von Silizium, der bei hohen Flüssen eingebaut werden kann (Sättigungswert), von der Temperatur des heißen Drahtes bei der thermischen Germandissoziation abhängt: eine Erniedrigung der Filamenttemperatur bewirkt auch eine Erniedrigung des Siliziumgehaltes der Schicht.

Um Schichten mit einem Germaniumgehalt von ungefähr 50 % herzustellen, wurden in Serie L zwei Hot Wire Quellen mit dem Ziel eingesetzt, Silan und German gleichzeitig aber getrennt voneinander zu zerlegen. Da nur ein Pyrometer zur Verfügung stand, war eine gleichzeitige Kontrolle der Filamenttemperaturen von beiden Quellen während der Deposition unmöglich. Dadurch läßt sich eine inhomogene Germaniumverteilung verstehen, die bei einigen Proben dieser Serie in RBS-Messungen beobachtet wurde. Im

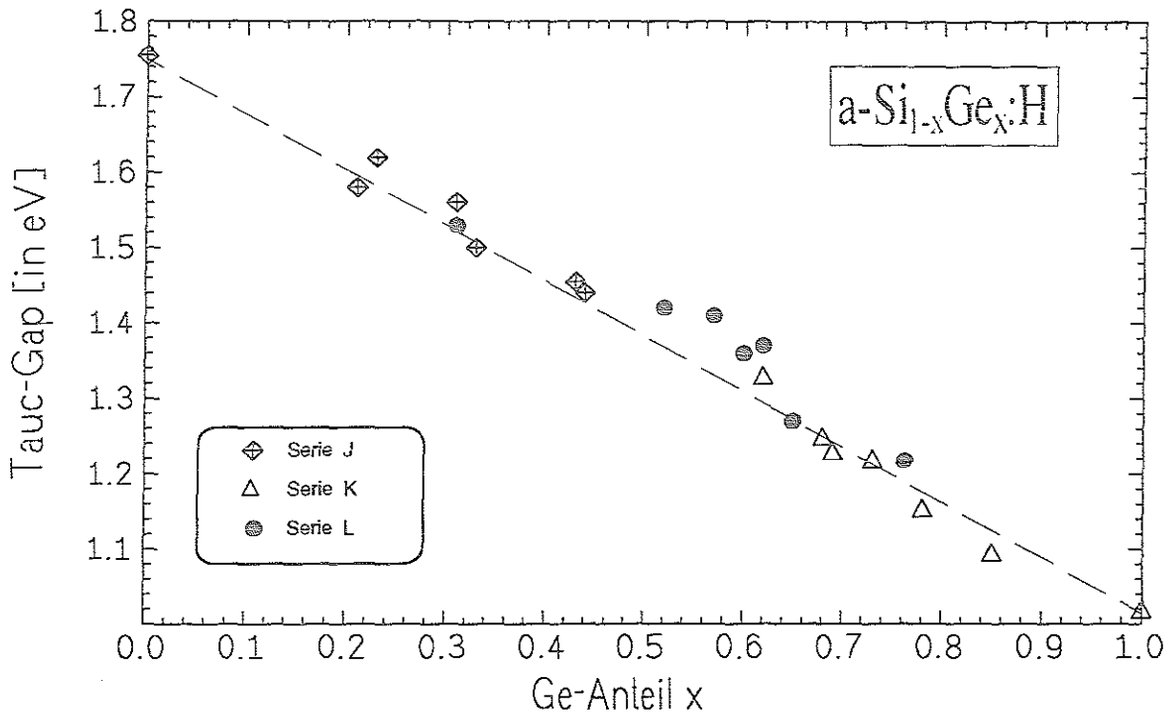


Abb. 6.32: *Abhängigkeit des optischen Gaps amorpher Silizium-Germanium-legierungen vom Germaniumgehalt*

Extremfall mußte für eine Probe ein System aus fünf verschiedenen Schichten angenommen werden, um eine akzeptable Anpassung der Fitkurve an die Messung zu erreichen. Der Germaniumgehalt variierte dabei zwischen 33 und 48 %. Derartige Inhomogenitäten wurden in keiner a-$Si_{1-x}Ge_x$:H-Schicht der Serien J und K gemessen. Im folgenden werden allerdings nur Meßergebnisse von Schichten mit einer homogenen Germaniumverteilung berücksichtigt.

Mit Hilfe der gezeigten Variationen der Stöchiometrie amorpher SiGe-Legierungen über einen weiten Bereich läßt sich auch das optische Gap beeinflussen. Das Bild 6.32 zeigt das Tauc-Gap als Funktion des Germaniumanteils für alle drei SiGe Serien. Man erkennt eine annähernd lineare Abnahme des Bandgaps mit ansteigendem Germaniumgehalt. Dieses Verhalten ist auch von Plasma-CVD-Schichten bekannt [*161*].

Der Einbau von Germanium in die Schichten der Serie J ist ein direkter Nachweis dafür, daß das German durch Stöße in der Gasphase oder durch Oberflächenreaktionen zerlegt wird. Eine Diffusion von GeH_4 in die Silanquelle und anschließende Dissoziation am heißen Draht kann hingegen vernachlässigt werden. Dies kann aus dem umgekehrten Fall der Germanzerlegung und der Zugabe von Silan (Serie K) geschlossen werden. In diesen Versuchen ist schon bei Filamenttemperaturen von 1550°C Silizium in die Schicht eingebaut worden. In dem Abschnitt 6.2.3 ist gezeigt worden, daß bei dieser Temperatur die Dissoziationsrate von Silan extrem niedrig ist. Der Anteil von Silizium in den a-$Si_{1-x}Ge_x$:H Schichten müßte demnach um mindestens eine Größenordnung niedriger sein, wenn Silan in den Versuchen der Serie K am Filament dissoziieren würde.

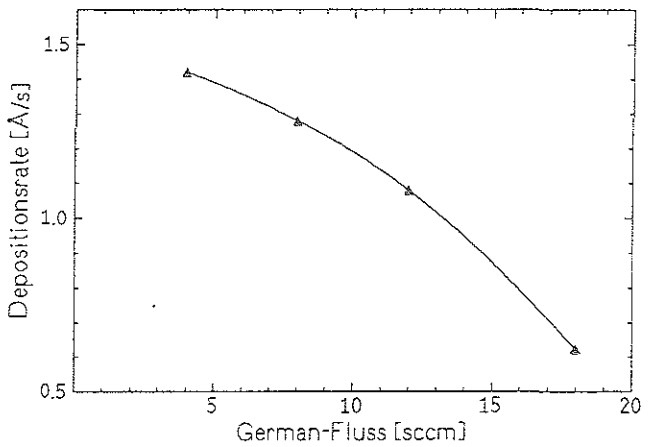


Abb. 6.33: *Depositionsrate von a-$Si_{1-x}Ge_x$:H für verschiedene Beimischungen von unzerlegtem GeH_4 in den Rezipienten (Serie J). Der Fluß von SiH_4, das in der Hot Wire Quelle zerlegt wird, beträgt in allen Versuchen 5.0 sccm.*

Als Stoßpartner kommen vor allem schnelle (heiße) SiH_x-Radikale und Ionen aus der Hot Wire Quelle in Betracht. Für die Serie K gilt eine sinngemäße Argumentation. Der direkte Einfluß der Stöße in der Gasphase auf den Wachstumsprozeß wird auch in der Abnahme der Depositionsrate mit zunehmendem Zusatzfluß deutlich (Abb. 6.33). Das ist ein Hinweis, daß die Wachstumsgeschwindigkeit durch das Angebot von auf die Schicht auftreffenden Radikalen kontrolliert, bzw. limitiert wird. Bei einer Druckerhöhung im Rezipienten gelangen weniger Radikale von der Quelle zum Substrat. Stattdessen nimmt die Deposition an den Wänden des Rezipienten zu.

Die Materialeigenschaften der Hot Wire a-$Si_{1-x}Ge_x$:H Proben sind deutlich schlechter als die von vergleichbaren RF-Plasmaschichten. So zeigen Infrarot- und Wasserstoff-Effusionsmessungen für alle Hot Wire a-SiGe-Schichten, daß ein hoher Anteil des Wasserstoffs an Voidoberflächen gebunden ist. Im Bild 6.34 sind typische Infrarot-Absorptionsspektren im Bereich der Si-H und Ge-H-Streckschwingungen und Effusionsmessungen von drei Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung dargestellt. Es ist zu beachten, daß die Entfaltung der in Tabelle 4.1 aufgeführten Ge-H-Schwingung bei 1970 cm^{-1} und der Si-H Streckschwingung bei 2000 cm^{-1} zu keinem eindeutigen Ergebnis führt. Daher wird in diesem Bereich nur ein Peak angepaßt. Allerdings kann anhand der Erfahrungen aus den a-Si:H- und a-Ge:H-Experimenten davon ausgegangen werden, daß bei den verwendeten Substrattemperaturen Ge-H-Streckschwingungen an Voidoberflächen nur einen ganz geringen Beitrag zu diesem Peak liefern.

In dem Bild 6.34 ist zu erkennen, daß die Zugabe von unzerlegtem SiH_4 in den Rezipienten (b) keinen großen Einfluß auf die Infrarotspektren hat. Die Effusionsmessung zeigt hingegen eine Abnahme des Niedertemperaturpeaks bei ungefähr 350°C und einen Anstieg des Hochtemperaturpeaks bei ungefähr 530°C. Dieser Effekt tritt noch stärker auf, wenn statt Silan unzerlegtes GeH_4 in den Rezipienten eingelassen wird (c). Diese germaniumreichere Schicht zeigt im Vergleich zu Probe (a) eine deutliche

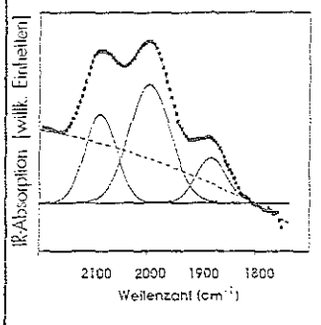
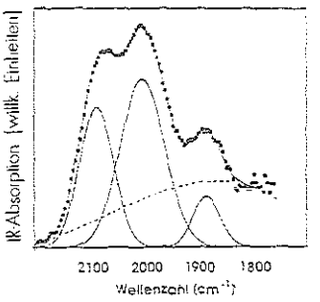
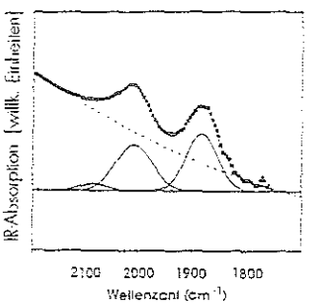
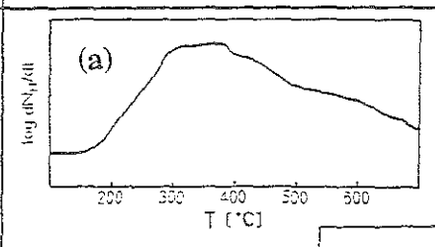
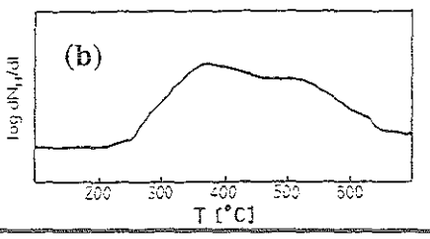
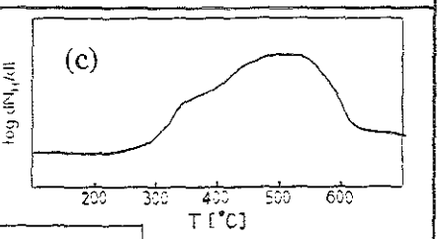
	(a) kein Zusatzfluß	(b) + 4.0 sccm SiH_4	(c) + 4.0 sccm GeH_4
Ge-Anteil x	0.58	0.50	0.77
$C_{[H]}$	11 %	13 %	8 %
Infrarot			
H_2-Effusion			

Abb. 6.34: *Infrarotspektren und Wasserstoff-Effusionsmessungen an drei a-$Si_{1-x}Ge_x$:H Proben der Serie L.*
Für alle Depositionen ist der SiH_4-Fluß durch die Hot Wire Quelle 5.0 sccm und der GeH_4-Fluß durch die andere Quelle 3.0 sccm. In (b) und (c) wurde zusätzlich unzerlegtes Silan (German) in den Rezipienten eingelassen.

Verschiebung der Wasserstoffeffusion zu höheren Temperaturen. Dies läßt sich auf einen höheren Anteil von Wasserstoff, der im kompakten Volumenmaterial gebunden ist, zurückführen. Der Vergleich dieser beiden Proben mit Hilfe der Infrarotspektroskopie zeigt ebenfalls eine deutliche Veränderung: der Anteil des 2100 cm^{-1}-Peaks nimmt bei Zugabe von GeH_4 (Spektrum (c)) ab. Die Kombination der beiden Meßmethoden demonstriert den schon bei den Hot Wire a-Si:H und a-Ge:H Schichten gefundenen Effekt, daß ein höherer Druck und ein höherer Anteil unzerlegter Prozeßgase den Aufbau eines voidarmen Netzwerkes fördert.

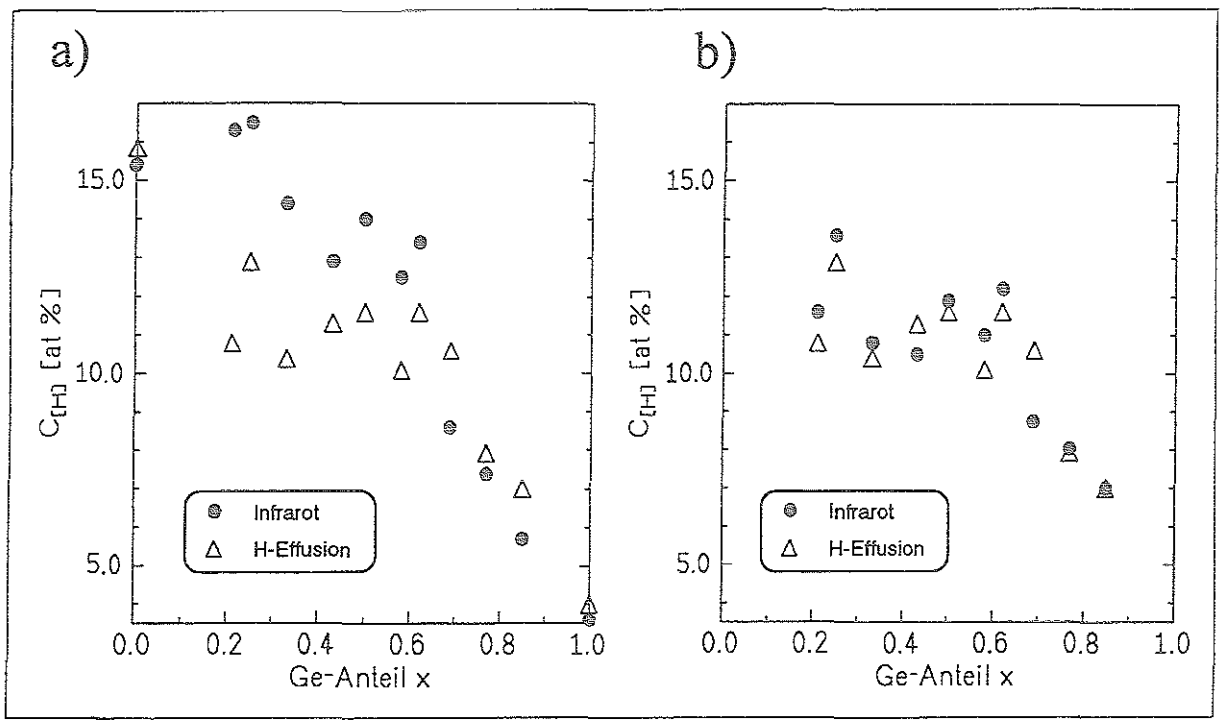


Abb. 6.35: *Wasserstoffgehalt bestimmt aus Infrarot- (●) und Effusionsmessungen (Δ). Die Infrarot-Daten wurden mit zwei verschiedenen Methoden ausgewertet:*
a) Für Si-H und Ge-H-Schwingungen wurden verschiedene Proportionalitätskonstanten verwendet: $A_{Si\text{-}H} = 2.0 \cdot 10^{19}\ cm^{-2}$; $A_{Ge\text{-}H} = 1.1 \cdot 10^{19}\ cm^{-2}$
b) Verwendung einer gemeinsamen Proportionalitätskonstanten:
$A_{Si\text{-}H} = A_{Ge\text{-}H} = 1.3 \cdot 10^{19}\ cm^{-2}$

Aus der Infrarot-Wackelschwingung kann analog zu den a-Si:H oder a-Ge:H Proben der Wasserstoffgehalt der Legierung ermittelt werden. Die Auswertung wurde zunächst mit den in Kapitel 4.1 angegebenen Proportionalitätskonstanten

$$A_{640\ cm^{-1}\ (Si\text{-}H)} = 2.0 \cdot 10^{19}\ cm^{-1}$$

$$A_{570\ cm^{-1}\ (Ge\text{-}H)} = 1.1 \cdot 10^{19}\ cm^{-1}$$

nach Gleichung (6) durchgeführt. Dazu wurde der Peak in zwei Gaußkurven zerlegt, aus denen die Anzahl der Si-H- und Ge-H-Oszillatoren bestimmt wurde.

Wie Abbildung 6.35 a zeigt, variiert die auf diese Weise bestimmte Wasserstoffkonzentration zwischen 6 % für germaniumreiche und 16 % für siliziumreiche Proben. Die Abhängigkeit vom Germaniumgehalt war anhand der Untersuchungen an a-Ge:H und a-Si:H Schichten, die bei der gleichen Substrattemperatur abgeschieden wurden, zu erwarten. In dem Bild ist außerdem eine systematische Abweichung der Infrarotresultate von den Meßergebnissen der Effusionsexperimente zu verzeichnen. Für hohe Siliziumanteile in der Schicht liefert die Infrarot-Auswertung im Vergleich zur Effusion deutlich höhere Werte für den Wasserstoffgehalt, für germaniumreiche Schichten hingegen etwas zu niedrige Werte. Die ganz geringe Abweichung zwischen Effusionswert und Infrarotwert für amorphes Silizium (x = 0 in Abb. 6.35 a) erhärtet die

Vermutung, daß es sich um einen durch die Legierung mit Germanium hervorgerufenen Effekt handelt.

Eine wesentlich bessere Übereinstimmung der Ergebnisse aus den beiden Meßmethoden erhält man, wenn anstelle der beiden oben aufgeführten Konstanten für die a-$Si_{1-x}Ge_x$:H Schichten eine einheitliche IR-Proportionalitätskonstante

$$A_{SiGe} = 1.3 \cdot 10^{19}\ cm^{-1}$$

verwendet wird (Bild 6.35 b).

In dem Bild 6.36 sind die Leitfähigkeitseigenschaften von Hot Wire Proben der Serien J - K als Funktion des optischen Gaps aufgetragen. Zunächst sieht man eine nahezu lineare Abnahme des Photostromes bei gleichzeitiger Zunahme der Dunkelleitfähigkeit, wenn der Germaniumanteil erhöht und damit das Gap verkleinert wird. Dieser Effekt ist auch von Plasma CVD Schichten bekannt, die zum Vergleich ebenfalls in der Abbildung eingetragen sind.

Insgesamt ist mit Ausnahme der sehr germaniumreichen Proben eine deutlich geringere Photo- und Dunkelleitung des Hot Wire Materials zu erkennen. Auch die Photoempfindlichkeit $\Delta\sigma_{ph}/\sigma_d$ ist kleiner. Bei dieser Gegenüberstellung ist allerdings zu

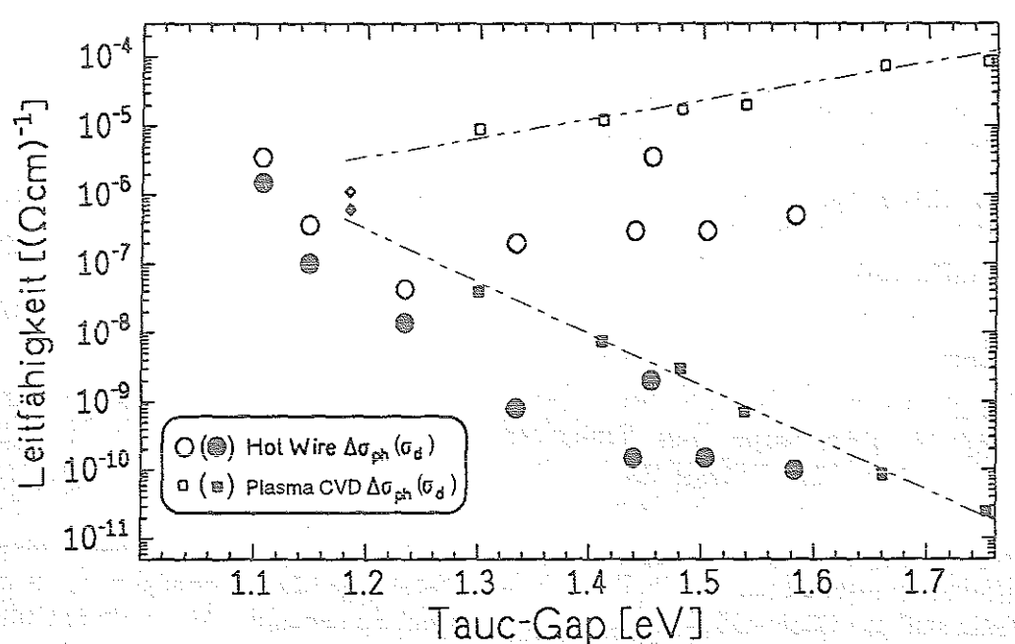


Abb. 6.36: *Photo- und Dunkelleitung von Hot Wire a-$Si_{1-x}Ge_x$:H Schichten. Zum Vergleich sind Meßkurven optimierter RF-Plasma CVD Schichten eingetragen (aus [162,163]).*

beachten, daß die optimierten Plasmaschichten unter Verwendung eines SiH_4-H_2-Gemisches hergestellt wurden. Außerdem wurde eine Triodenanordnung bzw. ein VHF-Plasma anstelle eines herkömmlichen RF-Diodenreaktors gewählt. Die Photo- und Dunkelleitung, die mit unverdünntem Silan erzielt werden, sind auch für Plasmaschichten mindestens eine Größenordnung schlechter als die mit Wasserstoffverdünnung [*161,162*]. Daher ist zu erwarten, daß die mit dem Heißdrahtverfahren hergestellten amorphen Siliziumlegierungen bei Verwendung einer Wasserstoffverdünnung wesentlich bessere Eigenschaften aufweisen. Unterstützung erhält die These durch die Deposition hochwertiger a-$Si_{1-x}Ge_x$:H Schichten von *Matsumura* mittels thermischer Zerlegung eines SiH_4:GeH_4:H_2-Gemisches [*84*].

Bei der Untersuchung der Gasphasenreaktionen mit dem Quadrupol-Massenspektrometer fällt auf, daß zwar Disilan nachgewiesen werden konnte, aber in keinem Versuch stabile Silizium-Germanium-Verbindungen gemessen wurden, wie sie von *Doyle et al* in RF Plasmen nachgewiesen wurden [*164*]. Daraus kann geschlossen werden, daß die Reaktionen

$$SiH_2 + GeH_4 \rightarrow H_3SiGeH_3$$

und

$$SiH_2 + GeH_4 \rightarrow H_2SiGeH_2 + H_2$$

in den Hot Wire Experimenten mit dem Mehrquellenreaktor keine Rolle spielen. Wahrscheinlicher ist eine Reaktion, bei der ein primäres Radikal, zum Beispiel SiH_2 in Serie J, bei einem Stoß mit einem Molekül Wasserstoff aufnimmt:

$$SiH_2 + GeH_4 \rightarrow SiH_4 + GeH_2$$

Analog zur Diskussion der Gasphasenreaktionen in Abschnitt 6.2 und 6.3 können die auf diese Weise entstehenden GeH_2-Radikale aufgrund der hohen Konzentration von unzerlegtem GeH_4 im Massenspektrometer nicht nachgewiesen werden.

Eine Erhöhung der Filamenttemperatur in Serie K verringert die Wahrscheinlichkeit für Stöße von GeH_x-Radikalen mit unzerlegtem GeH_4 in der Radikalquelle. Es gelangen daher mehr reaktive Radikale aus der Quelle in den Rezipienten und reagieren dort mit den Silanmolekülen. Dadurch läßt sich der erhöhte Anteil von Silizium in der Schicht erklären.

Gasphasenreaktionen bei Stößen in der Gasphase sind nur eine mögliche Interpretation der experimentellen Ergebnisse. Völlig vernachlässigt wurden bisher inelastische Stöße, bei denen thermische Energie der Teilchen, die aus der Hot Wire Quelle austreten, in Rotations- oder Vibrationsenergie der Stoßpartner umgewandelt wird. Es ist beispielsweise denkbar, daß angeregte SiH_4- oder GeH_4-Moleküle nach mehreren inelastischen Stößen an der heißen Substratoberfläche direkt dissoziieren. Ähnliche Effekte sind aus Photo-CVD-Experimenten bekannt, in denen die Moleküle mit Infrarot-Photonen schrittweise in höhere Zustände angeregt werden, bis schließlich eine Dissoziation stattfindet. Die Erhöhung des Siliziumanteils bei der Erhöhung der Filamenttemperatur in Serie K wäre in dieser Modellvorstellung vor allem auf eine höhere thermische Energie der Germanmoleküle und -radikale zurückzuführen.

Faßt man die Ergebnisse dieses Abschnitts zusammen, so ist zunächst auf die direkte Wechselwirkung zwischen den Radikalen aus der thermischen Radikalquelle und den undissoziierten Molekülen des anderen Prozeßgases hinzuweisen. Dadurch wurde beispielsweise der Einbau von Silizium in den Film möglich, obwohl in der Quelle primär nur German zerlegt wurde. Es ist allerdings noch unklar, ob dafür ausschließlich chemische Reaktionen bei Stoßprozessen in der Gasphase verantwortlich sind oder auch inelastische Stöße und damit verbundene Anregungen in höhere Rotations- und Vibrationszustände eine Rolle spielen. Einen Ansatz zum besseren Verständnis dieser Prozesse könnten Versuche liefern, bei denen eines der Prozeßgase deuteriert ist. Neben der Möglichkeit, Wasserstoff-Austauschreaktionen wie $GeH_2 + SiD_4 \rightarrow GeH_2D_2 + SiD_2$ mit dem Quadrupol-Massenspektrometer nachzuweisen, liefert die Infrarotspektroskopie Informationen darüber, an welcher Atomsorte das Deuterium in dem amorphen Festkörper gebunden ist.

Die Charakterisierung der Legierungen lieferte Hinweise auf eine voidreiche Mikrostruktur, auf die auch die vergleichsweise schlechten elektronischen Eigenschaften der Schichten zurückgeführt werden. Neben den Leitfähigkeitsergebnissen wird dies auch in PDS-Messungen deutlich, die in diesem Abschnitt nicht diskutiert worden sind. Analog zu den a-Si:H und a-Ge:H Ergebnissen konnte eine Verringerung der Mikrostruktur bei der Zugabe von unzerlegten Prozeßgasen in den Rezipienten erzielt werden. Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes aus Infrarot- und Effusionsmessungen deutet auf einen Einfluß des Germaniums auf die Oszillatorstärke der Si-H-Streckschwingungen hin.

Eine deutliche Verbesserung der Schichten wird von der Verwendung einer H_2-Verdünnung erwartet. Weiterhin ist eine bessere Kontrolle der Filamenttemperaturen bei gleichzeitiger Verwendung von zwei Quellen notwendig. Außerdem sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß in den hier vorgestellten Versuchen mit Silizium-Germaniumlegierungen die meisten Depositionsparameter, zum Beispiel Filament- und Substrattemperatur, konstant gehalten wurden. Der Mehrquellenreaktor birgt noch ein sehr großes Potential an Parametern, so daß weitere systematische Untersuchungen zu einer kontrollierten Verbesserung der Schichteigenschaften führen sollten.

6.5 Gaszersetzung in der Mikrowellenquelle

Das vorrangige Ziel bei den Experimenten mit der Mikrowellen-Plasmaquelle stellte die Untersuchung der Spezies in der Gasphase dar, um im Vergleich mit herkömmlichen Plasmaverfahren bei Radiofrequenzen oder Hot Wire CVD Verfahren Unterschiede des Dissoziationsprozesses und der chemischen Reaktionen in der Gasphase zu analysieren. In der Quelle wurden Argon-, Wasserstoff-, Silan- und Germanplasmen gezündet.

Zum Starten eines Plasmas werden der Gasfluß und die Mikrowellen-Eingangsleistung erhöht, nachdem der Resonator zuvor auf eine minimale rückreflektierte Leistung abgestimmt worden ist. SiH_4-, GeH_4- und H_2-Plasmen zünden bei einer Leistung von 50 bis 70 Watt, ein Argonplasma läßt sich schon bei niedrigeren Leistungen erzeugen. Das Zünden des Plasmas ist durch einen sprunghaften Anstieg der reflektierten Mikrowellenleistung gekennzeichnet. Während ohne Plasma die reflektierte Leistung aufgrund von Anpassungsverlusten ungefähr 10 bis 20 % der Eingangsleistung beträgt, werden mit Plasma 80 bis 90 % der Eingangsleistung reflektiert. Das Glimmen der Gasentladung läßt sich durch die Austrittsöffnung der Quelle hindurch beobachten. Die Erhöhung der reflektierten Leistung kann mit dem plötzlichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des Gases aufgrund der hohen Ionendichte erklärt werden. Während das Mikrowellenfeld im Hohlraumresonator durch das Quarzrohr mit dem hindurch strömenden Gas nicht gestört wird, verändert sich die Resonanzfrequenz grundlegend, wenn sich in der Mitte ein elektrisch sehr gut leitendes Plasma befindet.

Um eine Zündung des Plasmas zu ermöglichen, muß im Quarzrohr ein relativ hoher Druck des Prozeßgases aufgebaut werden. Deshalb werden nur kleine Blendenöffnungen (der typische Durchmesser beträgt 1,0 bis 1,5 mm) und ein hoher Gasfluß (10 bis 20 sccm) verwendet. Die Leistung des Mikrowellenfeldes ist auf maximal 70 W begrenzt, da der Generator mit einem Relais vor einer zu hohen reflektierten Leistung geschützt ist. Der schnelle Anstieg der reflektierten Leistung bei der Plasmazündung auf einen Wert von über 75 W führt sofort zur automatischen Abschaltung der Mikrowellenversorgung. Eine hohe Leistung ist allerdings nur für den Zündvorgang notwendig. Da während des Betriebes des Plasmas 80 bis 90 % der Leistung zurückreflektiert werden, können maximal 5 bis 15 W in das Plasma eingekoppelt werden. Dies reicht für das Aufrechterhalten des Plasmas aus.

Es zeigt sich, daß der Betrieb der Mikrowellen-Plasmaquelle mit einigen technologischen Problemen verbunden ist. Die notwendigerweise sehr kleine Austrittsöffnung führt zu einem sehr inhomogenen Schichtwachstum; im Extremfall treten auf einem 10 x 10 mm Substrat Variationen in der Schichtdicke von über 100 % auf. Die Blende begrenzt auch die Depositionsrate auf 0.5 bis 2.0 Å/s für Siliziumschichten und ungefähr 3 Å/s für Germaniumschichten. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus der Erwärmung der gesamten Mikrowellenquelle, die zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz führen kann. Das Plasma erhitzt das Quarzrohr nur lokal. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Quarz verhindert eine zu starke Erwärmung der Umgebung. Daher ist wahrscheinlich die Absorption eines Anteils des hochfrequenten elektromagnetischen Feldes an den Kupferwänden des Resonators die Ursache für die Erwärmung. Bei längerem Betrieb der Mikrowellen-Plasmaquelle unter hoher Leistung ist häufig eine mechanische Nachjustierung des Resonators notwendig.

Nachteilig wirkt sich bei der Silan- und besonders bei der Germandissoziation das Abscheiden einer metallisch glänzenden Schicht an der Innenwand des Quarzröhrchens aus. Bricht dann das Plasma zusammen, so bleibt die reflektierte Mikrowellenleistung meist sehr hoch (90 %), und ein erneutes Zünden des Plasmas ist unmöglich. Wahrscheinlich handelt es sich bei der Bedeckung des Röhrchens um eine gut leitfähige Schicht, die den Gasstrom teilweise von dem Mikrowellenfeld abschirmt. Dadurch verringert sich die in das Plasma eingekoppelte Mikrowellenleistung mit zunehmender Depositionsdauer.

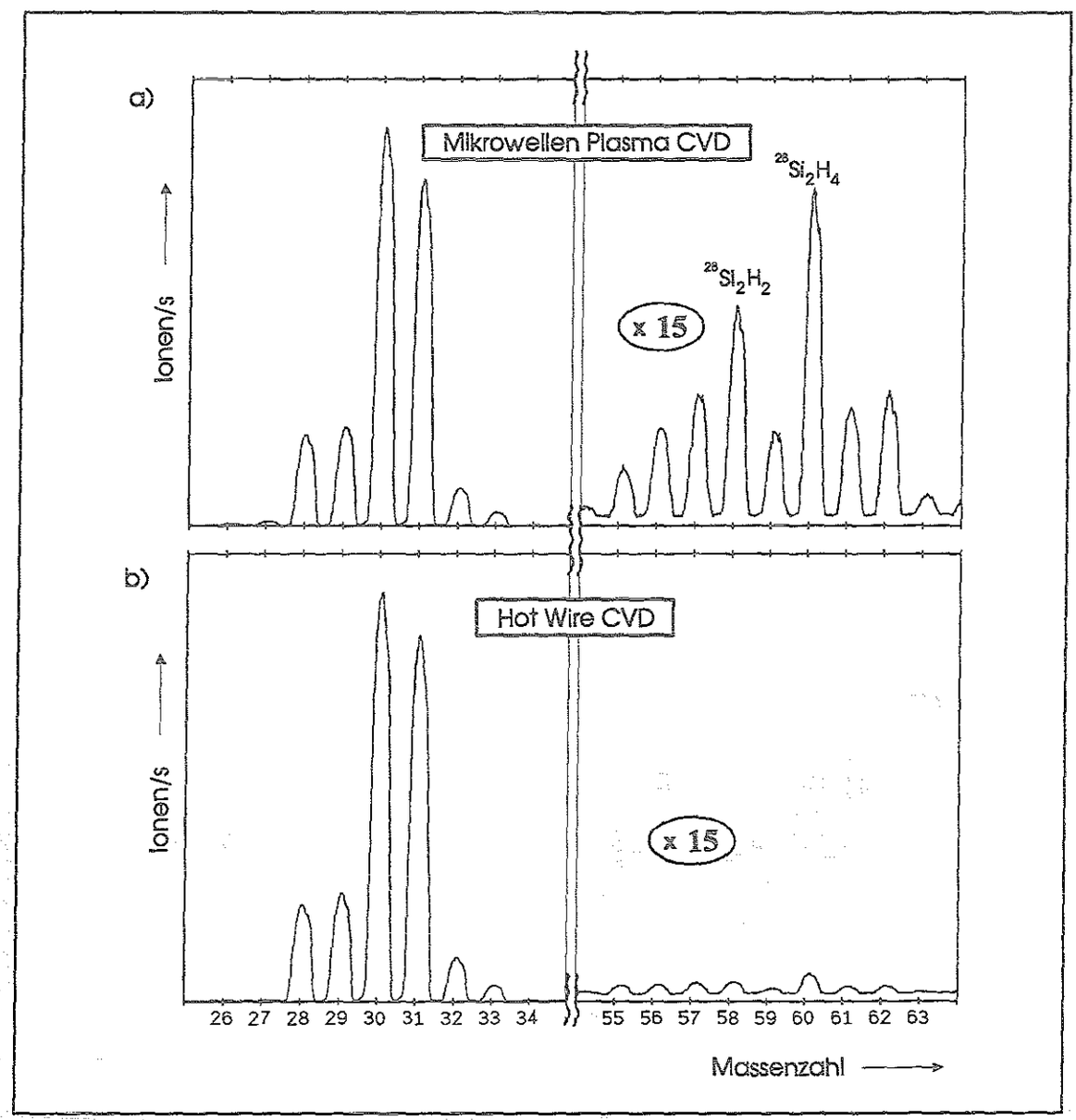


Abb. 6.37: *Vergleich der Massenspektren von a) in einem Mikrowellenplasma und b) thermisch an einem heißen Draht dissoziierten Silan. Das Spektrum der Disilangruppe im Bereich von 54 bis 64 Massenzahlen wurde jeweils um den Faktor 15 vergrößert dargestellt.*

Messungen der Mikrowellendissoziation von Silan mit dem Quadrupol-Massenspektrometer zeigen im Vergleich mit Untersuchungen an der thermischen Radikalquelle, die bei gleichem Gasfluß durchgeführt wurden, eine deutlich verschiedene Verteilung der Spezies in der Gasphase. Besonders auffällig bei der Mikrowellen Plasma CVD ist der um mehr als eine Größenordnung höhere Anteil der Moleküle beziehungsweise Radikale aus der Disilangruppe Si_2H_x (Abb. 6.37). In dem Bild 6.38 ist von derselben Mikrowellendeposition ein Massenspektrum dargestellt, das den Bereich der Trisilan-Radikale Si_3H_x überdeckt. Während vor dem Zünden des Plasmas nur einige Restverunreinigungen zu beobachten sind, werden im Plasma Si_3H_8 und eventuell auch Radikale wie beispielsweise Si_3H_4 und Si_3H_6 erzeugt. Si_3H_8 oder Bruchstücke davon sind weder bei der thermischen Dissoziation noch in einer RF Glimmentladung beobachtet worden. Eine genauere Aussage über die Radikalverteilung kann nicht getroffen werden, da unbekannt ist, wie Si_3H_8 im Massenspektrometer zerlegt wird. Die Anzahl der pro Sekunde detektierten Si_3H_x-Ionen ist um eine Größenordnung kleiner als die der Si_2H_x-Ionen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß neben einer Abspaltung von Wasserstoff im Massenspektrometer auch SiH_x-Fragmente entstehen können. In Analogie zu dem bekannten Cracking Pattern von Si_2H_6 [*151*], bei dem die Konzentration dieser SiH_x-Bruchstücke im Vergleich zu Si_2H_x-relativ niedrig ist, spielt die Abspaltung von SiH_x-Fragmenten im Massenspektrometer auch bei Si_3H_8 nur eine untergeordnete Rolle. Da außerdem in erster Näherung für diese Spezies die gleiche Ionisationswahrscheinlichkeit angenommen werden kann, ist ein Si_3H_x:Si_2H_x Verhältnis von 1:10 in erster Näherung auch für die Konzentration der Moleküle (Radikale) in der Gasphase anzunehmen.

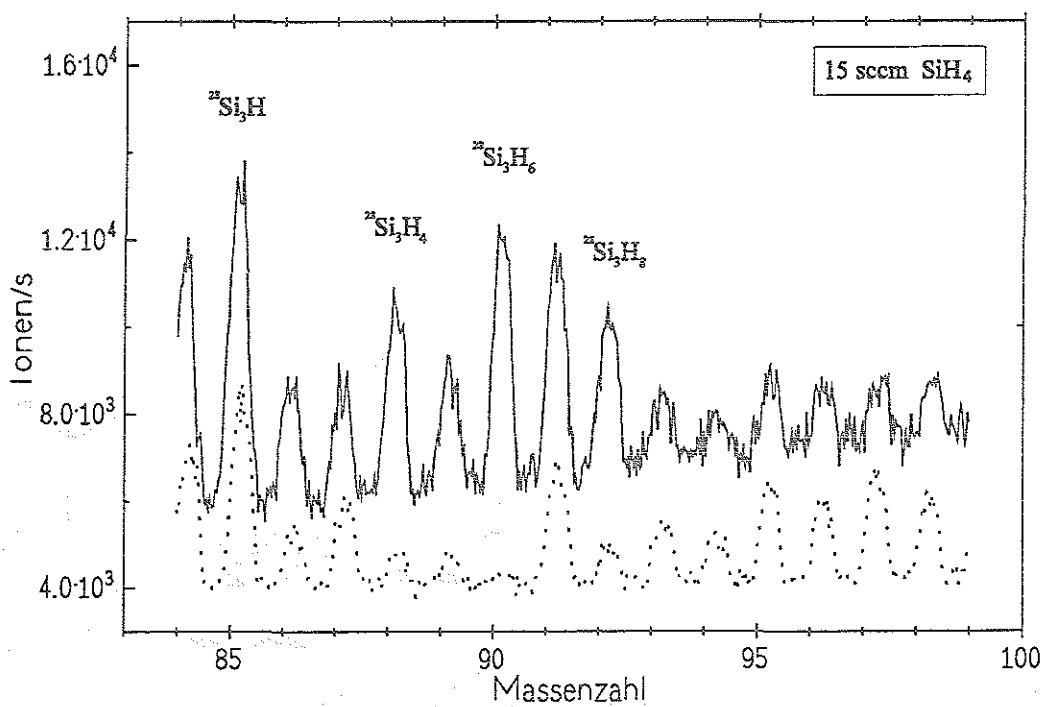


Abb. 6.38: *Massenspektrum der Trisilangruppe.*
— *Silanzerlegung in 50 W Mikrowellenplasma*
••• *Silanfluß ohne Plasma*

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann bei der Mikrowellendissoziation von Silan auf eine starke Polymerisation in der Gasphase geschlossen werden. Im Extremfall sind die dabei entstehenden Molekülcluster so groß, daß sie mit bloßem Auge beobachtet werden können. In einigen Versuchen strömt gelblich-orangefarbenes Pulver aus der Plasmaquelle. Der Effekt der Polymerisation in der Gasphase ist von RF-Plasmaprozessen unter extremen Depositionsbedingungen, d.h. bei hohen Drucken und hohen Feldstärken, bekannt [*56,165*]. Nach *Veprek* ist diese Polymerisation auf eine hohe Konzentration von Silylen (SiH_2) zurückzuführen, das zuerst mit SiH_4 zu Si_2H_6 und anschließend mit dem Reaktionsprodukt zu jeweils höheren Silanen reagiert [*47*]. Neben der Silylenkonzentration beeinflußt auch die Aufenthaltszeit der Teilchen im Plasma die Clusterbildung. Je mehr Zeit sie für Polymerisationsreaktionen haben, desto größer wird auch der Anteil höherer Silane [*166*].

Die Polymerisation in der Gasphase ist bei den Germanradikalen weniger stark ausgeprägt als bei Silanradikalen. In den Hot Wire Versuchen konnte bei keiner GeH_4-Dissoziation Digerman (Ge_2H_6) im Quadrupol-Massenspektrometer nachgewiesen werden. Abb. 6.39 zeigt, daß bei der Mikrowellendissoziation von German Ge_2H_6 und wahrscheinlich auch Ge_2H_x-Radikale (mit $x < 6$) erzeugt werden. Die Konzentration ist aber deutlich geringer als die von Disilan bei einer SiH_4-Zerlegung unter vergleichbaren Bedingungen.

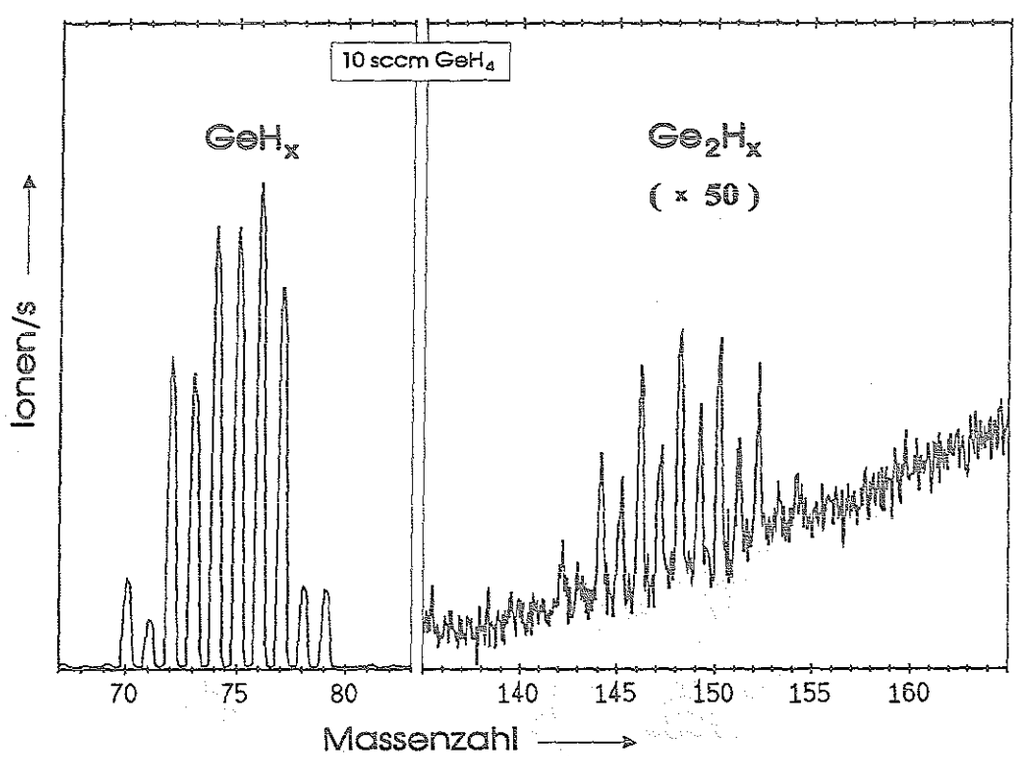


Abb. 6.39: *Massenspektrum der Germandissoziation im Mikrowellenplasma*

Anhand von Infrarotspektren wird deutlich, daß die meisten Schichten schon wenige Minuten nachdem sie aus dem Vakuum herausgenommen wurden, eine stark ausgeprägte Oxidation aufweisen. Dieses Verhalten läßt sich gleichermaßen für Silizium wie für Germanium beobachten. Eine mögliche Interpretation ist der Einbau des Sauerstoffs während der Deposition. In der Literatur gibt es Berichte von Sauerstoffkontaminationen, die auf Reduktionsreaktionen des Mikrowellenplasmas mit den Wänden des Quarzrohres zurückgeführt werden [*71*]. Allerdings konnte mit dem Massenspektrometer keinerlei Erhöhung der Peaks von Sauerstoff oder Sauerstoffverbindungen (OH, H_2O, SiO, SiO_2) im Plasma gemessen werden. Daher muß der Sauerstoff, ähnlich wie bei den sehr voidreichen, kolumnaren Heißblech-Schichten, die bei niedrigen Substrattemperaturen abgeschieden wurden, erst nach dem Kontakt der Proben mit Luft in das Material eindiffundiert sein.

Nach einer Erhöhung der Substrattemperatur von 200 auf 300°C gelingt es, mit dem Mikrowellenplasma amorphe Siliziumschichten herzustellen, bei denen der Oxidationsprozeß zumindest deutlich langsamer abläuft. Infrarotspektren einer solchen Probe sind in Abb. 6.40. dargestellt. In dem Spektrum a), das nach 15 Minuten Lagerung an Luft aufgenommen wurde, dominieren die Silizium-Wasserstoff-Schwingungen. Eine

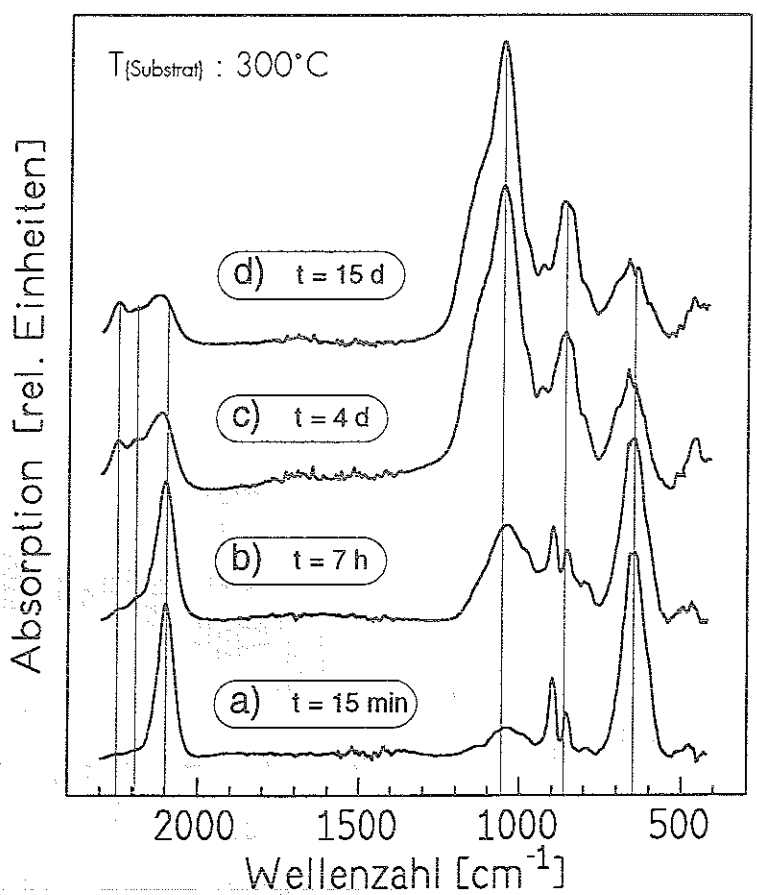


Abb. 6.40: *Infrarotspektren einer mit der Mikrowellenquelle bei einer Eingangsleistung von 55 W abgeschiedenen, langsam oxidierenden Siliziumschicht. Die Zeit t gibt die Dauer der Lagerung an Luft an.*

Wellenzahl (gemessen)		Zuordnung	[Referenz]
450 cm^{-1}		Si-O bending mode	[*167*]
650 cm^{-1}	(h)	Si-O-Si-H vibration mode	[*168*]
700 cm^{-1}		?	
790 cm^{-1}		gemischte Si-O/Si-H Biege-Streckschw.	[*169*]
850 cm^{-1}	(h)	Si-O-Streckschw.	
890 cm^{-1}	(h)	" "	[*167*]
930 cm^{-1}	(b)		[*170*]
980 cm^{-1}	(a)		[*170*]
1050 cm^{-1}		Si-O-Si asymmetrische Streckschw.	[*167,168*]
1150 cm^{-1}			
2090 cm^{-1}	(a),(h)	Si-H-Streckschw. an OSi_2-SiH	[*167,168,170*]
2150 cm^{-1} *	(a)	Si-H-Streckschw. an OSi-SiH_2	[*167*]
2190 cm^{-1}	(a)	Si-H-Streckschw. an O_2Si-SiH	[*167*]
2220 cm^{-1} *	(a)	Si-H-Streckschw. an O_2-SiH_2	[*167*]
2250 cm^{-1}	(a)	Si-H-Streckschw. an O_3-SiH	[*167*]

Tab. 6.3: *Infrarotaktive Si-O und O-Si-H Schwingungsmoden*

*Die mit * markierten Schwingungen sind in den Spektren von Abb. 6.40 nicht zu erkennen, wurden aber bei anderen Mikrowellen- oder Heißblechproben nachgewiesen. Die Abkürzung (b) bezeichnet Moden, die im Volumen-SiO_2 gefunden wurden, mit (a) gekennzeichnete Moden treten nur in oxidiertem a-Si:H auf, (h) bezeichnet Moden, die von Si-H-Schwingungen überlagert werden.*

flache und breite Struktur im Absorptionsspektrum zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} kann als Si-O-Si-Schwingung gedeutet werden. Dieser Peak ist anfangs allerdings nur schwach zu erkennen. Auffallend ist, daß die Si-H-Streckschwingung nur bei 2100 cm^{-1} detektiert wird, die Streckschwingung von Wasserstoff, der im kompakten Siliziumvolumen eingebaut ist (2000 cm^{-1}), fehlt vollständig. Sehr ausgeprägt sind die Peaks bei 850 und 890 cm^{-1}, die auf SiH_2-Schwingungen zurückzuführen sind.

Mit zunehmender Dauer der Lagerung an Luft beobachtet man vor allem eine starke Erhöhung des Peaks bei 1050 cm^{-1} mit einer breiten Schulter zu höheren Wellenzahlen und einem kleinen Peak bei ungefähr 980 cm^{-1} (Spektrum b) - d)). Diese Peaks sind der antisymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingung zuzuordnen und wurden auch schon bei den oxidierten Heißblech-Schichten gefunden (Abb. 6.4). Eine weitere Gemeinsamkeit ist die Abnahme der Si-H-Absorption, speziell der Wackelschwingung, während die Si-O-Absorption zunimmt. Deutlich ist eine Verschiebung der Si-H-Streckschwingung zu höheren Wellenzahlen zu erkennen. Dieser Effekt ist aus der Literatur bekannt und läßt sich auf den Einfluß von Sauerstoff in der Umgebung der Silizium-Wasserstoffbindung

(Si-O Backbonds) zurückführen [*170*]. Die Zuordnung der anderen Infrarot-Peaks, die in Abb. 6.40 auf den Einfluß von Sauerstoff zurückzuführen sind, ist der Tabelle 6.3 zu entnehmen. Im Vergleich mit dem Oxidationsprozeß der Heißblechproben tritt die Si-O-Streckmode bei niedrigeren Frequenzen auf. Während bei den Heißblech-Schichten eine Verstärkung des 890-cm^{-1}-Peaks zu erkennen ist, beobachtet man bei der Siliziumprobe aus dem Mikrowellenplasma eine Erhöhung des Peaks bei 850 cm^{-1}. Dieser Frequenzunterschied ist ein Hinweis auf verschiedene Si-O-Bindungskonfigurationen im Hot Wire und Mikrowellenmaterial. Neben einer Oxidation ist auch eine teilweise

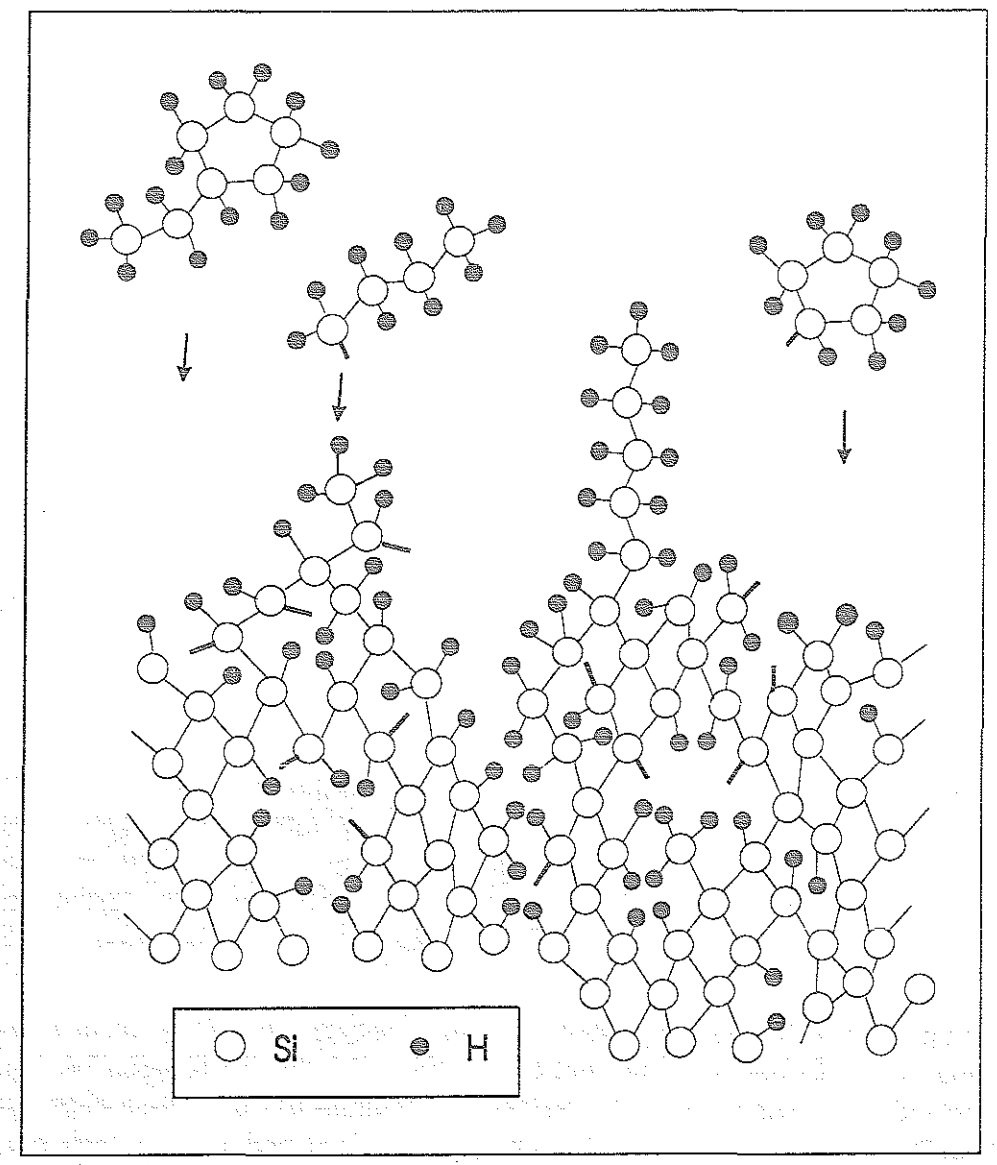


Abb. 6.41: *Wachstum einer extrem voidreichen amorphen Siliziumschicht durch den Einbau von Polysilanen*

Belegung der Oberfläche mit Kohlenstoff in Betracht zu ziehen. Der kleine Peak bei ungefähr 790 cm^{-1} kann daher auch als Si-C-Streckschwingung gedeutet werden. Unklar ist eine Schwingung bei ungefähr 700 Wellenzahlen, die sich bei fortschreitender Oxidation in Abb. 6.40 immer stärker als Schulter im 640 cm^{-1}-Peak bemerkbar macht und ebenfalls nicht bei den Heißblechproben beobachtet wurde. Möglicherweise handelt es sich analog zu dem Shift der Streckschwingungen um eine Verschiebung der Wagging Mode aufgrund von Si-O Backbonds.

Aus den Infrarotmessungen kann geschlossen werden, daß das Schichtwachstum im Mikrowellenplasma entscheidend von den langkettigen Silizium- (Germanium-) Wasserstoff-Molekülen geprägt wird. Nach den in Kap. 3 diskutierten Vorstellungen zum CVD-Wachstum ist zu erwarten, daß solche Moleküle zwar an der Oberfläche der Schicht schnell adsorbieren, aber keinesfalls "passend" eingebaut werden können. Es entsteht, wie in Abb. 6.41 angedeutet, ein extrem voidreiches Netzwerk, bei dem der Wasserstoff praktisch ausschließlich an inneren Oberflächen gebunden ist. Die Hohlräume sind in einem solchen offenen Netzwerk miteinander verbunden, so daß ein großer Teil der Wasserstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt werden kann, wenn die Probe an Luft gelangt.

Es wäre wünschenswert, die Plasmaquelle mit einer größeren Blendenöffnung zu betreiben. Einerseits würde sich damit das Problem der Schichtdickeninhomogenität verringern, anderseits ist aufgrund des geringeren Gasdruckes am Ort der Dissoziation eine Verminderung der Polysilanbildung zu erwarten, was sich vorteilhaft auf die Schichteigenschaften auswirken sollte. Eine andere Möglichkeit, der Polymerisation in der Gasphase entgegenzuwirken, besteht nach *Hudgens und Johncock* in der Verwendung eines SiH_4-SiF_4-Gemisches an Stelle von reinem Silan. Die Autoren führen die Tatsache, daß bei ihrer Mikrowellendissoziation kein Pulver entsteht, auf die starke Silizium-Fluor-Bindung im SiF_4 zurück [*171*]. Um das Problem der Plasmazündung bei dem geringeren Druck zu lösen, gibt es im Prinzip die Möglichkeit, das Plasma in einem Magnetfeld einzuschließen. Die Verwendung des Magnetfeldes hätte eine deutliche Absenkung des Druckes zur Folge, bei dem ein Mikrowellenplasma zündet [*66*]. In der vorhandenen Plasmaquelle ist allerdings eine derartige Verbesserung aufgrund der vorgegebenen Dimensionen nicht realisierbar. Ein anderer möglicher Weg ist eine starke Verdünnung des Prozeßgases (Silan oder German) beispielsweise mit Wasserstoff. Dazu sind weitere systematische Untersuchungen notwendig.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mit verschiedenen Depositionsverfahren hydrogenierte amorphe Silizium-Germaniumlegierungen hergestellt und umfassend charakterisiert. Einen Schwerpunkt bildete die thermische Zerlegung der Prozeßgase Silan und German an einem heißen Metallblech oder -draht. Darüber hinaus wurde die Dissoziation der Gase in einem Mikrowellenplasma untersucht. Die Entwicklung eines Mehrquellenreaktors ermöglichte außerdem die räumliche Trennung der Schichtabscheidung von der primären Dissoziation der Prozeßgase.

Die amorphen Siliziumschichten, die mit Hilfe eines heißen Wolframbleches bei hohen Depositionsraten abgeschieden wurden, zeigten eine Mikrostruktur, die in TEM-Aufnahmen sichtbar wurde. Besonders ausgeprägt war diese Struktur bei Verwendung niedriger Substrattemperaturen, bei der eine Postoxidation der Schichten nach Lagerung an Luft beobachtet werden konnte. Der Effekt ist auf eine offene Voidstruktur als Folge von kolumnarem Wachstum zurückzuführen. Die hohe Anzahl großer Voids wurde auch für die hohe Defektdichte der Heißblechproben in PDS-Experimenten und die im Vergleich zu Standard Plasma CVD Schichten geringere Photoleitung verantwortlich gemacht.

Die Umstellung der thermischen Dissoziation von dem heißen Blech auf das in einem Mehrquellenreaktor integrierte Heißdrahtverfahren eröffnete die Möglichkeit definiert Legierungen herzustellen. Außerdem ergaben sich prozeßtechnische Vorteile, wie zum Beispiel eine längere Lebensdauer der Filamente. Die mit der Hot Wire Quelle abgeschiedenen amorphen Siliziumschichten wiesen gegenüber vergleichbaren Heißblechschichten eine deutlich geringere Voiddichte auf. Eine Mikrostruktur war in TEM-Aufnahmen nicht zu erkennen. Die verbesserte Struktur spiegelte sich auch in den elektronischen Eigenschaften wider. So konnten bei einer Substrattemperatur von 330°C Schichten mit einer Defektdichte von ungefähr $1 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} (CPM) und einer Urbachenergie von 50 meV hergestellt werden. Typische Werte für die Photoleitung lagen in dem Bereich von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ $(\Omega cm)^{-1}$ bei einer Dunkelleitfähigkeit von ungefähr $5 \cdot 10^{-11}$ $(\Omega cm)^{-1}$.

Nach systematischer Variation der Depositionsparameter ergab sich für Hot Wire a-Si:H das folgende Bild. Mit abnehmender Filamenttemperatur und besonders mit zunehmendem Silanfluß erhielt man eine Abnahme der Voiddichte und der Defektzustandsdichte aufgrund einer verbesserten Ordnung des amorphen Netzwerkes.

Als Ursache kommt eine veränderte Radikalverteilung während des Schichtwachstums in Betracht, in der ein höherer Anteil an Teilchen mit niedrigen Haftkoeffizienten vorliegt. Es hat sich gezeigt, daß dafür ausreichend unzerlegtes Silan in der Gasphase zur Verfügung stehen muß. In chemischen Reaktionen während Stoßprozessen von reaktiven Radikalen wie Si oder SiH_2 mit SiH_4-Molekülen entstehen Radikale, die eine höhere Beweglichkeit auf der Oberfläche der Schicht haben.

Die amorphen Siliziumschichten mit der niedrigsten Defektdichte und der höchsten Photoleitung wurden bei einer vergleichsweise niedrigen Substrattemperatur von 190°C abgeschieden. Dieses Material zeigte eine ähnlich starke Lichtalterung wie vergleichbare Schichten aus einem Standard RF Plasmareaktor. Bei den gewählten Präparationsparametern nahm die Defektkonzentration speziell bei Temperaturen über 330°C deutlich zu. Der Grund dafür liegt in einer unvollständigen Wasserstoffbedeckung der Voidoberflächen. Daher können dort lokalisierte Dangling Bonds bei hohen Substrattemperaturen nicht mehr vollständig abgesättigt werden. In Hinblick auf eine höhere Materialstabilität stellt die Herstellung von defektarmem Material mit niedrigem Wasserstoffanteil eine wichtige Herausforderung für zukünftige Forschungsarbeiten dar. Anhand der vorliegenden Erkenntnisse besteht die Hauptaufgabe darin, durch geeignete Depositionsbedingungen eine Rekonstruktion der Oberflächen der Mikrohohlräume zu erzielen.

Eine weitere wichtige Voraussetzung auf dem Weg zur Verringerung des Staebler-Wronski-Effekts stellt die Ausweitung der Stabilitätsuntersuchungen dar. Die Arbeit hat bestätigt, daß eine Lichtalterung von weniger als 1000 h kaum aussagefähige Resultate liefert. Um die Vergleichbarkeit von Hot Wire und Plasma CVD Material zu gewährleisten, sind außerdem weitere systematische Untersuchungen zur Stabilität von herkömmlichen Standard-Plasmaschichten als Funktion von Wasserstoffgehalt, beziehungsweise Substrattemperatur erforderlich. Ferner sollte die Untersuchung der Langzeitstabilität der Photoleitung in Zukunft durch CPM- oder PDS-Messungen ergänzt werden.

Bei der Deposition von hydrogeniertem amorphem Germanium hat sich herausgestellt, daß die Hot Wire Methode eine echte Alternative zu den üblicherweise verwendeten Methoden der plasmaunterstützten CVD und des Sputterns darstellt. Mit unverdünntem German als Prozeßgas konnten Schichten mit einer Urbachenergie von 50 meV hergestellt werden. Die Ergebnisse von Infrarot- und Ellipsometriemessungen werden als Hinweis auf sehr kompaktes Material mit einer geringen Voiddichte gewertet. Voraussetzung für eine gute Schichtqualität war neben einem hohen Gasfluß eine niedrige Filamenttemperatur, die mit 1400°C deutlich unter dem optimalen Wert für die a-Si:H Deposition lag. Die Möglichkeit, über die Filamenttemperatur die Dissoziationsrate einzustellen und damit indirekt die Radikalverteilung zu steuern, stellt einen wichtigen Vorteil gegenüber der plasmaunterstützten CVD dar.

Analog zu den Hot Wire Versuchen mit a-Si:H hat die Oberflächenbeweglichkeit der schichtbildenden Spezies einen entscheidenden Einfluß auf die strukturellen Eigenschaften des amorphen Germaniums. In beiden Materialsystemen wurde der Zusammenhang zwischen einer voidreichen Mikrostruktur und der Erhöhung der Defektzustandsdichte gezeigt. Für die Zukunft ist mit einer weiteren Verbesserung der Eigenschaften von Hot Wire Germaniumschichten zu rechnen, da einige

Depositionsparameter in dieser Arbeit konstant gehalten wurden. Neben der Variation der Substrattemperatur erscheint in diesem Zusammenhang vor allem die Verdünnung von GeH_4 in H_2 als ein vielversprechender Ansatz.

Bei der Herstellung amorpher Silizium-Germaniumlegierungen ließ sich mit der vorhandenen Versuchsanordnung, bei der sich aufgrund der Quellentechnik sekundäre Stoßprozesse von der primären Dissoziation eines Prozeßgases räumlich trennen lassen, die Bedeutung von Gasphasen- oder Oberflächenreaktionen direkt nachweisen. Dazu wurde nur eines der beiden Prozeßgase, beispielsweise Silan, primär in einer thermischen Radikalquelle zerlegt. Durch Variation des Gasflusses von German, das zusätzlich undissoziiert direkt in den Rezipienten geleitet wurde, konnten Legierungen mit verschiedenen Stöchiometrien hergestellt werden. Die Ursache für den Einbau von Germaniumatomen ist entweder in einem Dissoziations-prozeß der unzerlegten Germanmoleküle durch Stöße in der Gasphase oder durch eine direkte Dissoziation an der Substratoberfläche zu suchen. Dieses Verfahren funktionierte ebenfalls umgekehrt bei der primären Dissoziation von German und Zugabe von unzerlegtem Silan.

Die Qualität der ersten SiGe Schichten war noch deutlich schlechter als die von optimiertem Plasma-CVD-Material. Dies wurde beispielsweise durch eine niedrige Photoleitung und eine hohe Defektdichte belegt. Allerdings erscheint es aus dem derzeitigen Kenntnisstand als wahrscheinlich, daß die vorgestellte Methode noch ein großes Potential zur Verbesserung der Schichteigenschaften von Legierungen besitzt. Diese These stützt sich einerseits auf die ermutigenden Resultate bei der a-Ge:H-Deposition. Außerdem sind von der Vielzahl einstellbarer Parameter für die a-$Si_{1-x}Ge_x$:H-Deposition in dieser Arbeit nur die Gasflüsse systematisch variiert worden. Eine deutliche Verbesserung ist speziell von der Wasserstoffverdünnung zu erwarten.

Bei der Silandissoziation in der Mikrowellenquelle konnte die Bildung von großen Molekülclustern (Pulver) in der Gasphase beobachtet werden. Die Quadrupol-Massenspektren wiesen im Vergleich zu den Hot Wire Experimenten und auch im Vergleich zu herkömmlichen SiH_4-Plasmen bei Radiofrequenzen eine vielfach höhere Konzentration von Di- und Trisilanen auf. Die Molekülcluster stören den Aufbau des amorphen Netzwerkes und führten zu einer offenen Voidstruktur. Der Wasserstoff war in diesen Schichten ausschließlich an den Voidoberflächen gebunden. Bei Lagerung an Luft war eine starke Postoxidation zu verzeichnen. Eine Verbesserung der Schichteigenschaften ist von einer Erhöhung des Durchflusses bei gleichbleibendem Druck und von einer Verdünnung des Prozeßgases mit einem Inertgas zu erwarten. Die verringerte Aufenthaltsdauer der Radikale im Plasma und die geringere Wahrscheinlichkeit von Radikalstößen mit unzerlegten Molekülen sollten zu einer Abnahme der Clusterbildung führen. Eine weitere Möglichkeit für den zukünftigen Einsatz der Mikrowellenquelle stellt der Betrieb als Remote Plasma System dar. Die Dissoziation von Wasserstoff findet dabei in der Quelle statt, und die entstehenden Wasserstoffradikale reagieren mit dem Prozeßgas, das unzerlegt in den Rezipienten gelangt.

Anhang

Resonatoren für die Mikrowellenanregung von Gasentladungen

Die Mikrowellenausbreitung kann in einem Hohlleiter in verschiedenen Moden stattfinden. Wird das Koordinatensystem so gewählt, daß die fortlaufende Welle sich in z-Richtung bewegt, so entstehen in der xy-Ebene stehende Wellen. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die Wellenlänge einen kritischen Wert nicht übersteigt:

$\lambda < \lambda_c$ $\qquad$ λ_c : Grenzwellenlänge oder kritische Wellenlänge

Abhängig von der Polarisation spricht man von **H-Wellen** oder TE-Wellen (TE: Transversal Elektrisch), wenn die H-Komponente in z-Richtung ungleich Null ist und von **E-Wellen** oder TM-Wellen bei einer Komponente des elektrischen Feldes in Ausbreitungsrichtung. Die Feldverteilung läßt sich für die üblichen rechteckigen oder runden Hohlleiter unter Verwendung geeigneter Randbedingungen ($E_{transveral}$, $H_{normal} = 0$ an den ideal leitenden Wänden) aus der Wellengleichung berechnen. Die Grenzwellenlänge ist von der Form und den Abmessungen des Hohlleiters abhängig. Sie kann für Rundhohlleiter bestimmt werden aus [*135*]:

$$\lambda_C = \frac{\pi \cdot D}{j_{mn}} \qquad \text{(A-1)}$$

mit: D: Leiterdurchmesser
j_{mn}: Nullstellen der Besselfunktion
m,n: 0,1,2,3,...

Speziell für die E_{01}-Mode ergibt sich: $\frac{\lambda_C}{D} = 1{,}306$ (A-2)

Wird der Hohlleiter an den Enden durch ein leitfähiges Medium abgeschlossen, so entsteht ein Resonator, in dem unter bestimmten Bedingungen auch in z-Richtung stehende Wellen erzeugt werden können. Im Idealfall findet dann eine laufende Umwandlung von elektrischer in magnetische Feldenergie (und umgekehrt) statt. Die Resonanzmoden werden durch einen dritten Index p gekennzeichnet, der die Anzahl der Halbperioden in z-Richtung angibt (z.B. E_{mnp}). Die Resonanzwellenlänge hängt mit der Grenzwellenlänge zusammen [*135*]:

$$\lambda_r = \frac{1}{\sqrt{(\frac{p}{2c})^2 + (\frac{1}{\lambda_C})^2}} \qquad \text{(A-3)}$$

mit: c: Resonatorlänge

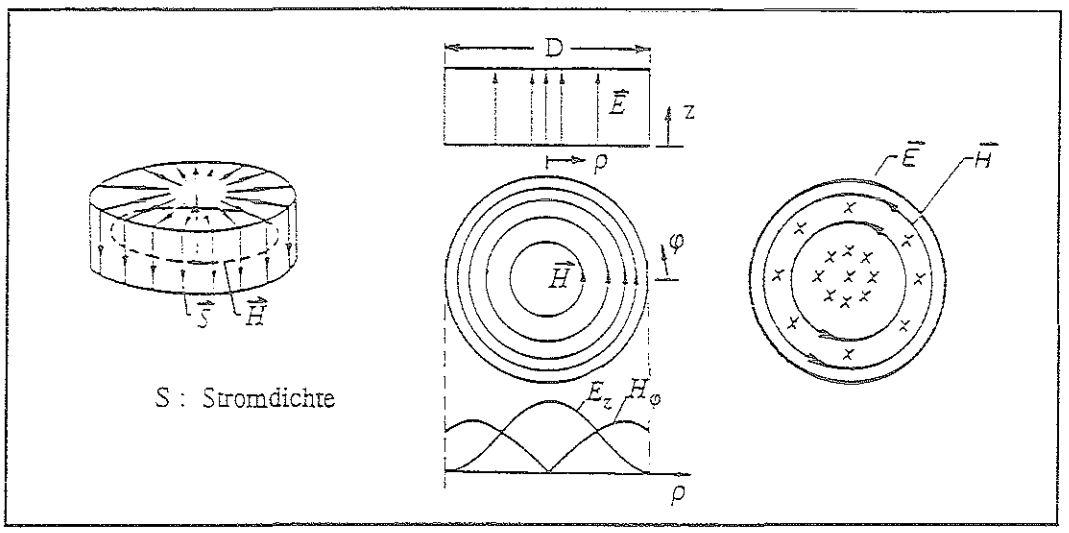


Abb. A-1: *Feldverteilung in einem kreiszylindrischen Hohlraumresonator (aus: [135])*

Bei der Anwendung von Hohlraumresonatoren für Mikrowellen-Gasentladungen ist die Verwendung der E_{010} Grundmode in kreiszylindrischen Resonatoren weit verbreitet (Abb. A.1). Sie bietet gleich zwei wichtige Vorteile:

- Das symmetrische elektrische Feld hat in der Resonatormitte seine maximale Feldstärke. Dort befindet sich auch das Glasrohr, in dem das Plasma erzeugt wird.
- Die Feldverteilung ist besonders einfach zu berechnen, da die Resonanzwellenlänge unabhängig von der Resonatorlänge ist. Für p = 0 ergibt sich nämlich aus Gleichung A-3: $\lambda_r = \lambda_c$ (A-4)

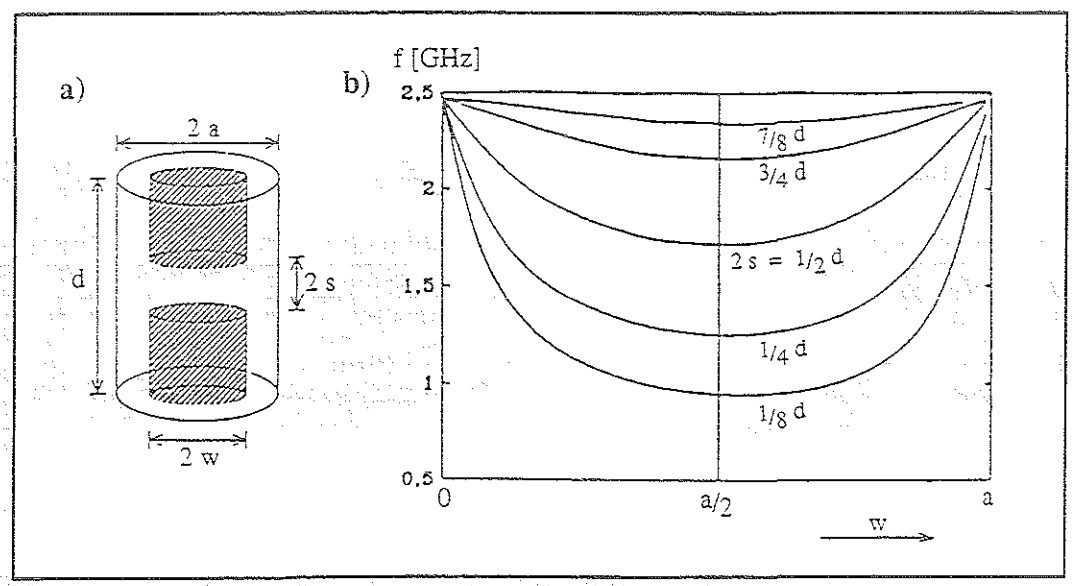


Abb. A-2: *a) Skizze einer kapazitiven Belastung für die E_{010}-Mode*
b) Berechnete Abhängigkeit der Resonanzfrequenz der E_{010}-Mode vom Radius w des zylindrischen Stempels (aus [133]).

Aus (A-2) und (A-4) errechnet sich für die in dieser Arbeit verwendete Wellenlänge von 12,24 cm (f = 2.45 GHz) ein erforderlicher Resonatordurchmesser von 93,7 mm. Da aufgrund der geometrischen Vorgaben durch die Flanschmaße maximal 30 mm zur Verfügung stehen, muß die Resonanzfrequenz diesem Durchmesser angepaßt werden. Das gelingt mit der Methode der kapazitiven Belastung, die *Pinho* ausführlich beschrieben hat [*133*]. Ein kapazitiver Blindwiderstand im Resonator verdrängt das elektrische Feld und vergrößert dadurch die Resonanzwellenlänge. Bei fester Wellenlänge bedeutet dies, daß die Abmessungen des Resonators verkleinert werden können. Die Verdrängung des E-Feldes erfolgt durch einen gut leitfähigen metallischen Stempel oder Kolben, der an einen Ort hoher elektrischer Feldstärke in den Resonator eingebracht wird (Abb. A.2). Während *Pinho* eine symmetrische Anordnung mit je einem Stempel am oberen und unteren Abschluß des Resonators gewählt hat, wurde in dieser Arbeit nur ein Metallkolben verwendet.

Literaturverzeichnis

1 W.E.Spear und P.G.LeComber, Philosophical Magazine **33** (1976), 935

2 J.Yang und S.Guha, Appl. Phys. Lett. **61** (1992), 2917

3 A.H.Mahan und M.Vanecek, AIP Conf. Proc. **234** (B.L.Stafford, Hrsg.),New York (1991), S. 195

4 B.P.Nelson, E.Iwaniczko, R.E.I.Schropp, A.H.Mahan, E.C.Molenbroek, S.Salamon und R.S.Crandall, Proc. 12th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., Amsterdam, (R.Hill, W.Palz und P.Helm, Hrsg.) (1994), S. 679

5 P.Papadopulos, A.Scholz, S.Bauer, B.Schröder und H.Oechsner, J. Non-Crystalline Solids **164-166** (1993), 87

6 R.A.Street, "*Hydrogenated amorphous silicon*", Cambridge University Press, Cambridge (1991)

7 J.I.Pankove (Hrsg.), "*Semiconductors and Semimetals*" Vol. 21, Part C, Academic Press, Inc., Orlando (1984)

8 W.Luft und Y.S.Tsuo, "*Hydrogenated amorphous silicon alloy deposition processes*", Marcel Dekker, Inc., New York (1993)

9 D.L.Staebler und C.R.Wronski, Appl. Phys. Lett. **31** (1977), 292

10 C.Jeynes in: "*Properties of Amorphous Silicon*", 2nd Ed., EMIS Datareviews Series 1, INSPEC, London (1989), S. 13

11 N.F.Mott und E.A.Davis, "*Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*", 2nd Ed., Calendon Press, Oxford (1979)

12 M.J.Powell und S.C.Deane, Phys. Rev B **48** (1993), 10815

13 A.H.Mahan, P.Raboisson, D.L.Williamson und R.Tsu, Solar Cells **21** (1987), 117

14 S.Guha, J.Yang, S.J.Jones, Y.Chen und D.L.Williamson, Appl. Phys. Lett. **61** (1992), 1444

15 H.Dersch, J.Stuke und J.Beichler, Appl. Phys. Lett. **38** (1981), 456

16 U.Schneider, B.Schröder und F.Finger, J. Non-Crystalline Solids **114** (1989), 633

17 F.Siebke, W.Beyer, J.Herion und H.Wagner, Proc. 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., Montreux (1992), S. 100

18 M.Stutzmann, Philosophical Magazine B **60** (1989), 531

19 M.Stutzmann, Philosophical Magazine B **56** (1987), 63

20 C.Beneking, B.Rech, T.Eickhoff, Y.G.Michael, N.Schultz und H.Wagner, Proc. 12th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., Amsterdam (1994), S. 683

21 D.E.Carlson, Applied Physics A **41** (1986), 305

22 J.Jang, C.G.Lee, S.C.Park und C.Lee, Appl. Phys. Lett **51** (1987), 1673

23 D.Redfield und R.H.Bube, Phys. Rev. Lett. **65** (1990), 464

24 E.Bhattacharya und A.H.Mahan, Appl. Phys. Lett **52** (1988), 1587

25 M.Pinarbasi, M.J.Kushner und J.R.Abelson, J. Appl. Phys. **68** (1990), 2255

26 C.F.de O.Graeff, P.V.Santos, G.Marcano und I.Chambouleyron, Proc. 21st IEEE PV Specialists Conf. (1990), 1564

27 D.Kaplan in: "*The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I*", (J.D.Joannopoulos und G.Lucovsky, Hrsg.), Topics in Applied Physics **55**, Springer (1984), S.177

28 K.L.Chopra: "*Thin Film Phenomena*", McGraw-Hill, New York (1969), S. 140

29 C.C:Tsai in: "*Amorphous Silicon and Related Materials*" (H. Fritzsche, Hrsg.), World Scientific Publishing (1988), S. 123

30 C.C.Tsai, G.B.Anderson und R.Thompson, J. Non-Crystalline Solids **137** & **138** (1991), 673

31 M.Nakata, A.Sakai, T.Uematsu, T.Namikawa, H.Shirai, J.Hanna und I.Shimizu, Philosophical Magazine B **63** (1991), 87

32 K.M.H.Maessen, M.J.M.Pruppers, J.Bezember, F.H.P.M.Habraken und W.F. van der Weg, MRS Symp. Proc. **95** (1987), 201

33 C.C.Tsai, J.C.Knights, G.Chang und B.Wacker, J. Appl. Phys. **59** (1986), 2998

34 J.C.Knights und R.A.Lujan, Appl. Phys. Lett. **35** (1979), 244

35 M.J.Kushner, J. Appl. Phys. **62** (1987), 2803

36 J.P.M.Schmitt, J. Non-Crystalline Solids **59** & **60** (1983), 649

37 R.Robertson und A.Gallagher, J. Appl. Phys. **59** (1986), 3402

38 S.Veprek und M.G.J.Veprek-Heijman, Appl. Phys. Lett. **56** (1990), 1766

39 T.R.Dietrich, S.Chiussi, M.Marek, A.Roth und F.J.Comes, J. Phys. Chem. **95** (1991), 9302

40 J.R.Doyle, D.A.Doughty und A.Gallagher, J. Appl. Phys. **71** (1992), 4771

41 R.W.Collins und J.M.Cavese, J. Appl. Phys. **61** (1987), 1662

42 S.Bourquard, D.Erni und J.-M.Mayor, Int. Sympos. on Plasma Chemistry ISPC-5 (1981), 664

43 G.Turban, Y.Catherine und B.Grolleau, Thin Solid Films **77** (1981), 287

44 J.C.Knights, MRS Symp. Proc. **38** (1985), 371

45 F.J.Kampas und R.W.Griffith, Solar Cells **2** (1980), 385

46 N.Hata und K.Tanaka, J. Non-Crystalline Solids **77** & **78** (1985), 777

47 S.Veprek, O.Ambacher, W.Rieger, K.Schopper und M.G.J.Veprek-Heijman, MRS Symp. Proc. Vol. **297** (1993), 13

48 M.L.Mandich und W.D.Reents, J. Chem. Phys **96** (1992), 4233

49 H.Shirai, J.Hanna und I.Shimizu, Jap. J. Appl. Phys. **30** (1991), L 679

50 A.Gallagher, MRS Symp. Proc. **70** (1986), 3

51 A.Gallagher und J.Scott, Solar Cells **21** (1987), 147

52 B.Drevillon, Thin Solid Films **130** (1985), 165

53 J.E.Yehoda, B.Yang, K.Vedam und R.Messier, J. Vac. Sci. Technol. A **6** (1988), 1631

54 J.R.Doyle, D.A.Doughty und A.Gallagher, J. Appl. Phys. **69** (1991), 4169

55 M.Stutzmann, R.A.Street, C.C.Tsai, J.B.Boyce und S.E.Ready, J. Appl. Phys. **66** (1989), 569

56 J.Perrin, J. Non-Crystalline Solids **137** & **138** (1991), 639

57 J.Mort und F.Jansen, "*Plasma Deposited Thin Films*", CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida (1986), S. 46

58 J.Perrin, Y.Takeda, N.Hirano, H.Matsuura und A.Matsuda, Jap. J. Appl. Phys. **28** (1989), 5

59 T.Ichimura, T.Ihara, T.Hama, M.Ohsawa, H.Sakai und Y.Uchida, J. Non-Crystalline Solids **77** & **78** (1985), 901

60 H.Curtins, M.Favre, N.Wyrsch, M.Brecher, K.Prasad und A.V.Shah, Proc. 19th IEEE PV Specialists Conf. (1987), 695

61 F.Finger, P.Hapke, M.Luysberg, R.Carius, H.Wagner und M.Scheib, Appl. Phys. Lett. **65** (1994), 2588

62 S.Oda, J.Noda und M.Matsumura, Jap. J. Appl. Phys. **29** (1990), 1889

63 C.M.Ferreira und J.Loureiro, J. Phys. D : Appl. Phys. **17** (1984), 1175

64 M.R.Wertheimer und M. Moisan, J. Vac. Sci. Technol. A **3** (1985), 2643

65 M.Moisan, C.Barbeau, R.Claude, C.M.Ferreira, J.Margot, J.Paraszczak, A.B.Sá, G.Sauvé und M.R.Wertheimer, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (1991), 8

66 H.Fujita, H.Handa, M.Nagano, H.Matsuo, Jap. J. Appl. Phys. **26** (1987), 1112

67 T.Watanabe, M.Tanaka, K.Azuma, M.Nakatani, T.Sonobe und T.Shimada, Jap. J. Appl. Phys. **26** (1987), L 288

68 S.J.Hudgens, A.G.Johncock und S.R.Ovshinsky, J. Non-Crystalline Solids **77** & **78** (1985), 809

69 I.Kato, S.Wakana, S.Hara und H.Kezuka, Jap. J. Appl. Phys. **21** (1982), L 470

70 S.Kato und T.Aoki, J. Non-Crystalline Solids **77** & **78** (1985), 813

71 S.R.Mejia, R.D.McLeod, K.C.Kao und H.C.Card, J. Non-Crystalline Solids **59** & **60** (1983), 727

72 K.Saito, M.Sano, K.Ogawa und I.Kajita, J. Non-Crystalline Solids **164-166** (1993), 659

73 Y.Sakamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **16** (1977), 1993

74 H.Shirai, D.Das, J.Hanna und I.Shimizu, Tech. Digest Int. PVSEC-5 (1990), 59

75 H.Shirai, J.Hanna und I.Shimizu, Jap. J. Appl. Phys. **30** (1991), L 881

76 H.Shirai, K.Nakamura, J.Hanna und I.Shimizu, J. Non-Crystalline Solids **137** & **138** (1991), 653

77 M.Hanabusa, Amorphous Semiconductors Vol. **22**, Japan (1987), 79

78 M.Konagai, MRS Symp. Proc. **70** (1986), 257

79 M.Konagai, Tech. Digest Int. PVSEC-3, Tokyo (1987), 15

80 H.Matsumura, Jap. J. Appl. Phys. **25** (1986), L 945

81 J.Doyle, R.Robertson, G.H.Lin, M.Z.Le und A.Gallagher, J. Appl. Phys. **64** (1988), 3215

82 A.H.Mahan, J.Carapella, B.P.Nelson, R.S.Crandall und I.Balberg, J. Appl. Phys. **69** (1991), 6728

83 P.Papadopulos, Diplomarbeit Universität Kaiserslautern (1992)

84 H.Matsumura, Appl. Phys. Lett. **51** (1987), 804

85 H.Matsumura, Appl. Phys. Lett. **65** (1989), 4396

86 A.H.Mahan, B.P.Nelson, S.Salamon und R.S.Crandall, J. Non-Crystalline Solids **137 & 138** (1991), 657

87 A.H.Mahan und M.Vanecek in: "Amorphous Silicon Materials and Solar Cells", (B.L.Stafford, Hrsg.), AIP Conf. Proc. **234** Denver (1991), S. 195

88 M.Vanecek, A.H.Mahan, B.P.Nelson und R.S.Crandall, Proc. 11th E.C. PVSEC Montreux (1992), S. 96

89 R.Haubner und B.Lux, Diamond and Related Materials **2** (1993), 1277

90 R.J.Bell, "*Introductory Fourier Transform Spectroscopy*", Academic Press, New York (1972)

91 M.Balkanski in: "*Optical Properties of Solids*", (F. Abelès, Hrsg.), North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1972), S. 610

92 W.B.Pollard und G.Lucovsky, Phys. Rev. B **26** (1982), 3172

93 H.Wagner und W.Beyer, Solid State Commun. **48** (1983), 585

94 G.Lucovsky, Solar Cells **2** (1980), 431

95 H.Shanks, C.J.Fang, L.Ley, M.Cardona, F.J.Demond und S.Kalbitzer, Phys. Stat. Sol. (b) **100** (1980), 43

96 K.K.Gleason, M.A.Petrich und J.A.Reimer, Phys. Rev. B **36** (1987), 3259

97 A.H.Mahan, D.L.Williamson, B.P.Nelson und R.S.Crandall, Phys. Rev. B **40** (1989), 12024

98 H.R.Shanks, F.R.Jeffrey und M.E.Lowry, Journal de Physique **42**, Colloque C-4 (1981), 773

99 A.A.Langford, M.L.Fleet, B.P.Nelson, W.A.Lanford und N.Maley, Phys. Rev. B **45** (1992), 13367

100 M.H.Brodsky, M.Cardona und J.J.Cuomo, Phys. Rev. B **16** (1977), 3556

101 P.John, M.Odeh, M.J.K.Thomas, M.J.Tricker, J.I.B.Wilson, J.B.A.England und D.Newton, J. Phys. C: Solid State Phys. **14** (1981), 309

102 C.J.Fang, K.J.Gruntz, L.Ley, M.Cardona, F.J.Demond, G.Müller und S.Kalbitzer, J. Non-Crystalline Solids **35 & 36** (1980), 255

103 N.Maley, A.Myers, M.Pinarbasi, D.Leet, J.R.Abelson und J.A.Thornton, J. Vac. Sci. Technol. A **7** (1989), 1267

104 N.Maley und I.Szafranek, Proc. Mater. Res. Soc. Symp. **192** (1990), 663

105 D.Jousse, E.Bustarret und F.Boulitrop, Solid State Commun. **55** (1985), 435

106 M.Abo Ghazala, W.Beyer und H.Wagner, J.Appl. Phys. **70** (1991), 4540

107 J.Stuke, J. Non-Crystalline Solids **97 & 98** (1987), 1

108 W.Beyer und B.Hoheisel, Solid State Commun. **47** (1983), 573

109 M.Vanecek, J.Kocka, J.Stuchlik, A.Triska, Solid State Commun. **39** (1981), 1199

110 M.Vanecek, J.Kocka, J.Stuchlik, Z.Kozisek, O.Stika, A.Triska, Solar Energy Materials **8** (1983), 411

111 W.B.Jackson, N.M.Amer, A.C.Boccara und D.Fournier, Applied Optics **20** (1981), 1333

112 W.B.Jackson, D.K.Biegelsen, R.J.Nemanich und J.C.Knights, Appl. Phys. Lett. **42** (1983), 105

113 N.Wyrsch, F.Finger, T.J.McMahon und M.Vanecek, J. Non-Crystalline Solids **137 & 138** (1991), 347

114 M.Tzolov und R.Carius, wird veröffentlicht in Appl. Phys. A.

115 Y.Hishikawa, S.Okamoto, K.Wakisaka, N.Nakamura, S.Tsuda, S.Nakano, M.Ohnishi und Y.Kuwano, Proc. 9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., (W.Palz, G.T.Wrixon und P. Helm, Hrsg.) (1989), S. 37

116 J.Tauc in: "*Optical Properties of Solids*", (F.Abelès, Hrsg.), North-Holland Publishing, Amsterdam (1972), S. 277

117 R.M.A.Azzam und N.M.Bashara, "*Ellipsometry and Polarized Light*", North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1977)

118 D.E.Aspnes, Thin Solid Films **89** (1982), 249

119 J.R.Blanco, P.J.McMarr, K.Vedam und R.C.Ross, J. Appl. Phys. **60** (1986), 3724

120 S.Kumar, D.K.Pandya und K.L.Chopra, J. Appl. Phys. **63** (1988), 1497

121 D.E.Aspnes, J.B.Theeten und F.Hottier, Phys. Rev. B **20** (1979), 3292

122 S.Logothetidis und G.Kiriakidis, J. Appl. Phys. **64** (1988), 2389

123 W.Beyer in: "*Tetrahedally-Bonded Amorphous Semiconducotrs*", (D.Adler und H.Fritzsche, Hrsg.), Plenum Press, New York (1985), S. 129

124 R.G.Wilson, F.A.Sterie und C.W.Magee, "*Secondary Ion Mass Spectrometry*", John Wiley & Sons, New York (1989)

125 L. R.Doolittle, Nuclear Instruments and Methods, **B 9** (1985), 344

126 H.G.Haubold in: "*Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie*", Skripte zum 23. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich (1992)

127 D.L.Williamson, A.H.Mahan, B.P.Nelson und R.S.Crandall, Appl. Phys. Lett. **55** (1989), 783 [und darin aufgeführte Referenzen]

128 Technische Information, Hiden Analytical

129 C.Horbach, Dissertation, RWTH Aachen (1991)

130 H.Wiesmann, US Patent No. 4,237,150 (1980)

131 G.Böhm, Mikrowellen Magazin **13** (1987), 22

132 S.Offermanns, Dissertation, RWTH Aachen (1988)

133 J.T.Pinho, Dissertation, RWTH Aachen (1990)

134 H.Meinke und F.W.Gundlach, "*Taschenbuch der Hochfrequenztechnik*", Springer Verlag Berlin, 3. Auflage (1968), S. 474

135 E.Pehl, "*Mikrowellentechnik*", Band 1, Hüthig Verlag Heidelberg (1984)

136 J.C.Knights, J. Non-Crystalline Solids **35** & **36** (1980), 159

137 K.Pierz, B.Hilgenberg, H.Mell und G.Weiser, J. Non-Crystalline Solids **97** & **98** (1987), 63

138 C.Horbach, W.Beyer und H.Wagner, J. Non-Crystalline Solids **137** & **138** (1991), 661

139 R.Zedlitz, F.Kessler und M.Heintze, J. Non-Crystalline Solids **164-166** (1993), 83

140 R.Haubner und B.Lux, Diamond and Related Materials **2** (1993), 1277

141 F.Jansen, I.Chen und M.A.Machonkin, J. Appl. Phys. **66** (1989), 5749

142 H.J.Leamy und G.H.Gilmer in: "*Current Topics in Material Science*", Vol. 6, (E.Kaldis, Hrsg.), North Holland, Amsterdam, (1980), S. 309

143 D.Ewald, M.Milleville und G.Weiser, Philosophical Magazine B **40** (1979), 211

144 A.H.Mahan, Y.Chen, D.L.Williamson und G.D.Mooney, J. Non-Crystalline Solids **137** & **138** (1991), 65

145 M.Luysberg, P.Hapke, F.Finger und R.Carius, Proc. Conf. on Microscopy of Semiconducting Materials, Oxford (1995)

146 M.van den Boogaard, private Mitteilung

147 D.L.Williamson, A.H.Mahan, B.P.Nelson und R.S.Crandall, J. Non-Crystalline Solids **114** (1989), 226

148 B.Drevillon und F.Vaillant, Thin Solid Films **124** (1985), 217

149 W.Beyer, private Mitteilung

150 M.Vanecek, Z.Remes, J.Fric, R.S.Crandall und A.H.Mahan, Proc. 12th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., Amsterdam (1994), S. 354

151 H.Chatham, D.Hils, R.Robertson und A.Gallagher, J. Chem. Phys. **81** (1984), 1770

152 A.Matsuda und K.Tanaka, J. Appl. Phys. **60** (1986), 2351

153 C.Godet, V.Chu, B.Equer, Y.Bouizem, L.Chahed, I.El Zawawi, M.L.Thèye, S.Basrour, J.C.Bruyere und J.P.Stoquert, MRS Symp. Proc. **192** (1990), 163

154 C.Godet, I.El Zawawi, M.L.Thèye, M.Gauthier und J.P.Stoquert, Solid State Commun.**74** (1990), 721

155 T.Drüsedau und B.Schröder, J. Appl. Phys.**75** (1994), 2864

156 A.M.Antoine, B.Drevillon und P.Roca I Cabarrocas, J. Non-Crystalline Solids **77** & **78** (1985), 769

157 F.H.Karg, H.Böhm und K.Pierz, J. Non-Crystalline Solids **114** (1989), 477

158 W.Paul, S.J.Jones, F.C.Marques, D.Pang, W.A.Turner, A.E.Wetsel und P.Wickboldt, MRS Symp. Proc. **219** (1991), 211

159 B. von Roedern, D.K.Paul, J.Blake, R.W.Collins, G.Moddel und W.Paul, Phys. Rev. B **25** (1982), 7678

160 A.Matsuda, M.Koyama, N.Ikuchi, Y.Imanishi und K.Tanaka, Jap. J. Appl. Phys. **25** (1986), L54

161 H.C.Weller, S.M.Paasche, C.E.Nebel, G.Kessler und G.H.Bauer, Proc. 19th IEEE PV Specialists Conf. (1987), 872

162 A.Matsuda und K.Tanaka, J. Non-Crystalline Solids **97 & 98** (1987), 1367

163 H.C.Weller, Dissertation Universität Stuttgart (1990)

164 J.R.Doyle, D.A.Doughty und A.Gallagher, J. Appl. Phys. **71** (1992), 4727

165 M.Hundhausen und L.Ley, J. Non-Crystalline Solids **137 & 138** (1991), 795

166 K.Hesch, P.Hess, H.Oetzmann und C.Schmitt, Appl. Surf. Sci. **46** (1990), 233

167 F.Schauer in: "*Properties of Amorphous Silicon*", 2nd Ed., EMIS Datareviews Series 1, INSPEC, London (1989), S. 111

168 EMIS Gruppe in: "*Properties of Amorphous Silicon*", 2nd Ed., EMIS Datareviews Series 1, INSPEC, London (1989), S. 105

169 G.Lucovsky und W.B.Pollard, Physica **117B & 118B** (1983), 865

170 G.Lucovsky, J.Yang, S.S.Chao, J.E.Tyler und W.Czubatyj, Phys. Rev. B **28** (1983), 3225

171 S.J.Hudgens und A.G.Johncock, MRS Symp. Proc. Vol. **49**, (D.Adler, A.Madan und M.J.Thompson, Hrsg), (1985), 403

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Schicht- und Ionentechnik am Forschungszentrum Jülich und des Instituts für Festkörperphysik der TU Berlin bedanken, die einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H. Wagner für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können, sowie Herrn Dr. W. Beyer für die Betreuung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Richter für die Übernahme des Koreferates.

Herrn Dr. F. Siebke für die ausgezeichnete Zusammenarbeit im Labor, die zahlreichen wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Diskussionen und die Durchsicht des Manuskripts.

den Herren Dr. C. Beneking, Dr. R. Lehmann und A. Fox für die vielen nützlichen Tips zu allen Fragen der Hochfrequenztechnik und die Durchführung von Kalibrierungsmessungen mit der Mikrowellen-Plasmaquelle.

den Herren W. Klein und H. Schwan sowie allen Mitarbeitern der Konstruktionsabteilung und der Werkstatt für die sorgfältige Bearbeitung der für den Versuchsaufbau notwendigen Komponenten.

Frau Dr. M. Luysberg und Frau Ch. Dieker für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen.

Frau Dipl. Phys. K. Winz und Herrn Dr. U. Rossow für die Ellipsometrie-Untersuchungen.

Herrn Dr. F. Becker und Herrn Dipl. Ing. J. Klomfaß für die Durchführung der PDS-Messungen.

Herrn Dr. M. v. d. Boogaard (Universität Utrecht) für die Durchführung der SAXS-Experimente.

Herrn Dipl. Phys. K. Schmidt für die RBS-Messungen.

Herrn Dipl. Phys. B. Rech und Frau A. Mülheims für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts und die detaillierten Korrekturvorschläge.

der Doktorandengruppe, allen voran Herrn Dipl. Phys. M. Kubon, für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Zum Schluß möchte ich der Familie Rehmke und natürlich vor allem meiner Familie für die vielfältige Unterstützung danken.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-3087
Juli 1995
ISSN 0944-2952