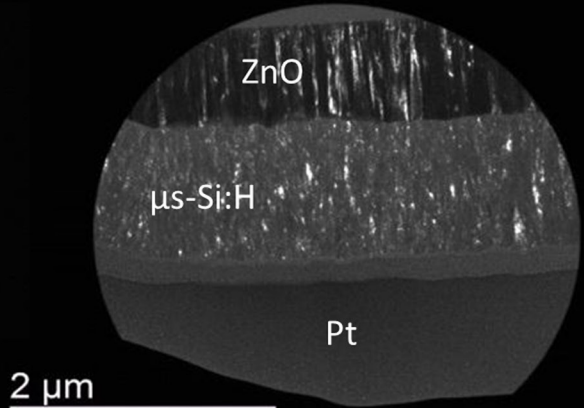




Zur Mikrostruktur siliziumbasierter Dünnschichten für die Photovoltaik

Florian Köhler

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Photovoltaik (IEK-5)

Zur Mikrostruktur siliziumbasierter Dünnschichten für die Photovoltaik

Florian Köhler

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 176

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-876-1

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2013

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 176

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2012)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-876-1

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter www.fz-juelich.de/zb/juwel

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Atomare Ordnung im Festkörper	5
2.1.1	Kristalline Phase	5
2.1.2	Amorphe Phase	7
2.2	Depositionsverfahren	8
2.3	Grundlagen über die verwendeten Materialsysteme	8
2.3.1	Amorphes Silizium	8
2.3.2	Mikrokristallines Silizium	12
2.3.3	Siliziumkarbid	14
2.4	Charakterisierungsmethoden	16
2.4.1	Ramanspektroskopie	16
2.4.2	Röntgenbeugung	23
3	Amorphes Silizium	29
3.1	Ramanspektroskopie	29
3.1.1	Beispielspektren und Auswertung	29
3.1.2	Charakterisierung der Ordnung durch Ramanspektroskopie	31
3.2	Röntgenbeugung	36
3.2.1	Charakterisierung der Ordnung durch XRD	36
3.2.2	Medium Range Order und Staebler-Wronski-Effekt	37
3.2.3	Medium Range Order der amorphen Phase in mikrokristallinem Silizium	39
4	Mikrokristallines Silizium	41
4.1	Bestimmung des kristallinen Volumenanteils in Dünnschichtsilizium	41
4.1.1	Analyse mittels Ramanspektroskopie	42
4.1.2	Analyse mittels Röntgenbeugung	48
4.1.3	Vergleich von Ramankristallinität und XRD-Kristallinität	48
4.2	Tiefenaufgelöste Messungen des kristallinen Volumenanteils	50
4.2.1	GI-XRD unter variierendem Einfallswinkel	51
4.2.2	Ramanspektroskopie an geätzten Schichten	53
4.2.3	Tiefenaufklärung mittels in-situ-Ramanspektroskopie	57
4.3	Auswirkung der Vorzugsorientierung auf Solarzeleigenschaften	58
4.3.1	Röntgenbeugung	59
4.3.2	Transmissionselektronenmikroskopie	61
5	Mikrokristallines Siliziumkarbid	65
5.1	$\mu\text{c-SiC:H}$ - Ein Mischphasenmaterial?	66
5.1.1	Ramanspektroskopie	67
5.1.2	Infrarotspektroskopie	70
5.1.3	Röntgenbeugung	71
5.1.4	Transmissionselektronenmikroskopie	73
5.1.5	Alternative Interpretation von $f_{\text{L-G}}$	75

5.2	Simulation von Stapelfehlern mittels DIFFaX	76
5.3	P-dotiertes SiC deponiert bei unterschiedlichen Depositionsdrücken	77
5.3.1	Optische Eigenschaften von p-SiC bei unterschiedlichen Depositionsdrücken	77
5.3.2	Elektrische Eigenschaften von p-SiC bei unterschiedlichen Depositionsdrücken	79
5.3.3	Strukturelle Eigenschaften von p-SiC bei unterschiedlichen Depositionsdrücken	81
6	Zusammenfassung	87
A	Anhang	89
A.1	Fit-Prozeduren mit TOPAS	89
A.1.1	Fit-Anpassung der Diffraktogramme von amorphem Silizium	89
A.1.2	Fit-Anpassung der Diffraktogramme von mikrokristallinem Silizium . . .	90
A.1.3	Fit-Anpassung der Diffraktogramme von mikrokristallinem Siliziumkarbid	90
A.2	Simulation mittels DIFFaX	91

1 Einleitung

Amorph oder kristallin? Diese Frage ist auf den ersten Blick eindeutig zu beantworten. Besteht der Festkörper aus einem exakt periodisch aufgebautem Atomgitter, ist er kristallin. Fehlt diese Periodizität, ist er amorph. Tatsächlich existieren jedoch auch Mischphasen, die beide Komponenten enthalten. Und selbst innerhalb dieser Phasen gibt es Unterschiede zwischen verschiedenen Graden der Ordnung oder Unordnung der Atome. So lassen sich in amorphen Materialien Längenskalen (Korrelationslängen) definieren, auf denen eine gewisse Nahordnung bezogen auf nächste oder übernächste Nachbarn durchaus noch vorhanden ist. In Kristallen dagegen kann die Ordnung beispielsweise durch Stapelfehler der Gitternetzebenen oder eine hohe Dichte an Korngrenzen gestört sein. Eine periodische Folge von Stapelfehlern kann dabei zu völlig neuen Kristallformen (Polytypen) führen. Auch sind Abweichungen in der bevorzugten Stapelrichtung (Textur) der Netzebenen denkbar. Diese Störungen können sich alle wiederum auf andere Eigenschaften des Materials wie elektrische oder thermische Leitfähigkeit oder die spektrale Absorption auswirken. In der vorliegenden Arbeit werden dünne Schichten, die in der Photovoltaik Anwendung finden, im Hinblick auf ihre atomare Ordnung und Unordnung untersucht.

Die Nutzung von Dünnschichtsolarzellen in der Photovoltaik hat sich in den letzten Jahren aufgrund des geringeren Materialeinsatzes und dem damit verbundenen Kostenreduktionspotential gegenüber einkristallinen Solarzellen etabliert. Insbesondere die Verwendung von siliziumbasierten Dünnschichten bietet den Vorteil einer nahezu unbegrenzten Verfügbarkeit von Silizium, dessen Masseanteil an der Erdhülle etwa 26% beträgt. Als Absorberschichten bieten sich unterschiedliche Modifikationen von Silizium an: Zum einen das hydrogenisierte mikrokristalline Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) mit einer Bandlücke von 1,1 eV, zum anderen das hydrogenisierte amorphe Silizium (a-Si:H) mit einer sogenannten „quasi-Bandlücke“ von etwa 1,8 eV. Da diese Modifikationen aufgrund der unterschiedlichen Bandlücke nicht denselben Teil des Sonnenspektrums ausnutzen, kann man in sogenannten Tandemzellen, also einer Kombination dieser Materialien, Spitzenwirkungsgrade von über 13% erreichen, während bei Einzelzellen aus dem jeweiligen Material *stabilisierte* Wirkungsgrade von bis zu 10% erzielt werden können. Die Angabe eines stabilisierten Wirkungsgrades ist gerade bei Absorberschichten aus a-Si:H wichtig, da diese einer signifikanten lichtinduzierten Degradation unterliegen.

Die Abweichungen zwischen initialem und stabilisiertem Wirkungsgrad von a-Si:H Solarzellen liegen vorwiegend im Bereich zwischen 15% und 35%. Ursache für diese Materialdegradation ist die Bildung von elektronischen Defekten durch Überschussladungsträger (Staebler-Wronski-Effekt). Man geht davon aus, dass schwächere Si-Si-Bindungen unter Lichteinwirkung leichter

1 Einleitung

aufbrechen können und so zu solchen Defekten führen. Die Stärke der atomaren Bindungen hängt dabei mit der Ordnung im amorphen Material zusammen. Zunehmende Ordnung lässt sich durch geringere Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel charakterisieren. Variationen dieses Winkels können zu Änderungen der Abstände der nächsten Nachbaratome führen, was einen direkten Einfluss auf das Spektrum der Gitterschwingungen hat. In der Literatur wurden Änderungen der Peakposition und der Linienbreite der transversal-akustischen Mode in Ramanspektren von a-Si:H mit „medium range order“ (MRO)-Effekten in Verbindung gebracht. Variationen in der Breite des „ersten scharfen Beugungspeaks“ in Röntgendiffraktogrammen wurden ebenfalls auf die MRO zurückgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Ordnung intrinsischer a-Si:H Schichten mittels Röntgenbeugung (XRD) und Ramanspektroskopie untersucht. In einem zweiten Schritt soll gezeigt werden, dass Solarzellen aus Absorberschichten mit höherer struktureller Ordnung signifikant weniger degradieren.

Im Grenzbereich zwischen amorphem und kristallinem Wachstum existiert eine Mischphase, das mikrokristalline Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$), das durch seinen kristallinen Volumenanteil X_c charakterisiert werden kann. Es gibt erste Hinweise darauf, dass ein Zusammenhang zwischen dem Grad der Ordnung im amorphen Teil der Phase und X_c besteht, der hier detaillierter untersucht wird.

Die Bestimmung des kristallinen Volumenanteils in $\mu\text{c-Si:H}$ ist ein weiterer zentraler Aspekt dieser Arbeit. In der Literatur wurde gezeigt, dass Absorberschichten mit homogenerer Verteilung des kristallinen Volumenanteils X_c in Solarzellen zu höheren Wirkungsgraden führen. Entsprechend der Literatur sind Werte um 55–70% charakteristisch für ein Material mit *optimaler Phasenmischung*. Man kann X_c grundsätzlich mittels XRD und Ramanspektroskopie untersuchen, jedoch lassen sich Variationen des kristallinen Volumenanteils über die Schichtdicke nur begrenzt auflösen. Misst man Schichten mit XRD unter streifendem Einfall bei verschiedenen Einfallswinkeln oder mittels Ramanspektroskopie mit verschiedenen Wellenlängen, erhält man X_c als komplizierten Mittelwert über die durchstrahlte Schichtdicke. In dieser Arbeit wird daher ein Ätzverfahren vorgestellt, das ermöglicht, Dünnschichtsilizium definiert schräg zu ätzen. Diese Schrägen sind ausreichend flach, um X_c mittels Ramanmikroskopie in unterschiedlichen Äztiefen bestimmen und somit tiefenaufgelöst messen zu können.

Darüberhinaus wird die Textur von $\mu\text{c-Si:H}$ in Solarzellen untersucht. Während in der Literatur häufig die Wichtigkeit einer Vorzugsorientierung in [110]-Richtung betont wird, soll hier gezeigt werden, dass eine solche Textur keine notwendige Voraussetzung ist, um mit Solarzellen aus diesem Material Spitzenwirkungsgrade zu erzielen.

Um den Transport der generierten Ladungsträger zu verbessern, trägt man auf der der Sonne zugewandten Seite einer Solarzelle eine transparente und leitfähige Schicht (TCO) auf. Daran schließt sich die eigentliche Solarzelle in einer n-i-p bzw. p-i-n-Konfiguration an. Um Absorptionsverluste in der dem TCO folgenden Dotierschicht zu reduzieren, benötigt man ein Material, das sowohl transparent als auch gut dotierbar ist. Die Verwendung von SiC in seiner kristallinen Form erweist sich hierfür als vielversprechend. Neben der hohen Transparenz

und guten Dotierbarkeit konnten hiermit ebenfalls Reflexionsverluste zwischen Substrat und Absorberschicht reduziert werden.

Die Charakterisierung dieses Materials ist jedoch durch seine komplexe Struktur, wie z. B. eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Stapelfehlern deutlich erschwert. Es wird zudem vermutet, dass das Material, ähnlich wie $\mu\text{c-Si:H}$, aus einer Mischphase von amorphen und kristallinen Anteilen besteht. Die Linienform der Infrarotabsorption der Si–C-Streckschwingung wird dabei in der Literatur häufig als qualitative Größe für X_c herangezogen, jedoch wurden diesbezüglich bisher keine eindeutigen Korrelationen zwischen der Mikrostruktur und der Infrarotspektroskopie gezeigt.

Gerade bei der Ramanspektroskopie können der Polytypismus sowie hohe Dotierungen, Materialverspannungen und geringe Kristallitgrößen zu einer Peakverbreiterung führen und eine Separation der einzelnen Beiträge nahezu unmöglich machen. Die *direkte* Strukturaufklärung mittels XRD und Transmissionselektronenmikroskopie wird daher hier verwendet, um Variationen in der atomaren Mikrostruktur beobachten und analysieren zu können. Anhand dieser Ergebnisse werden schließlich Erklärungsansätze für die Änderungen von optoelektronischen Daten der $\mu\text{c-SiC:H}$ -Schichten vorgestellt.

2 Grundlagen

Im nun folgenden Grundlagenkapitel wird die Ordnung der Atome im Festkörper diskutiert. Daran anschließend werden Depositionsverfahren, sowie die bisher aus der Literatur bekannten Eigenschaften der untersuchten Materialien vorgestellt. Im letzten Abschnitt findet sich eine theoretische sowie experimentelle Darstellung der beiden vorwiegend verwendeten Charakterisierungsmethoden, nämlich der Ramanspektroskopie sowie der Röntgenbeugung.

2.1 Atomare Ordnung im Festkörper

Die Struktur eines Festkörpers wird durch die Anordnung seiner Atome bestimmt. Im Falle eines Kristalls ist die Anordnung periodisch konstruierbar, während in einem amorphen Festkörper diese strenge Ordnung fehlt.

2.1.1 Kristalline Phase

Ein perfekter Kristall zeichnet sich durch einen exakt periodischen Aufbau von identischen Elementarzellen in allen Raumrichtungen aus. Diese Einheitszellen werden durch drei Basisvektoren aufgespannt, die parallel zu den Kristallachsen verlaufen. Jede ganzzahlige Linearkombination der Basisvektoren beschreibt damit einen Gitterpunkt. Drei beliebige, verschiedene Gitterpunkte spannen eine sogenannte Gitterebene oder Netzebene auf. Der Normalenvektor einer Schar paralleler Netzebenen besteht aus drei ganzzahligen Komponenten hkl , den sogenannten Laue-Indizes.

Ordnung im Kristall

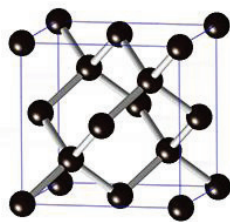


Abbildung 2.1: Illustration der Diamantstruktur.

Der Bindungswinkel zwischen den Atomen ist also im Idealfall über den gesamten Kristall hinweg konstant. Die sogenannte Diamantstruktur, in der auch Silizium kristallisiert, besteht aus zwei sich durchdringenden kubisch flächenzentrierten Gittern mit der Koordinationszahl 4. Aufgrund der kovalenten Bindung zwischen den Atomen ergibt sich eine Coulomb-Abstoßung zwischen zwei Bindungen, so dass die vier gleichartigen Bindungen den maximal möglichen Winkel von $109,5^\circ$ einnehmen und die Atome zusammen

2 Grundlagen

ein Tetraeder bilden (Abb. 2.1). Durch die unendliche Periodizität dieser Konfiguration weist der Kristall eine **Fernordnung** („Long Range Order“, kurz LRO) auf.

Vorzugsorientierung

Als Vorzugsorientierung oder Textur bezeichnet man in der Kristallographie das bevorzugte Auftreten von Netzebenenscharen in einer bestimmten Raumrichtung. Da nur in der Nähe von Korngrenzen identische Netzebenenscharen unterschiedlich orientiert sein können, besitzt ein perfekter Kristall eine inhärente Textur. In polykristallinem Material dagegen können die einzelnen Kristallite völlig ungeordnet zueinander orientiert sein, so dass keine der Netzebenenscharen bevorzugt in einer bestimmten Richtung gestapelt ist. In diesem Fall wäre keine Textur vorhanden. Übertragen auf den Depositionsprozess dünner Schichten bedeutet dies, dass sich beim Wachstum der Kristallite bestimmte Netzebenen bevorzugt ausbilden, und eine Textur in Wachstumsrichtung entstehen kann. Außerdem ist eine Vorzugsorientierung parallel zum Substrat vorstellbar, dies wird aber bei dünnen Schichten nur selten beobachtet [1]. In der Regel bilden sich insbesondere bei CVD- (Chemical Vapour Deposition) Verfahren Vorzugsorientierungen parallel zur Wachstumsrichtung aus. Darüberhinaus findet der Transport der Ladungsträger im Absorbermaterial vorwiegend in dieser Richtung statt, so dass diese einen besonderen Stellenwert bei der Untersuchung von Texturen hat. Eine Vorzugsorientierung von Netzebenenscharen in Wachstumsrichtung lässt sich sowohl mit Elektronenbeugung als auch mit Röntgenbeugung bestimmen.

Flächendefekte im Kristall

Korngrenzen Korngrenzen begrenzen - wie der Name sagt - einzelne kristalline Körner und damit Netzebenenscharen, an denen z.B. Elektronen oder Röntgenphotonen kohärent streuen können. Die Größe dieser Bereiche hat damit einen direkten Einfluss auf die beobachteten Beugungsreflexe: Je mehr kohärent streuende Netzebenen vorhanden sind, desto geringer wird die Linienbreite des Beugungsreflexes. Dies gilt solange bis die instrumentelle Auflösung erreicht ist, die die Reflexbreite zu kleinen Werten begrenzt. Daneben haben Verspannungsverteilungen (Verteilungen unterschiedlicher Netzebenenabstände innerhalb einer Probe) ebenfalls einen Einfluss auf die Reflexbreite. Da diese beiden Effekte eine unterschiedliche Abhängigkeit vom Streuwinkel

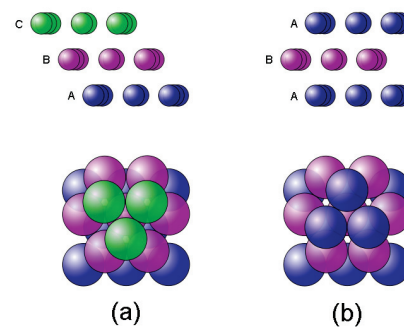


Abbildung 2.2: Kubische (a) und hexagonale (b) Stapelfolge der dichtesten Kugelpackung. Durch die Großbuchstaben und die zugehörigen Farben werden Netzebenen in $[111]$ -Richtung unterschieden.

aufweisen, ist es möglich sie zu separieren, wenn eine ausreichende Anzahl an Beugungsreflexen über einen weiten Winkelbereich vorliegt.

Stapelfehler Sowohl Silizium als auch kubisches Siliziumkarbid (3C-SiC) kristallisieren in der Diamantstruktur. In der [111]-Richtung besteht diese aus drei unterschiedlichen übereinander dichtgepackten Schichten (ABC), wobei eine Schicht in die Lücken der beiden darunterliegenden gestapelt wird (Abb. 2.2 a). Treten beim Wachstum des Kristalls Abweichungen in der Stapelfolge auf (wobei eine Folge identischer Schichten hintereinander verboten ist), spricht man von Versetzungen oder Stapelfehlern. Insbesondere in Siliziumkarbid ist die Energie, die für die Bildung solcher Stapelfehler notwendig ist, relativ gering [2]. Dies ist der Grund für den sogenannten Polytypismus, also das Auftreten eines Materials in verschiedenen kristallinen Phasen. So kann unter bestimmten Depositionsbedingungen auch die Folge ABAB auftreten (siehe Abb. 2.2 b), was einem vollständig anderem Polytyp, dem sogenannten 2H-SiC entspricht (siehe auch Kap. 2.3.3, S. 14).

2.1.2 Amorphe Phase

Die amorphe Phase zeichnet sich durch die Abwesenheit einer periodischen Ordnung aus. Aufgrund dessen ist eine statistische Definition der Ordnung in amorphem Material unumgänglich [3]. Wegen der stark gerichteten kovalenten Bindung in amorphem Silizium lässt sich diese Ordnung durch Abweichungen zu den idealen Bindungswinkeln charakterisieren. Die tetraedrische Konfiguration ermöglicht zudem eine Differenzierung in unterschiedliche Längenskalen. Elliott definiert für die short range order (SRO) einen Bereich von 2-5 Å, die sich in der Anordnung der nächsten Nachbarn eines Atoms zeigt [3]. Höhere Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel θ in amorphem Silizium verringern zunehmend die SRO [4] (siehe Abb. 2.3).

Die medium range order (MRO) wird definiert als der Bereich zwischen 5-20 Å und spiegelt sich in der Anordnung der übernächsten Nachbarn wider. Insofern kann der Torsions- oder Diederwinkel Φ zwischen benachbarten Tetraedern als Anschauung für die MRO dienen [5]. Entsprechend lassen sich auch weitere Längenskalen durch die relative Anordnung mehrerer Cluster von Polyedern zueinander definieren.

Der Ordnungsgrad in amorphen Strukturen lässt sich mit unterschiedlichen Methoden experimentell untersuchen. Neben den klassischen Beugungsexperimenten wie Röntgenbeugung

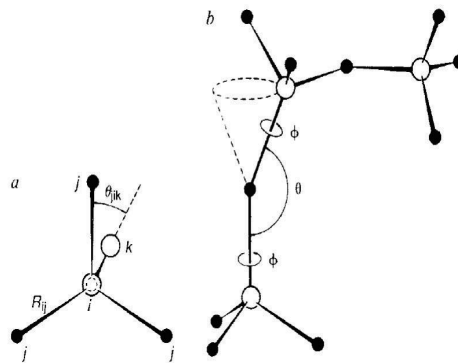


Abbildung 2.3: Illustration der short range order (SRO) (a) und medium range order (MRO) (b) aus [3]. Der Tetraederwinkel benachbarter Atome (i,j,k) ist mit θ bezeichnet. Der Diederwinkel zweier Tetraeder mit Φ .

2 Grundlagen

(XRD) [6] oder Elektronenmikroskopie [7], lassen sich Aspekte der MRO auch mit NMR [8] und Ramanspektroskopie [9, 10] untersuchen. In dieser Arbeit wird die Ordnung mit XRD und Ramanspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse dieser Methoden werden untereinander verglichen und mit der lichtinduzierten Degradation von Solarzellen korreliert.

2.2 Depositionsverfahren

Die für diese Arbeit untersuchten Schichten wurden durch einen chemischen Gasphasenabscheidungsprozess hergestellt. Dabei wird in einer Reaktorkammer eine Mischung aus Prozessgas und Wasserstoff in ihre Bestandteile zerlegt. Die Zerlegung des Prozessgases geschieht bei der PECVD (plasma-enhanced chemical vapour deposition) durch ein elektromagnetisches Wechselfeld. Hier werden Elektronen beschleunigt, die das Gasgemisch in neutrale sowie ionisierte Radikale aufspalten. Diese lagern sich dann auf einem beheizten Substrat ab. Die so wachsende Schicht ist dabei einem Beschuss durch hochenergetische Teilchen ausgesetzt, die strukturelle Defekte verursachen können.

Die Gaszerlegung bei der HWCVD (hot-wire chemical vapour deposition) erfolgt durch eine katalytische Reaktion des Prozessgases an einem stromdurchflossenen Filament, das Temperaturen um die 2000°C erreichen kann. Hierbei entstehen *keine* geladenen Teilchen, die in Richtung des Substrats beschleunigt werden. Die Defektdichte ist damit tendenziell geringer als bei der PECVD, jedoch weiterhin abhängig von den Depositionsparametern wie Druck, Substrattemperatur oder der Temperatur des Filaments. Nähere Informationen zu diesen Verfahren finden sich z. B. in [11] über PECVD und über HWCVD in [12].

2.3 Grundlagen über die verwendeten Materialsysteme

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme sind:

- Amorphes Silizium (a-Si:H)
- Mikrokristallines Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$)
- Mikrokristallines Siliziumkarbid ($\mu\text{c-SiC:H}$)

Ihre Eigenschaften und Funktion in Solarzellen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2.3.1 Amorphes Silizium

Zunächst werden elektronische und strukturelle Eigenschaften von amorphem Silizium sowie dessen Anwendung in Solarzellen vorgestellt.

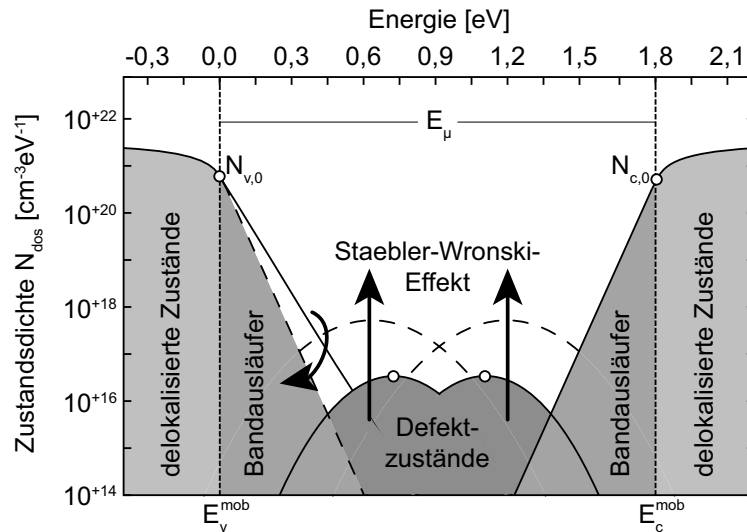


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der elektronischen Zustandsdichte von amorphem Silizium bei $T = 0\text{K}$ und Auswirkungen des Staebler-Wronski-Effekts.

Zustandsdichte

Aufgrund der fehlenden Periodizität in der Struktur weist amorphes Silizium keine Bandlücke im eigentlichen Sinn auf. Tatsächlich lässt sich jedoch eine Beweglichkeitslücke $E_\mu = E_c^{\text{mob}} - E_v^{\text{mob}} \approx 1,8\text{ eV}$ definieren. E_c^{mob} und E_v^{mob} grenzen dabei die delokalisierten Zustände des Leitungs- bzw. Valenzbandes von den lokalisierten Zuständen ab (s. Abb. 2.4 für $T = 0\text{K}$). Diese Grenzen, auch Beweglichkeitskanten genannt, unterliegen einer temperaturbedingten Verbreiterung und selbst am absoluten Temperaturnullpunkt ist eine exakte Trennung der Zustände aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Phononen nicht möglich [13]. Damit lässt sich auch die Beweglichkeitslücke nicht scharf definieren. Unter der Annahme, dass diese Verbreiterung hinreichend klein ist, lässt sich die elektronische Zustandsdichte jedoch, wie in Abb. 2.4 gezeigt, schematisch darstellen.

Defekte wie z. B. nicht abgesättigte Bindungen bilden Zustände innerhalb dieser Beweglichkeitslücke. Unter Lichteinfall werden zunächst diese Zustände besetzt, die jedoch eine geringe Lebensdauer und damit eine hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit aufweisen. Daneben können solche Defektzustände Ladungsträger aus den Bändern einfangen und damit auch deren Lebensdauer erheblich reduzieren. Um dieses Material für Solarzellen nutzbar zu machen ist eine Passivierung der offenen Bindungen notwendig, um die Defektdichte zu reduzieren und damit die Photoleitfähigkeit zu erhöhen.

2 Grundlagen

Amorphes Silizium in Solarzellen

Typische Schichtdicken von amorphem Silizium in Solarzellen liegen bei etwa 300 nm. Diese Schichten müssen relativ dünn im Vergleich zu mikrokristallinem Silizium sein, da die Lebensdauer der Ladungsträger (insbesondere der Löcher) durch die Defektdichte eingeschränkt ist. Die höchsten bisher publizierten photovoltaischen Parameter (Stand 2011) liegen bei:

Tabelle 2.1: Daten des aktuell höchsten publizierten Wirkungsgrades für Solarzellen mit Absorberschichten aus amorphem Silizium. Stabilisiert nach 1000h, AM 1.5 bei 50°C aus [14].

Fläche [cm ²]	V_{OC} [mV]	j_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
1,036	886	16,75	67	10,1

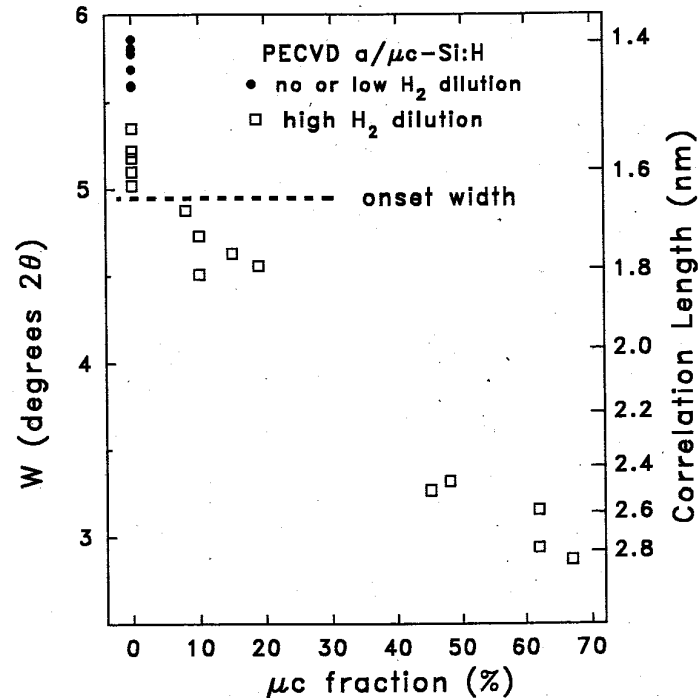
Dabei bezeichnet V_{OC} die Leerlaufspannung, j_{SC} die Kurzschlussstromdichte, FF den Füllfaktor und η die Effizienz.

Staebler-Wronski-Effekt

Die Bandausläufer stammen vermutlich von schwächeren Si-Si Bindungen, die laut Theorie unter Lichteinwirkung aufbrechen können (siehe zB. [15]). Dies führt zu weiteren Zuständen innerhalb der Mobilitätslücke (vgl. Abb. 2.4) und in der Konsequenz verringert sich die Photoleitfähigkeit des Materials. Dieser Effekt wurde von Staebler und Wronski erstmals berichtet [16] und ist in der Literatur nach seinen Entdeckern benannt worden. Durch Aufheizen des Materials über 150°C kann dabei die Degradation nahezu vollständig rückgängig gemacht werden. Die Autoren berichteten ebenfalls einen entsprechenden Einfluss auf die Effizienz von Solarzellen, besonders auf FF [17], was zur Zeit einen wesentlichen Nachteil des Materials für diese Anwendung darstellt. Einige Gruppen haben inzwischen berichtet, dass Einzelschichten mit höherer Ordnung stabiler gegenüber diesem Effekt sind [18–20]. Ito und Kondo korrelierten die relative Degradation von Solarzellen aus a-Si:H mit MRO-Effekten aus Ramanspektren [10]. Die initialen Effizienzen der dort untersuchten Solarzellen variieren jedoch zwischen etwa 6% und 9%, wobei Solarzellen mit geringerer initialer Effizienz auch eine geringere relative Degradation aufwiesen. Insofern können Schlüsse zwischen MRO und Degradation streng genommen nicht eindeutig gezogen werden.

Experimentelle Methoden zur Bestimmung der medium range order

Es wird berichtet, dass sich im Ramanspektrum eine verbesserte MRO in einem höheren Intensitätsverhältnis von transversal-optischem Phonon zu transversal-akustischem Phonon $\frac{I_{TO}}{I_{TA}}$ widerspiegelt (vgl. Abb. 3.2, S. 31) [5, 9, 21]. Im Siliziumkristall mit perfekter Ordnung ist die Anregung des akustischen Phonons verboten. In amorphem Silizium existiert diese Auswahlregel zwar streng genommen nicht, aber dennoch wird bei einer erhöhten MRO die Streuintensität der akustischen Phononen unterdrückt, während bei einer geringen MRO die



Abbildungung 2.5: Variation der Breite w des ersten scharfen Beugungspeaks (FSDP) und den zugehörigen Korrelationslängen in Abhängigkeit von der Wasserstoffverdünnung und dem kristallinen Volumenanteil aus Williamson [6].

Streuintensität höher ist und die des optischen Phonons sich dagegen nur wenig ändert. Damit steigt also effektiv das erwähnte Intensitätsverhältnis mit abnehmender Ordnung. Ebenso zeigt sich eine Frequenzverschiebung zu kleineren Wellenzahlen bei einem erhöhten mittleren Abstand zwischen zwei Si-Atomen, was ebenfalls ein gewisses Maß für die SRO ist [21, 22]. Da der Übergang von SRO zu MRO fließend ist, zeigt sich mit abnehmender MRO auch eine Verbreiterung des TO-Peaks und eine Frequenzverschiebung zu kleineren Wellenzahlen [23].

Daneben lässt sich die MRO in amorphem Silizium ebenfalls mit Röntgenbeugung untersuchen. Im Beugungsspektrum dieses Materials zeigen sich unter Verwendung von $CuK\alpha$ -Strahlung bei Beugungswinkeln zwischen 10° und 70° zwei relativ breite Peaks (siehe Abb. 3.6, S. 36). Die Breite des ersten Beugungspeaks, des sogenannten „first sharp diffraction peak (FSDP)“, ist ebenfalls ein Maß für die MRO des Materials [6]: Je breiter der FSDP desto geringer ist die MRO. Williamson zeigt anhand des FSDP, dass die MRO, in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration während der Deposition, variieren kann. Auch wenn sich im Material bereits Kristallite gebildet haben, steigt die MRO der amorphen Phase weiter mit steigendem kristallinen Volumenanteil (s. Abb. 2.5). Weitere experimentelle Ergebnisse hierzu finden sich in Kapitel 3.2 auf Seite 36.

2 Grundlagen

2.3.2 Mikrokristallines Silizium

Mikrokristallines Silizium besteht aus amorphem Silizium und Siliziumkristalliten, welche säulenförmig auf dem Substrat wachsen. Die Breite der Säulen liegt im Bereich von etwa 50 nm, während deren Höhe sich über die gesamte Solarzelle erstrecken kann (also ca. 1 μm , siehe Abb. 4.1, S. 42, [24]). Neben Korngrenzen und Hohlräumen können auch hier offene Bindungen entstehen, die teilweise mit Wasserstoff abgestättigt werden.

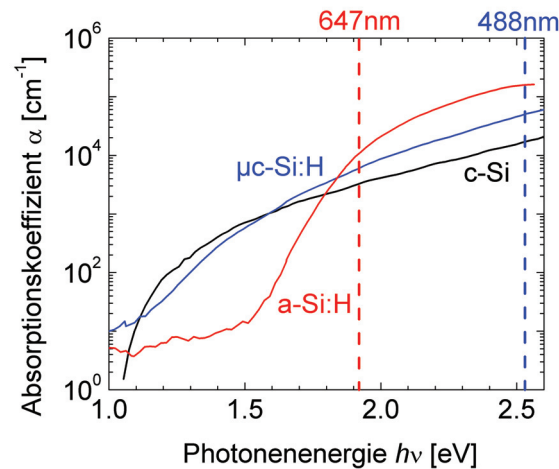


Abbildung 2.6: Absorptionskoeffizient α von einkristallinem Silizium (c-Si), mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) und amorphem Silizium (a-Si:H) in Abhängigkeit von der Photonenenergie nach [25].

Im Gegensatz zu amorphem Silizium ist kristallines Silizium ein indirekter Halbleiter dessen Bandlücke bei etwa 1,1 eV liegt. Dies zeigt sich zum Beispiel bei einem Blick auf den Absorptionskoeffizienten α , gemessen mit photothermischer Deflektionsspektroskopie (Abb. 2.6 nach [25]). In der Abbildung ist ein Vergleich der Werte für α von mikrokristallinem, amorphem sowie kristallinem Silizium in Abhängigkeit der Photonenenergie gezeigt. Oberhalb der Bandlücke bzw. Mobilitätslücke ist die Absorption des kristallinen Materials geringer, da hier im Gegensatz zum amorphen Material ein Phonon benötigt wird. Ferner sind die beiden Wellenlängen gezeigt, die für die Messung der Ramanspektren verwendet werden (488 nm und 647 nm).

Nutzt man mikrokristallines Silizium als Absorbermaterial für Solarzellen, wird dies mit typischen Schichtdicken von etwa 1 μm realisiert. Die höchsten bisher publizierten photovoltaischen Parameter sind in Tabelle 2.2 gezeigt (Stand 2011).

Im Vergleich zu den Wirkungsgraden η von amorphem Silizium (Tab. 2.1) zeigt sich aufgrund der kleineren Bandlücke eine deutlich geringere Leerlaufspannung V_{OC} . Dafür sind

2.3 Grundlagen über die verwendeten Materialsysteme

Tabelle 2.2: Photovoltaische Parameter der Solarzelle des aktuell höchsten publizierten Wirkungsgrades für Solarzellen mit Absorberschichten aus mikrokristallinem Silizium [14]. Gezeigt sind Leerlaufspannung V_{OC} , Kurzschlussstromdichte j_{SC} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η .

Fläche [cm ²]	V_{OC} [mV]	j_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
1,199	539	24,4	76,6	10,1

Kurzschlussstromdichten j_{SC} sowie Füllfaktor FF erhöht, so dass für beide Materialsysteme ähnliche Effizienzen erreicht werden.

Die Mikrostruktur und insbesondere der kristalline Volumenanteil der Absorberschichten haben einen sehr starken Einfluss auf die photovoltaischen Parameter. Ein Anstieg von X_c bewirkt im Allgemeinen ein Absinken von V_{OC} [26], das bei ausreichend hoher Kristallinität (ca. 55%-70%) wiederum durch höhere j_{SC} kompensiert werden kann. Ab $X_c \approx 70\%$ und höher fällt j_{SC} jedoch wieder ab und führt zu einem Absinken des Wirkungsgrades [24, 27]. An Einzelschichten aus $\mu c\text{-Si:H}$ wurde gezeigt, dass die Defektdichte im Material mit steigender Kristallinität zunimmt [28]. Man kann daher vermuten, dass amorphes Silizium eine Passivierung der Siliziumkristallite bewirkt, das wiederum die Lebensdauer von photogenerierten Ladungsträgern erhöht und die Eigenschaften der Solarzelle verbessert.

Die Bestimmung von X_c ist daher von besonderem Interesse und ein zentraler Bestandteil der vorliegenden Dissertation. Die beiden Methoden, die für die Bestimmung von X_c im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt und verwendet werden, sind die Ramanspektroskopie und die Röntgenbeugung (XRD). Die Ramanspektroskopie ist dabei vergleichsweise einfach anzuwenden und liefert bei gleicher Messzeit deutlich bessere Werte für das Signal-Rausch-Verhältnis als die Röntgenbeugung. Eine gut auswertbare Messung erhält man bei typischen Dicken von einigen zehn bis hundert Nanometern in der Regel bereits nach wenigen Minuten, eine XRD-Messung dagegen dauert mehrere Stunden bis Tage. Während bei der Ramanspektroskopie Vibrationszustände der Gitterstruktur und damit atomare Bindungen charakterisiert werden, liefert XRD Aufschluss über die Verteilung der Elektronen. Diese befinden sich bevorzugt in der Nähe der Atomrümpfe, weshalb direkte Informationen über die atomare Struktur gewonnen werden können. Ob und inwiefern die Ergebnisse, die aus XRD und der Ramanspektroskopie gewonnen werden, vergleichbar sind, wird in Kapitel 4.1.3 auf Seite 48 diskutiert.

In [27] wurde ferner berichtet, dass eine möglichst homogene Verteilung von X_c über die Schichtdicke notwendig ist, um hohe Wirkungsgrade durch Solarzellen zu erzielen. Dementsprechend stellt sich die Frage nach einer tiefen aufgelösten Messung des kristallinen Volumenanteils. Dies lässt sich sowohl nach der Deposition (ex-situ) als auch während der Deposition der Schicht (in-situ) realisieren, wie in Kapitel 4.2 vorgestellt wird.

2 Grundlagen

2.3.3 Siliziumkarbid

In den letzten Jahren konnte das Potential von mikrokristallinem Siliziumkarbid als Fensterschicht in Dünnschichtsolarzellen bereits demonstriert werden [29,30], wobei die Vorteile des Materials zum einen in der guten Dotierbarkeit und zum anderen in der hohen Transparenz liegen [31,32]. Desweiteren ermöglicht es eine Anpassung des Brechungsindex zwischen der auf dem Glassubstrat aufgetragenen TCO¹ und der Absorberschicht, was zu einer besseren Lichteinkopplung in die Solarzelle führt [33]. Dieses Material lässt sich sowohl mittels PECVD als auch durch HWCVD deponieren [34] (s. a. Kap. 2.2, S. 8). Als Prozessgas wird dabei eine Mischung aus Monomethylsilan (MMS) und Wasserstoff genutzt. Der Vorteil von MMS ist, dass im Gas bereits eine Si-C Bindung vorhanden ist und so eine Deposition nahe an der Stöchiometrie erleichtert wird.

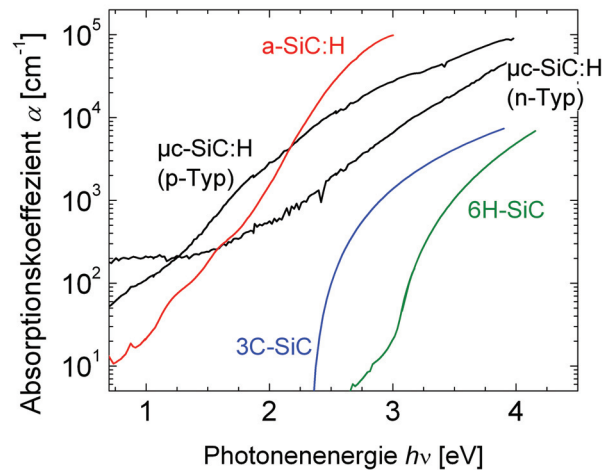


Abbildung 2.7: PDS Spektren von amorphem und $\mu\text{c-SiC:H}$ (n-Typ und p-Typ) sowie zwei kristallinen Polytypen.

Anhand von Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie konnte gezeigt werden, dass die Kristallitgröße in $\mu\text{c-SiC:H}$ abhängig von den Depositionsbedingungen sehr stark variieren kann, wobei sich – wie in $\mu\text{c-Si:H}$ – auch ein kolumnares Wachstum beobachten lässt [35, 36]. Darüberhinaus wurde anhand von Röntgendiffraktogrammen gezeigt, dass solche Schichten einen sehr hohen kristallinen Volumenanteil X_c aufweisen können [37,38]. In der Literatur wurde vorgeschlagen, anhand der Infrarotabsorptionslinienform der Si-C Streckschwingung Rückschlüsse auf X_c zu ziehen, wobei jedoch kein eindeutiger Zusammenhang mit der tatsächlichen Struktur gezeigt wurde [39]. Die Fragestellung inwiefern Daten aus der Infrarotspektroskopie Rückschlüsse auf die atomare Struktur zulassen, wird in

¹ „transparent conductive oxide“

Kapitel 5.1 diskutiert.

Dass beispielsweise die Absorptionseigenschaften für die amorphe und die mikrokristalline Phase sehr unterschiedlich sein können, zeigt Abb. 2.7. In der Grafik sind PDS-Messungen von amorphen, mikrokristallinen und einkristallinen SiC-Modifikationen gezeigt. Im Unterschied zu $\mu\text{c-Si:H}$ zeigt sich, dass die Bandlücke des amorphen Materials im Vergleich zu kristallinen bzw. mikrokristallinen Schichten *kleiner* ist (siehe zum Vergleich die Absorption von $\mu\text{c-Si:H}$ in Abb. 2.6, S. 12). Obwohl in der Gasphase Silizium und Kohlenstoff im exakten Verhältnis von 1:1 bereitgestellt werden, ist die Stöchiometrie des deponierten a-SiC:H nicht zwangsläufig gewährleistet. Ein Überschuss an Silizium kann ebenfalls für eine Verschiebung der Bandlücke zu kleineren Energien verantwortlich sein [40, 41]. Da SiC in kristalliner Form eine indirekte Bandlücke aufweist und in der amorphen Phase ein quasi-direkter Bandübergang zu finden ist, lässt sich die deutlich höhere Absorption von a-SiC:H oberhalb der Bandlücke erklären.

Die Spektren von dünnen Schichten aus $\mu\text{c-SiC:H}$ suggerieren - unabhängig von der Dotierart - einen Übergang von der amorphen Phase zur kristallinen Phase. Man kann daher entweder vermuten, dass dieses Material aus einer Mischphase von amorphen und kristallinen Anteilen besteht oder, dass die Größe der Kristallite in diesen Schichten variiert. Darüberhinaus zeigt sich beim Vergleich der Spektren von kubischem und hexagonalem (hier 6H) SiC, dass die hexagonale Phase eine größere Bandlücke hat und damit, was die Transparenzeigenschaften betrifft, wünschenswerter ist als die kubische Phase. Es sei angemerkt, dass sowohl 2H-SiC als auch 4H-SiC und 6H-SiC eine Bandlücke um etwa 3,1 eV bis 3,3 eV aufweisen [42]. Die tatsächliche Struktur von $\mu\text{c-SiC:H}$ ist bisher jedoch weitgehend unbekannt und detaillierte Publikationen zu diesem Thema sind selten.

Die Aufklärung der Struktur von dünnen Schichten aus Siliziumkarbid wird durch den Polytypismus und das Auftreten von planaren Defekten zusätzlich erschwert. So führen solche Defekte in SiC zu einer Verbreiterung der Ramanlinien [43], wobei gerade die intensiven optischen Phononen der prominentesten Polytypen (3C, 4H, 6H) nur um wenige Wellenzahlen variieren [44]. Bei der Ramanspektroskopie an dünnen Schichten zeigen sich jedoch häufig sehr breite Peaks, deren Position und Intensität mit den Depositionsparametern variiert [37, 45]. Zudem lassen sich breite Intensitätsverteilungen in dem Bereich finden, wo auch amorphes Silizium Streuintensitäten aufweist. Dadurch ist weder die Identifizierung verschiedener Polytypen möglich noch lassen sich ein kristalliner Volumenanteil oder eine Phasenseparation eindeutig quantifizieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in [37] Diffraktogramme von amorphem und mikrokristallinem Silizium gezeigt aus denen deutlich wird, dass die Separation von amorphen und kristallinen Bereichen mittels XRD grundsätzlich möglich ist. Unter der Voraussetzung, dass das Material keine Vorzugsorientierung aufweist, sollten verschiedene Polytypen ebenfalls unterscheidbar sein. Da jedoch planare Defekte zu Beugungsintensitäten bei ähnlichen Streuwinkeln wie die 2H-Phase von SiC führen, wird eine Differenzierung zwischen diesen Defekten und der hexagonalen Phase erschwert. Mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie kann man dagegen Stapelfehler in kubischem Material und isolierte hexagonale Phasen

2 Grundlagen

separieren [46].

Zusammenhänge zwischen Struktur und optoelektronischen Eigenschaften dieser Schichten wurden bisher in der Literatur kaum diskutiert. In Kapitel 5.3 werden daher Ansätze vorgestellt, diese Lücke zu schließen. Daten über Kristallitgrößen, Gitterdefekte und die Vorzugsorientierung werden mit der optischen Absorption sowie den Eigenschaften der Ladungsträger verglichen und interpretiert.

2.4 Charakterisierungsmethoden

In der vorliegenden Arbeit stehen hauptsächlich Ergebnisse aus Ramanstreuung und Röntgenbeugung (XRD) im Vordergrund. Daher werden diese Methoden und deren experimenteller Aufbau im folgenden Kapitel detailliert beschrieben. Es werden ebenfalls Resultate aus einer Reihe weiterer Experimente verwendet. Bei deren Beschreibung in Bezug auf die untersuchten Materialsysteme sei auf folgende Arbeiten verwiesen: Transmissionselektronenmikroskopie [47], Leitfähigkeits- und Sonnensimulatormessungen sowie photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS) [48] und Thermokraftmessungen [49].

2.4.1 Ramanspektroskopie

Nach der theoretischen Vorhersage von A. Smekal 1923 [50], wurde ein Effekt der inelastischen Streuung von Licht an Materie fünf Jahre später von Sir Chandrasekhara Venkata Raman zum ersten Mal experimentell an Flüssigkeiten beobachtet [51]². Für seine Arbeiten über Lichtstreuung und die Entdeckung des nach ihm benannten Effekts erhielt er 1930 den Nobelpreis für Physik [53].

Theoretische Grundlagen des Ramaneffekts

Der Raman-Effekt beruht auf der inelastischen Wechselwirkung von Licht und Materie, wobei ein Energieübertrag zwischen Photonen und Molekülschwingungen (in Gasen) bzw. Gitterschwingungen (in Festkörpern) stattfindet. Dieser Übergang kann genau dann stattfinden, wenn sich während der beteiligten Schwingung die Polarisierbarkeit des Zustandes ändert, die Schwingungsmoden werden dann *ramanaktiv* genannt. Ändert sich während der Schwingung das Dipolmoment, wird die Mode *infrarotaktiv* genannt und kann mittels IR Spektroskopie untersucht werden. Man spricht auch von sogenannten *Auswahlregeln*, die im Falle von Festkörpern durch die Symmetrieeigenschaften des Kristallgitters vorgegeben sind. Da Schwingungsmoden immer mindestens ramanaktiv oder infrarotaktiv sind, ergänzen sich Ramanspektroskopie und IR Spektroskopie so, dass mit einer Kombination aus beiden theoretisch alle Schwingungszustände detektiert werden können.

² außerdem fast zeitgleich und unabhängig von Raman von den sowjetischen Physikern Landsberg und Mandelstam an Kristallen [52].

Die quantisierten Gitterschwingungen in Festkörpern werden *Phononen* genannt. Dabei unterscheidet man optische Phononen und akustische Phononen, je nachdem, ob benachbarte Atome gleichphasig oder gegenphasig schwingen (vgl. Abb. 2.8). Findet diese Schwingung nur in einer Dimension statt, spricht man von longitudinalen Moden, bewegen sich die Atome dabei in zwei Dimensionen ist die Schwingung transversal.

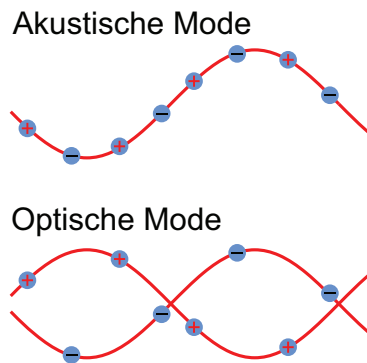


Abbildung 2.8: Vergleich von transversalen optischen und akustischen Moden. Bei einer akustischen Mode schwingen benachbarte Atome (+, -) gleichphasig, bei einer optischen Mode gegenphasig.

Da die Phononen entsprechend der Auswahlregeln nur bestimmte, diskrete Energien besitzen, können auch nur diese Energiequanten vom Kristallgitter an Photonen abgegeben oder aufgenommen werden. Damit treten im Ramanspektrum des gestreuten Lichts scharfe Linien nur bei den jeweils erlaubten Phononenfrequenzen auf. Deren Breite hängt dabei von der Temperatur, der Dotierkonzentration, Verspannungen und Größeneffekten ab. Für unverspanntes, kristallines Silizium beträgt die Breite bei Raumtemperatur (FWHM) etwa $3,5 \text{ cm}^{-1}$, für mikrokristallines Silizium kann sie – abhängig von Form und Größe der Kristallitgröße – auch über 15 cm^{-1} betragen [54]. Die Intensität der Streuung ist bestimmt durch die Phononenzustandsdichte und die thermische Besetzung der Phononen - und damit ebenfalls durch die Temperatur.

In amorphen Materialien existiert dagegen kein Kristallgitter und die Auswahlregeln sind nicht mehr streng gültig. Dies hat zur Konsequenz, dass alle Phononmoden des Materials zum Ramanspektrum beitragen können. Deren Intensität ist dabei von einer Kopplungskonstante und der Kohärenzlänge der Phononen abhängig [55].

Quantentheoretische Beschreibung des Raman-Effekts Trifft ein Photon der Energie $E = \hbar\omega_0$ auf ein Molekül oder einen Festkörper, kann es dort Schwingungsquanten anregen oder vernichten, wobei ein Photon mit der Energie $E = \hbar(\omega_0 \pm \Omega)$ wieder emittiert wird.³ Für den Fall, dass ein Schwingungsquantum erzeugt wird, spricht man von *Stokes-Streuung*, im anderen Fall von *Anti-Stokes-Streuung*. Bestrahlt man nun eine Probe mit monochromatischem Licht,

³Zur besseren Unterscheidung wird hier die Frequenz des Phonons als Großbuchstabe dargestellt.

2 Grundlagen

kann man in der Streustrahlung neben der elastischen (Rayleigh-) Streuung auch die Stokes bzw. Anti-Stokes Linien beobachten.

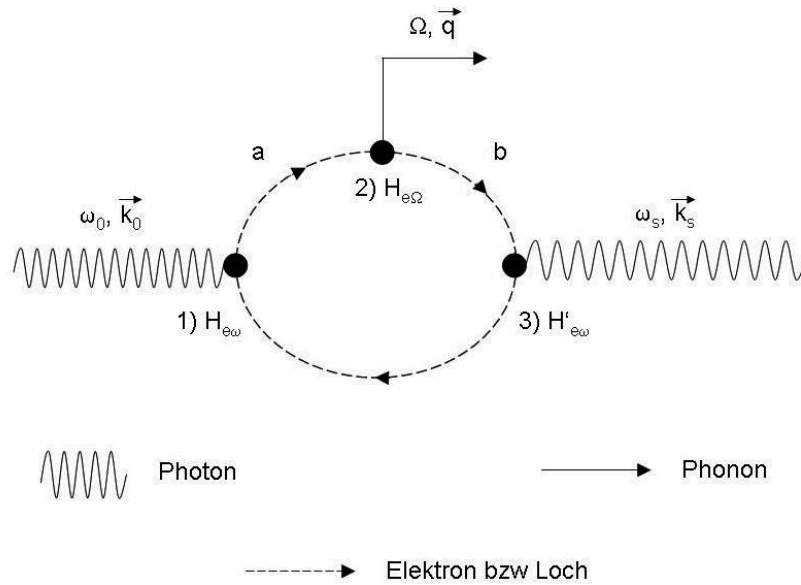


Abbildung 2.9: Feynman-Diagramm zum Ramanprozess für die Stokes-Streuung (siehe z. B. [56]). Für die Erläuterung sei auf den Text verwiesen.

Dieser Streuprozess erster Ordnung lässt sich durch ein Feynman-Diagramm veranschaulichen (Abb. 2.9). Ein einfallendes Photon mit der Frequenz ω_0 und dem Wellenvektor $\vec{k}_0$ trifft auf einen Festkörper und generiert dort aufgrund der elektromagnetischen Wechselwirkung $H_{e\omega}$ ein Elektron-Loch-Paar im Zustand „a“ (Vertex 1). Bei Vertex 2 findet nun eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung $H_{e\Omega}$ statt, durch die im Stokes-Fall ein Phonon generiert und das Elektron oder das Loch in den Zustand „b“ überführt wird. Am dritten Vertex recombiniert nun wieder das Elektron-Loch-Paar unter Emission des „gestreuten“ Photons mit der Frequenz ω_s und dem Wellenvektor $\vec{k}_s$.

Im Fall der Anti-Stokes-Streuung wird beim zweiten Vertex ein Phonon vernichtet, und die Energie des gestreuten Photons ist größer als die des Einfallenden. Bei der elastischen Rayleigh-Streuung lässt $H_{e\Omega}$ die Energie des Photons unverändert, damit wird keine Gitterschwingung erzeugt oder vernichtet und damit ist $\omega_0 = \omega_s$. Außerdem gilt in allen Fällen die Impulserhaltung, so dass $\vec{k}_0 = \vec{k}_s + \vec{G}$, wobei $\vec{G}$ ein reziproker Gittervektor ist. In amorphen Materialien lässt sich aufgrund fehlender Fernordnung kein entsprechender Gittervektor definieren, daher lässt sich die Impulserhaltung nicht mehr in dieser Form darstellen. Statt dessen sind die Phononen stark lokalisiert, was bedeutet, dass zu einer gegebenen Energie $\hbar\Omega$ viele verschiedene Impulse $\vec{q}$ existieren, unter anderem auch Beiträge von $\vec{q} = 0$. Diese liefern dann zusätzliche

Beiträge zum Ramanspektrum, die im perfekten Kristall verboten wären und es gilt weiterhin die Impulserhaltung $\vec{k}_0 = \vec{k}_s$ [57].

Ramaneffizienz Als Ramaneffizienz wird das Verhältnis zwischen der detektierten Leistung und der auf die Probe eingestrahnten Leistung bezeichnet. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass für den verwendeten Aufbau im Resonanzfall (siehe unten) typische Werte im Bereich von ungefähr 10^{-11} liegen. Das bedeutet, dass die Probe mit 10^{11} Photonen angeregt werden muss (dies entspricht einer Leistung von $4 \cdot 10^{-8}$ W bei einer Wellenlänge von 488 nm), um ein Raman-Photon im Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ detektieren zu können. $\Delta\lambda$ ist dabei durch die Pixelbreite der CCD begrenzt. Für ein komplettes Spektrum werden daher bei 1024 Pixeln Leistungen von mindestens 10^{-5} W benötigt. Typische Werte für Anregungsleistungen liegen entsprechend im Bereich von etwa $10^{-5} - 10^{-3}$ W um ein für die Auswertung ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen.

Resonante Ramanstreuung Entspricht die Energie des einfallenden Lichtes einem elektronischen Übergang, z. B. der Bandlücke eines Halbleiters, so kann sich die Absorptionswahrscheinlichkeit um mehrere Größenordnungen erhöhen. Eine erhöhte Absorption von Photonen führt nun dazu, dass mehr Ladungsträger mit dem Gitter wechselwirken können. Damit verstärkt sich auch die Intensität des gestreuten Lichts. Dieser Mechanismus wird als Resonanz-Raman-Effekt bezeichnet. Um diesen Effekt auszunutzen, werden zur Untersuchung von Halbleitern wie $\mu\text{c-Si:H}$ oder $\mu\text{c-SiC:H}$ Wellenlängen im sichtbaren Bereich als Anregung benutzt.

Grundsätzlich müssen aber zwei Dinge beachtet werden. Zum einen bedeutet eine erhöhte Absorption auch, dass sich das Material stärker aufheizt. Dies kann in $\mu\text{c-Si:H}$ zu unerwünschter Kristallisation von amorphen Bereichen führen.

Zum anderen können Defekte ebenfalls strahlende elektronische Übergänge bilden, die für sehr breite Lumineszenzsignale verantwortlich sind und damit unter Umständen das Ramanlicht überstrahlen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dies bei einigen Proben aus $\mu\text{c-SiC:H}$ beobachtet werden.

Informationstiefe Um die Tiefe zu bestimmen aus der bei gegebener Wellenlänge λ Informationen über die Schicht erhalten werden können, wird zunächst der Intensitätsverlauf $I(x)$ des Lichts in einem absorbierenden Medium betrachtet. Gemäß dem Beer'schen Gesetz gilt dann

$$\frac{I(x)}{I_0} = \exp(-\alpha(\lambda, x)x), \quad (2.1)$$

wobei I_0 die Anfangsintensität des eingestrahnten Lichts darstellt. Der Absorptionskoeffizient α kann dabei nicht nur von der Wellenlänge λ , sondern im Falle von inhomogenen Material auch von der Schichttiefe x abhängen. Für die Tiefe x_1 aus der Informationen über die Schicht

2 Grundlagen

gewonnen werden können, muss zusätzlich noch der Absorptionskoeffizient des Streulichts mit der Wellenlänge λ^* berücksichtigt werden, so dass

$$x_I(\lambda) = \frac{1}{\alpha(\lambda, x) + \alpha(\lambda^*, x)} \quad (2.2)$$

gilt. Unter der Annahme, dass das Material hinreichend homogen ist und sich α bei der Wellenlänge von eingestrahlttem und gestreutem Licht nicht unterscheidet, ist $\alpha(\lambda, x) = \alpha(x)$ bzw. $\lambda = \lambda^*$ und es gilt

$$x_I(\lambda) = \frac{1}{2\alpha(\lambda)}. \quad (2.3)$$

Aufgrund des Beer'schen Gesetzes ist also die Tiefeninformation ein über die Schichtdicke gewichteter Mittelwert. Bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm führt dies zu einer Informationstiefe von etwa 30 nm in amorphem Silizium und ca. 150 nm in mikrokristallinem Silizium (abhängig vom kristallinen Volumenanteil). Bei einer Anregungswellenlänge von 647 nm ist die Absorption um etwa eine Größenordnung geringer, daher erhöht sich die Informationstiefe entsprechend.

Experimenteller Aufbau für die Ramanspektroskopie

Der experimentelle Aufbau der Ramanspektroskopie lässt sich für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen grundsätzlich in drei verschiedene Anordnungen unterteilen:

- Makroskopische Ramanspektroskopie
- Mikroskopische Ramanspektroskopie/Ramanmikroskopie
- In-situ-Ramanspektroskopie

Die ersten beiden unterscheiden sich im Grunde nur durch die Verwendung eines Mikroskops und die damit verbundene unterschiedliche Ortsauflösung. Diese Spektroskopie findet getrennt von der Deposition statt, sie kann also auch als *ex-situ* Spektroskopie bezeichnet werden. Die *in-situ* Ramanspektroskopie findet dagegen während der Schichtdeposition in einer Reaktorkammer statt.

Ex-situ Ramanspektroskopie Die *ex-situ* Ramanspektroskopie lässt sich in mikroskopische und makroskopische Messungen unterteilen. In Abb. 2.10 und 2.11 ist der schematische Aufbau für diese beiden Experimente dargestellt. Bei den makroskopischen Messungen wird das Laserlicht auf die Probe fokussiert und das Streulicht senkrecht zur Probenebene gesammelt und parallelisiert. Ein Notch- oder Kantenfilter (Halbwertsbreite der Transmission von etwa 100 bzw. 60 cm^{-1}) vor dem Polychromator unterdrückt das Spektrum um die Zentralwellenlänge des Lasers um etwa 8 Größenordnungen, so dass im Idealfall nur das Streulicht der Probe transmittiert wird. Dies wird auf den Eingangsspalt des Polychromators mit einer Breite von etwa 150 μm fokussiert. Das Licht des Spaltbilds wird dann durch einen Kollimatorspiegel

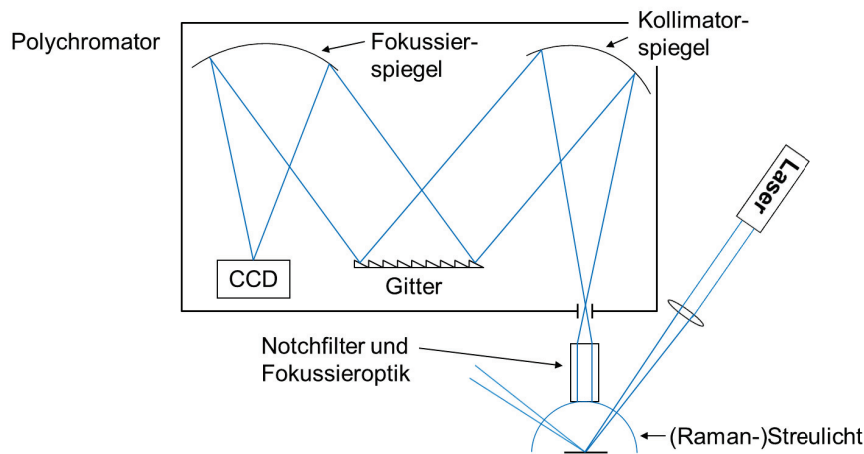


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau für die makroskopische Ramanspektroskopie.

wieder parallelisiert und anschließend an einem Gitter gebeugt. Ein Fokussierspiegel reflektiert das gebeugte Licht auf eine CCD Kamera, in der durch Siliziumdioden Ladungsträger erzeugt werden, die in Kondensatoren gespeichert und dort ausgelesen werden. Mit Hilfe einer Software kann so ein wellenlängenabhängiges Intensitätsspektrum dargestellt werden. Die maximale spektrale Auflösung des Experiments liegt bei etwa $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Um orts aufgelöste Messungen durchzuführen, wird der Laserstrahl an einem Strahlteiler in ein Mikroskop reflektiert (siehe 2.11). Dieser wiederum führt das Licht durch ein Objektiv ($50\times$, $\text{NA}=0,8$) auf die zu untersuchende Probe. Zur Fokussierung der zu untersuchenden Stelle kann der am Mikroskop installierte Märzhäuser Tisch in den drei Raumdimensionen bewegt werden. Das Objektiv sammelt von der Probe gestreutes Licht, das wiederum gefiltert, fokussiert und im Polychromator wellenlängenabhängig detektiert wird.

Für die Anregung stehen ein Argon- und ein Krypton-Laser zur Verfügung, welche auf 488 nm (blau) bzw. $647,1 \text{ nm}$ (rot) betrieben werden. Unterschiedliche Wellenlängen führen aufgrund des wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten α zu unterschiedlichen Eindringtiefen bei den Proben, wobei die Eindringtiefe nach dem Beer'schen Gesetz exponentiell mit α abfällt (siehe auch Glg. 2.1). Die für die Ramanspektroskopie relevantere Größe ist allerdings die Informationstiefe, die angibt in welchem Bereich Informationen über die untersuchte Schicht gewonnen werden können (Glg. 2.3). Da Phononen über die komplette Informationstiefe angeregt und detektiert werden, können durch einen Vergleich von Spektren, die mit unterschiedlichen Wellenlängen gemessen wurden, Tiefeninformationen über die Probe gewonnen werden (siehe z.B. [58–60]).

2 Grundlagen

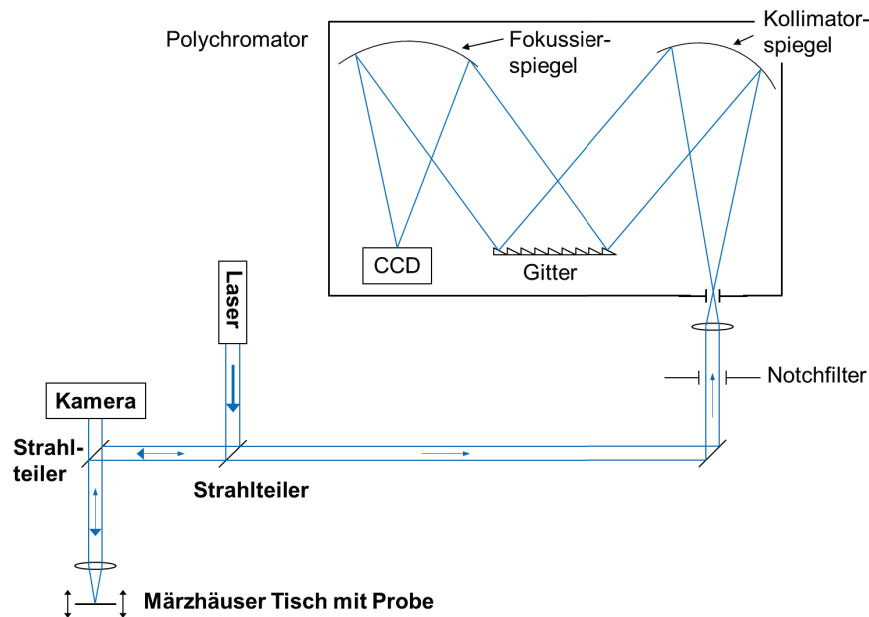


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau für die mikroskopische Raman-Spektroskopie. Die Pfeile markieren hierbei den Lichtweg, wobei durch deren Größe die Intensität des Lichtes angedeutet ist.

In-situ-Ramanspektroskopie Die in-situ-Ramanspektroskopie bei der Präparation von $\mu\text{c-Si:H}$ durch plasmaunterstützten chemischen Transport wurde von Richter vorgestellt [61] und von Muthmann auf das PECVD-Verfahren erweitert [62]. Ein sehr ähnlicher Aufbau zur Messung von wachsenden Diamantfilmen wurde von Mermoux vorgestellt [63]. Bei der PECVD wird ein Gasgemisch durch ein elektromagnetisches Wechselfeld mit einer Frequenz von 13,56 MHz ionisiert und in kleinere Bestandteile zerlegt (siehe Abb. 2.12 und Kap. 2.2). Diese lagern sich dann auf einem Substrat ab und bilden abhängig von den Depositionsparametern (wie Druck, Substrattemperatur, Leistung, Gasfluss, usw.) unterschiedliche strukturelle Eigenschaften aus. Bei der Deposition von dünnen Siliziumschichten wird dabei ein Gemisch aus Silan (SiH_4) und Wasserstoff (H_2) verwendet, so dass hydrogenisiertes Silizium auf dem Substrat deponiert wird. Um eine homogenere Schichtdeposition zu erzielen, wird das Gas über eine Gasdusche in die Reaktorkammer eingelassen.

Damit Ramanspektren auch während der Deposition aufgenommen werden können, wird ein optischer Zugang zur wachsenden Schicht benötigt. Da der Abstand der Elektroden, die das Plasma erzeugen, typischerweise im Bereich von 10 mm liegt, ist es notwendig eine der Elektroden mit einem Loch zu konstruieren. Durch dieses Loch wird dann sowohl der Laserstrahl auf die Probe geführt als auch das gestreute Ramanlicht und auch das Licht des Plasmas gesammelt. Um eine möglichst geringe Beeinflussung des elektromagnetischen Feldes bei einem guten optischen Akzeptanzwinkel zu erreichen, hat das Loch eine konische Form

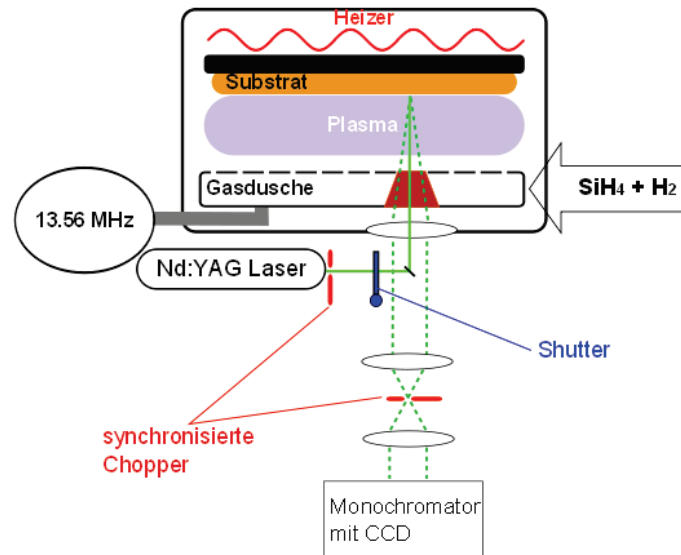


Abbildung 2.12: Aufbau des in-situ-Ramanspektrometers.

mit einer Öffnungsfläche von etwa 1 cm^2 an der dem Plasma zugewandten Seite [62]. Um den Einfluss dieser Öffnung auf das erzeugte elektromagnetische Feld weiter zu minimieren, kann ein Metallgitter über diese Öffnung angebracht werden. Damit wird die Schichthomogenität sowohl in Bezug auf Dicke als auch Kristallinität ohne größere Einbußen am Ramansignal deutlich verbessert [64]. Ein System aus synchronisierten Choppern und einem Shutter wird benutzt, um eine gepulste Spektroskopie durchzuführen, die den Vorteil hat, dass das Material vom Laser weniger stark aufgeheizt wird. Außerdem lassen sich Spektren mit und ohne Laserbeleuchtung aufnehmen, so dass die Messungen um den Beitrag des Plasmas korrigiert werden können.

2.4.2 Röntgenbeugung

Röntgenphotonen weisen (abhängig von ihrer Energie) typische Wellenlängen im Bereich von $10^{-8} - 10^{-12} \text{ m}$ auf und liegen damit in der Größenordnung interatomarer Abstände im Festkörper von wenigen Å. Ferner können sie an Elektronen gebeugt werden, welche sich im Festkörper vorwiegend in der Nähe der Atomkerne befinden. Diese beiden Eigenschaften führen dazu, dass sich bei der Beugung von Röntgenphotonen an Materie Interferenzmuster ausbilden, mit deren Hilfe Rückschlüsse auf die Struktur des untersuchten Materials gewonnen werden können. Für die Entdeckung der Röntgenbeugung an Kristallen erhielt Max von Laue 1914 den Nobelpreis [65]. Mit seinen Experimenten konnten er und seine Kollegen sowohl zeigen, dass Kristalle aus periodisch angeordneten Atomen bestehen, als auch, dass

2 Grundlagen

Röntgenstrahlen elektromagnetische Wellen sind, deren Wellenlänge im Bereich interatomarer Abstände liegt [66,67].

Theoretische Grundlagen der Röntgenbeugung

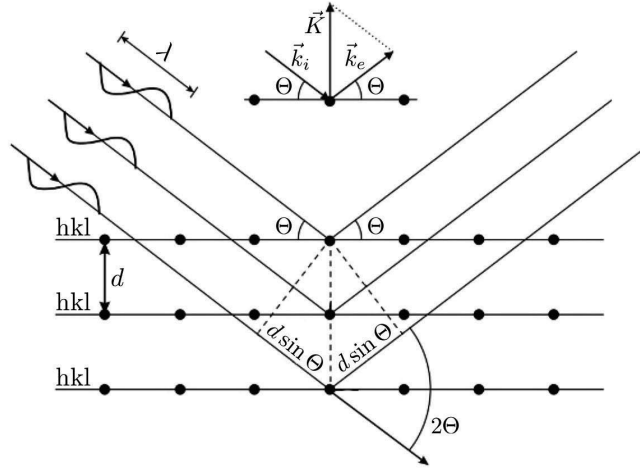


Abbildung 2.13: Illustration der Röntgenbeugung im symmetrischen Fall (Bragg-Brentano Geometrie).

Die Bedingungen für die Entstehung der erwähnten Interferenzmuster lassen sich anhand von Abb. 2.13 verdeutlichen. Parallel einfallende Photonen mit der Wellenlänge λ und dem Wellenvektor $\vec{k}_i$ treffen unter einem Winkel θ auf eine Netzebenenschar mit dem reziproken Gittervektor hkl . Der Abstand dieser einzelnen Netzebenen wird mit d bezeichnet. Die vom Kristall gebeugten Photonen ($\lambda, \vec{k}_e$) interferieren genau dann konstruktiv miteinander, wenn die Differenz aus einfallendem und gestreutem Wellenvektor $\vec{K}$ einem reziproken Gittervektor $\vec{G}$ entspricht (Laue-Bedingung):

$$\vec{k}_e - \vec{k}_i = \vec{K} \stackrel{!}{=} \vec{G} \quad (2.4)$$

Die gebeugten Photonen erfahren dann eine Winkeländerung um 2θ , auch Streuwinkel genannt. Die Laue-Bedingung ist äquivalent mit der Bragg-Bedingung für das Auftreten konstruktiver Interferenz. Diese tritt genau dann auf, wenn der Gangunterschied G zweier gestreuter Photonen einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge entspricht, so dass gilt

$$G = 2d \sin \theta \stackrel{!}{=} n\lambda. \quad (2.5)$$

Die Intensität der beobachteten Beugungsreflexe hängt dabei vom Strukturfaktor und damit von der Fouriertransformierten der Elektronenverteilung innerhalb einer Elementarzelle ab. Besteht die Elementarzelle aus Atomen mit größerer Ordnungszahl, so weist sie mehr Elektronen auf und die Intensität der gebeugten Röntgenphotonen ist höher.

Die Halbwertsbreite der Beugungsreflexe w wird durch die Größe der Kristallite sowie der Verspannungsverteilung bestimmt, je größer die Verspannungsverteilung, desto breiter der Beugungsreflex. Der Einfluss dieser Beiträge variiert dabei unterschiedlich mit dem Beugungswinkel θ , so dass sie theoretisch separiert werden können. Eine Verbreiterung durch die Verspannungsverteilung ist proportional zu $\tan \theta$, während sich die Kristallitgröße L über die Scherrer-Gleichung

$$L = \frac{0,9\lambda}{w \cos \theta} \quad (2.6)$$

berechnen lässt und dementsprechend proportional zu $\frac{1}{\cos \theta}$ ist. Hierbei bezeichnet λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlen und w wird in rad eingesetzt [1]. Der Vorfaktor 0,9 ist die Scherrer-Konstante für annähernd sphärische Kristallite. Ihr Wert hängt unter anderem von der Form der Kristallite ab und kann etwa zwischen 0,9 und 1 variieren. Eine detailliertere Diskussion über die Konstante findet sich z. B. in [68].

Experimenteller Aufbau

Für die Röntgenbeugung wird das Diffraktometer D8 Advance von Bruker verwendet. Durch einen Hochspannungsgenerator werden Elektronen mit einer Leistung von 1,6 kW auf eine Kupferanode beschleunigt, die ein charakteristisches Röntgenspektrum abstrahlt. Die intensivste Spektrallinie wird als $\text{CuK}\alpha$ bezeichnet und besitzt eine Wellenlänge von 1,54 Å. Ein sogenannter Göbel-Spiegel parallelisiert die Röntgenstrahlen und lenkt diese auf die Probe (s. Abb. 2.14). Ein energiedispersiver Festkörperdetektor kann entlang des Streuwinkels verfahren werden und misst die an der Probe gebeugte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Um den Einfluss von Streulicht zu minimieren, wurde vor den Detektor ein Parallelplattenkollimator (PPK) mit einem Akzeptanzwinkel von 0,24° installiert.

GI-XRD und BB-XRD

Für diese Arbeit werden grundsätzlich zwei verschiedene Messgeometrien verwendet. Zum einen die (symmetrische) Bragg-Brentano „BB“ Konfiguration und die (asymmetrische) Anordnung unter streifendem Einfall (engl. grazing incidence „GI“).

In Bragg-Brentano Geometrie fallen die Röntgenphotonen unter einem Winkel θ auf die Probe und werden vom Detektor unter demselben Winkel θ detektiert. Bei der Aufnahme des Diffraktogramms wird dann nur dieser Winkel θ variiert, so dass die Richtung von $\vec{K}$ konstant bleibt. Aus Abb. 2.13 geht direkt hervor, dass bei dieser Anordnung nur Netzebenen detektiert werden können, die parallel zur Substratoberfläche verlaufen. Damit lässt sich auch eine eventuell vorhandene Vorzugsorientierung der Probe in genau dieser Richtung feststellen.

Bei Messungen unter streifendem Einfall werden die Photonen während der Aufnahme des Diffraktogramms unter einem konstanten Winkel α eingestrahlt, während der Detektor die zu untersuchenden Streuwinkel abfährt (s. Abb. 2.14). Bei dieser Anordnung ändert sich im Gegensatz zur BB-Geometrie auch die Richtung des Streuvektors. Typischerweise wird diese

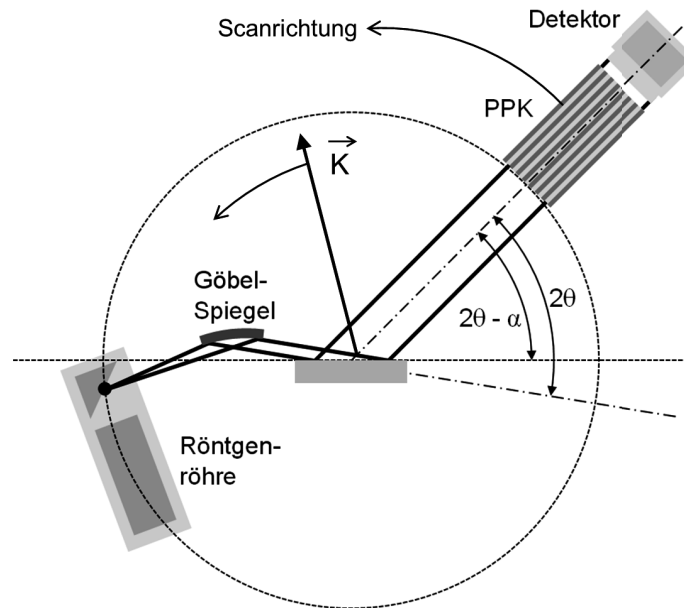


Abbildung 2.14: Schematischer Aufbau des Diffraktometers mit Parallelplattenkollimator PPK bei Messungen unter streifendem Einfall. Während der Messung bewegt sich der Detektor in Scanrichtung um einen Winkel 2θ und damit der Streuvektor $\vec{K}$ um den Winkel θ .

Methode vorwiegend für die Messung dünner Schichten verwendet, wobei der Einfallswinkel in der Regel deutlich unter 1° liegt. Dies hat den Vorteil, dass ein wesentlich größeres Probenvolumen durchstrahlt wird als bei BB-Messungen. Außerdem lassen sich Diffraktogramme aufnehmen, die nicht vom Substrat der Probe beeinflusst werden. Zudem kann eine Serie von Diffraktogrammen bei unterschiedlichen Einfallswinkeln aufgenommen werden, so dass man Tiefeninformationen über die Probe erhält.

Die Eindringtiefe z ist mit dem Einfallswinkel über eine einfache trigonometrische Beziehung verknüpft und es gilt

$$z = l \sin \alpha \quad (2.7)$$

Dabei ist l die in der Probe zurückgelegte Strecke. Über diese Strecke nimmt die Intensität in der Probe exponentiell ab. Da der Absorptionskoeffizient für Röntgenphotonen hinreichend klein ist, kann die Strahlung bei zu großen Einfallswinkeln auch auf das Substrat treffen und so zu unerwünschten Streubeiträgen im Diffraktogramm führen. Dennoch wird durch diese Geometrie bevorzugt das oberflächennahe Volumen untersucht.

GI-Messungen haben den Nachteil, dass Vorzugsorientierungen nicht eindeutig bestimmt werden können. Da $\vec{k}_i$ konstant ist, und sich die Richtung von $\vec{k}_e$ während der Messung ändert, variiert auch die Richtung von $\vec{K}$. Potentielle reziproke Gittervektoren, die die Laue-Bedingung erfüllen könnten, müssen dann ebenfalls unterschiedliche Richtungen aufweisen, was die Messung einer Vorzugsorientierung in einer bestimmten Richtung unmöglich macht. Tatsächlich

2.4 Charakterisierungsmethoden

liefert ein so aufgenommenes Diffraktogramm jedoch eine hinreichende Bedingung für die Existenz einer Textur, wenn die gemessenen Intensitäten vom Pulverstandard abweichen.

3 Amorphes Silizium

Die Charakterisierung der Struktur von amorphem Silizium insbesondere in Bezug auf Bindungswinkel und Korrelationslängen lässt sich mittels Ramanspektroskopie und Röntgenbeugung (XRD) durchführen. So werden in diesem Kapitel Ergebnisse beider Messmethoden gezeigt und verglichen. Der Staebler-Wronski-Effekt wird mit strukturellen Eigenschaften des Materials in Beziehung gesetzt, bevor die medium range order (MRO) der amorphen Phase in mikrokristallinem Silizium untersucht wird.

3.1 Ramanspektroskopie

Im Folgenden werden zunächst Ramanspektren von amorphem Silizium gezeigt und die Auswertung der MRO illustriert.

3.1.1 Beispielspektren und Auswertung

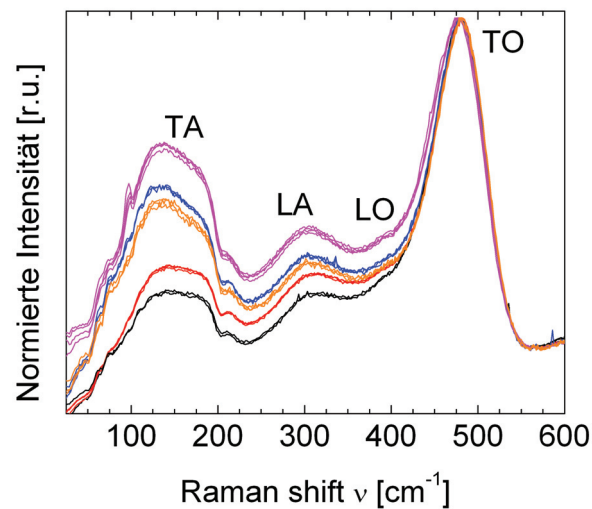


Abbildung 3.1: Ramanspektren von amorphem Silizium bei unterschiedlichen Depositionsbedingungen mit Kennzeichnung der unterschiedlichen Phononenbanden (TA=transversal akustisch, LA=longitudinal akustisch, LO=longitudinal optisch, TO=transversal optisch).

3 Amorphes Silizium

In Abb. 3.1 sind beispielhaft Ramanspektren von a-Si:H gezeigt.

Um eine gute Vergleichbarkeit zu erhalten, wurden das Maximum bei etwa 480 cm^{-1} und das Minimum um 560 cm^{-1} als Referenzpunkte für 1 bzw. 0 gewählt und alle Spektren entsprechend normiert. Der Intensitätsabfall bei $\nu \lesssim 100\text{ cm}^{-1}$ ist dabei nicht nur auf das transversal-akustische Phonon, sondern auch auf die Transmission des verwendeten Filters zurückzuführen, die ebenfalls für die leicht wellige Struktur des Spektrums in diesem Bereich verantwortlich ist.

Die Spektren einer Farbe sind Messungen an einer Probe an unterschiedlichen Positionen, verschiedene Farben gehören zu verschiedenen Proben. Ferner sind in der Abbildung die Bereiche gekennzeichnet, die verschiedenen Phononenmoden zugeordnet werden (TA, LA, LO, TO mit T=transversal, L=longitudinal, A=akustisch, O=optisch) [21, 69, 70]. Dass die Schichten sehr homogen deponiert wurden, zeigt die große Überlappung der Spektren mit gleichen Farben.

Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen Peakintensitäten im Bereich des TA-Phonons. In früheren Arbeiten wird dies als Variation in der MRO interpretiert (Vgl. Kap. 2.3.1, S. 10). Im Rahmen dieser Arbeit wurde dabei eine Korrelation zwischen der MRO und der Position des TO-Peaks gefunden [23]. Dessen Position und Breite wird in der Literatur als Maß für die short range order (SRO) herangezogen. Ebenfalls ist eine asymmetrische Verbreiterung des TO-Peaks zu erkennen, der in diesem Bereich von der LO-Phononenbande überlagert wird. Die hier gezeigten Spektren sollen als erste Übersicht dienen und die genannten Variationen in der TA-Intensität illustrieren.

Die für diese Arbeit relevanten Größen, die aus den Ramanspektren extrahiert werden können, sind damit Position (x_{TO}) und Breite (w_{TO}) der transversal-optischen Phononenbande sowie das Intensitätsverhältnis zwischen TO- und TA-Phonon ($I_{\text{MRO}} = \frac{I_{\text{TO}}}{I_{\text{TA}}}$). Die Extraktion dieser Parameter aus den Ramanspektren ist in Abb. 3.2 illustriert.

Der Peak im Bereich des TO-Phonons ist durch die Überlagerung mit dem LO-Phonon zu kleinen Wellenzahlen asymmetrisch verbreitert. Um dessen Einfluss zu minimieren wird zur Bestimmung der Peakposition eine gerade Linie parallel zur y-Achse gezeichnet und so an den Peak angepasst, dass dieser im obersten Bereich des Maximums möglichst symmetrisch geteilt wird. Die Position der Linie wird dann als Peakposition übernommen. Für die Halbwertsbreite des Peaks wird wie bei Beeman et al. nur die Verbreiterung zu hohen Wellenzahlen berücksichtigt, ebenfalls um den Einfluss des LO-Phonons zu minimieren [4]. Eine erste Basislinie wird in der Höhe des lokalen Minimums bei etwa 560 cm^{-1} gezogen. Damit kann die halbe Intensität des TO-Phonons $I_{\text{TO}/2}$ als die Fläche, die durch Spektrum, Basislinie und Peakposition begrenzt wird, ausgewertet werden.

Zur Auswertung der Intensität des TA-Phonons wird eine weitere Basislinie bei etwa 240 cm^{-1} gezogen. Ferner wird das lokale Minimum bei etwa 200 cm^{-1} bestimmt, um den Peak bei etwa 220 cm^{-1} abzutrennen. Dieser stammt von lokalen Si-H Moden und darf daher nicht dem Spektrum des TA-Phonons zugerechnet werden [71, 72]. Die restliche Fläche zwischen Basislinie und Spektrum bestimmt dann die Intensität des TA-Phonons I_{TA} . Der MRO-Parameter I_{MRO} berechnet sich somit aus

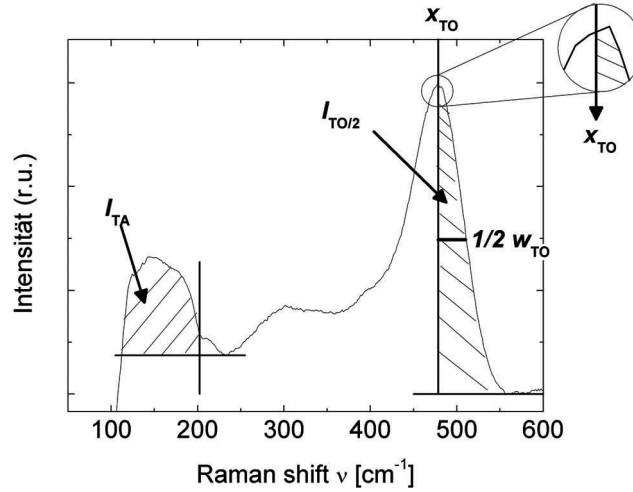


Abbildung 3.2: Illustration zur Auswertung von Position x_{TO} und Breite w_{TO} des TO-Phonons sowie des Intensitätsverhältnisses von transversal-optischem und transversal-akustischem Phonon $I_{\text{TO}}/I_{\text{TA}}$.

$$I_{\text{MRO}} = 2 \frac{I_{\text{TO}/2}}{I_{\text{TA}}}. \quad (3.1)$$

Es bleibt anzumerken, dass durch die Wahl der Basislinie Teile der Phononbande abgeschnitten und daher die tatsächlichen Intensitäten unterschätzt werden. Insbesondere durch einen potentiell vorhandenen Streulichtuntergrund ist die Wahl einer *horizontalen* Basislinie fraglich. Die hier gewählten Referenzpunkte dienen dennoch als ausreichende Abschätzung um relative Änderungen zwischen TA- und TO-Intensität quantitativ zu bestimmen und vergleichen zu können.

3.1.2 Charakterisierung der Ordnung durch Ramanspektroskopie

Die strukturelle Ordnung von amorphem Silizium lässt sich mittels Ramanspektroskopie grundsätzlich auf unterschiedlichen Längenskalen untersuchen. Während die short range order (SRO) durch die Breite der TO-Phononbande charakterisiert wird [73], ist I_{MRO} ein Maß für die medium range order (MRO) [5].

Ramanspektroskopie und Short Range Order

Der Grad an Ordnung auf kurzen Längenskalen im Bereich weniger Ångström lässt sich beispielsweise durch die Abweichung der kovalenten Bindungswinkel im Vergleich zu denen der kristallinen Phase charakterisieren. Im kristallinen Material liegen die Bindungswinkel im Tetraeder bei $109,5^\circ$. Beeman et al. [4] geben anhand von Modellrechnungen an wasserstofffreiem

3 Amorphes Silizium

amorphem Silizium einen Zusammenhang zwischen w_{TO} in cm^{-1} und der Abweichung der Bindungswinkel $\Delta\theta_b$ in Grad an:

$$w_{\text{TO}} = 15 + 6\Delta\theta_b. \quad (3.2)$$

Die mit diesem Modell bestimmten Abweichungen können zwischen $6,6^\circ$ und $13,4^\circ$ (dies entspricht $54,6 \text{ cm}^{-1}$ und $95,4 \text{ cm}^{-1}$) liegen. Für kristallines Silizium ist entsprechend $\Delta\theta_b = 0^\circ$, der Bereich zwischen 0° und $6,6^\circ$ kann nicht untersucht werden, da der Übergang von kristallin zu amorph sprunghaft ist. Nach Beeman ist es nicht möglich Modelle zu generieren, die eine Winkelabweichung in diesem Bereich zeigen. Die theoretische Mindestbreite für das optische Ramansignal in amorphem Silizium liegt dann bei $54,6 \text{ cm}^{-1}$. Bhusari et al. [74] untersuchten den Einfluss extrinsischer Verspannungen von a-Si:H auf das Ramanspektrum und berechneten nach [75,76] Phononbreiten am absoluten Temperaturnullpunkt von etwa 51 cm^{-1} und damit eine Winkelabweichung von etwa 6° . Diese Diskrepanz gegenüber der Theorie wird auf den Wasserstoff zurückgeführt, der für eine Entspannung des amorphen Netzwerkes sorgt.

Neben der Variation in der Breite wird ebenfalls eine Variation in der Peakposition des TO-Phonons beobachtet [23]. Eine Verschiebung dieses Peaks zu kleineren Wellenzahlen kann einen höheren Grad an tensilem Stress bedeuten, der aus einem größeren mittlerem Atomabstand resultiert.

In Abb. 3.3 sind die Peakpositionen und -breiten von Proben aus verschiedenen Serien gezeigt, die unter sehr unterschiedlichen Depositionsbedingungen hergestellt wurden. Darunter sind sowohl intrinsische als auch p- und n-dotierte Schichten enthalten, die am Institut für Solarenergieforschung in Hameln präpariert wurden, sowie Proben aus Arbeiten von Zimmermann [77] und Muthmann [23]. Letztere wurden mit Anregungswellenlängen von 488 nm und 647 nm gemessen. Da das Glassubstrat signifikante Streuintensitäten sowohl im Bereich des TA-Phonons also auch im Bereich des TO-Phonons aufweist, wurde vor der Deposition des Siliziums eine Chromschicht aufgedampft. Diese reflektiert das nicht absorbierte Licht zurück in die Schicht, so dass der Einfluss des Glassubstrats auf das Ramanspektrum vernachlässigt werden kann.

In einem weiten Wellenzahlenbereich von 473 cm^{-1} bis 487 cm^{-1} zeigt sich eine gute Korrelation der beiden Größen unabhängig von den Depositionsbedingungen oder der Anregungswellenlänge. Die Proben, die besonders hervorgehoben sind (■), besitzen einen minimalen kristallinen Anteil ($X_c^{\text{RS},647} \lesssim 2\%$, vgl. Kap. 4.1.1, S. 42). Sie liegen damit also bereits im Übergangsregime zum kristallinen Wachstum. Um das Signal des kristallinen Siliziums bei der Auswertung der Ramanspektren zu berücksichtigen, wurde bei diesen Proben die Flanke des amorphen Signals durch eine Gerade interpoliert und mit dieser Geraden die Halbwertsbreite des TO-Phonons bestimmt (s. Abb. 3.4). Diese Gerade liefert nur eine obere Abschätzung für die Interpolation, da der tatsächliche Verlauf des Spektrums von a-Si:H näherungsweise eher einer Gausskurve entspricht. Dennoch ist diese Methode ausreichend, um den Einfluss von Kristalliten auf die Auswertung zu reduzieren.

Auffällig ist, dass bei den Messungen der Proben von Muthmann mit der Anregungswellenlänge von 647 nm deutlich höhere Peakpositionen gemessen wurden als mit 488 nm. Bei sechs

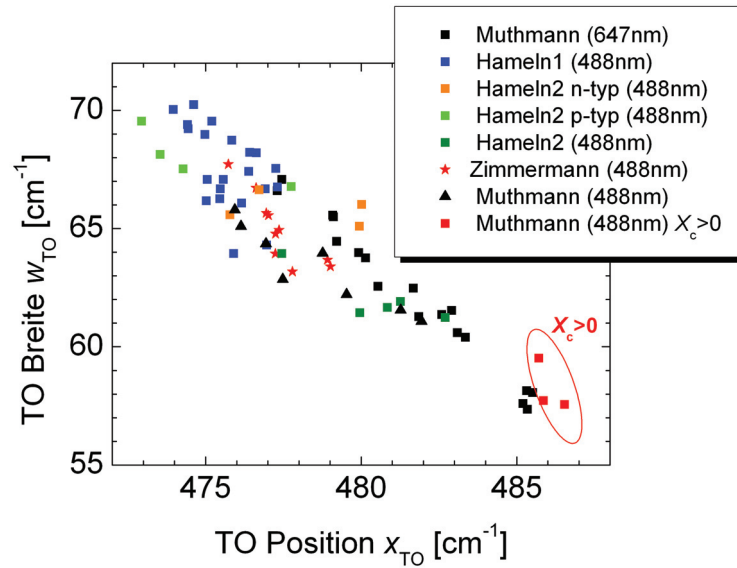


Abbildung 3.3: Position und Breite des TO Phonons von Proben, die unter unterschiedlichen Depositionsbedingungen hergestellt wurden. Gekennzeichnet sind Proben aus Arbeiten von Muthmann [23] und Zimmermann [77], sowie Schichten, die am Insitut für Solarenergieforschung Hameln präpariert wurden. In Klammern ist jeweils die Anregungswellenlänge der Ramanstreuung angegeben. Schichten mit einem messbaren kristallinen Volumenanteil sind gesondert markiert mit $X_c > 0$.

von sieben direkt vergleichbaren Proben liegt die relative Verschiebung in der Peakposition bei $3\text{-}4\text{ cm}^{-1}$, während bei einer Probe keine signifikante Abweichung festgestellt wurde. Fünf der sechs Proben wurden unter nominell konstanten Bedingungen deponiert, so dass Inhomogenitäten nicht bewusst durch die Deposition herbeigeführt wurden.

Da bei der größeren Anregungswellenlänge die Informationstiefe um etwa einen Faktor 5-10 größer ist, deuten die Ergebnisse auf Inhomogenitäten während des Wachstums hin. Diese lassen sich so interpretieren, dass im Volumen tendenziell kompressive Verspannungen vorliegen, die sich nahe der Oberfläche entspannen bzw. in tensile Verspannungen umkehren. In einer Studie von Paillard et al. wurde die Verspannung von *mikrokristallinem* Silizium, das bei unterschiedlichen Temperaturen auf Glas deponiert wurde, tiefenabhängig untersucht [58]. Die Autoren fanden dabei Verschiebungen des TO-Phonons zu geringeren Wellenzahlen bei geringerer Informationstiefe mit Variationen zwischen etwa $2,4\text{ cm}^{-1}$ und $5,6\text{ cm}^{-1}$. Sowohl die Größenordnung der Verschiebung als auch die Richtungstendenz ist mit den für diese Arbeit vorliegenden Ergebnissen vergleichbar, obwohl unterschiedliche Phasen charakterisiert wurden. Diese Ergebnisse legen also nahe, dass sich die Verteilung der Materialverspannung in amorphem Silizium ähnlich verhält wie in mikrokristallinem Silizium. Um dieses Verhalten

3 Amorphes Silizium

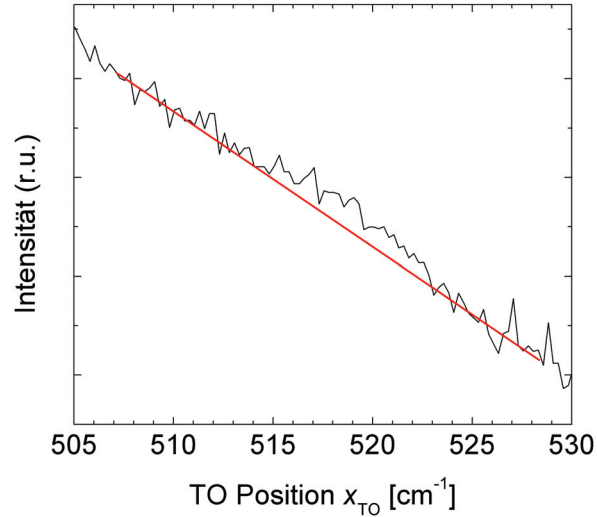


Abbildung 3.4: Ramanspektrum einer Probe mit geringem kristallinen Volumenanteil $\lesssim 2\%$ im Bereich von 505-530 cm⁻¹. Durch die rote Gerade (—) ist eine Interpolation des Spektrums von amorphem Silizium abgeschätzt, um den Einfluss von kristallinen Streuvolumina auf die Auswertung der Breite der transversal-optischen Phononbande zu reduzieren.

exakter zu untersuchen sind jedoch Messungen mit deutlich höherer Tiefenauflösung notwendig, die an diesen Proben bisher nicht durchgeführt worden sind. Eine detailliertere Diskussion über tiefenaufgelöste Ramanspektroskopie an mikrokristallinem Silizium findet sich in Kapitel 4.2 auf Seite 50ff.

Die Ergebnisse aus Abb. 3.3 legen nahe, dass ein höherer Grad an SRO – repräsentiert durch die Halbwertsbreite des TO-Phonons – mit höheren Si-Si Bindungsenergien und damit geringeren Bindungslängen einhergeht. Insbesondere lassen sich geringe kristalline Anteile in Proben finden, die eine sehr hohe SRO aufweisen. Dies unterstützt die Aussage von Beeman, dass der Übergang von amorphem zu kristallinem Silizium nicht kontinuierlich ist [4].

Ramanspektroskopie und Medium Range Order

Für eine Probenserie wurde bereits eine Korrelation zwischen I_{MRO} und der Position des TO-Phonons gefunden [23], was eine Untersuchung weiterer Probenserien nahelegt. Die Auswertung der Peakposition ist im Allgemeinen weniger aufwendig als die Evaluation des Intensitätsverhältnisses. Für letzteres ist zum einen ein ausreichend scharfer Kantenfilter notwendig um das TA-Phonon auswerten zu können und zum anderen könnten die Intensitätsverhältnisse

abhängig vom Raman-Wirkungsquerschnitt und damit von der Anregungswellenlänge sein (siehe Diskussion unten).

Mit den vorliegenden Proben ist es möglich die Korrelation zwischen Intensitätsverhältnis und Peakposition auf einen größeren Wellenzahlenbereich zu erweitern. Diese Daten finden sich in Abbildung 3.5.

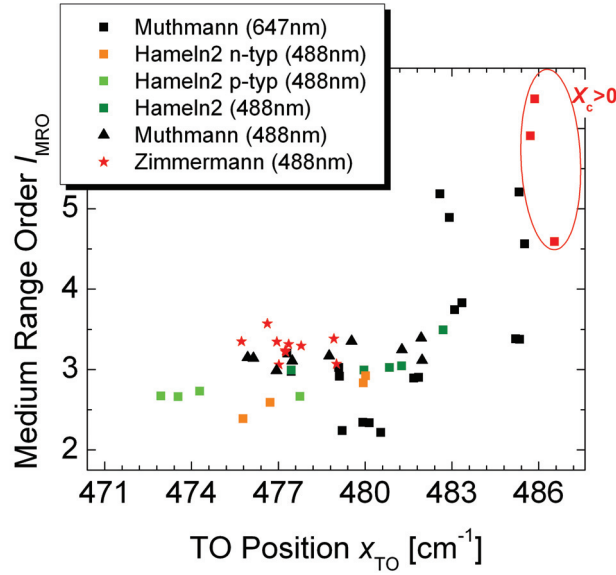


Abbildung 3.5: Position des transversal-optischen Phonons und Medium Range Order I_{MRO} berechnet aus dem Intensitätsverhältnis von transversal-optischem zu transversal-akustischem Phonon I_{TO}/I_{TA} .

In der Tat lässt sich eine Erweiterung der Korrelation bis zu einer Peakposition von 473 cm^{-1} feststellen. Die Daten suggerieren, dass die MRO ab einer Position von etwa 483 cm^{-1} deutlich stärker ansteigt. Allerdings muss bei dieser Auftragung der Wirkungsquerschnitt der Ramanstreuung für die unterschiedlichen Wellenlängen berücksichtigt werden (vgl. Kap. 4.1.1, S. 42). Es ist denkbar, dass das ramangestreuete Licht um 150 cm^{-1} (TA-Phonon) und 480 cm^{-1} (TO-Phonon) unterschiedlich stark im Material absorbiert wird. Dieser Unterschied kann zudem mit der Wellenlänge stark variieren, so dass im Vergleich zwischen zwei Anregungswellenlängen I_{MRO} relativ über- oder unterschätzt wird. Vorgreifend auf die Ergebnisse aus Kapitel 4.1.1 lässt sich sagen, dass bei einer Anregungswellenlänge von 647 nm der Bereich kleinerer Wellenzahlen weniger stark absorbiert wird, während dies für 488 nm nicht signifikant beobachtet wird. Auf amorphes Silizium übertragen bedeutet dies eine Überschätzung der Intensität des TA-Phonons und damit eine Unterschätzung von I_{MRO} (vgl. Glg. 3.1). Dies würde erklären, warum die meisten Datenpunkte der Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 647 nm ($\blacksquare$) signifikant unter dem Trend der übrigen Proben liegen.

3.2 Röntgenbeugung

Mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD) können Korrelationslängen in amorphem Silizium bestimmt werden [6]. Diese Korrelationslängen geben einen Richtwert für einen Bereich erhöhter Ordnung wieder und werden direkt aus der Halbwertsbreite des ersten Beugungspeaks im Diffraktogramm (FSDP, „first sharp diffraction peak“) berechnet. Der Zusammenhang zwischen Korrelationslänge L und Halbwertsbreite w (in rad) ist dabei durch die Scherrer-Gleichung gegeben (Glg. 2.6, S. 25). Die Interpretation von L wird hierdurch von kristallinen Materialien auf amorphe Strukturen erweitert.

Durch einen Vergleich der Daten aus XRD und Ramanspektroskopie soll gezeigt werden, dass zwei unterschiedliche Messmethoden, die theoretisch ähnliche Informationen über die Ordnung liefern, so gut korrelieren, dass die Ramanspektren als Maß für die MRO genutzt werden kann. Im folgenden Abschnitt werden daher die Korrelationslängen der verfügbaren Proben bestimmt und diese Ergebnisse mit den Daten der Ramanspektroskopie verglichen. Insbesondere soll gezeigt werden dass Solarzellen aus amorphem Silizium mit höherer MRO eine geringere Degradation aufweisen.

3.2.1 Charakterisierung der Ordnung durch XRD

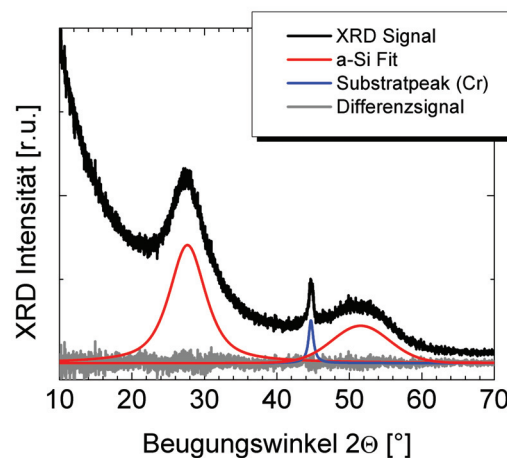


Abbildung 3.6: Messung und Entfaltung eines Diffraktogramms von amorphem Silizium, das auf ein mit Chrom bedampftes Glassubstrat deponiert wurde.

In Abb. 3.6 ist ein Diffraktogramm von amorphem Silizium auf einem mit Chrom beschichteten Glassubstrat sowie dessen Entfaltung in Untergrund, Substrat und Siliziumsignal gezeigt (Details zur Entfaltung finden sich im Anhang). Die Chrombeschichtung wurde gewählt, da die Diffraktogramme von Glas und amorphem Silizium sehr stark überlappen, was die Anpassung erschwert. Das aufgedampfte Chrom dagegen ist kristallin, so dass nur ein scharfer Reflex im

Diffraktogramm beobachtet wird, der gut modelliert werden kann und die Anpassung somit nicht signifikant beeinflusst. Das Differenzsignal zeigt, dass sich das Diffraktogramm durch die gewählten Parameter sehr gut anpassen lässt.

Im Winkelbereich zwischen 10° und 70° zeigt amorphes Silizium also eine Intensitätsverteilung mit zwei relativ breiten Peaks um 27° und 51° . Der erste Peak ist der FSDP, dessen Halbwertsbreite als Maß für die MRO herangezogen wird [6].

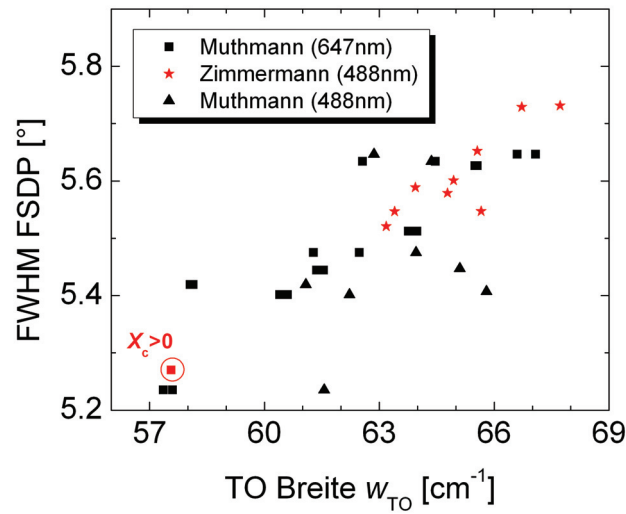


Abbildung 3.7: Breite des TO Phonons und Halbwertsbreite des ersten scharfen Beugungspeaks (FSDP) aus den Röntgendiffraktogrammen.

Der Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite (FWHM) des FSDP und der Breite des TO-Phonons im Ramanspektrum, das die SRO charakterisiert, von amorphem Silizium ist in Abb.3.7 dargestellt. Die Daten zeigen deutlich, dass Proben mit größeren Phononenbreiten auch bei XRD einen breiteren FSDP zeigen. Für die Bindungswinkel in amorphem Silizium bedeutet dies also, dass bei geringeren Abweichungen der Tetraederwinkel auch die Diederwinkel zwischen benachbarten Tetraedern eine geringere Abweichung zeigen. Damit existiert eine Verbindung zwischen der strukturellen Anordnung nächster und übernächster Nachbaratome und entsprechend zwischen der SRO und der MRO. Darüberhinaus liefern die Daten aus Ramanspektroskopie und XRD eine gute Korrelation, obwohl mit diesen Methoden grundsätzlich verschiedene Eigenschaften untersucht werden, nämlich Gitterschwingungen bei der Ramanspektroskopie und eine Elektronendichteverteilung bei XRD.

3.2.2 Medium Range Order und Staebler-Wronski-Effekt

Die lichtinduzierte Degradation von amorphem Silizium (Staebler-Wronski-Effekt) wirkt sich auch auf den Wirkungsgrad von Solarzellen mit a-Si:H als Absorberschicht aus [16, 17]. Später

3 Amorphes Silizium

wurde berichtet, dass sowohl Einzelschichten als auch Solarzellen mit höherer Ordnung in der amorphen Struktur stabiler gegenüber diesem Effekt sein können (s. Kap. 2.3.1) [10, 18]. Um diese Erkenntnisse für Solarzellen zu überprüfen und auf eine verlässliche Datenbasis zu stellen, sollen im Folgenden die Ergebnisse der strukturellen Ordnung und der Degradation von Solarzellen korreliert werden.

Dazu wurden die Schichten aus der „Zimmermann-Serie“ sowie zwei Proben der „Muthmann-Serie“ (★ bzw. ■ in Abb. 3.3, 3.5 und 3.7) unter nominell gleichen Depositionsparametern als Absorberschichten in Solarzellen eingebaut. Dabei ist zu beachten, dass die Schichteigenschaften aufgrund des unterschiedlichen Substrats variieren können [78, 79]. Bei den Solarzellen wurde Asahi Typ U ($\text{SnO}_2\text{:F}$ mit rauher Oberfläche) als Substrat verwendet und bei den Einzelschichten untexturiertes Glas. Bei den verschiedenen Depositionen der Schichten wurden Silankonzentration, Substrattemperatur sowie Leistung variiert, so dass die gewonnenen Ergebnisse nicht auf die Veränderungen eines einzelnen Depositionsparameters zurückgeführt werden können, sondern auf die strukturellen Eigenschaften des Materials.

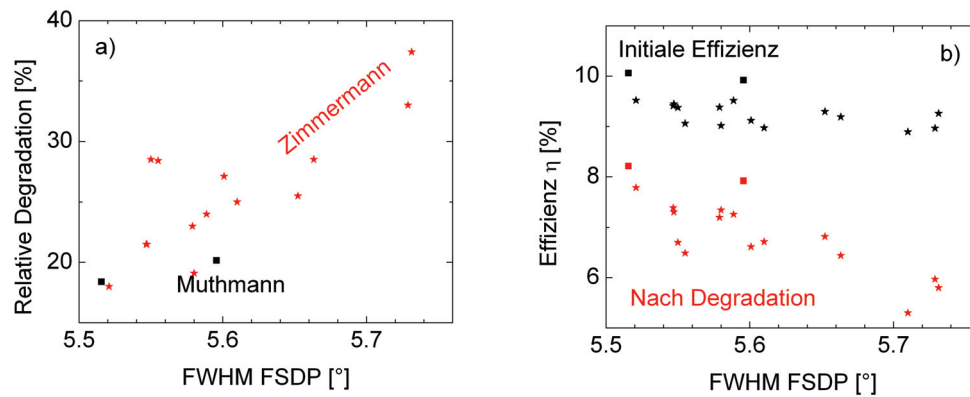


Abbildung 3.8: Relative Degradation (a) und absolute Wirkungsgrade (b) von Solarzellen aus amorphem Silizium vor und nach der Degradation gegen die Breite des ersten scharfen Beugungspeaks der Röntgendiffraktogramme (FSDP) der Absorberschichten aufgetragen.

Die Solarzellen wurden einem Degradationsexperiment ausgesetzt und deren Wirkungsgrade vor und nach dem Experiment bestimmt. Dabei werden diese für 1000h einem der Sonne ähnlichem Spektrum mit vergleichbarer Intensität ausgesetzt. Zusätzlich wird die Temperatur auf 50°C angehoben, um realistische Operationsbedingungen zu simulieren. Diese Randbedingungen haben sich als internationaler Standard etabliert, um die photovoltaischen Parameter vergleichbar zu machen (s. a. [14]).

Nach der Degradation kann man davon ausgehen, dass die Solarzellen eine nahezu stabile Effizienz aufweisen. Die relative Degradation der Solarzellen ist in Abb. 3.8 a) gegen die Breite des FSDP der Absorberschichten aufgetragen. Es zeigt sich der deutliche Trend, dass die Solarzellen,

deren Absorberschichten einen breiteren FSDP im Diffraktogramm aufweisen, stärker degradieren. Um zu zeigen, dass die initialen Effizienzen aller untersuchten Solarzellen auf ähnlich hohem Niveau liegen, sind die absoluten Effizienzen vor und nach der Degradation in b) gezeigt.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Absorberschichten mit hoher struktureller Ordnung zu einer geringeren lichtinduzierten Degradation der Solarzellen führen.

3.2.3 Medium Range Order der amorphen Phase in mikrokristallinem Silizium

Die MRO lässt sich ebenfalls in der amorphen Phase von mikrokristallinem Silizium bestimmen [6]. Williamson et al. haben dazu die Breite des FSDP sowie die zugehörigen Korrelationslängen gegen den kristallinen Volumenanteil der Schichten aufgetragen (siehe Abb. 2.5, Kap. 2.5). Die Korrelationslängen wurden dabei über die Halbwertsbreiten aus der Scherrer-Gleichung für kristallines Material (Glg. 2.6) errechnet. Hier zeigte sich der Trend, dass die MRO mit zunehmender Kristallinität weiter zunimmt. Da jedoch über den gesamten Kristallinitätsbereich nur vereinzelt Daten gezeigt werden, bleibt die Validität und insbesondere der detailliertere Verlauf zu prüfen.

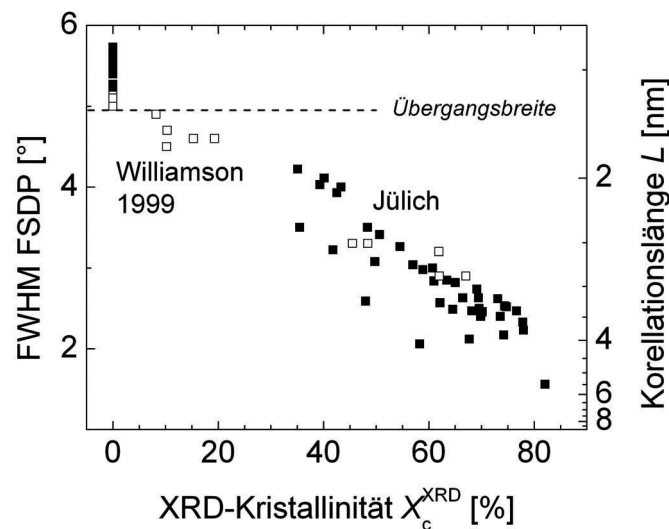


Abbildung 3.9: Variation der Breite des FSDP in $\mu\text{c-Si:H}$ (Vgl. Abb. 2.5). Die Datenpunkte von Williamson et al. ($\square$) sind dabei aus [6] entnommen, die übrigen Proben ($\blacksquare$) wurden in Jülich mittels CVD-Verfahren deponiert. Die gestrichelte Linie (---) markiert die Breite des FSDP am Übergang zum teilkristallinen Wachstum. Die Korrelationslängen wurden aus den Halbwertsbreiten über Glg. 2.6 ermittelt.

So wurden für die vorliegende Arbeit weitere Proben untersucht und ausgewertet, deren kristalliner Volumenanteil im Bereich zwischen 30% und 80% variiert¹. Die Halbwertsbreite des

¹Zur Auswertung des kristallinen Volumenanteils X_c^{XRD} siehe Kapitel 4.1.2 auf Seite 48.

3 Amorphes Silizium

FSDP und die zugehörigen Korrelationslängen in Abhängigkeit des kristallinen Volumenanteils sind in Abb. 3.9 für die vorliegenden Proben (■) zusammen mit den Ergebnissen von Williamson et al. (□) gezeigt. Obwohl die Diffraktogramme teilweise im Rahmen von früheren Arbeiten aufgenommen und stark verrauscht sind, zeigt sich über einen weiten Kristallinitätsbereich ein deutlicher Zusammenhang zwischen den aufgetragenen Größen. Die Streuung der Messwerte ist vermutlich auf das ungünstige Signal-Rausch Verhältnis zurückzuführen. Daneben könnten auch Inhomogenitäten in den Schichten zu einer Verbreiterung des FSDP führen, gerade wenn Signale aus Streuvolumina mit unterschiedlicher MRO sich überlagern.

Es ist zu bemerken, dass in der Literatur bisher für Proben, die mit PECVD deponiert wurden, die geringste gemessene Korrelationslänge bei 1,4 nm bzw. 1,2 nm liegt, während gesputterte a-Si:H Schichten Korrelationslängen von unter 1 nm aufweisen können [6,80]. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass beim Sputterprozess deutlich höhere Ionenenergien freigesetzt werden als bei der PECVD, so dass der Grad an struktureller Unordnung größer ist.

Die hier erhaltenen Daten bestätigen die früheren Ergebnisse und können sogar zeigen, dass sich die Abhängigkeit zwischen struktureller Ordnung in der amorphen Phase und kristallinem Volumenanteil über einen weiteren Bereich erstreckt. Lediglich zwischen 20% und 30% sowie über 80% liegen keine Daten vor. Schichten mit geringerer Kristallinität sind schwer zu produzieren, da bereits kleine Fluktuationen der Depositionsparameter zu einem überwiegend kristallinen bzw. amorphen Wachstum führen können.

Eine detaillierte Untersuchung der Struktur von mikrokristallinem Silizium insbesondere im Hinblick auf das Wachstum und die Evolution des kristallinen Volumenanteils findet sich im folgenden Kapitel.

4 Mikrokristallines Silizium

Die Mikrostruktur von hydrogenisiertem mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) wird bereits seit einigen Jahren eingehend mit unterschiedlichen Methoden wie z.B. Röntgenbeugung (XRD), Ramanstreuung oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) studiert [24,81–83]. So konnte gezeigt werden, dass dieses Material aus einer Mischphase von amorphen und kristallinen Bereichen sowie Hohlräumen besteht. Der kristalline Volumenanteil X_c lässt sich dabei unter anderem durch das Verhältnis von Wasserstoff (H_2) zu Silan (SiH_4) in der Reaktorkammer einstellen. Die Silankonzentration SC ist definiert als das Verhältnis der jeweiligen Gasflüsse gemäß:

$$SC = \frac{[\text{SiH}_4]}{[\text{SiH}_4] + [\text{H}_2]} \quad (4.1)$$

Je geringer SC , desto höher X_c [81]. Insbesondere bei Schichten mit hohem X_c wachsen die Kristallite in säulenförmigen Strukturen, bei geringeren X_c sind häufig annähernd sphärische Kristallite in einer amorphen Matrix eingebettet [83]. Dies ist in Abb. 4.1 schematisch dargestellt. Vetterl konnte außerdem zeigen, dass die Eigenschaften von Solarzellen, die $\mu\text{c-Si:H}$ als Absorbermaterial nutzen, signifikant von X_c abhängen [24]. Die höchsten Effizienzen werden dabei von Schichten mit $X_c \approx 55 - 70\%$ erzielt. Unter diesen Depositionsbedingungen haben bereits geringe Parameteränderungen einen starken Einfluss auf X_c und man spricht vom Depositionsregime am Übergang vom kristallinen zum amorphen Wachstum. Die Bestimmung von X_c spielt also eine entscheidende Rolle bei der Charakterisierung von $\mu\text{c-Si:H}$ für photovoltaische Anwendungen.

4.1 Bestimmung des kristallinen Volumenanteils in Dünnschichtsilizium

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Methoden, mit denen X_c bestimmt werden kann, vorgestellt – die Ramanspektroskopie und die Röntgenbeugung (XRD). Während XRD über die Elektronendichte direkte Informationen über die atomare Struktur liefert, werden bei der Ramanspektroskopie vibronische Zustände und damit interatomare Bindungen untersucht. Man erhält also nur indirekt Informationen über strukturelle Eigenschaften. Bei beiden Methoden werden Intensitäten zueinander ins Verhältnis gesetzt, die jeweils einer kristallinen bzw. amorphen Phase zugeordnet werden. Der Zusammenhang zwischen gemessener und eingestrahelter Intensität ist dabei durch den Wirkungsquerschnitt der jeweiligen Phase und des physikalischen Prozesses gegeben.

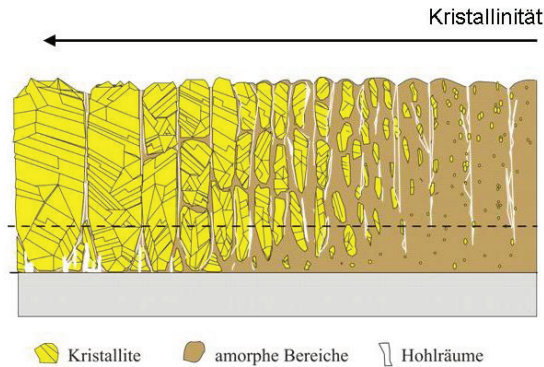


Abbildung 4.1: Skizze der Struktur mikrokristallinem Siliziums mit von rechts nach links steigendem kristallinen Volumenanteil nach Vetterl [24]. Illustriert sind Kristallite sowie eine Verteilung von amorphem Material und Hohlräumen.

Geht man allgemein davon aus, dass der Wirkungsquerschnitt unabhängig von der Kristallinität des untersuchten Materials ist, und lässt sich das weitere das amorphe Signal (I_a) klar von der kristallinen Phase (I_c) trennen, so ergibt sich X_c aus dem Verhältnis der gemessenen Intensitäten der einzelnen Phasen gemäß:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (4.2)$$

Inwiefern diese Annahmen gerechtfertigt sind, wird bei der Vorstellung der jeweiligen Methode gesondert diskutiert.

Es sei darauf hingewiesen, dass bei keiner der verwendeten Methoden ein kristalliner Volumenanteil im eigentlichen Sinne gemessen werden kann. In der Tat sind die beobachteten Intensitäten - sei es bei TEM, XRD oder Ramanspektroskopie - proportional zur Anzahl der Siliziumatome im Probenvolumen. Jedoch werden Volumina von Leerstellen oder Dichtedefizite durch mit Wasserstoff abgesättigte Bindungen nicht mitgemessen, so dass sich die gemessene Kristallinität tatsächlich nur auf das von Siliziumatomen eingenommene Volumen bezieht und nicht auf das gesamte Volumen der Probe. Der Begriff des „kristallinen Volumenanteils“ hat sich jedoch etabliert und wird auch in dieser Arbeit synonym verwendet, um etwaige Missverständnisse zu vermeiden.

4.1.1 Analyse mittels Ramanspektroskopie

In Abb. 4.2 ist ein typisches Ramanspektrum von mikrokristallinem Silizium im Bereich zwischen 400 cm^{-1} und 550 cm^{-1} gezeigt (I_{ges}), sowie dessen Entfaltung in einen amorphen und einen kristallinen Anteil. Das Ramanspektrum einer amorphen Referenzprobe (I_a) wird dabei so in das gemessene Spektrum eingepasst, dass die Differenz von Messsignal und dem skalierten amorphen Referenzspektrum (I_c) zwischen 400 cm^{-1} und 450 cm^{-1} möglichst nahe der Nulllinie liegt. Dies ist insofern sinnvoll als dieses Differenzsignal das Ramanspektrum der kristallinen

4.1 Bestimmung des kristallinen Volumenanteils in Dünnschichtsilizium

Bereiche der Probe repräsentiert und aufgrund der Auswahlregeln in diesem Bereich keine Ramanintensität zu erwarten ist. Im Differenzspektrum fällt zunächst eine Schulter bei etwa 495 cm^{-1} auf, die in der Literatur auf die Präsenz von Stapelfehlern zurückgeführt wird [84]. Da solche nur in kristallinem Material vorkommen, wird diese Streuintensität dem kristallinen Anteil der Probe zugerechnet. Eine zusätzliche Asymmetrie findet sich zudem in der Linienform des TO-Peaks von kristallinem Silizium. Dieser ist im Wesentlichen eine Faltung aus der Phononenzustandsdichte und der Auswahlregel für das TO-Phonon. Die Phononenzustandsdichte fällt jedoch im Bereich von ca. 480 cm^{-1} bis 560 cm^{-1} vergleichsweise stark ab, so dass der Ramanpeak des TO-Phonons zu kleineren Wellenzahlen asymmetrisch verbreitert ist.

Die Ramankristallinität berechnet sich somit aus:

$$X_c^{\text{RS},\lambda} = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (4.3)$$

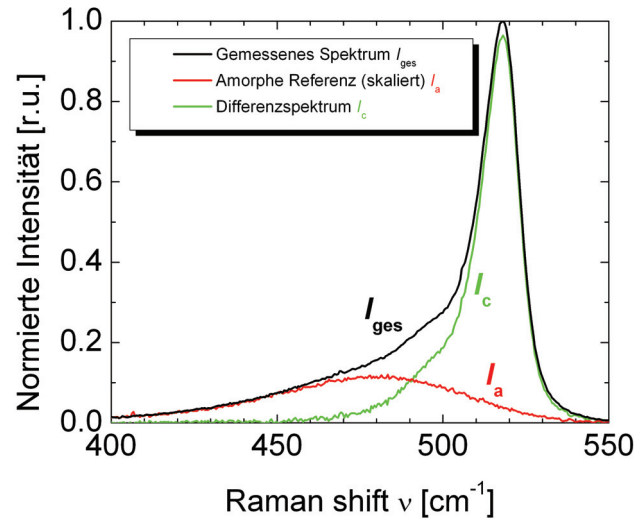


Abbildung 4.2: Entfaltung des gemessenen Ramanspektrums I_{ges} (—) in einen amorphen I_a (---) und einen kristallinen Anteil I_c (---). Das Spektrum einer amorphen Probe wird dabei so skaliert, dass die Differenz I_c zwischen 400 cm^{-1} und 450 cm^{-1} möglichst nahe der Nulllinie liegt. Diese repräsentiert das Spektrum der kristallinen Bereiche der Probe.

Zur Unterscheidung der verwendeten Messmethoden wird der kristalline Volumenanteil, den man aus XRD Messungen erhält als X_c^{XRD} bezeichnet. Die mittels Ramanspektroskopie gemessene Kristallinität wird $X_c^{\text{RS},\lambda}$ genannt. Hierbei ist λ die für die Messung verwendete Anregungswellenlänge in Nanometer. Abweichungen zwischen $X_c^{\text{RS},488}$ und $X_c^{\text{RS},647}$ wurden in [60] berichtet und auf ein inhomogenes strukturelles Wachstum zurückgeführt. Tiefenaufgelöste Messungen durch diskrete Ätzstufen bestätigten diese Vermutung nur teilweise, der Einfluss

4 Mikrokristallines Silizium

des Wirkungsquerschnitts der strukturellen Phasen wurde nicht diskutiert. Eine Diskussion zur Wellenlängenabhängigkeit bei der Auswertung des kristallinen Volumenanteils findet sich dagegen in [85].

Bei der Ramanspektroskopie kann sich der Wirkungsquerschnitt der amorphen Phase von der kristallinen Phase unterscheiden, wenn sich die Absorption des gestreuten Lichts bei 480 cm^{-1} (für die amorphe Phase) signifikant von der Absorption bei 520 cm^{-1} (für die kristalline Phase) unterscheidet. In Abb. 2.6 auf S. 12 wurde bereits ein Vergleich der spektralen Absorption von amorphem und kristallinem Silizium gezeigt. Hier wird deutlich, dass insbesondere im Wellenlängenbereich um 647 nm die Absorptionskurven eine stark unterschiedliche Steigung aufweisen. Dies könnte ein erster Hinweis darauf sein, dass das Streulicht der beiden strukturellen Phasen unterschiedlich stark absorbiert wird, obwohl dessen Energiedifferenz lediglich 40 cm^{-1} bzw. 5 meV beträgt. In diesem Fall würde die Streuung aus amorphen und kristallinen Bereichen unterschiedlich stark gewichtet werden, was wiederum eine Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von X_c bedeutet. Dies würde dann zu Abweichungen zwischen der gemessenen $X_c^{\text{RS},\lambda}$ und der tatsächlichen Kristallinität X_c führen.

Um zu untersuchen inwiefern λ Einfluss auf das Ramanspektrum hat, muss also das Absorptionsverhalten des Materials genauer analysiert werden. Bei Vernachlässigung von Reflexionsverlusten wird auf einer infinitesimalen Länge dx gemäß dem Beer'schen Gesetz (Glg. 2.1) der Betrag

$$dA = |dI| = \alpha I_0 \exp(-\alpha(\lambda)x) dx \quad (4.4)$$

absorbiert. Hierbei wird α als effektiver Absorptionskoeffizient eines homogenen Mediums angenommen. Die absorbierte Intensität ist ferner proportional zur Intensität des generierten Ramanlichts auf dieser Länge. Der Proportionalitätsfaktor Σ ist dabei die Ramaneffizienz, die angibt wie viele Photonen auf die Probe eingestrahlt werden müssen, um ein Ramanphoton zu detektieren (Vgl. Kap. 2.4.1, S. 19). Diese ist neben der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Stokes-Prozesses auch vom Akzeptanzwinkel der Lichtsammlung sowie der spektralen Transmission des Aufbaus abhängig. Das aus dx generierte Ramanlicht mit der Wellenlänge λ^* wird auf dem Weg aus der Schicht heraus durch $\alpha(\lambda^*)$ abgeschwächt, so dass für die aus dx detektierte Intensität dI_d gilt

$$\begin{aligned} dI_d &= \Sigma dA \exp[-\alpha(\lambda^*)x] \\ &= \Sigma \alpha I_0 \exp[-\alpha(\lambda)x] \exp[-\alpha(\lambda^*)x] dx. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Um nun die detektierte Gesamtintensität zu erhalten, muss über die Absorptionslänge integriert werden. Im vereinfachten Fall einer vollständigen Absorption des einfallenden Lichts wird über den gesamten Halbraum integriert und man erhält

4.1 Bestimmung des kristallinen Volumenanteils in Dünnschichtsilizium

$$\begin{aligned}
 I_d &= \int_0^\infty \Sigma \alpha I_0 \exp \{ - [\alpha(\lambda) + \alpha(\lambda^*)] x \} dx \\
 &= \frac{\alpha(\lambda)}{\alpha(\lambda) + \alpha(\lambda^*)} \Sigma I_0 \exp \{ - [\alpha(\lambda) + \alpha(\lambda^*)] x \} \Big|_0^\infty \\
 &= \Sigma I_0 \frac{\alpha(\lambda)}{\alpha(\lambda) + \alpha(\lambda^*)}.
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Sei nun I_c bzw. I_a die Intensität, die aus den kristallinen bzw. amorphen Bereichen der Probe detektiert wird. Dann lässt sich 4.6 in 4.3 einsetzen, so dass

$$X_c^{RS,\lambda} = \frac{I_{0,c} \Sigma \frac{\alpha_0}{\alpha_0 + \alpha_c}}{I_{0,c} \Sigma \frac{\alpha_0}{\alpha_0 + \alpha_c} + I_{0,a} \Sigma \frac{\alpha_0}{\alpha_0 + \alpha_a}}. \tag{4.7}$$

Hierbei sei α_0 der Absorptionskoeffizient für die Anregungswellenlänge λ und α_c und α_a die Absorptionskoeffizienten für die Wellenlänge des Lichts, das aus den amorphen bzw. kristallinen Bereichen der Probe stammt. $I_{0,c}$ und $I_{0,a}$ ist jeweils der Anteil von I_0 , der in kristallinen bzw. amorphen Phase absorbiert wird, so dass für den tatsächlichen kristallinen Volumenanteil

$$X_c = \frac{I_{0,c}}{I_{0,c} + I_{0,a}} \tag{4.8}$$

gilt.

Kürzen von Σ und α_0 aus 4.7 ergibt

$$X_c^{RS,\lambda} = \frac{I_{0,c} \frac{1}{\alpha_0 + \alpha_c}}{I_{0,c} \frac{1}{\alpha_0 + \alpha_c} + I_{0,a} \frac{1}{\alpha_0 + \alpha_a}} \tag{4.9}$$

$$= \frac{I_{0,c} (\alpha_0 + \alpha_a)}{I_{0,c} (\alpha_0 + \alpha_a) + I_{0,a} (\alpha_0 + \alpha_c)} \tag{4.10}$$

$$= \frac{I_{0,c} (1 + \frac{\alpha_a}{\alpha_0})}{I_{0,c} (1 + \frac{\alpha_a}{\alpha_0}) + I_{0,a} (1 + \frac{\alpha_c}{\alpha_0})}. \tag{4.11}$$

Der direkte Vergleich von 4.11 mit 4.8, also der Ramankristallinität mit dem tatsächlichen kristallinen Volumenanteil macht deutlich, dass bei $X_c^{RS,\lambda}$ die Verhältnisse $\frac{\alpha_c}{\alpha_0}$ und $\frac{\alpha_a}{\alpha_0}$ als Korrekturterme eingehen. Wenn bei gegebener Anregungswellenlänge das Streulicht der amorphen Anteile stärker bzw. schwächer absorbiert wird als das der mikrokristallinen Anteile, wird die Kristallinität der Probe über- bzw. unterschätzt.

Die spektrale Absorption der Schicht kann mit photothermischer Deflektionsspektroskopie (PDS) gemessen werden, wobei eine Auflösung von mindestens 5 meV notwendig ist, um das Streulicht der unterschiedlichen Phasen zu trennen. Die spektrale Auflösung der zur Verfügung stehenden Daten liegt jedoch bei etwa 20 meV. Damit ist ein direkter Vergleich nicht ohne Weiteres möglich.

4 Mikrokristallines Silizium

Dieses Problem lässt sich umgehen, indem man die Absorptionskoeffizienten des anregenden $\alpha(\lambda)$ und des gestreuten Lichts $\alpha(\lambda^*)$ in Abhängigkeit von der Kristallinität der Probe betrachtet. Dies ist für die beiden üblicherweise verwendeten Anregungswellenlängen von 488 nm und 647 nm in Abb. 4.3 dargestellt. Als Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge des gestreuten Lichts wurde dabei der Wert genommen, der spektral am nächsten bei 500 cm^{-1} liegt, also bei 500 nm bzw. 670 nm.

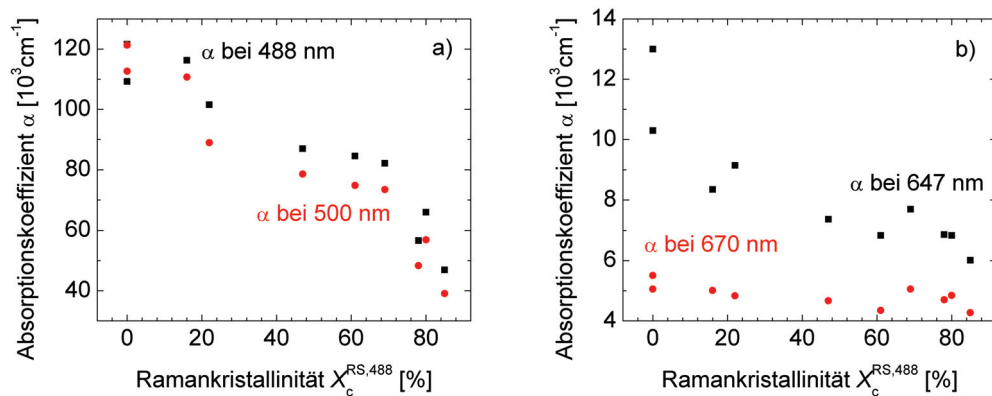


Abbildung 4.3: Absorptionskoeffizienten von Proben unterschiedlicher Kristallinität bei der Anregungswellenlänge und der Stokes-Wellenlänge von 488 nm und 500 nm (a) bzw 647 nm und 670 nm (b).

Betrachtet man zunächst den Absorptionskoeffizienten für den Streuprozess bei 488 nm, so fällt auf, dass sowohl das anregende als auch das gestreute Licht mit zunehmender Kristallinität schwächer absorbiert werden. Dies bedeutet zunächst, dass mit steigender Kristallinität ein größeres Probenvolumen angeregt wird. Gleichzeitig wird aber auch das gestreute Licht weniger stark absorbiert, so dass die gemessene Streuintensität annähernd unabhängig von der Kristallinität ist. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass amorphe und kristalline Bereiche ähnlich stark gewichtet werden. Also ist der Raman-Wirkungsquerschnitt bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm nahezu unabhängig von kristallinen Volumenanteil.

Bei der Anregungswellenlänge von 647 nm steigt ebenfalls das angeregte Volumen mit zunehmender Kristallinität. Im Gegensatz dazu ist jedoch die Absorption des gestreuten Lichts nahezu unabhängig vom kristallinen Volumenanteil. Vergrößert sich die Eindringtiefe des Laserlichts bei konstanter Ausdringtiefe des Streulichts, wird weniger Streulicht detektiert. Da dies für Proben mit steigender Kristallinität zunehmend der Fall ist, folgt daraus, dass weniger Streulicht von den kristallinen Bereichen gemessen wird. Das bedeutet, dass der kristalline Volumenanteil weniger stark gewichtet und damit unterschätzt wird. Der Raman-

4.1 Bestimmung des kristallinen Volumenanteils in Dünnschichtsilizium

Wirkungsquerschnitt ist also bei einer Anregungswellenlänge von 647 nm abhängig von X_c .

Allerdings ist die Absorption für 488 nm im Vergleich zu 647 nm um etwa eine Größenordnung höher. Daher lassen sich absolute Differenzen unter Umständen nicht eindeutig erkennen. Normiert man jedoch die Streulichtabsorption auf die Eindringtiefe der Photonen indem man den Absorptionskoeffizienten für das gestreute Licht durch den für das anregende Licht dividiert, so wird der Effekt der unterschiedlichen Eindringtiefen eliminiert und nur die Absorption des Streulichts im Material berücksichtigt. Variationen in der normierten Streulichtabsorption mit der Kristallinität sind dann ein eindeutiger Hinweis auf die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von X_c . Diese Normierung ist in Abb. 4.4 für die beiden untersuchten Anregungswellenlängen gezeigt. Nimmt man amorphe und kristalline Bereiche als isolierte Absorptionsmedien an, müsste eine lineare Abhängigkeit der normierten Absorption zu erwarten sein, da sich der Absorptionskoeffizient linear mit der Kristallinität ändert. Die Steigung der Ausgleichsgeraden liefert dann einen Hinweis für die relative Überschätzung einer strukturellen Phase.

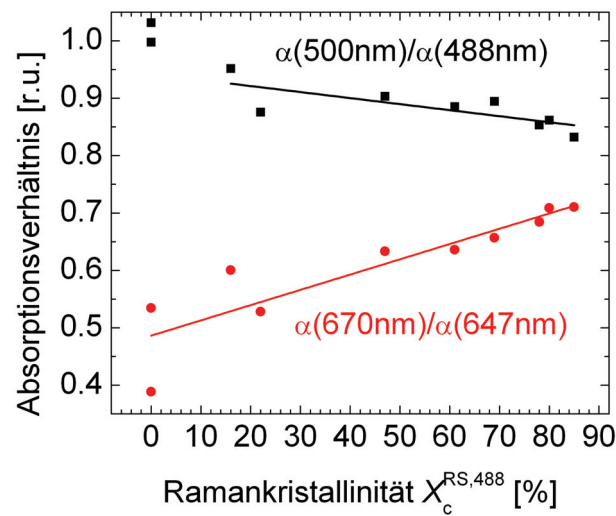


Abbildung 4.4: Auf die Eindringtiefe normierte Absorption des Streulichts bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm (■) bzw 647 nm (●). Ferner sind die zugehörigen linearen Ausgleichsgeraden gezeigt, wobei die beiden Datenpunkte mit einer normierten Absorption nahe 1 nicht mit in die Regression eingeschlossen wurden.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Absorption bei sehr geringen Kristallinitäten für Wellenlängen um 500 nm sehr hoch ist. Dies kann dazu führen, dass das PDS-Signal eine Sättigung erreicht und die tatsächlichen Absorptionskoeffizienten in diesem Bereich unterschätzt werden.

4 Mikrokristallines Silizium

Eine normierte Absorption >1 ist hierfür ein deutliches Zeichen, da in der Nähe der Bandkante immer

$$\alpha(\lambda_2) > \alpha(\lambda_1) \quad \forall \quad \lambda_1 > \lambda_2 \quad (4.12)$$

gelten muss. Aus diesem Grund wurden bei der linearen Regression die beiden Datenpunkte mit einer normierten Absorption nahe 1 vernachlässigt.

Betrachtet man nun die normierten Absorptionskoeffizienten in Abb. 4.4, so fällt auf, dass das Streulicht bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm mit steigender Kristallinität weniger stark absorbiert wird und das Streulicht bei einer Anregungswellenlänge von 647 nm mit steigender Kristallinität stärker absorbiert wird. Dies weist auf eine Überschätzung von X_c bei der Messung von $X_c^{RS,488}$ und eine Unterschätzung von X_c bei der Messung von $X_c^{RS,647}$ hin.

Eine quantitative Aussage, wie stark $X_c^{RS,\lambda}$ von der tatsächlichen Kristallinität X_c abweicht, kann an dieser Stelle jedoch noch nicht getroffen werden. Hierzu ist ein Vergleich mit der XRD-Kristallinität notwendig. Dies wird im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

4.1.2 Analyse mittels Röntgenbeugung

Bei der XRD ist die Annahme der Unabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von X_c insofern gerechtfertigt als die Streuintensität zunächst nur abhängig vom atomaren Formfaktor und damit von der Anzahl der Elektronen im Siliziumatom ist. Damit sind die gemessenen Peakintensitäten der einzelnen Phasen direkt proportional zum Streuvolumen und X_c^{XRD} lässt sich aus dem Verhältnis dieser Intensitäten bestimmen.

Es ist zu beachten, dass für diese Art der Auswertung ein angemessener Beugungswinkelbereich betrachtet werden muss. Bei der Verwendung von CuK_α Strahlung misst man im Winkelbereich zwischen 10° und 70° die beiden ersten Beugungsmaxima der amorphen Phase sowie die Reflexe der (111), (220) und (311)-Netzebenen der kristallinen Phase. Reflexe, die bei höheren Beugungswinkeln auftreten, sind zu schwach um signifikant zur Streuintensität beizutragen und können daher bei der Auswertung des kristallinen Volumenanteils vernachlässigt werden. In Abbildung 4.5 ist ein typisches Diffraktogramm von $\mu\text{-Si:H}$ sowie die Separation von Untergrund, kristalliner (X_c) und amorpher Phase (X_a) gezeigt. Details über die Anpassung finden sich im Anhang.

Analog zu Glg. 4.3 berechnet sich der kristalline Volumenanteil aus:

$$X_c^{XRD} = \frac{X_c}{X_c + X_a} \quad (4.13)$$

4.1.3 Vergleich von Ramankristallinität und XRD-Kristallinität

Nun lassen sich X_c^{XRD} und $X_c^{RS,\lambda}$ gegeneinander auftragen und direkt vergleichen (siehe Abb. 4.6 für $\lambda = 488 \text{ nm}$ (■) und $\lambda = 647 \text{ nm}$ (●)). Eine lineare Regression der Datenpunkte zeigt eine nahezu identische Steigung von 1 für beide Wellenlängen. Dies ist insofern zu erwarten, als die Abweichungen zwischen X_c^{XRD} und $X_c^{RS,\lambda}$ über den gesamten Kristallinitätsbereich konstant

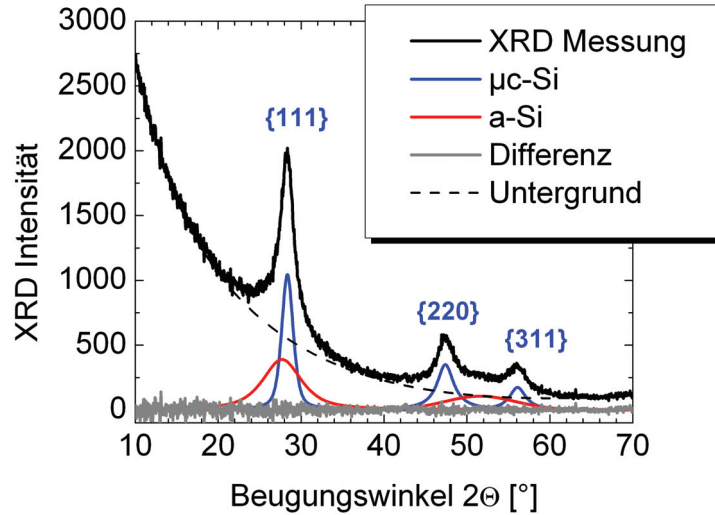


Abbildung 4.5: Fit des XRD Signals (—) durch Anpassung des Untergrundes (---) und eines amorphen (—), sowie kristallinen Anteils (—). Das Differenzsignal (—) zeigt eine gute Übereinstimmung von Messdaten und Anpassung. In geschweiften Klammern sind die hkl-Netzebenenreflexe von kristallinem Silizium indiziert.

sein müssen, wenn man wiederum kristalline und amorphe Bereiche als isoliert absorbierend annimmt. Der Grund dafür ist, dass man für das Mischphasenmaterial dann einen effektiven Absorptionskoeffizienten annehmen kann, der sich linear mit X_c ändert. Die Über- bzw. Unterschätzung von X_c hängt dann nur noch mit dem Verhältnis der Absorptionskoeffizienten für das Streulicht der amorphen und kristallinen Phase zusammen und nicht mit X_c selbst. Für die lineare Regression müssen dann natürlich die Punkte bei (0/0) außer acht gelassen werden.

Der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden gibt nun absolut an, wie groß die Abweichung von Ramankristallinität und XRD-Kristallinität ist. Bei $\lambda = 488$ nm beträgt der Achsenabschnitt $-0,7\% \pm 3,3\%$. Im Rahmen des Fehlers unterscheiden sich die beiden Kristallinitätswerte also nicht. Für $\lambda = 647$ nm ist der Achsenabschnitt bei $-9,5\% \pm 3,2\%$, was bedeutet, dass der kristalline Volumenanteil bei einer Anregungswellenlänge von 647 nm um etwa 10% unterschätzt wird.

Insbesondere der Bereich unter 40% ist hier statistisch nicht hinreichend gut belegt. Dies liegt daran, dass stabile Wachstumsbedingungen in diesem Regime nur schwer zu erreichen sind und so die Struktur sehr inhomogen wächst.

Der Hinweis auf eine *Unterschätzung* von X_c bei der Messung von $X_c^{\text{RS},647}$ aus Abb. 4.4 kann also verifiziert und sogar quantifiziert werden. Die negative Steigung bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm, die auf eine *Überschätzung* von X_c hindeutet, wird nicht bestätigt. Hauptgrund hierfür ist vermutlich eine fehlerbehaftete Auswertung des Absorptionskoeffizienten bei geringen Kristallinitäten, die einen starken Einfluss auf die Steigung der Ausgleichsgeraden hat (Vgl. Abb. 4.4). Darüberhinaus ist die Datenbasis im niedrigen Kristallinitätsbereich unzureichend

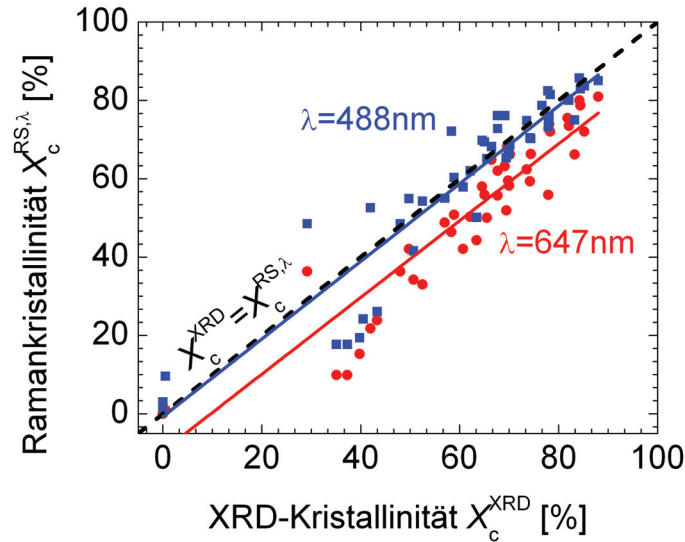


Abbildung 4.6: Vergleich von XRD-Kristallinität und Ramankristallinität bei Anregungswellenlängen von 488 nm (■) und 647 nm (●) sowie lineare Regression der Datenpunkte. Die Winkelhalbierende (---) zeigt an, wo Ramankristallinität und XRD-Kristallinität übereinstimmen.

und die Homogenität dieser Proben nicht gesichert. Starke Inhomogenitäten können deutliche Abweichungen vom allgemeinen Trend zeigen.

Die Homogenität lässt sich mit einer gewissen Tiefenauflösung bestimmen, was im folgenden Abschnitt in Bezug auf den kristallinen Volumenanteil detaillierter vorgestellt wird.

4.2 Tiefenaufgelöste Messungen des kristallinen Volumenanteils

Die Messung der Homogenität einer Siliziumdünnschicht in Wachstumsrichtung ist nicht nur - wie im letzten Abschnitt angedeutet - unter akademischen Gesichtspunkten interessant, sondern auch für die Funktion einer Solarzelle essentiell. In der Arbeit von van den Donker wurde gezeigt, dass ein homogeneres Wachstum zu besseren Zelleffizienzen führt [27]. In Abb. 4.7 ist der kristalline Volumenanteil erhalten aus Ramanmessungen (ausgefüllte Symbole) sowie Elektronenbeugung (offene Symbole) gegen die Schichtdicke aufgetragen. Außerdem haben die Proben, die durch die geschlossenen Symbole dargestellt sind, einen Rückkontakt aus ZnO und Silber, der allgemein zu höheren Kurzschlussstromdichten führt als ein einfacher Silberrückkontakt. Es zeigt sich allerdings unabhängig von der Art des Rückkontakts, dass die Zellen mit homogener Verteilung von X_c (□, ★) sowohl eine höhere Leerlaufspannung als auch einen höheren Füllfaktor aufweisen als die Zellen mit einem stärkeren Gradienten in X_c (○, ▲). Besonders hervorgehoben sind die Ergebnisse der Zelle mit einer Kristallinität im

4.2 Tiefenaufgelöste Messungen des kristallinen Volumenanteils

Bereich optimaler Phasenmischung und gleichzeitig homogener Struktur in Wachstumsrichtung (*).

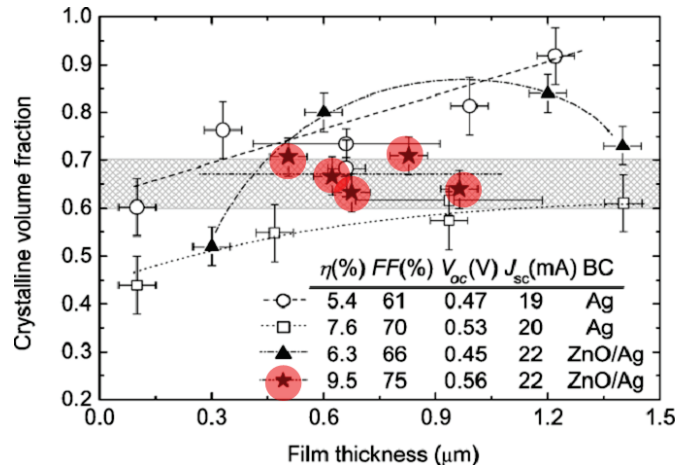


Abbildung 4.7: Einfluss der Filmhomogenität auf die Solarzelleneffizienz nach van den Donker [86]

Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass eine über die Schichtdicke homogene Verteilung von X_c im Bereich einer optimalen Phasenmischung zu Solarzellen mit höherem Wirkungsgrad führt. Die tiefenabhängige Messung des kristallinen Volumenanteils liefert daher wichtige Erkenntnisse über die Homogenität des Absorbermaterials. Es gibt verschiedene Möglichkeiten X_c tiefenaufgelöst zu messen. Zum Beispiel durch GI-XRD unter verschiedenen Einfallswinkeln [1,83], Ramanspektroskopie an Ätzkratern [60,87], mit unterschiedlichen Wellenlängen und damit unterschiedlicher Informationstiefe [58,60] oder auch lokal mittels Transmissionselektronenmikroskopie an Querschnittproben [86]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei weitere Verfahren entwickelt. Zum einen wird ein Ätzverfahren vorgestellt, das ermöglicht, definierte Schrägen zu ätzen, so dass mikroskopisch die Ramankristallinität in verschiedenen Ätztiefen gemessen werden kann. Zum anderen wird eine Möglichkeit gezeigt die Ramanspektroskopie in-situ durchzuführen, wodurch die Kristallinität bereits während der Schichtdeposition gemessen werden kann. Dieses Verfahren bietet zudem die Möglichkeit einer Prozesskontrolle, da die Depositionsparameter während des Wachstums angepasst werden können, um gewünschte Kristallinitäten zu erzielen.

4.2.1 GI-XRD unter variierendem Einfallswinkel

Um X_c mittels XRD tiefenaufgelöst zu messen, ist ein streifender Einfall der Röntgenstrahlen notwendig (GI-XRD, Vgl. Kap. 2.4.2, S. 25). Ab Winkeln größer ω_c erhöht sich die Eindringtiefe mit größeren Einfallswinkeln, entsprechend erhält man durch Auswertung und Vergleich von Messungen bei unterschiedlichen Einfallswinkeln ein Tiefenprofil der Kristallinität. Diese Methode hat jedoch zwei entscheidende Nachteile. Zum einen lassen sich exakte Eindringtiefen

4 Mikrokristallines Silizium

nur schwer bestimmen. Dazu muss der Brechungsindex bekannt sein sowie der exakte Einfallswinkel ω . Durch leichte Variationen in der Probenkipfung, die durch den Messaufbau bedingt sind, ist ω nur schwer exakt zu bestimmen.

Zum anderen sind die erhaltenen Werte für X_c - ähnlich wie bei der Ramanspektroskopie - ein komplizierter Mittelwert des durchstrahlten Volumens, so dass eine gemessene Kristallinität nicht direkt einer Schichtdicke zugeordnet werden kann. Dennoch lassen sich mit dieser Methode qualitative Aussagen über die Entwicklung der Kristallinität mit der Schichtdicke bestimmen. Für die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen wurden Proben mit jeweils unterschiedlichen Silankonzentrationsprofilen hergestellt, wodurch eine Variation des strukturellen Wachstums induziert werden konnte.

Die Proben bestehen zunächst aus einer mikrokristallinen p-Schicht, die jeweils unter nominell gleichen Bedingungen auf ein Glassubstrat deponiert wurde. Auf diese p-Schicht wurden i-Schichten mit einer Dicke von etwa $1.1 \mu\text{m}$ aufgetragen. Neben einer Deposition bei konstanter Silankonzentration (SC) bei der ein nahezu homogenes Wachstum erwartet wird (Probe 1), wurden Schichten sowohl mit linear fallender als auch mit linear steigender SC deponiert, um während des Schichtwachstums den Übergang von a-Si:H zu $\mu\text{c-Si:H}$ (Probe 2) bzw. umgekehrt (Probe 3) zu erzwingen.

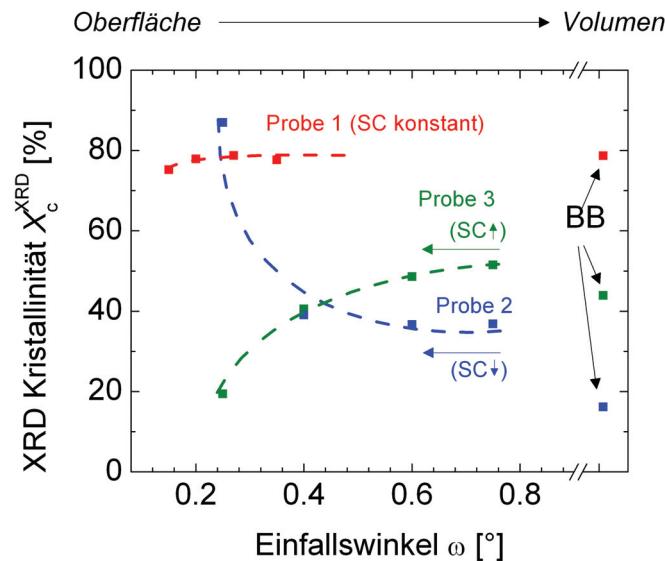


Abbildung 4.8: XRD Kristallinität bei Messung unter verschiedenen Einfallswinkeln und in Bragg-Brentano Geometrie (BB) für Proben, die mit konstanter (■), linear steigender (■) und linear fallender (■) Silankonzentration deponiert wurden.

Abb. 4.8 zeigt X_c^{XRD} dieser Proben unter vier verschiedenen Einfallswinkeln sowie bei einer Messung in Bragg-Brentano Geometrie (BB). Für Details zur Auswertung sei auf S. 49 verwiesen. Bei größeren Einfallswinkeln ω erhält man höhere Eindringtiefen. Grundsätzlich zeigen die

4.2 Tiefenaufgelöste Messungen des kristallinen Volumenanteils

Daten den erwarteten Trend: Die Kristallinität von Probe 1 ist nahezu konstant, während X_c^{XRD} bei Probe 2 mit steigender Eindringtiefe fällt und bei Probe 3 steigt X_c^{XRD} bei größeren Einfallswinkeln. Dies bedeutet, dass Probe 2 mit zunehmender deponierter Schichtdicke höhere X_c aufweist, während der kristalline Volumenanteil bei Probe 3 einen gegenteiligen Verlauf aufweist. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den angewandten Depositionsbedingungen und zeigen im Ansatz den erwarteten Phasenübergang.

Das homogene Wachstum von Probe 1 bestätigt sich in einer Kristallinität aus der BB-Messung auf sehr ähnlichem Niveau. Für die anderen beiden Proben ergeben sich Werte, die signifikant unter dem Wert der höchsten Eindringtiefe bei den GI-Messungen liegen. Dies lässt sich hauptsächlich durch die einfallswinkelabhängige Informationstiefe begründen (Vgl. Kap. 2.4.2 auf S. 25). Bei flachen Einfallswinkeln findet die Beugung bevorzugt in der Nähe der Schichtoberfläche statt, so dass diese Bereiche stärker gewichtet werden als in BB-Geometrie. Abweichungen zwischen den Kristallinitäten, die aus der BB-Konfiguration bei hohen Einfallswinkeln unter streifendem Einfall erhalten werden, können demnach einen Hinweis dafür liefern, ob der Übergang von amorph zu kristallin eher in der Nähe des Substrats oder nahe der Oberfläche stattfindet.

Bei Probe 2 misst man in BB-Konfiguration eine geringere Kristallinität als beim größten Einfallswinkel unter streifendem Einfall. Dies würde bedeuten, dass der Phasenübergang von amorph zu kristallin tendenziell in der Nähe des Substrats, also in einer früheren Phase der Deposition stattgefunden hat. Dagegen ist die Abweichung der BB-Kristallinität von der GI-Kristallinität beim höchsten Einfallswinkel bei Probe 3 deutlich geringer. Dies lässt darauf schließen, dass der entsprechende Phasenübergang in der Nähe der Oberfläche stattfindet. Eine Problematik bei der Auswertung ergibt sich jedoch dadurch, dass das Diffraktogramm der Messung in BB-Geometrie wesentliche Beiträge vom Glassubstrat aufweist. Da die Streuintensitäten von amorphem SiO_2 unter anderem auch im Bereich des amorphen Siliziums liegen, wird zur Separation dieser Streuintensitäten ein weiterer Freiheitsgrad benötigt. Damit ist auch der Untergrund der Messung schwerer zu modellieren und die Unsicherheit auf die Auswertung der Kristallinität erhöht sich deutlich (Vgl. Fit-Prozeduren im Anhang).

GI-XRD Messungen unter verschiedenen Einfallswinkeln können also qualitativ den Verlauf der Kristallinität in der Schicht abbilden, liefern jedoch nur limitierte Informationen über die exakte Tiefenauflösung von X_c . Eine geeignetere Methode mittels Ramanspektroskopie an definiert geätzten Schichten wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

4.2.2 Ramanspektroskopie an geätzten Schichten

Das nasschemische Ätzen von Dünnschichtsilizium mittels KOH ist eine bewährte Methode Material abzutragen ohne die Struktur des ungeätzten Teils signifikant zu verändern. Die Ätzrate hängt dabei von der kristallographischen Orientierung der Netzebenen ab [88]. In den hier vorliegenden Schichten ist diese über den Bereich, der geätzt wird, weitgehend zufällig verteilt, so dass Effekte einer anisotropen Ätzrate im kristallinen Material vernachlässigt werden können. Theoretisch denkbar ist dagegen für die vorliegenden Schichten eine Abhängigkeit der

4 Mikrokristallines Silizium

Ätzrate von der Kristallinität. In Vorversuchen wurden jedoch keine signifikanten Variationen festgestellt.

In der Regel wird ein Tropfen der Lauge auf die Schicht gebracht und kurz über einer Heizplatte erhitzt. Die Oberflächenoxidation ist häufig eine erste Barriere, die durch die hohen Temperaturen der Heizplatte überwunden werden kann. Problematisch ist bei diesem Verfahren jedoch das Ätzen einer klar definierten Struktur sowie die Reproduzierbarkeit der Abtragung. Um jedoch mit mikroskopischer Ramanspektroskopie Messungen in möglichst vielen verschiedenen Ätztiefen durchführen zu können, ist eine gewisse Kontrolle des Ätzprofils notwendig. Ein Lösungsansatz für diese Aufgabe, der im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, wird nun vorgestellt (s. a. [87]).

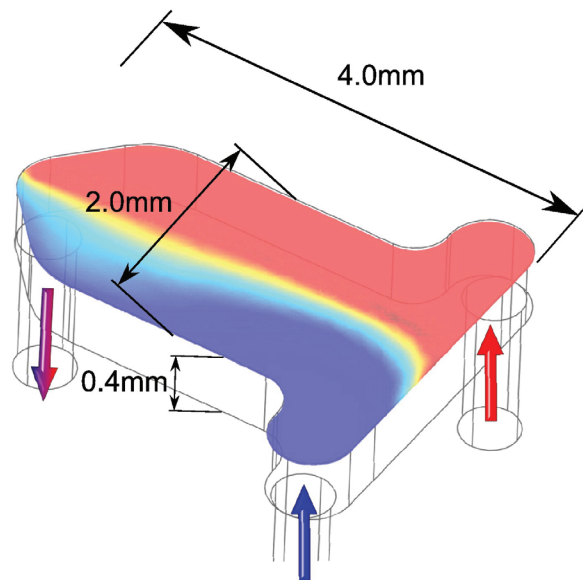


Abbildung 4.9: Abmessungen der Mikrofluidizelle und Simulation des Konzentrationsgradienten bei der Durchströmung zweier Flüssigkeiten.

Dieses Verfahren wurde aus der Mikrofluidik entlehnt (Vgl. Ref. [89,90]). Hierzu wird eine Flusszelle aus Polydimethylsiloxan (PDMS) präpariert. Dieser Kunststoff hat den Vorteil, dass er inert gegen KOH ist und sich relativ einfach in Form gießen lässt. Die Geometrie und die Abmessungen der Zelle können aus Abb. 4.9 entnommen werden. Der Farbverlauf stellt schematisch den Konzentrationsgradienten zweier Flüssigkeiten dar. Durch Spritzenpumpen können diese so eingeströmt werden (roter bzw. blauer Pfeil), dass sie annähernd parallel durch die Zelle gedrückt werden und durch einen gemeinsamen Abfluss abfließen (violetter Pfeil). Nutzt man hierfür KOH_{aq} und destilliertes Wasser, so entsteht ein Konzentrationsgradient der OH^- -Ionen. Dieser bewirkt eine Diffusion der Ionen senkrecht zur Flussrichtung und damit entsteht ein stetiges Konzentrationsprofil über die Flusszelle. Diese ist nach oben hin geöffnet, so dass hier die zu ätzende Schicht mit der Flüssigkeit in Kontakt kommen kann.

4.2 Tiefenaufgelöste Messungen des kristallinen Volumenanteils

Da nun die Ätzrate sehr stark von der Konzentration der Ätzionen abhängt, wird dort mehr Material geätzt wo die Konzentration höher ist. Setzt man also diese Flusszelle auf eine Siliziumdünnschicht auf, so entsteht ein schräges Ätzprofil mit hinreichend geringer Steigung, so dass Messungen mit guter Tiefenauflösung ermöglicht werden.

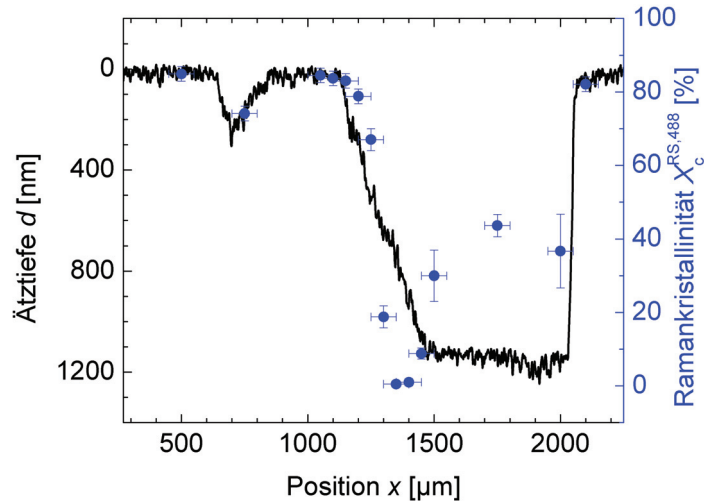


Abbildung 4.10: Tiefenprofil einer geätzten Schicht (—) und an verschiedenen Positionen gemessene Ramankristallinitäten (•). Die Fehlerbalken ergeben sich aus Unsicherheiten bei der Auswertung der Kristallinität und bei der Bestimmung des Messpunkts auf der Probe relativ zum Ätzprofil.

Nachdem die geätzte Oberfläche über ein Profilometer vermessen wurde, kann der entsprechende Bereich im Ramanmikroskop (s. Abb. 2.11, S. 22) identifiziert und zugeordnet werden. Der Ramanlaser wird dann entsprechend positioniert und durch die Bewegung des Tisches in x -Richtung über die Probe gerastert, so dass Ramanspektren an verschiedenen Positionen aufgenommen werden. Diese können über die Messung des Profilometers in Äztiefen übersetzt werden.

In Abbildung 4.10 ist für die Probe 2 exemplarisch ein solches Ätzprofil im Querschnitt, sowie die gemessenen Werte von $X_c^{RS,488}$ an verschiedenen Stellen des Profils dargestellt. Man beachte hier die unterschiedlichen Längenskalen an x - und y -Achse, so dass die Steigung zwischen $x = 1200 \mu\text{m}$ und $x = 1400 \mu\text{m}$ etwa $0,17^\circ$ beträgt. Die Unsicherheit der Positionierung des Lasers auf der Probe wurde mit $50 \mu\text{m}$ abgeschätzt. Im Bereich ab etwa $x = 1400 \mu\text{m}$ macht sich der Einfluss der p -Schicht bemerkbar, die eine höhere Kristallinität aufweist als das darüber deponierte Material. Dies ist der Grund für den Anstieg von $X_c^{RS,488}$ zwischen $x = 1400 \mu\text{m}$ und $x = 2000 \mu\text{m}$. Auffällig ist der Verlauf des Ätzprofils bei etwa $x = 750 \mu\text{m}$, wo eine Stelle geätzt wurde, die theoretisch unbeeinflusst sein sollte. Dieses Verhalten kann auftreten, wenn in der Flusszelle ein zu großer Druck herrscht. Dann fließen die Flüssigkeiten nicht komplett durch

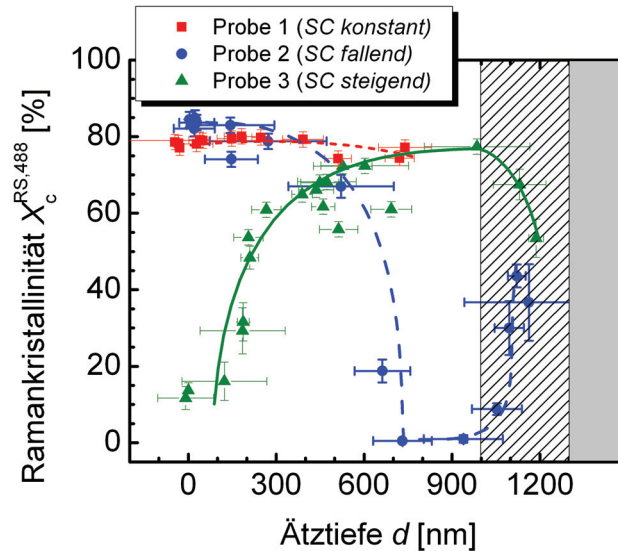


Abbildung 4.11: Ramankristallinität in verschiedenen Ätztiefen von einer Probe, die mit konstanter SC (■), linear fallender SC (●) und linear steigender SC (▲) deponiert wurden. Durch den schraffierten Bereich ist der Einfluss der p-Schicht auf die Messung angedeutet. Der graue Bereich zeigt das Glassubstrat.

den Abfluss ab, sondern vermischen sich insbesondere im Randbereich. Dies führt dort zu einer höheren Ätzenkonzentration und damit auch zur Abtragung des Materials.

Führt man entsprechende Messungen auch an den anderen Proben durch, so kann man $X_c^{RS,488}$ gegen die Ätztiefe für die Proben 1-3 auftragen. Dies ist in Abb. 4.11 gezeigt. Der graue Bereich deutet das Glassubstrat an, das praktisch nicht geätzt wird. Die Schraffierung zeigt den Bereich an, in dem die p-Schicht einen signifikanten Einfluss auf die Messung des kristallinen Volumenanteils hat. Die Fehlerbalken in y-Richtung resultieren aus Ungenauigkeiten in der Auswertung, die insbesondere zum tragen kommen, wenn das Substratsignal bei geringen Schichtdicken in die Auswertung mit einbezogen werden muss. Die Fehlerabschätzung auf die Ätztiefe ergibt sich aus der erwähnten Ungenauigkeit auf Positionierung (Vgl. Fehlerbalken aus 4.10) und der Steilheit des Ätzprofils an dieser Stelle. Ein steileres Profil führt demnach zu einer größeren Unsicherheit auf die Tiefe in der die Messung durchgeführt wurde. Da alle Proben eine ähnliche Schichtdicke von etwa $1,3\mu\text{m}$ aufweisen, ist erkennbar, dass für Probe 1 Messungen in größeren Ätztiefen fehlen. Dies liegt daran, dass diese Probe nicht komplett bis zum Substrat geätzt wurde, so dass in größeren Tiefen keine Messungen durchgeführt werden konnten.

Durch die Ramanspektroskopie an den geätzten Profilen werden die aus Abb. 4.8 erhaltenen Ergebnisse nicht nur bestätigt, sondern man erhält auch eine detaillierte Information über das strukturelle Wachstum der Schicht. Insbesondere sieht man bei Probe 2, dass das Material nach der Deposition der p-Schicht amorph wächst und innerhalb weniger hundert Nanometer

4.2 Tiefenaufgelöste Messungen des kristallinen Volumenanteils

Wachstum Kristallinitäten von über 60 % erreicht. Bei Probe 3 beobachtet man zunächst einen Anstieg der Kristallinität nach der Deposition der p-Schicht, bevor $X_c^{RS,488}$ ebenfalls innerhalb weniger hundert Nanometer auf Werte nahe 0 absinkt. Die Abweichungen von einer konstanten Kristallinität bei Probe 1 lassen sich durch Inhomogenitäten in der Schicht erklären.

Ein Vergleich der tiefenaufgelösten Messung von X_c zwischen GI-XRD und Ramanspektroskopie an geätzten Schichten zeigt also, dass man mittels Ramanspektroskopie eine wesentlich detailliertere Tiefeninformation erhalten kann. Jedoch ist die Auflösung weiterhin limitiert durch die Informationstiefe des Lasers, die je nach Kristallinität der Probe zwischen 30 nm und 150 nm liegen kann.

4.2.3 Tiefenauflösung mittels in-situ-Ramanspektroskopie

Eine weitere Möglichkeit der tiefenaufgelösten Strukturaufklärung von Siliziumdünnschichten besteht in der Messung der Ramankristallinität bereits während der Deposition, also in-situ. Diese Methode ermöglicht zudem auch eine Prozesskontrolle, indem die Depositionsparameter während des Schichtwachstums entsprechend der gewünschten Kristallinität angepasst werden können.

Um die Verlässlichkeit und Konsistenz dieser Methode zu zeigen, wurde X_c^{RS} sowohl in-situ (○) als auch mit dem o.g. Ätzverfahren ex-situ (■) gemessen. Die Silankonzentration wurde dabei Stufenweise erhöht, um deutliche Änderungen in der Kristallinität zu erzielen. Die Ergebnisse der Ramankristallinitäten sowie der Verlauf der Silankonzentration sind in Abb. 4.12 über die Schichtdicke aufgetragen.

SC wurde jeweils nach 15 min Depositionszeit geändert und lässt sich in drei Bereiche einteilen (I, II, III), die unterschiedliches Schichtwachstum zeigen. In Bereich I bildet sich zunächst eine weitgehend amorphe Inkubationsschicht aus (siehe [24]), die jedoch aufgrund der hohen SC relativ dünn ist und wegen der eingeschränkten Tiefenauflösung nur unzureichend detektiert wird. So steigt die Kristallinität von etwa 50 % auf 70 % an bevor Bereich II beginnt. Hier wird ein relativ konstantes Niveau von ca. 65-70 % erreicht. In der letzten Depositionsphase fällt dann X_c^{RS} auf 40 % (in-situ) bzw. 20 % (ex-situ).

Im Rahmen der Messgenauigkeit wurde also eine sehr gute Übereinstimmung zwischen in-situ- und ex-situ-Messungen gefunden. Die Abweichungen insbesondere in Bereich III sind möglicherweise durch die bei den Messungen unterschiedlichen Wellenlängen (532 nm in-situ und 488 nm ex-situ) bedingt, die zu leicht unterschiedlichen Eindringtiefen führen. Aufgrund des starken Kristallinitätsgradienten und des Übergangs zum amorphen Wachstum könnten bei der geringeren Eindringtiefe bei 488 nm kleinere Werte für X_c^{RS} gemessen werden als bei der in-situ-Konfiguration. Ebenfalls wäre ein Einfluss durch den Energieeintrag des Lasers auf das Schichtwachstum denkbar. Gerade im Übergangsbereich reagiert es besonders sensitiv auf die Depositionsparameter. So könnte der zusätzliche Energieeintrag des Lasers lokal die Temperatur erhöhen und damit zu kristallinerem Wachstum führen. Da jedoch bei der Wahl der Messparameter besonders Wert darauf gelegt wurde, dass der thermische Einfluss des Lasers auf die Schicht minimal ist, wird dieser Effekt als nicht signifikant angesehen.

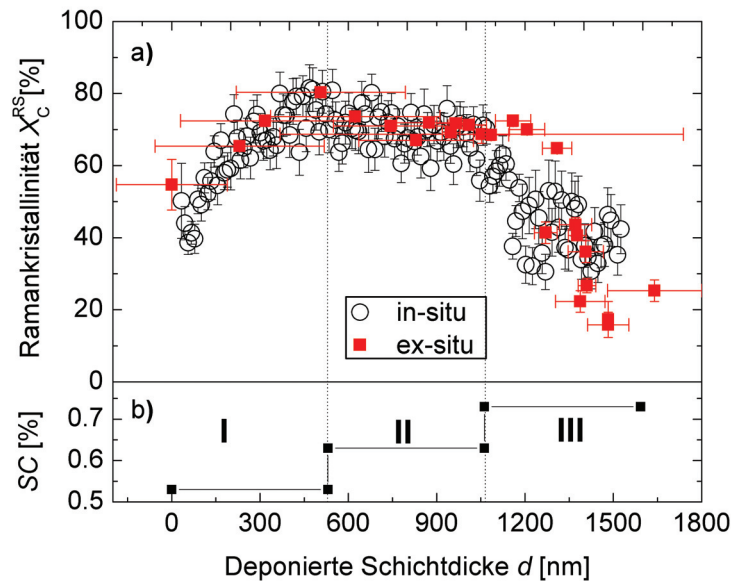


Abbildung 4.12: (a) Vergleich von in-situ- (○) und ex-situ-Kristallinität (■) in Abhängigkeit von der deponierten Schichtdicke nach Muthmann [62]. (b) Zugehöriger Verlauf der Silankonzentration.

Die tiefeaufgelöste Bestimmung des kristallinen Volumenanteils in $\mu\text{c-Si:H}$ ist von zentraler Bedeutung bei der Untersuchung der Mikrostruktur dieses Materials. Die Ramanspektroskopie mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen sowie die Röntgenbeugung unter verschiedenen Einfallswinkeln können nur einen komplizierten Mittelwert über das untersuchte Probenvolumen für X_c liefern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei weitere Verfahren eingeführt und vorgestellt, die dieses Problem umgehen. Zum einen ermöglicht ein spezielles Ätzverfahren die Durchführung der mikroskopischen Ramanspektroskopie in unterschiedlichen Ätztiefen. Zum anderen wurde eine Depositionskammer mit einem Ramanspektrometer ausgerüstet. Damit erhält man einen Zugang zur Mikrostruktur der wachsenden Schicht und kann so nicht nur die Kristallinität tiefenabhängig messen, sondern auch gezielter einstellen.

4.3 Auswirkung der Vorzugsorientierung auf Solarzelleneigenschaften

Ist im Material eine Textur präsent (Vgl. Kap. 2.1.1, S. 6), kann dies zu unterschiedlichen elektrischen, optischen und auch mechanischen Eigenschaften in verschiedenen Raumrichtungen führen. Dementsprechend sind auch Auswirkungen auf die Eigenschaften von Solarzellen denkbar, wenn deren Absorbermaterial eine Textur aufweist. So geben einige Autoren in der Literatur an, dass eine Vorzugsorientierung der $\mu\text{c-Si:H}$ Kristallite in der [110]-Richtung einen besseren Ladungsträgertransport ermöglicht [91, 92] und zeigen höhere Solarzellenwirkungs-

4.3 Auswirkung der Vorzugsorientierung auf Solarzeleigenschaften

grade für dieses Material [93]. Es wurden Vorzugsorientierungen in der [111]-Richtung der initialen Wachstumsphase von isolierten Kristalliten gefunden, während kompaktere, kolumnare Kristallite eine Textur in [110]-Richtung aufwiesen [94]. Sowohl im Übergangsregime vom amorphen zum kristallinen Wachstum [95], als auch bei geringen Silankonzentrationen [59, 96] wird von einer $\langle 110 \rangle$ Vorzugsorientierung berichtet. Die Beschädigung der Schichtoberfläche durch hochenergetische Ionen scheint einen Einfluss auf die Textur zu haben, jedoch ist dieser Wachstumsprozess noch nicht vollständig verstanden [47, 97].

Grundsätzlich lässt sich die Textur durch Beugungsexperimente wie Röntgenbeugung oder Transmissionselektronenmikroskopie ermitteln. Um die Auswirkungen einer Textur auf die Solarzeleigenschaften zu bestimmen, wurde eine Serie von i-Schichten für Solarzellen bei unterschiedlichen, nominell konstanten SC deponiert und die Textur mit den Zeleigenschaften verglichen (siehe auch [98]).

4.3.1 Röntgenbeugung

Tabelle 4.1: Solarzeleigenschaften sowie strukturelle Parameter der zugehörigen i-Schichten, die bei unterschiedlichen SC deponiert wurden. Die Solarzellen besitzen einen Ag-Rückkontakt.

SC [%]	V_{OC} [mV]	j_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]	X_c^{XRD} [%]	$\frac{I_{220}}{I_{111}}$
0,71	473	17,4	69,4	5,71	74,8	0,71
0,8	479	19,1	70,3	6,43	71,5	0,76
0,85	494	18,4	69,7	6,32	68,9	0,76
0,9	512	18,4	72,2	6,8	57,9	0,99
0,97	507	18,3	71,7	6,58	58,1	0,84
1,02	513	19,1	72,7	7,12	55,5	0,43
1,04	650	11	53	3,5	0	-

Die Textur in Wachstumsrichtung lässt sich mittels Röntgenbeugung in Bragg-Brentano Geometrie (BB-XRD) analysieren. In dieser Konfiguration werden nur solche Röntgenphotonen detektiert, die an Netzeben gebeugt wurden, welche parallel zur Substratoberfläche verlaufen. Über den Vergleich der relativen Intensitäten zu einem Pulverstandard lässt sich eine Aussage über die bevorzugte Orientierung treffen. Für Silizium sind die relativen Intensitäten der beobachteten Netzebenenreflexe: $I_{111} : I_{220} : I_{311} = 1 : 0,55 : 0,3$ [59, 99]. In der Literatur wird häufig die Wichtigkeit der [110]-Richtung betont und entsprechend ist $\frac{I_{220}}{I_{111}}$ ein Maß für den Grad der Vorzugsorientierung dieser Richtung.

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen einer Textur und Wirkungsgraden von Solarzellen zu untersuchen, wurde eine Reihe von Solarzellen präpariert. Deren Absorberschichten wurden jeweils mit unterschiedlichen - nominell konstanten - Bedingungen deponiert, während die übrigen Prozessparameter nicht variiert wurden. Man erhält somit Absorberschichten mit unterschiedlichen kristallinen Volumenanteilen, die auf ihre Vorzugsorientierung hin untersucht werden können.

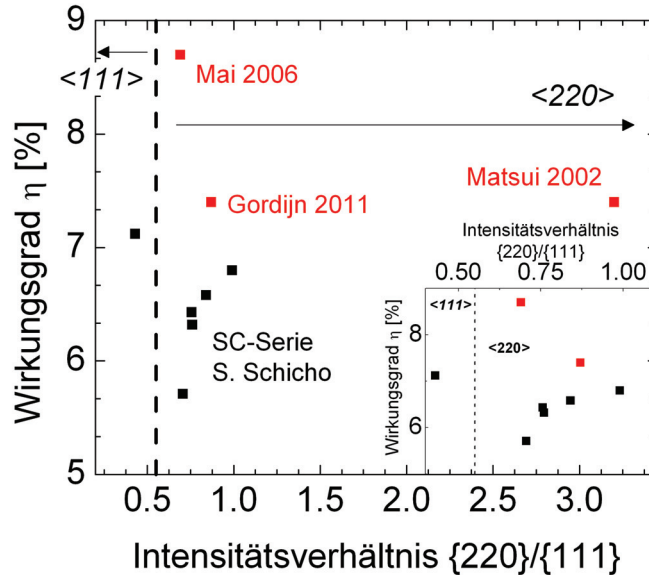


Abbildung 4.13: Wirkungsgrad von Solarzellen bei unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen der Netzebenenreflexe $\{220\}$ und $\{111\}$. Die spitzen Klammern deuten den Bereich einer Vorzugsorientierung in hkl-Richtung an, wobei das Intensitätsverhältnis bei zufälliger Orientierung der Kristallite durch die senkrechte, gestrichelte Linie (---) gekennzeichnet ist. In der rechten unteren Ecke ist zur Veranschaulichung der Bereich nahe des Pulverstandards vergrößert dargestellt.

In Tabelle 4.1 sind die entsprechenden Solarzelleneigenschaften mit Ag-Rückkontakt sowie die strukturellen Parameter der zugehörigen i-Schichten aufgelistet. Es zeigt sich der zu erwartende Trend, dass X_c^{XRD} mit zunehmender SC abnimmt, insbesondere findet der Übergang zum amorphem Wachstum in einem sehr engen Fenster statt (von 1,02% auf 1,04%). Bis zu $SC = 1,02\%$ steigen alle Solarzellenparameter (Leerlaufspannung V_{OC} , Kurzschlussstromdichte j_{SC} und Füllfaktor FF) nahezu kontinuierlich an, bis die optimale Phasenmischung aus kristallinem und amorphem Silizium für dieses Depositionsregime erreicht ist. Bei einer geringeren Kristallinität steigt zwar V_{OC} weiter an, jedoch brechen j_{SC} und FF abrupt ein und sind damit für das Absinken von η verantwortlich.

Ein Blick auf die Werte von $\frac{I_{220}}{I_{111}}$ zeigt jedoch, dass die Solarzelle mit der höchsten Effizienz keine Vorzugsorientierung in $[220]$ -Richtung besitzt. In der Tat lässt sich sogar eine minimale Textur in $[111]$ -Richtung feststellen, legt man den Literaturwert von 0,55 für eine zufällige Orientierung der Kristallite zu Grunde.

4.3 Auswirkung der Vorzugsorientierung auf Solarzeleigenschaften

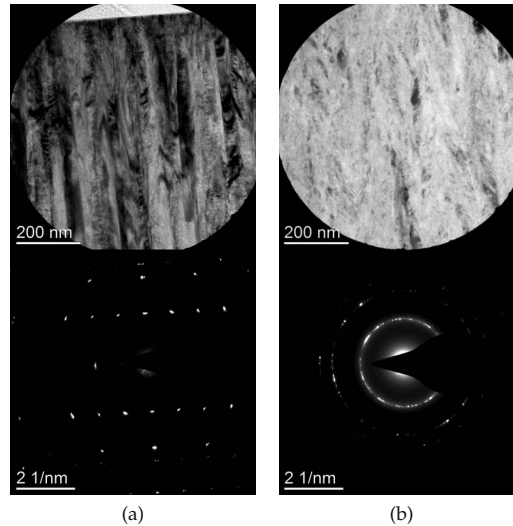


Abbildung 4.14: Hellfeldbild (oben) und zugehöriges Beugungsmuster (unten) der ZnO-Schicht (a) und der Absorberschicht aus $\mu\text{c-Si:H}$ (b) der Solarzelle von Y. Mai [100].

Nun sind die gezeigten Effizienzen jedoch im Vergleich zu früheren Publikationen weiter verbesserungsfähig (z.B. von Mai 2006 [100] oder Gordijn 2011 [101]), das heißt, es könnte argumentiert werden, dass Material mit einer entsprechenden Textur zu noch höheren Effizienzen führt. Aus diesem Grund wurden Proben, die in diesen Publikationen verwendet wurden ebenfalls auf ihre Textur hin untersucht und mit den Proben der vorgestellten SC-Serie verglichen¹. Abb. 4.13 zeigt die Auftragung von η gegen $\frac{I_{220}}{I_{111}}$, sowie den Pulverstandard bei $\frac{I_{220}}{I_{111}}=0,55$ (---). Die Intensitätsverhältnisse, die von anderen Gruppen beobachtet wurden, sind jedoch deutlich höher. So berichten beispielsweise Vallat-Sauvin et al. einen Wert von $\frac{I_{220}}{I_{111}}=3,5$ und Sugano et al. $\frac{I_{220}}{I_{111}}=4$ ([95] bzw. [96]) und setzen diese Werte für gute Absorberschichten voraus. Matsui et al. zeigen einen Wirkungsgrad von 7,4% mit Absorberschichten bei denen $\frac{I_{220}}{I_{111}} \approx 3,2$ ist [93]. Im Vergleich zu den hier vorliegenden Proben zeigt sich also eine deutlich stärkere Vorzugsorientierung bei vergleichbaren Wirkungsgraden der zugehörigen Solarzellen.

Eine detailliertere Untersuchung der Vorzugsorientierung ermöglicht auch die Transmissionselektronenmikroskopie. Die Solarzelle mit dem hier vorgestellten höchsten Wirkungsgrad wurde für diese Messmethode präpariert. Die dadurch erhaltenen Ergebnisse finden sich im folgenden Abschnitt.

4.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Um einen detaillierten Einblick in die lokale Struktur zu erhalten, wurde ein Teil der Solarzelle, deren Wirkungsgrad 8,7% beträgt, durch einen fokussierten Ionenstrahl für die Transmissions-

¹ Alle Proben wurden mit einer einfachen Silberschicht als Rückreflektor präpariert.

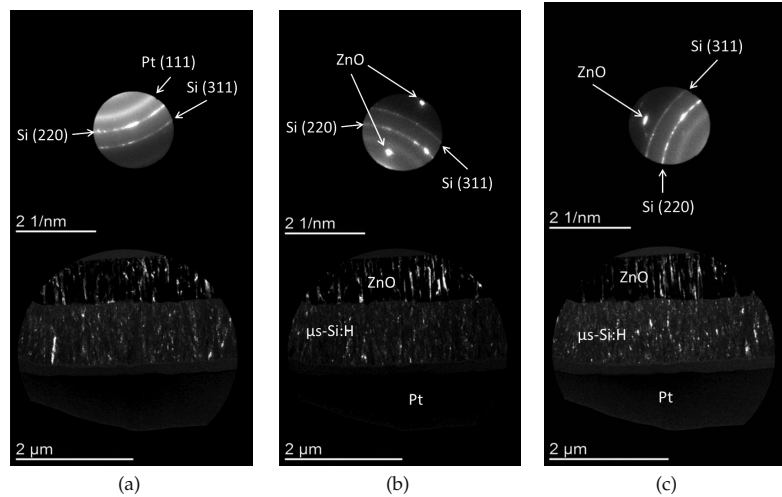


Abbildung 4.15: (a)-(c) Beugungsmuster bei unterschiedlichen Blendenpositionen (oben) und zugehörige Dunkelfeldbilder (unten) des $\mu\text{c-Si/ZnO}$ -Schichtsystems.

elektronenmikroskopie präpariert (FIB-Lamelle). In Abb 4.14 sind ein Hellfeldbild mit einem Blendendurchmesser von etwa 800 nm sowie das zugehörige Beugungsbild für die TCO-Schicht aus ZnO (a) und die Absorberschicht aus $\mu\text{c-Si:H}$ (b) gezeigt. Die dunklen Stellen im Hellfeldbild (oben) zeigen kristalline Bereiche an, die für die gewählte Beobachtungsrichtung die Beugungsbedingung erfüllen. Die aus diesen Bereichen gebeugten Elektronen bilden das entsprechende Beugungsmuster (unten). Im Falle von Kristallen mit sehr starker Vorzugsorientierung erwartet man einzelne helle Punkte, die Netzebenenscharen zugeordnet werden können. Das ist im Falle des ZnO deutlich zu sehen, die untersuchte Stelle des TCOs weist also eine sehr starke Textur auf.

Im Gegensatz dazu erkennt man im Beugungsmuster der Absorberschicht Ansätze von Debye-Scherrer-Ringen, die typischerweise auf eine zufällige Anordnung der Kristallite hinweisen. Inhomogenitäten in der Helligkeit der jeweiligen Ringe können auf eine unzureichende Statistik hindeuten, die durch die Auswahl eines größeren Bereichs verbessert werden kann.

Alternativ kann man eine Kreisblende über die Beugungsringe legen und im zugehörigen Dunkelfeldbild erkennen, welche Bereiche der Probe zur Streuung beitragen. Dies ist für unterschiedliche Positionen der Kreisblende (a)-(c) in Abbildung 4.15 gezeigt. Neben den Signalen von Silizium kann man ebenfalls Beugungsintensitäten einer Platinschicht erkennen, die zur Präparation der FIB-Lamelle auf die Probe deponiert wurde. Außerdem sind Beiträge des sehr stark vorzugsorientierten ZnO erkennbar. Eine Variation der Kreisblendenposition (oben) bedeutet hier, dass Streubeiträge von unterschiedlich orientierten Netzebenen gemessen werden, deren Positionen im Dunkelfeldbild der Probe (unten) als helle Bereiche erscheinen. Man sieht, dass unabhängig von der Position der Kreisblende eine zufällige Verteilung von Si-Kristalliten

4.3 Auswirkung der Vorzugsorientierung auf Solarzeleigenschaften

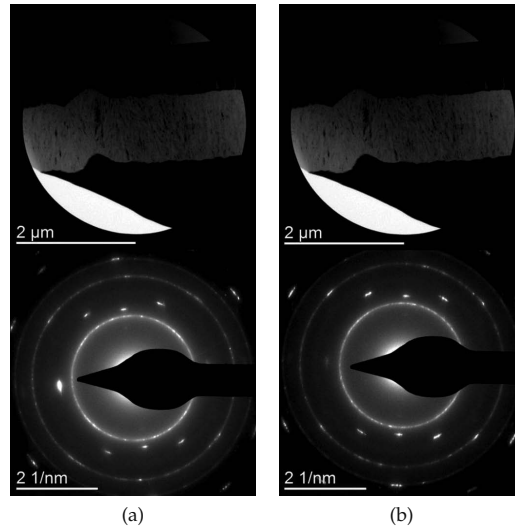


Abbildung 4.16: Hellfeldbilder (oben) und zugehörige Beugungsmuster (unten) des $\mu\text{c-Si/ZnO}$ -Schichtsystems bei einer Verkippung der Probe gegen den Elektronenstrahl von -45° (a) und $+45^\circ$ (b).

erkennbar ist, wodurch eine Vorzugsorientierung in Wachstumsrichtung ausgeschlossen werden kann.

Bei Dünnschichten selten beobachtet, jedoch theoretisch denkbar ist ferner eine Vorzugsorientierung in lateraler Richtung. Um eine solche auszuschließen, kann die Probe gegen den einfallenden Elektronenstrahl verkippt und das zugehörige Beugungsmuster aufgenommen werden. In Abbildung 4.16 sind entsprechende Aufnahmen für eine Verkippung von -45° (a) und $+45^\circ$ (b) gezeigt. Die Drehachse der Kippung liegt in der Bildebene und verläuft von oben nach unten. Beide Beugungsbilder sind sehr ähnlich und zeigen wiederum deutlich die Einzelreflexe des ZnO sowie die Debye-Scherrer-Ringe, die aus der Streuung am mikrokristallinen Silizium entstehen. Hieraus lässt sich wiederum deutlich erkennen, dass die Absorberschicht auch in lateraler Richtung keine Vorzugsorientierung aufweist.

Die hier untersuchte Solarzelle weist einen relativ hohen Wirkungsgrad im Vergleich zu anderen Solarzellen auf, deren Vorzugsorientierung in der Literatur diskutiert und als notwendig für hohe Wirkungsgrade vorausgesetzt wird. Damit widerlegen die vorliegenden Ergebnisse diese Notwendigkeit und zeigen statt dessen, dass relativ hohe Wirkungsgrade auch mit Absorberschichten ohne kristallographische Textur erzielt werden können.

5 Mikrokristallines Siliziumkarbid

Im folgenden Kapitel wird die Mikrostruktur von mikrokristallinem Siliziumkarbid untersucht, welches mittels HWCVD und PECVD in einer Stöchiometrie von 1:1 deponiert wurde. Dies ist eine Grundvoraussetzung, um stabiles SiC zu erhalten, das keine separierten Kohlenstoff- oder Siliziumphasen enthält. Neben zusätzlichen Defekten an den dann entstehenden Phasengrenzen, würden isolierte C- oder Si-Phasen zu unerwünschten Materialeigenschaften wie zum Beispiel einer erhöhten Absorption führen.

Nominell undotiertes, stöchiometrisches $\mu\text{c-SiC:H}$ zeigt bei der elektrischen Leitfähigkeit das Verhalten eines n-Typ Halbleiters, was auf eine unabsichtliche Inkorporation von Sauerstoff und/oder Stickstoff zurückgeführt wird [102]. Dieses Material konnte bereits erfolgreich in Solarzellen aus mikrokristallinem Silizium in der n-i-p-Konfiguration verwendet werden, wobei Wirkungsgrade von über 9% erreicht wurden [29]. Bei der Herstellung einer Kombination aus einer amorphen und einer mikrokristallinen Solarzelle auf einem Glassubstrat in Form einer sogenannten *Tandemzelle* ist jedoch die p-i-n-Konfiguration wünschenswert, die eine Beleuchtung von der p-Schicht aus ermöglicht. Durch diese Konfiguration wird der zurückzulegende Weg für die generierten Löcher verkürzt, die in a-Si:H eine deutlich geringere Mobilität aufweisen als die Elektronen [103]. Um auch in dieser Konfiguration eine Fensterschicht aus $\mu\text{c-SiC:H}$ nutzen zu können, muss das Material p-Typ leitfähig sein. Durch die Zugabe von Aluminium als Dotand kann das n-Typ Verhalten überkompensiert werden und man erhält einen Halbleiter vom p-Typ [32]. Erste Versuche, dieses Material als Fensterschicht in Solarzellen zu nutzen, werden zur Zeit am Institut durchgeführt. Die Aufklärung der atomaren Struktur kann wichtige Beiträge zum Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften und damit auch zum erfolgreichen Einsatz in Solarzellen mit p-i-n Konfiguration liefern.

Dadurch, dass nur wenig Energie nötig ist um einen Stapelfehler in kubischem SiC zu generieren, ist die Wahrscheinlichkeit für dieses Ereignis relativ hoch im Vergleich zu anderen Materialien (vgl. Kap. 2.1.1, S. 7). Lokal gesehen bildet ein Stapelfehler im kubischen Material eine hexagonale Struktur, so dass durch das periodische Auftreten von Stapelfehlern neue Polytypen (4H, 6H, 15R-SiC usw.) entstehen können. Die Präsenz verschiedener Polytypen sowie Stapelfehler erschwert nicht nur die detaillierte Strukturaufklärung von $\mu\text{c-SiC:H}$, sondern kann auch die Mobilität der Ladungsträger stark einschränken.

Im ersten Teil des Kapitels wird überprüft, inwiefern bei den präparierten Schichten - wie bei $\mu\text{c-Si:H}$ - eine Mischphase aus amorphen und kristallinen Bereichen vorliegt und wie gegebenenfalls X_c bestimmt werden kann. Im zweiten Teil werden die Auswirkungen von Stapelfehlern und Polytypismus auf Röntgendiffraktogramme simuliert, um eine qualitative

Interpretation der Messdaten in Bezug auf planare Defekte zu ermöglichen. Im letzten Teil dieses Kapitels wird schließlich eine Probenserie vorgestellt, wobei optoelektronische und strukturelle Eigenschaften miteinander korreliert werden.

5.1 $\mu\text{C-SiC:H}$ - Ein Mischphasenmaterial?

Wie bereits in Kapitel 2.3.3, Seite 14 beschrieben, existieren deutliche Unterschiede im Verhalten der spektralen Absorption zwischen amorphem, mikrokristallinem und einkristallinem SiC, wobei kristallines Material deutlich schwächer absorbiert als amorphes. Ob jedoch bei $\mu\text{C-SiC:H}$ eine Mischphase aus amorphen und kristallinen Anteilen vorliegt, oder ob eine Variation von Kristallitgrößen oder Polytypen für das Absorptionsverhalten verantwortlich ist, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Die Charakterisierung der Mikrostruktur dünner $\mu\text{C-SiC:H}$ Schichten wurde in der Literatur bisher nur wenig diskutiert. Hauptsächlich wurden hierfür Infrarotspektroskopie [30, 104, 105] und Ramanspektroskopie [36, 37] sowie Röntgen- [35, 37, 105] und Elektronenbeugung verwendet [36, 104, 106].

Kerdiles untersuchte systematisch die Infrarotabsorptionslinienform der Si-C Streckschwingung um 800 cm^{-1} von Material, das bei unterschiedlichen Substrattemperaturen durch reaktives Sputtern hergestellt wurde [39]. Der Lorentz- zu Gaussanteil dieser Linienform ($f_{\text{L-G}}$) wurde dabei als kristalliner Volumenanteil interpretiert und mit steigender Substrattemperatur positiv korreliert. Obwohl ein tatsächlicher Zusammenhang mit dem kristallinen Volumenanteil nicht eindeutig nachgewiesen worden ist, hat sich $f_{\text{L-G}}$ in der Literatur für $\mu\text{C-SiC:H}$ etabliert [30, 35, 107, 108].

Dkaki beschreibt die Kristallisation von amorphem, wasserstofffreiem SiC, das mittels PECVD hergestellt wurde [104]. Das Material wurde aufgeheizt (1h bei 1000°C) und mittels TEM und Infrarotspektroskopie untersucht. Hierbei zeigte sich eine homogen einsetzende vollständige Kristallisation sowie eine Änderung der Linienform der Si-C Streckschwingung von gauss- zu lorentzförmig. Eine Mischphase aus amorphen und kristallinen Anteilen konnte nicht belegt werden. Dies stellt die Interpretation von $f_{\text{L-G}}$ als kristalliner Volumenanteil in Frage, weshalb im Folgenden dieses Thema detailliert untersucht wird.

Um nun einen Zugang zur Mikrostruktur zu erhalten, werden Untersuchungen von $\mu\text{C-SiC:H}$ Proben zunächst mit Raman- und Infrarotspektroskopie vorgestellt, und dann detailliertere Erkenntnisse mit Röntgen- und Elektronenbeugung. Damit diese Ergebnisse möglichst unabhängig von Depositionsbedingungen sind, wird sowohl PECVD-Material als auch HWCVD-Material systematisch analysiert. Die Proben wurden für die Ramanspektroskopie und die Röntgenbeugung auf ein mit Chrom beschichtetes Glassubstrat deponiert. Für die Infrarotspektroskopie wurde ein Si-Wafer als Substrat verwendet. Ein signifikanter Einfluss des Substrats auf die Mikrostruktur konnte bei vergleichbaren Proben bisher nicht festgestellt werden [106].

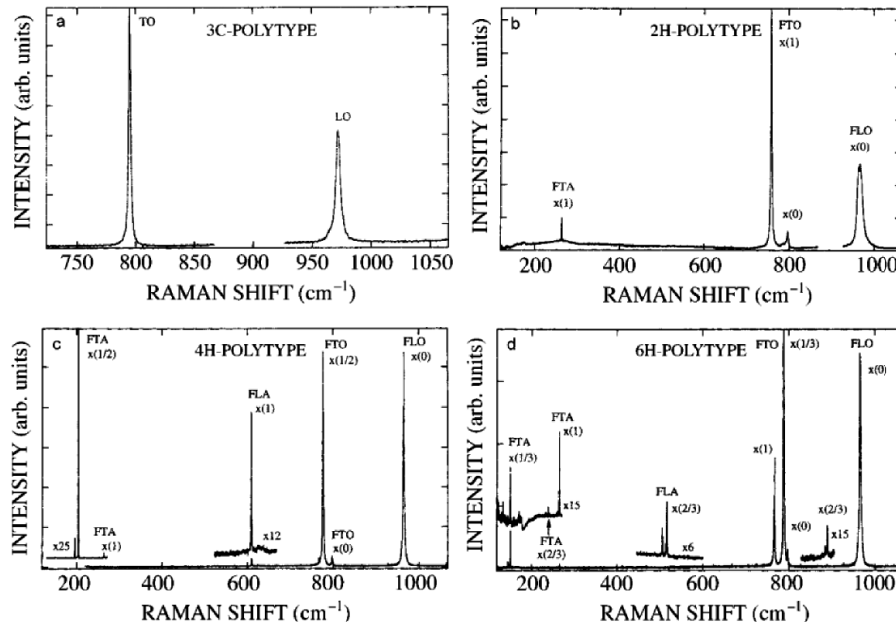


Abbildung 5.1: Ramanspektren von einkristallinen SiC-Polytypen: (a) 3C-SiC, (b) 2H-SiC, (c) 4H-SiC und (d) 6H-SiC aus [44]

5.1.1 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie erscheint zunächst vielsprechend, was die Separation von kristalliner und amorpher Phase betrifft. Spektren von verschiedenen Polytypen zeigen scharfe Intensitätsverteilungen entsprechend der angeregten Schwingungsmoden (s. Abb. 5.1). Da für amorphes Material die Auswahlregeln aufgehoben sind [55], wird hier eine breitere Intensitätsverteilung erwartet die der Phononenzustandsdichte entspricht, so dass sich das Ramansignal aus amorphen Bereichen und kristallinen Bereichen der Probe klar trennen lassen sollte. Auch die Morphologie der SiC-Kristallite sowie Verspannungen und Informationen über Stapelfehler konnten aus Ramanspektren von Monofilamenten aus SiC gewonnen werden [109]. Bei geeigneter Dotierung lassen sich sogar Ladungsträgerkonzentrationen aus der Linienform der Ramanpeaks berechnen [44, 110].

Ein erstes Problem zeigt sich jedoch bei genauerer Betrachtung der Spektren von einkristallinem Material. Die beiden intensivsten Peaks aller gezeigten Spektren liegen im Bereich von 800cm^{-1} und 970cm^{-1} , damit wird zunächst die Unterscheidung der Polytypen erschwert. Zusätzlich können die Wirkungsquerschnitte der Polytypen verschieden sein, insbesondere zwischen der kubischen Phase und den hexagonalen Phasen, da hier die Bandlücke und damit die spektrale Absorption verschieden ist (vgl. Abb. 2.7, S. 14 und Glg. 4.6, S. 45). Um eine quantitative Aussage über den kristallinen Volumenanteil zu erhalten, müsste die Intensität der kristallinen Phase entsprechend der Zusammensetzung der Polytypen des untersuchten

5 Mikrokristallines Siliziumkarbid

Materials korrigiert werden.

Ein Blick auf die Ramandaten von unterschiedlich präparierten Schichten in Abb. 5.2 zeigt jedoch detailreiche Spektren, deren Interpretation nicht eindeutig ist. Es ist ein Vergleich der Ramanspektren von Proben dargestellt, die bei unterschiedlichen $r_{\text{doping}}=0\%\dots 15,5\%$ und mittels HWCVD präpariert wurden (Abb. 5.2a), sowie PECVD Schichten mit unterschiedlichen Substratheizertemperaturen $T_s=200^\circ\text{C}\dots 500^\circ\text{C}$ während der Deposition (Abb. 5.2b). r_{doping} bezeichnet dabei das Verhältnis vom Al-Dotanden Trimethylaluminium zum SiC Trägergas Monomethylsilan.

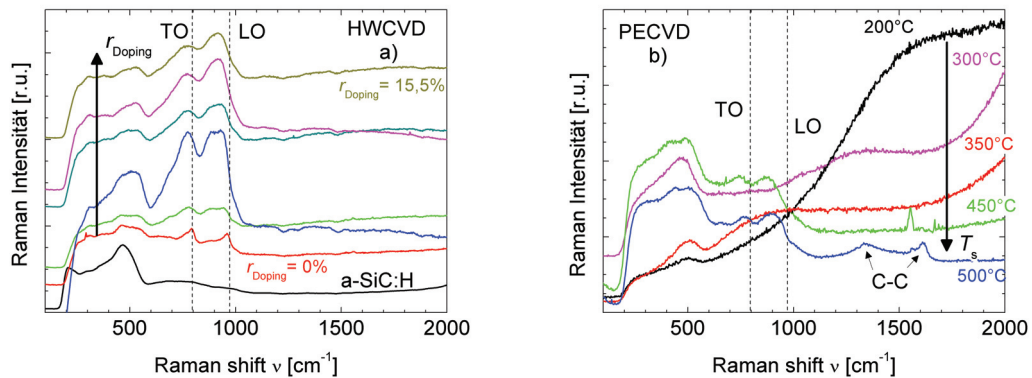


Abbildung 5.2: (a) Ramanspektren von Siliziumkarbid-Dünnschichten, deponiert mittels HWCVD bei unterschiedlichen Dotiergasflüssen ($r_{\text{doping}}=0\%$, 1,6%, 3,1%, 6,2%, 12,4% und 15,5%). Zusätzlich ist das Ramanspektrum einer Probe aus amorphem SiC gezeigt. (b) Ramanspektren von Proben, die mittels PECVD bei verschiedenen Heizertemperaturen T_s deponiert wurden. Durch TO bzw. LO sind die Positionen der optischen Moden von kristallinem SiC markiert.

Die zu erwartenden Peakpositionen für die intensivsten optischen Moden von kristallinem SiC sind durch die gestrichelten Linien indiziert (nach [44]). Eine Zuordnung zu einem bestimmten Polytyp ist jedoch nicht eindeutig möglich, da sowohl das kubische SiC als auch hexagonale und tetragonale Modifikationen die intensivsten erlaubten Übergänge zwischen 796 cm^{-1} - 799 cm^{-1} (TO Phonon) bzw. 965 cm^{-1} - 972 cm^{-1} (LO Phonon) aufweisen. Im linken Diagramm lassen sich diese Moden für die undotierte Probe (—) zuordnen und man sieht sowohl eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen als auch eine Verbreiterung der Peaks mit zunehmender Dotierung. Der Vergleich mit einer amorphen Referenzprobe (—) zeigt außerdem, dass diese hohe Intensitäten insbesondere im Bereich um $470 - 480\text{ cm}^{-1}$ aufweist. Ob jedoch die entsprechenden Intensitäten der Proben aus $\mu\text{c-SiC:H}$ ebenfalls einer amorphen Phase zugeordnet werden können, ist ohne einen Vergleich mit Daten aus der Röntgenbeugung nicht möglich.

5.1 $\mu\text{-SiC:H}$ - Ein Mischphasenmaterial?

Bei den PECVD-Proben sind die Phononmoden gegenüber den Referenzwerten wesentlich stärker verschoben, wobei die Peaks der Probe mit der höchsten T_s den Referenzwerten am nächsten sind. Zusätzlich fällt hier auf, dass die Proben mit abnehmender T_s einen stärkeren Lumineszenzhintergrund aufweisen, der die Identifikation von ramanaktiven Moden erschwert. Beide Probenserien weisen deutliche Intensitäten im Bereich $\nu < 500 \text{ cm}^{-1}$ auf, welche hochkristallinen Polytypen nicht zugeordnet werden können.

Aufgrund der Zusammensetzung des Materials aus zwei unterschiedlichen Atomsorten (abgesehen vom Wasserstoff), ist eine Phasenseparation denkbar, die zu isolierten Kohlenstoff bzw. Siliziumclustern führt. Bereits ein leichter Überschuss an Kohlenstoff von 2% kann zu ramanaktiven Übergängen führen, die graphitischen (1596 cm^{-1}) oder diamantartigen (1345 cm^{-1}) Kohlenstoffbindungen zugeordnet werden können [111]. Besonders ausgeprägt sind diese jedoch nur bei der Probe, welche mittels PECVD bei 500°C deponiert wurde (—, Abb. 5.2 b).

Eine Separation von amorphem Silizium ist darüberhinaus nicht eindeutig nachzuweisen. In der Literatur wird die Zuordnung der breiten Intensitätsverteilung um $470\text{--}480 \text{ cm}^{-1}$ zu homonuklearen Si-Si-Bindungen diskutiert. Bei dem Ionenbeschuss von Einkristallen aus SiC bricht die chemische Ordnung der wohlkoordinierten $[\text{SiC}_4]$ - bzw. $[\text{CSi}_4]$ -Tetraeder zusammen und homonukleare Bindungen formieren sich, die mit Streuintensitäten um 480 cm^{-1} (für Si-Si) und 1450 cm^{-1} (für C-C) in Verbindung gebracht werden [112, 113]. Bei ab-initio Simulationen der Moleküldynamik von stöchiometrischem SiC wird berichtet, dass 40-45% aller Bindungen homonuklearer Natur sind [114]. Dennoch zeigt sich ein hoher Grad an short und medium range order, wobei sp^2 und sp^3 -gebundene Kohlenstoffketten mit Tetraedern aus Si-Si und Si-C umgeben sind. Die Winkelverteilung der Si-Si-Bindungen weist in diesen Simulationen ein breites Maximum bei 105° und damit Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ auf. Die Si-Tetraeder sind also deformiert, was teilweise erklären kann, warum das Maximum der hier beobachteten Ramanintensität gegenüber dem von amorphem Silizium zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Eine echte Phasenseparation von Silizium kann also mit der Ramanspektroskopie nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Ein weiterer Grund für die Komplexität der Ramanspektren ist vermutlich die Präsenz von strukturellen Defekten wie Stapelfehlern, welche zu einer Verspannung des Gitters und damit zu einer Verschiebung der Peakpositionen zu kleineren Wellenzahlen führen sowie zu einer deutlichen Verbreiterung der Peaks [115]. Darüberhinaus können Defekte im Gitter zu einer Relaxation der Raman-Auwahlregeln führen, so dass das gemessene Spektrum durch die Phononenzustandsdichte dominiert wird.

Bei ausreichend hohen Ladungsträgerkonzentrationen können sich elektronische Zustände ausbilden, die mit Phononenzuständen interferieren. Dieser Effekt wird als Fano-Resonanz oder Fano-Interferenz bezeichnet und führt zu charakteristischen Asymmetrien in Anregungsspektren und Ramanspektren [110, 116]. In [110] wird dieses Verhalten erstmals an mit Stickstoff dotiertem SiC gezeigt, dessen Ladungsträgerkonzentration im Bereich von $10^{18}\text{--}10^{19} \text{ cm}^{-3}$ liegt. Nakashima und Harima berichten entsprechende Ergebnisse für stark p-dotiertes SiC. Es werden breite Streuintensitäten beobachtet, die bis zu 1000 cm^{-1} reichen [44]. Die Autoren führen dies - analog zu ähnlichen Ergebnissen für p-dotiertes Silizium [117] - auf elektronische

5 Mikrokristallines Siliziumkarbid

Übergänge innerhalb des Valenzbandes zurück. Die beobachteten Intensitätsprofile können sich abhängig von Polytyp, Ladungsträgerkonzentration sowie nach Art der Leitfähigkeit (n-Typ oder p-Typ) unterscheiden. Die hier gemessenen Proben weisen ähnlich hohe Dotierungen auf, so dass ein Einfluss der elektronischen Zustände auf die Ramanspektren ebenfalls zu erwarten ist.

Es bleibt festzuhalten, dass die relativ einfach anzuwendende Ramanspektroskopie erste Hinweise auf Details in der Mikrostruktur liefern kann. Insbesondere eine Phasenseparation von Kohlenstoff und die Präsenz von SiC-Kristalliten können in Einzelfällen identifiziert werden. Bei der Betrachtung des Lumineszenzhintergrundes lassen sich ferner Schlüsse auf eine Variation der Defektdichte ziehen. Die Quantifizierung eines kristallinen Volumenanteils, von Kristallitgrößen oder Verspannungen oder die Identifikation von Polytypen ist an diesem Material mit der Ramanspektroskopie jedoch nicht möglich.

5.1.2 Infrarotspektroskopie

Das von Kerdiles vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung von X_c [39], lässt sich ebenfalls auf die hier vorgestellten Proben anwenden. Abb. 5.3 zeigt die Absorption der entsprechenden Streckschwingungen um 800 cm^{-1} . Eine Entfaltung in mehrere Pseudo-Voigt Profile, die Si-C ($\approx 800\text{ cm}^{-1}$), Si-H₂ ($\approx 900\text{ cm}^{-1}$), sowie C-H ($\approx 1000\text{ cm}^{-1}$) Schwingungen repräsentieren¹ [118], liefert f_{L-G} , also den Anteil von Lorentz- zu Gaussförmigkeit der Si-C Absorptionskurve. Die Pseudo-Voigt Funktion wird im Anhang diskutiert (Glg. A.2 in Kap. A.1.1, S. A.1.1). Der Gewichtungparameter η entspricht mathematisch der hier vorgestellten Größe f_{L-G} .

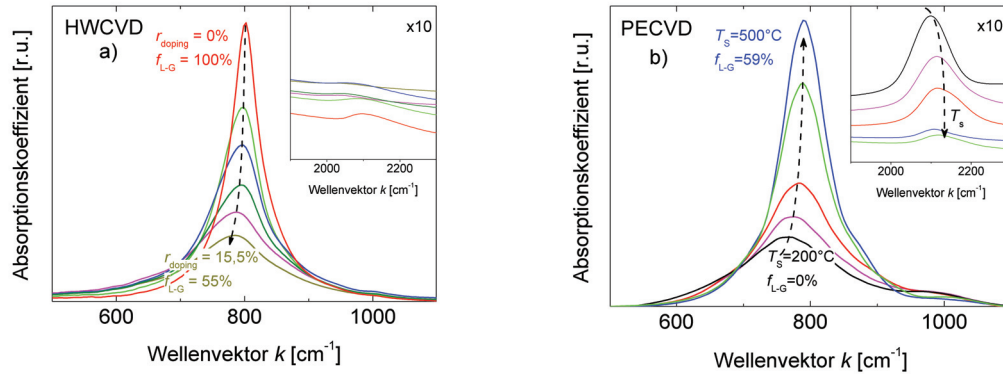


Abbildung 5.3: Infrarotabsorption von SiC bei varrierendem r_{doping} deponiert mit HWCVD (a) und T_s deponiert mit PECVD (b) im Bereich von $500\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ sowie $1900\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ (rechte obere Ecke, die Intensitäten wurden zur Verdeutlichung mit dem Faktor 10 multipliziert). Die Werte für r_{doping} und T_s finden sich in Abb. 5.2.

¹ Bei einigen Spektren musste aufgrund einer Asymmetrie ein zusätzlicher Peak bei etwa 720 cm^{-1} eingefügt werden, der jedoch keiner bekannten Schwingungsmoden eindeutig zugeordnet werden kann.

5.1 $\mu\text{c-SiC:H}$ - Ein Mischphasenmaterial?

Die Proben, die mit HWCVD präpariert wurden (Abb. 5.3a), zeigen eine Verbreiterung der Absorptionskurve und eine Peakverschiebung zu kleineren Wellenzahlen mit steigendem r_{doping} sowie ein stetiges Absinken der Werte für $f_{\text{L-G}}$ von 100% auf etwa 55%. Daneben lässt sich bei den Proben, die mit dem PECVD-Verfahren deponiert wurden (Abb. 5.2b), eine Zunahme von $f_{\text{L-G}}$ mit geringeren Halbwertsbreiten und Peakshifts zu höheren Wellenzahlen bei steigendem T_s feststellen. Es ist zu bemerken, dass die Auswertung von $f_{\text{L-G}}$ aufgrund der Entfaltung in mehrere Absorptionspeaks mit einer hohen Unsicherheit behaftet ist, so dass der Fehler für diesen Wert auf 15% geschätzt wird.

Zusätzlich fällt auf, dass die Absorptionskurven bei den mit HWCVD präparierten Proben deutlich schmaler sind. Zudem ist zu vermuten, dass diese Proben weniger Wasserstoff enthalten, da die entsprechende C-H Absorptionsbande bei etwa 1000 cm^{-1} schwächer ausgeprägt ist. Der Vergleich der Si-H Schwingungsbanden um etwa 2100 cm^{-1} von HWCVD und PECVD-Material bestätigt diese Vermutung (Einschub rechts oben in Abb. 5.3a und 5.3b). Bei den Proben, die mit HWCVD deponiert wurden, lässt sich aufgrund des geringen Signals kein eindeutiger Trend erkennen, der mit dem Depositionsparameter variiert. Im Gegensatz dazu zeigt die Probenserie, die mit PECVD deponiert wurde, eine Verringerung der Intensität Si-H bzw. Si-H₂-Banden mit zunehmender Substrattemperatur. Dies ist insofern zu erwarten, als Si-H-Bindungen bei höheren Temperaturen aufbrechen können, was bei z.B. bei Messungen des Wasserstoffgehalts durch Effusion ausgenutzt wird [119, 120].

Die starke Variation von $f_{\text{L-G}}$ suggeriert in beiden Fällen einen Übergang zwischen amorphem und kristallinem Material. Dass strukturelle Änderungen im Material auftreten, ist allerdings auch schon durch die Variation der Halbwertsbreiten evident, die mit zunehmender Ordnung und homogenerer Umgebung geringer werden [104]. Darüberhinaus zeigt der Peakshift zu höheren Wellenzahlen höhere Bindungsenergien zwischen Si und C Atomen an, welche kürzeren Si-C Bindungslängen entsprechen [121].

Änderungen in der Struktur lassen sich also mittels IR-Spektroskopie durch $f_{\text{L-G}}$ oder die Halbwertsbreiten der Absorptionsschwingung deutlich leichter quantifizieren als durch die Phononenenergien bei der Ramanspektroskopie, wenn auch die Interpretation von $f_{\text{L-G}}$ nicht gesichert ist. Daher sind aufwendigere Methoden wie XRD und TEM notwendig, um *direkt* die atomare Struktur zu untersuchen und so die genaue Natur dieser strukturellen Variation aufzuklären.

5.1.3 Röntgenbeugung

In Abb. 5.4 sind die Röntgendiffraktogramme der beiden Probenreihen gezeigt sowie die Intensitätsverteilung einer amorphen Referenzprobe (Abb. 5.4a). Diese weist eine breite Intensitätsverteilung mit zwei Maxima bei Streuwinkeln von etwa 32° und 56° auf.

Liegt ein Mischphasenmaterial aus amorphen und kristallinen Anteilen vor, erwartet man eine Superposition aus Intensitäten eines amorphen Diffraktogramms und den typischen Netzebenenreflexen einer kristallinen Phase. Ein direkter Vergleich zwischen der Referenz und den Daten der Proben, die mit HWCVD hergestellt wurden (Abb. 5.4a), zeigt jedoch keine

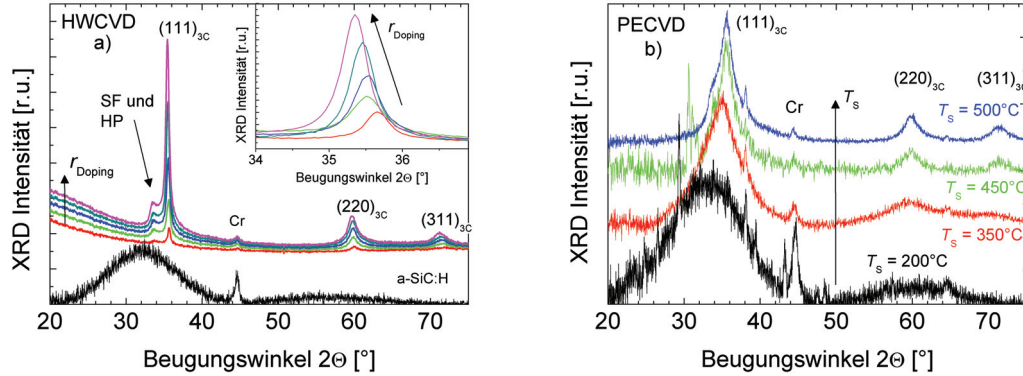


Abbildung 5.4: Diffraktogramme von SiC deponiert bei variierendem $r_{\text{doping}}=0\%$, 1,6%, 3,1%, 6,2% und 12,4% mittels HWCVD (a) und bei variierendem T_s deponiert mittels PECVD (b). In beiden Abbildungen sind die Netzebenen von 3C-SiC indiziert sowie der Reflex, der dem Chromsubstrat zugeordnet werden kann. In a) wird auf einen zusätzlichen Peak hingewiesen, der Stapelfehlern (SF) oder einer hexagonalen Phase (HP) zugeordnet werden kann. Zum Vergleich ist in (a) ein Diffraktogramm von amorphem SiC gezeigt.

Intensitätsbeiträge einer amorphen Phase. Statt dessen beobachtet man - neben einem Reflex des Chromsubstrats - typische Netzebenenreflexe von 3C-SiC bei etwa 36° {111}, 60° {220} und 72° {311} [122]. Der {200}-Reflex bei etwa 41° wird vermutlich aufgrund einer zu schwachen Intensität nicht beobachtet². Ferner ist ein zusätzlicher Reflex um die $33,6^\circ$ sichtbar, der auf Stapelfehler (SF) oder den Beitrag einer Hexagonalen Phase (HP) zurückzuführen ist. Der Einfluss von Stapelfehlern auf Diffraktogramme wird detaillierter in Kap. 5.2 behandelt. Ein deutlicher Zusammenhang, der zwischen den Depositionsbedingungen und den strukturellen Eigenschaften zu finden ist, ist eine Verschiebung der Netzebenenreflexe zu kleineren Winkeln bei steigendem r_{doping} . Entsprechend dem Bragg'schen Gesetz bedeutet dies eine Expansion des Gitters und damit auch der Si-C Bindungslängen, was die Ergebnisse der Infrarotspektroskopie bestätigt.

Betrachtet man die Diffraktogramme der Proben, die mittels PECVD hergestellt wurden (Abb. 5.4b), so zeigt sich eine signifikant andere Mikrostruktur. In der Tat ähneln die Daten der Probe, die bei 200°C deponiert wurde, dem Diffraktogramm der amorphen Referenzprobe, der Reflex bei etwa 44° lässt sich dabei wieder dem Chromsubstrat zuordnen. Eine Anpassung mittels TOPAS ermöglicht ebenfalls eine gute Entfaltung in zwei Breite Peaks mit Maxima bei etwa 32° und 60° . Jedoch ist dies bereits bei der nächst höheren dargestellten Temperatur (350°C —) nicht mehr der Fall. Man erkennt bereits Ansätze von Reflexen, die der 3C-SiC Phase zugeordnet werden können. Dieses Diffraktogramm lässt sich jedoch wiederum nicht als eine Superposition aus amorphen und kristallinen Anteilen entfalten, so dass vermutet werden kann,

²Im Pulverdiffraktogramm ist die Intensität des {200}-Reflexes etwa halb so groß wie die des {311}-Reflexes.

5.1 $\mu\text{-SiC:H}$ - Ein Mischphasenmaterial?

dass diese Probe bereits hochkristallin ist. Bei höheren Heizertemperaturen erkennt man, dass diese Reflexe schmaler werden, was sowohl auf größere Kristallite als auch auf eine geringere Verspannungsverteilung zurückzuführen sein kann. Bei $T_s=500^\circ\text{C}$ ist auch deutlich die Schulter um $33,6^\circ$ zu erkennen, die auf die Präsenz von planaren Defekten oder einer hexagonalen Phase hindeutet.

Es zeigt sich auch hier eine Peakverschiebung des $\{111\}$ -Reflexes mit den Depositionsbedingungen: Je höher die Substrattemperatur desto größer der Beugungswinkel der Netzebenen, was einem geringeren Netzebenenabstand bedeutet. Auch dies ist konsistent mit den IR-Daten bei denen die Peakverschiebung zu höheren Wellenzahlen bei steigendem T_s aus einer Verringerung der Si-C Bindungslängen resultiert, da geringere Bindungslängen auch zu geringeren Netzebenenabständen führen.

Es wurde gezeigt, dass Breite und Position der Beugungsreflexe auf eine Variation der Kristallitgröße und/oder der Verspannungsverteilung zurückgeführt werden können. Die untersuchten Proben waren damit im Rahmen der Messgenauigkeit vollständig kristallin bzw. vollständig amorph. Daher wird geschlossen, dass der Infrarotparameter $f_{\text{L-G}}$ nicht mit dem kristallinen Volumenanteil zusammenhängt.

5.1.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie kann nun weitere wichtige Ergebnisse zur Strukturaufklärung liefern. Die beiden Proben bei denen aus den Ergebnissen von XRD der Übergang von amorphem zu kristallinem Material vermutet wird (aus der PECVD-Serie: $T_s=200^\circ\text{C}$ und $T_s=350^\circ\text{C}$), wurden für diese Untersuchung präpariert.

Nachweis von Nanokristalliten in Proben der Temperaturserie

Einen Übergang zwischen amorphem und kristallinem SiC in der PECVD-Serie zeigt auch ein Vergleich der Elektronenbeugungsbilder zwischen den Proben, die bei $T_s=200^\circ\text{C}$ und $T_s=350^\circ\text{C}$ deponiert wurden (Abb. 5.5). Im linken Bild lässt sich eine diffuse Streuung ohne klare Strukturen erkennen, die auf amorphes Material schließen lässt. Im rechten Bild sind dagegen zwei helle Ringe zu erkennen, die den (111) und (220) -Netzebenen von kubischem Siliziumkarbid zugeordnet werden können. Diese heben sich deutlich vom Untergrund ab und geben so einen klaren Hinweis für die Existenz einer Phase mit vielen zufällig orientierten Kristalliten. Die Reflexe der (311) -Netzebenen sollten ebenfalls in einem helleren Ring mit größerem Radius sichtbar sein, jedoch ist dieser aufgrund seiner geringen Intensität nur schwer zu erkennen.

Um nun auch im Realraum einzelne Kristallite eindeutig identifizieren zu können, wurden hochauflösende TEM-Messungen dieser Proben durchgeführt. Diese sind in Abb. 5.6 dargestellt. Während bei der Probe, die bei 200°C deponiert wurde, auch bei hoher Auflösung keine Hinweise auf die Präsenz einer kristallinen Phase gefunden werden, entstanden bei der Deposition bei 350°C eindeutig Kristallite mit Größen von wenigen Nanometern (innerhalb der roten Markierungen). Eine Aussage über einen eventuell vorhandenen amorphen Volumenanteil kann anhand dieser Bilder jedoch nicht getroffen werden, da charakteristische Interferenzmuster nur

5 Mikrokristallines Siliziumkarbid

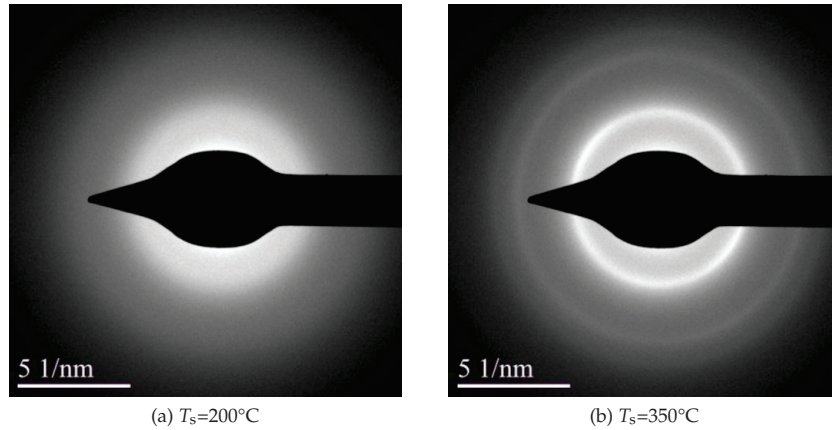


Abbildung 5.5: Beugungsbilder der Proben, die mittels PECVD bei $T_s=200^\circ\text{C}$ (a) und $T_s=350^\circ\text{C}$ (b) deponiert wurden. Die roten Markierungen zeigen Bereiche in denen Kristallite identifiziert werden können.

dann auftreten können, wenn die Kristallite relativ zu den einfallenden Elektronen entsprechend ausgerichtet sind. Zudem kann die Schicht aufgrund der Präparation zumindest teilweise amorphisiert sein. Dennoch zeigen die Aufnahmen deutliche Unterschiede zwischen den beiden Proben und bestätigen die Existenz von Kristalliten bei der Probe, die bei $T_s=350^\circ\text{C}$ deponiert wurde.

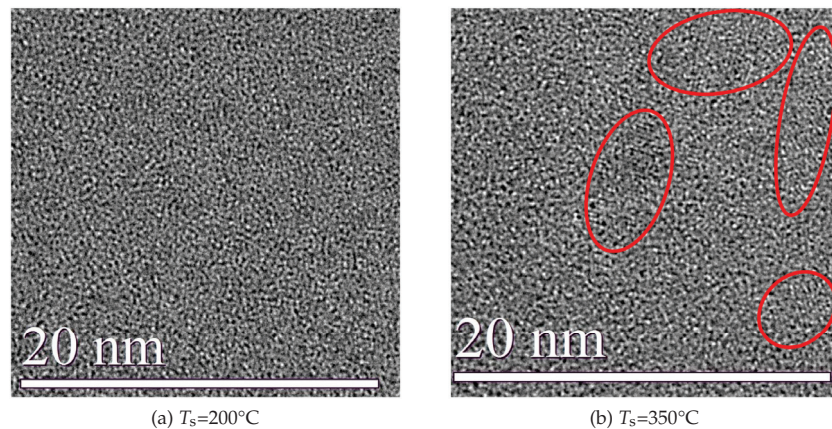


Abbildung 5.6: Hochaufgelöste TEM Bilder der Proben, die bei $T_s=200^\circ\text{C}$ (a) und $T_s=350^\circ\text{C}$ (b) deponiert wurden. Hervorgehoben sind Bereiche höherer struktureller Ordnung.

5.1 $\mu\text{C-SiC:H}$ - Ein Mischphasenmaterial?

Mikrostruktur und $f_{\text{L-G}}$

Da ein Zusammenhang zwischen $f_{\text{L-G}}$ und X_{C} ausgeschlossen werden kann, bleibt die Frage nach einer alternativen Interpretation dieser Größe. So wäre zum Beispiel denkbar, dass die Infrarotabsorption durch eine hohe Dichte von Korngrenzen beeinflusst wird. In der Nähe der Korngrenzen ist die strukturelle Umgebung der Si-C Bindung anders als im Volumenmaterial, so dass auch ein Einfluss auf das Oszillatorpotential und damit die Linienform der Absorption zu erwarten ist.

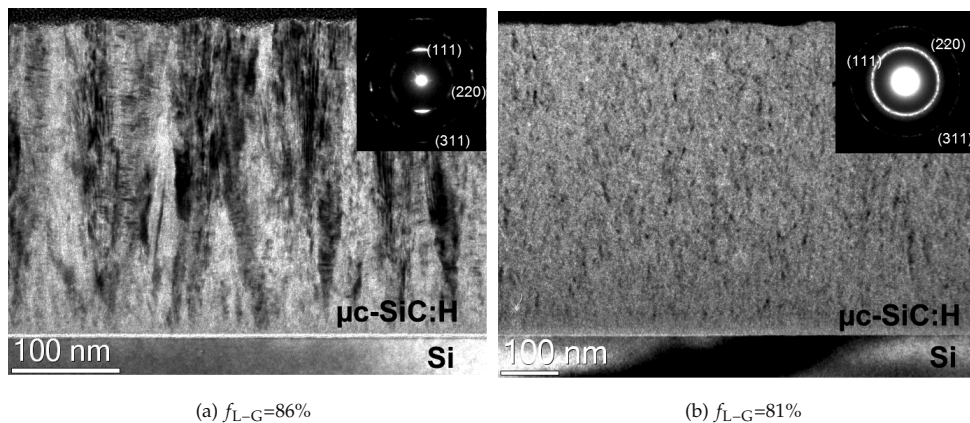


Abbildung 5.7: SiC Hellfeld- und Beugungsbilder von Proben, die mittels HWCVD (a: $f_{\text{L-G}} = 86\%$) und PECVD (b: $f_{\text{L-G}} = 81\%$) deponiert wurden.

Abb. 5.7 zeigt Hellfeldbilder sowie die zugehörigen Beugungsbilder von zwei Proben mit sehr ähnlichen $f_{\text{L-G}}$ Werten (86% bzw. 81%). Dabei weist die Probe in (a) annähernd säulenförmige Kristallite auf, deren Wachstum nahe dem Substrat beginnt und sich bis zur Oberfläche fortsetzt. Die Kristallite sind also relativ groß insbesondere im Vergleich zur Probe in (b). Hier sieht man sehr viele, relativ kleine Kristallite, was auf eine wesentlich höhere Dichte an Korngrenzen hinweist. Trotz dieser höheren Dichte an Korngrenzen zeigen jedoch beide Proben ein vergleichbares $f_{\text{L-G}}$. Dadurch lässt sich ein Zusammenhang zwischen $f_{\text{L-G}}$ und sowohl der Dichte an Korngrenzen als auch der Kristallitgröße ausschließen.

5.1.5 Alternative Interpretation von $f_{\text{L-G}}$

Die Ergebnisse aus XRD und TEM zeigen eindeutig, dass eine Zuordnung zwischen $f_{\text{L-G}}$ und einem kristallinen Volumenanteil im Allgemeinen nicht möglich ist. Jedoch weisen die XRD Daten auf einen Zusammenhang zwischen den {111}-Reflexpositionen und $f_{\text{L-G}}$ hin, da beide Parameter deutlich mit den Depositionsbedingung variieren.

Die entsprechenden Werte sind in Abb. 5.8 für alle vorliegenden Messdaten bei unterschiedlichen Depositionsbedingungen dargestellt. In der Tat lässt sich trotz der großen Streuung der Trend erkennen, dass die Netzebenenreflexe von Proben mit geringeren $f_{\text{L-G}}$ bei kleineren Winkeln auftreten und damit größere Netzebenenabstände aufweisen. Dieser Zusammenhang

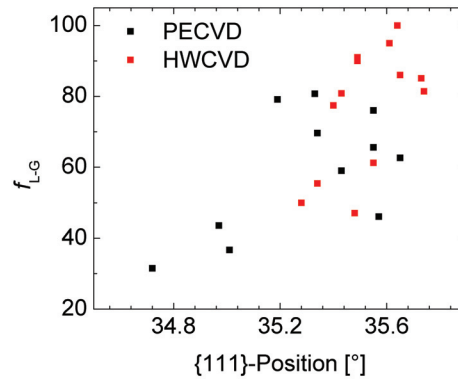


Abbildung 5.8: Infrarotparameter f_{L-G} und Position des {111}-Reflexes für Proben die mit HWCVD (■) und PECVD (■) deponiert wurden.

lässt sich über eine Deformation des Oszillatorpotentials durch Verspannungen begründen: Im unverspannten Material (entspricht einem Bragg-Winkel von $35,65^\circ$ für 3C-SiC [122]) ist die Absorptionskurve der Si-C Streckschwingung vorwiegend lorentzförmig. Durch eine Vergrößerung der Bindungslängen und damit der Netzebenenabstände wird das Schwingungspotential des Oszillators deformiert, was nicht nur zu einer Verschiebung des Absorptionspeaks zu kleineren Wellenzahlen führt, sondern auch zu einer Änderung der Absorptionslinienform führen kann. Damit wäre f_{L-G} kein Maß für den kristallinen Volumenanteil sondern für die Verspannung des Materials.

5.2 Simulation von Stapelfehlern mittels DIFFaX

Aus den bisher gezeigten Daten wird deutlich, dass $\mu\text{c-SiC:H}$ ein hochkristallines Material ist, dass sowohl unterschiedliche Gitterverspannungen als auch unterschiedliche Kristallitgrößen aufweisen kann. Deren Einfluss auf Röntgendiffraktogramme ist bekanntermaßen eine Verschiebung bzw. eine streuwinkelabhängige Verbreiterung der Beugungsreflexe. Verschiedene Polytypen daneben weisen unterschiedliche Reflexpositionen entsprechend ihrer kohärent streuenden Netzebenen auf. Der Beitrag von Stapelfehlern auf Diffraktogramme dagegen ist zunächst weniger offensichtlich und wird im folgenden Abschnitt anhand von Simulationen näher untersucht.

Fehler in der kubischen Stapelfolge führen lokal zu hexagonalen Strukturen (vgl. Kap. 2.1.1, S. 7). Daher ist in Abb. 5.9 eine Simulation des Röntgendiffraktogramms von 2H-SiC (---) im Bereich zwischen 30° - 45° zusammen mit Diffraktogrammen von 3C-SiC mit unterschiedlichen Stapelfehlerdichten zwischen 0% und 75% gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich mit höherer Stapelfehlerdichte weitere Peaks bei etwa $33,6^\circ$ und 38° ausbilden, deren relative Intensität zum Beugungsreflex bei $35,6^\circ$ stetig steigt. Ferner bildet sich der {200}-Reflex bei 42° stetig zurück und der {111}-Reflex wird zunehmend breiter. Boule et al. konnten am Beispiel dieses

5.3 P-dotiertes SiC deponiert bei unterschiedlichen Depositionsdrücken

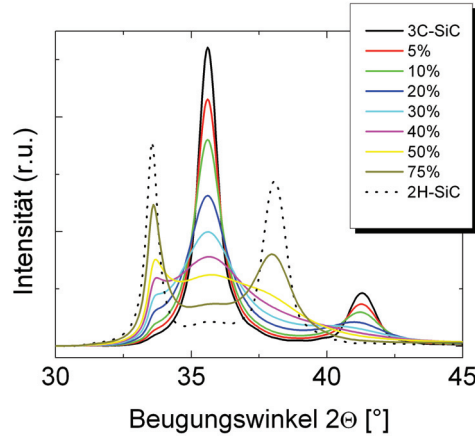


Abbildung 5.9: Simulation von Röntgendiffraktogrammen bei verschiedenen Stapelfehlerdichten in kubischem SiC sowie stapelfehlerfreies 2H-SiC (- - -).

Reflexes von 3C-SiC zeigen, dass planare Defekte eine Ursache für diffuse Streuung sind, die besonders dessen Ausläufer beeinflussen [123]. Geht man also davon aus, dass in einer Probe die vorherrschende Phase das kubische SiC ist, so sollten die Streuintensitäten, die weder dem Peak bei $35,6^\circ$ (abgesehen von dessen Ausläufern) noch bei 42° zuzuordnen sind, ein Maß für die relative Anzahl von planaren Defekten im Material sein. Diese Annahme wird im folgenden Teilkapitel verwendet, um $\mu\text{C-SiC:H}$ zu charakterisieren.

5.3 P-dotiertes SiC deponiert bei unterschiedlichen Depositionsdrücken

Um nun die Simulationsergebnisse des vorherigen Abschnitts anwenden und mit optoelektronischen Daten vergleichen zu können, wurde eine Probenserie aus p-dotiertem $\mu\text{C-SiC:H}$ untersucht, die bereits in [32] vorgestellt wurde. Das Material wurde mittels HWCVD bei unterschiedlichen Prozessdrücken p zwischen 10 Pa und 280 Pa hergestellt. Der Bereich um 100 Pa wies dabei sowohl die höchste Leitfähigkeit als auch die höchste Transparenz auf. Diese Daten werden nun kurz rekapituliert und anschließend mit Ergebnissen aus der Röntgenbeugung, wie Kristallitgrößen und der Dichte von Gitterdefekten, verglichen und analysiert.

5.3.1 Optische Eigenschaften von p-SiC bei unterschiedlichen Depositionsdrücken

Abb. 5.10 zeigt den Absorptionskoeffizienten α der Probenserie in logarithmischer Auftragung gegen die Photonenenergie. Zur besseren Übersicht wurde diese in zwei Bereiche aufgeteilt, wobei die Probe, die bei 100 Pa deponiert wurde, zum Vergleich in beiden Bereichen gezeigt

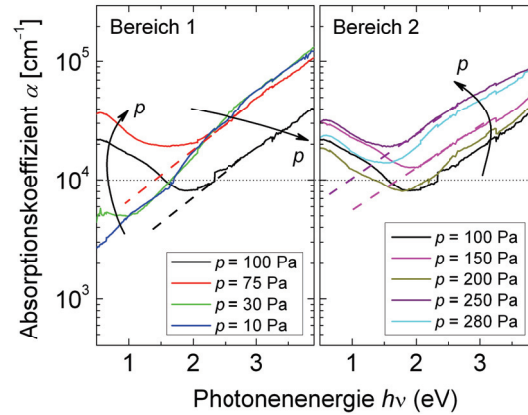


Abbildung 5.10: Absorptionskoeffizient der SiC-Proben bei unterschiedlichen Depositionsdrücken p in logarithmischer Auftragung gegen die Photonenenergie, gemessen mittels photothermischer Deflektionsspektroskopie. Die senkrechte Linie (...) markiert einen Absorptionskoeffizienten $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Die gestrichelten Linien zeigen eine Extrapolation ausgewählter Spektren unter Vernachlässigung der Absorption freier Ladungsträger. Bereich 1: 10 Pa–100 Pa, Bereich 2: 100 Pa–280 Pa.

ist. In Bereich 1 (10 Pa–100 Pa) zeigt sich mit zunehmendem Depositionsdruck ein Anstieg der Absorption innerhalb der Bandlücke, was auf eine Zunahme der freien Ladungsträger hinweist. Dieses Verhalten führt zu einem Minimum der Absorption um 1,5 eV bei einem Depositionsdruck von 75 Pa bzw. 2 eV bei $p = 100 \text{ Pa}$. Ein Parameter, der für dünne Siliziumschichten zur Abschätzung der Bandlücke genutzt wird, ist die Energie bei der $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ist. Aufgrund der hohen Absorption im gesamten Spektralbereich kann dieser Parameter abgesehen von den Proben, die bei 10 Pa und 30 Pa deponiert worden, nur durch eine Extrapolation der Spektren unter Vernachlässigung der Absorption freier Ladungsträger im Bereich $h\nu \lesssim 2 \text{ eV}$ eindeutig gewonnen werden. Mit dieser Abschätzung ist eine Angabe über den tatsächlichen Wert der Bandlücke zwar nicht möglich, jedoch lässt sich damit ihre Variation qualitativ diskutieren.

Die Absorption ist deutlich höher als in kristallinem Material (vgl. Abb. 2.7, S. 14), was vermutlich auf Unordnungen in der Struktur zurückzuführen ist. Entsprechende Effekte wurden in der Literatur bereits für mikrokristallines Silizium diskutiert, wobei auch Verspannungen ein Grund für die erhöhte Absorption sein können [124].

Der Übergang zu Bereich 2 (100 Pa–280 Pa) kann entsprechend der Extrapolation als sprunghafte Aufweitung der Bandlücke interpretiert werden. Bei höheren Drücken tendiert die Bandlücke wiederum zu kleineren Energien und erreicht näherungsweise das Niveau wie bei der Probe, die bei $p=10 \text{ Pa}$ deponiert wurde. Die Absorption innerhalb der Bandlücke bleibt dagegen annähernd unverändert. Entsprechend dieser Daten weisen die Proben, die bei 100,

5.3 P-dotiertes SiC deponiert bei unterschiedlichen Depositionsdrücken

150 und 200 Pa präpariert wurden, die höchste Transparenz in der Serie auf.

Ein Vergleich mit den Beispielspektren aus Abb. 2.7, S. 14 lässt für das hier beobachtete Absorptionsverhalten verschiedene Schlüsse zu. Eine Verschiebung der Bandlücke tritt sowohl beim Übergang von amorphem zu kristallinen Material auf, als auch beim Übergang von der kubischen in die hexagonale Phase. Insofern könnten eine Variation der Kristallitgröße oder des Mischverhältnisses verschiedener Polytypen für die Änderung der Absorptionseigenschaften verantwortlich sein. Zieht man dagegen eine Änderung der Absorption aufgrund von strukturellen Defekten oder Verspannungen in Betracht, wie für $\mu\text{c-Si:H}$ diskutiert wurde [124], ist es ebenfalls denkbar, dass die Bandlücke nahezu unverändert bleibt, und statt dessen eine Variation in Defekten oder Verspannungen auftritt. Daneben ist natürlich auch eine Kombination der genannten Effekte denkbar.

5.3.2 Elektrische Eigenschaften von p-SiC bei unterschiedlichen Depositionsdrücken

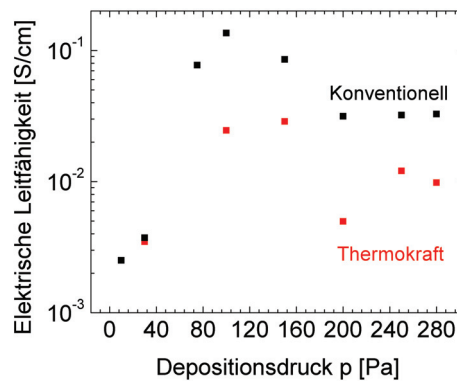


Abbildung 5.11: Elektrische Leitfähigkeit konventionell gemessen (■) und aus Thermokraftdaten (■) ermittelt.

In Abb. 5.11 sind elektrische Leitfähigkeiten dargestellt, die aus einer konventionellen Messung (■) gewonnen wurden, sowie Daten aus Thermokraftmessungen (■). Der allgemeine Trend der Daten stimmt für die Messungen gut überein. Es zeigt sich ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ um etwa 1-2 Größenordnungen bis zu einem Depositionsdruck von 100 Pa. Bei höheren Drücken fällt die Leitfähigkeit wieder etwas ab und stabilisiert sich auf einem Niveau um $10^{-2} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$. Die leitfähigsten Proben finden sich also im Bereich zwischen $p = 75 \text{ Pa}$ und $p = 150 \text{ Pa}$.

Die Unterschiede zwischen den Messmethoden können im Wesentlichen auf Inhomogenitäten in den Proben zurückgeführt werden, da die Bestimmung der Leitfähigkeiten jeweils an

5 Mikrokristallines Siliziumkarbid

unterschiedlichen Positionen auf der Probe durchgeführt wurde. Die konventionelle Messung lieferte an verschiedenen Stellen einer Probe Abweichungen bis zu einem Faktor 4.

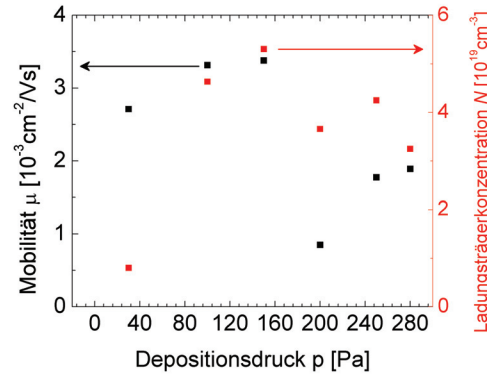


Abbildung 5.12: Mobilität (■) und Ladungsträgerkonzentration (■) bei unterschiedlichen Depositionsdrücken.

Die elektrischen Leitfähigkeiten aus den Thermokraftmessungen sind in Abb. 5.12 nochmal in Ladungsträgermobilität μ und -konzentration N aufgeschlüsselt. Während die Mobilität bis $p = 150 \text{ Pa}$ nur wenig ansteigt, lässt sich die Änderung in der Leitfähigkeit in diesem Bereich vorwiegend auf eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration zurückführen. Bei höheren Depositionsdrücken reduziert sich hauptsächlich die Mobilität der Ladungsträger, der Rückgang der Ladungsträgerkonzentration ist dagegen weniger deutlich. Damit unterstützen diese Ergebnisse die Interpretation der PDS-Spektren in Bezug auf die spektrale Absorption innerhalb der Bandlücke, die insbesondere zwischen $p = 30 \text{ Pa}$ und $p = 75 \text{ Pa}$ deutlich steigt und auf die Absorption freier Ladungsträger zurückgeführt werden kann (vgl. Kap. 5.3.1).

Die Ladungsträgermobilitäten von intrinsischen Einkristallen aus SiC unterscheiden sich je nach Polytyp. So beträgt die Mobilität für Löcher in 3C-SiC $40 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ und $115 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bzw. $101 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ in 4H-SiC respektive 6H-SiC [125]. Diese Werte unterscheiden sich jedoch um mehrere Größenordnungen von denen der hier gemessenen mikrokristallinen Dünnschichten. Das bedeutet, dass der Transport der Ladungsträger zum Beispiel durch Korngrenzen oder Stapelfehler (oder allgemein die Unordnung im Material) so stark eingeschränkt wird, dass diese den limitierenden Faktor für die Mobilität darstellen. Änderungen in der Mobilität auf Variationen in der Mischung verschiedener Polytypen zurückzuführen ist dementsprechend fragwürdig.

Daneben wird in der Literatur von einer Anisotropie in der Mobilität von Elektronen berichtet [125]. Das bedeutet, dass Elektronen parallel bzw. senkrecht zur c-Achse des in diesem Falle hexagonalen Kristalls unterschiedliche Beweglichkeiten aufweisen ($\mu_{\perp}$ bzw. $\mu_{\parallel}$). Das Verhältnis dieser Beweglichkeiten $\frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}}$ beträgt 0,7-0,83 in 4H-SiC und 6 in 6H-SiC und ist damit auch vom Polytyp abhängig. Selbst wenn entsprechende Effekte eine Rolle spielten, sind diese Variationen zu gering, als dass sie bei solch kleinen Beweglichkeiten, wie sie hier vorliegen, eindeutig nachweisbar wären.

5.3.3 Strukturelle Eigenschaften von p-SiC bei unterschiedlichen Depositionsdrücken

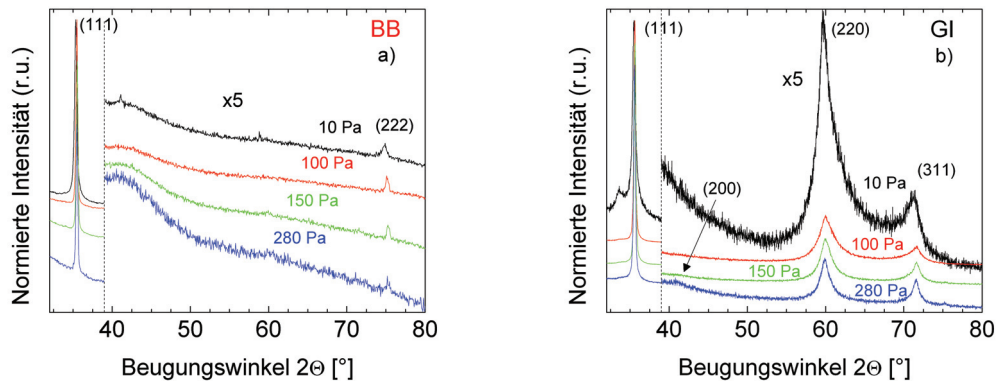


Abbildung 5.13: Ausgewählte SiC Diffraktogramme gemessen in Bragg-Brentano Geometrie (a) und unter streifendem Einfall (b). Mit (hkl) sind die Netzebenen von 3C-SiC indiziert. Ab einem Streuwinkel von 39° sind die Diffraktogramme mit einem Faktor 5 skaliert dargestellt.

Betrachtet man die Diffraktogramme der untersuchten Serie, so fällt zunächst auf, dass bei den Messungen in Bragg-Brentano Geometrie, neben dem breiten Streuuntergrund des Glassubstrats, nur die $\{111\}$ und $\{222\}$ -Reflexe von 3C-SiC zu beobachten sind (Abb. 5.13a). Dies weist auf eine klare Vorzugsorientierung in dieser Kristallrichtung hin. Bei detaillierter Sichtung, lassen sich um den $\{111\}$ -Reflex insbesondere zu kleineren Winkeln weitere Streuintensitäten erkennen, die planaren Defekten zugeordnet werden können (vgl. Kap. 5.2, S. 76). Darüberhinaus ist für eine gute Fitangabe ein weiterer Peak nahe dem Hauptreflex erforderlich, der deutlich breiter ist und sich daher insbesondere in den Ausläufern des $\{111\}$ -Reflexes bemerkbar macht. Diese Streuintensität ist vermutlich ein diffuser Untergrund, der ebenfalls von planaren Defekten stammt [123].

Diese Satelliten um den $\{111\}$ -Reflex sind deutlicher bei den Messungen unter streifendem Einfall zu erkennen (Abb. 5.13b). Hier zeigen sich außerdem noch Streuintensitäten im Bereich der $\{220\}$ und $\{311\}$ -Reflexe von 3C-SiC [122]. Ein weiterer Reflex des kubischen SiC wird bei einem Streuwinkel von etwa 41° erwartet, dieser wird jedoch nur in wenigen Proben beobachtet und könnte bedeuten, dass sich in diesen Proben die strenge Vorzugsorientierung verringert. Die Auftragung des Intensitätsverhältnisses von $\{220\}$ zu $\{111\}$ gegen den Depositionsdruck ist in Abb. 5.14a dargestellt. Dadurch, dass die Absolutintensitäten des $\{220\}$ -Reflexes sehr gering sind, wird er erst ab einem Depositionsdruck von 150 Pa detektiert. Bei höheren Drücken beobachtet man jedoch einen signifikanten Anstieg.

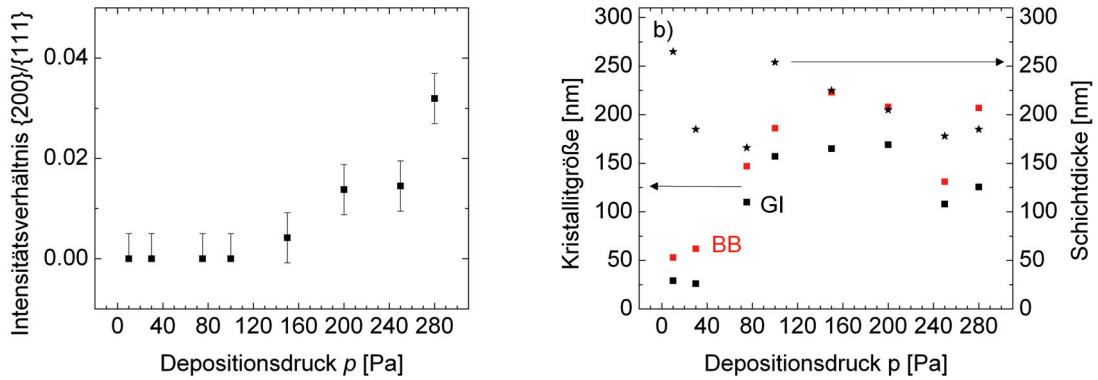


Abbildung 5.14: (a) Relative Intensität des {200}-Reflexes zum {111}-Reflex bei verschiedenen Depositionsdrücken unter streifendem Einfall gemessen. (b) Kristallitgröße bei Messung unter streifendem Einfall GI (■) und in BB-Geometrie (■) sowie gemessene Schichtdicke (*).

Ferner zeigen die {111}-Reflexe eine Variation in der Breite. Man kann nun dem Ansatz nachgehen eine Verbreiterung der Reflexe durch eine Verspannungsverteilung zu vernachlässigen. Dann lassen sich die Reflexbreiten über die Scherrer-Gleichung (Glg. 2.6, S. 25) in Kristallitgrößen umrechnen. Diese sind in Abb. 5.14 b für beide Messgeometrien gegen den Depositionsdruck zusammen mit der gemessenen Schichtdicke aufgetragen. In beiden Konfigurationen steigt die so ermittelte Kristallitgröße auf 150 nm (GI) bzw 180 nm (BB) bis zu einem Depositionsdruck von 100 Pa an. Darüberhinaus bleibt sie nahezu konstant und ist vermutlich nur durch die Schichtdicke limitiert. Dass vereinzelt die ermittelte Kristallitgröße die Schichtdicke übersteigt, kann mehrere Ursachen haben. Variationen in der Schichtdicke sowie Ungenauigkeiten bei der Fitangepassung sind denkbar. Darüberhinaus wurde bei der Bestimmung der Kristallitgröße ein Wert von 0,9 für die Scherrer-Konstante angenommen, der jedoch von der exakten Form der Kristallite abhängt (vgl. Kap. 2.4.2, S. 24). Somit liegen die Differenzen im Rahmen des Fehlers.

Bei allen Messungen fällt auf, dass in BB-Geometrie ein größerer Wert für die Kristallitgröße ermittelt wurde. Die Abweichungen zwischen den Messgeometrien lassen sich vermutlich dadurch erklären, dass unterschiedliche Richtungen untersucht werden. Durch das säulenförmige Wachstum der Schichten, können sich senkrecht zum Substrat relativ große Kristallite ausbilden, was in BB-Geometrie gemessen wird. Unter streifendem Einfall werden näherungsweise die Kristallite gemessen, die um einen Winkel $\theta \approx 17.5^\circ$ gegen die Oberflächennormale verkippt sind. Damit kann die Säulenbreite ebenfalls einen Einfluss auf die Kristallitgröße haben, so dass diese geringer erscheint. Die Annahme, den Einfluss einer Verspannungsverteilung auf die Reflexbreite zu vernachlässigen, führt hier offenbar zu realistischen Werten für die Kristallitgröße. Träfe man diese Annahme nicht, müsste man einen Teil der Verbreiterung der Reflexe auf eine Variation der Gitterverspannung zurückführen. In der Konsequenz würde

5.3 *P-dotiertes SiC deponiert bei unterschiedlichen Depositionsdrücken*

man größere Werte für die Kristallitgrößen erhalten, was mit Ausnahme der Proben, die bei 10 und 30 Pa deponiert wurden, nicht sinnvoll ist, da dann die errechneten Werte für die Kristallitgrößen die Schichtdicke übersteigen.

Die Trends aus den optoelektronischen Daten können nun mit den strukturellen Eigenschaften erklärt werden: Mit zunehmendem Depositionsdruck steigt zunächst die Kristallitgröße an und die relative Anzahl an Korngrenzen und Defekten wird reduziert. Dies könnte zum einen die Wahrscheinlichkeit verringern, dass Ladungsträger an Korngrenzen gestreut werden und damit die Ladungsträgermobilität erhöhen. Zum anderen können Gitterdefekte zu Zuständen innerhalb der Bandlücke führen, was ein Absinken des Fermi-niveaus bewirkt. Die Verringerung solcher Defekte führt demnach zu einem höheren Fermi-niveau und damit zu einer höheren Ladungsträgerkonzentration. Letzteres ist konsistent mit der erhöhten Absorption freier Ladungsträger aus den PDS-Daten für $p \leq 75$ Pa (s. Abb. 5.10). Die Zunahme der Kristallitgröße hat offenbar einen größeren Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration als auf die Mobilität, wenn man diese Ergebnisse mit den Daten aus Thermokraftmessungen vergleicht.

Bei Depositionsdrücken ab 150 Pa kann man die Variation in den Diffraktogrammen als eine Änderung in der Vorzugsorientierung interpretieren. Bilden sich Kristallite aus, die eine andere Orientierung aufweisen als ihre Umgebung, stellen diese Kristallite und insbesondere ihre Korngrenzen zusätzliche Defekte dar. Damit erhöht sich wiederum die Wahrscheinlichkeit für die Streuung von Ladungsträgern und damit der elektrische Widerstand. Die Absorption innerhalb der Bandlücke gemessen mit PDS ändert sich in diesem Bereich kaum, und auch die Ladungsträgerkonzentration aus den Thermokraftmessungen bleibt nahezu konstant. Die Änderungen in der Struktur wirken sich demnach vorwiegend auf die Mobilität der Ladungsträger aus.

Die bisher diskutierten Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass die Dichte an planaren Defekten bis zu einem Depositionsdruck von 100 Pa aufgrund größerer Kristallite abnimmt und bei höheren Drücken wegen der sich ändernden Vorzugsorientierung wieder ansteigt. Den Ergebnissen von Kapitel 5.2 folgend sollten sich diese Defekte in den Streuintensitäten der Satelliten des {111}-Reflexes widerspiegeln. Der Prozentuale Anteil der Intensitäten dieser Satelliten bezogen auf den Hauptreflex stellt dann ein (relatives) Maß für die Dichte an planaren Defekten dar.

Diese Größe ist wiederum für beide Messanordnungen in Abb. 5.15 gegen den Depositionsdruck aufgetragen. Die Daten zeigen in der Tat den erwarteten Trend: Die relative Anzahl planarer Defekte sinkt mit steigendem Depositionsdruck bis zu einem Minimum bei 75 Pa-100 Pa. Darüberhinaus steigt sie wieder an, wobei bei den BB-Messungen ein ähnliches Niveau erreicht wird wie bei geringen Depositionsdrücken. Bei den GI-Messungen ist die relative Anzahl planarer Defekte bei hohen Depositionsdrücken deutlich geringer als bei niedrigen. Grundsätzlich wird in BB-Geometrie eine geringere Dichte planarer Defekte gemessen, was – ähnlich wie bei der Ermittlung der Kristallitgröße – vermutlich auf die Messgeometrie zurückgeführt werden kann.

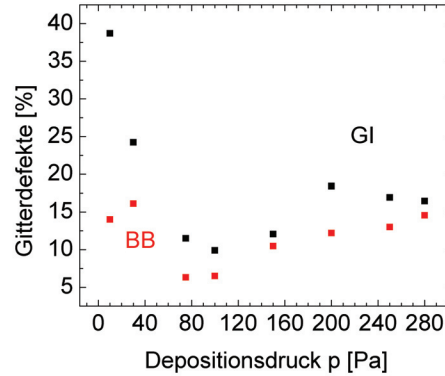


Abbildung 5.15: Relative Streuintensität von Defekten zur Intensität des {111}-Reflexes bei unterschiedlichen Depositionsdrücken.

Die relative Anzahl an Gitterdefekten weist damit einen Trend auf, der den Leitfähigkeiten genau entgegengesetzt ist. Dies ist in Abb. 5.16 nochmals verdeutlicht, wobei die Leitfähigkeiten gegen die Gitterdefekte erhalten aus GI- und BB-Messungen aufgetragen sind. Die elektrische Leitfähigkeit sinkt also mit steigender Anzahl an Gitterdefekten.

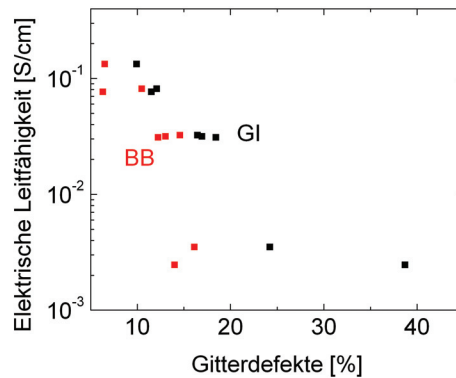


Abbildung 5.16: Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der relativen Anzahl an Gitterdefekten erhalten aus Messungen unter streifendem Einfall (GI) und in Bragg-Brentano Geometrie (BB).

Die hier erhaltenen Ergebnisse über die Mikrostruktur der Proben können bereits einige Erklärungen für die beobachteten optoelektronischen Daten und damit wichtige Erkenntnisse für die weitere Schichtentwicklung liefern. Insbesondere der Anstieg der Kristallitgröße im Bereich bis etwa $p = 150$ Pa ist evident. Die strukturellen Änderungen bei höheren Depositions-

5.3 P-dotiertes SiC deponiert bei unterschiedlichen Depositionsdrücken

onsdrücken sind zwar eindeutig beobachtbar, deren Interpretation ist jedoch nicht eindeutig geklärt. Detailliertere Untersuchungen über die Vorzugsorientierung (zum Beispiel Polfiguren mit XRD) und die Transmissionselektronenmikroskopie sind notwendig um die Änderungen in der Struktur in diesem Depositionsregime genauer zu identifizieren.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation behandelte die Mikrostruktur dünner Schichten. Siliziumbasierte Materialien, die in der Photovoltaik Anwendung finden, wurden dabei im Hinblick auf ihre atomare Ordnung und Unordnung charakterisiert.

Ergebnisse der Ramanspektroskopie über die „medium range order“ (MRO) in hydrogenisiertem, amorphem Silizium zeigten dabei Korrelationen mit Daten aus Röntgendiffraktogrammen. Nutzt man dieses Material als Absorberschicht in Solarzellen, unterliegen diese einer lichtinduzierten Degradation (Staebler-Wronski-Effekt). Die Resultate der durchgeführten Experimente zeigen, dass Solarzellen weniger degradieren, wenn ihre Absorberschichten größere Korrelationslängen und damit eine höhere MRO aufweisen.

Steigt der Grad atomarer Ordnung weiter an, so lassen sich in der Schicht kristalline Bereiche identifizieren und das Material ist durch seinen kristallinen Volumenanteil X_c genauer charakterisierbar. Nicht nur in diesem Übergangsbereich, sondern auch bei kristallinen Volumenanteilen von bis zu 80% fand sich ein Zusammenhang zwischen X_c und den Korrelationslängen des umgebenden amorphen Siliziums.

Man kann X_c sowohl mit Röntgenbeugung als auch mit Ramanspektroskopie ermitteln. Bei letzterer ist der Wirkungsquerschnitt jedoch abhängig von der verwendeten Wellenlänge, so dass z. B. bei einer Anregungswellenlänge von 647 nm X_c ohne entsprechende Korrektur um 10% unterschätzt wird. Eine Anregungswellenlänge von 488 nm dagegen liefert gute Übereinstimmungen mit Messdaten aus der Röntgenbeugung und erfordert daher keine solche Korrektur. Zu beachten ist jedoch, dass sich der Absorptionskoeffizient mit der Wellenlänge ändert, wodurch auch das angeregte Probenvolumen variiert. Dies ermöglicht wiederum eine gewisse Tiefenauflösung bei der Bestimmung von X_c .

Eine solche ist notwendig, um die Homogenität des Materials in Wachstumsrichtung überprüfen zu können. Ein homogenes Schichtwachstum kann bei der Verwendung von mikrokristallinem Silizium als Absorberschicht in Solarzellen den Wirkungsgrad positiv beeinflussen. Die Tiefenauflösung durch Anregung der Ramanstreuung bei unterschiedlichen Wellenlängen liefert jedoch, ähnlich wie Röntgenbeugung unter verschiedenen Einfallswinkeln, einen komplizierten Mittelwert über das gemessene Schichtvolumen. Diese Arbeit stellte zwei weitere Methoden zur tiefenabhängigen Bestimmung von X_c vor, die dieses Problem umgehen. Zum einen wurde ein Ätzverfahren präsentiert bei dem man eine Schräge in das Material ätzt, um dann mikroskopisch Ramanspektren in unterschiedlichen Ätztiefen aufnehmen zu können. Zum anderen ermöglichte die erfolgreiche Realisierung einer in-situ-Ramanspektroskopie die Charakterisierung der Mikrostruktur bereits während des Schichtwachstums. Mit diesem Verfahren ist

6 Zusammenfassung

zudem noch eine aktive Prozesskontrolle durchführbar, bei der die Depositionsparameter so angepasst werden, dass sich der gewünschte kristalline Volumenanteil einstellt.

Gewünscht ist bei der Deposition von Absorberschichten für Solarzellen ein X_c von etwa 55%–70%. Darüber hinaus wird in der Literatur behauptet, dass auch eine Vorzugsorientierung der Netzebenen in [110]-Richtung notwendig ist, um Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden zu erhalten. Mit Hilfe der Röntgenbeugung sowie der Transmissionselektronenmikroskopie an verschiedenen, auch hocheffizienten, Solarzellen wurde keine solche Vorzugsorientierung festgestellt. Dieses Ergebnis stellt die Behauptung der Literatur infrage indem es zeigt, dass hohe Wirkungsgrade auch ohne Textur erzielt werden können.

Siliziumkarbid besitzt viele Eigenschaften, die für Fensterschichten in Dünnschichtsolarzellen wünschenswert sind. Dünne Schichten dieses Materials wurden bereits in Solarzellen verwendet, jedoch ist über dessen Mikrostruktur nur wenig bekannt. Die hier untersuchten Proben bestanden - im Gegensatz zu mikrokristallinem Silizium - nicht aus einer Mischphase von amorphen und kristallinen Bereichen, sondern waren im Rahmen der Messgenauigkeit vollständig kristallin bzw. amorph. Ein Parameter, der bis dato in der Literatur als semi-quantitativer Wert für X_c verwendet wurde, korreliert nicht mit dem kristallinen Volumenanteil sondern mit einer Verspannung des Atomgitters.

In diesem hochkristallinen Material spielen Gitterdefekte eine große Rolle. Die Auswertung von Röntgendiffraktogrammen zeigte eine Variation von Kristallitgrößen und der Vorzugsorientierung bei Al-dotierten Proben, die mittels HWCVD bei unterschiedlichen Depositionsdrücken hergestellt wurden. Diese Details in der Struktur spiegelten sich in Gitterdefekten wider und korrelierten mit der Absorption freier Ladungsträger sowie der elektrischen Leitfähigkeit. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen dementsprechend Zusammenhänge zwischen den elektronischen Eigenschaften und der Mikrostruktur des Materials auf.

A Anhang

A.1 Fit-Prozeduren mit TOPAS

Zur Fit-Anpassung mit der Methode der kleinsten Quadrate wurde das Programm TOPAS von Bruker verwendet [126]. Die bei der Röntgenbeugung beobachteten Reflexe sind in der Regel eine Faltung aus verschiedenen Funktionen mit einer Abhängigkeit vom Streuwinkel 2θ

$$Y(2\theta) = W \otimes F_1(2\theta) \otimes F_2(2\theta) \otimes \dots \otimes F_n(2\theta). \quad (\text{A.1})$$

Hierbei bezeichnet $Y(2\theta)$ das beobachtete Linienprofil, W das Emissionsprofil der Röntgenquelle und F_i die unterschiedlichen Beiträge von der gemessenen Probe (z.B. Verspannungen oder Kristallitgrößen) und vom Diffraktometer [127]. Bei allen Entfaltungen wurde das von Berger beschriebene Emissionsprofil der Cu-K α -Linien verwendet [128].

Für die Anpassung des Streuuntergrundes stehen zwei Untergrundfunktionen zur Verfügung, die Chebychev-Polynome der Ordnung n (wobei n frei wählbar ist), sowie eine Hyperbel- bzw. $\frac{1}{x}$ -Funktion. Bei Messungen unter streifendem Einfall haben sich eine Kombination von Chebychev-Polynomen 1. Ordnung und der Hyperbelfunktion als gute Untergrundparameter erwiesen. Bei Messungen in Bragg-Brentano Geometrie wurden Polynome 3. Ordnung genutzt und keine Hyperbelfunktion.

Bei allen Anpassungen wurden zunächst die Streubeiträge der Probe vom Fit ausgeschlossen und nur der Untergrund angepasst, der für die weiteren Modellierungsschritte fixiert werden konnte.

A.1.1 Fit-Anpassung der Diffraktogramme von amorphem Silizium

Bei sehr breiten Reflexen wie in amorphem Silizium ist die instrumentelle Verbreiterung vernachlässigbar und im Allgemeinen lassen sich die beobachteten Intensitätsverteilungen gut durch die Voigt-Funktion anpassen [129]. Diese stellt eine Faltung aus Gauss- und Lorentzfunktion dar und hat den Nachteil, dass sie für Fit-Anpassungen vergleichsweise hohe Rechenleistungen erfordert. Statt dessen wird die Psdeudo-Voigt-Funktion verwendet

$$f_{\text{PV}}(2\theta) = \eta \left[1 + \frac{(2\theta - 2\theta_0)^2 \pi^2}{\beta_L^2} \right]^{-1} + (1 - \eta) \exp \left[-\frac{(2\theta - 2\theta_0)^2 \pi}{\beta_G^2} \right], \quad (\text{A.2})$$

die eine Linearkombination aus Gauss- und Lorentzfunktion mit dem Gewichtungparameter η ist [130]. $2\theta_0$ bezeichnet dabei die Position des Maximums und β_L bzw. β_G die integrale

A Anhang

Breite des Lorentz- bzw. Gausspeaks. Die integrale Breite hängt mit der Halbwertsbreite w über die Gleichungen

$$\beta_L = \pi w_L \quad \text{und} \quad \beta_G = \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} w_G \quad (\text{A.3})$$

zusammen. Für die hier verwendeten Profildfunktionen wird $w_L = w_G = w$ gesetzt. η , w und $2\theta_0$ sind dabei zusammen mit der Fläche bzw. Intensität I des Peaks die freien Parameter.

In amorphem Silizium beobachtet man zwei relativ Breite Intensitätsverteilungen bei den Positionen $2\theta_1 \approx 27,7^\circ$ und $2\theta_2 \approx 51^\circ$ (s. Abb. 3.6, S. 36). Bei den Fit-Anpassungen wurde das Verhältnis der Intensitäten dieser Peaks auf den Wert $\frac{I_2}{I_1} = 2,63$ festgesetzt. Ferner wurden $\eta_1 = 0,73$ und $\eta_2 = 0$ fixiert.

A.1.2 Fit-Anpassung der Diffraktogramme von mikrokristallinem Silizium

Bei der Anpassung der Diffraktogramme von mikrokristallinem Silizium wird die amorphe Phase so angepasst wie im vorherigen Abschnitt beschrieben. Die einzelnen Reflexe der kristallinen Phase, sowie ein Reflex, der Stapelfehlern zugeordnet wird, wurden jeweils als Pseudo-Voigt-Funktion dem Fit hinzugefügt.

Bei der Messung der Vorzugsorientierung waren Messungen in BB-Geometrie notwendig. Hier bildet das Glassubstrat den dominierenden Teil des Streuuntergrundes, mit breiten Reflexen um 22° und etwa 43° , diese wurden ebenfalls mittels einem festen Flächenverhältnis von Pseudo-Voigt Funktionen nachgebildet. Der exakte Verlauf der Streuintensitäten kann bei unterschiedlichen Substraten variieren, wenn diese aus verschiedenen Produktionschargen stammen. Daher muss das Flächenverhältnis und ggf. die Anzahl der verwendeten Peaks dem Glassubstrat so angepasst werden, dass der Untergrund adäquat nachgebildet ist.

A.1.3 Fit-Anpassung der Diffraktogramme von mikrokristallinem Siliziumkarbid

Damit Reflexbreiten unter Vernachlässigung von Verspannungsverteilungen direkt in Kristallitgrößen umgerechnet werden können, müssen die Funktionen $F_i(2\theta)$ des Diffraktometers bekannt sein. Diese Fundamentalparameter wurden anhand von hochkristallinem Al_2O_3 empirisch ermittelt. Sie unterscheiden sich bei Messungen unter streifendem Einfall und in BB-Geometrie. Es kann hier davon ausgegangen werden, dass die Breite der beobachteten Reflexe ausschließlich instrumentell bedingt ist. Bei der Messung von Proben mit kleineren Kristalliten beobachtet man entsprechend breitere Peaks. TOPAS ermittelt numerisch die Entfaltung der Fundamentalparameter und errechnet die Kristallitgröße aus der von der Probe stammenden Verbreiterung des Peaks über die Scherrer-Gleichung (Glg. 2.6, S. 25). Die freien Parameter sind hier entsprechend Peakposition, Peakfläche und Kristallitgröße.

Um das Intensitätsprofil der Diffraktogramme von mikrokristallinem Siliziumkarbid anzupassen wurde ebenfalls zunächst der Untergrund und – falls im Diffraktogramm erkennbar – das

Glassubstrat nachgebildet. Anschließend wurde ein Bereich um den {111}-Reflex so ausgewählt und gefittet, dass die Ausläufer dieses Peaks nicht mit angepasst werden, da in diesen Ausläufern signifikante Streubeiträge von planaren Defekten enthalten sind, die die Auswertung verfälschen können. Die so erhaltenen Werte für Peakposition, Peakfläche und Kristallitgröße wurden dann festgesetzt und der übrige Teil des Diffraktogramms ebenfalls mit Fundamentalparametern gefittet.

A.2 Simulation mittels DiFFaX

Die Simulationen der Röntgendiffraktogramme in Kapitel 5.2 wurden mit dem Programm DiFFaX durchgeführt. Diese Software nutzt einen Rekursionsalgorithmus um den Einfluss planarer Defekte auf Diffraktogramme zu errechnen [131].

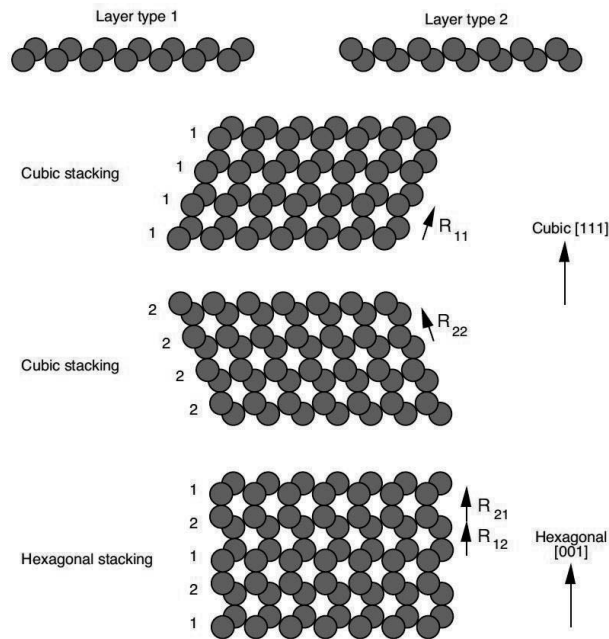


Abbildung A.1: Schematischer Aufbau der einer durch DiFFaX simulierten kubischen und hexagonalen Struktur durch zwei verschiedene Schichttypen (layer type), die durch den Vektor R_{nm} gegeneinander verschoben werden.

Abb. A.1 zeigt, wie ein kubischer Kristall in [111]-Richtung aus prinzipiell zwei unterschiedlichen Schichttypen (layer type) aufgebaut sein kann, die über einen Verschiebungsvektor R_{11} bzw. R_{22} gegeneinander versetzt sind. Ein Stapelfehler in dieser Struktur würde einen Übergang von Schichttyp 1 nach Schichttyp 2 über den Verschiebungsvektor R_{12} bzw. von Schichttyp 2 nach Schichttyp 1 über R_{21} bedeuten. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines solchen Fehlers kann in einer Inputdatei eingetragen werden, die dann von DiFFaX kompiliert und in ein zugehöriges Diffraktogramm umgerechnet wird. Bei einer „Stapelfehlerwahrscheinlichkeit“

A Anhang

von 100% entspricht der atomare Aufbau dem eines hexagonalen Kristalls in [001]-Richtung.

Es wurde ein gaussförmiges Instrumentenprofil mit einer Breite von $0,15^\circ$ und eine Kristallgröße von 20×20 nm in der Schichtebene angenommen. Für die Simulation wurde ein statistisches Ensemble von 20 übereinander gestapelten Schichten verwendet.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006). ISBN 3-527-31052-5.
- [2] M. Rutter und V. Heine. *Energetics of stacking boundaries on the {0001} surfaces of silicon carbide*. Journal of Physics: Condensed Matter 9, 8213 (1997).
- [3] S. R. Elliott. *Medium range structural order in covalent amorphous solids*. Nature 354, 445 (1991).
- [4] D. Beeman, R. Tsu und M. Thorpe. *Structural information from the Raman spectrum of amorphous silicon*. Physical Review B 32, 874 (1985).
- [5] P. M. Voyles, N. Zotov, S. M. Nakhmanson, D. A. Drabold, J. M. Gibson, M. M. J. Treacy und P. Keblinski. *Structure and physical properties of paracrystalline atomistic models of amorphous silicon*. Journal of Applied Physics 90, 4437 (2001). doi:10.1063/1.1407319.
- [6] D. L. Williamson. *Medium-Range Order in a-Si:H Below and Above the Onset of Microcrystallinity*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 557, 251 (1999).
- [7] P. Voyles und J. Abelson. *Medium-range order in amorphous silicon measured by fluctuation electron microscopy*. Solar Energy Materials and Solar Cells 78, 85 (2003).
- [8] L. Khouchaf, A. Hamoudi und P. Cordier. *Evidence of depolymerisation of amorphous silica at medium-and short-range order: XANES, NMR and CP-SEM contributions*. Journal of hazardous materials 168, 1188 (2009).
- [9] O. Golikova und V. Kudoyarova. *Defects and short-and medium-range order in the structural network of hydrogenated amorphous silicon*. Semiconductors 32, 779 (1998).
- [10] M. Ito und M. Kondo. *Systematic study of photodegradation of tailored nanostructure Si solar cells by controlling their medium range order*. Japanese Journal of Applied Physics, Pt. 2, Letters 45, L230 (2006). doi:10.1143/JJAP.45.L230.
- [11] E. Unger. *Die Erzeugung dünner Schichten. Das PECVD-Verfahren: Gasphasenabscheidung in einem Plasma*. Chemie in unserer Zeit 25, 148 (1991). doi:10.1002/ciuz.19910250306.
- [12] H. Matsumura. *Catalytic Chemical Vapor Deposition (CTC-CVD) Method Producing High Quality Hydrogenated Amorphous Silicon*. Japanese Journal of Applied Physics 25, L949 (1986).
- [13] N. Mott. *The mobility edge since 1967*. Journal of Physics C: Solid State Physics 20, 3075 (1987). doi:10.1088/0022-3719/20/21/008.
- [14] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa und W. Warta. *Solar cell efficiency tables (version 37)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 19, 84 (2011).
- [15] H. Fritzsche. *Development in understanding and controlling the Staebler-Wronski effect in a-Si:H*. Annu. Rev. Mater. Res. 31, 47 (2001).

Literaturverzeichnis

- [16] D. L. Staebler und C. R. Wronski. *Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si*. Applied Physics Letters 31, 292 (1977).
- [17] D. Carlson, C. Wronski, J. Pankove, P. Zanzucchi und D. Staebler. *Properties of amorphous silicon and a-Si Solar Cells*. RCA review 38, 211 (1977).
- [18] C. Longeaud, J. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, R. Meaudre und M. Meaudre. *Properties of a new a-Si: H-like material: hydrogenated polymorphous silicon*. Journal of non-crystalline solids 227, 96 (1998).
- [19] S. Guha, J. Yang, A. Banerjee, B. Yan und K. Lord. *High quality amorphous silicon materials and cells grown with hydrogen dilution*. Solar energy materials and solar cells 78, 329 (2003).
- [20] J. Ahn, K. Jun, K. Lim und M. Konagai. *Stable protocrystalline silicon and unstable microcrystalline silicon at the onset of a microcrystalline regime*. Applied physics letters 82, 1718 (2003).
- [21] M. Marinov und N. Zotov. *Model investigation of the Raman spectra of amorphous silicon*. Physical Review B 55, 2938 (1997).
- [22] P. Danesh, B. Pantchev, K. Antonova, E. Liarokapis, B. Schmidt, D. Grambole und J. Baran. *Hydrogen bonding and structural order in hydrogenated amorphous silicon prepared with hydrogen-diluted silane*. Journal of Physics D: Applied Physics 37, 249 (2004).
- [23] S. Muthmann, F. Köhler, R. Carius und A. Gordijn. *Structural order on different length scales in amorphous silicon investigated by Raman spectroscopy*. Physica Status Solidi (a) 207, 544 (2010). doi:10.1002/pssa.200982749.
- [24] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Mück, B. Rech und H. Wagner. *Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics*. Sol. Energ. Mat. Sol. C. 62, 97 (2000). doi:10.1016/S0927-0248(99)00140-3.
- [25] R. Carius, F. Finger, U. Backhausen, M. Luysberg, P. Hapke, L. Houben, M. Otte und H. Overhof. *Electronic Properties of Microcrystalline Silicon*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 467, 283 (1997).
- [26] R. Carius, T. Merdzhanova, S. Klein und O. Vetterl. *A comparison of microcrystalline silicon prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition and hot-wire chemical vapor deposition: electronic and device properties*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 14, 625 (2003).
- [27] M. N. van den Donker, B. Rech, F. Finger, L. Houben und W. M. M. Kessels. *Deposition of Highly Efficient Microcrystalline Silicon Solar Cells under Conditions of Low H₂ Dilution: the Role of the Transient Depletion Induced Incubation Layer*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 15, 291 (2007). doi:10.1002/pip.743.
- [28] O. Astakhov, R. Carius, F. Finger, Y. Petrusenko, V. Borysenko und D. Barankov. *Relationship between defect density and charge carrier transport in amorphous and microcrystalline silicon*. Physical Review B 79, 104205 (2009). doi:10.1103/PhysRevB.79.104205.
- [29] Y. Huang, A. Dasgupta, A. Gordijn, F. Finger und R. Carius. *Highly transparent microcrystalline silicon carbide grown with hot wire chemical vapor deposition as window layers in n-i-p microcrystalline silicon solar cells*. Applied Physics Letters 90, 203502 (2007). doi: 10.1063/1.2739335.

- [30] T. Chen, Y. Huang, H. Wang, D. Yang, A. Dasgupta, R. Carius und F. Finger. *Microcrystalline silicon carbide thin films grown by HWCVD at different filament temperatures and their application in n-i-p microcrystalline silicon solar cells*. Thin Solid Films 517, 3513 (2009). doi:10.1016/j.tsf.2009.01.029.
- [31] S. Miyajima, A. Yamada und M. Konagai. *Aluminum-doped hydrogenated microcrystalline cubic silicon carbide films deposited by hot wire CVD*. Thin Solid Films 501, 186 (2006). doi:10.1016/j.tsf.2005.07.164.
- [32] T. Chen, D. Yang, R. Carius und F. Finger. *Highly Conductive p-Type Silicon Carbon Alloys Deposited by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition*. Japanese Journal of Applied Physics 49, 041303 (2010). doi:10.1143/JJAP.49.041303.
- [33] T. Chen, Y. Huang, D. Yang, R. Carius und F. Finger. *Microcrystalline silicon-carbon alloys as anti-reflection window layers in high efficiency thin film silicon solar cells*. physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters 2, 160 (2008). doi:10.1002/pssr.200802119.
- [34] S. Miyajima, M. Sawamura, A. Yamada und M. Konagai. *Effects of Hydrogen Dilution Ratio on Properties of Hydrogenated Nanocrystalline Cubic Silicon Carbide Films Deposited by Very High-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*. Japanese Journal of Applied Physics 46, L693 (2007). doi:10.1143/JJAP.46.L693.
- [35] S. Klein, L. Houben, R. Carius, F. Finger und W. Fischer. *Structural properties of microcrystalline SiC deposited at low substrate temperatures by HWCVD*. Journal of Non-Crystalline Solids 352, 1376 (2006). doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.047.
- [36] A. Dasgupta, S. Klein, L. Houben, R. Carius, F. Finger und M. Luysberg. *Microstructure of highly crystalline silicon carbide thin films grown by HWCVD technique*. Thin Solid Films 516, 618 (2008). doi:10.1016/j.tsf.2007.06.055.
- [37] T. Chen, F. Köhler, A. Heidt, Y. Huang, F. Finger und R. Carius. *Microstructure and electronic properties of microcrystalline silicon carbide thin films prepared by hot-wire CVD*. Thin Solid Films 519, 4511 (2011). doi:10.1016/j.tsf.2011.01.336.
- [38] F. Köhler, T. Chen, M. Nuys, A. Heidt, M. Luysberg, F. Finger und R. Carius. *Microstructure of hydrogenated silicon carbide thin films prepared by chemical vapour deposition techniques*. Journal of Non-Crystalline Solids 358, 2011 (2012). doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.057.
- [39] S. Kerdiles, A. Berthelot, F. Gourbilleau und R. Rizk. *Low temperature deposition of nanocrystalline silicon carbide thin films*. Applied Physics Letters 76, 2373 (2000). doi:10.1063/1.126350.
- [40] J. Gryko und O. Sankey. *Energy band gaps of silicon-carbon alloys*. Physical Review B 51, 7295 (1995). doi:10.1103/PhysRevB.51.7295.
- [41] J. P. Conde, V. Chu, M. F. da Silva, A. Kling, Z. Dai, J. C. Soares, S. Arekat, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, F. Giorgis und C. F. Pirri. *Optoelectronic and structural properties of amorphous silicon-carbon alloys deposited by low-power electron-cyclotron resonance plasma-enhanced chemical-vapor deposition*. Journal of Applied Physics 85, 3327 (1999). doi:10.1063/1.369679.
- [42] C. Persson, U. Lindefelt und B. E. Sernelius. *Band gap narrowing in n-type and p-type 3C-, 2H-, 4H-, 6H-SiC, and Si*. Journal of Applied Physics 86, 4419 (1999). doi:10.1063/1.371380.
- [43] S. Nakashima, H. Ohta, M. Hangyo und B. Palosz. *Phonon Raman scattering in disordered silicon carbides*. Philosophical Magazine Part B 70, 971 (1994).

Literaturverzeichnis

- [44] S. Nakashima und H. Harima. *Raman Investigation of SiC Polytypes*. Phys. stat. sol. (a) 162, 39 (1997).
- [45] A. Dasgupta, Y. Huang, L. Houben, S. Klein, F. Finger, R. Carius und M. Luysberg. *Effect of filament and substrate temperatures on the structural and electrical properties of SiC thin films grown by the HWCVD technique*. Thin Solid Films 516, 622 (2008). doi:10.1016/j.tsf.2007.06.077.
- [46] U. Kaiser und A. Chuvilin. *On the peculiarities of bright/dark contrast in HRTEM images of SiC polytypes*. Ultramicroscopy 76, 21 (1999).
- [47] L. Houben. *Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium: Merkmale und Mikrostruktur und deren Deutung im Sinne von Wachstumsvorgängen*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1999).
- [48] S. Schicho. *Amorphous and microcrystalline silicon applied in very thin tandem solar cells*. Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Jülich (2011). ISBN 978-3-89336-693-4.
- [49] C. Sellmer. *Untersuchung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in mikrokristallinen Siliziumlegierungen mit Hall-Effekt und Thermokraft*. Dissertation, RWTH Aachen (2011).
- [50] A. Smekal. *Zur Quantentheorie der Dispersion*. Die Naturwissenschaften 11, 873 (1923). doi:10.1007/BF01576902.
- [51] C. V. Raman und K. S. Krishnan. *The optical analogue of the Compton effect*. Nature 121, 711 (1928).
- [52] G. Landsberg und L. Mandelstam. *Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Kristallen*. Naturwissenschaften 16, 557 (1928).
- [53] Nobelprize.org. *The Nobel Prize in Physics 1930*.
- [54] P. Fauchet und I. Campbell. *Raman spectroscopy of low-dimensional semiconductors*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 14, 79 (1988). doi:10.1080/10408438808244783.
- [55] R. Shuker und R. Gammon. *Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials*. Physical Review Letters 25, 222 (1970). doi:10.1103/PhysRevLett.25.222.
- [56] R. Loudon. *The Raman effect in crystals*. Advances in Physics 50, 813 (2001). doi:10.1080/00018730110101395.
- [57] P. Persans. *Raman scattering as a probe of structure in amorphous multilayers*. In H. Fritzsche, Herausgeber, *Amorphous Silicon and Related Materials Vol. B*, 1045–170. World Scientific Publishing Company (1988).
- [58] V. Paillard, P. Puech, R. Sirvin, S. Hamma und P. Roca i Cabarrocas. *Measurement of the in-depth stress profile in hydrogenated microcrystalline silicon thin films using Raman spectrometry*. Journal of Applied Physics 90, 3276 (2001).
- [59] K. Wang, D. Han, D. Williamson, B. Huie, J. Weinberg-Wolf, B. Yan, J. Yang und S. Guha. *Structural and Electronic Properties of Hydrogenated Nanocrystalline Silicon Films Made with Hydrogen Dilution Profiling Technique*. Materials Research Society Symposium Proceedings 862, A24.2.1 (2005).

- [60] Y. Mai, S. Klein, R. Carius, J. Wolff, A. Lambertz, F. Finger und X. Geng. *Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates*. J. Appl. Phys. 97, 114913 (2005). doi:10.1063/1.1927689.
- [61] H. Richter und L. Ley. *Growth of Plasma-Transport Microcrystalline Silicon as Studied by in-situ Raman Spectroscopy*. Journal de Physique Colloque C1 10, 247 (1982).
- [62] S. Muthmann, F. Köhler, M. Meier, M. Hülsbeck, R. Carius und A. Gordijn. *Monitoring of the growth of microcrystalline silicon by plasma-enhanced chemical vapor deposition using in-situ Raman spectroscopy*. physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters 5, 144 (2011). doi:10.1002/pssr.201105041.
- [63] M. Mermoux, B. Marcus, L. Abello, N. Rosman und G. Lucazeau. *In situ Raman monitoring of the growth of CVD diamond films*. Journal of Raman Spectroscopy 34, 505 (2003). doi: 10.1002/jrs.1012.
- [64] S. Muthmann, M. Meier, R. Schmitz, W. Appenzeller, A. Mück und A. Gordijn. *The effect of disturbed PECVD electrode surfaces on the homogeneity of microcrystalline silicon films*. Surface and Coatings Technology 205, S415 (2011). doi:10.1016/j.surfcoat.2011.02.037.
- [65] Nobelprize.org. *The Nobel Prize in Physics 1914*.
- [66] W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue. *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen*. Annalen der Physik 346, 971 (1913).
- [67] M. Laue. *Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen*. Annalen der Physik 346, 989 (1913).
- [68] J. Langford und A. Wilson. *Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size*. Journal of Applied Crystallography 11, 102 (1978).
- [69] M. Brodsky, M. Cardona und J. Cuomo. *Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering*. Physical Review B 16, 3556 (1977). doi:10.1103/PhysRevB.16.3556.
- [70] R. Goswami und S. Ray. *Study of Medium-Range Order and Defects in Hydrogenated Protocrystalline Silicon Films Deposited by Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*. Japanese Journal of Applied Physics 46, 7188 (2007). doi:10.1143/JJAP.46.7188.
- [71] D. Bermejo und M. Cardona. *Raman scattering in pure and hydrogenated amorphous germanium and silicon*. Journal of Non-Crystalline Solids 32, 405 (1979). doi:10.1016/0022-3093(79)90085-1.
- [72] E. Bustarret, C. Thomsen, M. Stutzmann, A. Asano und C. Summonte. *Light scattering by acoustic phonons in unhydrogenated and hydrogenated amorphous silicon*. Journal of Non-Crystalline Solids 164-166, 927 (1993). doi:10.1016/0022-3093(93)91149-W.
- [73] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, J. Doehler und S. Ovshinsky. *Order parameters in a-Si systems*. Solid State Communications 46, 79 (1983).
- [74] D. Bhusari, A. Kumbhar und S. Kshirsagar. *Temperature-dependent Raman studies of hydrogenated-amorphous-silicon films*. Physical Review B 47, 6460 (1993).
- [75] R. Cowley. *Raman scattering from crystals of the diamond structure*. Journal de Physique 26, 659 (1965).

Literaturverzeichnis

- [76] F. Cerdeira und M. Cardona. *Effect of carrier concentration on the Raman frequencies of Si and Ge*. Physical Review B 5, 1440 (1972).
- [77] T. Zimmermann, A. J. Flikweert, T. Merdzhanova, J. Woerdenweber, A. Gordijn, U. Rau, F. Stahr, K. Dybek und J. W. Bartha. *Deposition of intrinsic hydrogenated amorphous silicon for thin-film solar cells - a comparative study for layers grown statically by RF-PECVD and dynamically by VHF-PECVD*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications (2012). doi:10.1002/pip.2254.
- [78] S. Kumar und B. Drevillon. *A real time ellipsometry study of the growth of amorphous silicon on transparent conducting oxides*. Journal of Applied Physics 65, 3023 (1989). doi:10.1063/1.342694.
- [79] Y. Hishikawa, S. Tsuge, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano und Y. Kuwano. *Effect of substrates and film thickness on the structural, optical, and electrical properties of hydrogenated amorphous silicon films*. Applied Physics Letters 57, 771 (1990). doi:10.1063/1.103416.
- [80] M. Essamet, B. Hepp, N. Proust und J. Dixmier. *Investigation of the structural disorder fluctuations in a a-Si:H films by coupled X-ray diffractometry and photodeflection spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids 97-98, 191 (1987). doi:10.1016/0022-3093(87)90045-7.
- [81] C. C. Tsai, R. Thompson, C. Doland, F. A. Ponce, G. B. Anderson und B. Wacker. *Transition from Amorphous to Crystalline Silicon: Effect of Hydrogen on Film Growth*. MRS Proceedings 118, 49 (1988). doi:10.1557/PROC-118-49.
- [82] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius und F. Finger. *Structure and growth of hydrogenated microcrystalline silicon: Investigation by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies*. Philosophical Magazine A 75, 31 (1997). doi:10.1080/01418619708210280.
- [83] L. Houben, M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger und H. Wagner. *Structural properties of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth*. Philos. Mag. A 77, 1447 (1998). doi:10.1080/01418619808214262.
- [84] R. Carius, T. Merdzhanova, S. Klein und O. Vetterl. *A comparison of microcrystalline silicon prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition and hot-wire chemical vapor deposition: electronic and device properties*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 14, 625 (2003).
- [85] E. Bustarret, M. Hachicha und M. Brunel. *Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy*. Applied physics letters 52, 1675 (1988).
- [86] M. van den Donker, T. Kilper, D. Grunsky, B. Rech, L. Houben, W. Kessels und M. van de Sanden. *Microcrystalline silicon deposition: Process stability and process control*. Thin Solid Films 515, 7455 (2007). doi:10.1016/j.tsf.2006.11.119.
- [87] F. Köhler, S. Schicho, B. Wolfrum, A. Gordijn, S. Pust und R. Carius. *Gradient etching of silicon-based thin films for depth-resolved measurements: The example of Raman crystallinity*. Thin Solid Films 520, 2605 (2012). doi:10.1016/j.tsf.2011.11.029.
- [88] K. Bean. *Anisotropic Etching of Silicon*. IEEE T. Electron Dev. ED-25, 1185 (1978).
- [89] B. Wolfrum, Y. Mourzina, F. Sommerhage und A. Offenhäusser. *Suspended nanoporous membranes as interfaces for neuronal biohybrid systems*. Nano Lett. 6, 453 (2006). doi:10.1021/nl052370x.

- [90] E. Kätelhön, B. Hofmann, S. Lemay, M. Zevenbergen, A. Offenhäusser und B. Wolfrum. *Nanocavity Redox Cycling Sensors for the Detection of Dopamine Fluctuations in Microfluidic Gradients*. Analytical chemistry 82, 8502 (2010).
- [91] T. Matsui, M. Tsukiji, H. Saika, T. Toyama und H. Okamoto. *Influence of substrate texture on microstructure and photovoltaic performances of thin film polycrystalline silicon solar cells*. Journal of non-crystalline solids 299, 1152 (2002).
- [92] Y. Sobajima, T. Sugano, T. Kitagawa, T. Toyama und H. Okamoto. *Crystallographic Study on Initial Growth Region of Microcrystalline Silicon with Different Preferential Orientations*. Materials Research Society Symposium Proceedings 862, 111 (2005).
- [93] T. Matsui, M. Tsukiji, H. Saika, T. Toyama und H. Okamoto. *Correlation between microstructure and photovoltaic performance of polycrystalline silicon thin film solar cells*. Japanese Journal of Applied Physics 41, 20 (2002).
- [94] T. Toyama und H. Okamoto. *Structural and electrical studies of plasma-deposited polycrystalline silicon thin-films for photovoltaic application*. Solar Energy 80, 658 (2006). doi:10.1016/j.solener.2005.12.007.
- [95] E. Vallat-Sauvain, U. Kroll, J. Meier, A. Shah und J. Pohl. *Evolution of the microstructure in microcrystalline silicon prepared by very high frequency glow-discharge using hydrogen dilution*. Journal of Applied Physics 87, 3137 (2000).
- [96] T. Sugano, T. Kitagawa, Y. Sobajima, T. Toyama und H. Okamoto. *Hybrid-phase growth in microcrystalline silicon thin films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition at low temperatures*. Journal of Applied Physics 97, 094910 (2005).
- [97] K. Saito und M. Kondo. *Mechanism of <110> preferential orientation in microcrystalline silicon growth and its influence on post-oxidation property*. Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE 003729–003734 (2010).
- [98] S. Schicho, F. Köhler, R. Carius und A. Gordijn. *The relationship of structural properties of microcrystalline silicon to solar cell performance*. Solar Energy Materials and Solar Cells 98, 391 (2012). doi:10.1016/j.solmat.2011.11.024.
- [99] M. Morris, H. McMurdie, H. Evans, B. Paretkin, J. de Groot, C. Hubbard und S. Carmel. *Standard X-ray diffraction powder patterns*. Natl. Bur. Stand. (US) Monogr. 25, 35 (1976).
- [100] Y. Mai. *Microcrystalline silicon layers for thin film solar cells prepared with Hot Wire Chemical Vapour Deposition and Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*. Dissertation, Nankai University, Tianjin, V.R.China (2006).
- [101] A. Gordijn, A. Pollet-Villard und F. Finger. *At the limit of total silane gas utilization for preparation of high-quality microcrystalline silicon solar cells at high-rate plasma deposition*. Applied Physics Letters 98, 211501 (2011). doi:10.1063/1.3593377.
- [102] S. Klein, A. Dasgupta, F. Finger, R. Carius und T. Bronger. *Electronic properties of low temperature microcrystalline silicon carbide prepared by Hot Wire CVD*. Thin Solid Films 516, 630 (2008).
- [103] T. Dylla, S. Reynolds, R. Carius und F. Finger. *Electron and hole transport in microcrystalline silicon solar cells studied by time-of-flight photocurrent spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids 352, 1093 (2006). doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.12.015.

Literaturverzeichnis

- [104] M. Dkaki, L. Calcagno, A. M. Makthari und V. Raineri. *Infrared spectroscopy and transmission electron microscopy of polycrystalline silicon carbide*. Materials Science in Semiconductor Processing 4, 201 (2001).
- [105] S. Miyajima, A. Yamada und M. Konagai. *Properties of Hydrogenated Microcrystalline Cubic Silicon Carbide Films Deposited by Hot Wire Chemical Vapor Deposition at a Low Substrate Temperature*. Japanese Journal of Applied Physics 43, L1190 (2004). doi:10.1143/JJAP.43.L1190.
- [106] A. Heidt, T. Chen, R. Carius, F. Finger, U. Rau, J. Mayer und M. Luysberg. *Structure and electronic properties of $\mu\text{c-SiC:H}$ for photovoltaic applications*. Journal of Physics: Conference Series 326, 012019 (2011). doi:10.1088/1742-6596/326/1/012019.
- [107] T. Rajagopalan, X. Wang, B. Lahlouh, C. Ramkumar, P. Dutta und S. Gangopadhyay. *Low temperature deposition of nanocrystalline silicon carbide films by plasma enhanced chemical vapor deposition and their structural and optical characterization*. Journal of Applied Physics 94, 5252 (2003). doi:10.1063/1.1609631.
- [108] F. Finger, O. Astakhov, T. Bronger, R. Carius, T. Chen, A. Dasgupta, A. Gordijn, L. Houben, Y. Huang und S. Klein. *Microcrystalline silicon carbide alloys prepared with HWCVD as highly transparent and conductive window layers for thin film solar cells*. Thin Solid Films 517, 3507 (2009). doi:10.1016/j.tsf.2009.01.115.
- [109] Y. Ward, R. Young und R. Shatwell. *Application of Raman microscopy to the analysis of silicon carbide monofilaments*. Journal of Materials Science 39, 6781 (2004).
- [110] P. Colwell und M. Klein. *Raman scattering from electronic excitations in n-type silicon carbide*. Physical Review B 6, 498 (1972).
- [111] M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, J. Bouclé, J.-F. Bardeau, S. Kodjikian und A. Désert. *Vibrational density of states in silicon carbide nanoparticles: experiments and numerical simulations*. Journal of Physics: Condensed Matter 17, 5101 (2005). doi:10.1088/0953-8984/17/33/014.
- [112] W. Bolse. *Formation and development of disordered networks in Si-based ceramics under ion bombardment*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 141, 133 (1998).
- [113] S. Sorieul, J. Costantini, L. Gosmain, L. Thomé und J. Grob. *Raman spectroscopy study of heavy-ion-irradiated $\alpha\text{-SiC}$* . Journal of Physics: Condensed Matter 18, 5235 (2006).
- [114] F. Finocchi, G. Galli, M. Parrinello und C. Bertoni. *Microscopic structure of amorphous covalent alloys probed by ab initio molecular dynamics: SiC*. Physical review letters 68, 3044 (1992).
- [115] S. Rohmfeld, M. Hundhausen und L. Ley. *Raman scattering in polycrystalline 3C-SiC: Influence of stacking faults*. Physical Review B 58, 9858 (1998). doi:10.1103/PhysRevB.58.9858.
- [116] U. Fano. *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*. Physical Review 124, 1866 (1961).
- [117] F. Cerdeira, T. Fjeldly und M. Cardona. *Interaction between electronic and vibronic Raman scattering in heavily doped silicon*. Solid State Communications 13, 325 (1973).
- [118] S. Ray, D. Das und A. Barua. *Infrared vibrational spectra of hydrogenated amorphous silicon carbide thin films prepared by glow discharge*. Solar Energy Materials 15, 45 (1987).

- [119] A. Triska, D. Dennison und H. Fritzsche. *Hydrogen Content in Amorphous-Ge and Si Prepared by Rf Decomposition of GeH₄ and SiH₄*. Bulletin of the American Physical Society 20, 392 (1975).
- [120] W. Beyer und H. Wagner. *Determination of the hydrogen diffusion coefficient in hydrogenated amorphous silicon from hydrogen effusion experiments*. Journal of Applied Physics 53, 8745 (1982). doi:10.1063/1.330474.
- [121] D. Basa. *Annealing and crystallization processes in a hydrogenated amorphous Si—C alloy film*. Thin Solid Films 192, 121 (1990).
- [122] C. Burdick und E. Owen. *The Atomic Structure of Carborundum Determined by X-Rays*. Journal of the American Chemical Society 40, 1749 (1918).
- [123] A. Boulle, D. Chaussende, L. Latu-Romain, F. Conchon, O. Masson und R. Guinebretière. *X-ray diffuse scattering from stacking faults in thick 3C-SiC single crystals*. Applied Physics Letters 89, 091902 (2006). doi:10.1063/1.2338787.
- [124] K. Jun, R. Carius und H. Stiebig. *Optical characteristics of intrinsic microcrystalline silicon*. Physical Review B 66, 115301 (2002).
- [125] J. Casady und R. Johnson. *Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review*. Solid-State Electronics 39, 1409 (1996).
- [126] Bruker AXS. *TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data* (2008).
- [127] A. Kern, A. Coelho und R. Cheary. *Convolution Based Profile Fitting*. In E. Mittemeijer und P. Scardi, Herausgeber, *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*. Springer (2004). ISBN 3-540-40510-4.
- [128] H. Berger. *Study of the K α emission spectrum of copper*. X-Ray Spectrometry 15, 241 (1986). doi:10.1002/xrs.1300150405.
- [129] J. Langford. *A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function*. Journal of Applied Crystallography 11, 10 (1978).
- [130] G. Wertheim, M. Butler, K. West und D. Buchanan. *Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes*. Review of Scientific Instruments 45, 1369 (1974).
- [131] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam und M. W. Deem. *A General Recursion Method for Calculating Diffracted Intensities from Crystals Containing Planar Faults*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 433, 499 (1991). doi:10.1098/rspa.1991.0062.

Danksagung

Abschließend möchte ich mich noch bei einer Reihe von Personen bedanken, die die Durchführung meiner Doktorarbeit nach besten Kräften und in verschiedensten Formen unterstützt haben:

- Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Uwe Rau für die Betreuung der Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. Lorenz Singheiser für seine Zusage als Zweitgutachter zu fungieren.
- Herrn Prof. Dr. Reinhard Carius für die ausgezeichnete Betreuung, die spannende Themenstellung und viele interessante und lehrreiche Diskussionen.
- Markus Hülsbeck für die hervorragende technische Unterstützung und gute Zusammenarbeit im Ramanlabor.
- Dr. Werner Fischer und Mirko Ziegner für die Gelegenheit XRD-Messungen in ihrem Labor durchführen zu können sowie für viele hilfreiche Gespräche rund um das Experiment und die Ergebnisse.
- Dr. Martina Luysberg, Anna Heidt, Robert Imlau, Philipp Spiekermann und Daniela Eßer für die Präparation und Messung von TEM-Proben und die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse.
- Dr. Tao Chen, Maurice Nuys sowie Frank Pennartz für die Präparation von SiC-Schichten. Außerdem Dr. Sandra Schicho, Dr. Stefan Muthmann und Thomas Zimmermann für die Deposition einer ganzen Reihe von amorphen und mikrokristallinen Siliziumschichten. Sowie allen weiteren aktuellen und früheren Kollegen auf deren Schichten und Ergebnisse ich zurückgreifen konnte.
- Dr. Stefan Muthmann sei stellvertretend für alle Beteiligten bei der Realisierung des in-situ-Ramanspektrometers ein zusätzlicher Dank ausgesprochen.
- Kaining Ding für Messungen der Leitfähigkeit und Christian Sellmer für die Durchführung und Auswertung der Thermokraftmessungen.
- Josef Klomfass und Oliver Thimm für die Durchführung und Auswertung der PDS.
- Den Kollegen im 5-Kammer-Labor für die Toleranz bei meiner dauerhaften Belagerung des Abzugs für die Ätzversuche. Darüberhinaus auch Dr. Sascha Pust und Prof. Dr. Bernhard Wolfrum für die entscheidenden Ideen hierzu.
- Dr. Bernd Hinrichsen und Dr. Arnt Kern, die mir bei Fragen und Problemen zu TOPAS behilflich waren.
- Dr. Nikolay Zotov und Dr. Wolfhard Beyer für hilfreiche und interessante Diskussionen über die Mikrostruktur und den Ladungsträgertransport.
- Götz Gericke, Anna Heidt, Dr. Stefan Muthmann, Maurice Nuys, Dr. Jan Wördenweber sowie Thomas Zimmermann für die sorgfältige Überprüfung meines Manuskripts auf sprachliche, logische und fachliche Ungenauigkeiten sowie Thomas Müller und Joachim Schäfer für die Unterstützung bei einigen Grafiken.

- Susanne Griesen und Andrea Mülheims stellvertretend für die gesamte Verwaltung des IEK-5.
- Der „Kaffeerunde“ für immer wieder unterhaltsame Pausengespräche aber auch fachliche Hilfestellungen.
- Den Kollegen, die ich auf der Dienstreise nach Japan begleiten durfte, für zwei spannende und interessante Wochen.
- Meinen Eltern Rosemarie und Antonius sowie meiner Schwester Barbara, die mich auf meinem Weg stets unterstützt haben.
- Denjenigen, die ich nicht erwähnt habe und die trotzdem ihren Beitrag geleistet haben.

Additionally, I am grateful to Prof. Pere Roca i Cabarrocas for the opportunity to present and to discuss my work in his group and for guiding me through his institute in 2010.

Last but not least I would like to express my special thanks to Prof. Dr. Shuichi Nonomura and his group for their wonderful hospitality during our visit in Japan in 2011.

Band / Volume 163

Lidar observations of natural and volcanic-ash-induced cirrus clouds

C. Rolf (2013), IX, 124 pp

ISBN: 978-3-89336-847-1

Band / Volume 164

CO₂-Abscheidung, -Speicherung und -Nutzung:

Technische, wirtschaftliche, umweltseitige und gesellschaftliche Perspektive

Advances in Systems Analysis 2

W. Kuckshinrichs; J.-F. Hake (Eds.) (2012), iv, 354 pp

ISBN: 978-3-89336-850-1

Band / Volume 165

Interest Mediation and Policy Formulation in the European Union

**Influence of Transnational Technology-Oriented Agreements on European Policy
in the Field of Carbon Capture and Storage**

Advances in Systems Analysis 3

O. Schenk (2013), XIII, 253 pp

ISBN: 978-3-89336-852-5

Band / Volume 166

**Versagensverhalten plasmagespritzter Mg-Al-Spinell-Schichten
unter Thermozyklierung**

S. M. Ebert (2013), X, 173 pp

ISBN: 978-3-89336-853-2

Band / Volume 167

**Coupled modeling of water, vapor and heat in unsaturated soils -
Field applications and numerical studies**

C. Steenpaß (2013), X, 123 pp

ISBN: 978-3-89336-854-9

Band / Volume 168

**An analysis of the global atmospheric methane budget under different
climates**

A. Basu (2013), v, 110 pp

ISBN: 978-3-89336-859-4

Band / Volume 169

**Experimental determination of the partitioning coefficient of nopinone
as a marker substance in organic aerosol**

B. Steitz (2013), 132 pp

ISBN: 978-3-89336-862-4

Band / Volume 170

Ion Beam Treatment of Functional Layers in Thin-Film Silicon Solar Cells

W. Zhang (2013), xi, 191 pp

ISBN: 978-3-89336-864-8

Band / Volume 171

Pulvermetallurgische Herstellung von porösem Titan und von NiTi-Legierungen für biomedizinische Anwendungen

M. Bram (2013), X, 238 pp

ISBN: 978-3-89336-866-2

Band / Volume 172

IEK-3 Report 2013. Langlebige Elektrochemische Verfahrenstechnik

(2013), ca. 185 pp

ISBN: 978-3-89336-868-6

Band / Volume 173

Combined Steady State and High Cycle Transient Heat Load Simulation with the Electron Beam Facility JUDITH 2

Th. Loewenhoff (2013), XVI, 108 pp

ISBN: 978-3-89336-869-3

Band / Volume 174

High-Quality Thorium TRISO Fuel Performance in HTGRs

K. Verfondern, H. Nabielek, M.J. Kania, H.-J. Allelein (2013), viii, 109 pp

ISBN: 978-3-89336-873-0

Band / Volume 175

Characterization of effective hydraulic properties of unsaturated porous media using spectral induced polarization (SIP)

K. Breede (2013), xiv, 72 pp

ISBN: 978-3-89336-875-4

Band / Volume 176

Zur Mikrostruktur siliziumbasierter Dünnschichten für die Photovoltaik

F. Köhler (2013), i, 100 pp

ISBN: 978-3-89336-876-1

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zwb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

