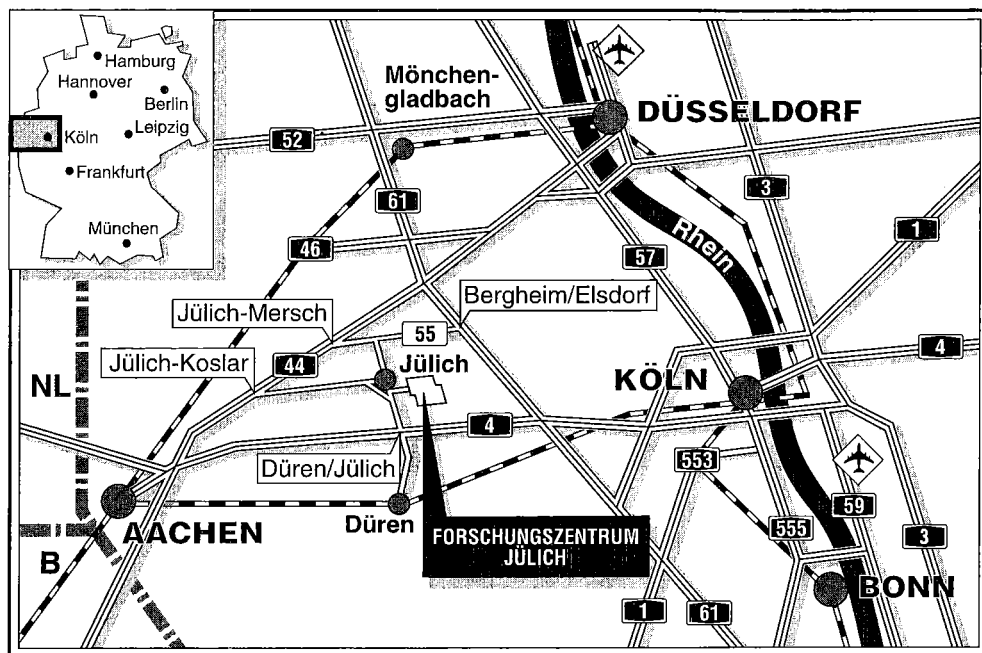


Institut für Schicht- und Ionentechnik

**Amorphe Silizium-Kohlenstoff-Filme
für Dünnschichtsolarzellen auf der
Basis von Silylmethanen**

Joachim Fölsch



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3147

ISSN 0944-2952

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-3147

D93 (Diss. Universität Stuttgart)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Amorphe Silizium-Kohlenstoff-Filme für Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Silylmethanen

Joachim Fölsch

Abstract

Hydrogenated amorphous silicon-carbon alloys (a-SiC:H) are of considerable interest for optoelectronic devices, especially for thin film solar cells. With the conventionally used mixture of silane (SiH_4) and methane (CH_4) for the plasma deposition (PE-CVD) of a-SiC:H the optoelectronic properties deteriorate strongly with increasing carbon content. In this work, alternative carbon containing gases (namely di-, tri- and tetrasilylmethane) were used. The main idea of using these gases is that the molecules already contain network-building Si-C bonds, so that material with a good Si-C network structure was to be expected.

For the optimized material of this work, the optoelectronic properties of methane based and silylmethane based films are very good, and also very similar. All films show low hydrogen contents, low Urbach energies and low defect densities.

The investigation of the binding structure of these materials shows that two different kinds of solid a-SiC:H films exist: in one class, the methane based alloys, hydrogen and carbon are mainly incorporated through CH_3 groups, forming microvoids in the network. In the other class, the silylmethane based layers, carbon is mainly bound in two configurations, i.e. in a silicon environment with tetrahedral coordination, and through CH groups incorporated in the Si-C network. In the latter class, the hydrogen is mainly bound to silicon, giving rise to the formation of voids as a consequence of $(\text{SiH}_2)_n$ and (SiH_3) groups. Therefore, the improvement in the optoelectronic properties of silylmethane based a-SiC:H, expected due to the lower concentration of CH_3 groups and higher concentration of Si-C bonds in comparison to methane based material, is compensated by the higher portion of hydrogen bound to silicon atoms.

The comparison of the infrared absorption spectra of both classes of a-SiC:H material leads to the conclusion, that the energetic position of the Si-C stretching vibration depends on the local environment and on the composition of the material. In methane based films, the mode is located at a wavenumber of 770 cm^{-1} for Si- CH_3 groups (here, the Si-C oscillators

are vibrating on inner surfaces). For silylmethane based films, the Si-C stretching mode is broadened and shifted towards lower energies at 740 to 760 cm^{-1} wavenumbers, due to the fact, that carbon is mainly incorporated as an atom or as a CH group in a silicon network. In a dense environment, the Si-C oscillator is vibrating at 730 cm^{-1} wavenumbers.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	10
2. Einleitung	13
3. Präparation und Charakterisierung	17
3.1 Herstellung von a-SiC:H mit unterschiedlichen Ausgangs- substanzen	17
3.2 Synthese und Eigenschaften der Silylmethane	22
3.3 Probenpräparation	26
3.4 Diskussion präparativer Unterschiede zwischen Methan und den Silylmethanen als Kohlenstoffquelle	29
3.5 Charakterisierungsmethoden	34
3.5.1 Bestimmung der stöchiometrischen Zusammen- setzung	35
3.5.2 Bestimmung der optoelektronischen Eigenschaften	38
3.5.3 Bestimmung der lokalen Bindungskonfigurationen durch die Untersuchung der infraroten lokalen Wasserstoffmoden	45
4. Ergebnisse und Diskussion	51
4.1 Das a-SiC:H-Netzwerkgefüge	51
4.2 Optoelektronische Eigenschaften und Materialqualität	58

4.2.1 Legierungsabhängige Änderung der Urbachenergie und der Zustandsdichte	58
4.2.2 Legierungsbedingte Änderung der Transporteigen- schaften	60
4.2.3 Bordotiertes a-SiC:H	64
4.3 Struktur und Bindungskonfigurationen	66
5. Konsequenzen der Festkörperstruktur für die CH- und SiC-Oszillatoren	80
5.1 Diskussion der CH-Biegeschwingungsmode	80
5.2 Legierungsbedingte Modenverschiebungen und Diskussion der SiC-Streckschwingungsmode	86
6. Anhang	100
6.1 Übersichtstabelle über die in dieser Arbeit getroffenen IR-Modenzuordnungen	100
6.2 Modellrechnung zur Modenverschiebung	101
Literaturverzeichnis	106
Danksagung	113

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen

c_C	Kohlenstoffgehalt
c_H	Wasserstoffgehalt
d	Bindungslänge
d	Deuteron
D	Schichtdicke
e^*	effektive Ladung
e_T^*	transversale effektive Ladung
e_o	Elementarladung
E_{akt}	Aktivierungsenergie der thermisch aktivierten Leitfähigkeit
E_L	Leitungsbandunterkante
E_V	Valenzbandoberkante
E_F	Ferminiveau
E_G	optischer Bandabstand
E_{Lokal}	lokales elektrisches Feld
E_m	elektrisches Feld im Festkörpermedium
E_O	Urbachenergie
E_P^C, E_P^{Si}	Bindungsenergien der p-Valenzorbitale für Kohlenstoff bzw. Silizium
E_{res}	Resonanzenergie, mittlerer energetischer Abstand der optischen Übergänge im Ein-Oszillatoren-Modell
$E_{03.5}, E_{04}$	optischer Bandabstand bei $\alpha(hf) = 10^{3.5} \text{ cm}^{-1}$ bzw. 10^4 cm^{-1}
f	Frequenz
h	Plancksches Wirkungsquantum
k	Boltzmannkonstante
m	Masse
m_o	Elektronenruhemasse
m_{eff}	effektive Elektronenmasse

n	Brechungsindex
n_{∞}	Brechungsindex für $\lambda \rightarrow \infty$
$n_{\text{Si-C}}$	Konzentration von Si-C-Bindungen in der Gasphase
N_{H}	Wasserstoffkonzentration
N_{V}	Valenzelektronendichte
p	Proton
$\mathbf{p}$	Dipolmoment (vektoriell)
$\hat{\mathbf{p}}$	komplexes Dipolmoment (vektoriell)
r	Depositionsrate
$\hat{\mathbf{r}}$	komplexer Ortsvektor
R	Radius
t	Zeit
$T(\nu)$	optische Transmission, wellenzahlabhängig
T_{RT}	Raumtemperatur
T_{S}	Substrattemperatur
V	Volumen
V_2	interatomares Matricelement (kovalente Energie)
V_3	interatomares Matricelement (ionische Energie)
Z^*	effektive atomare Ladung
α	Absorptionskoeffizient
α	Heliumkern
α_{p}	ionischer Bindungsanteil
α_{o}	konstanter Faktor der Absorption im Bereich der Urbachkante
$\alpha_{1,2}$	Absorptionskoeffizient bei der Energie $hf = 1,2 \text{ eV}$
ϵ_{o}	absolute Dielektrizitätskonstante
ϵ_{K}	relative Dielektrizitätskonstante für einen sphärischen Hohlraum
ϵ_{m}	relative Dielektrizitätskonstante des Festkörpermediums
ϵ_{r}	relative Dielektrizitätskonstante
γ	Röntgenquant
γ	Dämpfungskonstante

λ	Wellenlänge
ν	spektroskopische Wellenzahl
ν_S	Wellenzahl der stretching mode
ν_B	Wellenzahl der bending mode
ν_{RW}	Wellenzahl der rocking/wagging modes
μ	reduzierte Masse
ρ	Festkörperdichte
σ_D	Dunkelleitfähigkeit
σ_{Ph}	AM1-Photoleitfähigkeit
σ_o	exponentieller Vorfaktor der thermisch aktivierten Leitfähigkeit
ω	Kreisfrequenz
ω_o	Kreisfrequenz eines Oszillators im Vakuum
AM1	Air Mass 1 (Sonnenspektrum mit der Bestrahlungsstärke 100 mW/cm ²)
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis (Analyse durch den Nachweis elastisch rückgestoßener Teilchen)
FT-IR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Infrarotspektroskopie)
NRA	Nuclear Reaction Analysis (Analyse von Nuklearreaktionen)
PDS	Photothermal Deflection Spectroscopy (Photothermische Ablenkungsspektroskopie)

1. Zusammenfassung

Das amorphe Silizium-Kohlenstoff-Mischhalbleitersystem a-SiC:H hat in den letzten Jahren verstärktes Interesse für die Anwendung in Dünnschichttransistoren, elektrophotographischen Schichten, lichtemittierenden Dioden und insbesondere in Dünnschichtsolarzellen auf der Basis des amorphen Siliziums gefunden. Problematisch ist hierbei jedoch die drastische Abnahme der elektronischen Qualität (Zunahme der Defektdichte, Abnahme der Photoleitfähigkeit) mit zunehmender Kohlenstoff-Legierung, weshalb eine Verbesserung der Materialeigenschaften wünschenswert ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden für die technologisch bedeutsame plasmachemische a-SiC:H-Herstellung (PE-CVD) anstelle des konventionell verwendeten Methans alternative kohlenstoffhaltige Ausgangssubstanzen (Silylmethane) herangezogen, die aufgrund ihrer molekularen Struktur (Si-C-Bindungen bereits im Molekül) eine verbesserte Si-C-Netzwerkbildung erwarten lassen.

Für die gewählten, optimierten Depositionsbedingungen ergeben sich kompakte Filme (geringe Dichte an Mikrohohlräumen) mit im Vergleich zu Material anderer Autoren sehr guten optischen und elektronischen Eigenschaften, wie z.B.:

- niedrige Urbachenergien ($E_0 \leq 70 \text{ meV}$ für optische Bandabstände $E_G \leq 2,0 \text{ eV}$)
- niedrige Wasserstoffkonzentrationen ($N_H \leq 2,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ für optische Bandabstände $E_G \leq 2,4 \text{ eV}$)
- geringe Defektaborption

Für dieses optimierte Material zeigen sich bzgl. der optoelektronischen Eigenschaften keine Unterschiede bei der Verwendung unterschiedlicher kohlenstoffhaltiger Ausgangssubstanzen.

Ein ganz anderes Bild ergibt sich bei der Untersuchung der Bindungsstruktur der an der Legierung beteiligten Spezies, die für das Verständnis dieses Materials von grundlegender Bedeutung ist. Mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie wird gezeigt, daß sich bei der Verwendung von Methan auf der einen und Silylmethanen auf der anderen Seite zwei unterschiedliche Stoffklassen mit folgenden charakteristischen Merkmalen ergeben:

1. mit Methan präpariertes Material:

- Einbau von Kohlenstoff und Wasserstoff ins amorphe Netzwerk vorwiegend als CH_3 -Konfiguration, wodurch Mikrohöhlräume entstehen, da eine optimale Vernetzung nicht eintreten kann
- Wasserstoff liegt hauptsächlich an Kohlenstoff gebunden vor

2. mit Silylmethanen präpariertes Material:

- Einbau von mehr Si-C-Bindungen,
- mehr C-H-Bindungen und
- weniger CH_3 -Konfigurationen als bei 1.
- Wasserstoff liegt hauptsächlich an Silizium gebunden vor, wobei es zur Bildung von $(\text{SiH}_2)_n$ -Ketten und SiH_3 -Konfigurationen kommt; diese führen ebenfalls zur Ausbildung von Mikrohöhlräumen.

Letzteres führt dazu, daß die aufgrund der niedrigeren Konzentration an CH_3 -Gruppen und der höheren Konzentration an SiC-Konfigurationen im Festkörper erwarteten Verbesserungen der optoelektronischen Eigenschaften bei der Verwendung der Silylmethane als Kohlenstoffquelle wegen der verstärkten Bindung von Wasserstoff an Si-Atome nicht eintreten.

Der Vergleich der Infrarotspektren der beiden unterschiedlichen a-SiC:H-Stoffklassen, präpariert zum einen mit Methan, zum anderen mit Silylme-

than als kohlenstoffhaltiger Ausgangssubstanz, ermöglicht eine detaillierte Analyse von Bindungskonfigurationen anhand der SiC-Streckschwingungsmode und der CH-Biegeschwingungsmoden:

- bei der Wellenzahl $\nu = 770 \text{ cm}^{-1}$ schwingt die Si-C-Bindung (Streckschwingung) für Si-CH₃-Konfigurationen, wohingegen bei 730 cm^{-1} die Schwingung von tetraedrisch im Si-Netzwerk gebundenen Kohlenstoffatomen auftritt
- bei $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ tritt die CH-Biegeschwingungsmode für an Silizium gebundene CH-Konfigurationen auf, während die Schwingung von an Kohlenstoff gebundenen CH-Gruppen bei $\nu = 1330 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird.

Mit Hilfe eines elektrostatischen Modells wird darüber hinaus gezeigt, wie die energetische Position der SiC-Streckschwingungsmode von der Zusammensetzung des Materials und insbesondere von der lokalen Umgebung der SiC-Konfiguration abhängt:

Si-C-Oszillatoren an inneren Oberflächen (in Mikrohohlräumen) schwingen unbeeinflusst von einer Änderung der Festkörperumgebung als Folge zunehmender Kohlenstoff-Legierung bei konstanter Wellenzahl.

Für Si-C-Oszillatoren, die durch tetraedrisch im Silizium-Netzwerk gebundene Kohlenstoffatome gebildet werden, wirkt sich eine legierungsbedingte Änderung der Festkörperumgebung direkt als Verschiebung der energetischen Lage dieser Schwingungsmode aus.

2. Einleitung

In Zeiten weltweit zunehmender Umweltprobleme (z.B. "Treibhauseffekt" und "Ozonloch") und abnehmender Energieressourcen wie Erdgas, Erdöl und Kohle wird der Ruf nach umweltschonenden und erneuerbaren Energiequellen immer lauter. Eine aussichtsreiche Alternative bietet die direkte Umwandlung des von der Sonne eingestrahlten Lichts in elektrische Energie, die sogenannte Photovoltaik, mit der ein Beitrag zur Verringerung des Bedarfs an fossilen Energieträgern sowie zum Abbau der Risiken der Kernenergie bei gleichzeitiger Umweltverträglichkeit geleistet werden kann.

Die Photovoltaik beruht auf dem inneren Photoeffekt in Halbleitern und wird mit Hilfe von Solarzellen genutzt. Die Hauptanforderung an das für die Solarzellen verwendete Halbleitermaterial ist eine hohe optische Absorption im Bereich des solaren Spektrums. Diese wird im wesentlichen bestimmt durch die Energielücke (optischer Bandabstand), deren optimaler Wert im Bereich von 1,3 bis 1,5 eV liegt [1].

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von Technologien entwickelt, die auf verschiedenen Halbleitermaterialien basieren und sich heute in unterschiedlichen Entwicklungsstadien befinden. Die höchsten Wirkungsgrade werden mit Gallium-Arsenid-Solarzellen erreicht, die wegen der hohen Herstellungskosten für terrestrische Anwendungen zu teuer sind und vorwiegend in der Raumfahrt Verwendung finden. Andere aussichtsreiche Materialien wie Kupfer-Indium-Diselenid, Kupfer-Gallium-Diselenid oder Cadmium-Tellurid befinden sich derzeit noch in der Forschungs- und Entwicklungsphase; ein zu lösendes Problem für eine mögliche kommerzielle Herstellung von auf diesen Materialien basierenden Solarzellen ist dabei die Handhabung der teilweise giftigen Bestandteile.

Sehr weit entwickelt sind die Photovoltaik-Technologien des mono- und polykristallinen Siliziums. Darüber hinaus hat sich seit 1975 eine weitere

Siliziumtechnologie entwickelt, die auf der amorphen Modifikation dieses Elementes beruht.

Der besondere Vorteil des amorphen Siliziums, welches zur Verbesserung seiner optoelektronischen Eigenschaften mit Wasserstoff versetzt wird (a-Si:H), liegt dabei zum einen in dem gegenüber kristallinem Silizium (c-Si) höheren Absorptionskoeffizienten, weshalb schon sehr dünne Schichten ausreichen, um das Sonnenlicht vollständig zu absorbieren. Zum anderen erfordert die Präparation von a-Si:H lediglich einen Nieder-temperaturprozeß (200 bis 250 °C).

Aufgrund dieser Eigenschaften des a-Si:H können die Vorteile der Dünnschichttechnologie zur Solarzellenherstellung ausgenutzt werden: es sind dies die großflächige Abscheidung, die Möglichkeit der Verwendung von kostengünstigen Substratmaterialien wie Glas sowie die Möglichkeit zu monolithischer Serienschaltung von Einzelzellen zu Modulen. Das a-Si:H eignet sich somit für eine Massenproduktion [2].

Weitere Vorteile liegen in der einfachen Dotierbarkeit durch Zumischung geeigneter Dotierstoffe während der a-Si:H-Präparation aus der Gasphase sowie in der ebenfalls einfachen Legierbarkeit: der optische Bandabstand des a-Si:H (typischerweise 1,75 bis 1,8 eV) kann durch Beimischung von Germanium bis ca. 1,1 eV erniedrigt [3] oder durch Legieren mit Kohlenstoff oder Stickstoff bis ca. 3,0 eV bzw. 2,5 eV erhöht werden [4, 5, 6].

Da der optische Bandabstand, wie oben bereits erwähnt, im wesentlichen den umwandelbaren und somit den nutzbaren Anteil des solaren Spektrums bestimmt, ermöglicht die Variation des Bandabstandes durch Legierung folglich eine Anpassung an das Sonnenspektrum. Durch die Verwendung aktiver Schichten mit unterschiedlichem Bandabstand (E_G) in Tandem- oder Mehrschichtsolarzellen [7, 8, 9] läßt sich damit eine Erhöhung des Wirkungsgrades erreichen. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 1a), b) der Aufbau sowie der genutzte Teil des Sonnenspektrums für eine Einfachzelle sowie für eine Tripelzellstruktur, jeweils basierend auf der Technologie des amorphen Siliziums, gezeigt [9].

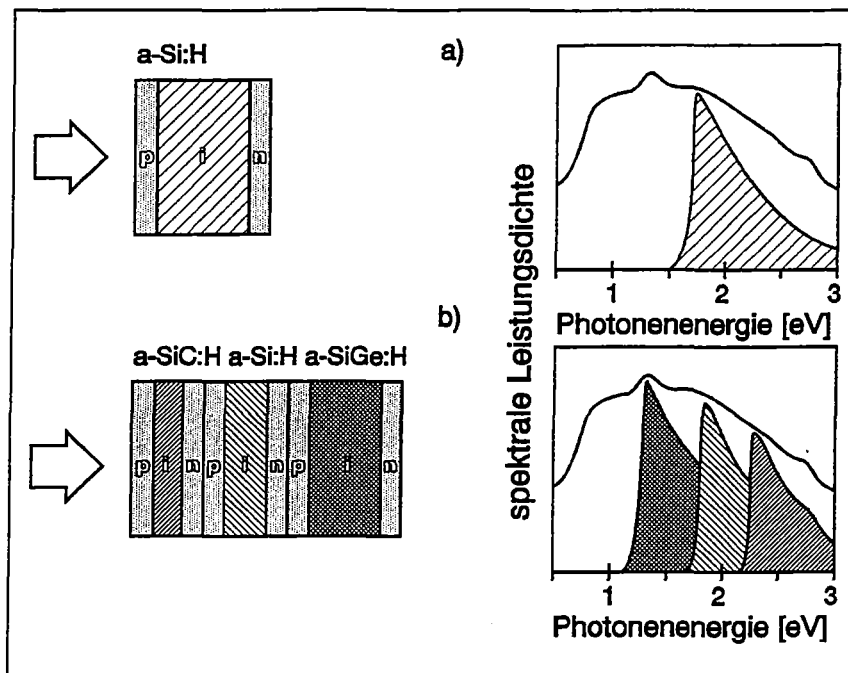


Abb. 1 Solarzellenaufbau und genutzter Teil des Sonnenspektrums (a) einer a-Si:H-Einzelzelle sowie (b) einer Tripelzellstruktur aus verschiedenen a-Si-Legierungen; der Pfeil deutet die Lichteinfallsrichtung an (nach [9])

Da die aktive i-Schicht einer Einfachszelle in Mehrfachszellen in mehrere aktive Schichten geringerer Dicke aufgeteilt wird, erreicht man ein höheres elektrisches Feld in jeder der Einzelzellen der Mehrzellenanordnung, was zu einer Verringerung der Rekombination führt. Damit kann der Einfluß lichtinduzierter Degradation ("Staebler-Wronski-Effekt", [10]) in a-Si-Solarzellen vermindert und somit eine Erhöhung der Stabilität erzielt werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit der Legierung $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($0 \leq x \leq 0,4$), kurz a-SiC:H. Damit kann der Bandabstand im Bereich $1,8 \leq E_g \leq 2,5$ eV variiert werden. Anwendung findet dieses Material in einer Reihe von Bauelementen auf der Basis von a-Si:H, wie Solarzellen, Photosensoren, Dünnschichttransistoren (TFT) und lichtemittierenden Dioden (LED).

In dieser Arbeit werden die Eigenschaften von a-SiC:H-Material speziell im Hinblick auf seine Anwendung in a-Si-Solarzellen untersucht. Modifikationen dieses Materials finden Anwendung als intrinsische Schicht zur Absorption des kurzwelligen Spektralanteils in Mehrfachsolarzellen [11], als p-dotierte Fensterschicht [12, 13] oder als Puffer-Schicht an der p/i-Grenzfläche [14].

Für die Herstellung der a-SiC:H-Filme werden der vorliegenden Arbeit neben dem konventionell verwendeten Methan als kohlenstoffhaltige Ausgangssubstanz Di-, Tri- und Tetrasilylmethan (DSM, TSM und TetraSM) eingesetzt. Das Ziel ist hierbei, aufbauend auf ersten Arbeiten mit DSM und TSM [15, 16, 17], derartig präpariertes a-SiC:H-Material auf seine optoelektronischen und strukturellen Eigenschaften hin zu untersuchen sowie eine mögliche Anwendung in Solarzellen zu prüfen. Dabei konnte in dieser Arbeit zum ersten Mal a-SiC:H mit Tetrasilylmethan präpariert und charakterisiert werden.

3. Präparation und Charakterisierung

3.1 Herstellung von a-SiC:H mit verschiedenen Ausgangssubstanzen

Hergestellt werden kann a-SiC:H wie auch a-Si:H auf verschiedene Weise, z.B. durch Sputtern [18, 19], Photo-CVD (CVD = chemical vapour deposition) [20, 21] oder durch die PE-CVD-Methode (plasma enhanced CVD, auch "glow discharge-deposition" genannt) [22]. Bei letzterer wird unterschieden zwischen Gleichspannungs- und Hochfrequenz-Glimmentladung. Die plasmachemische Abscheidung aus der Gasphase stellt heute das verbreitetste Herstellungsverfahren dar und ist wegen der besonderen Eignung für großflächige Abscheidung bei sehr guter Schichtqualität für industrielle Anwendungen am vielversprechendsten [4, 5]. Diese Methode wurde auch in der vorliegenden Arbeit zur Probenpräparation verwendet, und zwar bei Hochfrequenz (HF) mit der Frequenz 13.56 MHz.

Prinzipiell können bei der Präparation von a-SiC:H aus der Gasphase unterschiedliche silizium- bzw. kohlenstoffhaltige Gase als Ausgangsstoffe eingesetzt werden. So finden sich in der Literatur Angaben über Mischungen aus Monosilan (SiH_4 , kurz Silan genannt) oder Disilan (Si_2H_6) mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, $n=1-4$, und C_2H_4) [6, 23, 24, 25, 26], Silan mit Methylsilan (SiH_3CH_3) [27] sowie Silan mit Tetramethylsilan ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) [28, 29, 30]. Die einfachste und am häufigsten benutzte Mischung besteht aus Silan und Methan [31, 32, 33], womit üblicherweise gute Ergebnisse in bezug auf die optoelektronische Qualität des Materials ("internationales Standardmaterial") erzielt werden. Darüber hinaus sind diese Ausgangsstoffe kommerziell in hoher Reinheit erhältlich.

Bei der PE-CVD-Herstellung von a-SiC:H mit CH_4 und SiH_4 können zwei Hochfrequenz-Leistungsdichtebereiche unterschieden werden: zum einen

ein Bereich mit niedriger Leistungsdichte ($< 300 \text{ mW/cm}^2$) und einer mit hoher Leistungsdichte ($> 300 \text{ mW/cm}^2$) [32, 34, 35]. Der Unterschied entsteht durch die Art der Methan-Dekomposition. Im niedrigen Leistungsdichtebereich dissoziieren die CH_4 -Moleküle nicht direkt durch Stöße mit Elektronen im Plasma (primäre Zerlegung), sondern hauptsächlich durch Sekundärreaktionen von im Entladungsraum erzeugten aktiven Silizium-Wasserstoff-Radikalen oder -Ionen mit CH_4 in der Gasmischung. Es zeigt sich, daß in diesem Regime selbst mit 99 % Methan in der Gasphase maximal nur ca. 40-45 % Kohlenstoff in den Festkörper eingebaut werden können und der Kohlenstoffeinbau hauptsächlich in Form von CH_3 -Gruppen erfolgt [35]. Im Regime hoher Leistungsdichten dominiert die Elektronenstoßzerlegung des Methans, und es lassen sich beliebige Kohlenstoffgehalte im $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ -Festkörper ($0 \leq x \leq 1$) erzielen. Dabei ist eine Tendenz zu dreifach koordiniertem Kohlenstoff (Auftreten von $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen) zu beobachten. Ein Vergleich der Qualität der in den beiden unterschiedlichen Bereichen hergestellten Materialien zeigt gute optoelektronische Eigenschaften für mit niedriger Leistungsdichte hergestellte Filme (dem "internationalen Standardmaterial" entsprechend), wohingegen mit hoher Leistungsdichte hergestelltes a-SiC:H sehr defektreich ist und somit schlechtere optoelektronische Eigenschaften besitzt; dabei spielt der während der Präparation auftretende Beschuß der wachsenden Schicht durch Elektronen und Ionen aus dem Plasma eine Rolle [4]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde wegen der Qualitätsgesichtspunkte hauptsächlich im Bereich geringer Leistungsdichte präpariert.

Unabhängig vom Präparationsverfahren und von der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe tritt bei a-SiC:H mit zunehmendem C-Gehalt eine allgemeine Verschlechterung der optoelektronischen Eigenschaften ein. Für die vergleichsweise guten Hochfrequenz-PE-CVD-Schichten, hergestellt aus Silan/Methan-Gemisch, wird die Verschlechterung der optoelektroni-

schen Eigenschaften hauptsächlich auf den CH_3 -Gruppen-Einbau zurückgeführt [15, 36, 37].

Eine Möglichkeit zur Reduktion des Einbaus von Kohlenstoff über CH_3 -Gruppen bei intrinsischem a-SiC:H besteht in der Präparation mit starker Wasserstoffverdünnung ($[\text{H}_2]/[\text{SiH}_4+\text{CH}_4] = 10\text{-}50$). Dadurch kann z.B. die Photoleitfähigkeit signifikant erhöht werden, wie in Abbildung 2 gezeigt ist. Zum Vergleich sind zusätzlich Werte von Matsuda et al. [27, 38, 39] eingetragen.

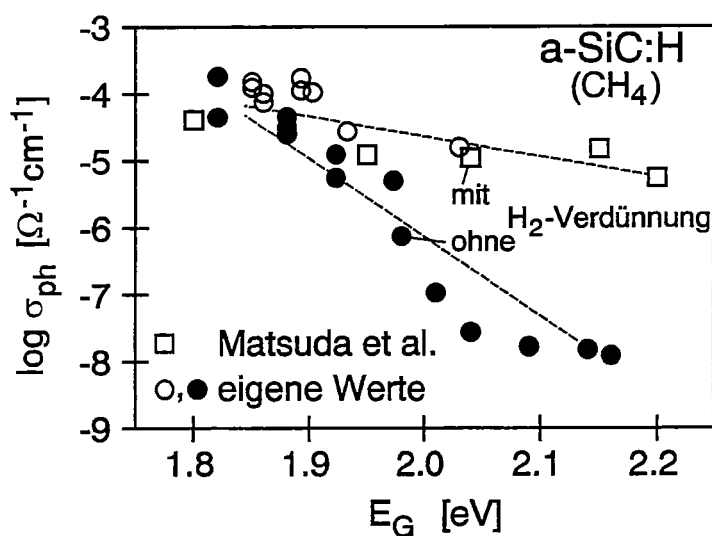


Abb. 2 AM1-Photoleitfähigkeit als Funktion von E_G für a-SiC:H , hergestellt mit Methan/Silan-Gemisch, mit und ohne H_2 -Verdünnung; Kreise: eigene Werte, Quadrate: nach Matsuda et al. [38].

Matsuda et al. [27, 38] führen die durch die sehr starke H_2 -Verdünnung gegenüber herkömmlichem, unverdünnt hergestelltem Material erhöhte AM1-Photoleitfähigkeit im wesentlichen darauf zurück, daß durch die H_2 -Verdünnung eine hohe Wasserstoffbedeckung der Oberfläche der wachsenden Schicht erreicht wird.

In einem Methan/Silan-Plasma stellen CH_3 -Teilchen in der Gasphase die dominierenden schichtbildenden, Kohlenstoff enthaltenden Spezies dar.

Diese Radikale können an der Schichtoberfläche mit H-Atomen zu CH_4 reagieren und desorbieren, was zu freien Bindungen auf der Oberfläche und somit zu einer Verringerung der Diffusionskonstanten von auftretenden Radikalen führt. Eine kleine Diffusionskonstante bedeutet, daß die Radikale nicht den energetisch günstigsten Platz finden können, was eine erhöhte Defektdichte zur Folge hat.

Starke Wasserstoffverdünnung sorgt hingegen für ausreichende Bedekung der Oberfläche, führt damit zu einer großen Diffusionskonstanten der schichtbildenden Teilchen, und es entsteht defektärmeres Material.

Die genannten Autoren führen zudem an, daß Wasserstoffatome, die die wachsende Oberfläche erreichen, schwach gebundene Radikale wegätzen können, wodurch ein dichteres Netzwerk entsteht. Dieser Effekt wird durch die Erhöhung der Wasserstoffverdünnung verstärkt.

Von großem Nachteil, insbesondere im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit beim Einsatz der mit dieser mit hohen Wasserstoffverdünnung hergestellten a-SiC:H-Schichten in der kommerziellen Serienproduktion von Solarzellen sind jedoch die bisher sehr geringen Depositionsraten $< 0,1 \text{ Å/s}$ (vgl. Kapitel 3.4).

Eine andere Möglichkeit, den Einbau von Methylgruppen zu verringern und gleichzeitig die Zahl der Si-C-Bindungen im Material zu erhöhen, wird von einigen Autoren seit 1987 verfolgt [15, 16, 37]. Die Idee dabei ist, Ausgangsstoffe für die Präparation zu verwenden, die weniger C-H-Bindungen als Methan enthalten und die bereits die im Festkörper gewünschten Si-C-Bindungen aufweisen. Diese Forderungen werden u.a. von den Silylmethanen DSM, TSM und TetraSM erfüllt. (Filme, die mit dem einfach silylierten Methan, dem Monosilylmethan, in der Literatur meist als Methylsilan bezeichnet, präpariert wurden [27], weisen wie mit Methan präparierte Proben ebenfalls einen hohen Anteil an eingebauten Methylgruppen auf und zeigen ähnliche Eigenschaften im Vergleich zu

diesen, weshalb in dieser Arbeit von der Verwendung des Monosilylmethans zur Schichtherstellung abgesehen wurde).

In den folgenden Abschnitten und Kapiteln werden die Synthese der Silylmethane, die α -SiC:H-Herstellung mit diesen Ausgangsstoffen, die verwendeten Charakterisierungsmethoden sowie die erhaltenen Ergebnisse ausführlich dargestellt und diskutiert. Das Hauptgewicht liegt dabei auf der Untersuchung der Bindungsstruktur des komplexen, dreikomponentigen amorphen Halbleitersystems α -SiC:H mit Hilfe von Infrarotschwingungsspektren. Als Referenz wurden die Eigenschaften von konventionell mit Methan hergestelltem α -SiC:H-Material mit in diese Untersuchungen einbezogen. So werden gravierende strukturelle Unterschiede des zum einen auf Methan als Ausgangsstoff, zum anderen auf den Silylmethanen basierenden Materials aufgezeigt.

3.2 Synthese und Eigenschaften der Silylmethane

Silylmethane sind siliziumorganische Verbindungen mit einem zentralen Kohlenstoffatom. Die chemische Summenformel lautet $(\text{SiH}_3)_n\text{CH}_{4-n}$ mit $n = 1$ bis 4. Im Vergleich zu Methan sind die Wasserstoffatome am zentralen C-Atom teilweise bis vollständig durch Silylgruppen (SiH_3) substituiert, d.h.

- $n = 1$: Monosilylmethan, SiH_3CH_3 , auch Methylsilan genannt;
- $n = 2$: Disilylmethan, DSM, $(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$;
- $n = 3$: Trisilylmethan, TSM, $(\text{SiH}_3)_3\text{CH}$;
- $n = 4$: Tetrasilylmethan, TetraSM, $(\text{SiH}_3)_4\text{C}$.

Die Synthese der Silylmethane DSM, TSM und TetraSM *) erfolgte über die Herstellung von Poly(phenylsilyl)methan, Poly(bromsilyl)methan oder Poly(chlorsilyl)methan mit anschließender Abspaltung der Phenyl- bzw. Halogengruppen und nachfolgender Hydrierung [40, 41, 42, 43]. Die Silylmethane wurden durch fraktionierte Destillation isoliert und mit Hilfe von Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie, Gaschromatographie, Massenspektrometrie sowie Kernspinresonanz-Analyse auf ihre Reinheit hin untersucht. Dabei wurden lediglich Spuren von Silan und niedrigeren Silylmethanen (DSM in TSM, TSM in TetraSM) unter 1 ppm detektiert.

Alle drei Silylmethane (SM) sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und bei Zündung hochexplosiv, jedoch nicht selbstentzündlich [42, 43]. Für die Handhabung beim Transport und der a-SiC:H-Präparation mußten daher entsprechende Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden. Die Stoffe wurden in drucksichere, luftabgeschlossene Stahlzylinder abgefüllt.

*) Die in dieser Arbeit verwendeten Silylmethane DSM, TSM und TetraSM wurden von einer Arbeitsgruppe am Institut für Anorganische Chemie an der Technischen Universität München unter Leitung von Prof. Dr. H. Schmidbaur synthetisiert und der Firma Phototronics Solartechnik GmbH zur Verfügung gestellt.

Bei Raumtemperatur ist DSM ein farbloses Gas, während TSM als farblose Flüssigkeit vorliegt. TetraSM ist unter Normalbedingungen kubisch kristallin (Farbe: weißlich), liegt bei Raumtemperatur also als Festkörper vor.

Die bisher bekannten Schmelz- und Siedepunkte sowie die Mol-Gewichte der Silylmethane sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1 Aggregatzustände bei Raumtemperatur (RT), Schmelz- und Siedepunkte sowie Mol-Gewichte von Methan und den Silylmethanen nach [42, 43].

	CH ₄	DSM	TSM	TetraSM
Aggregatzustand bei RT	gasf.	gasf.	flüssig	fest
Schmelzpunkt [°C]	-182,5	-	-	38
Siedepunkt [°C]	-161,5	15,5	61	89,5
Mol-Gewicht [g/Mol]	16	76	106	136

Die Bindungslängen und Bindungswinkel im TSM- und TetraSM-Molekül wurden durch Elektronenbeugungsanalyse bzw. Röntgenstrukturanalyse ermittelt [42, 43, 44]. Sie sind in Tabelle 2 mit den aus der Photoelektronenspektroskopie erhaltenen Ionisierungsenergien der Silylmethane aufgeführt [42]. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Werte für Methan eingetragen [45].

Eine Auswertung der Daten zeigt, daß die SM-Moleküle gegenüber Methan nur geringfügig geänderte Bindungslängen und Ionisierungsenergien besitzen. Sie lassen daher ein chemisch ähnliches Verhalten in der Plasmaentladung erwarten (vgl. Abschnitt 3.4). Desweiteren läßt sich erkennen, daß der tetraedrische Aufbau der Moleküle, ausgehend von Methan,

mit zunehmender Substitution der H-Atome durch die sterisch größeren Silylgruppen bei DSM und TSM verzerrt wird, bei vollständiger Substitution (TetraSM) jedoch wieder Tetraederstruktur aufweist, was durch den Si-C-Si-Winkel von $109,5^\circ$ (Tetraederwinkel) deutlich wird.

Tab. 2 Ionisierungsenergien, Bindungslängen und Bindungswinkel der Silylmethane [42, 43, 44] sowie für Methan [45]; - : Daten liegen nicht vor, X: kommt nicht vor.

	CH ₄	DSM	TSM	TetraSM
Ionisierungsenergie [eV]	12,6	10,9	10,5	-
Bindungslänge [Å]				
Si-H	X	1,512	1,497	1,486
C-Si	X	1,873	1,878	1,875
C-H	1,093	1,10	1,100	X
Bindungswinkel [Grad]				
H-C-Si	X	-	107,9	X
Si-C-Si	X	114,4	111,0	109,5
C-Si-H	X	-	108,7	108,5
H-C-H	109,5	-	X	X

Eine Darstellung der durch Elektronenbeugungsanalyse bestimmten Molekülstruktur der Silylmethane [46] ist für DSM, TSM und TetraSM in Abbildung 3 a)-c) zu sehen.

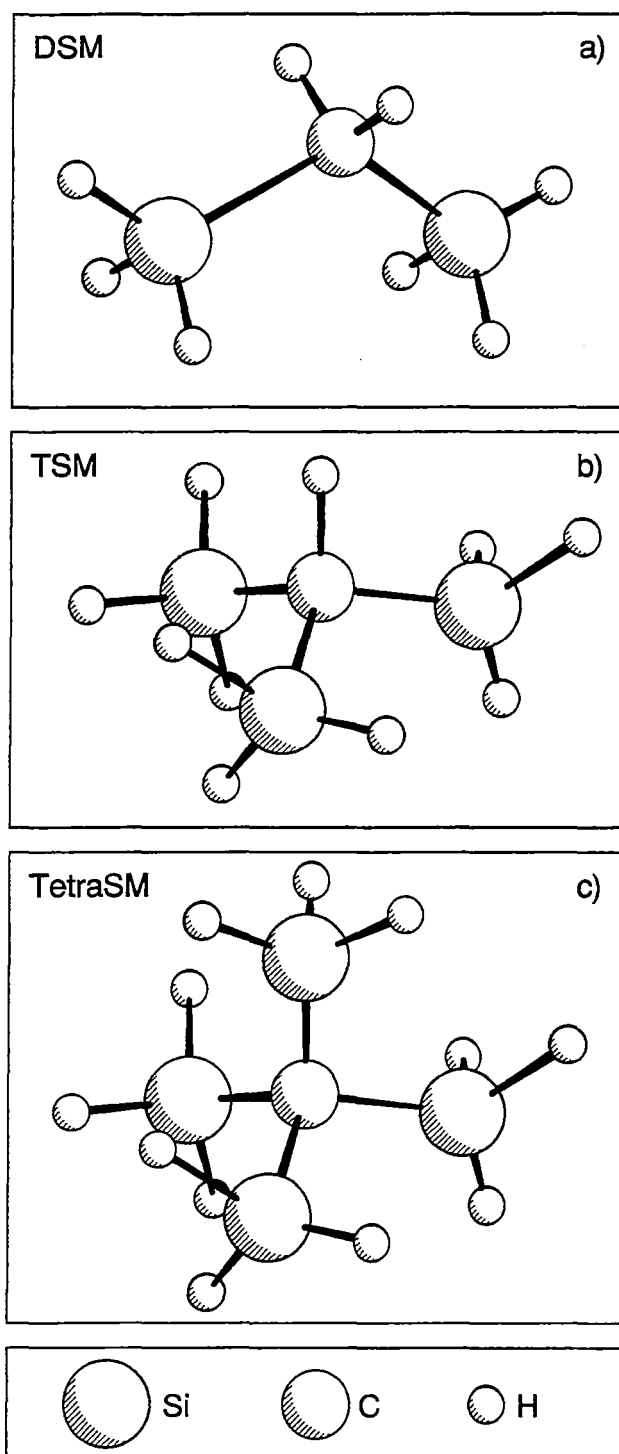


Abb. 3 Molekülstruktur von DSM (a), TSM (b) und TetraSM (c). Kleine Kugel: H-Atom, mittlere Kugel: C-Atom, große Kugel: Si-Atom [43].

3.3 Probenpräparation

Zur Herstellung der a-Si:H- und a-SiC:H-Schichten wurde ein in Hochvakuumtechnik ausgeführter, beheizbarer Hochfrequenz-Glimmentladungsreaktor (13,56 MHz) in Diodenanordnung mit kapazitiver HF-Einkopplung verwendet, wie er in Abbildung 4 gezeigt ist. Der Reaktor wurde speziell für diese Arbeit konstruiert und aufgebaut und mit einer Belade-Schleuse für verbesserte Reinheit und höheren Probendurchsatz versehen. Das Reaktorvolumen wurde sehr klein gewählt (2,5 l), da nur geringe Mengen an Silylmethanen zur Verfügung standen (21,2 g DSM, 11,3 g TSM und 3,7 g TetraSM). Mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (Firma Balzers, Saugvermögen 270 m³/h) wurde ein Hintergrundvakuum von 4×10^{-7} mbar erreicht. Als Prozeßpumpe wurde eine zweistufige Drehschieberpumpe (Firma Balzers, Saugvermögen 16 m³/h) verwendet. Die Druckregelung erfolgte über ein automatisches Drosselventil zwischen Reaktor und Prozeßpumpe.

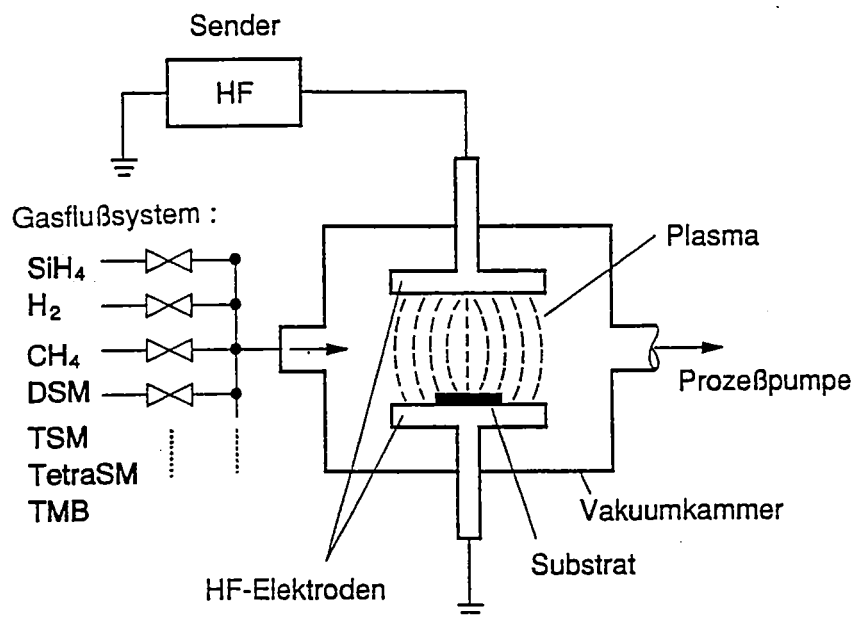


Abb. 4 Schema eines Hochfrequenz-Glimmentladungsreaktors.

Die substrattragende Elektrode (Fläche 50 cm^2) war geerdet und konnte beheizt werden. Ihr Abstand zur hochfrequenzgespeisten Elektrode betrug $3,6 \text{ cm}$. Die Gaszuführung erfolgte durch die poröse HF-Elektrode. Zur Flußregelung wurden Massendurchflußregler eingesetzt.

Für die Präparation wurden folgende hochreine Gase (Qualität 5.0 bis 6.0) verwendet: Silan, Methan und Wasserstoff, sowie für die Dotierung Trimethylbor (2%ig in Wasserstoff). Bei der Präparation mit dem bei Raumtemperatur flüssigen TSM und dem festen TetraSM genügten die Dampfdrücke dieser Stoffe, um sie gasförmig über die Massendurchflußregler ins Vakuum leiten zu können; eine vorherige Erhitzung zur Druckerhöhung war also nicht nötig.

Als filmtragende Substrate wurden bei der Schichtherstellung Barium-Borsilikatglas (Corning 7059) der Größe $50 \cdot 50 \text{ mm}^2$ (für die Charakterisierung mit der Photothermal Deflection Spectroscopy, PDS, für optische Transmissionsmessungen und zur Bestimmung der Dunkel- sowie AM1-Photoleitfähigkeit) und poliertes, kristallines Silizium (Kristallorientierung 100) der Größe $22 \cdot 14 \text{ mm}^2$ (für die Strukturuntersuchungen durch Elastic Recoil Detektion Analysis, Nuclear Reaction Analysis und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie, vgl. Abschnitt 3.5) verwendet. Mit Hilfe eines speziell konstruierten Substrathalters konnte gleichzeitig auf beiden Substratarten während derselben Deposition präpariert werden.

Die Präparationsbedingungen wurden über einen weiten Bereich variiert. Lediglich die Substrattemperatur T_s wurde, im Hinblick auf die Anwendung der untersuchten Schichten in Solarzellen, bei $T_s = 200 \text{ °C}$ konstant gehalten. (Zwar lassen sich die optoelektronischen Eigenschaften von Schichten aus a-Si:H und a-SiC:H-Legierungen zu höheren Temperaturen hin z.T. noch verbessern, jedoch ergeben sich in der Solarzelle dadurch wiederum Nachteile, die zu einer Reduzierung des Wirkungsgrades führen. So zeigt sich z.B. bei der Verwendung von $\text{SnO}_2\text{:F}$ als transparentem, lichtdurchlässigem Front-Elektrodenmaterial bei Substrattemperaturen

$T_s > 200\text{ °C}$ eine verstärkte Zinn-Diffusion in das Halbleitermaterial hinein). Bei $T_s = 200\text{ °C}$ konnten im Rahmen dieser Arbeit qualitativ sehr gute Schichten hergestellt werden (vgl. Ergebnisteil, Kapitel 4).

Der Präparationsdruck wurde im Bereich 0,05 bis 1 mbar, die Hochfrequenzleistung von 0,5 bis 25 W (was bei der gegebenen Elektrodenfläche eine Leistungsdichte von 10 bis 500 mW/cm² bedeutet) variiert. Die verwendeten Gasflüsse lagen i.a. zwischen 2 und 10 sccm, bei Präparationen mit Wasserstoffverdünnung wurden Flüsse bis zu 200 sccm verwendet. Die für a-Si:H und a-SiC:H (sowohl mit CH₄ als auch mit den Silylmetanen hergestellt) als beste Präparationsbedingungen ermittelten Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt; sie liegen im Bereich niedriger Leistungsdichte (vgl. Abschnitt 3.1).

Tab. 3 Optimierte Präparationsparameter für a-Si:H und a-SiC:H

	a-Si:H	a-SiC:H
Druck [mbar]	0,2	0,4
HF-Leistung [W]	3	2
HF-Leistungsdichte [mW/cm ²]	50	40
Fluß [sccm] (ohne H ₂ -Verdünnung)	5	5

Die Schichtdicken der präparierten a-SiC:H-Filme liegen im Bereich zwischen 600 und 1200 nm.

3.4 Diskussion präparativer Unterschiede zwischen Methan und den Silylmethanen als Kohlenstoffquelle

Bei der PE-CVD-Präparation mit Silylmethanen ist zu beachten, daß in Analogie zur Präparation mit SiH_4 und CH_4 die HF-Leistung nicht so groß gewählt wird, daß die Mehrzahl der Moleküle durch Stöße mit hochenergetischen Elektronen zerlegt und damit die Si-C-Bindungen aufgespalten werden (Präparation im Bereich mit niedriger Leistungsdichte, [32, 34, 35]). Im Plasma bilden sich in diesem Bereich reaktive schichtbildende Molekülgruppen hauptsächlich durch Sekundärreaktionen mit aktiven Silizium-Wasserstoff-Gruppen [32, 34, 35]. (Tatsächlich wurde im Rahmen dieser Arbeit beobachtet, daß sich die optoelektronischen Eigenschaften der mit Silylmethanen präparierten Schichten bei Leistungsdichten über 100 mW/cm^2 drastisch verschlechterten, hier nicht gezeigt).

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Wahl des Präparationsdrucks. Bei Drücken unterhalb von ca. 0,1 mbar treten ebenfalls Qualitätseinbußen bzgl. der optoelektronischen Eigenschaften des Materials auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß mit sinkendem Druck die mittlere freie Weglänge der sich im Plasma befindlichen Elektronen zunimmt. Damit können diese mehr Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen, und die Gasmoleküle können durch die damit verbundenen hochenergetischen Stöße zerlegt werden. Durch geeignete Wahl des Präparationsdruckes kann also dem Aufbrechen der in den Silylmethanmolekülen enthaltenen Si-C-Bindung im Plasma entgegengewirkt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die gaskinetischen Zusammenhänge nicht detaillierter untersucht werden, weshalb hier nur eine phänomenologische Betrachtung erfolgt. Die Präparationsbedingungen wurden anhand der ermittelten optoelektronischen Eigenschaften optimiert. Die günstigsten Bedingungen sind in Abschnitt 3.3 näher beschrieben.

Die wichtigste Größe bezogen auf die optischen Eigenschaften von a-SiC:H, insbesondere im Hinblick auf Solarzellenanwendungen, ist der optische Bandabstand E_G . Aus diesem Grund wurde für den Vergleich der a-SiC:H-Schichten untereinander, hergestellt mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von Silan und den verschiedenen Kohlenstoffquellen, in der Regel E_G als Bezugsgröße gewählt. Dies ist deshalb sinnvoll, weil neben dem Kohlenstoff- auch der Wasserstoffgehalt sowohl auf E_G als auch auf die anderen Eigenschaften der Legierung entscheidenden Einfluß hat, die Wahl des Kohlenstoffgehaltes im Festkörper als Bezugsgröße also keinen zuverlässigen Vergleich zulassen würde.

Abbildung 5 zeigt den optischen Bandabstand E_G als Funktion der Gaszusammensetzung für mit CH_4 und mit DSM (als Vertreter der Silylmethane, ohne Beschränkung der Allgemeinheit) präparierte Filme.

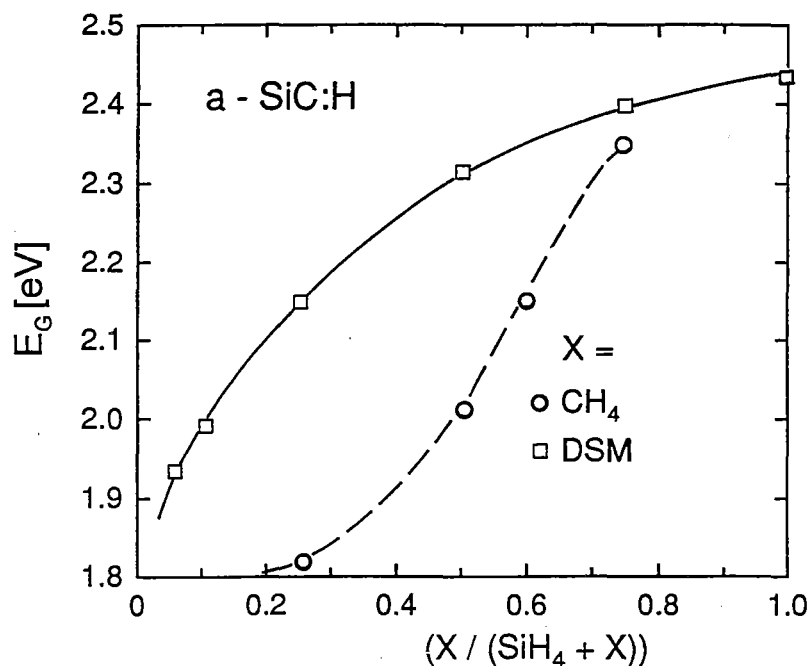


Abb. 5 Optischer Bandabstand E_G als Funktion der Gaszusammensetzung für mit DSM (stellvertretend für die Silylmethane) und mit Methan hergestellte Proben.

In dieser Abbildung wird deutlich, daß bei gleichen Präparationsbedingungen unterschiedliche Gasmengen der verschiedenen Ausgangssubstanzen zur Erreichung desselben optischen Bandabstandes erforderlich sind. So genügen 10 % DSM in der Gasphase, um den für die Anwendung für Solarzellen relevanten Bandabstand von 2,0 eV zu erreichen, während 50 % CH_4 nötig sind.

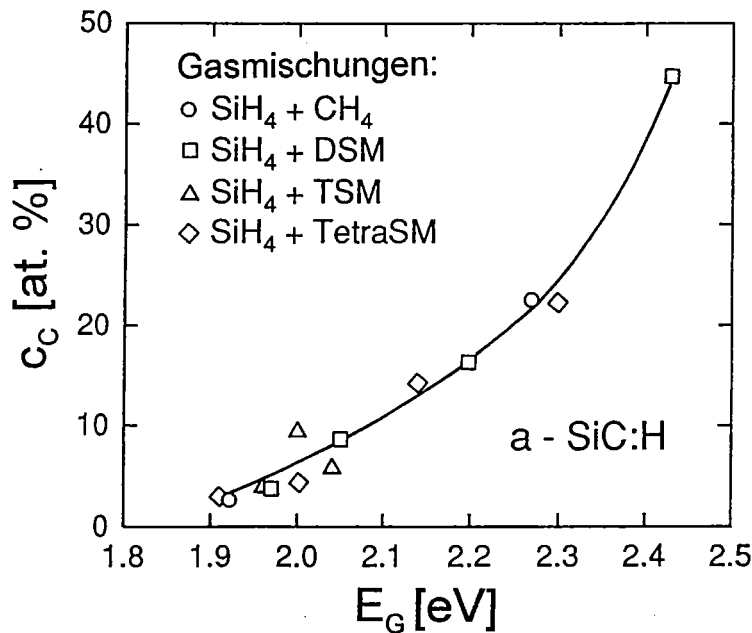


Abb. 6 Kohlenstoffgehalt im Festkörper (bestimmt mit NRA, vgl. Abschnitt 3.5.1) als Funktion des Bandabstandes.

Trägt man hingegen den Kohlenstoffgehalt im a-SiC:H-Festkörper c_C über dem optischen Bandabstand E_G auf (Abb. 6), ergibt sich für die gewählten optimierten Präparationsbedingungen eine gleichartige Abhängigkeit, unabhängig von der verwendeten Kohlenstoffquelle (CH_4 , DSM, TSM oder TetraSM). Aus den Abbildungen 5 und 6 kann geschlossen werden, daß es bei gleichen Präparationsbedingungen Unterschiede in der Effektivität des Kohlenstoffeinbaus in den Festkörper gibt. Die Silylmethane bewirken schon bei geringen Anteilen in der Gasphase einen deutlichen Legiereffekt, wohingegen wesentlich höhere Methananteile im Silan nötig sind, um einen vergleichbaren optischen Bandabstand E_G bzw. einen vergleich-

baren Kohlenstoffgehalt c_C zu erzielen. Der Grund hierfür liegt im relativ stabilen CH_4 -Molekül. Die C-H-Bindung hat nach [15] eine Bindungsenergie von ca. 4,5 eV, im Vergleich dazu weist die Si-H-Bindung einen Wert von ca. 4,0 eV, die Si-C-Bindung einen von ca. 3,7 eV auf. Das CH_4 -Molekül wird also bei gleichen Bedingungen im Plasma mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit zerlegt als die SM-Moleküle.

Sowohl für mit Methan als auch für mit SM präparierte Schichten liegt der maximal erreichbare Bandabstand für im Bereich niedriger Leistungsdichte präparierte Proben bei ca. 2,45 eV, was einem C-Gehalt von 45 at.% entspricht. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen anderer Autoren für mit Methan [35] sowie mit DSM [15] präparierte Filme.

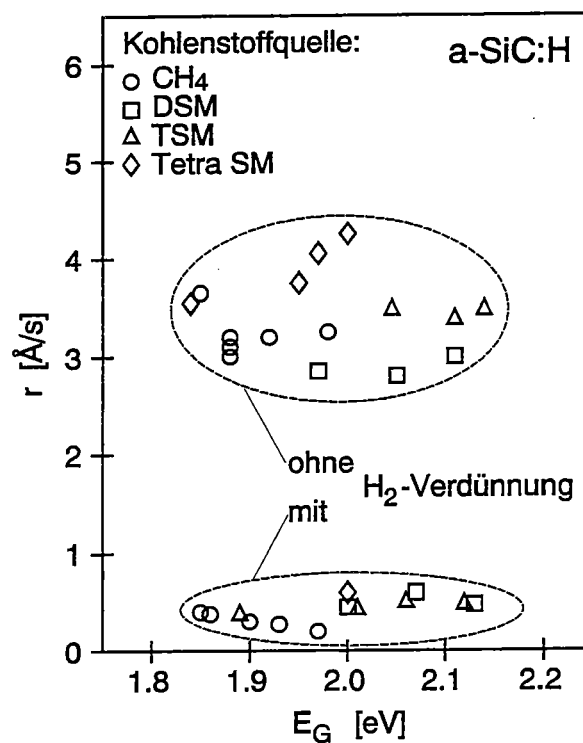


Abb. 7 Depositionsrate als Funktion des optischen Bandabstandes für a-SiC:H , präpariert mit unterschiedlichen kohlenstoffhaltigen Ausgangsstoffen, mit und ohne H_2 -Verdünnung (10fach).

Bei den Silylmethan-Proben läßt sich eine deutliche Tendenz zu steigenden Raten in der Reihenfolge DSM ($\langle d \rangle \approx 3,0 \text{ Å/s}$), TSM ($\langle d \rangle \approx 3,5 \text{ Å/s}$) und TetraSM ($\langle d \rangle \approx 3,9 \text{ Å/s}$) erkennen. Die Depositionsraten von Methan-Proben ($\langle d \rangle \approx 3,1 \text{ Å/s}$) liegen in etwa bei denen von DSM. Für a-SiC:H-Schichten, die mit 10facher Wasserstoffverdünnung hergestellt wurden, zeigen sich in der Rate keine signifikanten Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Kohlenstoffquellen.

Bemerkenswert ist, daß bei gleicher H_2 -Verdünnung (10fach) mit den Silylmethanen höher legierte Schichten hergestellt werden können als mit Methan. So konnte z.B. mit DSM (ohne Silan-Zugabe) und 10facher H_2 -Verdünnung der gleiche maximale optische Bandabstand von $E_g = 2,45 \text{ eV}$ erzielt werden wie bei der Präparation ohne H_2 -Verdünnung. Bei Methan hingegen (hier wurde ein Methan/Silangemisch mit 90%igem Methananteil verwendet, da reines Methan unter den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Präparationsbedingungen zu keiner Deposition führt) konnte ohne Wasserstoff ein Bandabstand von $2,47 \text{ eV}$, bei 10facher H_2 -Verdünnung jedoch ein maximaler Bandabstand von lediglich $E_g = 2,1 \text{ eV}$ erreicht werden (hier nicht gezeigt). Diese reduzierte Legierbarkeit läßt darauf schließen, daß der Kohlenstoffeinbau in Form von CH_3 -Gruppen, wie er bei der Präparation mit Methan hauptsächlich erfolgt [35], durch die H_2 -Verdünnung behindert wird. Diese Tatsache weist darauf hin, daß bei der Schichtherstellung mit Silylmethanen der Kohlenstoff in anderen Konfigurationen eingebaut wird als mit CH_4 . Zum anderen läßt sich folgern, daß die Ausgangsmoleküle nicht vollständig zerlegt werden und für die jeweilige Ausgangssubstanz spezifische Radikale am Schichtwachstum beteiligt sind.

3.5 Charakterisierungsmethoden

Zur ausführlichen Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten a-SiC:H-Filme wurden unterschiedliche Meßverfahren herangezogen. Zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes im a-SiC:H-Halbleiter diente das ERDA-Meßverfahren (Elastic Recoil Detection Analysis, Analyse durch den Nachweis elastisch rückgestoßener Teilchen). Die Kohlenstoffgehaltbestimmung erfolgte mit Hilfe des Verfahrens der Nuklearreaktions-Analyse (NRA).

Zur Ermittlung der optoelektronischen Eigenschaften wurde zum einen die Messung der wellenlängenabhängigen Transmission und Reflexion herangezogen, die die Bestimmung folgender für die Charakterisierung von amorphen Dünnschicht-Halbleitern wichtigen Größen ermöglicht:

- Absorptionskoeffizient α als Funktion der Photonenenergie hf
- Optischer Bandabstand E_G
- Brechungsindex $n(hf)$
- Schichtdicke D
- Resonanzenergie E_{res} , welche die mittlere Übergangsenergie zwischen Valenz- und Leitungsbandzuständen bezeichnet.

Zum anderen wurde die thermische Ablenkungsspektroskopie (Photothermal Deflection Spectroscopy, PDS) [47, 48, 49, 50, 51] zur Bestimmung der Subbandgap-Absorption verwendet, mit der die Urbachenergie ermittelt werden kann sowie Aussagen über Defektzustände im Bereich der Bandlückenmitte gewonnen werden können.

Um Aussagen über den elektronischen Transport in den a-Si:H- und a-SiC:H-Proben zu erhalten, wurde die Dunkelleitfähigkeit σ_D sowie die AM1-Photoleitfähigkeit σ_{ph} bei Raumtemperatur (300 K) stationär gemessen.

Die Infrarot-Spektroskopie (FT-IR, Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) wurde verwendet, um detaillierte Aussagen über den Aufbau und über die lokalen Bindungskonfigurationen des α -SiC:H, insbesondere im Hinblick auf eventuelle Unterschiede zwischen mit Methan und mit SM präpariertem Material zu gewinnen.

Die genannten Meßmethoden sollen im folgenden detailliert skizziert werden.

3.5.1 Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung

Der ERDA-Meßmethode liegt die Wechselwirkung von Primärteilchen bestimmter Energie mit Targetatomen des Festkörpers zugrunde [52]. Die Primärteilchen übertragen beim Stoß mit den Targetatomen einen großen Teil ihrer kinetischen Energie auf den Stoßpartner. Sind die eingeschossenen Teilchen leichter als die Targetatome, werden sie elastisch gestreut und die Targetatome verbleiben im Festkörper. Bei einer Masse, die gleich oder größer als die der Stoßpartner ist, können die Targetatome durch den Stoß genügend Energie aufnehmen, um den Festkörperverband verlassen zu können.

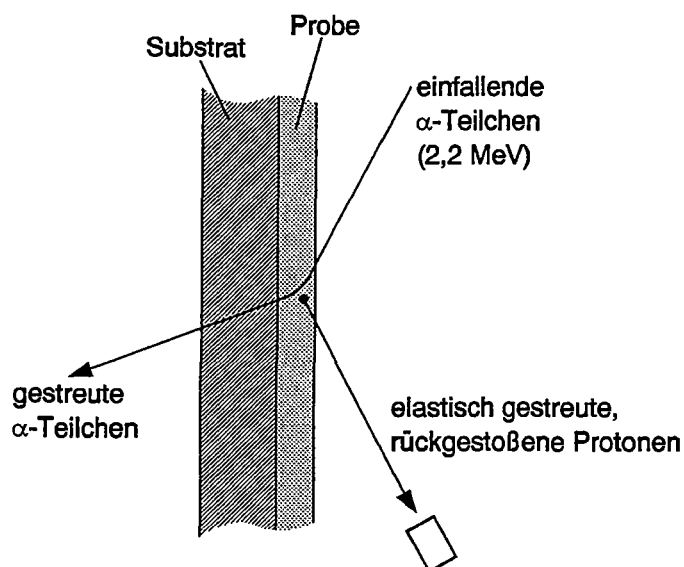


Abb. 8 Prinzip des ERDA-Verfahrens - schematische Darstellung.

Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes dünner Schichten. Hierfür bietet sich der Beschuß mit α -Teilchen an. In Abbildung 8 ist das Meßverfahren am Beispiel der H-Gehaltsbestimmung schematisch dargestellt.

Mit Hilfe eines elektrostatischen Ionenbeschleunigers (z.B. Zyklotron) erzeugte α -Teilchen werden mit einer Energie von typischerweise 2,2 MeV unter Hochvakuumbedingungen auf die zu untersuchende Probe geschossen. Sie werden mit einem vom Stoßpartner abhängigen Wirkungsquerschnitt an den Festkörperatomen elastisch gestreut. Bei der Streuung an Wasserstoffatomen wird ausreichend Energie übertragen, daß diese als Protonen den Festkörper verlassen können (elastischer Rückstoß). Der Teilchenfluß der rückgestoßenen Protonen ist dabei der atomaren Dichte im Festkörper proportional. Er kann mit einem geeigneten Detektor meßtechnisch erfaßt werden *).

Bei der NRA-Meßmethode *) werden die möglichen Kernreaktionen leichter Ionen wie Protonen (p), Deuteronen (d) oder Heliumkerne (α) bestimmter kinetischer Energie (je nach Reaktion 0,1 bis 10 MeV) mit dem zu untersuchenden Festkörper ausgenutzt, die in einer charakteristischen Teilchenstrahlung resultieren [52], vgl. Abbildung 9.

Der Teilchenfluß wird detektiert und läßt Rückschlüsse auf den Gehalt eines bestimmten Elementes im Festkörper zu. Je nach Art der Festkörperatome und der Primärteilchen ist eine Vielzahl von Kernreaktionen möglich. Als Beispiele seien hier einige der für dieses Verfahren geeigneten Reaktionen angeführt (γ : Röntgenquant):

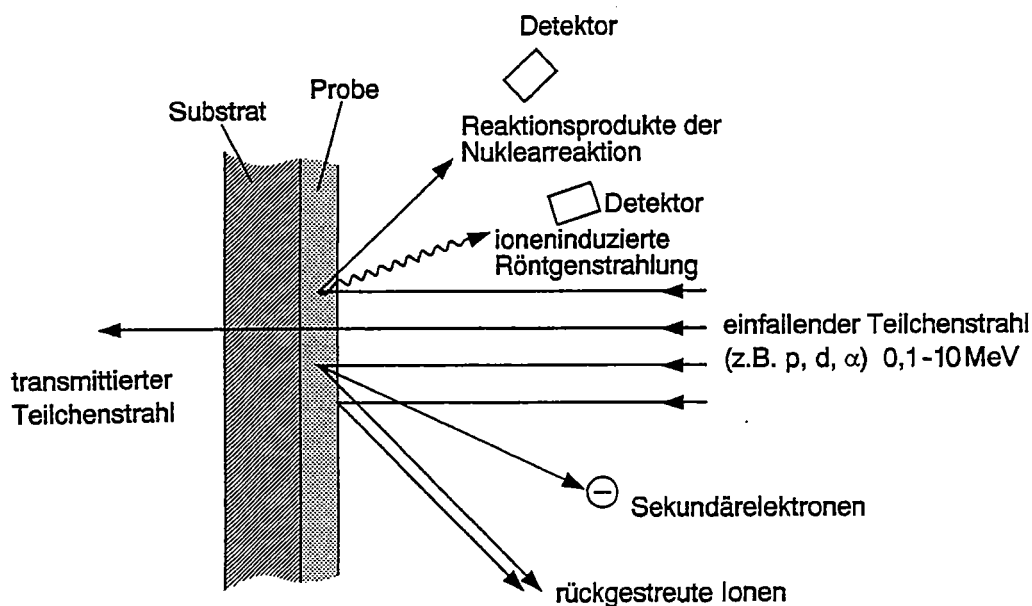


Abb. 9 Schematische Darstellung der NRA-Meßanordnung.

*) Die ERDA- und NRA-Messungen an den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben wurden von der Firma GeMeTec, München, durchgeführt

Die Kohlenstoffgehalt-Bestimmung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben erfolgte mit der durch Gleichung (2) beschriebenen Kernreaktion: die Proben wurden mit Deuteronen der Energie 1,3 MeV beschossen und aus dem resultierenden Protonenfluß der C-Gehalt bestimmt. Ein großer Vorteil der NRA-Methode liegt darin, daß die Konzentrationen der Isotope unabhängig von deren chemischer Bindung und ohne Beeinflussung anderer Atome im Festkörper ermittelt werden können, d.h. Matrixeffekte spielen bei dieser Methode im Gegensatz zu anderen Verfahren keine Rolle.

Die Meßgenauigkeit des NRA-Verfahrens liegt bei 10 % [52] und ist damit für die C-Gehaltsbestimmung von a-SiC:H-Proben wegen der präparativ bedingten Ungenauigkeiten in ähnlicher Größenordnung ausreichend.

Prinzipiell kann zur quantitativen Wasserstoffanalyse statt der zuvor beschriebenen ERDA-Methode ebenfalls eine Kernreaktion verwendet werden (Reaktionen nach Gleichung (1) oder (4) [53, 54]). Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch das ERDA-Verfahren zur H-Gehaltsbestimmung herangezogen, da bei der NRA-Methode der apparative Aufwand, insbesondere aufgrund der höheren erforderlichen Primärteilchenenergien von > 6 MeV, erheblich größer gewesen wäre.

3.5.2 Bestimmung der optoelektronischen Eigenschaften

Für die Charakterisierung von a-Si:H und a-SiC:H ist die Kenntnis des Absorptionsspektrums von großer Bedeutung. In Abbildung 10 ist der Absorptionskoeffizient α für a-Si:H gezeigt. Für a-SiC:H ergibt sich ein entsprechend dem größeren optischen Bandabstand energetisch verschobener, analoger Verlauf.

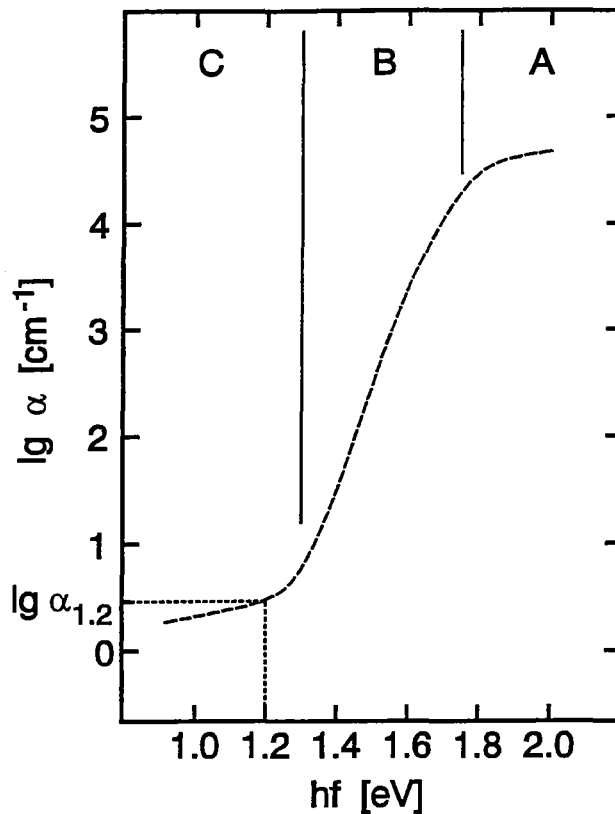


Abb. 10 Absorptionsspektrum von a-Si:H als Funktion der Photonenenergie hf . Zur Beschreibung der Größe $\alpha_{1,2}$ siehe unten im Text. A: Bereich ausgedehnter Zustände; B: Urbachenergiebereich; C: Defektzustände im Bereich der Bandlückenmitte.

Mit A ist in Abbildung 10 der Bereich ausgedehnter Zustände gekennzeichnet. Bei logarithmischer Auftragung ist daran anschließend ein linearer Bereich erkennbar (mit B bezeichnet), der den exponentiellen Zusammenhang

$$\alpha(hf) = \alpha_0 \cdot \exp(hf / E_0) \quad (5)$$

wiedergibt. Dieser Bereich wird als Urbach-Kante [55, 56], die charakteristische Energie E_0 als Urbachenergie bezeichnet (eine solche Abhängigkeit wurde erstmals von Urbach an AgBr gefunden [57]); α_0 ist hierbei ein konstanter Vorfaktor. Die Absorption wird in diesem Bereich hauptsächlich durch Übergänge zwischen den Bandausläufern und den Bändern be-

stimmt; ihr Energieverlauf entspricht einer Faltung zwischen den Energieabhängigkeiten von Valenz- und Leitungsbandausläufern. Da bei a-Si:H und a-SiC:H das Valenzbandtail aber stärker ausgeprägt ist (d.h. flacher verläuft) als das Leitungsbandtail, spiegelt E_G im wesentlichen die Steigung des Valenzbandausläufers wider. Sowohl der Leitungsband-, wie der Valenzbandausläufer rührt von Bindungslängen- und Bindungswinkelfluktuationen (Verzerrung des Tetraederwinkels) im amorphen Halbleiter her (in a-SiC:H betragen die Bindungslängen: Si-Si 2,35 Å; Si-C 1,87 Å; C-C 1,54 Å [4]). Die Urbachenergie kann also als Maß für die strukturelle Unordnung eines Halbleitermaterials herangezogen werden.

Für kleine Absorptionskoeffizienten schließt sich in Abbildung 10 an die Urbachkante ein Bereich C an, der von Absorptionsprozessen zwischen Defekten in Bandlückenmitte und den Bandkanten herrührt. Die Stärke der Absorption in diesem Bereich läßt Rückschlüsse auf die Defektdichte zu. Diese ist von der Präparationsart, den Präparationsbedingungen, einer eventuellen Legierung, Dotierung oder Degradation abhängig [58, 59, 60].

Im Bereich von $\alpha \approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$ bis 10^5 cm^{-1} kann der Absorptionskoeffizient aus optischen Transmissionsmessungen ermittelt werden [61]. Detektierbar sind damit Übergänge, die zwischen dem Valenzband bzw. Valenzbandtail und dem Leitungsband bzw. Leitungsbandtail erfolgen. Die für diese Arbeit präparierten a-Si:H- und a-SiC:H-Proben wurden im Wellenlängenbereich von $\lambda = 400 \text{ nm}$ bis 2500 nm vermessen.

Der optischen Bandabstand E_G ergibt sich nach Tauc [62, 63] aus der parabolischen Energieabhängigkeit von α :

$$(\alpha \cdot hf)^{1/2} \sim (hf - E_G) \quad (6)$$

(Bereich A in Abbildung 10). E_G ist der auf $(\alpha \cdot hf)^{1/2} = 0$ extrapolierte Energiewert.

In der Literatur finden sich noch weitere Definitionen für den optischen

Bandabstand E_G , nämlich $E_G = E_{04}$, bestimmt durch die Photonenenergie für $\alpha(hf) = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, und $E_G = E_{03.5}$, bestimmt durch $\alpha(hf) = 10^{3.5} \text{ cm}^{-1}$ [64]. In dieser Arbeit wurde der Wert $E_{03.5}$ als optischer Bandabstand gewählt, da dieser zum einen ähnliche Werte wie nach der Definition von Tauc ergibt, zum anderen keine so großen Unsicherheiten wie die graphische E_G -Bestimmung aus der Auftragung nach Tauc mit sich bringt.

Ebenfalls aus der Messung der optischen Transmission und Reflexion erhält man die Dispersion des Brechungsindex, $n(hf)$. Der statische Brechungsindex n_∞ für $\lambda \rightarrow \infty$ (Brechungsindex für vernachlässigbare Absorption, [61]) läßt sich daraus nach dem Ein-Oszillatorenmodell [65] bestimmen. Dieses führt zu der Beziehung

$$1/(n^2 - 1) = [E_{\text{res}}^2 - (hf)^2] \cdot (\epsilon_0 \cdot m_{\text{eff}} \cdot 4 \cdot \pi^2) / (N_V \cdot e_0^2 \cdot h^2) \quad (6)$$

worin ϵ_0 die absolute Dielektrizitätskonstante, m_{eff} die effektive Elektronenmasse, N_V die Valenzelektronendichte, e_0 die Elementarladung, h die Plancksche Konstante und E_{res} die Resonanzenergie bedeuten. Die graphische Auftragung von $1/(n^2 - 1)$ über $(hf)^2$ ergibt eine lineare Beziehung, aus der durch Extrapolation auf Ordinate und Abszisse die Werte für n_∞ bzw. E_{res} ermittelt werden können [61].

Mit PDS läßt sich der Absorptionskoeffizient energieabhängig im Bereich von 10^{-1} cm^{-1} bis 10^4 cm^{-1} bestimmen. Dabei werden alle Absorptionsvorgänge zwischen Valenzband bzw. Valenzbandausläufer und dem Leitungsband bzw. Leitungsbandausläufer sowie Übergänge aus oder in Zustände in Bandgapmitte erfaßt.

Die prinzipielle PDS-Meßanordnung *) ist in Abbildung 11 gezeigt. Mit Hilfe eines Monochromators wird das Licht einer Halogenlampe spektral zerlegt und in dem gewünschten Energiebereich auf die Probe fokussiert.

*) Die PDS-Messungen wurden am Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart durchgeführt.

Diese befindet sich in einem flüssigen Medium, das einen stark temperaturabhängigen Brechungsindex aufweist (z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe wie CCl_4). Absorbiert die Probe die monochromatische Strahlung, so erwärmt sie sich und damit auch die Flüssigkeit in Oberflächennähe. Die durch die Erwärmung hervorgerufene Änderung des Brechungsindex der Flüssigkeit wird durch die Ablenkung eines parallel zur Probenoberfläche einfallenden Laserstrahles registriert. Der Grad der Ablenkung in x-Richtung (vgl. Abb. 11) kann mit der Absorption der Probe direkt korreliert werden.

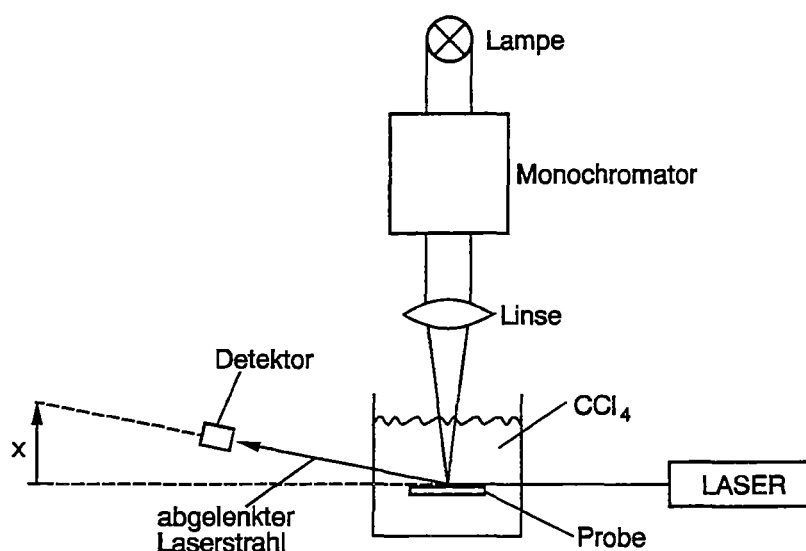


Abb. 11 Prinzipielle Meßanordnung für PDS.

Bei der PDS-Messung treten schichtdickenabhängige Interferenzen auf, die von Reflexionen an den Filmgrenzflächen herrühren. Diese können z.B. mit Hilfe einer Fouriertransformation mit anschließender Eliminierung der entsprechenden Frequenzen herausgerechnet werden. Auf diese Weise erhält man eine geglättete Kurve $\alpha(hf)$, wie sie in Abbildung 10 gezeigt ist.

Da der Absorptionsverlauf nur relativ gemessen werden kann, muß das durch PDS erhaltene Spektrum an eine absolute Messung (z.B. α aus optischer Transmissions- und Reflexionsmessung) angepaßt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Messung bis in den Bereich verschwindender Transmission auszudehnen und den Absorptionskoeffizienten unter Kenntnis der Brechungsindizes von Substrat, Film und ablenkenden Mediums zu berechnen. Eine ausführliche Darstellung der Meßmethode sowie der Auswertung der Spektren findet sich in [51].

Aus der Steigung des Absorptionsverlaufes im Urbachbereich läßt sich direkt die Urbachenergie ermitteln. Für qualitativ gutes a-Si:H ("internationales Standardmaterial") beispielsweise werden für E_0 Werte um 50 meV erreicht.

Eine einfache Möglichkeit, zu einer aussagekräftigen, die Defektaborption im Bereich der Mitte der Bandlücke charakterisierenden Größe zu gelangen, besteht darin, den mit PDS ermittelten Wert des Absorptionskoeffizienten bei einer bestimmten Energie heranzuziehen [66]. Für a-Si:H und a-Si_{1-x}C_x:H ($x \leq 0,4$) wählt man den Energiewert $hf = 1,1$ bzw. $1,2$ eV, da die zugehörigen Absorptionskoeffizienten $\alpha_{1,1}$ bzw. $\alpha_{1,2}$ alle Absorptionsprozesse mit Defektbeteiligung umfassen (α ist proportional zur gefalteten Zustandsdichte, welche eine Integration über das Produkt aus besetzten und unbesetzten Defektzuständen darstellt). Diese Größe ist auch für a-Si_{1-x}C_x:H ($x \leq 0,4$) sinnvoll, da sich mit zunehmender C-Legierung und damit größer werdendem optischem Bandabstand auch der Urbach-tailbereich energetisch verbreitert.

In dieser Arbeit wurde im Hinblick auf Vergleichswerte in der Literatur [66, 67] $\alpha_{1,2}$ gewählt.

Für die Messung der Dunkel- und der AM1-Photoleitfähigkeit wurden zwei parallele Aluminiumkontakte der Länge 40 mm mit dem Abstand von 1 mm auf die Proben aufgedampft (Dicke 6000 Å) und zur Erreichung eines guten ohmschen Kontaktes 20 Minuten lang bei 170 °C getempert. Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte unter Gleichspannung bei 100 V. Unerwünschte Oberflächeneffekte durch Adsorbate wurden vermieden durch Vakuumeinschluß und anschließende Messung unter Heliumatmosphäre, die auch einen guten thermischen Kontakt der Probe zu dem beheizten Probenhalter schafft.

Von den in amorphen Halbleitern vorkommenden Transportmechanismen, nämlich über thermische Anregung in ausgedehnte Zustände bzw. Hopping über lokalisierte Zustände, ist hier für undotierte Materialien nur erstere von Bedeutung. Aus der Messung der Dunkelleitfähigkeit ermittelt man die Aktivierungsenergie E_{akt} , die bei Raumtemperatur

$$E_{\text{akt}}(T_{\text{RT}}) = E_{\text{C}}(T_{\text{RT}}) - E_{\text{F}}(T_{\text{RT}}) = kT_{\text{RT}} \cdot \ln[\sigma_0 / \sigma_{\text{D}}(T_{\text{RT}})] \quad (7)$$

beträgt, wobei $E_{\text{C}}(T_{\text{RT}})$ die Leitungsbandunterkante, $E_{\text{F}}(T_{\text{RT}})$ das Fermi-niveau und $\sigma_{\text{D}}(T_{\text{RT}})$ die Dunkelleitfähigkeit, jeweils bei Raumtemperatur, bedeuten; ferner ist k die Boltzmannkonstante, T_{RT} die Raumtemperatur und σ_0 der exponentielle Vorfaktor der thermisch aktivierten Leitfähigkeit. Für a-SiC:H wird $\sigma_0 = 200 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [68] verwendet. Die Aktivierungsenergie mißt den energetischen Abstand des Transportpfades vom Dunkel-Fermi-niveau.

Zur Stabilisierung der Probe wurde diese vor der Leitfähigkeitsmessung auf 180 °C aufgeheizt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Meßwerterfassung von $\sigma_{\text{D}}(T_{\text{RT}})$ wurde die Raumtemperatur-AM1-Photoleitfähigkeit mit Hilfe einer Halogenlampe mit AM1-ähnlichem Spektrum bei einer Bestrahlungsstärke von 100 mW/cm² ermittelt.

3.5.3 Bestimmung der lokalen Bindungskonfigurationen durch die Untersuchung der infrarotaktiven lokalen Wasserstoffmoden

Bei der Infrarot-Spektroskopie wechselwirkt die einfallende elektromagnetische Strahlung mit elektrischen Dipolen im Atomverband des Festkörpers, wodurch diese zu Schwingungen angeregt werden. Dies ermöglicht die Identifikation der an der Schwingung beteiligten Molekülgruppen.

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurde ein Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (Nicolet MX-1) benutzt (Wellenzahlenbereich 400 bis 4000 cm^{-1}). Das gesamte Spektrum wird hierbei mit einer Michelson-Interferometer-Anordnung zeitabhängig erfaßt. Anschließend erfolgt mittels Fourier-Transformation eine Umrechnung des Spektrums vom Zeit- in den Frequenzbereich.

Für die Auswertung wurde der Untergrund im Transmissionsspektrum $T(\nu)$ durch Messung und anschließende Subtraktion der Absorption eines Referenzsubstrates eliminiert. Das IR-Transmissionsspektrum wurde, ohne spezielle Korrektur der Reflexion und Transmission der analysierten Filme, nach dem Beer-Lambert-Gesetz in ein schichtdickenunabhängiges Absorptionsspektrum $\alpha(\nu)$ umgerechnet.

Wasserstoff kann auf verschiedene Weise in ein a-Si:H- oder a-SiC:H-Netzwerk eingebaut werden (vgl. Abbildung 12) [69, 70]. An einem Silizium- oder Kohlenstoffatom können ein einzelnes oder auch zwei oder drei Wasserstoffatome gebunden sein (Abbildung 12 a)-c)). Ferner können H-Atome an inneren oder äußeren Oberflächen des amorphen Festkörpers gebunden auftreten (Abbildung 12 d)), oder es können XH_2 -Konfigurationen ($\text{X} = \text{Si}, \text{C}$) an Ketten vorliegen (Polysilan- oder Polymerketten), (vgl. Abbildung 12 e)). Welche Konfigurationen auftreten, hängt vom Depositionsverfahren, den Ausgangsstoffen sowie von den

speziellen Präparationsparametern wie Druck, Temperatur und Leistung ab.

Die möglichen lokalen Schwingungsmoden der ersten drei Bindungskonfigurationen von Abbildung 12 sind in Abbildung 13 a)-c) gezeigt. Je nach Auslenkungsart unterscheidet man Streckschwingungen (stretching modes), Biege- oder Scherenschwingungen (bending-, scissors bending bzw. deformation modes) und Wackel- oder Schaukelschwingungen (wagging oder rocking modes), die als infrarotaktive Moden zu beobachten sind. Drehschwingungsmoden (rolling modes) der XH_2 - und XH_3 -Konfigurationen sind aufgrund der quantenmechanischen Auswahlregeln nicht infrarotaktiv; sie können mit Hilfe der Raman-Spektroskopie beobachtet werden.

Im folgenden sollen für die IR-Moden die englischen Bezeichnungen verwendet werden, da diese auch in der deutschsprachigen Literatur üblich sind.

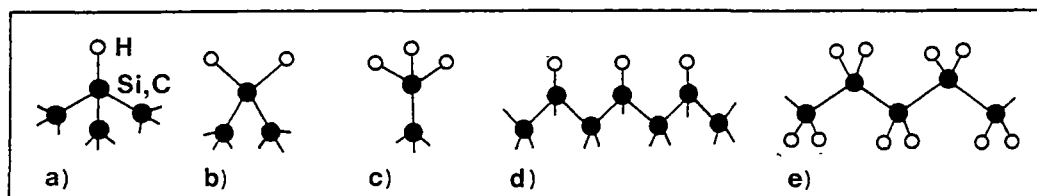


Abb. 12 Mögliche Einbaukonfigurationen für H-Atome in ein a-Si:H- oder a-SiC:H-Netzwerk ($X = \text{Si}$ oder C): a) isoliertes H-Atom, b) XH_2 -Konfiguration, c) XH_3 -Konfiguration, d) H an (inneren) Oberflächen und e) H_2 an Ketten (z.B. Polysilanketten $(\text{SiH}_2)_n$ oder Polymerketten $(\text{CH}_2)_n$, wobei n die Länge der Kette angibt), nach [69].

Die genaue Lage von IR-Moden ist vom Einfluß der Umgebung auf den jeweiligen Oszillator (Nachbaratome, Bindungspartner, Einbettung in den Festkörper) und somit vom lokalen elektrischen Feld abhängig.

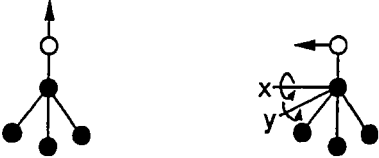
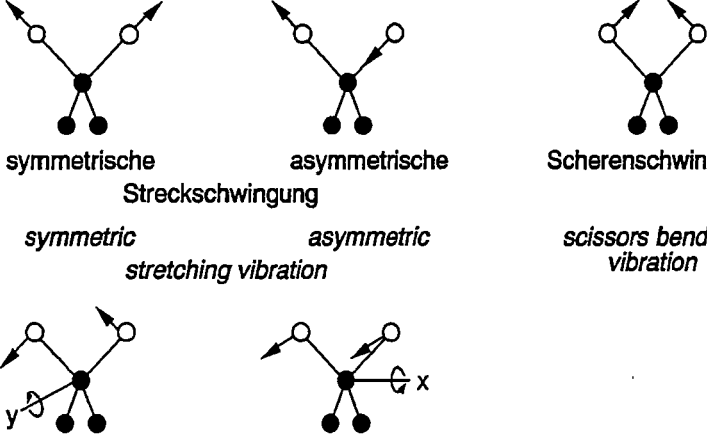
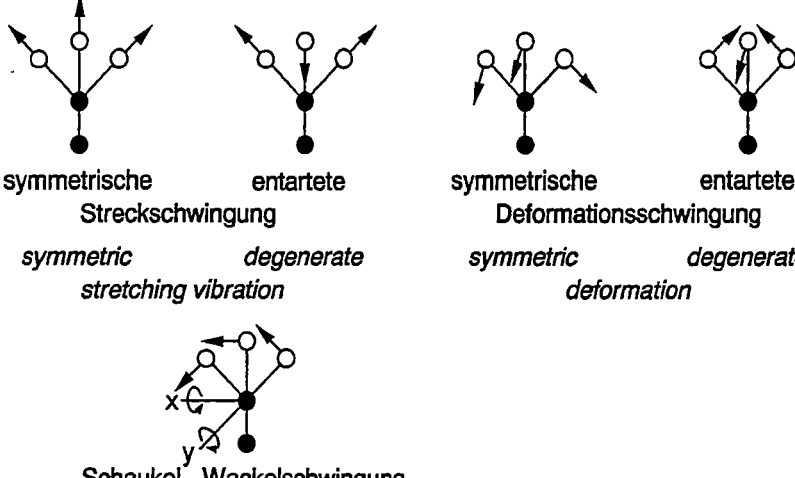
XH a)	 ○ H ● X = C, Si Streck- stretching Biege- (Schaukel- oder Wackel-) bending (rocking or wagging) Schwingung vibration
XH₂ b)	 symmetrische Streckschwingung <i>symmetric stretching vibration</i> asymmetrische Streckschwingung <i>asymmetric stretching vibration</i> Scherenschwingung <i>scissors bending vibration</i> Schaukelschwingung <i>rocking vibration</i> Wackelschwingung <i>wagging vibration</i>
XH₃ c)	 symmetrische Streckschwingung <i>symmetric stretching vibration</i> entartete Streckschwingung <i>degenerate stretching vibration</i> symmetrische Deformationsschwingung <i>symmetric deformation</i> entartete Deformationsschwingung <i>degenerate deformation</i> Schaukel-, Wackelschwingung <i>rocking, wagging vibration</i>

Abb. 13 Infrarotaktive lokale XH_m-Moden (X = Si, C; m = 1,2,3) nach [69].

Im folgenden sind typische a-SiC:H-IR-Spektren dargestellt.

Die Abbildung 14 zeigt die Absorptionsspektren einer typischen "CH₄"- und einer "TetraSM"-Probe (als Vertreter der Silylmethanfilme) bei gleichem Bandabstand ($E_G \approx 2,0$ eV) über den Wellenlängenbereich von 500 bis 3000 cm⁻¹.

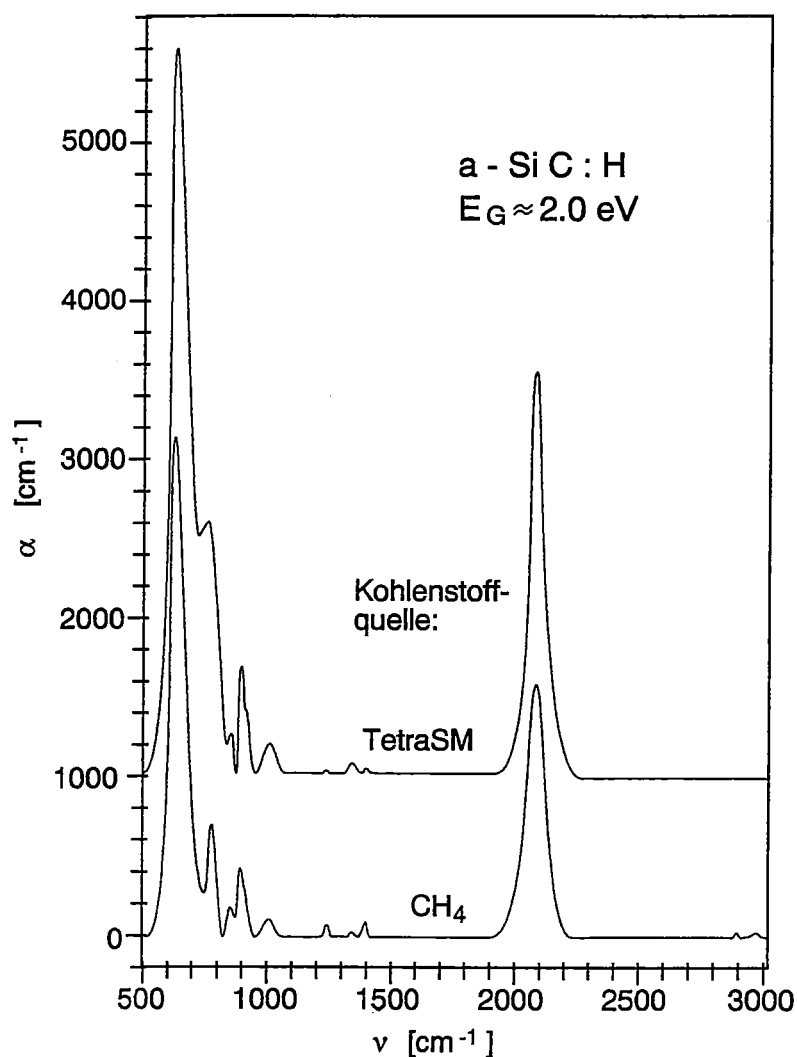


Abb. 14 Typische IR-Absorptionsspektren von mit Methan und TetraSM präparierten a-SiC:H-Filmen mit einem optischen Bandabstand von $E_G \approx 2,0$ eV. (Die TetraSM-Kurve ist zur besseren Übersicht um $\Delta\alpha = 1000$ cm⁻¹ verschoben).

Man erkennt in Abbildung 14 mehrere charakteristische Wellenzahlbereiche, vgl. Tabelle 4. (Die folgenden Zuordnungen dienen hier lediglich der

bzw., wie im Fall der SiC stretching mode sowie der CH_m rocking/wagging modes ausführlich diskutiert).

Bei $\nu = 600 - 700 \text{ cm}^{-1}$ findet man die SiH_m wagging mode ($m = 1,2,3$), die auch in a-Si:H beobachtbar ist. Bei $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ist die Si-C stretching mode erkennbar, zwischen 800 und 950 cm^{-1} erscheinen die $(\text{SiH}_2)_m$ - und SiH_3 bending modes ($m \geq 1$), um 1000 cm^{-1} und bei 1330 cm^{-1} die rocking/wagging modes des CH_m und im Bereich 1200 bis 1400 cm^{-1} schließlich die CH_3 deformation modes. Die stretching modes von SiH_m und CH_m ($m = 1,2,3$) schwingen in den Bereichen 1900 bis 2200 cm^{-1} bzw. 2800 bis 3000 cm^{-1} .

Tab. 4 Zuordnung der beobachtbaren IR-Schwingungen in a-SiC:H-Filmen zu den Wellenzahlbereichen (alle Zahlenangaben in cm^{-1}).

	Si-H _m	C-H _m	Si-C
stretching modes (ν_s)	1900-2200	2800-3000	700-800
bending- und deformation modes (ν_B)	800-950	1200-1400	-
rocking- und wagging modes (ν_{RW})	600-700	950-1050 1330	-

In den Abbildungen 15 und 16 sind Ausschnittsvergrößerungen der Wellenzahlbereiche (500 bis 1100 cm^{-1} und 1200 bis 1400 cm^{-1}) gezeigt, in denen wichtige Moden für die vergleichende Betrachtung zwischen "CH₄-" und "SM"-Material liegen.

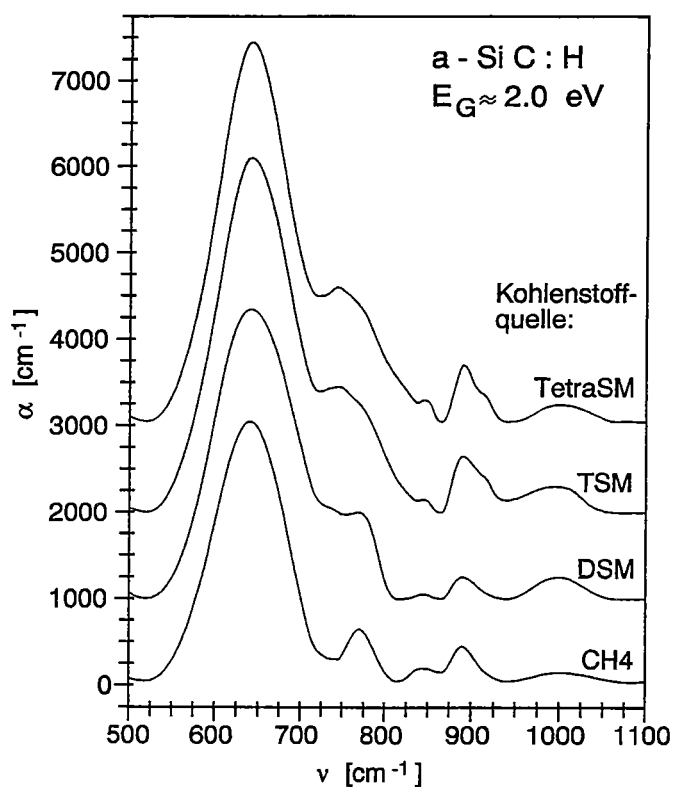


Abb. 15 Ausschnittsvergrößerung der IR-Absorption im Bereich $\nu = 500 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ für die mit CH₄, DSM, TSM und TetraSM präparierten Filme mit $E_G \approx 2,0 \text{ eV}$ (Ordinatennullpunkte jeweils versetzt dargestellt).

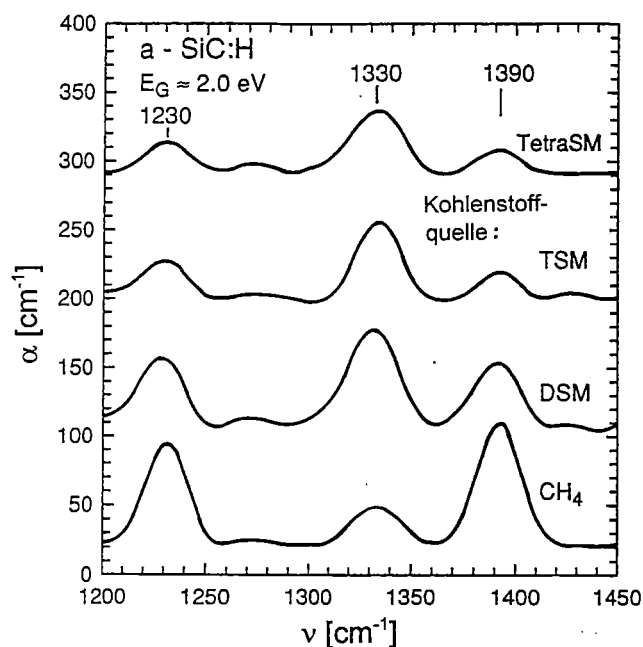


Abb. 16 Ausschnittsvergrößerung der IR-Absorption im Bereich $\nu = 1200 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ für die Filme nach Abb. 15 (Ordinatennullpunkte jeweils versetzt dargestellt).

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Das a-SiC:H-Netzwerkgefüge

Der Einfluß des Wasserstoffgehaltes c_H und des Kohlenstoffgehaltes c_C auf das Halbleitersystem a-SiC:H soll im folgenden anhand der stöchiometrischen Zusammensetzung verdeutlicht werden.

In Abbildung 17 sind zunächst c_H und E_G in Abhängigkeit von c_C (bis ca. 45 at.%) dargestellt.

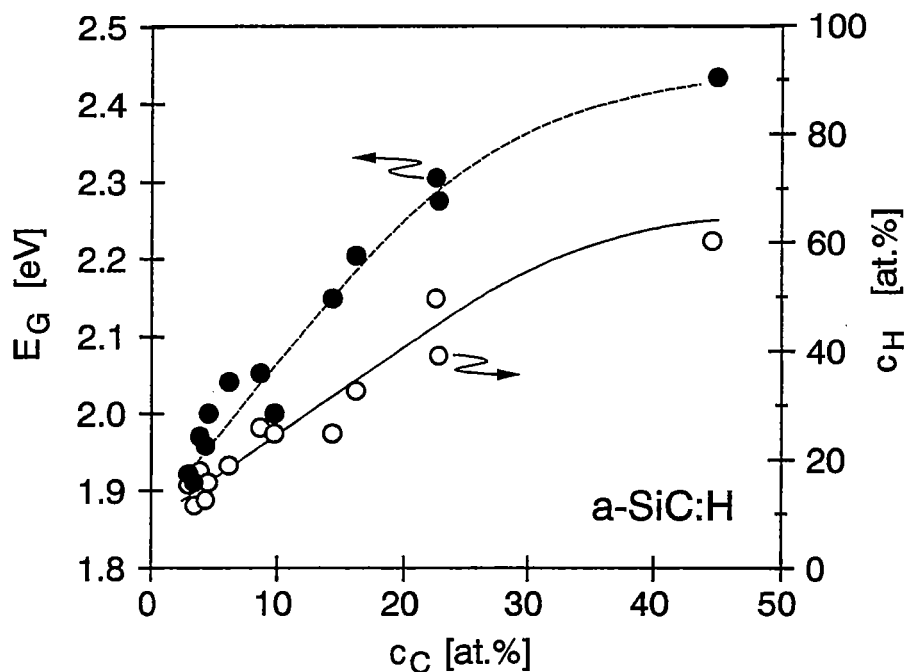


Abb. 17 Optischer Bandabstand und H-Gehalt als Funktion des C-Gehaltes.

Sowohl c_H als auch E_G zeigen eine ähnliche Abhängigkeit vom C-Gehalt (unabhängig von der verwendeten Kohlenstoffquelle CH_4 oder SM, in Abbildung 17 durch gleiche Symbole dargestellt). Bis $c_C \approx 25$ at.% erkennt man zunächst lineare Abhängigkeiten von c_H bzw. E_G vom C-Gehalt. Dies deutet darauf hin, daß sich a-SiC:H im Bereich geringen Kohlenstoffge-

haltes wie a-Si:H verhält, bei dem der optische Bandabstand im wesentlichen durch den H-Gehalt bestimmt wird. Für $c_C > 25$ at.% nimmt die Steigung der Kurven in Abbildung 17 kontinuierlich ab, was auf einen zunehmenden Einfluß des Kohlenstoffs auf die Größe des optischen Bandabstandes hinweist.

Auch Untersuchungen von Beyer et al. [23] an Proben mit unterschiedlicher C-Legierung sowie von bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellten Filmen zeigen, daß der optische Bandabstand für geringen C-Gehalt im wesentlichen vom H-Gehalt abhängt.

In Abbildung 18 ist die H-Konzentration N_H als Funktion des optischen Bandabstandes für unterschiedliche a-SiC:H-Filme (auf CH_4 , DSM, TSM und TetraSM basierend) dargestellt. Mit wachsendem E_G steigt die H-Konzentration an. Unterschiede zwischen den verschiedenen Kohlenstoffquellen sind für das eigene Material (Dreiecke in Abb. 18) nicht zu erkennen. Die in Abbildung 18 aufgeführten Vergleichswerte stammen von Beyer et al. [15] für CH_4 - und DSM-Filme, zum anderen von Matsuda et al. [27] für auf CH_4 basierendem Material, präpariert jeweils nach der PECVD-Methode. Die genannten Literaturwerte zeigen im Vergleich zum eigenen Material weitaus höhere H-Konzentrationen über den gesamten dargestellten Bandabstandsbereich.

Beyer et al. finden, im Gegensatz zu den eigenen Ergebnissen, mit DSM geringere H-Konzentrationen als bei " CH_4 "-Material, insgesamt aber dennoch deutlich höhere H-Konzentrationen als bei den eigenen hergestellten Filmen.

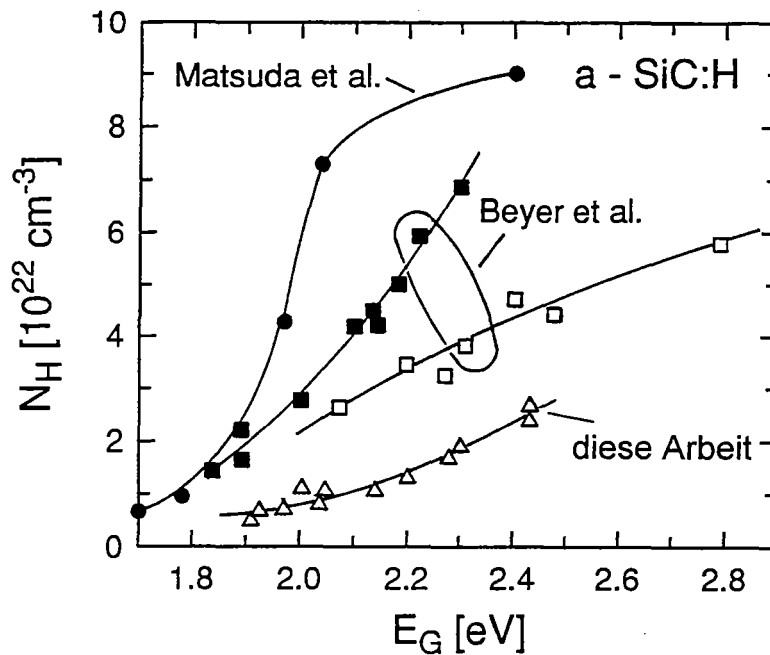


Abb. 18 Wasserstoffkonzentration N_H als Funktion des optischen Bandabstandes E_G . Dreieckige Symbole: eigene Werte; Quadrate: Werte nach Beyer et al. [15], geschlossen: mit CH_4 , offen: mit DSM präpariert; Kreise: Werte nach Matsuda et al. [27] für mit CH_4 präpariertes Material.

Gemessen wurden die von Beyer et al. und Matsuda et al. angegebenen Wasserstoffgehalte mit der H-Evolutionsmethode. Die verwendete Meßmethode kann jedoch nicht die gravierenden Unterschiede zum eigenen Material erklären, so daß gefolgert werden kann, daß letzteres insgesamt sehr viel weniger Wasserstoff enthält als das Vergleichsmaterial.

Wasserstoff sättigt in a-Si:H und verwandten Legierungen ungesättigte Valenzen (sog. dangling bonds) ab, die ungesättigt als intrinsische Defekte die Ladungsträgerrekombination erhöhen. Der im Netzwerk enthaltene Wasserstoff wirkt sich jedoch darüber hinaus negativ sowohl auf die Stabilität des Materials bei Bestrahlung mit Licht (Einfluß des Staebler-Wronski-Effekts [10, 71, 72, 73]), als auch auf die thermische Stabilität [6, 74] aus.

Shirai et al. [75] konnten zeigen, daß durch Verminderung des H-Gehaltes stabileres Material entsteht. Daher läßt der vergleichsweise niedrige H-Gehalt der im Rahmen dieser Arbeit präparierten Filme auch hier eine verbesserte Materialqualität erwarten.

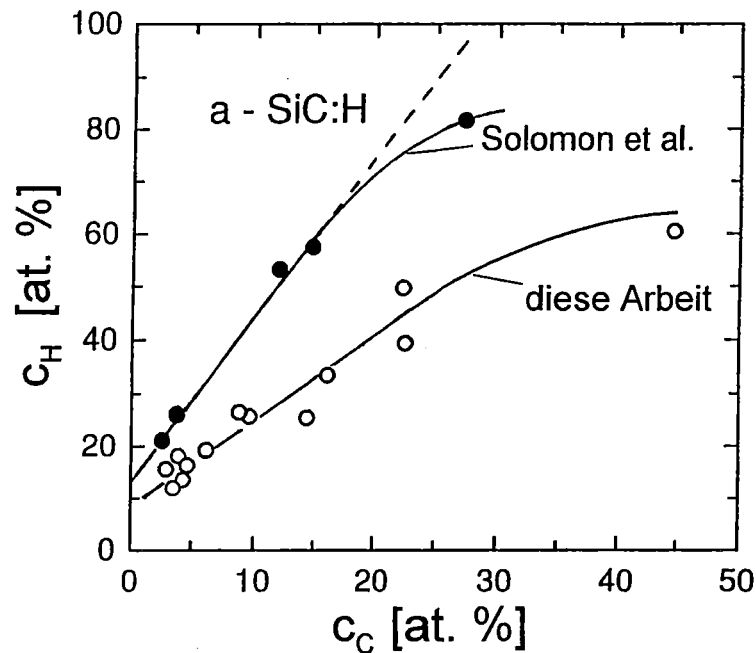


Abb. 19 Wasserstoffgehalt als Funktion des Kohlenstoffgehaltes für unterschiedliche Kohlenstoffquellen (CH_4 , DSM, TSM und TetraSM, offene Symbole). Zum Vergleich sind Werte von Solomon et al. [35] für auf CH_4 basierendem Material gezeigt (geschlossene Symbole).

Bezogen auf die Frage nach der Art und Weise, wie Kohlenstoff und Wasserstoff in den $a-SiC:H$ -Festkörper eingebaut werden, haben Sotiropoulos et al. [76] sowie Solomon et al. [35] nachgewiesen, daß der Einbau bei auf Methan basierendem Material, präpariert im Bereich niedriger Leistungsdichte (vgl. Abschnitt 3.1) hauptsächlich durch CH_3 -Gruppen erfolgt. Die genannten Autoren folgern dies aus Überlegungen bzgl. der Gasphasenchemie und aus der gefundenen Abhängigkeit des H-Gehaltes vom C-Gehalt im Festkörper. Solomon et al. schließen aus der beobach-

teten H-Gehalt-Zunahme im Verhältnis 3:1 zum C-Gehalt (Steigung ≈ 3 in Abb. 19) auf den CH_3 -Einbau, weshalb sie ihr Material als methyliertes amorphes Silizium bezeichnen. Dieser Schluß ist jedoch nur dann richtig, wenn man annimmt, daß der durch die Legierung zusätzlich eingebaute Wasserstoff hauptsächlich an den C-Atomen gebunden vorliegt. Dies wurde von Sotiropoulos et al. [76] mit Hilfe von IR-Messungen bestätigt.

Für die eigenen Proben, und zwar sowohl für auf CH_4 als auch auf SM basierende Filme, ist in Abbildung 19 lediglich eine Steigung < 2 zu beobachten. Daraus kann man schließen, daß im eigenen Material sehr viel weniger CH_3 -Gruppen als bei dem anderer Autoren enthalten sind.

Wie sich der Einbau von Wasserstoff und Kohlenstoff auf die Festkörperdichte ρ auswirkt, ist in Abbildung 20 zu sehen (ρ als Funktion von E_G für einige a-SiC:H-Proben): mit zunehmendem Bandabstand nimmt ρ stetig ab.

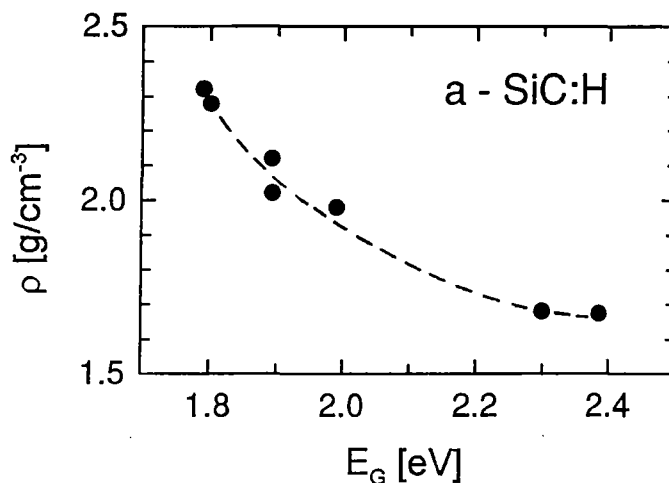


Abb. 20 Festkörperdichte von a-SiC:H als Funktion des optischen Bandabstandes

Bestimmt wurde ρ durch Wiegen des schichttragenden Substrates vor und nach der Präparation mittels einer Präzisionswaage (Genauigkeit: 100 μg). Dieses Verfahren ist aufgrund der Schichtdickeninhomogenitäten

und den daraus resultierenden Ungenauigkeiten beim Bestimmen der Schichtdicke sowie wegen der Wiegefehler mit einem Gesamtfehler von ca. $\pm 5\%$ behaftet.

In Abbildung 21 ist der statische Brechungsindex n_∞ für $\lambda \rightarrow \infty$, (vgl. Abschnitt 3.5.2), als Funktion des optischen Bandabstandes für mit unterschiedlichen Kohlenstoffquellen präpariertes Material dargestellt. Auch n_∞ nimmt mit steigendem Bandabstand kontinuierlich ab, unabhängig von der verwendeten kohlenstoffhaltigen Ausgangssubstanz.

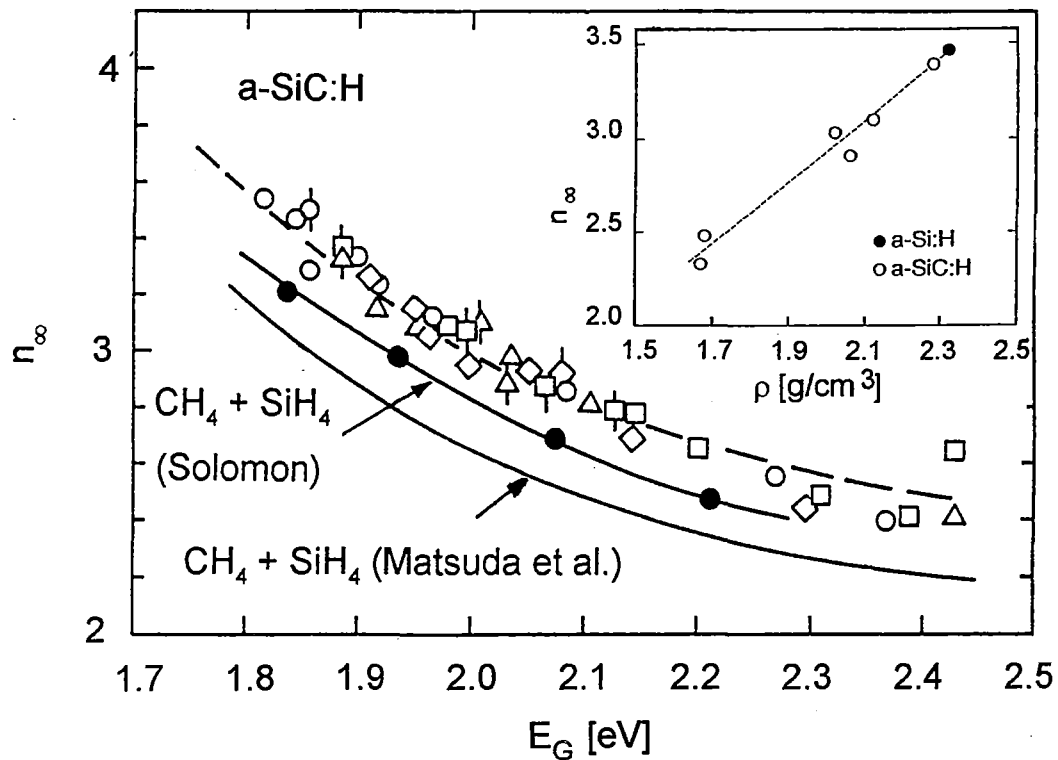


Abb. 21 Statischer Brechungsindex als Funktion des optischen Bandabstandes (Kohlenstoffquelle: Kreise: CH_4 ; Quadrate: DSM; Dreiecke: TSM; Rauten: TetraSM; gestrichene Symbole: mit 10facher Wasserstoffverdünnung); zum Vergleich sind von Solomon [77] und von Matsuda et al. [27] gefundene Abhängigkeiten dargestellt. In der Einfügung ist der Zusammenhang zwischen statischem Brechungsindex und Festkörperdichte abgebildet.

Zum Vergleich sind Werte anderer Autoren (Solomon, [77], Matsuda et al., [27]) für mit Methan präpariertes Material eingetragen. Die eigenen Proben zeigen über den gesamten untersuchten Bandabstandbereich im Vergleich zu den genannten Autoren einen wesentlich höheren Brechungsindex und damit eine höhere optische Dichte.

Wie man in Abbildung 20 und 21 erkennen kann, zeigen die Größen n_{∞} und ρ die gleiche Abhängigkeit vom optischen Bandabstand, sie verhalten sich demnach analog. Diese Korrelation zwischen optischer Dichte und Festkörperdichte ist in Abbildung 21 als Einfügung dargestellt. Ähnliches Verhalten wurde auch von Ley [78] für unterschiedlich präpariertes a-Si:H beschrieben.

Die Untersuchung der chemischen und stöchiometrischen Zusammensetzung macht deutlich, daß mit zunehmender C-Legierung der Wasserstoffgehalt gegenüber dem Kohlenstoffgehalt überproportional ansteigt. Ein hoher H-Gehalt im a-SiC:H führt zu wenig kompaktem, Mikrohohlräume enthaltendem Material. Je höher der H-Gehalt ist, desto weniger Bindungen können zum Aufbau eines kompakten, tetraedrischen SiC-Netzwerkes beitragen. Das Netzwerkgefüge des a-SiC:H wird also mit steigender Legierung aufgelockert (vgl. auch [23] und [38]).

Es wird an anderer Stelle gezeigt werden, daß unsere Filme im Vergleich zu Material aus der Literatur ("internationales Standardmaterial") weniger in CH_3 -Gruppen gebundenen Wasserstoff enthalten. Dies bedeutet, daß der Kohlenstoff in verstärktem Maße zu einer vernetzten Struktur beitragen kann.

Die eigenen Filme weisen aus diesen Gründen eine größere optische und Festkörperdichte als das zitierte Vergleichsmaterial auf, sind also im Netzwerkgefüge kompakter.

4.2 Optoelektronische Eigenschaften und Materialqualität

4.2.1 Legierungsabhängige Änderung der Urbachenergie und der Zustandsdichte

Der im vorigen Abschnitt beschriebene niedrige Wasserstoffgehalt der a-SiC:H-Filme sollte sich auch günstig auf die optoelektronischen Eigenschaften auswirken.

In Abbildung 22 ist die Urbachenergie, ermittelt durch PDS, für mit Methan und mit Silylmethanen hergestellte Proben über einen weiten Bandabstand-Bereich ($1,8 \text{ eV} \leq E_G \leq 2,4 \text{ eV}$) dargestellt. Zum Vergleich sind Werte der Solarex-Gruppe (Li et al., [66, 67]) für Methan-, DSM- und TSM-Material im Bereich $1,8 \text{ eV} \leq E_G \leq 1,95 \text{ eV}$ eingetragen, die ebenfalls nach der PDS-Methode bestimmt wurden.

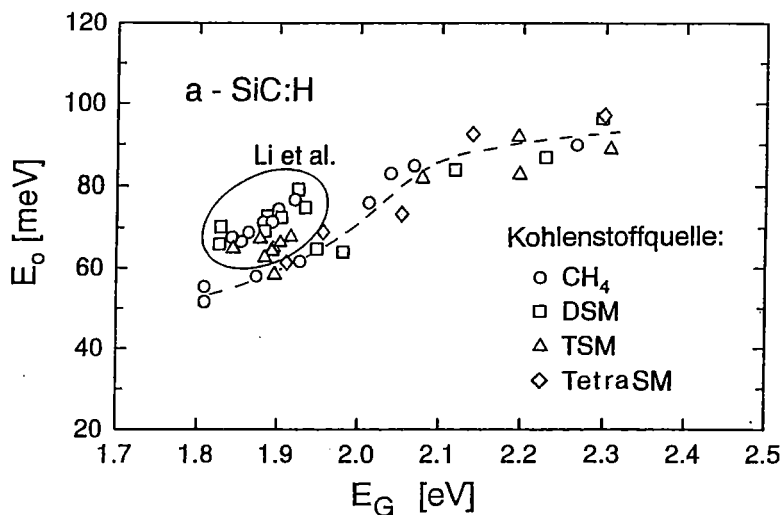


Abb. 22 Urbachenergie (aus PDS) als Funktion des optischen Bandabstandes für unterschiedlich präparierte a-SiC:H-Schichten. Vergleichswerte nach Li et al. [66, 67].

Die eigenen Meßwerte zeigen niedrige Urbachenergien $< 70 \text{ meV}$ bis

$E_G \approx 2,0$ eV und weisen auf qualitativ gute Filme (verbessertes Material im Vergleich zum "internationalen Standard") hin. Dabei werden ähnliche Werte für E_G für die mit unterschiedlichen Kohlenstoffquellen (CH_4 , SM) präparierten Proben beobachtet. Für optimiertes Material scheinen die von Li et al. gefundenen Unterschiede zwischen Methan-, DSM- und TSM-Proben zu verschwinden.

Mit steigender Kohlenstoff-Legierung und damit steigendem E_G wachsen die Urbachenergiwerte kontinuierlich an. Dies zeigt im wesentlichen eine Verbreiterung des Valenzbandausläufers an (wobei auch eine Zunahme der Defektdichte im Bereich der Bandlückenmitte einen Beitrag zur Erhöhung der Urbachenergie liefern kann). Somit kann auf eine Zunahme der strukturellen Unordnung im Material geschlossen werden (vgl. Abschnitt 3.5.2).

Die in Abschnitt 3.5.2 eingeführte defektcharakterisierende Größe $\alpha_{1,2}$ ist - als Maß für die Defektdichte im Bereich der Bandlückenmitte - in Abbildung 23 als Funktion von E_G für mit CH_4 , DSM, TSM und TetraSM hergestelltes Material dargestellt. Es zeigt sich ein ähnlicher Verlauf der Abhängigkeit von E_G wie für die Größe E_G . Mit zunehmender C-Legierung ist eine Zunahme von $\alpha_{1,2}$ und damit der Defektdichte im Bereich der Bandlückenmitte zu beobachten. Man kann dies auf die strukturellen Änderungen im Festkörper zurückführen, die nicht abgesättigte Bindungen zur Folge haben [37].

Die sehr niedrigen Werte von $\alpha_{1,2}$ über den gesamten Bandabstandsreich weisen das hergestellte Material als optoelektronisch sehr gut aus: im Vergleich dazu liegen die von Li et al. [66, 67] veröffentlichten Werte im E_G -Bereich $1,8 \text{ eV} \leq E_G \leq 1,95 \text{ eV}$ für mit CH_4 , DSM und TSM präpariertes Material deutlich schlechter (Li et al.: $\alpha_{1,2} = 5$ bis 26 cm^{-1} ; eigene Werte für $E_G \leq 2,0 \text{ eV}$: $\alpha_{1,2} \leq 8 \text{ cm}^{-1}$).

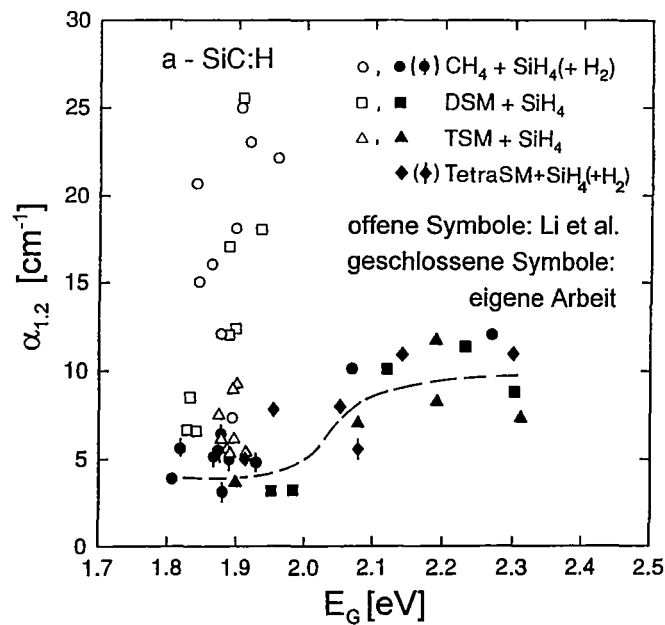


Abb. 23 Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten bei 1,2 eV, $\alpha_{1,2}$, vom optischen Bandabstand für verschiedene a-SiC:H-Schichten; Vergleichswerte von Li et al. [66, 67].

4.2.2 Legierungsbedingte Änderung der Transporteigenschaften

Durch zunehmende Legierung mit Kohlenstoff werden auch die Transporteigenschaften von a-SiC:H beeinflusst. Dies zeigt sich in Abbildung 24, in der die Dunkel- und die AM1-Photoleitfähigkeit bei Raumtemperatur in Abhängigkeit des optischen Bandabstandes dargestellt ist. Man erkennt eine drastische Abnahme sowohl von σ_D als auch von σ_{ph} mit steigendem E_G . Der Grund hierfür liegt, bezogen auf σ_{ph} , zum einen in der mit steigendem optischen Bandabstand abnehmenden Zahl von Photonen des solaren Spektrums, die absorbiert werden können; zum anderen führt die Materialverschlechterung aufgrund der steigenden Defektdichte - die Zunahme gegenüber a-Si:H beträgt für a-SiC:H mit $E_G \geq 2,1$ eV ca. eine Größenordnung - zu einer Beeinflussung sowohl der Dunkel- wie der

AM1-Photoleitfähigkeit: da die legierungsbedingten Defekte als Rekombinationszentren und Haftstellen wirken, wird die Ladungsträger-Lebensdauer der freien Elektronen und Löcher sowie deren Beweglichkeit reduziert.

Die Bandausläufer haben keinen Einfluß auf die AM1-Photoleitfähigkeit, da die Quasiferminiveaus bei dieser Beleuchtung weit genug entfernt von den Bandkanten liegen und nur Zustände zwischen den Quasiferminiveaus am Rekombinationsprozeß beteiligt sind [68].

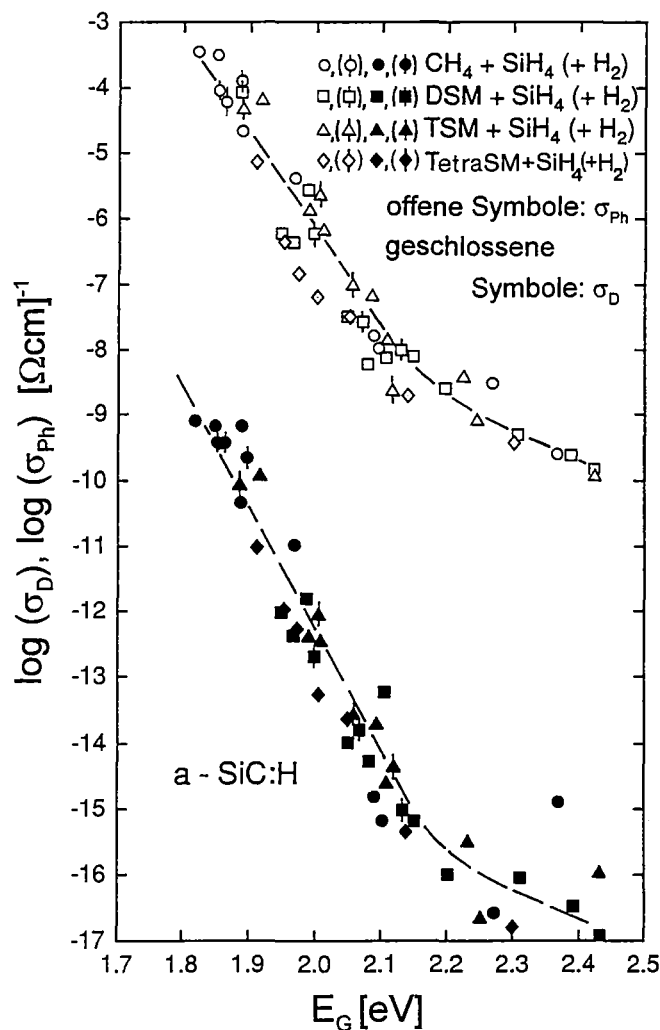


Abb. 24 Dunkel- (σ_{D}) und AM1-Photoleitfähigkeit (σ_{Ph}) bei Raumtemperatur, dargestellt über dem optischen Bandabstand. Leitfähigkeitswerte unterhalb von $10^{-13} (\Omega\text{cm})^{-1}$ wurden durch Extrapolation von Werten bei höheren Temperaturen auf Raumtemperatur erhalten.

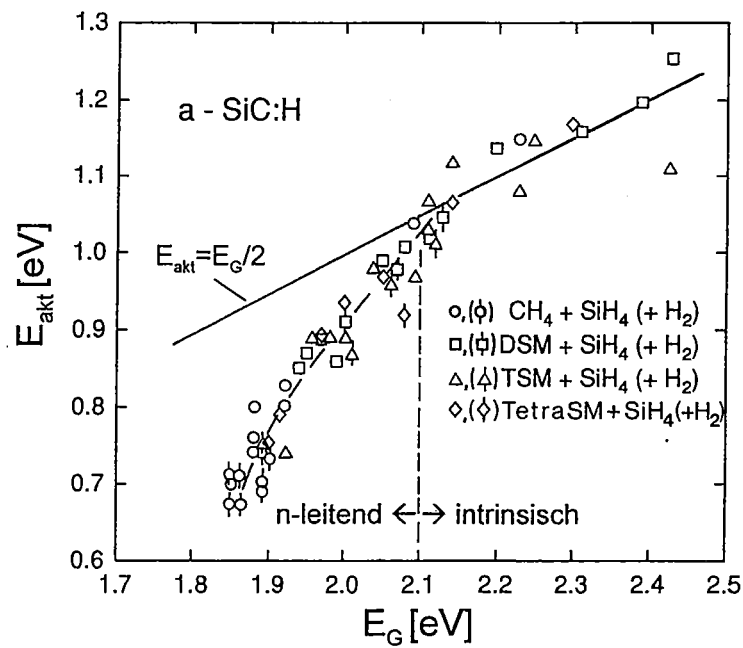


Abb. 25 Darstellung der Aktivierungsenergie der thermisch aktivierten Leitfähigkeit E_{akt} als Funktion des optischen Bandabstandes für unterschiedlich präparierte $a\text{-SiC:H}$ -Proben.

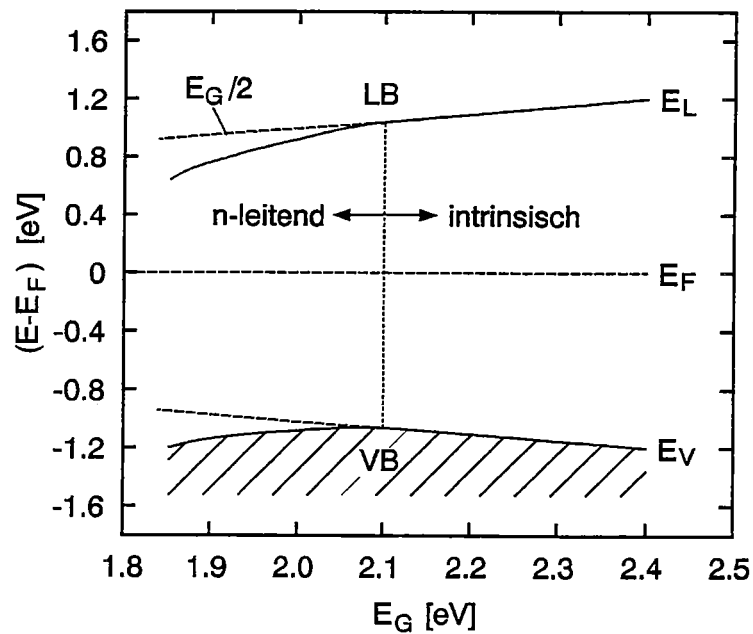


Abb. 26 Auf das Fermi-niveau bezogener Verlauf der Leitungs- und der Valenzbandkante, abgeleitet aus E_{akt} nach Abb. 25, als Funktion des optischen Bandabstandes.

In diesem Zusammenhang ist in Abbildung 25 die legierungsbedingte Beeinflussung der Aktivierungsenergie der Dunkelleitfähigkeit gezeigt. Daraus abgeleitet ist in Abbildung 26 die Lage der Leitungsbandunterkante E_L und die der Valenzbandoberkante E_V , bezogen auf das Fermi-niveau E_F , abgebildet.

Aus den beiden Abbildungen geht hervor, daß bis $E_G \approx 2,1$ eV undotiertes a-SiC:H-Material, wie a-Si:H auch, n-leitenden Charakter zeigt, d.h. die Elektronen Majoritätsladungsträger sind und somit hauptsächlich zum Stromtransport beitragen. Da sich durch C-Legierung die Defektdichte im Bereich der Bandlücke erhöht (vgl. Abbildung 23), wird E_F mit zunehmendem E_G zur Bandmitte hin verschoben. Für $E_G > 2,1$ eV befindet sich dann das Dunkel-Fermi-niveau in der Bandlückenmitte, und Valenz- und Leitungsbandkante verlaufen symmetrisch zur Fermi-niveaulage. Das Material hat somit intrinsischen Charakter, d.h., keine der beiden Ladungsträgerarten überwiegt.

Dies erklärt auch die Beobachtung, daß alle Größen, die die elektronischen Eigenschaften widerspiegeln (σ_D , σ_{Ph} , $\alpha_{1,2}$ und E_o), eine sprunghafte Änderung der Steigung bei $E_G \approx 2,1$ eV (was einem C-Gehalt von ca. 12 at.% entspricht) zeigen.

Im folgenden soll noch kurz auf die Anwendung von dotiertem a-SiC:H in Solarzellen eingegangen werden.

4.2.3 Bordotiertes a-SiC:H

Die Forderungen an eine für p-i-n-Solarzellen geeignete p-Fensterschicht nach möglichst großem optischem Bandabstand bei gleichzeitiger hoher Leitfähigkeit sind gegenläufiger Natur. Mit steigender Bordotierung lässt sich die Leitfähigkeit der p-Schicht zwar erhöhen (und damit das Dunkelferniveau bis ca. 0,4 eV zur Valenzbandkante hin verschieben [79]), jedoch sinkt mit steigendem Boreinbau der optische Bandabstand [80]. Zudem wird durch verstärkten Boreinbau auch die Absorption in der p-Schicht vergrößert, was eine verminderte Transparenz der Fensterschicht bedeutet.

Der Zusammenhang zwischen dem optischen Bandabstand und der Dunkelleitfähigkeit für p-a-SiC:H ist in Abbildung 27 dargestellt.

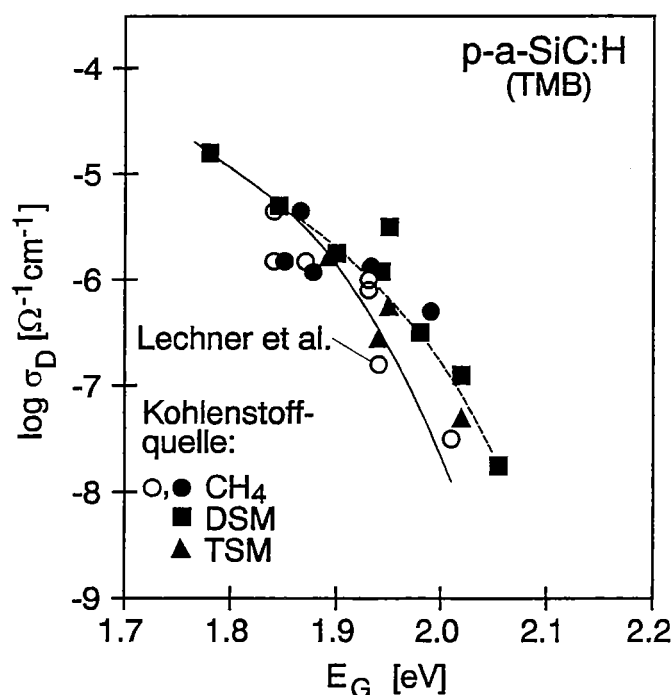


Abb. 27 Dunkelleitfähigkeit als Funktion des optischen Bandabstandes für auf CH₄, DSM und TSM basierendes p-a-SiC:H; Dotierstoff: Trimethylbor; Vergleichswerte nach [81].

Für die unterschiedlich stark dotierten Schichten wurde der Gasphasenanteil von Trimethylbor (TMB) an der für die Präparation verwendeten Gesamtgasmenge von 0,25 bis 2% variiert. Es ergibt sich ein charakteristischer Zusammenhang zwischen der Dunkelleitfähigkeit und dem optischen Bandabstand, unabhängig von der Dotierstoffkonzentration in der Gasphase. Der optimale Bandabstand der p-Schicht liegt bei $E_G \approx 2,0$ eV.

Die eigenen p-a-SiC:H-Schichten, basierend auf CH_4 , DSM und TSM (wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge konnten keine dotierten Filme mit TetraSM als Ausgangsstoff hergestellt werden), zeigen gegenüber dem Vergleichsmaterial von Lechner et al. [81] (konventionelles Standardmaterial der Firma PST) die Tendenz zu verbesserter Leitfähigkeit bei gleichem Bandabstand. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen an undotierten Proben (vgl. Abbildung 24) ist kein signifikanter Unterschied zwischen den mit den unterschiedlichen Ausgangssubstanzen präparierten Filmen zu erkennen.

4.3 Struktur und Bindungskonfigurationen

Zur Untersuchung der a-SiC:H-Netzwerkstruktur, d.h. der Bindungskonfigurationen der beteiligten Atome, sollen nun zunächst die mit den unterschiedlichen Ausgangssubstanzen (CH_4 , DSM, TSM und TetraSM als Kohlenstoffquelle oder Si-C-Bindungen enthaltende Stoffe) präparierten Filme bei dem für die Anwendung in Solarzellen relevanten optischen Bandabstand von $E_G \approx 2,0 \text{ eV}$ betrachtet und verglichen werden.

In der Abbildung 28 sind der Wasserstoff- und der Kohlenstoffgehalt als Funktion des prozentualen Anteils von Si-C-Bindungen in der Gasphase $n_{\text{Si-C}}$ (abhängig von der Kohlenstoffquelle) für die genannten Filme dargestellt. Innerhalb der experimentellen Reproduzierbarkeit bleiben c_{H} und c_{C} konstant.

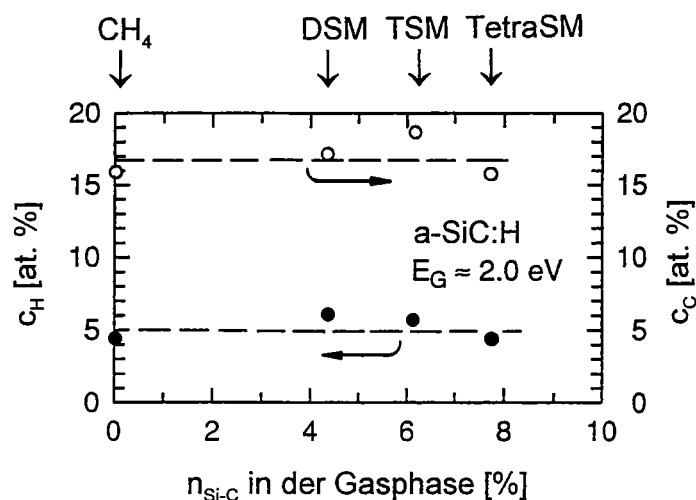


Abb. 28 C- und H-Gehalt als Funktion des prozentualen Anteils von Si-C-Bindungen in der Gasphase für vier verschiedene Proben (von links nach rechts: CH_4 , DSM, TSM und TetraSM als Kohlenstoffquelle) mit annähernd gleichem Bandabstand $E_G \approx 2,0 \text{ eV}$.

Trägt man für die Proben aus Abbildung 28 den Absorptionskoeffizienten der SiC stretching mode bei $\nu \approx 760 \text{ cm}^{-1}$ (detaillierte Diskussion findet

sich in Kapitel 5) und die Schwingungen der symmetrischen deformation modes der Si-CH₃- und C-CH₃-Konfigurationen, die bei $\nu = 1230 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1390 cm^{-1} auftreten [13, 82, 83] (abweichend von dieser Zuordnung, jedoch ohne Beschränkung der hier zu treffenden Aussagen bzgl. des Auftretens der CH₃-Moden, werden nach [51, 84] die genannten Absorptionen auf die symmetrische bzw. asymmetrische deformation mode der Si-CH₃-Konfiguration zurückgeführt), als Funktion des prozentualen Anteils von Si-C-Bindungen in der Gasphase für $E_G \approx 2,0 \text{ eV}$ auf (Abbildung 29), kann folgendes beobachtet werden: zum einen nimmt die IR-Absorption der SiC stretching mode mit steigendem $n_{\text{Si-C}}$ zu. Dies bedeutet, daß umso mehr Si-C-Bindungen in den Festkörper eingebaut werden, je mehr Si-C-Bindungen durch Verwendung von SM anstelle von CH₄ als Kohlenstoffquelle in der Gasphase angeboten werden.

Zum anderen sinkt mit steigendem $n_{\text{Si-C}}$ (und damit abnehmender Konzentration von C-H-Bindungen in der Gasphase) die Zahl der CH₃-Einheiten, die an Si- oder C-Atome gebunden sind.

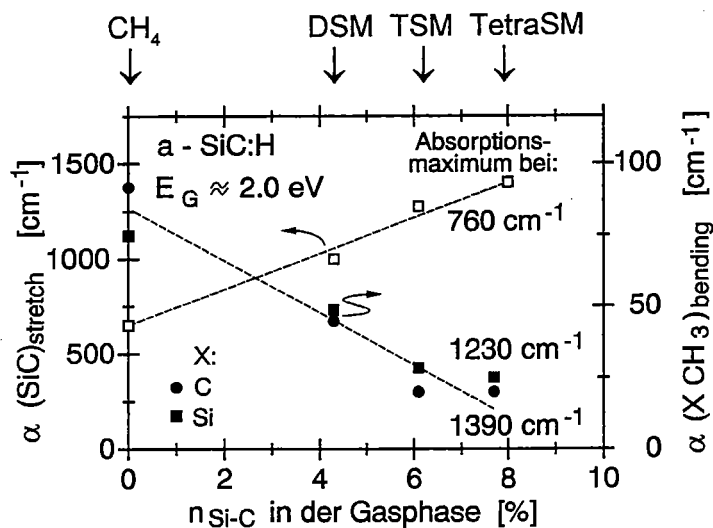


Abb. 29 Die IR-Absorptionskoeffizienten $\alpha(\text{SiC})_{\text{stretch}}$, $\alpha(\text{SiCH}_3)_{\text{bending}}$ und $\alpha(\text{CCH}_3)_{\text{bending}}$ als Funktion des prozentualen Anteils an Si-C-Bindungen in der Gasphase für mit CH₄, DSM, TSM und TetraSM präparierte Filme mit $E_G \approx 2,0 \text{ eV}$.

Es zeigen sich hier also strukturelle Unterschiede zwischen den stöchiometrisch und optoelektronisch gleichen Filmen, präpariert zum einen mit CH_4 , ("CH₄"-Material), zum anderen mit den Silylmethanen ("SM"-Material).

In den beiden folgenden Abbildungen (Abb. 30 und 31) sind die SiC stretching mode und die symmetrischen Si-CH₃- und C-CH₃ deformation modes über den gesamten untersuchten Bandabstandbereich bis 2,4 eV dargestellt.

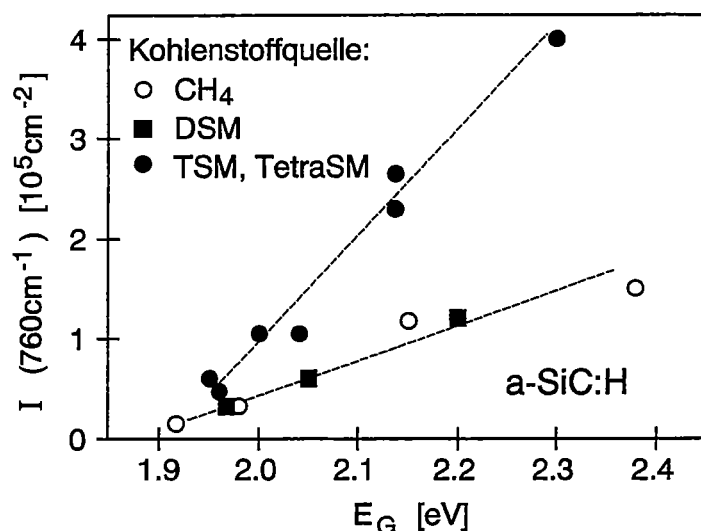


Abb. 30 Integral über die SiC stretching mode als Funktion des optischen Bandabstandes.

In Abbildung 30 wurde zum Materialvergleich nicht der Absorptionskoeffizient im Maximum, sondern das Integral über die gesamte Absorption der SiC stretching mode über E_G aufgetragen, da im Fall von SM eine breite Absorptionsbande im Bereich $\nu = 700$ bis 800 cm^{-1} , für CH_4 dagegen eine schmale Bande um 770 cm^{-1} zu beobachten ist. Da die betrachtete Absorptionsmode im IR-Spektrum nahe der sehr stark ausgeprägten SiH_m rocking/wagging mode ($m=1,2,3$) liegt und teilweise überlappt (vgl. Abb. 15), wurde letztere vom Gesamtspektrum subtrahiert.

In Abbildung 30 wird deutlich, daß die SiC stretching mode bei "TSM"- und "TetraSM"-Proben über den gesamten untersuchten Bandabstandbereich wesentlich stärker ausgeprägt ist als für "DSM"- und "CH₄"-Proben. Erstere enthalten somit im Festkörper mehr netzwerkbildende Si-C-Bindungen als "CH₄"-Proben. Es spiegelt sich also die Zahl der im Molekül enthaltenen Si-C-Bindungen im Festkörper wider. DSM charakterisiert hierbei aufgrund der gegenüber den anderen Silylmethanen schon im Molekül geringeren Zahl an Si-C-Bindungen den Übergang vom "CH₄"- zum "TSM"- und "TetraSM"-Material.

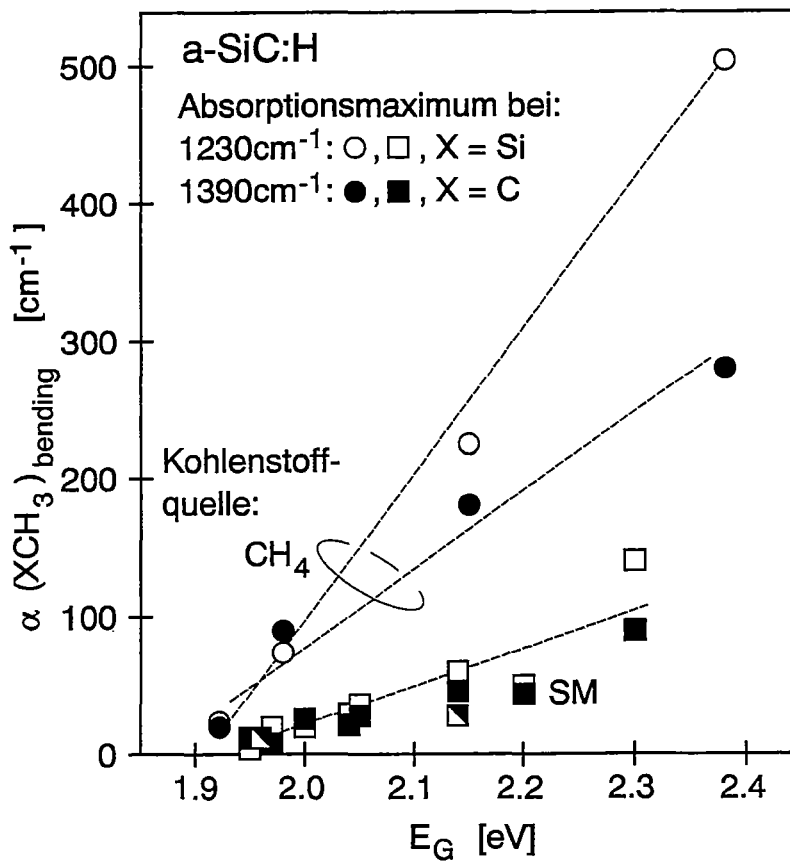


Abb. 31 Absorption der $\alpha(SiCH_3)_{\text{bending}}$ - und $\alpha(CCH_3)_{\text{bending}}$ -Mode als Funktion des optischen Bandabstandes.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt sich in Abbildung 31 für die symmetrischen deformation modes (bending) der Si-CH₃- und der C-CH₃-Konfigurationen bei 1230 cm⁻¹ bzw. 1390 cm⁻¹: diese Moden sind

für mit Methan hergestellte Filme über den gesamten untersuchten Bandabstandbereich wesentlich stärker ausgeprägt als für mit SM hergestelltes Material. Hier spiegelt sich die geringere Zahl von C-H-Bindungen in den SM-Molekülen wider. Durch den Einsatz von SM als kohlenstoffhaltige Ausgangssubstanzen kann also die Konzentration der CH_3 -Gruppen im Festkörper und damit auch die durch CH_3 -Gruppen induzierte Bildung von Mikrohohlräumen deutlich reduziert werden. Das Anwachsen der Absorption der beiden betrachteten Moden mit steigendem E_G ist mit dem durch zunehmende Legierung steigenden C- und damit auch steigenden H-Gehalt im Festkörper zu erklären.

Aus dem, wenn auch schwach ausgeprägten, Auftreten der Si- CH_3 - und C- CH_3 -Moden selbst für mit TetraSM - das keine C-H-Bindungen im Molekül enthält - präparierte Filme kann geschlossen werden, daß entweder in der Gasphase oder auf der wachsenden Oberfläche während der Präparation C-H-Bindungen auch neu gebildet werden. Dies bedeutet, daß selbst bei "sanfter" Präparation (im Bereich geringer Leistungsdichte, verbunden mit nicht zu geringem Präparationsdruck, vgl. Abschnitt 3.4) die Ausgangsmoleküle teilweise soweit zerlegt werden, daß auch die Si-C-Bindungen in den SM-Molekülen im Plasma aufbrechen. Dies ist jedoch wegen der geringen Bindungsenergie der Si-C-Bindung von 3,7 eV im Vergleich zu der der C-H-Bindung (4,5 eV, [15]) nicht überraschend. Die vergleichsweise große Bindungsenergie der C-H-Bindung erklärt darüber hinaus auch, daß mit dem großen Angebot an C-H-Bindungen in der Gasphase die Si- CH_3 - und die C- CH_3 -Absorptionsmoden der " CH_4 "-Filme wesentlich stärker ausgeprägt sind als bei den "SM"-Schichten.

Unterschiede zwischen den aus Methan und SM hergestellten Filmen sind auch bei den CH_m stretching modes ($m=1,2,3$) zu beobachten, die in a-SiC:H wie in a-C:H im Bereich von $\nu = 2800$ bis 3000 cm^{-1} auftreten (vgl. Abbildung 32). (Eine ausführliche Diskussion der CH_m stretching modes findet sich in [85] und [86] für amorphe Kohlenstofffilme).

Die Intensität dieser Moden ist im Vergleich zu den analogen SiH_m -Moden relativ gering; dies gilt für alle CH_m -Moden in Silizium-Kohlenstoffverbindungen und ist auf den Unterschied in den Elektronegativitäten von Si und C zurückzuführen (vgl. Abschnitt 5.1 sowie [85]).

Der Einbau von weniger CH_3 -Gruppen in "SM"- im Vergleich zum " CH_4 "-Material wird durch die nicht zu beobachtende CH_m stretching mode um $\nu \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 32; vgl. auch Abb. 14, TetraSM) bei "SM"-Filmen mit $E_G \approx 2,0 \text{ eV}$ angezeigt. Demgegenüber ist diese Mode bei $E_G \approx 2,0 \text{ eV}$ für " CH_4 "-Material deutlich ausgeprägt. In "SM"-Filmen sind die CH_m stretching modes bis $E_G \approx 2,2 \text{ eV}$ nicht zu beobachten; erst für $E_G > 2,2 \text{ eV}$ treten sie, wenn auch sehr schwach, auf.

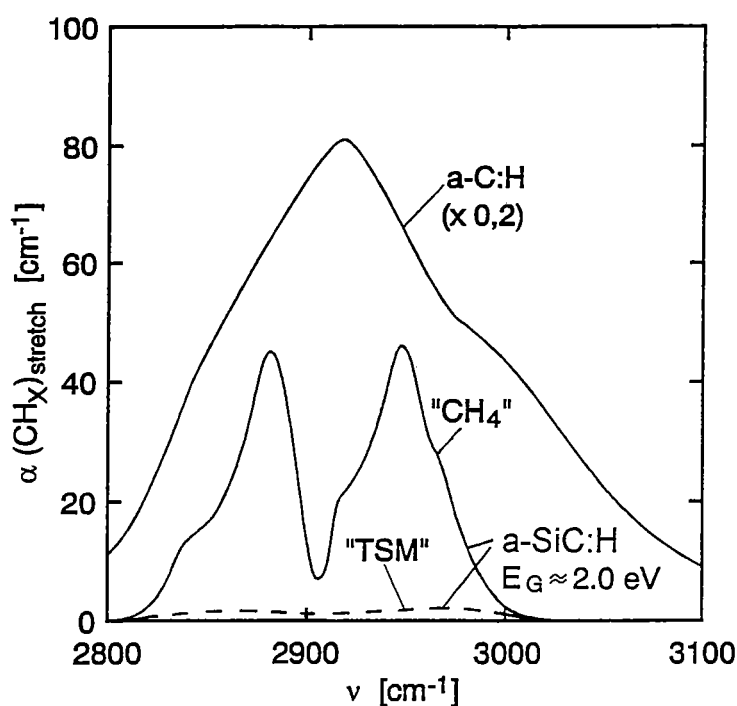


Abb. 32 Absorption der CH_m stretching modes für " CH_4 "- und "TetraSM"-a-SiC:H mit $E_G \approx 2,0 \text{ eV}$; zum Vergleich ist eine a-C:H-Probe gezeigt [86].

Es sollen nun die CH bending modes bei $\nu \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ (CH an Siliziumatome gebunden, SiCH) und bei 1330 cm^{-1} (CH an Kohlenstoffatome ge-

bunden, CCH) diskutiert werden. Deren Absorptionskoeffizienten sind in den Abbildungen 33 und 34 in Abhängigkeit von E_G dargestellt.

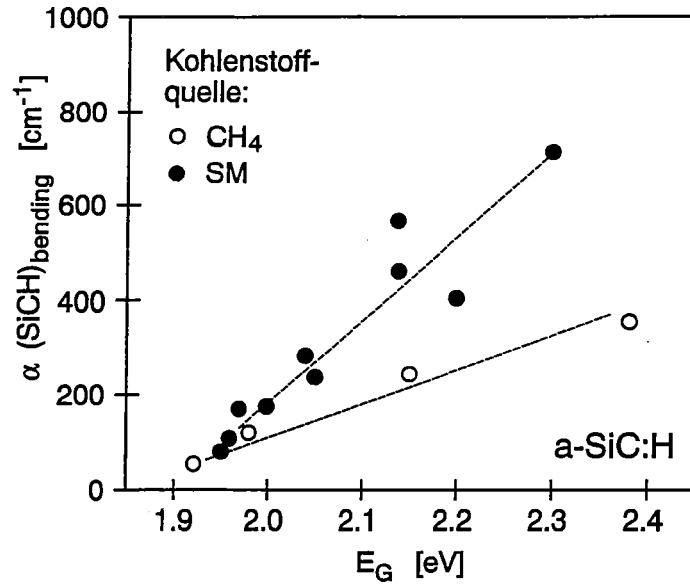


Abb. 33 SiCH bending mode für "CH₄"- und "SM"-Filme bei $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ als Funktion des optischen Bandabstandes.

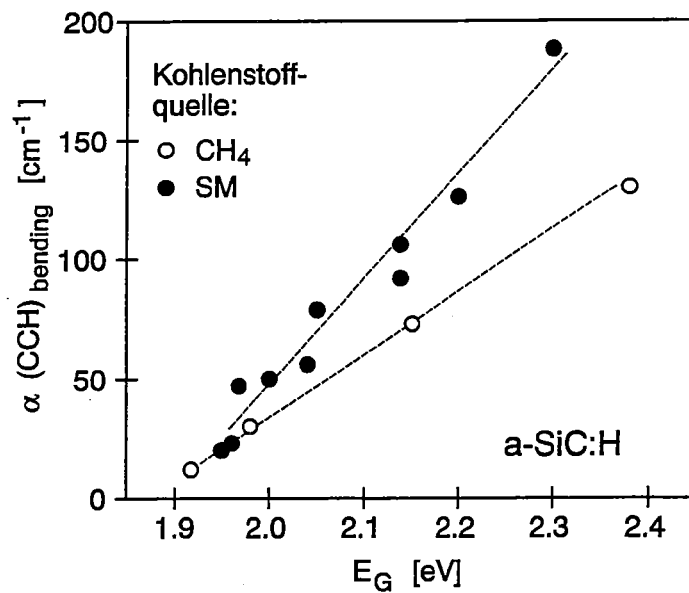


Abb. 34 CCH bending mode für "CH₄"- und "SM"-Filme bei $\nu = 1330 \text{ cm}^{-1}$ als Funktion des optischen Bandabstandes.

Die Zuordnung der Schwingungen bei 1000 cm^{-1} [87] und 1330 cm^{-1} zu den CH bending modes folgt direkt aus dem Vergleich von " CH_4 "- und "SM"-Material: beide Moden zeigen ähnliches Verhalten (vgl. Abbildungen 33 und 34). Die von einigen Autoren [13, 87, 88] vertretene Zuordnung der Schwingung bei 1330 cm^{-1} zur CH_3 -bending-Mode kann für das eigene Material nicht zutreffen, da die Schwingung bei 1330 cm^{-1} für "SM"-Filme über den gesamten untersuchten Bandabstandbereich stärker ausgeprägt ist als für " CH_4 "-Material, während die SiCH_3 - und CCH_3 - deformation modes (vgl. Abbildung 31) gerade umgekehrtes Verhalten zeigen. Eine weitergehende, ausführliche Diskussion bzgl. der Zuordnung der CH-bending-Moden zum genannten Wellenzahlenbereich folgt in Kapitel 5.

Es zeigt sich also, daß bei "SM"-Material bei gleichem optischem Bandabstand wesentlich mehr C-H-Bindungen auftreten als bei " CH_4 "-Material, dafür aber, wie zuvor im Zusammenhang mit den Abbildungen 29, 31 und 32 beschrieben, wesentlich weniger CH_3 -Gruppen eingebaut werden. Daraus muß gefolgert werden, daß in a-SiC:H, das mit SM hergestellt wurde, die Kohlenstoffatome stärker am Aufbau des Netzwerks beteiligt sein müssen als bei mit Methan präpariertem Material, da bei CH-Gruppen noch drei Bindungen für eine Vernetzung zur Verfügung stehen, während es bei CH_3 -Gruppen am C-Atom nur noch eine freie Bindung gibt, was keine Vernetzung zuläßt.

Aus den bisherigen Untersuchungen kann gefolgert werden, daß wegen der unterschiedlichen Einbaukonfigurationen zwei verschiedene Stoffklassen vorliegen, auf der einen Seite das "methylierte" " CH_4 "-Material, auf der anderen das mehrheitlich Si-C- bzw. C-H-Bindungen enthaltende "SM"-Material.

Da der Wasserstoffgehalt für beide Stoffklassen bei gleichem optischem Bandabstand jeweils konstant ist, stellt sich die Frage, in welcher Form der nicht an C-Atome gebundene Wasserstoff im "SM"-Material eingebaut ist. Um Aufschluß über die Art der Silizium-Wasserstoff-Bindungen in "CH₄"- und "SM"-Material zu erhalten, werden im folgenden die SiH_m rocking/wagging- sowie die SiH₂-, (SiH₂)_n- und SiH₃ deformation modes betrachtet.

In Abbildung 35 ist die maximale Absorption der SiH_m rocking/wagging modes dargestellt, die in a-SiC:H bei 640 cm⁻¹ zu beobachten ist.

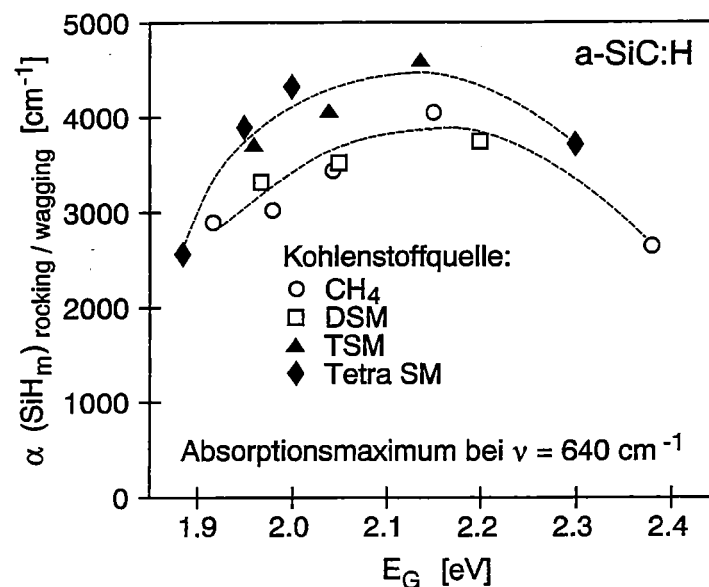


Abb. 35 Absorptionskoeffizienten der SiH_m rocking/wagging modes ($m=1,2,3$) bei $\nu = 640$ cm⁻¹ als Funktion des optischen Bandabstandes für auf CH₄, DSM, TSM und TetraSM basierendes a-SiC:H.

Es ist deutlich zu erkennen, daß "TSM"-und "TetraSM"-Filme im gezeigten Wellenlängenbereich eine wesentlich höhere Absorption aufweisen als "DSM"- und "CH₄"-Filme. Somit liegt bei ersteren wesentlich mehr an Si gebundener Wasserstoff vor. "DSM"-Filme charakterisieren hier, wie

auch schon bei der Si-C-Streckschwingungsmode (vgl. Abbildung 30) beobachtet, den Übergang von "CH₄"- zu "TSM"- und "TetraSM"-Material.

Die Absorption der SiH_m rocking/wagging modes steigt mit zunehmendem E_G zunächst bis ca. 2,15 eV an, wird dann jedoch wieder schwächer. Somit erhöht sich die Menge des an Silizium gebundenem Wasserstoffs mit steigendem E_G. Zugleich verringert sich jedoch mit zunehmender C-Legierung die Konzentration von Si-Atomen im Material, so daß die Konzentration an SiH_m-Gruppen im Netzwerk für höheren Bandabstand > 2,15 eV wieder abnimmt.

Eine quantitative Wasserstoffgehaltbestimmung über die Integration der SiH_m-Moden - wie bei a-Si:H üblich - ist für a-SiC:H nicht möglich, da ein Teil des Wasserstoffs an Kohlenstoff gebunden vorliegt. Die qualitativen Betrachtungen sind gerechtfertigt, da die getroffenen Aussagen für jeden Bandabstand gelten.

Der in Abbildung 35 beobachtete Unterschied bzgl. der Konzentration von SiH_m-Konfigurationen im Netzwerk zwischen "CH₄"- und "SM"-Filmen wird in der folgenden Abbildung 36, worin die SiH₂-, (SiH₂)_n- und SiH₃ deformation modes gezeigt sind, noch deutlicher.

In organischen Siliziumverbindungen können die deformation modes der SiH₂- und der SiH₃-Gruppe im Bereich $\nu = 800$ bis 985 cm^{-1} beobachtet werden [83]. Für a-Si:H tritt nach [69] und [89] bei der Wellenzahl 875 cm^{-1} die scissors bending mode der isolierten SiH₂-Konfiguration auf; der Dublette bei 845 cm^{-1} und 890 cm^{-1} (bzw. für hohen Wasserstoffgehalt bei 862 cm^{-1} und 907 cm^{-1}) können die deformation modes von (SiH₂)_n-Polysilanketten (n bezeichnet die Kettenlänge) zugeordnet werden. Das Auftreten von SiH₃ deformation modes in a-Si:H ist in der Literatur noch nicht eindeutig belegt: Cardona [82] und Brodsky et al. [90] ordnen der Dublette bei 860 cm^{-1} und 920 cm^{-1} die symmetrischen bzw. asymmetrischen deformation modes der SiH₃-Konfiguration zu. Lucovsky et al. [69] führen die Dublette auf (SiH₂)_n-Polysilanketten zurück.

Die in a-Si:H auftretenden Absorptionen im Bereich von 845 bis 920 cm^{-1} können in a-SiC:H an ähnlicher Stelle beobachtet werden [87, 90], wenn auch mit steigendem Bandabstand zu höheren Wellenzahlen hin verschoben.

In Abbildung 36 sieht man deutlich, daß die die Absorption von SiH_m -Gruppen indizierenden bending modes im Bereich von $\nu = 820$ bis 980 cm^{-1} über den gesamten untersuchten Bandabstandsbereich (in Abbildung 36 anhand von jeweils drei verschiedenen Werten von E_G gezeigt) für mit TetraSM (als typischem Vertreter der Silylmethane) präparierte Filme, a), wesentlich stärker ausgeprägt sind als für "Methan"-Material, b). Ferner ist, im Gegensatz zu den " CH_4 "-Filmen, beim "SM"-Material zusätzlich zur Dublette bei 850 cm^{-1} und 900 cm^{-1} eine mit steigendem optischem Bandabstand stark zunehmende Bande bei 930 cm^{-1} zu beobachten. Aufgrund des hohen Anteils an Silylgruppen in den SM-Molekülen und der Beobachtung, daß sich eine tendenzielle Zunahme der gefundenen Bande bei "DSM"- über "TSM"- zu "TetraSM"-Filmen zeigt, liegt die Interpretation nahe, daß es sich hierbei um die (asymmetrische, vgl. oben) SiH_3 deformation mode handelt. Voraussetzung hierfür ist jedoch die Annahme, daß im Ausgangsstoff vorhandene Silylgruppen unverändert in das amorphe Netzwerk eingebaut werden.

Aus den Abbildungen 35 und 36 geht somit hervor, daß in "SM"-Filmen in verstärktem Maße sowohl SiH_2 -Gruppen und $(\text{SiH}_2)_n$ -Polysilanketten als auch - sofern die diesbezüglich gegebene Interpretation richtig ist - SiH_3 -Konfigurationen auftreten. Damit wird deutlich, daß in den "SM"-Filmen der zusätzlich eingebaute Wasserstoff vorwiegend an Si-Atomen gebunden vorliegt, während er in "Methan"-Material hauptsächlich an C-Atome gebunden ist.

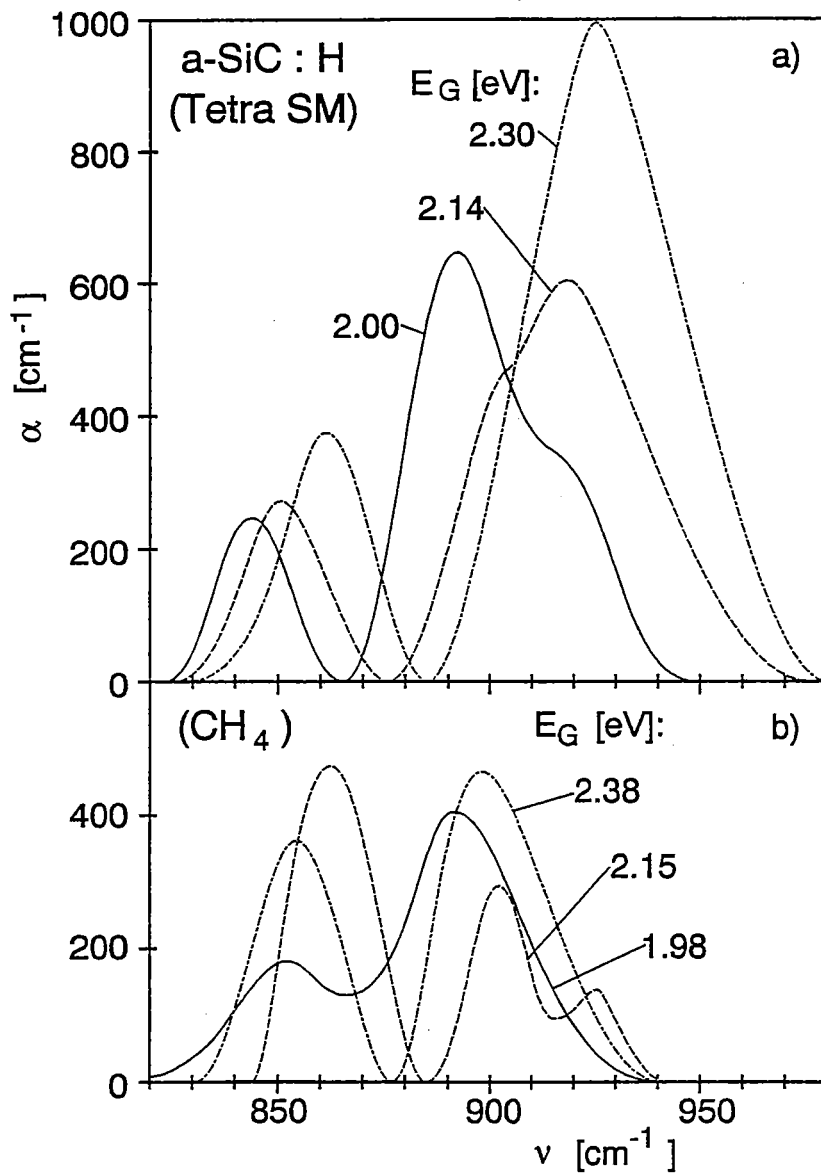


Abb. 36 IR-Absorptionsspektren im Wellenzahlenbereich 820 bis 980 cm⁻¹, a) für "TetraSM"- und b) für "CH"-Filme mit unterschiedlichen optischen Bandabständen. Die Anteile anderer Absorptionen unterhalb von 820 cm⁻¹ und oberhalb von 980 cm⁻¹ wurden subtrahiert.

Zusammenfassend ergibt sich nun folgendes strukturelles Bild für die beiden gefundenen Stoffklassen:

Bei der ersten Stoffklasse, dem mit Methan präparierten Material, wird der Kohlenstoff hauptsächlich in Form von CH_3 -Gruppen eingebaut (vgl. Abbildung 37, oben links). Dabei bildet sich um jede CH_3 -Gruppe ein Mikrohohlraum aus, dessen innere Oberfläche entweder ungesättigte (dangling bonds) oder mit H-Atomen abgesättigte Bindungen trägt, da bei einer CH_3 -Gruppe keine netzwerkbildenden Bindungen zur Verfügung stehen. Mit steigender C-Legierung nimmt daher die Vernetzung im Material ab (vgl. Abbildung 37, unten links). Hierdurch erklärt sich die Abnahme der Festkörper- wie der optischen Dichte mit steigendem optischem Bandabstand, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben. Desweiteren enthalten "Methan"-Filme eine vergleichsweise geringe Konzentration an Si-C-Bindungen im Festkörper.

Bei der anderen Stoffklasse, dem mit Silylmethanen präpariertem Material, existiert eine vergleichsweise höhere Konzentration an Si-C-Bindungen im Festkörper. Kohlenstoff wird entweder tetraedrisch (vgl. Abbildung 37, oben rechts) oder durch CH-Gruppen in das Netzwerk eingebaut. Der mit steigendem E_g zusätzlich eingebaute Wasserstoff liegt hauptsächlich in SiH_2 - und SiH_3 -Gruppen sowie in $(\text{SiH}_2)_n$ -Polysilanketten gebunden vor (vgl. Abbildung 37, unten rechts).

Auch um die $\text{SiH}_{2,3}$ -Gruppen und die $(\text{SiH}_2)_n$ -Polysilanketten herum bilden sich Mikrohohlräume aus, wodurch sich bei dieser zweiten Stoffklasse ebenfalls eine Abnahme der Festkörper- wie der optischen Dichte ergibt.

Die aufgrund der erhöhten Konzentration von netzwerkbildenden Si-C-Bindungen und der Reduzierung von CH_3 -Gruppen im mit SM präparierten Material eigentlich zu erwartende Materialverbesserung wird durch die verstärkte Bindung von Wasserstoff an Siliziumatome ($\text{SiH}_{1,2,3}$) verhindert. Aus diesem Grunde zeigen sich für beide Stoffklassen ähnliche optoelektronische Eigenschaften.

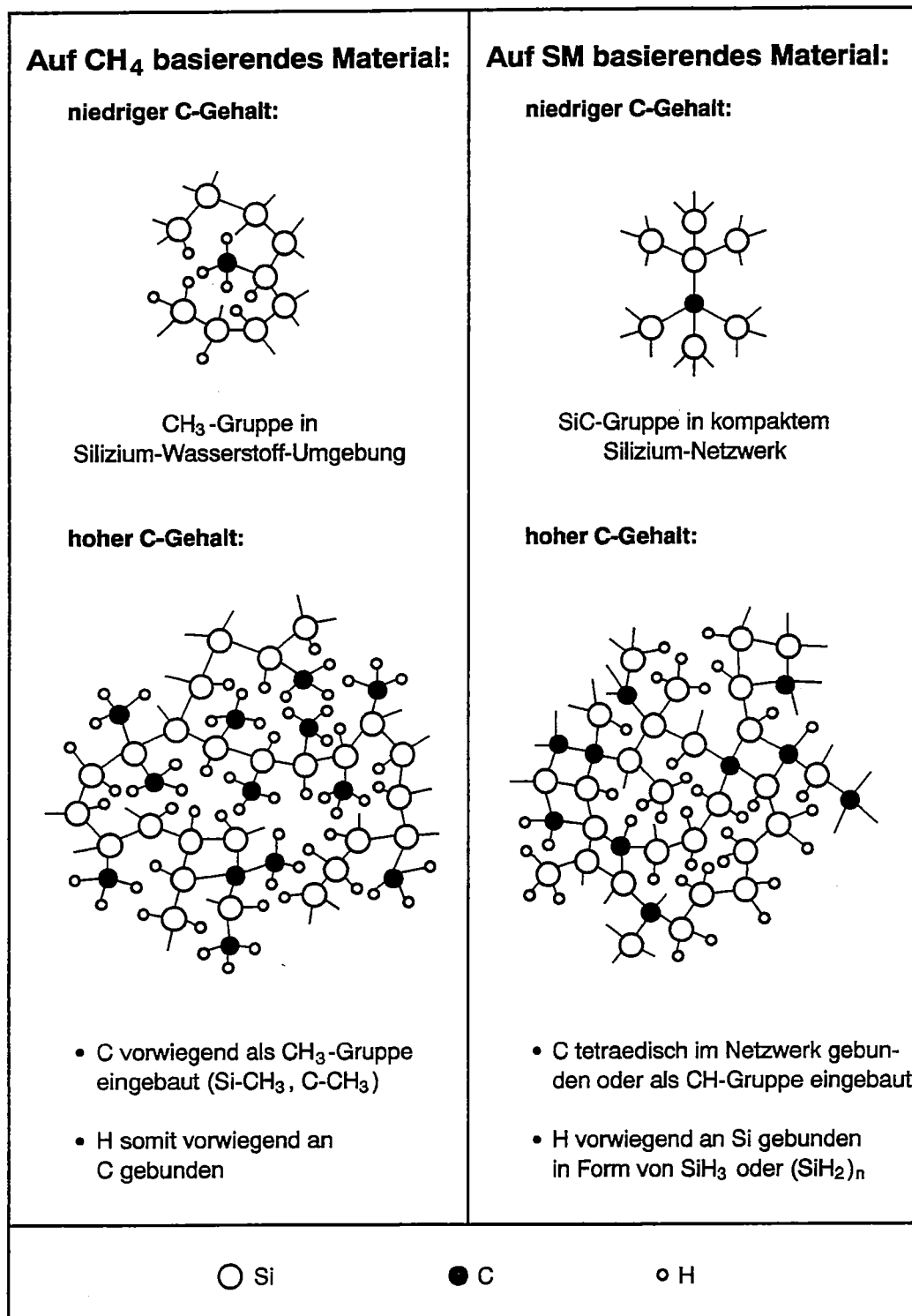


Abb. 37 Typische Bindungskonfigurationen (schematisch) von auf CH₄ (links) und auf SM (rechts) basierendem a-SiC:H.

5. Konsequenzen der Festkörperstruktur für die CH- und SiC-Oszillatoren

In der Literatur werden die SiC stretching mode und die CH bending modes unterschiedlich interpretiert und diskutiert. Da gerade bei diesen Moden Unterschiede zwischen "SM"- und "CH₄"-Material sichtbar werden, bietet der Vergleich der Infrarotspektren die Möglichkeit einer detaillierten Analyse bzw., wie im Fall der CH bending modes, einer Neuinterpretation dieser Moden.

5.1 Diskussion der CH-Biegeschwingungsmoden

Die Absorptionen bei $\nu \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ und bei 1330 cm^{-1} sind in den Abbildungen 33 und 34 für "CH₄"- und "SM"-Material sowie in Abbildung 38 für "DSM"-, "TSM"- und "TetraSM"-Filme dargestellt. In Tabelle 5 werden einige diesbezüglich in der Literatur getroffene Zuordnungen wiedergegeben. Dabei sei im voraus erwähnt, daß bei $\nu \approx 1000$ bis 1100 cm^{-1} die Si-O-Si-Mode in a-Si:H- und a-SiC:H-Filmen mit Sauerstoffgehalten im Prozentbereich auftritt [83, 85]. Da die O-Konzentration der hergestellten Filme lediglich $8 \cdot 10^{18}$ bis $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ beträgt (bestimmt mit Sekundärionen-Massenspektrometrie, SIMS), was einem O-Gehalt $\leq 1\%$ entspricht, kann das Auftreten der Absorption bei 1000 cm^{-1} nicht auf den Einbau von Sauerstoff zurückzuführen sein.

Tab. 5 Modenzuordnungen (Literaturangaben) zu den Schwingungen bei 1000 cm^{-1} und 1330 bis 1340 cm^{-1}

Schwingung [cm^{-1}]	Zuordnung	Material	Referenz
950	Si-CH ₃ wagging	a-SiC:H	[91, 92, 93]
1000	CH bending	a-SiC:H	[13, 87, 94]
1000-1100	Si-O-Si stretching	a-Si:H, a-SiC:H	[83, 85]
1330-1340	CH bending	verzweigte Alkane	[83, 85]
	CH bending	a-SiC:H	[95]
	CH _{2,3} sym. bending	a-SiC:H	[13, 88]
	CH ₃ asym. bending	a-SiC:H	[87]
	CH ₂ sciss. bending	a-SiC:H	[51], [96]

Aus dem Vergleich von "SM"- und "CH₄"-Material ergibt sich nun folgende Modenzuordnung: bei 1000 cm^{-1} schwingt die CH-Gruppe, wenn diese an Silizium gebunden vorliegt. Mit Kohlenstoffatomen als Bindungspartner ist die CH-Mode zu höheren Wellenzahlen hin verschoben und schwingt bei 1330 cm^{-1} . Diese Interpretation stützt sich auf folgende Überlegungen:

1. Im IR-Spektrum des flüssigen TSM tritt bei 1024 cm^{-1} eine Absorption auf, die auf die CH bending mode zurückzuführen ist [42, 43]. Bei TetraSM, das keine CH-Gruppe enthält, fehlt diese Mode. Demgegenüber kann in verzweigten Kohlenwasserstoffen, die CH-Gruppen enthalten, die CH-Schwingung bei 1340 cm^{-1} beobachtet werden [83, 85].

2. Die unterschiedlichen CH-Schwingungsfrequenzen sind auf die Änderung der Polarität der den Oszillator bildenden CH-Gruppe zurückzuführen. Einmal ist diese an Si-Atome, das andere Mal an C-Atome gebunden, wobei im Falle benachbarter Si-Atome negative Ladung zum C-Atom der CH-Gruppe verschoben wird [87] (die Elektronegativitäten von Si und C sind nach Pauling [97] 1,8 bzw. 2,5). Analog dazu findet man dieses Verhalten auch bei den symmetrical deformation modes der CH_3 -Konfiguration (vgl. Abschnitt 4.3).

3. Sowohl bei 1000 cm^{-1} als auch bei 1330 cm^{-1} ist zu beobachten, daß die Absorption mit steigendem C-Gehalt im Festkörper zunimmt und über den gesamten untersuchten Bandabstandbereich für "SM"-Material wesentlich stärker ausgeprägt ist als für " CH_4 "-Material (vgl. die Abbildungen 33 und 34). Dies ist durch die Zuordnung beider Wellenzahlen zur CH bending mode erklärbar (analog dazu zeigen die deformation modes der CH_3 -Gruppe, Si- CH_3 bei 1230 cm^{-1} und C- CH_3 bei 1390 cm^{-1} , zueinander ähnliches Verhalten, vgl. Abbildung 31), nicht jedoch durch die Interpretation nach [13, 87] und [88], bei der die Schwingung bei $\nu = 1330\text{ cm}^{-1}$ einer CH_3 bending mode zugeordnet wird (vgl. Tabelle 5): die Schwingung bei 1330 cm^{-1} läßt sich nicht mit den deformation modes Si- CH_3 (bei 1230 cm^{-1}) und C- CH_3 (bei 1390 cm^{-1}) korrelieren. Wie der Vergleich von Abbildung 31 mit der Abbildung 34 bzgl. des " CH_4 "- und "SM"-Materials zeigt, steigen die deformation modes von Si- CH_3 und C- CH_3 mit zunehmendem Bandabstand für " CH_4 "-Filme stärker an als für "SM"-Filme; dies ist für die Moden bei 1330 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} (vgl. Abbildung 33 und 34) gerade umgekehrt. Die Zuordnung der zitierten Autoren kann demnach für das eigene " CH_4 "- und "SM"-Material nicht zutreffen.

Auch Temper-Experimente [95] zeigen, daß mit zunehmender H-Effusion, verursacht durch steigende Temperatur (bis $320\text{ }^\circ\text{C}$), die Absorption sowohl der Si- CH_3 - als auch der C- CH_3 deformation mode zu-

gunsten der anwachsenden 1330 cm^{-1} -Mode abnimmt. Erst für Temperaturen größer als 320 °C wird ein Absinken auch der Absorption bei 1330 cm^{-1} beobachtet. Die Autoren folgern aus ihren Experimenten, daß durch das Tempern zunächst zwei H-Atome, die aus der CH_3 -Gruppe herausgelöst werden, zu H_2 rekombinieren. Diese diffundieren dann aus dem Material heraus, wodurch CH-Gruppen im Netzwerk entstehen. Bei weiterer Temperaturerhöhung ($> 320\text{ °C}$) effundiert auch das dritte H-Atom.

Die Mode bei 1000 cm^{-1} wird von den genannten Autoren zwar als Si-O-Si-Schwingung interpretiert, zeigt jedoch in den von ihnen veröffentlichten IR-Spektren eine gleiche tendenzielle Veränderung wie das Signal bei 1330 cm^{-1} .

4. TSM weist im Molekül genau eine CH-Gruppe, gebunden an Si-Atome, auf. In Übereinstimmung dazu kann in Abbildung 38 beobachtet werden, daß im Festkörper die Schwingung bei 1000 cm^{-1} für TSM-Filme im Vergleich zu den "DSM"- oder "TetraSM"-Filmen die größte Absorption bei jeweils gleichem Bandabstand zeigt.

(Wegen der insgesamt zu schwachen Absorption kann diese Differenzierung zwischen "DSM"-, "TSM"- und "TetraSM"-Material bei der Schwingung um 1330 cm^{-1} nicht nachgewiesen werden).

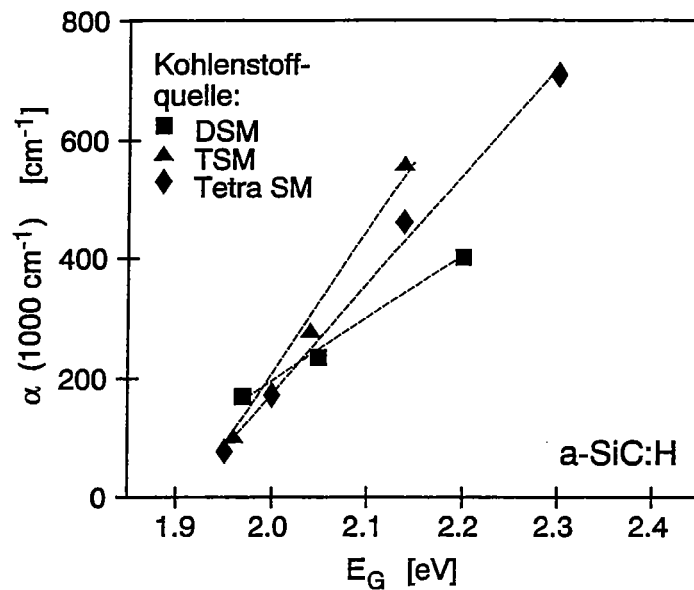


Abb. 38 Vergleich der Absorptionskoeffizienten bei $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ von "DSM"-, "TSM"- und "TetraSM"-Material als Funktion des optischen Bandabstandes.

5. Auch durch die folgenden Überlegungen werden die Zuordnungen unterstützt:

A. Die Absorption der Mode bei 1000 cm^{-1} ist bei gleichem Bandabstand stärker ausgeprägt als die bei 1330 cm^{-1} (vgl. Abb. 33 und 34). Sie beträgt z.B. für "SM"-Material mit $E_G \approx 2,0 \text{ eV}$ bei $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ca. 200 cm^{-1} , bei $\nu = 1330 \text{ cm}^{-1}$ lediglich ca. 50 cm^{-1} . Dieses Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß für a-SiC:H mit geringem C-Gehalt die Wahrscheinlichkeit einer Bindung von CH-Gruppen an Kohlenstoff relativ gesehen geringer ist als die für an Silizium gebundene.

Zudem sind in a-SiC:H diejenigen Moden, in die Siliziumatome involviert sind, in der Regel relativ stark ausgeprägt (große Oszillatorenstär-

ke) im Vergleich zu denen mit Kohlenstoffbeteiligung (geringe Oszillatorenstärke). Dies zeigt sich z.B. an der starken SiH_m stretching mode im Vergleich zur schwach absorbierenden CH_m stretching mode [87].

B. Beobachtet wird, daß die Absorptionsbanden bei 1000 cm^{-1} und bei 1330 cm^{-1} unterschiedliche energetische Breiten aufweisen (bei ersterer zeigt sich eine Absorption im Wellenzahlenbereich 950 bis 1050 cm^{-1} , bei letzterer lediglich eine Absorption im Bereich 1310 bis 1330 cm^{-1}). Eine mögliche Erklärung dieses Unterschiedes kann darin gesehen werden, daß die Verbreiterung der Mode bei 1000 cm^{-1} durch die unterschiedliche Zahl an möglichen Si-Bindungspartnern (ein, zwei oder drei Si-Atome) zustande kommt, wohingegen für das 1330 cm^{-1} -Signal nur C-Atome als Bindungspartner auftreten.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß für viele Silizium-Kohlenstoff-Verbindungen im Bereich zwischen 1000 bis 1110 cm^{-1} auch die wagging mode der CH_2 -Gruppe, gebunden an Si-Atome, beobachtet wird [83] und es zu einer Überlagerung dieser mit der CH-Mode bei 1000 cm^{-1} kommt. Als Beispiele für das Auftreten der CH_2 wagging mode seien hier folgende Substanzen angeführt: im gasförmigen DSM findet man die CH_2 wagging modes bei 1054 cm^{-1} [42, 43]; in polymeren Carbosilanen können Si- CH_2 -Si-Schwingungen im Bereich von 1000 cm^{-1} beobachtet werden [98]; für amorphe $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Filme, hergestellt aus einer heliumverdünnten Mischung aus SiH_4 und CH_4 in einer Plasmaentladung, wird das Auftreten von Si- CH_2 -Si wagging modes als mögliche Ursache für die Mode bei 1000 cm^{-1} angesehen [99, 100], vgl. auch [83].

Zusammenfassend ergibt sich aus den genannten Überlegungen heraus ein schlüssiges Bild, das die in dieser Arbeit getroffene Zuordnung (Schwingung bei 1000 cm^{-1} : CH bending für CH-Gruppen an Siliziumatomen; Schwingung bei 1330 cm^{-1} : CH bending für CH-Gruppen an Kohlenstoffatome gebunden) als zutreffend erscheinen läßt.

5.2 Legierungsbedingte Modenverschiebungen und Diskussion der SiC-Streckschwingungsmode

In a-SiC:H kann mit zunehmender C-Legierung und damit steigendem E_G ein genereller Trend zur Verschiebung der Lage aller CH_m - und SiH_m -Moden (bzw. deren Absorptionsmaxima) zu höheren Wellenzahlen hin beobachtet werden. Dieses Verhalten weist auf legierungsbedingte strukturelle Änderungen im Material hin und soll daher in diesem Abschnitt näher betrachtet werden.

Im allgemeinen ist die Lage von lokalen Infrarot-Schwingungsmoden von mehreren Faktoren abhängig. Ausschlaggebend ist in erster Linie die Masse der beteiligten Atome des Oszillators, deren Ladung und Polarisierbarkeit, bzw., bei mechanischer Betrachtung, die Kraftkonstante zwischen den beteiligten Atomen [101]. Darüber hinaus wird die Lage einer Mode wesentlich von der Elektronegativität direkt an den Oszillator gebundener Atome bzw. Gruppen, von einer möglichen Kopplung mit anderen Schwingungsmoden, durch Bindungswinkeländerungen sowie von der gesamten Umgebung (insbesondere im Falle von Festkörpern) beeinflusst [69, 89, 102].

In Abbildung 39 a) ist die in a-SiC:H mit steigendem Bandabstand auftretende Modenverschiebung zu höheren Wellenzahlen für " CH_4 "- und "SM"-Filme am Beispiel der Si- CH_3 und C- CH_3 deformation modes bei 1230 cm^{-1} bzw. 1390 cm^{-1} und der CH bending modes bei 1000 cm^{-1} und 1330 cm^{-1} als Funktion des optischen Bandabstandes bis $E_G \approx 2,4\text{ eV}$ dargestellt. Das auf SM basierende Material zeigt hierbei die gleiche Tendenz wie " CH_4 "-Filme.

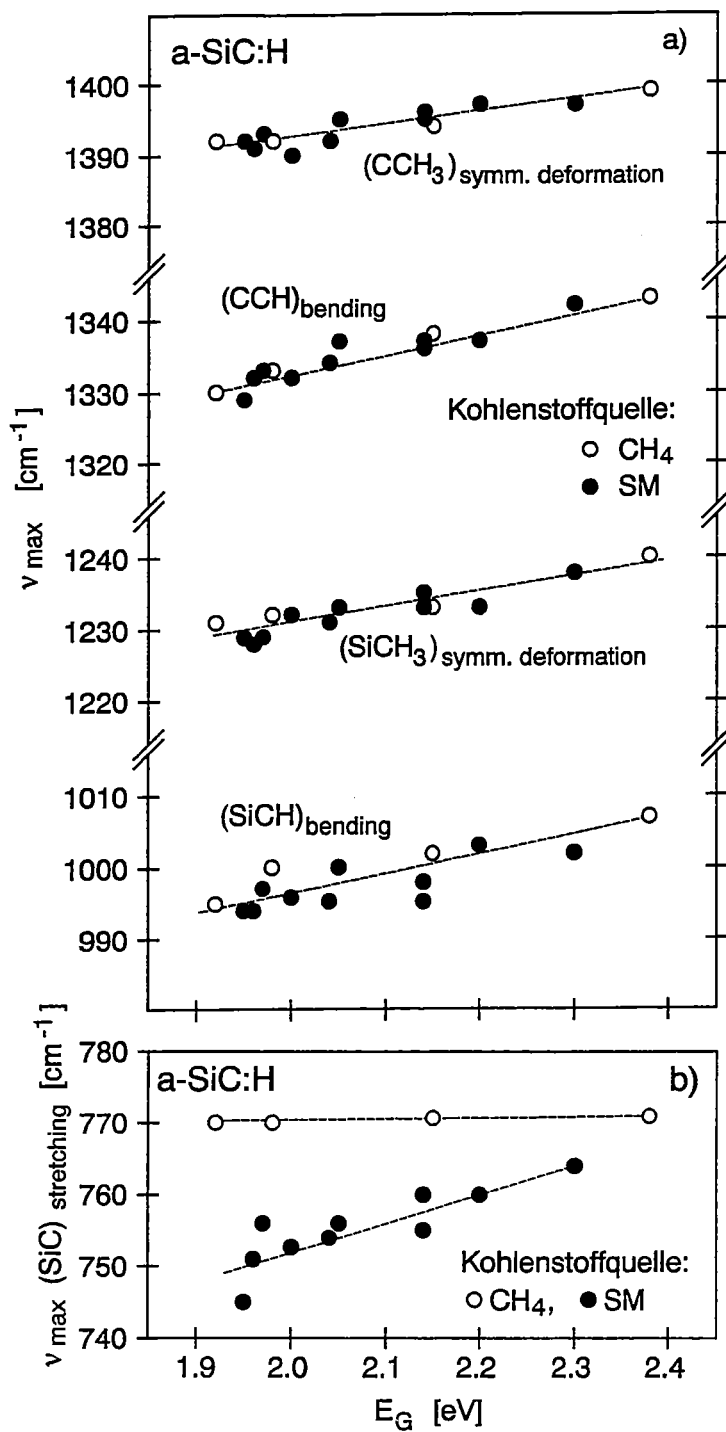


Abb. 39 Positionen der IR-Absorptionsmaxima, a) für die symmetrical deformation modes der Si-CH₃- und C-CH₃-Konfigurationen bei 1230 cm⁻¹ bzw. 1390 cm⁻¹ sowie für die CH bending modes bei 1000 cm⁻¹ und 1330 cm⁻¹, b) für die SiC stretching mode als Funktion des optischen Bandabstandes, jeweils für "CH₄"- und "SM"-Filme.

Für den a-SiC:H-Festkörper kann die Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höheren Wellenzahlen unterschiedlich interpretiert werden. Lucovsky [69] erklärt diese am Beispiel der Verschiebung der SiH_m stretching mode (siehe auch Abbildung 36) dadurch, daß mit zunehmender C-Legierung immer mehr Si-Nachbaratome der jeweiligen Oszillatoren durch die elektronegativeren C-Atome (2,5 gegenüber 1,8 bei Si) ersetzt werden. Eine Erhöhung der Elektronegativität der benachbarten, an den Oszillator gebundenen Atome oder Atomgruppen durch Substitution bewirkt eine Ladungsverschiebung zu diesen hin, wodurch die Polarität des schwingenden Dipols vergrößert und seine Schwingungsfrequenz erhöht wird [103].

Wieder et al. [87] hingegen führen, ebenfalls am Beispiel der SiH_m stretching mode, die Modenverschiebung auf eine durch die C-Legierung induzierte Änderung der Dielektrizitätskonstanten des den Oszillator umgebenden Materials zurück, verbunden mit einer Änderung der in ihrem Modell eingeführten effektiven Ladung des schwingenden Dipols.

Beide Interpretationen können die Modenverschiebung hinreichend erklären und können insofern als zwei äquivalente Aspekte ein und desselben Effektes, des sogenannten Ligandeneffektes, angesehen werden.

In Abbildung 39 b) ist die Position des IR-Absorptionsmaximums der SiC stretching mode als Funktion des optischen Bandabstandes für die beiden Stoffklassen "CH₄"- und "SM"-Material dargestellt. Auffallend ist hier die für "Methan"-Material beobachtete, in ihrer energetischen Lage bei $\nu = 770 \text{ cm}^{-1}$ über den gesamten untersuchten Bandabstandsbereich bis $E_g \approx 2,4 \text{ eV}$ gleichbleibende SiC stretching mode, wohingegen im gleichen Bandabstandsbereich für "SM"-Material eine deutliche Verschiebung von $\nu \approx 745$ bis 760 cm^{-1} auftritt. Zur Klärung der Ursachen dieses Unterschiedes folgt hier nun eine genauere Untersuchung der SiC stretching mode.

Einleitend soll zunächst die energetische Lage der SiC stretching mode in gasförmigen und flüssigen organischen Siliziumverbindungen sowie in kristallinen und amorphen SiC-Festkörpern betrachtet und im Zusammenhang diskutiert werden. Ferner sollen unterschiedliche äußere Einflüsse (z.B. Rekristallisierung, C-Legierung und Temperung), die zu einer Verschiebung der Modenlage führen können, dargestellt werden. Anschließend wird anhand eines elektrostatischen Modells gezeigt, wie die legierungsbedingte energetische Verschiebung der SiC stretching mode von der lokalen Umgebung der SiC-Konfiguration abhängt.

Die SiC stretching mode wird in organischen Siliziumverbindungen im Wellenzahlenbereich von 700 bis 900 cm^{-1} beobachtet. Sie hängt dabei stark von der Art der Substituenten ab [83, 85]. So tritt sie z.B. in Tetramethylsilan bei 860 cm^{-1} und bei Tetraethylsilan bei 733 cm^{-1} [83] auf. Bei den Silylmethanen DSM, TSM und TetraSM wird die SiC stretching mode bei 764 cm^{-1} , 783 cm^{-1} und 798 cm^{-1} gefunden [42, 43].

Die Wellenzahlzuordnung der SiC stretching mode in a-SiC:H wird in der Literatur nicht einheitlich getroffen. Wieder et al. [87] schreiben einer Bande bei 670 cm^{-1} die SiC stretching mode und der Absorption bei 780 cm^{-1} die $\text{Si}(\text{CH}_3)$ wagging mode zu (vgl. auch [13, 30, 96, 104]). Die Ergebnisse anderer Autoren legen jedoch den Schluß nahe, daß die SiC stretching mode in a-SiC:H zwischen 700 und 800 cm^{-1} zu finden ist [105], dem gleichen Wellenlängenbereich, in dem auch die fundamentale Gitterschwingung des hexagonalen und des kubischen c-SiC auftritt. Zur Übersicht sind in Tabelle 6 verschiedene amorphe und kristalline SiC-Materialien aus der Literatur mit der jeweiligen Position des Absorptionsmaximums der SiC stretching mode aufgeführt. So zeigt sich für unterschiedlich hergestelltes a-SiC:H die SiC stretching mode ebenso im genannten Wellenzahlenbereich wie für wasserstofffreies, fluoriertes und deuteriertes a-SiC, womit deutlich wird, daß CH_m -Gruppen für ein Auftreten dieser Absorption nicht beteiligt sein müssen. Diese Zuordnung wird auch durch die Abbildung 40 unterstützt.

Tab. 6 SiC stretching mode in kristallinem und amorphem SiC.

Material	Position des Abs.-Maximums [cm⁻¹]	Referenz
Hexagonales (α -)SiC	800	Fagan [106], Spitzer et al. [107]
Kubisches (β -)SiC	790	Spitzer et al. [108]
Ionenimplantiertes SiC	720 - 730	Borders et al. [109]
Ionenimplantiertes SiC nach Ausheilung (1000 °C)	800	Borders et al. [109]
Gesputtertes a-Si _{0,82} C _{0,18}	740	Katayama et al. [110]
Gesputtertes a-Si _{0,64} C _{0,36}	780	Katayama et al. [110]
Gesputtertes a-SiC:H (stöchiometrisch)	780	Guivarc'h et al. [111]
Glimmentladungs-a-SiC:H	780	Beyer et al. [6]
Glimmentladungs-a-SiC:D	780	Beyer et al. [6]
Gesputtertes a-SiC:D	780	Guivarc'h et al. [111]
Gesputtertes a-SiC:F	750	Saito et al. [112]
Gesputtertes a-SiC:F	790 - 885	Dutta et al. [113]

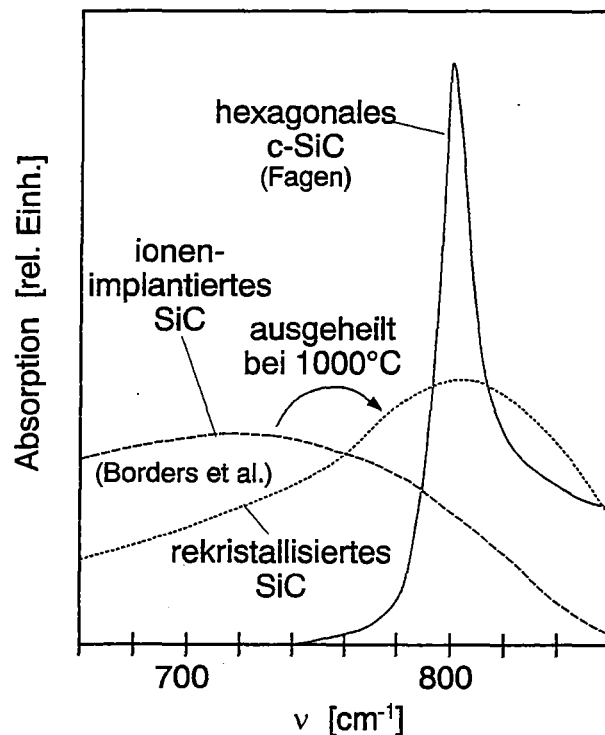


Abb. 40 Absorption der SiC-Gitterschwingungsmode von hexagonalem c-SiC (durchgezogene Linie) [106] und von ionenimplantiertem SiC vor (gestrichelt) und nach (punktiert) der Rekristallisierung durch Tempern bei 1000 °C [109]. Für diese Abbildung wurden Transmissionswerte nach [109] in Absorptionswerte umgerechnet. Die gezeigten Kurven geben keine absoluten Absorptionsverhältnisse wieder.

Die Abbildung 40 zeigt die Absorption der (delokalisierten) SiC-Gitterschwingungen für kristallines SiC (hexagonal) [106] mit einem Maximum bei 800 cm⁻¹ sowie zum Vergleich die Absorption von amorphisiertem, nichtstöchiometrischem ionenimplantiertem SiC (c-Si mit ionenimplantierten C-Atomen) [109], welche ein breites Maximum bei 720 bis 730 cm⁻¹ aufweist. Durch Ausheilen bei 1000 °C verschiebt sich deren Absorptionsmaximum zu $\nu \approx 800$ cm⁻¹, wobei gleichzeitig die Breite der Bande reduziert wird: das amorphisierte, ionenimplantierte Material wird zu c-SiC rekristallisiert.

(Eine Analogie kann im Auftreten der TO-Gitterschwingungsmode in Raman-Spektren bei 480 cm^{-1} in a-Si:H und bei 520 cm^{-1} in c-Si gesehen werden).

Bevor auf die Modenverschiebung der beim a-SiC:H anstelle der bei kristallinem SiC beobachteten delokalisierten Gitterschwingung auftretenden lokalen SiC stretching mode nach Abbildung 39b) eingegangen wird, sollen noch die für "CH₄"- und "SM"-Material bei unterschiedlichen Wellenzahlen auftretenden Schwingungen ("CH₄": 770 cm^{-1} , "SM": 745 bis 760 cm^{-1} , vgl. Abbildung 39 b) identifiziert werden:

In Temper-Experimenten [95, 114] (mit Temperaturen bis 410 °C) zeigt sich, daß bei mit Methan als Kohlenstoffquelle präpariertem a-SiC:H die Absorptionsbande bei 730 cm^{-1} auf Kosten der zuvor ausschließlich beobachteten Absorptionsbande bei 770 cm^{-1} anwächst, vgl. Abbildung 41. Ähnliches findet sich auch in [96].

Die oben zitierten Autoren ([95, 114]) sehen eine Korrelation der Absorptionsbande bei 770 cm^{-1} mit CH₃-Gruppen im a-SiC:H und interpretieren ihre Temper-Experimente wie folgt: die bei der Präparation ins Netzwerk eingebauten CH₃-Gruppen geben beim Tempern Wasserstoff ab, weshalb die Absorption der Schwingung bei 770 cm^{-1} abnimmt. Die freiwerdenden Bindungen formieren sich neu, und es vollzieht sich eine Umformung zu einem kompakten Silizium-Kohlenstoff-Netzwerk, was durch das Anwachsen der Absorption bei 730 cm^{-1} angezeigt wird. Daraus läßt sich folgern, daß bei 730 cm^{-1} die SiC-Streckschwingung von tetraedrisch gebundenem Kohlenstoff in einem dichten Si-Netzwerk auftritt.

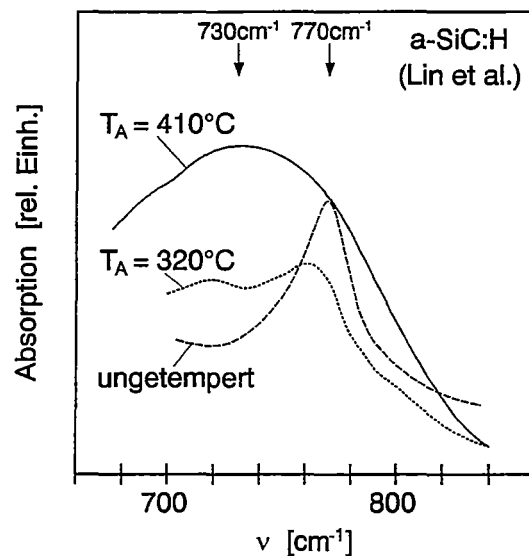


Abb. 41 Absorption im Wellenzahlenbereich 660 bis 860 cm^{-1} für Glimmentladungs-a-SiC:H, präpariert mit Methan. Gestrichelte Linie: ungetempertes Material; punktierte Linie: nach Temperung bei 320 °C; durchgezogene Linie: nach Temperung bei 410 °C, nach [95].

Im Zusammenhang damit kann nun anhand des Vergleichs von " CH_4 "- und "SM"-Material in dieser Arbeit eine schlüssige Interpretation bzgl. der bei unterschiedlichen Wellenzahlen auftretenden Absorption der SiC stretching mode sowie bzgl. der unterschiedlichen legierungsbedingten Modenverschiebung gegeben werden.

In Abbildung 42 ist die Absorption im Wellenzahlenbereich 680 bis 860 cm^{-1} für eigene, mit Methan und mit TetraSM (stellvertretend für alle Silylmethane) hergestellte Filme mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten dargestellt. Man erkennt deutlich, daß für " CH_4 "-Material eine vergleichsweise schmale Absorptionsbande mit einem Maximum bei 770 cm^{-1} für niedrigen (5 at.%) wie für hohen C-Gehalt (33 at.%) zu beobachten ist, während für "TetraSM"-Material eine breite Absorptionsbande erscheint, deren Maximum sich in Abhängigkeit vom C-Gehalt von ca. 745 cm^{-1} bis ca. 760 cm^{-1} verschiebt (vgl. auch Abbildung 39 b), wobei ein ähnlich ho-

hes Absorptionsmaximum bei "TetraSM"-Material bei wesentlich geringem C-Gehalt (13 at.%) auftritt als bei "Methan"-Material (33 at.%).

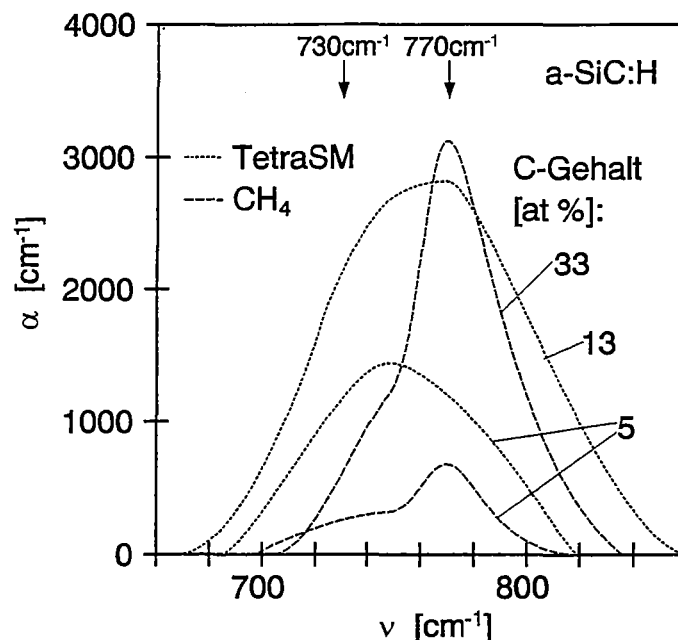


Abb. 42 IR-Absorptionskoeffizient als Funktion der Wellenzahl für "CH₄"- (gestrichelt) und "TetraSM"-Material (punktiert) mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten. Die Absorptionen anderer Molekülgruppen unterhalb von 680 cm⁻¹ und oberhalb von 860 cm⁻¹ wurden subtrahiert.

Da in auf Methan als Kohlenstoffquelle basierenden Filmen Kohlenstoff hauptsächlich über CH₃-Gruppen in das Si-Netzwerk eingebaut wird (vgl. Abschnitt 4.3, Abbildung 31) und die SiC-Streckschwingungsmode im Bereich $\nu \approx 700$ bis 800 cm⁻¹ (vgl. Tabelle 6) erwartet wird, tritt demnach bei 770 cm⁻¹ die SiC stretching mode für Si-CH₃-Konfigurationen auf.

Bei "SM"-Filmen wird Kohlenstoff tetraedrisch gebunden oder als CH-Gruppe ins Netzwerk eingebaut. Für diese Konfigurationen befindet sich die SiC stretching mode bei 730 cm⁻¹. (Diese Zuordnungen könnten in weiterführenden Untersuchungen mit deuterierten Ausgangssubstanzen verifiziert werden).

Die Breite der Absorptionsbande im Bereich von 680 bis 860 cm^{-1} mit einem Maximum bei 745 bis 760 cm^{-1} (vgl. Abbildung 42 am Beispiel von "TetraSM"-Material) kann nun wie folgt interpretiert werden: da "SM"-Filme neben tetraedrisch gebundenem Kohlenstoff auch CH- und CH_3 -Gruppen (vgl. Abschnitt 4.3) sowie CH_2 -Gruppen enthalten (die im IR-Spektrum nicht als separate Moden in Erscheinung treten, sondern durch die CH_3 -Moden überdeckt werden), ist die breite Bande als Überlagerung der SiC-Streckschwingungsabsorptionen unterschiedlicher Konfigurationen (tetraedrisch gebundener Kohlenstoff, $[\text{Si}_4\text{C}]$; CH-Gruppen an Si, $[\text{Si}_3\text{CH}]$; CH_2 -Gruppen an Si, $[\text{Si}_2\text{CH}_2]$, und CH_3 -Gruppen an Si, $[\text{SiCH}_3]$) anzusehen.

Das unterschiedliche Verhalten bzgl. der Modenverschiebung der SiC stretching mode für " CH_4 "- und "SM"-Material (vgl. Abbildung 39 b) soll nun durch ein elektrostatisches Modell veranschaulicht werden, wie es in ähnlicher Weise von Cardona et al. [82, 87, 90] für die SiH stretching mode verwendet wurde.

Mit Hilfe des Modells soll der Einfluß des den Si-C-Oszillator umgebenden Festkörpers auf die Wellenzahl der stretching mode qualitativ und quantitativ erklärt werden, wenn sich die Festkörperumgebung aufgrund zunehmender C-Legierung ändert. Unterschieden werden soll dabei zwischen den beiden zuvor beschriebenen C-Einbaukonfigurationen (zum einen Kohlenstoff als CH_3 -Gruppe an Si gebunden, wie vorwiegend in " CH_4 "-Material, mit einer IR-Schwingung bei 770 cm^{-1} ; zum anderen C tetraedrisch im Si-Netzwerk gebunden, mit einer IR-Schwingung bei 730 cm^{-1} , wie vorwiegend bei "SM"-Material mit niedrigem C-Gehalt beobachtet).

Zur Behandlung des gestellten Problems wird eine einzelne SiC-Gruppe betrachtet und als harmonischer Oszillator behandelt (vgl. Anhang B), der in einem Hohlraum des Festkörpers schwingt (siehe Abbildung 43). Die

Größe des umgebenden Hohlraumes hängt von der Einbaukonfiguration ab: liegt der Kohlenstoff als CH_3 -Gruppe an Silizium gebunden vor, so schwingt der Oszillator in einem kugelförmigen Mikrohohlraum. Wie anhand von Röntgen-Kleinwinkelstreuung nachgewiesen wurde, beträgt der typische Durchmesser eines solchen Hohlraumes bei a-SiC:H ca. 11 bis 12 Å, wobei dessen Größe unabhängig vom Kohlenstoffgehalt ist ($c_C \leq 30$ at.%) [115, 116]. Vereinfachend sei angenommen, daß sich der Oszillator im Mittelpunkt des Hohlraumes befindet.

Auch im Falle des tetraedrisch im Si-Netzwerk gebundenen Kohlenstoffs soll für die Modellbetrachtung ein sphärischer Hohlraum um den SiC-Oszillator herum angenommen werden, welcher durch die direkten Nachbaratome begrenzt wird. Als Radius wird hier näherungsweise die Si-C-Bindungslänge von 1,87 Å verwendet.

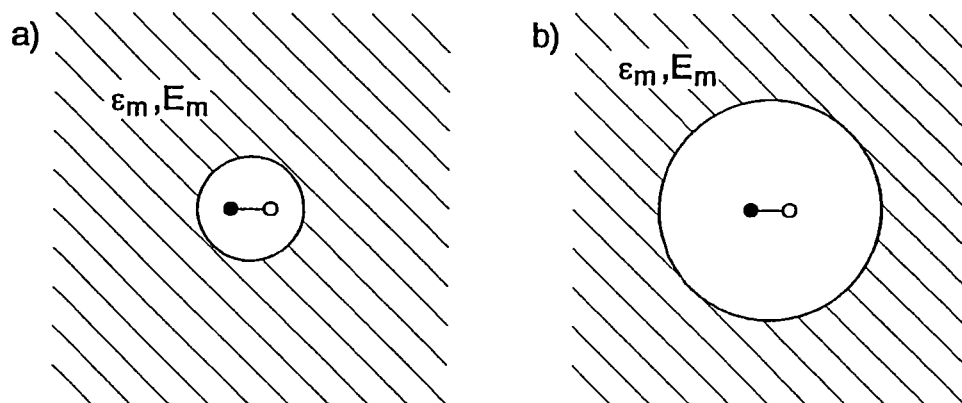


Abb. 43 Modellhafte Darstellung des in einem Mikrohohlraum schwingenden SiC-Oszillators; a) "kleiner" Hohlraum mit $R \approx 1,87$ Å für ein tetraedrisch gebundenes Kohlenstoffatom, b) "großer" Hohlraum mit $R \approx 5,5 - 6$ Å für eine Si- CH_3 -Konfiguration.

Um den Einfluß des Festkörpers auf die SiC-Oszillation in einfacher Weise berücksichtigen zu können, soll der Dipol als dielektrische Kugel (mit

$\varepsilon_K = 1$) betrachtet werden, die in ein Medium mit der relativen Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_m > 1$ eingebettet ist (dies ist deshalb sinnvoll, da das Außenfeld einer homogen polarisierten Kugel das eines Dipols ist). Das äußere elektrische Feld, herrührend von der IR-Strahlung, bewirkt eine Polarisierung des umgebenden Festkörpers, wodurch ein Gegenfeld entsteht. Dies führt zu einer Beeinflussung des Dipolmomentes der Kugel, was eine Änderung der Schwingungsfrequenz des Oszillators gegenüber der einer (fiktiven) isolierten Si-C-Konfiguration im Vakuum bedeutet. Die Frequenzverschiebung kann durch die Beziehung

$$\omega_o^2 - \omega^2 = \frac{e^{*2}}{3 \varepsilon_o \mu V} \cdot \frac{(2 \varepsilon_m + 1)}{(\varepsilon_m - 1)} \quad (5.1)$$

beschrieben werden (vgl. Anhang B), worin ω_o die Kreisfrequenz des Oszillators im Vakuum und ω die im Festkörper bedeutet; V ist hier das Volumen der Kugel, μ die reduzierte Masse der am Oszillator beteiligten Atome mit den Massen m_1 und m_2 ($\mu = m_1 \cdot m_2 / [m_1 + m_2]$), ε_o die absolute Dielektrizitätskonstante, e^* die effektive Ladung des Oszillators (siehe Anhang B) und ε_m die relative Dielektrizitätskonstante des den Oszillator umgebenden Festkörpers.

Mit Gleichung (5.1) läßt sich nun die Verschiebung der SiC stretching mode aufgrund einer Änderung der Festkörperumgebung (z.B. durch C-Legierung) abschätzen. Nimmt ε_m vom Wert 12 für a-Si:H bis auf ca. 6 für a-Si_{0,6}C_{0,4}:H mit $E_G = 2,4$ eV ab (vgl. Abbildung 44), so beträgt die Modenverschiebung im Falle der in einem Mikrohohlraum ("großes" Volumen in Abbildung 43) schwingenden Si-CH₃-Konfiguration ("CH₄"-Material) lediglich $\Delta\nu \approx 1$ cm⁻¹. Im Falle des tetraedrisch in einem Si-Netzwerk gebunden vorliegenden C-Atoms hingegen ("kleines" Volumen in Abbildung 43) ergibt sich $\Delta\nu \approx 30$ cm⁻¹, was größenordnungsmäßig recht gut mit der experimentell bei den "SM"-Filmen beobachteten Verschiebung um 15 cm⁻¹ (von 745 bis 760 cm⁻¹) übereinstimmt (vgl. Abbildung 39 b).

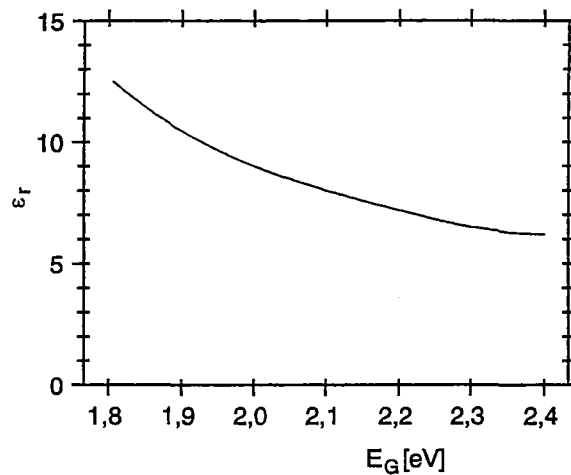


Abb. 44 Statische Dielektrizitätskonstante als Funktion des optischen Bandabstandes für a-SiC:H.

Die Modellrechnung zeigt also, daß zum einen die Schwingungsfrequenz des Oszillators von den dielektrischen Eigenschaften des umgebenden Festkörpers abhängt, zum anderen das unterschiedliche Verhalten der SiC stretching mode bzgl. der Modenverschiebung bei zunehmender C-Legierung auf die Einbaukonfiguration, die sich in einem mehr oder weniger großen, den SiC-Oszillator umgebenden Mikrohohlraum bemerkbar macht, zurückzuführen ist:

Die Verschiebung des Maximums der Gesamtaborption der SiC stretching mode mit zunehmender C-Legierung für "SM"-Material von 745 bis 760 cm^{-1} (vgl. Abbildung 39 b) kann also ebenfalls auf den Ligandeneffekt zurückgeführt werden, wie er in a-SiC:H für alle SiH_m - und CH_m bending, deformation und stretching modes beobachtet wird. Ist Kohlenstoff tetraedrisch an Si-Atomen gebunden oder liegt als CH-Gruppe gebunden vor, wie es bei "SM"-Material verstärkt der Fall ist, ist eine starke Modenverschiebung zu erwarten, wenn in der Umgebung Si-Atome durch C-Legierungsatome ersetzt werden, da hier die SiC-Gruppe in einem kompakten Netzwerk schwingt.

Im anderen Fall hingegen, wenn eine CH_3 -Gruppe an ein Si-Atom gebunden vorliegt, wie bei "Methan"-Material, schwingt die betrachtete Einheit unbeeinflusst vom übrigen Netzwerk in einem Mikrohohlraum an einer inneren Oberfläche. Dies erklärt, warum bis zu einem optischen Bandabstand von $E_G \approx 2,4 \text{ eV}$ (was einem C-Gehalt von ca. 40 at.% entspricht) keine Modenverschiebung der Schwingung bei 770 cm^{-1} beobachtet werden kann. Eine zunehmende C-Legierung im Netzwerk ergibt keine Veränderung bzgl. der Mikrohohlraumumgebung der schwingenden Si- CH_3 -Konfiguration. Erst ab einem C-Gehalt von ca. 50 at.% tritt für diese Schwingung eine auf den Ligandeneffekt (hier: Einfluß der an das Si-Atom der Si- CH_3 -Gruppe gebundenen C-Atome) zurückzuführende Modenverschiebung auf [6], welche auf einen Übergang von silizium- zu kohlenstoffartigem a-SiC:H-Material hinweist.

6. Anhang

6.1 Übersichtstabelle über die in dieser Arbeit getroffenen IR-Modenzuordnungen

Angegeben ist die Position des Maximums der Infrarotabsorption für a-SiC:H mit niedrigem Kohlenstoffgehalt; mit steigendem Kohlenstoffgehalt sind die Moden zu höheren Wellenzahlen hin verschoben.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
640	SiH _m rocking/wagging mode (m=1,2,3)
730	SiC stretching mode für tetraedrisch gebundenen Kohlenstoff
770	SiC stretching mode der Si-CH ₃ -Konfiguration
845/900 (Dublette)	SiH ₂ bending mode von (SiH ₂) _n -Polysilanketten
860/920-930 (Dublette)	SiH ₃ deformation mode
1000	Si-CH bending mode (CH an Silizium gebunden)
1230	Si-CH ₃ deformation mode (symmetrisch)
1330	C-CH bending mode (CH an Kohlenstoff gebunden)
1390	C-CH ₃ deformation mode (symmetrisch)
2000/2080	SiH _m stretching mode (m=1,2,3)
2800-3000	CH _m stretching modes (m=1,2,3)

6.2 Modellrechnung zur Modenverschiebung

Die Infrarot-Streckschwingung zweier kovalent gebundener Atome kann beschrieben werden durch eine Differentialgleichung 2. Ordnung, die die Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators darstellt:

$$\mu \frac{d^2 \hat{r}}{dt^2} + \mu \gamma \frac{d \hat{r}}{dt} + \mu \omega_o^2 \hat{r} = -e^{*2} E_m \quad (6.1)$$

Hierin ist

- μ die reduzierte Masse ($\mu = m_1 \cdot m_2 / [m_1 + m_2]$) mit m_i = Masse der beteiligten Atome)
- $\hat{r}$ der komplexe Ortsvektor
- t die Zeit
- ω_o die Eigenfrequenz des Oszillators
- γ die Dämpfungskonstante
- e^* die effektive Ladung (siehe unten)
- E_m das elektrische Feld im Medium

In Gleichung (6.1) repräsentiert der linke Term die Auslenkung des Oszillators aufgrund des elektrischen Feldes, der mittlere Term die Dämpfung des Systems, und der lineare, rechte Term beschreibt die Rückstellkraft entsprechend dem Hookeschen Gesetz.

Legt man eine Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes der Form $\exp(-i\omega t)$ zugrunde, lautet die (komplexe) Lösung von Gleichung (6.1):

$$\hat{r} = \frac{-e^* E_m}{\mu} \cdot \frac{1}{(\omega_o^2 - \omega^2) - i \gamma \omega} \quad (6.2)$$

Das induzierte (komplexe) Dipolmoment $\hat{p}$ ist dann:

$$\hat{p} = -e^* \cdot \hat{r} = \frac{e^{*2} E_m}{\mu} \cdot \frac{1}{(\omega_o^2 - \omega^2) - i \gamma \omega} \quad (6.3)$$

Zur Vereinfachung soll die Dämpfung vernachlässigt werden. Dies führt zu den Beziehungen

$$\operatorname{Im}\{\hat{\mathbf{p}}\} = 0 \quad (6.4)$$

und

$$\operatorname{Re}\{\hat{\mathbf{p}}\} = \frac{e^{*2} \mathbf{E}_m}{\mu (\omega_o^2 - \omega^2)} = \mathbf{p} \quad (6.5)$$

Streng genommen muß anstelle des (durchschnittlichen) elektrischen Feldes des Mediums, $\mathbf{E}_m$, das lokale elektrische Feld $\mathbf{E}_{\text{Lokal}}$ verwendet werden, das sich dadurch von $\mathbf{E}_m$ unterscheidet, daß benachbarte, ebenfalls durch das äußere Feld gebildete Dipole ihrerseits einen Beitrag zum Feld liefern, der zu einer Verstärkung des Feldes $\mathbf{E}_m$ führt. Dieser Effekt kann mit Hilfe von Korrekturtermen (Szigeti-Korrektur [117]; Clausius-Mossotti-Korrektur [117]; Maxwell-Garnett-Korrektur [90]) berücksichtigt werden. Da hier jedoch der Einfluß einer sich durch Legierung ändernden Festkörperumgebung auf einen schwingenden Dipol betrachtet werden soll und die Dichte gleichartiger, unmittelbar benachbarter Dipole gering ist, wird im folgenden $\mathbf{E}_{\text{Lokal}} \approx \mathbf{E}_m$ gesetzt.

Zur Berücksichtigung des umgebenden Mediums werde nun der schwingende Dipol als dielektrische Kugel mit $\epsilon_r = 1$ in einem dielektrischen Medium (entspricht einem sphärischen Hohlraum im Festkörper mit dem Volumen $V = (4/3) \pi R^3$) behandelt. Das zugehörige Dipolmoment lautet:

$$\mathbf{p} = 3 \epsilon_o V \mathbf{E}_m \frac{(\epsilon_m - 1)}{(2\epsilon_m + 1)} \quad (6.6)$$

Somit erhält man mit Gleichung (6.5) den Zusammenhang zwischen der Dipolschwingung und dem umgebenden Medium, d.h. die Verschiebung der Schwingungsfrequenz aufgrund des Mediums gegenüber der Schwingung im Vakuum (ω_o)

$$\omega_o^2 - \omega^2 = \frac{e^{*2}}{3 \epsilon_o \mu V} \cdot \frac{(2 \epsilon_m + 1)}{(\epsilon_m - 1)} \quad (6.7)$$

bzw. mit der Näherung $\Delta\omega = (\omega_o - \omega) \ll \omega_o$:

$$\Delta\omega = \frac{e^{*2}}{6 \omega_o \epsilon_o \mu V} \cdot \frac{(2 \epsilon_m + 1)}{(\epsilon_m - 1)} \quad (6.8)$$

Ändert sich nun das umgebende Medium z.B. aufgrund einer Legierung, so ändert sich dessen Dielektrizitätszahl ϵ_m . Mit Gleichung (6.8) kann also die legierungsbedingte, relative Frequenzverschiebung $\Delta\omega_{1-2}$ von IR-Streckschwingungsmoden ermittelt werden über die Beziehung

$$\Delta\omega_{1-2} = \Delta\omega(\epsilon_{m1}) - \Delta\omega(\epsilon_{m2}) \quad (6.9)$$

worin ϵ_{m1} und ϵ_{m2} die relativen Dielektrizitätskonstanten des umgebenden Materials für eine bestimmte Legierung 1 bzw. 2 bedeuten.

Ist der analytische Zusammenhang zwischen der statischen Dielektrizitätskonstanten ϵ und dem optischen Bandabstand E_G bekannt, kann $\Delta\omega_{1-2}$ auch aus E_G direkt ermittelt werden. Für das a-SiC:H-Material dieser Arbeit wurde nach Abbildung 44 die Beziehung

$$\epsilon_m \approx 12 \exp[-1,2 (E_G/\text{eV} - 1,8)] \quad (6.10)$$

ermittelt.

Zur Bestimmung der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r eines Festkörpers müssen im allgemeinen alle Polarisationsarten berücksichtigt werden. In a-Si:H und a-SiC:H kann jedoch zum einen aufgrund der amorphen Struktur die Orientierungspolarisation vernachlässigt werden; zum anderen haben Bindungen zwischen Si-, C- und H-Atomen überwiegend kovalenten Charakter, weshalb auch die Ionendeformationspolarisation vernachlässigt werden kann [118]. Somit tragen in a-Si:H und a-SiC:H im infraroten Bereich lediglich die Leitungselektronen zur Dispersion der Dielektrizitätskonstanten bei, d.h. allein die Elektronendeformationspolarisation ist maßgeblich. Es gilt daher die Maxwellsche Relation $n^2 = \epsilon_r$ [65].

Da der Brechungsindex n im IR-Bereich für $\lambda \rightarrow \infty$ gegen den statischen Brechungsindex n_∞ strebt (vgl. Abschnitt 3.5.2), kann in der Modellrechnung die statische Dielektrizitätskonstante des Mediums, ϵ_m , verwendet werden, wobei gilt:

$$\epsilon_m = n_\infty^2 \quad (6.11)$$

Die effektive Ladung e^* in Gleichung (6.1) kommt durch die Ladungsverschiebung zustande, die durch die strahlungsinduzierte Deformation der Elektronenwolken der am Oszillator beteiligten Atome entsteht; e^* repräsentiert damit die Wechselwirkung zwischen der Schwingung und dem elektrischen Feld.

Zur Herleitung von e^* kann näherungsweise das Bindungssorbitalmodell nach Harrison [119] herangezogen werden, bei dem die Energie besetzter elektronischer Zustände in kovalenten Halbleitern durch eine Linearkombination von Atomorbitalen beschrieben wird. Die effektive Ladung zweier an einer betrachteten Bindung beteiligter Atome im Festkörper ergibt sich danach aus den Energien der Orbitale und den interatomaren Matrixelementen der Atome:

$$e^* = e_T^* \cdot e = [Z^* + (8/3) \alpha_p (1 - \alpha_p^2)] \cdot e \quad (6.12)$$

worin e_T^* die transversale effektive Ladung nach Harrison, e die Elementarladung und Z^* die effektive atomare Ladung ist, die für c-SiC den Wert 1,02 annimmt [119] (dieser Wert soll hier wegen ähnlicher Nahordnung auch für die amorphe Modifikation des SiC herangezogen werden); α_p hat die Bedeutung der Polarität der Bindung und kann aus den interatomaren Matrixelementen V_2 (kovalente Energie) und V_3 (polare Energie) ermittelt werden durch

$$\alpha_p = V_3 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2} \quad (6.13)$$

mit den Beziehungen

$$V_2 = 2,16 \cdot h^2 / (4 \pi^2 m_0 d^2) \quad \text{und} \quad V_3 = \frac{1}{2} (E_p^C - E_p^{Si})$$

worin E_p^C und E_p^{Si} die Bindungsenergien der p-Valenzorbitale für Kohlenstoff und Silizium, m_0 die Elektronenmasse und d die Bindungslänge bedeuten. Danach ergibt sich für die effektive Ladung von SiC der Wert $e^* = 1,65 \cdot e$.

Literaturverzeichnis

1. J. Knobloch, A. Goetzberger in: *Photovoltaik - Strom aus der Sonne*, Hrsg. F. Jäger, A. Räuber, (C. F. Müller, Karlsruhe, 1990)
2. P. Lechner, H. Schade, B. Scheppat, A. Bubenzer, 11th EC PVSEC, Montreux, 1992 (Harwood Academic Publishers, Switzerland, 1992) S. 568
3. S. Wagner, V. Chu, D.S. Shen, J. P. Conde, S. Aljishi, Z.E. Smith, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **118**, 623 (1988)
4. J. Bullo, M.P. Schmidt, *Phys. Stat. Sol. (b)* **143**, 345 (1987)
5. W. Beyer in: *Tetrahedrally Bonded Semiconductors*, Hrsg. D. Adler, H. Fritzsche, (Plenum Press, New York, London, 1985) S. 129
6. W. Beyer, H. Mell in: *Disordered Semiconductors*, Hrsg. M.A. Kastner, G.A. Thomas, S.R. Ovshinsky, (Plenum Press, New York, London, 1987), S. 641
7. S.R. Ovshinsky, J. Yang, *Proc. 7th EC PVSEC*, Sevilla, 1986 (D. Reidel, Dordrecht, 1986), S. 604
8. E. Berman, W. Mitchel, *Proc. 7th EC PVSEC*, Sevilla, 1986 (D. Reidel, Dordrecht, 1986), S. 442
9. W. Beyer, H. Wagner in: *Jahresbericht 1984/85 der Kernforschungsanlage Jülich GmbH*, S. 19
10. D.L. Staebler, C.R. Wronsky, *J. Appl. Phys.* **51**, 3262 (1980)
11. S. Guha, *J. Non-Cryst. Sol.* **77 & 78**, 1451 (1985)
12. Y. Tawada, H. Okamoto, Y. Hamakawa, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 237 (1981)
13. Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto, Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.* **53**, 5237 (1982)
14. R.R. Arya, M.S. Bennett, A. Catalano, K. Rajan, *Proc. 3rd PVSEC*, Tokyo, 1987, S. 457
15. W. Beyer, R. Hager, H. Schmidbaur, G. Winterling, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1666 (1989)
16. B. Fieselmann, M. Milligan, A. Willczynski, J. Pickens, C.R. Dickson, *Proc. 19th IEEE PVSC*, New Orleans, 1987 (IEEE, New York, 1987), S. 1510

17. C. Horbach, W. Beyer, H. Wagner, J. Non-Cryst. Sol. **114**, 187 (1989)
18. C.J. Mogab, W.E. Kingery, J. Appl. Phys. **39**, 3640 (1968)
19. E.A. Fagan, Proc. Internat. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors, Garmisch-Partenkirchen 1973, Hrsg. J. Stuke (Taylor and Francis, London, 1973) S. 601
20. T. Inoue, T. Tanaka, M. Konagai, K. Takahashi, Appl. Phys. Lett. **44**, 871 (1984)
21. A. Yamada, J. Kenne, M. Konagai, K. Takahashi, Appl. Phys. Lett. **46**, 272 (1985)
22. D.A. Anderson, W.E. Spear, Phil. Mag. B **35**, 1 (1977)
23. W. Beyer, H. Wagner, H. Mell in: *Materials Issues in Applications of Amorphous Silicon Technology*, Hrsg. D. Adler, A. Madan, M.J. Thomson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **49**, 185 (1985)
24. Y. Tawada, M. Kondo, H. Okamoto, Y. Hamakawa, Sol. En. Mater. **6**, 299 (1982)
25. S. Nitta, A. Hatano, 1st Internat. PVSEC, Kobe 1984, S. 715
26. S. Nitta, A. Hatano, M. Yamada, M. Watanabe, M. Kawai, J. Non-Cryst. Sol. **59/60**, 553 (1983)
27. A. Matsuda, T. Yamaoka, S. Wolff, M. Koyama, Y. Imanishi, H. Kataoka, H. Matsuura, K. Tanaka, J. Appl. Phys. **60**, 4025 (1986)
28. R. Szeto, D.W. Hess, Thin Solid Films **78**, 125 (1981)
29. R. Szeto, D.W. Hess, J. Appl. Phys. **52**, 903 (1981)
30. Y. Catherine, A. Zamouche, Plasma Chem. Plasma Process. **5**, 353 (1985)
31. Y. Catherine, G. Turban, Thin Solid Films **70**, 101 (1980)
32. M.P. Schmidt, I. Solomon, H. Tran-Quoc, J. Non-Cryst. Sol. **77&78**, 849 (1985)
33. A.H. Mahan, B. von Roedern, D.L. Williamson, A. Madan, J. Appl. Phys. **57**, 2717 (1985)
34. J. Bullot, M. Gauthier, M. Schmidt, Y. Catherine, A. Zamouche, Phil. Mag. B **49**, 489 (1984)
35. I. Solomon, M.P. Schmidt, H. Tran-Quoc, Phys. Rev. B **38**, 9895 (1988)
36. H.-K. Tsai, W.-L. Lin, W.J. Sah, S.-C. Lee, J. Appl. Phys. **64**, 1910 (1988)

37. M.M. Rahman, C.Y. Yang, D. Sugiarto, A.S. Byrne, M. Ju, K. Tran, K.H. Lui, T. Asano, W.F. Stickle, J. Appl. Phys. **67**, 7065 (1990)
38. A. Matsuda, K. Tanaka, J. Non-Cryst. Sol. **97&98**, 1367 (1987)
39. F. Alvarez, M. Sebastiani, F. Pozzilli, P. Fiorini, F. Evangelisti, J. Appl. Phys. **71**, 267 (1992)
40. H. Schmidbaur, R. Hager, DE Patent No. 3941997 (10 September 90)
41. H. Schmidbaur, J. Ebenhöch, Z. Naturforsch. B **41**, 1527 (1986)
42. R. Hager, Dissertation, Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität München (1990)
43. J.W. Zech, Dissertation, Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität München (1991)
44. A. Almenningen, H.M. Seip, R. Seip, Acta. Chem. Scand. **24**, 1697 (1970)
45. Handbook of Chemistry and Physics, (CRC Press, Boca Raton, Florida, 65th Edition 1984-85) S. E-71
46. R. Hager, O. Steigelmann, G. Müller, H. Schmidbaur, H.E. Robertson, D.W.H. Rankin, Angew. Chem. **102**, 204 (1990)
47. W.B. Jackson, N.M. Amer in: *Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, Hrsg. R.A. Street, D.K. Biegelsen, J.C. Knights, (American. Inst. Phys. , New York, 1981)
48. W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara, D. Fournier, J. Appl. Opt. **20**, 1333 (1981)
49. N.M. Amer, W.B. Jackson in: *Semiconductors and Semimetals, Vol. 21 B*, Hrsg. R.K. Williardson, A.C. Beer, (Academic Press, New York 1984), S. 83
50. H. Curtins, M. Favre in: *Advances in Disordered Semiconductors, Vol. 1, Amorphous Silicon and Related Materials, Vol. A* (World Scientific, Singapore, 1988)
51. E. Lotter, Dissertation, Institut für Physikalische Elektronik, Universität Stuttgart (1994)
52. G. Schatz, A. Weidinger: *Nukleare Festkörperphysik* (B.G. Teubner, Stuttgart, 1992)
53. W.A. Lanford, H.P. Trautvetter, J. Ziegler, J. Keller, Appl. Phys. Lett. **28**, 566 (1976)
54. W.A. Lanford, Solar Cells **2**, 351 (1980)

55. R.J. Loveland, W.E. Spear, A. Al-Sharbaty, J. Non-Cryst. Sol. **13**, 55 (1973/74)
56. P.J. Zanzucchi, C.R. Wronski, D.E. Carlson, J. Appl. Phys. **48**, 5227 (1977)
57. F. Urbach, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953)
58. M. Stutzmann, Phil. Mag. B **60**, 531 (1989)
59. D.L. Staebler, C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977)
60. J. Bullo, M.P. Schmidt, Phys. Stat. Sol. (b) **143**, 345 (1987)
61. L. Ley in: *Topics in Applied Physics*, Vol. 56, Hrsg. J.D. Joannopoulos, G. Lucovsky, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984) S. 125 ff
62. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Stat. Sol. **15**, 627 (1966)
63. J. Tauc in: *Amorphous and Liquid Semiconductors* (Plenum Press, London, 1974)
64. E.C. Freeman, W. Paul, Phys. Rev. B **20**, 716 (1979)
65. K. Simonyi, *Physikalische Elektronik* (B.G. Teubner, Stuttgart, 1972), S. 603 ff
66. Y.M. Li, B.F. Fieselman, A. Catalano, Proc. 22nd IEEE PVSC, Las Vegas, 1991 (IEEE, New York, 1991) S. 1231
67. Y.M. Li, B.F. Fieselman, Appl. Phys. Lett. **59**, 1720 (1991)
68. H.-D. Mohring, C.-D. Abel, R. Brüggemann, G.H. Bauer, J. Non-Cryst. Sol. **137&138**, 847 (1991)
69. G. Lucovsky, W.B. Pollard in: *Topics in Applied Physics*, Vol. **56**, Hrsg. J.D. Joannopoulos, G. Lucovsky (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984)
70. G. Lucovsky, Sol. State Comm. **29**, 571 (1979)
71. W.B. Jackson, Phys. Rev. B **41**, 1059 (1990)
72. W.B. Jackson, Phys. Rev. B **41**, 10257 (1990)
73. W.B. Jackson, C.C. Tsai, C. Doland, Phil. Mag. B **64**, 611 (1991)
74. W. Beyer, H. Wagner, H. Mell, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **49**, 189 (1985)
75. H. Shirai, J. Hanna, I. Shimizu, Jap. J. Appl. Phys. **30**, L679 (1991)
76. J. Sotiropoulos, G. Weiser, J. Non-Cryst. Sol. **92**, 95 (1987)

77. I. Solomon, Ecole Polytechnique, Palaiseau Cedex, France: Private Korrespondenz (1992)
78. L. Ley in: *Topics in Applied Physics*, Vol. 56, Hrsg. J.D. Joannopoulos, G. Lucovsky, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984) S. 66 ff, S. 140 ff
79. A. Rothwarf, A. Varonides, 21st IEEE PVSC, Kissimee 1990 (IEEE, New York, 1990) S. 1555
80. M. Gorn, P. Lechner, H.-D. Mohring, H. Rübel, B. Scheppat, N. Kniffler, *Phil. Mag. B* **64**, 101 (1991)
81. P. Lechner, M. Gorn, H. Rübel, B. Scheppat, N. Kniffler, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **192**, 81 (1990)
82. M. Cardona, *Phys. Stat. Sol. (b)* **118**, 463 (1983)
83. C.N.R. Rao, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy* (Academic Press, New York, 1963)
84. E. Lotter, G.H. Bauer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **258**, 517 (1992)
85. L.J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution*, (Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1966) S. 10/16
86. B. Dischler, R.E. Sah, P. Koidl, W. Fluhr, A. Wokaun, *Symp. Proc. of the 7th Intern. Symp. on Plasma Chem.*, Eindhoven, 1985, Hrsg. C.J. Timmermans (*Int. Union of Pure and Appl. Chem.*, Eindhoven, 1985) S. 45
87. H. Wieder, M. Cardona, C.R. Guarnieri, *Phys. Stat. Sol. (b)* **92**, 99 (1979)
88. D. R. McKenzie, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **18**, 1935 (1985)
89. J.C. Knights, G. Lucovsky, R.J. Nemanich, *Phil. Mag. B* **37**, 467 (1978)
90. M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3556 (1977)
91. T. Tawada in: *Japan. Annual Reviews in Electronics, Computers and Telecommunications* Vol. 6, (Ohmsha, Tokyo and North Holland, Amsterdam, 1983) S. 148
92. Y. Hamakawa, Y. Tawada, *Int. J. Solar Energy* **1**, 125 (1982)
93. N. Saito, N. Tanaka, I. Nakaaki, *Appl. Phys. A* **38**, 37 (1985)
94. Gmelin: *Handbook of Inorganic Chemistry*, Suppl. Vol. **B 2**, *Silicon Carbide*, Part 1 (Springer, Berlin, 1984)
95. W.L. Lin, H.-K. Tsai, S.-C. Lee, W.-J. Sah, W.-J. Tzeng, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 2112 (1987)

96. K. Eberhardt, E. Lotter, M. Heintze, H.-D. Mohring, G.H. Bauer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **258**, 673 (1992)
97. E. Fluck, R.C. Brasted: *Allgemeine und Anorganische Chemie* (Quelle & Meyer, Heidelberg, 1979)
98. G. Fritz, J. Maas, A. Hornung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **460**, 115 (1980)
99. Y. Catherine, G. Turban, *Thin Solid Films* **60**, 193 (1979)
100. Y. Catherine, G. Turban, B. Grolleau, *Thin Solid Films* **76**, 23 (1981)
101. H. Günzler, H. Böck: *Infrarot-Spektroskopie* (VCH Taschentext, Weinheim, 1983)
102. A.L. Smith, N.C. Angelotti, *Spectrochim. Acta*, 412 (1959)
103. A.L. Smith: *Analysis of Silicones* (John Wiley & Sons, New York, 1974)
104. Y. Catherine, A. Zamouche, J. Bullot, M. Gauthier, *Thin Solid Films* **109**, 145 (1983)
105. H. Rübel, B. Schröder, W. Fuhs, J. Krauskopf, T. Rupp, K. Bethge, *Phys. Stat. Sol. (b)* **139**, 131 (1987)
106. E.A. Fagan, *Proc. 3rd Int. Conf. on Silicon Carbide*, Miami Beach 1973, Hrsg. R.C. Marshall, I. Berman, C.E. Ryan (University of South Carolina Press, Columbia, 1973) S. 542
107. W.G. Spitzer, D.A. Kleinman, D. Walsh, *Phys. Rev.* **113**, 127 (1959)
108. W.G. Spitzer, D.A. Kleinman, C.J. Frosch, *Phys. Rev.* **113**, 133 (1959)
109. J.A. Borders, S.T. Picraux, W. Beezhold, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 509 (1971)
110. Y. Katayama, K. Usami, T. Shimada, *Phil. Mag. B* **43**, 283 (1981)
111. A. Guivarc'h, R. Richard, M. Le Contellec, E. Ligeon, J. Fontenille, *J. Appl. Phys.* **51**, 2167 (1980)
112. N. Saito, T. Yamaguchi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **69**, 133 (1982)
113. R. Dutta, P.K. Banerjee, S.S. Mitra, *Phys. Rev. B* **27**, 5032 (1983)
114. W.-J. Sah, H.-K. Tsai, S.-C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 617 (1989)
115. D.L. Williamson, A.H. Mahan, B.P. Nelson, R.S. Crandall, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 783 (1989)
116. A.H. Mahan, B.P. Nelson, R.S. Crandall, D.L. Williamson, *IEEE Transactions on Electron Devices* **36**, 2859 (1989)

- 117. G.A.N. Connell, J.R. Pawlik, Phys. Rev. B **13**, 787 (1976)
- 118. W. Schröter, K.H. Lautenschlager, H. Bibrack, *Taschenbuch der Chemie* (Harri Deutsch, Frankfurt, 1981) S. 130
- 119. W.A. Harrison: *Electronic Structure and Properties of Solids* (W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1980)

Danksagung

Herrn Prof. Dr.-Ing. W. H. Bloss danke ich posthum für die organisatorische wie wissenschaftliche Betreuung bis zur Einreichung meiner Dissertation bei der Universität Stuttgart.

Ganz besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. W. von Münch und Herrn Prof. Dr. H. Wagner (Forschungszentrum Jülich) für die Bereitschaft danken, nach dem plötzlichen Tod von Herrn Prof. Dr.-Ing. W. H. Bloss den Haupt- bzw. den Mitbericht zu übernehmen.

Bei der Geschäftsleitung der Firma *Phototronics Solartechnik GmbH*, Putzbrunn (bei München), möchte ich mich dafür bedanken, daß mir die Möglichkeit gegeben wurde, den experimentellen Teil meiner Arbeit in der Industrie anzufertigen.

Wesentlichen Anteil am erfolgreichen Abschluß der vorliegenden Arbeit hat Herr Dr. H. Rübel, der mich in vorbildlicher Weise betreut und mir jede nötige Hilfestellung in Form von wissenschaftlichen Diskussionen und fachlichem Rat gegeben hat. Sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und seine zahlreichen und kritischen Anregungen haben mich stets motiviert, wofür ich mich an dieser Stelle besonders bedanken möchte.

Herrn Dr. H. Schade möchte ich für die Mitbetreuung der Arbeit, für viele hilfreiche Denkanstöße und sein stets offenes Ohr für wissenschaftliche Fragestellungen sowie für die Durchsicht von Teilen des Manuskriptes meinen Dank sagen. Auch Herrn P. Lechner danke ich für viele interessante fachliche Diskussionen.

Ein besonderer Dank gilt meinen Kollegen im Präparationslabor, Herrn R. Huber und Herrn P. Wimmer, und den Mitarbeitern der mechanischen und der elektrischen Werkstatt für ihre tatkräftige technische Unterstützung sowie den Beschäftigten des Meßlabors für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.

Für das professionelle Anfertigen vieler Diagramme und Zeichnungen möchte ich Frau K. Gerrits danken.

Herrn Dr. W. Beyer vom Forschungszentrum Jülich danke ich für viele wissenschaftliche Anregungen und für die Durchsicht des Manuskriptes.

Die Infrarotmessungen wurden an der Universität Kaiserslautern im Fachbereich Physik durchgeführt, wofür ich Herrn Dr. B. Schröder sowie Herrn B. Schehr danken möchte.

Besonders herzlichen Dank sagen möchte ich meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben, und Frau Dr. A. Roth, die mich sowohl mit fachlichem Rat als auch im privaten Rahmen unterstützt hat, was wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Jül-3147
November 1995
ISSN 0944-2952