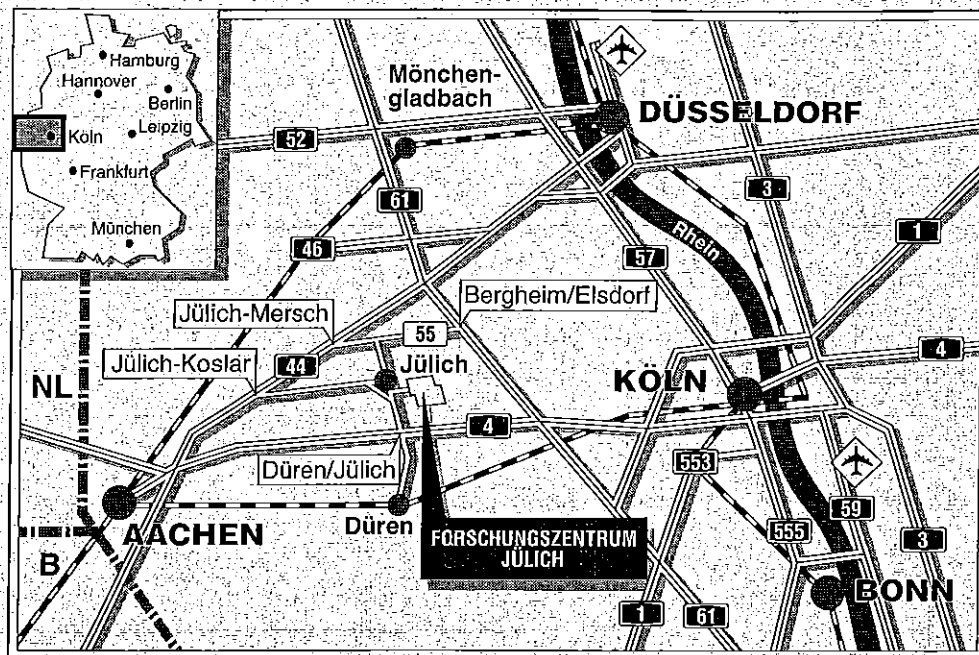


Institut für Schicht- und Ionentechnik

**Ladungsträgertransport- und
Rekombinationsuntersuchungen an
pin-Dioden aus amorphem Silizium
(a-Si:H) im Vorwärtsstrombetrieb**

Frank Becker



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2949

ISSN 0944-2952

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jüli-2949

D-61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Ladungsträgertransport- und Rekombinationsuntersuchungen an pin-Dioden aus amorphem Silizium (a-Si:H) im Vorwärtsstrombetrieb

Frank Becker

Abstract

The transport and recombination in hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) pin-diodes is investigated by its forward current densities, electroluminescence and optical properties. The diodes mainly consist of p-doped (p), intrinsic (i) and n-doped (n) amorphous silicon layers. The EL-quantum efficiency is constant at increasing forward bias, i. e. the current is a pure recombination current.

Time resolved measurements reveal the following: After applying a rectangular voltage pulse a space charge limited current is followed by a double injection recombination current with a delay time. The dependence of the delay time on various parameters, e. g. the puls repetition rate, the temperature and the voltage between the pulses is discussed in this work.

Simultaneously transients of the electroluminescence were measured, which show the beginning of the recombination with a certain delay time. These delay times are a measure of the average radiative lifetime (about 1 μ s at room temperature). The nonradiative lifetime can be calculated being less than 1ns by taking the low quantum efficiency.

Amorphous silicon has localized states in the band gap. This causes the trapping of charged carriers of the previous pulse in these states leading to a residual space charge. A high pulse repetition rate leads to a faster current rise due to these carriers. This can be seen more pronounced at low temperatures, because the thermal emission rate from the localized states in the extended states decreases. Although the drift mobility of both charge carriers decreases with increasing temperature, the delay of the current rise at a constant applied voltage decreases below about 200K, because of the trapping effect.

A series of pin-diodes with different i-layer thickness show, that the drift mobility of the holes is $2 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ at room temperature.

If no charged carriers remain in the sample, the delay time between the onset of the voltage and the recombination current is determined by the drift mobility of the holes. From the temperature dependence an activation energy of 0.57eV is obtained.

By comparison of the interference fringes of measured spectra with calculated spectra spectrally resolved EL-measurements reveal, that the EL in the temperature range $78\text{K} < T < 300\text{K}$ is generated in the i-layer very close to the p/i-contact.

Although the spectra shift to higher energies with decreasing temperature or increasing current density, the thickness of the emission layer does not change significantly and remains located very close to the p/i-contact.

Kurzfassung

Das Ziel der Arbeit ist die Untersuchung des Ladungsträgertransports und der Rekombination in Dioden aus wasserstoffhaltigem amorphem Silizium (a-Si:H). Dazu wurden die Dioden durch ihre Vorwärtsströme, Elektrolumineszenz (EL) und ihre optischen Eigenschaften charakterisiert. Die Dioden bestehen hauptsächlich aus einer Schichtenfolge aus p-dotiertem (p), undotiertem (i) und n-dotiertem (n) amorphem Silizium.

Da die EL-Quantenausbeute mit zunehmender Vorwärtsspannung nicht abnimmt, können Ladungsträger nicht ohne zu rekombinieren durch die Diode gelangen.

Zeitaufgelöste Messungen zeigen bei Anlegen eines Rechteckspannungspulses in Vorwärtsrichtung an die Diode zuerst einen raumladungsbegrenzten Strom, der nach einer Verzögerungszeit in einen höheren Doppelinjektionsstrom mit Rekombination übergeht. In der Arbeit wird die Abhängigkeit dieser Zeit von vielen Parametern diskutiert, z. B. von der Pulswiederholrate, der Temperatur und der Spannung zwischen den Pulsen.

Zu den zeitaufgelösten Strommessungen wurden zum ersten Mal Elektrolumineszenztransienten aufgenommen, welche den Beginn der Rekombination anzeigen und nach dem Ansteigen des Stroms mit einer kleinen Zeitverzögerung meßbar sind. Diese Verzögerungen sind ein Maß für die mittlere strahlende Lebensdauer. Sie beträgt bei Raumtemperatur etwa 1 μ s. Die nichtstrahlende Lebensdauer der Ladungsträger konnte aus der geringen absoluten EL-Quantenausbeute zu weniger als 1 ns ermittelt werden.

Typisch für das amorphe Silizium ist, daß in der Bandlücke lokalisierte Zustände sind. So führen z. B. schnelle Pulsfolgen bei Raumtemperatur zu einem schnelleren Stromanstieg, da Ladungsträger vom vorherigen Puls in diesen Zuständen verbleiben. Dies macht sich noch deutlicher bei tiefen Temperaturen bemerkbar, da die thermische Emissionrate aus den lokalisierten Zuständen abnimmt. Der Effekt ist so groß, daß die Verzögerung des Stromanstiegs in Bezug zur angelegten Spannung unterhalb von ca. 200 K wieder kürzer wird, obwohl die Driftbeweglichkeiten beider Ladungsträger abnimmt.

Eine Meßserie mit Dioden verschiedener i-Schichtdicke zeigt, daß die Driftbeweglichkeit der Löcher zum Abbau der Elektronenraumladung unter der Annahme eines homogenen elektrischen Feldes $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur beträgt.

Wird die Diode lange Zeit stromlos gehalten, so verbleiben keine Überschußladungsträger in den lokalisierten Zuständen. Wird dann eine konstante Spannung angelegt, so wird die Verzögerung bis zum Rekombinationsstrom mit abnehmender Temperatur länger, da die Driftbeweglichkeit der Löcher abnimmt. Daraus ergibt sich eine Löcheraktivierungsenergie von 0,57 eV.

Spektralaufgelöste EL-Messungen zeigen aus einem Vergleich mit berechneten Spektren, daß die EL bei Temperaturen im Intervall $78 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ in der i-Schicht nahe an der p/i-Grenzfläche erzeugt wird.

Obwohl sich die Spektren mit abnehmender Temperatur oder zunehmender Stromdichte zu höheren Energien verschieben, ändert sich die Breite des Emissionsorts an der p/i-Grenzfläche nicht wesentlich.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Meßmethoden	3
2.1 Stationärer Vorwärtsstrom und Elektrolumineszenz in pin-Dioden	3
2.1.1 Grundlagen der Lumineszenz	3
2.1.2 Die pin-Diode im Vorwärtsstrombetrieb	10
2.2 Zeitliche Entwicklung des Stroms und der Elektrolumineszenz	16
2.2.1 Zeitliche Entwicklung des Vorwärtsstroms	16
2.2.2 Zeitliche Entwicklung der Elektrolumineszenz	18
2.3 Spektralaufgelöste Elektrolumineszenz	19
2.3.1 Die spektrale Verschiebung	19
2.3.2 Das optische Vielschichtenprogramm	20
2.3.3 Optische Charakterisierung	23
2.3.3.1 Transmission, Reflexion, Ellipsometrie	23
2.3.3.2 Photothermische Deflektionsspektroskopie	23
3 Experimenteller Aufbau und gemessene Proben	28
3.1 Strom- und Elektrolumineszenzmessungen	28
3.2 Photothermische Deflektionsspektroskopie	29
3.3 Gemessene Schichten und pin-Dioden	30
4 Experimentelle Ergebnisse mit Auswertung	32
4.1 Stationäre Messungen	32
4.1.1 Integrale Elektrolumineszenz	32
4.1.2 Einfluß von Infrarotbeleuchtung auf die Elektrolumineszenz	37
4.2 Zeitaufgelöste Messungen	39
4.2.1 Variation der Pulszwischenzeit	39
4.2.1.1 Einzelpulsexperiment	39
4.2.1.2 Frequenzabhängigkeit	42
4.2.1.3 Abschaltverhalten	45

4.2.2	Pulshöhenänderung	47
4.2.3	Vorspannungsänderung	48
4.2.4	Pulslängenänderung	51
4.2.5	i-Schichtdickenänderung	52
4.2.6	Temperaturabhängigkeit	58
4.2.7	pin- und p ⁺ n-Dioden im Vergleich	64
4.2.8	Einfluß der Degradation	67
4.3	Spektral aufgelöste Messungen	71
4.3.1	Optische Charakterisierung der Einzelschichten	71
4.3.1.1	Transmissions-, Reflexionmessungen, Ellipsometrie	71
4.3.1.2	Photothermische Deflektionsspektroskopie	72
4.3.2	Elektrolumineszenzmeßergebnisse	73
4.3.3	Vergleich mit Berechnungen des Schichtenprogramms	80
4.3.4	Tiefenaufgelöste Photolumineszenzmessungen	83
5	Vergleich mit Modellrechnungen	85
6	Zusammenfassung	86
7	Anhang	88
8	Literaturverzeichnis	91

1 Einleitung

Wasserstoffhaltiges amorphes Silizium ($a\text{-Si:H}$) kann durch plasmaunterstützte, chemische Gasphasendeposition auf bis zu 1m^2 großen Substraten abgeschieden werden. Deshalb ist es besonders gut für die großflächige Elektronik geeignet. $a\text{-Si:H}$ findet beispielsweise als Photoleiterbeschichtung auf Kopiertrommeln und als Material für Dünnschichtfeldeffekttransistoren zur Ansteuerung von Flüssigkristall-Punkten in flachen Bildschirmen Verwendung. pin-Dioden aus $a\text{-Si:H}$ und dessen Legierungen werden auf Anwendbarkeit als Detektoren für Röntgen- und Teilchenstrahlung untersucht. Für die Detektion sichtbaren Lichts /1/ werden sie kommerziell eingesetzt. In Faxgeräten dienen die Dioden als Photodetektoren und Schalter in ein- oder zweidimensionalen Sensoren. Ein aktives Bauelement mit großflächiger pin-Struktur ist die Dünnschichtsolarzelle /2/. Die besten Solarmodule erreichen zur Zeit einen stabilen Wirkungsgrad von 10%. Lumineszenzdioden (LED) auf der Basis von Legierungen, z. B. $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ /3/, $a\text{-SiN}_x\text{H}$ und $a\text{-SiO}_x\text{H}$ mit verschiedenen Emissionsenergien je nach Legierungsanteil x , sind seit zehn Jahren Gegenstand der Forschung. Die Quantenausbeuten der Lumineszenzdioden sind noch klein, obwohl aufgrund der fehlenden Fernordnung im $a\text{-Si:H}$ die optischen Übergänge quasi direkt sind. Durch aufwendigere Strukturen wie z. B. Übergitter ist aber eine Erhöhung des LED-Wirkungsgrades möglich /3/. Technologische Verbesserungen dieser Art sind beim Design amorpher Bauelemente weit verbreitet, da bei vielen Anwendungen die nichtstrahlende Rekombination von Elektron-Loch-Paaren ein störender Faktor ist. Die mikroskopischen Mechanismen der Rekombination sind weitgehend unbekannt. Daher ist ein wesentliches Ziel dieser Arbeit, die Rekombinationsmechanismen und Transportvorgänge der Überschußladungsträger zu untersuchen. Zur Bestimmung der Rekombination werden in dieser Arbeit Elektrolumineszenzexperimente ausgewertet. Hierbei wird eine elektrische Spannung an ein Bauelement mit pin- oder Schottky-Struktur angelegt, so daß ein Teil der injizierten Ladungsträger unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung rekombiniert.

Zur Charakterisierung der pin-Dioden wurden im wesentlichen drei Meßmethoden angewandt:

1. Stationäre Strom- und Elektrolumineszenzmessungen erlauben Aussagen zur Natur des elektrischen Stroms in pin-Dioden, da zwischen Majoritätsladungsträgerstrom und Rekombinationsstrom unterschieden werden kann. Ein Majoritätsladungsträgerstrom würde z. B. den kleinen LED-Wirkungsgrad erklären.
2. Zeitaufgelöste Messungen liefern Aussagen über strahlende bzw. nichtstrahlende Lebensdauern, über Transitzeiten der Ladungsträger durch die Diode und ihre Beweglichkeiten. Diese Messungen sind deshalb nicht nur für Schaltanwendungen wichtig. Das langsame Schaltverhalten der pin-Dioden aus $a\text{-Si:H}$ im Vergleich zu kristallinen pin-Dioden begünstigt die zeitliche Trennung der Ladungsträgertransport- und Rekombinationsprozesse.
3. Spektralaufgelöste Messungen geben durch Vergleich mit berechneten Spektren den Ort der Emission wieder.

Degradationsexperimente, bei denen bei Lichteinstrahlung mehr Defekte im $a\text{-Si:H}$ entstehen, führen meist zu einer Verschlechterung der elektronischen Eigenschaften der Bauelemente. Dieser Degradationseffekt (Staebler-Wronski-Effekt) macht sich z. B. bei Schaltdioden in längeren Schaltzeiten und bei der Solarzelle in einer Verminderung des Wirkungsgrades durch eine nachteilige Änderung des elektrischen Feldes in der Zelle und erhöhte Rekombination über Defekte bemerkbar. Die Elektrolumineszenzausbeute verringert sich ebenfalls.

Sämtliche pin-Proben wurden mit plasmaunterstützter, chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) hergestellt und haben bis auf wenige Ausnahmen Solarzellenstruktur. Im Vordergrund steht die Interpretation und Auswertung der Raumtemperaturdaten, da dies die typische Anwendungstemperatur der Dioden ist.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

Nach der Einleitung in Kapitel 1 werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Meßmethoden erläutert, nämlich Strom-, Elektrolumineszenzmessungen und optische Meßverfahren. In Kapitel 3 werden die experimentellen Aufbauten kurz beschrieben. In Kapitel 4 werden die Meßergebnisse vorgestellt, ausgewertet und diskutiert. In Kapitel 5 werden einige der experimentellen Ergebnisse mit Modellrechnungen verglichen.

2 Grundlagen der Meßmethoden

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Lumineszenz und des Stromdurchflusses in pin-Dioden erläutert. Dieses einführende Kapitel ist wie das Kapitel 4 über die experimentellen Ergebnisse in drei Unterkapitel über stationäre, zeitaufgelöste und spektralaufgelöste Elektrolumineszenzmessungen untergliedert. Im letzten Unterkapitel werden einige optische Meßverfahren beschrieben, die als Voraussetzung für die Berechnung von Elektrolumineszenzspektren dienen.

2.1 Stationärer Vorwärtsstrom und Elektrolumineszenz in pin-Dioden

Unter stationären Vorwärtsstrom- und Elektrolumineszenzmessungen werden Experimente verstanden, bei denen nach Anlegen einer konstanten Spannung in Durchlaßrichtung an die Diode, der Strom und die Elektrolumineszenz nach Erreichen ihrer Sättigungswerte gemessen werden. Im folgenden wird zuerst auf die Entstehung der Lumineszenz im a-Si:H eingegangen.

2.1.1 Grundlagen der Lumineszenz

Wasserstoffhaltiges amorphes Silizium hat eine Nahordnung, die ähnlich wie beim kristallinen Silizium durch Ausbildung von sp^3 -Orbitalen verursacht wird. Bindungswinkel- und Bindungslängenfluktuationen führen aber zu exponentiell verlaufenden Bandausläufern im Zustandsdichtediagramm (Abbildung 2.1). Außerdem gibt es Zustände in der Bandlücke, die von nicht abgesättigten Bindungen (dangling bonds) verursacht werden. Aufgrund der Coulombabstoßung zwischen Elektronen ist die energetische Lage der dangling bond Zustände bei Doppelbesetzung höher als bei Einfachbesetzung oder Nichtbesetzung. Bei $T=0K$ können scharfe Beweglichkeitskanten (E_c und E_v in Abbildung 2.1) definiert werden, die die lokalisierten Zustände in der Beweglichkeitsbandlücke von den ausgedehnten Zuständen außerhalb der Bandlücke trennen. Für höhere Temperaturen können die Beweglichkeitskanten nicht mehr scharf definiert werden. In Abbildung 2.1 sind für intrinsisches a-Si:H die strahlenden Übergänge 3 und 4 eingezeichnet, die beide für die Photolumineszenz oder die Elektrolumineszenz maßgebend sind. Optische Übergänge sind quasi direkt, da beim a-Si:H durch das Fehlen der Fernordnung der Quasiimpuls k nicht definiert werden kann. Die ebenfalls eingezeichnete Besetzung des Leitungsbandausläufers mit Elektronen (n) ergibt sich im stationären Fall nach Anregung durch Photonen oder Doppelinjektion von Ladungsträgern in pin-Dioden. In folgender Abbildung sind nur die Übergänge für Elektronen eingezeichnet, für Löcher gelten analoge Überlegungen.

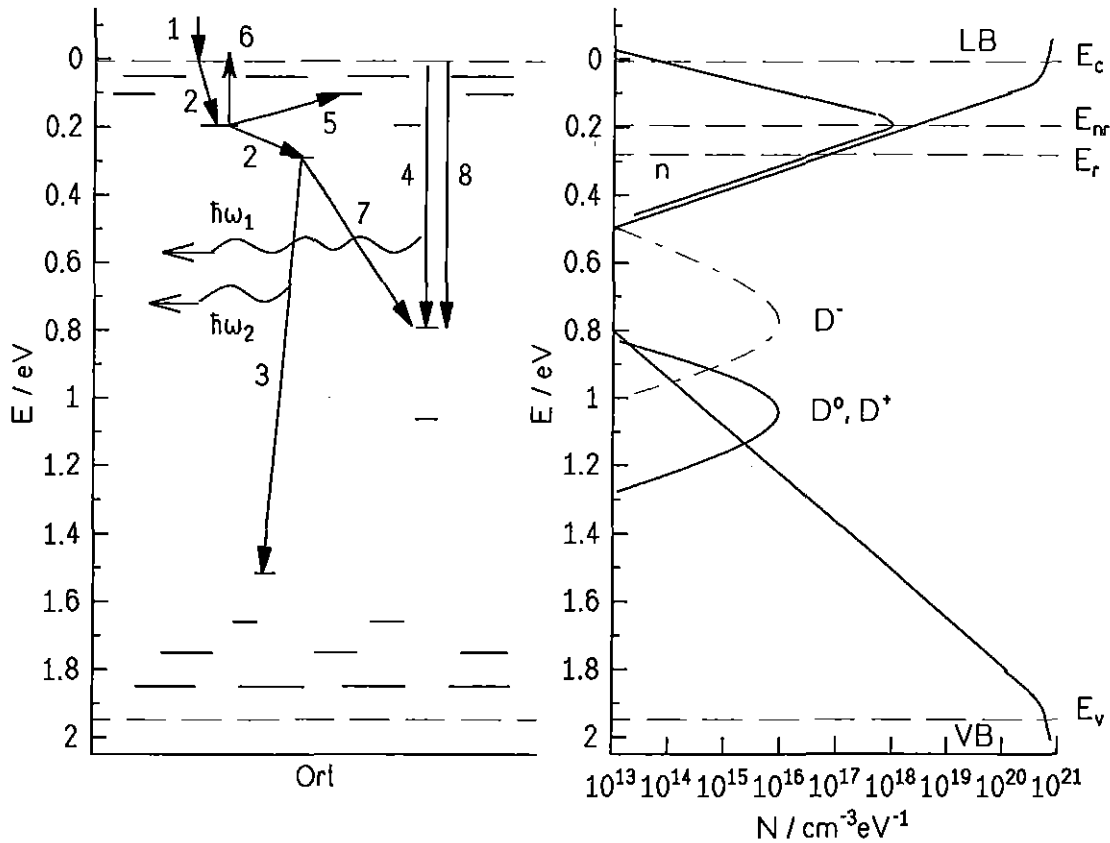


Abb. 2.1: Energie-Orts-Diagramm und Ein-Elektronen-Zustandsdichte N von a-Si:H, D^- bezeichnet einen dangling bond Zustand, der doppelt besetzt ist, und D^0, D^+ bezeichnen dangling bond Zustände, die einfach oder nicht besetzt sind. n gibt die Besetzung des Leitungsbandausläufers an (die Achsenbeschriftung gilt nicht für die Elektronendichte n), LB=Leitungsband, VB=Valenzband, E_{nr} und E_r =Demarkationsniveaus (siehe Text).

Nach der Generation von Elektronen und Löchern durch Lichtanregung mit Photonenergien, die größer als $E_c - E_v$ sind, oder durch Doppelinjektion in pin-Dioden thermalisieren die Ladungsträger in den Bändern (Übergang 1 in Abbildung 2.1) und in den Bandausläufern (Übergang 2). Thermalisierung bedeutet, daß die Ladungsträger mit der Zeit energetisch tiefere Zustände erreichen und die Energie zur Anregung von Schwingungen der Si- und H-Atome (in amorphen Materialien spricht man von lokalen Phononen) abgegeben wird. Die Ladungsträger können dann strahlend (Übergang 3 in Abbildung 2.1) oder nichtstrahlend rekombinieren. Die nichtstrahlende Rekombinationswahrscheinlichkeit wird mit zunehmender Temperatur größer, da die Ladungsträger über die Beweglichkeitskanten in die ausgedehnten Zustände gehoben werden (Übergang 6 in Abbildung 2.1), sich dort in die Nähe von dangling bond Zuständen bewegen können, wieder thermalisieren, und nichtstrahlend rekombinieren. Ratenbestimmender Schritt ist das nichtstrahlende Tunneln von Elektronen aus dem Leitungsbandausläufer zu neutralen dangling bonds (Übergang 7 in Abbildung 2.1). Elektronen aus doppelt besetzten dangling bonds können dann mit Löchern aus dem Valenzbandausläufer nichtstrahlend rekombinieren. Die Dichte der Elektronen im Leitungsbandausläufer ist ungefähr dort am größten, wo die thermische Emissionswahrscheinlichkeit und die nichtstrahlende Rekombinationswahrscheinlichkeit (Kehrwert der

nichtstrahlenden Lebensdauer) gleich sind. Die Energie, bei der dies der Fall ist, wird Demarkationsniveau E_{nr} genannt (Abbildung 2.1).

Die thermische Emissionswahrscheinlichkeit ist das Produkt aus dem Boltzmannfaktor und einem Vorfaktor, der einer typischen Schwingungsfrequenz entspricht:

$$\omega_0 \exp\left(\frac{-E_{nr}}{kT}\right) = \frac{1}{\tau_{nr}} \Rightarrow$$

$$E_{nr} = kT \ln(\omega_0 \tau_{nr})$$

ω_0	=	10^{12}s^{-1} , typische Phononenfrequenz
k	=	Boltzmannkonstante
T	=	Temperatur
τ_{nr}	=	nichtstrahlende Lebensdauer

Entsprechendes gilt für das Demarkationsniveau E_r , bei dem die thermischen Emissionswahrscheinlichkeit gleich der strahlenden Rekombinationswahrscheinlichkeit ist:

$$E_r = kT \ln(\omega_0 \tau_r) \quad \text{Gl. [2.1]}$$

τ_r	=	strahlende Lebensdauer
----------	---	------------------------

Strahlend rekombinieren können nur Ladungsträger aus tiefen Zuständen bei E_r . E_r liegt für Temperaturen, die höher als ca. 70K sind, unterhalb E_{nr} , da dann die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Übergangs kleiner als die Wahrscheinlichkeit eines nichtstrahlenden Übergangs ist. Mit zunehmender Temperatur liegt das Maximum der Elektronenverteilung tiefer und die Rekombinationsenergie nimmt gemäß Gleichung [2.1] ab. Im folgenden werden die oben erwähnten und für diese Arbeit relevanten Rekombinationsprozesse nach Lichtanregung oder Ladungsträgerdoppelinjektion genauer erläutert. Einen Überblick über alle Rekombinationsprozesse ist bei Street /4/ zu finden.

Bandausläuferlumineszenz:

Unter Bandausläuferlumineszenz werden die strahlenden Übergänge zwischen den Bandausläufern verstanden (Übergang 3 in Abbildung 2.1). Bei Temperaturen unterhalb von ungefähr 150K (hängt von der Anregungsdichte ab) und bei Proben mit kleinen Defektdichten ist diese Übergangswahrscheinlichkeit größer als die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Übergangs in Defektzustände (Übergang 4 in Abbildung 2.1). Zur Erklärung der Photolumineszenz (PL) bei tiefen Temperaturen genügt ein relativ einfaches Modell /5/. Nach der Elektron-Loch-Paargeneration an einem Ort durch ein absorbiertes Photon thermalisieren die Ladungsträger in den Bandausläufern. Dadurch werden sie statistisch (räumlich und energetisch) getrennt und in tiefen Bandausläuferzuständen verteilt eingefangen (getrappt). Die schnelle Thermalisierung und der trapping-Vorgang durch die Bandausläuferzustände begrenzen die Separation von Elektron und Loch bei tiefen Temperaturen auf höchstens 5-10nm /6/. Dies reicht im allgemeinen für die Aufhebung der geminate Paarung aus /7/, d. h. die Korrelation zwischen Elektron und Loch, die aus einem Photon an einem Ort generiert

wurden, wird aufgehoben. Nur bei tiefen Temperaturen und kleinen Anregungsdichten besteht ein Anteil der PL aus der Rekombination von geminate Paaren. Im Falle der Elektrolumineszenz (EL) in pin-Dioden gibt es keine geminate Paarung, da Elektronen vom n-Kontakt und Löcher vom p-Kontakt unabhängig voneinander injiziert werden. Nach der Thermalisierung rekombiniert ein Teil der Ladungsträger strahlend. Die strahlende Rekombination ist ein Tunnelprozeß zwischen lokalisierten Zuständen und damit exponentiell vom Abstand des Rekombinationspartners abhängig /8/. Die strahlende Lebensdauer τ_r für einen bestimmten Elektron-Loch-Abstand r beträgt:

$$\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{2r}{r_0}\right) \quad \text{Gl. [2.2]}$$

$$\begin{aligned} \tau_0 &= 10^{-8} \text{s, was typisch für Dipolstrahlung ist} \\ r_0 &= 1 \text{nm} = \text{Bohr-Radius oder Lokalisierungslänge des mit einem Elektron besetzten} \\ &\quad \text{lokalisierten Zustands} \end{aligned}$$

Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der strahlenden Lebensdauer von r , siehe Gleichung [2.2], ergibt sich eine breite Lebensdauerverteilung, d. h. 1½ Dekaden mit Maxima bei 1µs-1ms. Die Lebensdauerverteilungen der PL und der EL unterscheiden sich geringfügig bei gleicher Anregungsdichte /9/. Bei der EL ist der Anteil langer Rekombinationszeiten etwas geringer. Dieser Unterschied kann noch nicht ausreichend erklärt werden.

Die nichtstrahlenden Übergänge sind ebenfalls Tunnelübergänge zwischen lokalisierten Zuständen und können daher in ähnlicher Form wie in Gleichung [2.2] beschrieben werden. Übergänge über den Abstand r sind im Bandausläufer (Übergang 2 in Abbildung 2.1) und zwischen lokalisierten Zuständen und dangling bonds (Übergang 7) möglich /5/. Die nichtstrahlende Lebensdauer τ_{nr} beträgt:

$$\tau_{nr} = \frac{1}{\omega_0} \exp\left(\frac{2r}{r_0}\right) \quad \text{Gl. [2.3]}$$

$$\begin{aligned} \omega_0 &= 10^{12} \text{s}^{-1}, \text{ typische Phononenfrequenz} \\ r_0 &= \text{größerer Bohr-Radius der beiden beteiligten lokalisierten Zustände} \end{aligned}$$

Für den Überlapp der Wellenfunktionen der am Tunnelprozeß beteiligten Zustände ist die größere Abklinglänge der beiden Wellenfunktionen maßgebend. Da sie für ein dangling bond nur 0,5nm beträgt, ist r_0 bei Rekombination über einen Defektzustand entweder 0,8nm für ein Loch oder 1nm für ein Elektron /6/.

Temperatureinfluß auf die Intensität der Bandausläuferlumineszenz:

Die Intensität der Bandausläuferlumineszenz ändert sich bei tiefen Temperaturen ($T < 50\text{K}$) kaum und nimmt bei höheren Temperaturen ab. Deshalb werden für diese beiden Temperaturbereiche die Vorgänge getrennt beschrieben.

$T < 50\text{K}$:

Zwischen 2K und 50K bleibt die Quantenausbeute nahezu konstant. Sie nimmt nur leicht zu, da Elektronen und Löcher zueinander diffundieren können. Grund dafür sind up-hop Prozesse (Übergang 5 in Abbildung 2.1), d. h. thermische Anregungen zu höheren Zuständen in den Bandausläufern. Durch diese Prozesse wird die Anzahl der Zustände für den nachfolgenden Tunnelschritt erhöht /10/ und damit die Lebensdauer der Ladungsträger kürzer.

$T > 50\text{K}$:

Oberhalb von 50K ist die Diffusion einzelner Ladungsträger zu Defekten dominierend. Deshalb geht die Quantenausbeute der Bandausläuferlumineszenz stark zurück. Bei Temperaturen knapp oberhalb von 50K bestimmen up-hop Prozesse die Diffusion, da nach einem solchen Prozeß weitere down-hop Prozesse (Übergang 2 in Abbildung 2.1) möglich sind. Mit weiter zunehmender Temperatur können Ladungsträger aus Bandausläuferzuständen über die Beweglichkeitskanten in ausgedehnte Zustände gehoben werden. Die nichtstrahlende Rekombination bei höheren Temperaturen wird deshalb durch die thermische Aktivierung der getrapten Ladungsträger zu den Beweglichkeitskanten mit anschließender Diffusion zu nichtstrahlenden Rekombinationszentren interpretiert /8/. Werden nur die Elektronen betrachtet, so kann die thermische Verminderung der PL- und EL-Intensität durch einen Konkurrenzprozeß zwischen einer von der Temperatur unabhängigen strahlenden Wahrscheinlichkeit $R_r = 1/\tau_r$ und einer thermisch aktivierten nichtstrahlenden Wahrscheinlichkeit $\omega_0 \exp(-E_r/kT)$ interpretiert werden /11/. Unter der Annahme, daß der Anteil der Ladungsträger strahlend rekombiniert, der sich unterhalb des Demarkationsniveaus für strahlende Rekombination E_r befindet, ist die relative Quantenausbeute η ungefähr das Verhältnis der Zustandsdichte unterhalb des Demarkationsniveaus E_r zur gesamten Zustandsdichte des exponentiell verlaufenden Bandausläufers /8/:

$$\eta = \frac{\int_{E_r}^{\infty} \exp\left(\frac{-E}{E_0}\right) dE}{\int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-E}{E_0}\right) dE} = \exp\left(\frac{-E_r}{E_0}\right)$$

mit der Zustandsdichte

$$N_0 \exp\left(\frac{-E}{E_0}\right)$$

N_0	=	Zustandsdichte an der Beweglichkeitskante
E	=	energetischer Abstand zur Beweglichkeitskante
E_0	=	Maß für den Verlauf der Zustandsdichte

Mit E_r aus Gleichung [2.1] folgt:

$$\eta = \exp\left(\frac{-kT \ln(\omega_0 \tau_r)}{E_0}\right)$$

In Kurzschreibweise gilt also:

$$\eta = \exp\left(\frac{-T}{T_0}\right) \quad \text{Gl. [2.4]}$$

mit

$$T_0 = \frac{E_0}{k \ln(\omega_0 \tau_r)} = \frac{E_0}{k \ln(10^{12} \text{s}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{s})} = \frac{E_0}{20k} \quad \text{Gl. [2.5]}$$

Aus PL-Messungen ergibt sich $T_0=23\text{K}$, d. h. E_0 beträgt 40meV , welches nur etwas größer als der wirkliche Wert für den Leitungsbandausläufer ist. Es zeigt sich später in den Messungen, daß die Annahme einer konstanten strahlenden Lebensdauer τ_r nicht zutrifft. Das führt zu kleineren Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von der Formel. Die obige Herleitung gilt nur für kleine relative Quantenausbeuten

$$\eta = \frac{I_{\text{PL}}(T)}{I_{\text{PL}}(0)},$$

und somit für Temperaturen, die größer als ca. 80K sind. Bis hinunter zu 78K beschreibt Gleichung [2.4] die Quantenausbeute mit hinreichender Genauigkeit. Für kleinere Temperaturen muß auf aufwendigere Rechnungen zurückgegriffen werden [12]. Die logarithmische Auftragung der Intensität gegen die Temperatur gemäß Gleichung [2.4] hat sich bei PL- [8,13] und EL- [14] Experimenten bewährt.

Die Diskussionen oben gelten nur für die Bandausläuferlumineszenz, für den anderen Anteil der Lumineszenz, der Defektlumineszenz, gelten andere funktionale Zusammenhänge für die Temperaturabhängigkeit der Intensität und die spektrale Verschiebung mit der Temperatur.

Defektlumineszenz:

Zusätzlich zur Bandausläuferlumineszenz gibt es noch einen weiteren Lumineszenzanteil, der bei hohen Temperaturen oder Proben mit hohen Defektdichten detektierbar ist. Dieser Lumineszenzanteil überwiegt bei Aufdampfmaterial mit hoher Defektdichte, gute Proben aus plasmaunterstützter, chemischer Gasphasendeposition zeigen diese Lumineszenz nur bei hohen Temperaturen oder Dotierung. Der Übergang ist durch Pfeil 4 in Abbildung 2.1 für intrinsisches a-Si:H dargestellt. Aus Energieabschätzungen folgt, daß dieser Übergang von hohen Zuständen in neutrale dangling bonds stattfindet [15]. Das Maximum der Emission liegt bei $0,8\text{-}0,9\text{eV}$. Nichtstrahlender Konkurrenzprozeß zur Defektlumineszenz ist Übergang 8 in Abbildung 2.1.

Nach Street /15/ kann die strahlende Rekombination in dotierten Materialien, die mit zunehmender Dotierung defektreicher werden, in zwei Schritte eingeteilt werden:

- 1) Einfang eines Minoritätsladungsträgers in einen geladenen Defektzustand mit entgegengesetzter Ladung.
- 2) Strahlende Rekombination eines Majoritätsladungsträgers mit dem entstandenen neutralen Defekt.

Für n- und p-dotierte Proben ergeben sich somit etwas verschiedene Rekombinationsenergien von 0,8eV bzw. 0,9eV /15/. Da intrinsisches a-Si:H schwach n-leitend ist, gilt für dieses Material die strahlende Rekombination des n-dotierten Materials, welche in Abbildung 2.1 eingezeichnet ist. Bei tiefen Temperaturen ist die Defektlumineszenz nur bei relativ hohen Defektdichten um 10^{18}cm^{-3} detektierbar, da sie von der Bandausläuferlumineszenz überdeckt wird /11/. Eine noch größere Defektdichte führt zu einer Unterdrückung der gesamten Lumineszenz, da die nichtstrahlende Rekombination über Defekte bezogen auf die gesamte strahlende Rekombination immer größer wird. Ab Defektdichten oberhalb von 10^{19}cm^{-3} läßt sich keine Lumineszenz mehr beobachten. Die Verschiebung zu kleineren Rekombinationsenergien mit ansteigender Temperatur ist bei der Defektlumineszenz wesentlich geringer ausgeprägt als bei der Bandausläuferlumineszenz /11,15/. Sie hat den gleichen funktionalen Zusammenhang wie die halbe Bandlückenänderung mit der Temperatur und beträgt $2,4 \cdot 10^{-4} \text{eVK}^{-1}$ /16/. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Defektlumineszenz ist ebenfalls geringer als die der Bandausläuferlumineszenz /11/.

2.1.2 Die pin-Diode im Vorwärtsstrombetrieb

Aus wasserstoffhaltigem amorphem Silizium lassen sich pin-Dioden herstellen, die Anwendungen verschiedenster Art erlauben. Der typische Aufbau einer pin-Diode mit a-SiC:H-Pufferschicht (Solarzelle) ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Auf ein mit transparentem, leitfähigem Oxid beschichtetem Glassubstrat wird Bor-dotiertes a-SiC:H als p-Schicht deponiert. Die darauf aufgebrachte Pufferschicht mit einem etwas größeren Bandabstand als dem der i-Schicht wirkt u. a. als Elektronenbarriere und als Fensterschicht. Die eigentliche Absorptionsschicht bei der Solarzelle ist die i-Schicht. Auf diese wird Phosphor-dotiertes a-Si:H als n-Kontakt mit Silber als Rückkontakt aufgebracht. Der größte Teil der in dieser Arbeit gemessenen pin-Dioden hat diese Solarzellenstruktur. Da sie hier hauptsächlich durch ihre Eigenschaften im Vorwärtsstrombetrieb charakterisiert werden, ist in folgendem Bild zusätzlich die Polarität der angelegten Spannung für Durchlaßrichtung und die Hauptemissionsrichtung der Elektrolumineszenz eingezeichnet.

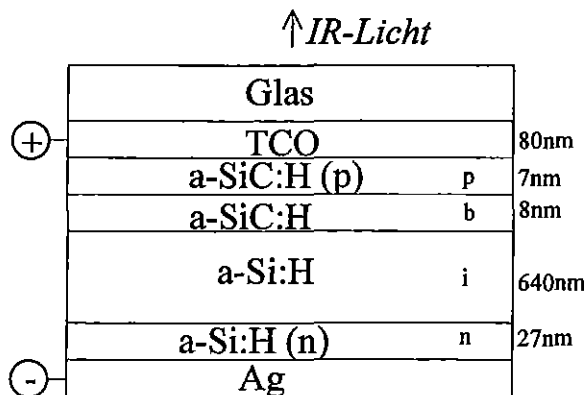


Abb. 2.2: Aufbau einer pin-Diode mit Pufferschicht und dünnem, glattem, transparentem, leitfähigem Oxid (TCO) mit typischen Schichtdicken und Kurzbezeichnungen der amorphen Schichten. p bedeutet p-dotiert, b Pufferschicht, i intrinsisch, n n-dotiert.

Eine in Durchlaßrichtung betriebene pin-Diode hat folgenden Bandkantenverlauf (Darstellung ohne den TCO- und Ag-Kontakt):

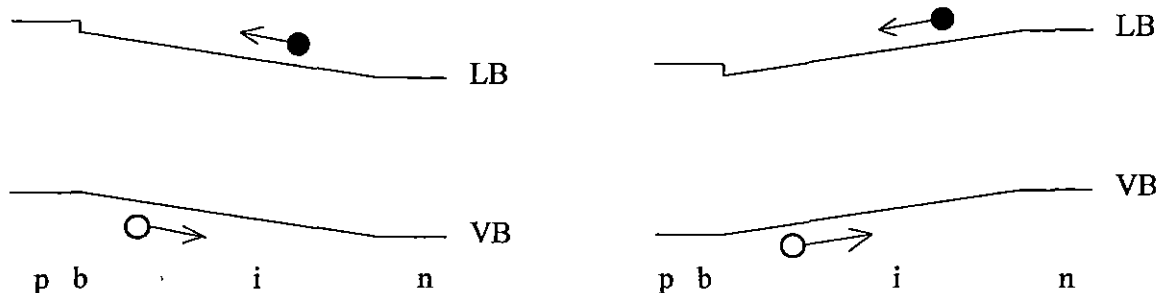


Abb. 2.3: Schematischer Bandkantenverlauf einer pin-Diode mit Puffer-Schicht (b) aus a-SiC:H im Vorwärtsstrombetrieb bei kleiner (links) und großer (rechts) Vorwärtsspannung. Die Elektronen sind als ausgefüllte und die Löcher als offene Kreise dargestellt.

Im Durchlaßbereich werden Elektronen von der n-Seite und Löcher von der p-Seite in die i-Schicht injiziert. Die Grenzfläche zwischen Pufferschicht und i-Schicht wirkt dabei als kleine Elektronenbarriere. Es gibt drei Verlustmechanismen für die Ladungsträger:

- 1) Nichtstrahlende Rekombination
- 2) Strahlende Rekombination
- 3) Fluß der elektrischen Ladungsträger durch die Diode ohne Rekombination.

Die Bewegung der Ladungsträger ist bei positivem elektrischen Feld (Abbildung 2.3 rechts) durch deren Drift bestimmt, d. h. die Ladungsträger bewegen sich unter der Einwirkung des elektrischen Feldes E mit den Driftgeschwindigkeiten:

$$v_{dn} = \mu_{dn} E$$

$$v_{dp} = \mu_{dp} E$$

v_{dn}	=	Driftgeschwindigkeit der Elektronen
v_{dp}	=	Driftgeschwindigkeit der Löcher
μ_{dn}	=	Driftbeweglichkeit der Elektronen
μ_{dp}	=	Driftbeweglichkeit der Löcher

Einen Überblick über den Ladungsträgertransport im a-Si:H geben Overhof und Thomas /17/. Bei Temperaturen zwischen ca. 50K-100K sind die Driftbeweglichkeiten der Ladungsträger durch thermisch aktivierte hopping Prozesse in den Bandausläufern bestimmt /18/. Die Driftbeweglichkeit der Elektronen μ_{dn} kann dann bis zu $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ betragen, wenn hohe elektrische Felder unterhalb 70K angelegt werden /19,20/. Hoheisel et al. /21/ zeigen, daß bei Temperaturen bis 50K die Photoleitfähigkeit nicht nur durch hopping Prozesse, sondern auch durch die Drift von photogenerierten Ladungsträgern während der Thermalisierung knapp über den Beweglichkeitskanten interpretierbar ist. Ab Temperaturen von ca. 100K dominieren Aktivierungen von Ladungsträgern in die Bänder. Der Ladungsträgertransport kann dann durch das sogenannte multiple trapping Modell /22/ beschrieben werden. Dieser Transport ist etwas stärker von der Temperatur abhängig als der Transport in den Bandausläufern. Nach dem multiple trapping Modell können sich die Ladungsträger nur in den ausgedehnten Zuständen mit den Bandbeweglichkeiten μ_n und μ_p bewegen. Es gibt den Zusammenhang zwischen Ladungsträgereinfang in Haftstellen, thermischer Emission und Ladungsträgertransport an und beschreibt die Ladungsträgerverteilung bei vielen Experimenten in dieser Arbeit im Temperaturbereich von ca. 100K-400K. Während der Verweildauer in lokalisierten Zuständen ist kein Transport möglich. Die thermische Emissionswahrscheinlichkeit aus diesen Zuständen hängt vom energetischen Abstand zur Beweglichkeitskante ab. Mit zunehmender Temperatur können tiefer getrappte Ladungsträger aus den Bandausläuferzuständen in zur Leitfähigkeit beitragende, ausgedehnte Zustände angeregt werden. Deshalb erhöhen sich die Driftbeweglichkeiten mit zunehmender Temperatur. Bei 300K findet der Ladungsträgertransport zum größten Teil in den ausgedehnten Zuständen statt /23/. Der Zusammenhang zwischen μ_{dn} und μ_n ist gegeben durch:

$$\frac{\mu_{dn}(x)}{\mu_n(x)} = \frac{n(x)}{n(x) + n_t(x)} = \exp\left(\frac{-E_{akt}}{kT}\right) \quad \text{Gl. [2.6]}$$

E_{akt}	=	mittlere Aktivierungsenergie für getrapte Elektronen
k	=	Boltzmannkonstante
T	=	Temperatur,

wobei $n(x)$ die Dichte der Elektronen in ausgedehnten Zuständen und $n_t(x)$ die Dichte der getrapten Elektronen bezeichnet. Analoges gilt für die Löcher. Selbst unter AM1,5-Beleuchtung (Tageslichtbeleuchtung bei klarem Himmel in Europa) bei 300K ist die Dichte der getrapten Ladungsträger um ein Vielfaches höher als die Dichte der freien Ladungsträger /24/. Die Dichte der getrapten Ladungsträger in n_{in} -Strukturen ist bei Stromdurchfluß um mehrere Größenordnungen höher als die Dichte der freien Ladungsträger /25/. Für pin-Dioden ist dies bei hohen Stromdichten noch nicht geklärt.

Nach Marshall et al. /26/ beträgt die Bandbeweglichkeit der Elektronen aus Flugzeit- (TOF-) Messungen bei Raumtemperatur $20\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Aus Photoleitungsexperimenten ergeben sich typische Driftbeweglichkeiten der Elektronen von $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Aus diesen Werten ist nur bedingt das obige Verhältnis von freier zu gesamter Dichte der Elektronen berechenbar, da bei der Photoleitung Rekombination stattfindet, bei Flugzeitmessungen aber nicht. Ein typischer Wert für die Driftbeweglichkeit der Löcher ist $0,1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ähnliche Werte wie aus Photoleitungsexperimenten erhält man auch aus Doppelinjektionsexperimenten. Nach Goldie et al. /27/ beträgt die Driftbeweglichkeit der Elektronen bei Raumtemperatur unter Doppelinjektionsbedingungen $0,88\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ unabhängig von der Vorwärtsstromdichte bis zu einem Wert von $0,33\text{Acm}^{-2}$. Eine genaue analytische Berechnung dieser hohen Stromdichten ist nicht möglich, da das Fermi-niveau in der Diode inhomogen ist, die Defektdichte nicht konstant ist und Kontakteffekte eine Rolle spielen /28/. Näherungsweise ist nur die Berechnung für kleine Doppelinjektionsströme, d. h. angelegten Spannungen, die kleiner als 0,8V sind, mit Hilfe der Einfangwahrscheinlichkeiten der Ladungsträger in dangling bond Zustände möglich. Ein Beispiel dazu ist im Anhang (Kapitel 7) angegeben. In diese Rechnung geht die Shockley-Read-Hall Rekombination mit einem Rekombinationszustand in der Bandmitte /29,30/ und die exponentiell verlaufende Zustandsdichte der Bandausläufer ein. Als Ergebnis ergibt sich eine Formel des Stroms, der exponentiell von der Spannung mit einem Diodenfaktor (siehe Kapitel 7) von 2 abhängt. Diese Formel beschreibt den Beitrag der Rekombination zum Stromfluß. Die zweite Komponente des Vorwärtsstroms /31/ ist der von kristallinen Dioden bekannte Drift- und Diffusionsstrom. Er beschreibt die Drift aufgrund des inneren Potentialverlaufs und Diffusion durch Ladungsträgerkonzentrationsgefälle mit einem Diodenfaktor von 1. Für i-Schichtdicken, die kleiner als das zweifache der ambipolaren Diffusionslänge (näherungsweise die Diffusionslänge des Minoritätsladungsträgers) sind, ergibt sich deshalb ein Strom bei kleinen Spannungen, der sich aus diesen beiden Anteilen zusammensetzt /32/:

$$j = j_{D0} \left[\exp\left(\frac{eU}{n_1 kT}\right) - 1 \right] + j_{R0} \left[\exp\left(\frac{eU}{n_2 kT}\right) - 1 \right] \quad \text{Gl. [2.7]}$$

mit dem von kristallinen pn-Dioden bekannten Sperrichtungsstrom j_{D0} , der nicht von der Dicke d abhängt /33/ und j_{R0} , der proportional zur i-Schichtdicke d ist und Diodenfaktor $n_1=1$ und $n_2=2$, e =Elementarladung, U =angelegte Spannung an die Diode, k =Boltzmannkonstante, T =Temperatur.

Aus Messungen des Stroms durch Proben mit verschiedener i-Schichtdicke bei identischen Vorwärtsspannungen ergibt sich, daß j_{R0} ab einer bestimmten i-Schichtdicke nicht mehr zunimmt /32/, d. h. Gleichung [2.7] gilt dann mit konstantem j_{R0} . Der Strom ist demnach ein Rekombinationsstrom und die Rekombination ist auf eine ca. 80nm dicke Schicht am p-Kontakt begrenzt. Der Rekombinationsstrom erhöht sich nur mit der i-Schichtdicke, wenn sie kleiner als diese maximale Rekombinationsschicht ist. Denn das Rekombinationsvolumen nimmt mit der i-Schichtdicke zu. Die Rekombination ist also nach /32/ auf einen kleinen Anteil üblicher i-Schichtdicken (500-1000nm) beschränkt. Reale pin-Dioden zeigen Abweichungen von diesem idealen Verhalten.

Reale Diode:

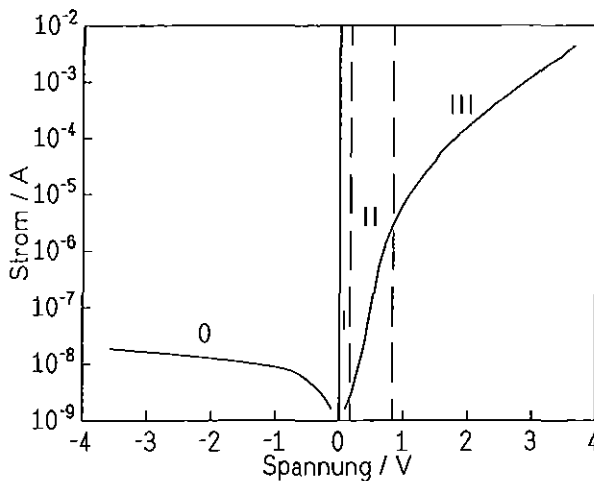


Abb. 2.4: Strom-Spannungs-Kennlinie einer realen pin-Diode, im Sperrbereich 0 ist der Strom negativ.

Die Gleichung [2.7] beschreibt den Strom-Spannungs-Verlauf einer idealen Diode. Die Kennlinien realer Dioden werden damit bis zu Spannungen von ca. 0,8V gut beschrieben. Für Spannungen, die kleiner als 0,2V sind, beträgt der Diodenfaktor 1 (Bereich I in Abbildung 2.4) und für Spannungen zwischen 0,2V und 0,8V ist er 2 (Spannungsbereich II) /34/. Bis zu Spannungen, die etwas geringer als das eingebaute Potential sind, steigt der Strom also exponentiell an (siehe Anhang Kapitel 7), da er durch die thermische Emission der Ladungsträger aus lokalisierten in ausgedehnte Zustände limitiert ist /1,31/. Bei höheren Spannungen (Bereich III) ist der Strom im Temperaturbereich 200K...100K proportional zu U^α , wobei $\alpha=6...8$ von der Temperatur abhängt /25,35,36/. Bei 300K ist der Strom ungefähr proportional zu U^5 . Dies ist ein Hinweis auf Rekombinations-, Raumladungs- und Kontakteffekte. Ohmsche Verluste an Serienwiderständen führen zu weiteren Abweichungen von der Kennlinie der idealen Diode. Das Ersatzschaltbild einer amorphen pin-Diode kann also wie die Serienschaltung einer idealen Diode, eines Volumen-Serienwiderstandes (für $U > \text{ca. } 0,8\text{V}$) und eines ohmschen Widerstandes dargestellt werden /34/. Es gibt also einen exponentiellen, potenzgesetzmäßigen und linearen Beitrag. Aus numerischen Anpassungsprozeduren /34/ ergibt sich, daß der lineare Beitrag am ohmschen Widerstand gegenüber dem Volumen-Serienwiderstand vernachlässigbar ist. Zusätzlich äußert sich im Sperrrichtungs-betrieb oder bei kleinen Vorwärtsspannungen ein Parallelwiderstand, d. h. es ist ein ohmsches

Verhalten bei kleinen Spannungen zu messen. Die oben erwähnten Strom-Spannungs-Abhängigkeiten sind in Abb. 2.4 zusammengefaßt. Der Strom in Sperrichtung (Bereich 0 in Abbildung 2.4) einer realen Diode setzt sich additiv aus dem Sperrichtungsstrom durch die ideale Diode, siehe Gleichung [2.9], und dem Strom durch den Parallelwiderstand zusammen. Die Dioden wurden bei einigen Experimenten in Sperrichtung betrieben, um die Dichte der Ladungsträger zu ändern. Der in Sperrichtung fließende Strom resultiert aus der thermischen Emission von Ladungsträgern (vor allem Elektronen) aus lokalisierten Zuständen. Aus einem Ungleichgewichtszustand, etwa nach einem Umschalten von Vorwärtsstrom- auf Sperrichtungsbetrieb, kann es sehr lange dauern, bis der Sperrichtungsstrom seinen Gleichgewichtswert erreicht hat, da die Ladungsträger aus mit der Zeit immer tieferen trap-Zuständen in der i-Schicht oder in Grenzflächen kommen /37/. Die Entleerzeit aus tiefen Zuständen, z. B. der dangling bonds, beträgt:

$$t^* = \frac{1}{\omega_0} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \quad \text{Gl. [2.8]}$$

$$\begin{aligned} \omega_0 &= 10^{12}\text{s}^{-1}-10^{13}\text{s}^{-1}, \text{ typische Phononenfrequenz} \\ E_t &= 0,9\text{eV} /38/ \\ k &= \text{Boltzmannkonstante} \\ T &= \text{Temperatur} \end{aligned}$$

t^* beträgt z. B. 22min bei 300K.

Der Sperrichtungsstrom beträgt /38/:

$$j_0 = \zeta(U) e N(E_{\text{fn}}) d k T \omega_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_{\text{fn}}}{kT}\right) \quad \text{Gl. [2.9]}$$

$$\begin{aligned} \zeta(U) &= \text{Schwache Spannungsabhängigkeit des Sperrstroms} \\ e &= \text{Elementarladung} \\ N(E_{\text{fn}}) &= \text{Zustandsdichte am Elektronen-Quasiferminiveau} \\ d &= \text{Dicke der Diode} \\ kT &= \text{Energieanteil für thermische Emission} \\ \text{letzter Term} &= \text{Kehrwert der Entleerzeit bei } E_{\text{fn}}, \text{ siehe Gleichung [2.8]} \end{aligned}$$

Elektrolumineszenz (EL):

Die Doppelinjektion von Ladungsträgern in pin- und Schottky-Dioden aus a-Si:H führt zur EL, die schon im Spannungsbereich II in Abbildung 2.4 meßbar ist. Für pin-Dioden wurde die Elektrolumineszenz zum ersten Mal bei 78K von Pankove und Carlson /39/ gemessen. Die maximale Emissionsintensität liegt bei ca. 1,2eV mit 0,3eV Halbwertsbreite. Da mit größerer Vorwärtsstromdichte flachere Zustände in den Bandausläufern aufgefüllt werden, verschiebt sich das EL-Spektrum, ähnlich wie das PL-Spektrum mit zunehmender Anregungsintensität, zu etwas höheren Energien. Das EL-Spektrum verschiebt sich mit abnehmender Temperatur nicht ganz so stark zu höheren Emissionsenergien wie das PL-Spektrum /13/. Bei 30K beträgt die Rotverschiebung des EL-Spektrums 50meV gegenüber dem PL-Spektrum bei gleicher

Anregungsdichte. Nach Carius /13/ zeigen die PL- und EL-Intensitäten den gleichen funktionellen Zusammenhang, siehe Gleichung [2.4]:

$$I_{EL}(T) = I_{EL}(0) \exp\left(\frac{-T}{T_0^*}\right)$$

I_{EL} = Intensität der Elektrolumineszenz

$T_0^* \approx T_0$ aus Gleichung [2.5]

Bei 300K besteht das Spektrum aus einer Überlagerung von zwei Beiträgen mit Maxima bei 1,15eV und 0,8eV-0,9eV /40/, die der verschobenen Bandausläuferlumineszenz und der Defektlumineszenz entsprechen. Da die EL schon bei Spannungen einsetzt, die kleiner als die Emissionsenergie dividiert durch die Elementarladung sind, kann eine Stoßionisation aus energetischen Gründen nicht für die Lumineszenz verantwortlich sein.

Degradation:

a-Si:H ist ein Material, dessen elektronische Eigenschaften sich, etwa bei Lichtbestrahlung, ändern können. Obwohl der genaue Vorgang bei Degradation (d. h. Vergrößerung der Defektdichte nach Lichteinstrahlung, Doppelinjektionsstromdurchfluß, Elektronenbeschuß usw.) noch nicht vollständig geklärt ist, ist wahrscheinlich, daß schwache Si-Si Bindungen aufgebrochen werden. Verbindet sich ein dangling bond Zustand mit einem Wasserstoffatom, so führt dies zu einer Stabilisierung des anderen dangling bond Zustands /41/. Degradation ist ein reversibler Effekt, da die Defekte bei einstündiger Erwärmung auf 450K ausheilbar sind. Im Sperrichtungsbetrieb der Diode, bei denen thermisch generierte oder durch Lichteinstrahlung erzeugte Ladungsträger durch das elektrische Feld die i-Schicht verlassen, wird die Degradation durch die Verringerung der Rekombination vermindert, d. h. die Degradation ist ein Rekombinationseffekt. Der Strom in Sperrichtung ist dabei ein Maß für die Defektdichte, wenn das Elektronen-Quasiferminiveau bei den Energien der Defektzustände liegt, siehe Gleichung [2.9]. Schon während der Messung (Doppelinjektion) erhöht sich die Defektdichte aufgrund der Stromdegradation.

Die nächsten Formeln werden später zur Umrechnung der Zeiten zur Erreichung einer bestimmten Defektdichteerhöhung für verschiedene Anregungsdichten benötigt.

Die Defektdichte durch Doppelinjektion nimmt mit der Quadratwurzel der Zeit zu /42,43/. Nach Street und Hack /44/ gilt für die absolute Zunahme der Defektdichte:

$$\Delta N_D \propto t^{\frac{1}{2}} j^{\frac{3}{2}}$$

t = Zeit
j = Stromdichte

Nach Stutzmann /41/ ist die Defekterzeugungsrate bei Lichteinstrahlung proportional zum Produkt aus Elektronendichte und Löcherdichte n·p, das führt zur $t^{1/3}$ Abhängigkeit bei der Lichtdegradation:

$$\Delta N_D \propto t^{\frac{1}{3}} G^{\frac{2}{3}}$$

Gl. [2.10]

G = Generationsrate

Die beiden Formeln für die Defektdichteerhöhung gelten nur bis zur Erreichung der Defektdichtesättigungswerte /45/, da sich dann ein Gleichgewicht zwischen Defektgeneration und Ausheilung eingestellt hat.

2.2 Zeitliche Entwicklung des Stroms und der Elektrolumineszenz

Der Vorwärtsstrom und die Elektrolumineszenz erreichen ihre Sättigungswerte erst nach einiger Zeit. Das wird in den Messungen ausgenutzt, um Ladungsträgertransport- und Rekombinationsprozesse zeitlich zu trennen. Es kann bei 200K und typischen Stromdichten von 1mA/mm^2 bis zu mehreren Sekunden dauern, bis der Vorwärtsstrom seinen stationären Wert erreicht hat.

2.2.1 Zeitliche Entwicklung des Vorwärtsstroms

Im folgenden wird die zeitliche Entwicklung des Vorwärtsstroms nach Anlegen einer Spannung an die Diode kurz beschrieben. Shapiro et al. /46/ geben in ihren Berechnungen fünf Zeitbereiche für den Strom an, der nach Anlegen einer konstanten Spannung durch die Diode fließt. Diese Zeitbereiche sind in einer doppelt logarithmischen Auftragung in folgendem Bild zu sehen:

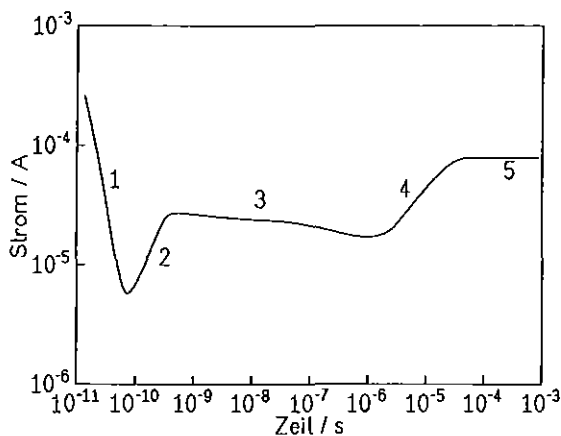


Abb. 2.5: Stromverlauf durch eine pin-Diode nach Anlegen einer Rechteckspannung zum Zeitpunkt $t=0$ aus Berechnungen für 300K.

Zeitintervall 1 in Abbildung 2.5 wird durch das Laden der geometrischen Kapazität C_{Geom} bestimmt. Shapiro et al. /46/ geben für diesen Zeitbereich $4 \cdot 10^{-12}\text{s}$ an, da sie einen sehr geringen Generatorinnenwiderstand und eine kleine Kontaktfläche annehmen. Im hier durchgeführten Experiment ist diese Zeit aufgrund von Kryostatkapazitäten und anderen Serienwiderständen (z. B. Generatorinnenwiderstand und Zuleitungen) größer. Sie beträgt mindestens:

$$\tau_{\text{Lade}} = R_{\text{Serie}} C_{\text{Geom.}} = R_{\text{Serie}} \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} = 50 \Omega 12 \epsilon_0 \frac{1 \text{ mm}^2}{1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}} \approx 4 \text{ ns}$$

unter Benutzung der Formel für einen Plattenkondensator mit Kontaktfläche A und Dicke d.

R_{Serie}	=	Serienwiderstand vom Generator, Zuleitungen, Widerstand für Strommessung
ϵ	=	12
ϵ_0	=	Dielektrizitätskonstante

Im Zeitintervall 2 erreichen die ersten Elektronen den p-Kontakt. Aus

$$v_n = \mu_n E$$

v_n	=	Geschwindigkeit der Elektronen, ohne eingefangen zu werden
μ_n	=	Beweglichkeit der Elektronen in ausgedehnten Zuständen
E	=	Elektrische Feldstärke = U/d
d	=	Dicke der Probe
U	=	Angelegte Spannung

folgt für die Flugzeit τ_n der Elektronen durch die i-Schicht:

$$\mu_n \frac{U}{d} = v_n = \frac{d}{\tau_n} \Rightarrow \tau_n = \frac{d^2}{\mu_n U} = \frac{(1,5 \mu\text{m})^2}{20 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} 3 \text{ V}} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

Während der Flugzeit τ_n können die Elektronen in lokalisierte Zustände eingefangen werden. Ein freies Elektron wird im Mittel bis zum Einfang die Zeit τ_c in den ausgedehnten Zuständen verbringen /46/:

$$\tau_c \approx \frac{1}{b_n k T_c N_0} \approx \frac{1}{5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \cdot k \cdot 300 \text{ K} \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}} \approx 8 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

b_n	=	Einfangratenkoeffizient in neutralen Rekombinationszustand
k	=	Boltzmannkonstante
T_c	=	Maß für den Verlauf des Leitungsbandausläufers
N_0	=	Zustandsdichte an der Beweglichkeitskante

Das bedeutet, daß $\exp\left(-\frac{\tau_n}{\tau_c}\right) \cong 60\%$ der auf der n-Seite injizierten Elektronen an der p-Seite

ankommen, ohne einmal eingefangen zu werden. Dies sind jedoch nur Näherungsberechnungen, es wird sich später zeigen, daß nicht so viele Elektronen durch die Diode gelangen ohne eingefangen zu werden. Für die Löcher ergibt sich ein extremeres Bild. Nur 4% der Löcher gelangen durch die pin-Diode ohne eingefangen zu werden. Die Transitzeit für die Löcher ist also im wesentlichen die Zeit, die die Löcher in lokalisierten Zuständen verbringen.

Zeitintervall 3 ist dadurch gekennzeichnet, daß sich Nettorauumladungen ausbilden. Der Stromverlauf ist bis zu diesem Zeitbereich für pin- und nin-Dioden identisch. Eine analytische Formel dieses durch die Elektronenraumladung begrenzten Stroms ist im Anhang (Kapitel 7) hergeleitet:

$$j = \frac{9}{8} \Theta \frac{\epsilon_0 \epsilon \mu_d U^2}{d^3} \quad \text{Gl. [2.11]}$$

Θ	=	Verhältnis der Dichte der freien Ladungen zur Dichte der getrapten Ladungen
ϵ_0	=	Dielektrizitätskonstante
ϵ	=	12
μ_d	=	Driftbeweglichkeit
U	=	Spannung
d	=	Dicke der Probe

Die Vorgänge im Zeitbereich 4 sind für die pin- und nin- Diode unterschiedlich. Bei der pin-Diode führt das Abschirmen und Abbauen der Elektronenraumladung durch Löcher zu einem kleineren Widerstand der i-Schicht und dadurch zu einem größeren Spannungsabfall an den p/i- und n/i-Kontakten. Dadurch verbessert sich die Ladungsträgerinjektion an den Kontakten und der Strom wird größer. Der Doppelinjektionsstrom löst den raumladungsbegrenzten Strom ab. Bei der nin-Diode setzt keine Stromerhöhung ein.

Der letzte Zeitbereich ist durch den stationären Strom gekennzeichnet. Er beginnt je nach Temperatur ungefähr bei 10ms - 1s für Temperaturen 300K - 225K, wie in Kapitel 4.2.1.1 über Einzelpulsexperimente gezeigt wird.

Computersimulationen [46,47] zeigen, daß die oben erwähnten Zeitbereiche von den Einfangquerschnitten abhängen, so daß eine Bestimmung der Einfangraten aus einem Vergleich mit Einzelpulsexperimenten möglich ist.

2.2.2 Zeitliche Entwicklung der Elektrolumineszenz

Der Verlauf der Intensität der Elektrolumineszenz nach dem Einschalten der Vorwärtsspannung wird in Kapitel 4.2.1.2 diskutiert, da er vom Verlauf des Stroms und deshalb von den experimentellen Bedingungen abhängt. Nach Abschalten der Anregung werden die Ladungsträger bei höheren Temperaturen vor allem durch die nichtstrahlende Rekombination abgebaut, da die nichtstrahlende Rekombinationswahrscheinlichkeit größer als die strahlende ist. Dies gilt für Abstände r der Ladungsträger zu dangling bonds, die kleiner als der kritische Abstand r_c sind:

$$r < r_c = \frac{r_0}{2} \ln(\omega_0 \tau_r) \quad \text{Gl. [2.12]}$$

Dies folgt mit Gleichung [2.3] direkt aus $\tau_{nr} < \tau_r$.

Beispielsweise beträgt $r_c = \frac{1 \text{ nm}}{2} \ln(10^{12} \text{ s}^{-1} 10^{-6} \text{ s}) \approx 7 \text{ nm}$ bei $T=300\text{K}$.

Die Lumineszenzintensität nach dem Abschalten des Anregungspulses ist mit Gleichung [2.12] /48/:

$$\begin{aligned}
 I_{PL}(t) &\propto \exp\left(\frac{-t}{\tau_r}\right) \int_0^\infty P(r) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{nr}}\right) dr \\
 &= \exp\left(\frac{-t}{\tau_r}\right) \left[\int_0^{r_s} P(r) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{nr}}\right) dr + \int_{r_s}^\infty P(r) dr \right]
 \end{aligned}
 \tag{Gl. [2.13]}$$

$P(r)$ ist die Abstandsverteilung der Ladungsträger zu dangling bonds. Der erste Term in der eckigen Klammer beschreibt das schnelle Abklingen der Lumineszenzintensität durch die nichtstrahlende Rekombination mit $\exp(-t/\tau_{nr})$ und der zweite Term den langsamen Rückgang der PL-Intensität durch die strahlende Rekombination mit $\exp(-t/\tau_r)$.

2.3 Spektralaufgelöste Elektrolumineszenz

Die EL-Spektren verschieben sich mit der Temperatur und der Stromdichte. Spektralaufgelöste Messungen dienen hier zur Bestimmung des Emissionsortes in der Diode in Abhängigkeit vom Strom und der Temperatur. Dies ist durch einen Vergleich von gemessenen und berechneten Spektren möglich. Eine Voraussetzung für die Berechnung der Spektren ist die Kenntniss der optischen Konstanten sämtlicher Einzelschichten der pin-Diode. Die Grundlagen dazu werden in Kapitel 2.3.2 und 2.3.3 gegeben.

2.3.1 Die spektrale Verschiebung

Die PL- und EL-Spektren verschieben sich mit abnehmender Temperatur zu höheren Energien. Bei tiefen Temperaturen $< 50K$ läßt sich dies durch die up-hop-Prozesse erklären, da nach einem solchen Prozeß die Ladungsträger in tiefere Zustände tunneln können. Für höhere Temperaturen läßt sich die spektrale Verschiebung wie bei der Änderung der Quantenausbeute durch eine Verschiebung der Demarkationsenergie für strahlende Rekombination erklären /16/. Aus der Definitionsformel der Demarkationsenergie für strahlende Rekombination (siehe Gleichung [2.1]) folgt unter der Annahme, daß τ_r temperaturunabhängig ist:

$$\frac{dE_r}{dT} = k \ln(\omega_0 \tau_r)$$

Mit dem Zusammenhang aus Gleichung [2.5] gilt:

$$\frac{dE_r}{dT} = \frac{E_0}{T_0} \tag{Gl. [2.14]}$$

Eine analoge Formel gilt für die Löcher. Die Verschiebung des spektralen Maximums mit der Temperatur ist dann die Summe aus den Veränderungen beider Demarkationsenergien mit der Temperatur. Dies wird später im Experiment gezeigt.

2.3.2 Das optische Vielschichtenprogramm

Hier wird in Kürze der Formalismus des optischen Vielschichtenprogramms behandelt, da es für die Auswertung fast aller optischen Messungen und auch für das eigentliche Ziel, nämlich der Berechnung der Interferenzstrukturen der EL, benötigt wird. Das Licht wird als ebene elektromagnetische Welle dargestellt. Die Intensität ist proportional zum Betragsquadrat des elektrischen Feldvektors. Die optischen Eigenschaften einfacher Schichtsysteme können berechnet werden, indem alle elektrischen Felder der reflektierten und transmittierten Wellen sukzessive aufaddiert werden /49/. Eine andere Möglichkeit ist eine $(2n-1) \times (2n-1)$ Matrixschreibweise bei einem n -Schichten Stapel /50/. Dritte Möglichkeit ist eine 2×2 Matrixmethode. Diese berücksichtigt sämtliche Reflexionen, Transmissionen und Absorptionen, die Rechengeschwindigkeit ist hoch und daher ist diese Methode besser geeignet. Sie wurde schon früher für die Berechnung von Interferenzfiltern benutzt /51/. Im folgenden wird der 2×2 Formalismus näher erläutert /52,53/.

Ein zu einer elektromagnetischen Welle gehörendes elektrisches Feld im Schichtenstapel kann als Summe einer nach links (Index: -) und nach rechts (Index +) laufenden Welle geschrieben werden. In der Schicht j ist dann das elektrische Feld gegeben durch:

$$E_j = E_j^+ + E_j^-$$

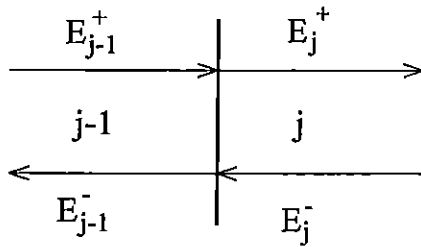


Abb. 2.6: Elektrische Felder einer nach rechts und nach links laufenden Welle in den Schichten $j-1$ und j .

Die elektrischen Felder an den Grenzflächen sind durch die Transmissions- (τ) und Reflexionskoeffizienten (ρ) verknüpft, welche aus den Brechungsindizes n berechnet werden können:

$$\rho_{j-1,j} = \frac{n_{j-1} - n_j}{n_{j-1} + n_j} \quad \text{und} \quad \tau_{j-1,j} = \frac{2n_{j-1}}{n_{j-1} + n_j}$$

$$E_j^+ = \tau_{j-1,j} E_{j-1}^+ + \rho_{j,j-1} E_j^-$$

$$E_{j-1}^- = \tau_{j,j-1} E_j^- + \rho_{j-1,j} E_{j-1}^+$$

Dies kann auch in Matrixschreibweise dargestellt werden:

$$\begin{pmatrix} E_{j-1}^+ \\ E_{j-1}^- \end{pmatrix} = \frac{1}{\tau_{j-1,j}} \begin{pmatrix} 1 & \rho_{j-1,j} \\ \rho_{j-1,j} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = M_j^{\text{tp}} \begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix}$$

Die Matrix M_j^p beschreibt die Reflexion und Transmission an der Grenzschicht zwischen Schicht j-1 und j. Zu berücksichtigen ist noch die Absorption in den Einzelschichten:

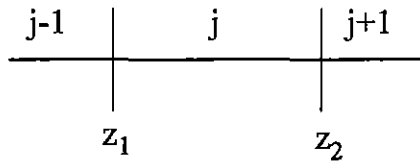


Abb. 2.7: Grenzschichten am Ort z_1 bzw. z_2 zwischen den Schichten j-1 und j bzw. j und j+1.

Die Absorption in der Schicht j (zwischen der rechten Seite von z_1 und der linken Seite von z_2) wird durch

$$\Phi_j(z) = \exp\left(i \frac{\omega n_j z}{c}\right)$$

beschrieben:

$$\begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{z_1} = \begin{pmatrix} \Phi_j^{-1}(d_j) & 0 \\ 0 & \Phi_j(d_j) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{z_2} = M_j^\Phi \begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{z_2}$$

- d_j = Dicke der Schicht j
 ω = $2\pi \cdot$ Frequenz der elektromagnetischen Welle
 c = Vakuumlichtgeschwindigkeit

Berücksichtigung von Transmission, Reflexion und Absorption zusammen ergibt:

$$\begin{pmatrix} E_{j-1}^+ \\ E_{j-1}^- \end{pmatrix} = M_j^p M_j^\Phi \begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = M_j \begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix}$$

Die letzte Gleichung beschreibt also den Zusammenhang der elektrischen Felder der nach rechts und nach links laufenden Welle in der Schicht j-1 mit der Schicht j. Für ein Schichtsystem müssen deshalb die einzelnen Matrizen miteinander multipliziert werden.

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \sum_{j=1}^n M_j \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix}$$

Das elektrische Feld in der 0-ten Schicht ergibt sich durch Multiplikation der elektrischen Felder der n-ten Schicht mit einer komplexen 2×2 Matrix. Für eine aus der 0-ten Schicht einfallende Welle gilt:

- E_0^+ = elektrisches Feld der einfallenden Welle
 $E_n^- = 0$

Daraus lassen sich mit Hilfe des Gleichungssystems E_0^- und E_n^+ berechnen und damit das gesamte elektrische Feld in allen Schichten an jedem Ort:

$$\begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \sum_{k=j+1}^n M_k \begin{pmatrix} E_n^+ \\ 0 \end{pmatrix}$$

Die Intensität der elektromagnetischen Welle in der j-ten Schicht ist proportional zum Produkt aus der Summe der elektrischen Felder der nach rechts und nach links laufenden Welle und dessen konjugiert Komplexem:

$$I_j \propto (E_j^+ + E_j^-)(E_j^+ + E_j^-)^*$$

Die gesamte Absorption ergibt sich aus den Absorptionskoeffizienten α im Schichtenstapel:

$$A(\lambda) = \sum_{k=0}^{n-1} \int_{d_k}^{d_{k+1}} I(x, \lambda) \alpha(x, \lambda) dx$$

Der bis jetzt beschriebene Formalismus reicht aus, um die Transmission, die Reflexion und die Absorption zu berechnen, wie z. B. bei der photothermischen Deflektionsspektroskopie in Kapitel 2.3.3.2 (bei der das Licht immer von außerhalb des Schichtenstapels kommt). Für im Schichtenstapel erzeugte Lichtwellen, wie sie bei der Lumineszenz vorliegen, müssen zwei getrennte Schichtenstapel links und rechts vom Emissionsort berechnet werden, wobei der Emissionsort immer eine vernachlässigbar dünne Schicht gegen die Gesamtschicht ist. Die gesamte Emissionsschicht wird also in viele kleine dieser Emissionsorte zerlegt und getrennt berechnet. Die Intensitäten werden dann aufsummiert. Ausgehend von den dünnen Emissionsschichten werden emittierte Wellenzüge mit allen Phasenlagen berechnet. Es interferieren natürlich auch Wellen aus verschiedenen Emissionsschichten, aber im zeitlichen Mittel ist die Interferenz Null. Zur Berechnung in dieser Arbeit wurde ein Programm von Zettler /54/ benutzt, das nach Schrottke /55/ programmiert wurde. Mit diesem Programm sind viele Berechnungen möglich, u. a. auch die Winkelabhängigkeit der aus dem Schichtenstapel emittierten Intensität. Die EL-Spektren wurden auch mit einem einfacheren Programm näherungsweise simuliert. In der Emissionsschicht wurden Emitter angenommen, die gleichphasig nach beiden Seiten emittieren. Die beiden Wellen wurden mehrmals reflektiert. Dabei wurden Wellen mit allen Phasenlagen berücksichtigt. Bei typischen Schichtenstapeln, die im wesentlichen aus amorphem Siliziummaterial bestehen, reichten 10-20 Reflexionen für hinreichende Konvergenz aus.

2.3.3 Optische Charakterisierung

In die Transmissions-, Reflexions- und Absorptionskoeffizienten im Formalismus des Schichtenprogramms (Kapitel 2.3.2) gehen die Real- und Imaginärteile der dielektrischen Funktionen ein. Ziel dieses Kapitels ist aufzuzeigen, wie die genaue Bestimmung der dielektrischen Funktionen im Energiebereich von ca. 0,7eV bis 2,5eV für sämtliche Einzelschichten der pin-Diode möglich ist. Dazu reicht eine einzige Meßmethode nicht aus. Mit Transmissions-, Reflexions- und Ellipsometriemessungen können kleine Absorptionskoeffizienten überhaupt nicht bestimmt werden. Deshalb wurden zusätzlich photothermische Deflektionsmessungen ausgeführt, siehe Kapitel 2.3.3.2. Einen kleinen Überblick über optische Eigenschaften von a-Si:H gibt /56/.

2.3.3.1 Transmission, Reflexion, Ellipsometrie

Aus Transmissions-, Reflexionsmessungen und Ellipsometrie kann der Realteil der dielektrischen Funktionen ϵ_1 im gesamten hier relevanten Energiebereich ermittelt werden, wobei die Ellipsometrie im Bereich sehr großer Absorption, d. h. wenn die transmittierte Intensität vernachlässigbar ist ($\alpha \cdot d \gg 1$, α =Absorptionskoeffizient, d =Schichtdicke), genauere Ergebnisse als Transmissions- und Reflexionsmessungen liefert. Transmissions- und Reflexionsmessungen eignen sich gut für einen mittleren Absorptionsbereich. Für kleine Absorptionskoeffizienten wurden PDS-Messungen durchgeführt. Die optischen Daten wurden wie folgt ermittelt. Real- (ϵ_1) und Imaginärteil (ϵ_2) der dielektrischen Funktionen wurden durch möglichst gute Anpassungen mit dem optischen Vielschichtenprogramm an die entsprechenden gemessenen Spektren ermittelt. Dies war notwendig, da das Glassubstrat Einfluß auf die gemessene Interferenzstruktur hat.

Die Absorptionskoeffizienten α werden üblicherweise aus

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{T}{1-R} \right)$$

bestimmt. T und R sind die auf die einfallende Intensität bezogene Transmission und Reflexion. Diese Formel gilt aber nur für homogene Absorption. Andere Berechnungen für den Absorptionskoeffizienten lassen sich bei Cody et al. /57/ finden, aber es sind ausschließlich Näherungen. Deshalb ist für die Bestimmung der α - bzw. ϵ_2 -Werte die Berechnung mit dem Programm besser. Die ϵ_1 -Bestimmung ist nur mit dem Programm möglich.

2.3.3.2 Photothermische Deflektionsspektroskopie

Die Bestimmung der Imaginärteile der dielektrischen Funktionen sind mit den Meßverfahren aus Kapitel 2.3.3.1 nur für $\alpha \cdot d > 10^{-2}$ möglich. Zur Messung kleinerer Absorptionskoeffizienten wurden photothermische Deflektionsmessungen (PDS) durchgeführt. Die erreichbare Empfindlichkeit dieser Methode beträgt $\alpha \cdot d \approx 10^{-5}$, d. h. bei einer 1 μ m dicken Schicht liegt die Meßgrenze bei $\alpha = 0,1 \text{ cm}^{-1}$. Eine eher theoretische Einführung in die PDS-Meßtechnik ist die von Jackson et al. /58/ und mehr praktisch orientiert ist die von Hilgenberg /59/.

Bei der PDS-Messung wird die zu untersuchende Probe mit gepulstem, sogenanntem Pumplicht beleuchtet, siehe Abbildung 3.2. Je nach Stärke der Absorption erwärmt sich die Probe dabei unterschiedlich. Die entstehende Wärme wird in ein Deflektionsmedium (meist CCl_4) abgeleitet. Die Temperaturverteilung in diesem Medium kann immer in folgende Form zerlegt werden /58/:

$$J(r) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\beta}\right),$$

d. h. in einen radialen Anteil lateral zur Filmoberfläche $J(r)$ und ein örtlich exponentielles Abklingen der Temperatur in z -Richtung, d. h. senkrecht vom Film weg. Dieser Temperaturgradient bewirkt einen Brechungsindexgradienten mit $dn/dT \sim 10^{-4} \text{K}^{-1}$ /58/. Ein fokussierter Laserstrahl wird in dem Medium mit dem Brechungsindexgradienten abgelenkt. Da die Ablenkungen sehr klein sind ($> 10^{-10} \text{rad}$) ist das Hauptproblem das Punkt-Rauschen des Lasers, besonders für kleine Choppfrequenzen. Weitere Probleme sind mechanische Schwingungen der optischen Bank und Fluktuationen in der Intensität des Laserstrahls. Die Probleme werden verringert, wenn die Choppfrequenz erhöht wird. Das PDS-Signal verringert sich aber mit der Choppkreisfrequenz ω , da die thermische Abklinglänge

$$\beta = \sqrt{\frac{2\Lambda}{C\omega}}$$

Λ = Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
 C = Volumenspezifische Wärmekapazität

beträgt /59/. Als Kompromiß werden deshalb Choppfrequenzen um ca. 13Hz verwendet. Die PDS-Methode ist so empfindlich, daß auch Absorptionsübergänge zwischen Defektzuständen und Bandausläufer- bzw. Bandzuständen gemessen werden können. Deshalb läßt sich in beschränktem Maße der Verlauf der Zustandsdichte in der Bandlücke ermitteln /60/. Bei geringen Volumendefektdichten und damit kleinen Absorptionen können defektreiche Schichten an der Grenzfläche zum Substrat oder an der Oberfläche wesentlichen Einfluß auf die PDS-Spektren haben /61,62/. Gleichzeitige Messung der Phasenlage der Laserablenkung erlaubte jedoch die Identifizierung von eventuellen Substratabsorptionen, da die Zeit bis die Wärmeenergie vom Substrat das Deflektionsmedium erreicht, länger wird.

Inhomogene Defektdichteverteilung:

Aus den PDS-"Absorptionswerten" $A(\lambda)$ wird normalerweise nur ein mittlerer Absorptionskoeffizient $\bar{\alpha}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge ermittelt:

$$\bar{\alpha}(\lambda) = \frac{\bar{A}(\lambda)}{\int_0^d I(x, \lambda) dx} = 0,47 \cdot (A_{\max}(\lambda) + A_{\min}(\lambda + \Delta\lambda)) \cdot \text{const}$$

$I(x, \lambda)$	=	Intensitätsverteilung des Pumplichtes in der Schicht, s. u.
x	=	Abstand von der Oberfläche
d	=	Schichtdicke
$\bar{A}(\lambda)$	=	Mittelwert der PDS-Meßdaten
$A_{\max}(\lambda)$	=	Maximum in der Nähe von λ der PDS-Meßdaten
$A_{\min}(\lambda + \Delta\lambda)$	=	Benachbartes Minimum der PDS-Meßdaten

Die lokalen Maxima und Minima der PDS-Meßwerte A wurden mit der Intensitätsverteilung $I(x, \lambda)$ unten berechnet. Die Formel besagt, daß der mittlere Absorptionskoeffizient ziemlich genau zwischen Interferenzmaximum und -minimum der PDS-Meßwerte liegt, wenn die Konstante const bei hohen Absorptionen an Transmissionsmessungen angepaßt wurde.

Die Defektdichte und damit die Absorption ist in Schichten aus a-Si:H aber meist inhomogen. Aus PDS-Messungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke /63,64,65,66/ ist bekannt, daß Absorptionen aufgrund der Oberflächendefekte den Hauptteil bei guten dünnen Schichten, die an Luft aufbewahrt wurden, ausmachen. Die Separation von Oberflächen- und Volumendefektdichten ist aber nicht exakt möglich, da Ladungsträger im Volumen generiert werden und dann zu Grenzflächen mit vielen Defekten diffundieren und dort rekombinieren können oder umgekehrt /67/.

Ohne Messung einer Dickenserie ist in beschränktem Maße eine Defektdichtetiefenprofilierung durch die Auswertung der Interferenzmodulationen im Bereich kleiner Absorptionen möglich /68,69/. Zumindest kann zwischen überwiegender Oberflächen- und Substrat-Schicht-Grenzflächenabsorption unterschieden werden /68/. Dazu bedient man sich verschiedener Meßkonfigurationen. Einmal wird das Pumplicht von der Filmseite und das andere mal von der Substratseite eingestrahlt. Der Laserstrahl befindet sich dabei immer auf der Filmseite. Für $\alpha \cdot d \ll 1$ gilt für die Intensitätsverteilung in der Schicht bei senkrechtem Lichteinfall mit der Intensität I_0 /49,68/:

$$I(x, \lambda) = I_0 t_1^2 \frac{1 + r_2^2 + 2r_2 \cos \left[\frac{4\pi n_1}{\lambda} (d - x) \right]}{1 + r_1^2 r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \left(\frac{4\pi n_1}{\lambda} d \right)}$$

n_1	=	Realteil des Brechungsindex der Schicht
λ	=	Wellenlänge des Lichtes
t_1	=	Transmissionskoeffizient Detektormedium-Film
r_1	=	Reflexionskoeffizient Detektormedium-Film
r_2	=	Reflexionskoeffizient Film-Substrat
x	=	Abstand von der Oberfläche
d	=	Schichtdicke

Daraus ergibt sich für das Verhältnis von Interferenzmaximum zu Interferenzminimum bei homogener Absorption ein Faktor 1,9.

Die gesamte Absorption, die mit der PDS-Apparatur bei inhomogenen Absorptionskoeffizienten gemessen wird, ergibt sich daraus zu:

$$A(\lambda) = \int_0^d I(x, \lambda) \alpha(x, \lambda) dx \cong \sum_{i=1}^n \alpha_i(d_i) \int_{d_{i-1}}^{d_i} I(x, \lambda) dx \cong \sum_{i=1}^n \alpha_i(d_i) \sum_{\Delta d < \frac{\lambda}{4n}} I \Delta d \quad \text{mit } d_0=0 \text{ und } d_n=d$$

Das Integral wurde dabei durch eine Summe über n Schichten mit jeweils konstanten Absorptionskoeffizienten α_i ersetzt. Die gesamte Absorption ist deshalb nur dann besonders groß, wenn sich ein Interferenzmaximum der Intensitätsverteilung in einem Gebiet mit hoher Absorption befindet. Die Interferenzmodulation wird aber nur dann stärker als 1,9, wenn die Schichtdicke mit der hohen Absorption d_s der Gleichung

$$d_s < \frac{L_s}{2} = \frac{\lambda}{4n}$$

genügt /68/, d. h. daß die Defektschicht als optisch dünn gegen die Wellenlänge L_s der Intensitätsverteilung ist, z. B. 70nm beim a-Si:H bei 1,2eV Pumplicht. Wenn das Licht von der Seite kommt, an der auch die defektreiche Schicht liegt, so ist die Relation von Interferenzmaximum zu -minimum bei der dünnen Defektschicht groß /70/. Das gilt aber nur, wenn die Gesamtabsorption in der Defektschicht größer als im Volumen ist /71/. Ist die defektreiche Schicht dicker, so gibt es keinen Unterschied mehr zwischen vor- und rückseitiger Beleuchtung.

Asano und Stutzmann /68/ haben schon einige Beispiele anhand von theoretisch vorgegebenen Absorptionskurven berechnet. In dieser Arbeit wurden die genauen dielektrischen Daten der Einzelschichten eingegeben und die PDS-Spektren auf störende Oberflächenabsorption überprüft.

Beim a-Si:H zeigt sich, daß die defektreichere Schicht an der Oberfläche liegt, wenn das Substrat nicht vom Plasmabombardement bei der Deposition geschädigt wird. Dotiertes a-Si:H zeigt wegen der hohen homogenen Defektdichte keinen Unterschied zwischen der Beleuchtung von der Film- und der Substratseite /68/. Gute Übereinstimmung der Berechnungen mit dem PDS-Experiment haben Amato et al. /72/, sie ermitteln eine 10-60nm dicke Defektoberflächenschicht bei guten a-Si:H-Schichten, die durch plasmaunterstützte, chemische Gasphasendeposition hergestellt worden sind. Mit dem oben beschriebenen Verfahren ist nur die Untersuchung von Oberflächen, Substrat/Schicht-Grenzflächen und Defektschichten für Spezialfälle, z. B. in der Mitte einzelner Schichten gut möglich.

Grenzflächendefekte entstehen auch an Heterostrukturen /73/. Diese Defekte können am besten durch Vielfachschichten mit verschiedener Volumendicke untersucht werden, bei denen viele Grenzflächen entstehen. Durch Interpolation der Volumendicke auf 0 erhält man die Grenzflächenabsorption. Die Kenntnis dieser Grenzflächendefekte ist wichtig für das Degradationsverhalten in pin-Dioden und als Eingangsparameter für die Modellrechnungen in Kapitel 5. Für die a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x-Grenzfläche sind sie von der Dicke der kohlenstoffhaltigen Schicht abhängig und die Defektdichte steigt mit dem Kohlenstoffgehalt auf 10¹¹cm⁻² im Intervall $x=0,1-0,5$, d. h. es gibt in der pin-Diode sehr viele Defekte im p/Puffer/i-Bereich /73/. Einige der hier benutzten Proben haben eine Schicht mit einem C-Gradienten. Damit vermindern sich die Grenzflächendefekte nicht /73/. In typischen pin-Zellen ist die Grenzflächendefekte 3-5·10¹⁰cm⁻² an der a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x-Grenzfläche, bei Bor dotiertem a-Si_{1-x}C_x ist sie höher /73/.

Defektdichtebestimmung:

Aus den kleinen α -Werten läßt sich die Defektdichte N_D relativ einfach wie folgt bestimmen /63/. Die Absorption α_{ex} durch Übergang vom Valenzbandausläufer in einen Defektzustand und von einem Defektzustand in den Leitungsbandausläufer ergibt sich, indem die Absorption der Übergänge vom Valenz- zum Leitungsbandausläufer vom Gesamtabsorptionskoeffizienten α subtrahiert werden:

$$\alpha_{ex} = \alpha - \alpha_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{E_0}\right)$$

ΔE = Differenz der Photonenenergie

E_0 = Maß für die Steigung der exponentiellen Absorptionskante

α_0 = Vorfaktor

Damit wird mit einem Eichfaktor die Defektdichte N_D in cm^{-3} (α in cm^{-1} , E in eV) bestimmt:

$$N_D = 7,9 \times 10^{15} \int_{0,9\text{eV}}^{1,4\text{eV}} \alpha_{ex} dE \quad /72, 74/$$

Als Integrationsgrenzen eignet sich der Bereich 0,9-1,4eV /73/. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, den Vorfaktor zu bestimmen. Der Vorfaktor kann z. B. aus einem Vergleich mit Elektronenspinresonanz (ESR) ermittelt werden /63/, wobei für die ESR Standard-eichproben verwendet werden. Eine Zusammenstellung verschiedener Vorfaktoren für die PDS findet sich bei Wyrsh et al. /74/. Dort ist auch eine einfachere Methode zur Defektdichtebestimmung angegeben. Einem Absorptionskoeffizienten von 2cm^{-1} bei 1,2eV entspricht eine Defektdichte von $1,2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$.

3 Experimenteller Aufbau und gemessene Proben

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, kommen verschiedene Meßverfahren zur Anwendung. In diesem Kapitel werden nur die EL- und PDS-Aufbauten gezeigt, da sie im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurden. Die Transmissions- und Reflexionsmessungen wurden mit einem kommerziell erhältlichen Zweistrahlsspektralphotometer von Perkin-Elmer durchgeführt. Das Ellipsometer wurde von Zettler gebaut und die Messungen wurden von ihm durchgeführt /54/.

3.1 Strom- und Elektrolumineszenzmessungen

Die Detektion von schwachen infraroten Lumineszenzsignalen erfordert Lock-In-Technik. Als Stromversorgung für die pin-Dioden wurden deshalb Rechteck-Spannungspulse verwendet, die mit einem HP8116- oder Wavetec-Generator erzeugt wurden. Das emittierte IR-Licht wurde mit einem langsamen, empfindlichen North Coast Ge-Detektor mit metallischer Abschirmung gegen Höhenstrahlung aufgenommen. Die Ge-Photodiode und die Verstärkerelektronik wurden zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses auf 77K gekühlt. Wegen der Trägheit des Detektors und der Probenantwort bei tiefen Temperaturen wurde eine niedrige Choppfrequenz von 5-19Hz eingestellt. Die Strom- und EL-Transienten wurden mit einem Le Croy 8400 Digitaloszilloskop aufgenommen.

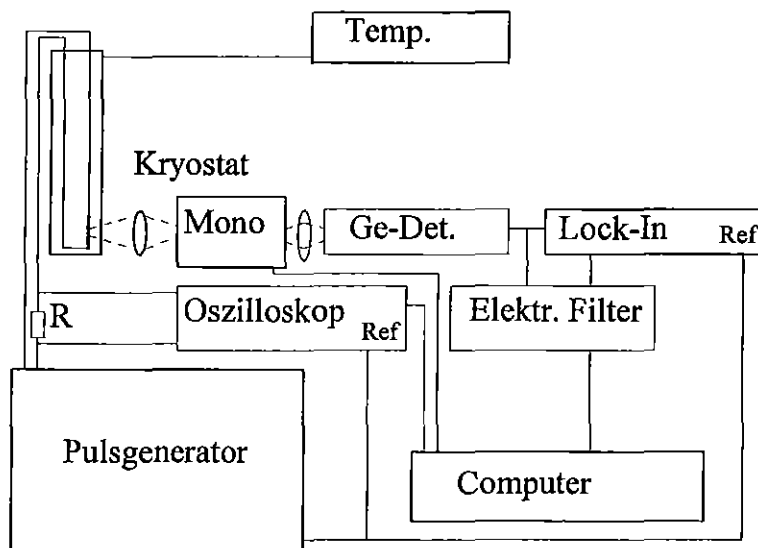


Abb. 3.1: Versuchsaufbau für EL-Messungen.

Ein Temperaturregler hielt die Kryostat-Temperatur auf $\pm 1\text{K}$ konstant. Das emittierte Licht wurde bei integralen EL-Messungen über eine Linse direkt auf den Detektor abgebildet. Für spektral aufgelöste Messungen (Kapitel 4.3) wurde ein Gittermonochromator und eine weitere Linse in den Strahlengang eingebaut. Die EL wurde mit einem Ge-Detektor aufgenommen, da er sich durch eine nahezu konstante hohe Photonenempfindlichkeit im Energiebereich 0,75-1,5eV auszeichnet. Das Signal vom Detektor wurde gleichzeitig an einen Lock-In-Verstärker und an einen elektronischen Filter gegeben. In diesem Gerät wurde die Aufintegration des Signals vollzogen. Bei Raumtemperatur wurde die Integrationszeit auf 4s eingestellt.

Um Impulse durch Höhenstrahlung oder elektronische Störungen auszuschließen, wurde die Integration durch ein Fenster-Diskriminator bei hohen Pulsen unterbrochen. Das integrierte Signal wurde auf einen Analog-Digital-Wandler gegeben und vom Computer eingelesen. Der Strom wurde über den Spannungsabfall am Widerstand R gemessen. Um auch kleine Ströme messen zu können, wurde der normalerweise verwendete 10Ω Widerstand durch 50Ω oder $10k\Omega$ ersetzt. Aufgrund des veränderten Spannungsabfalls wurde deshalb immer die Diodenspannung direkt an der Diode ermittelt. Optionell konnte die Probe mit Laserlicht für Photolumineszenzmessungen oder mit infrarotem (IR) Licht im cw-Betrieb bestrahlt werden. Eventuell reflektierte und vom Detektor aufgenommene Strahlung wurde wegen der Lock-In-Technik nicht gemessen.

Für zeitaufgelöste Messungen wurde im Gegensatz zu den stationären Messungen der langsame, empfindliche Ge-Detektor durch einen schnelleren, aber unempfindlicheren Ge-Detektor mit einer Ansprechzeit von 400ns ersetzt. Das EL-Licht wurde mit einer Linse direkt auf den Detektor abgebildet. Das elektrische Detektorsignal wurde über einen Spannungsvorverstärker auf ein Speicheroszilloskop geleitet. Zur Justage des Detektors wurde am Ausgang des Spannungsvorverstärkers ein Lock-In-Verstärker angeschlossen, um trotz des verrauschten Signals die optimale Position des Detektors einzustellen. Experimentelles Problem war das Übersprechen des Stromsignals auf das EL-Signal, daß sich etwas bei $t=0$ zeigte.

3.2 Photothermische Deflektionsspektroskopie

Zur Messung kleiner Absorptionskoeffizienten war der Aufbau einer PDS-Apparatur nötig. Folgende Skizze zeigt die transversale PDS, deren Grundprinzip in Kapitel 2.3.3.2 erläutert wurde.

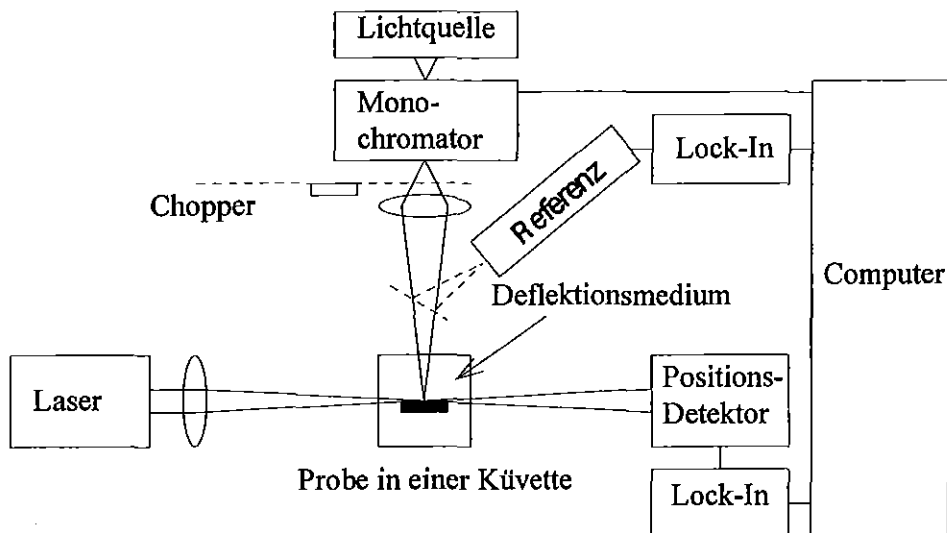


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der PDS-Apparatur.

Als Lichtquelle dient eine 100W-Halogenglühlampe mit einem Monochromator, der verschiedene Gitter enthält, die von einem Computer angesteuert werden können. Proben können damit im Wellenlängenbereich 400nm-2600nm mit ausreichender Intensität beleuchtet werden. Durch die von der Probe ausgehende Wärme wird im Deflektionsmedium ein Brechungsindexgradient erzeugt. Dadurch wird ein durch eine Linse mit der Brennweite 50mm fokussierter Laserstrahl abgelenkt und mit einem Positionsdetektor (2 Si-Photodioden) gemessen. Die PDS-Meßdaten ergeben sich aus dem Signal des Positionsdetektors dividiert durch das Referenzsignal eines pyroelektrischen Detektors.

Richtungsinstabilitäten der Laser wurden im Rahmen dieser Arbeit durch den Einsatz eines amplitudenstabilisierten HeNe-Lasers oder eines temperaturstabilisierten Halbleiterlasers vermindert. Außerdem wurde ein Lock-In-Verstärker mit sehr guter Störunterdrückung benutzt.

Experimentelle Probleme hinsichtlich Interferenzauslöschungen gibt es bei sehr großen Öffnungswinkeln der Linse (über 30°) im Pumplichtstrahlengang und Schichtdickeninhomogenitäten. Die Probleme wurden hier durch einen kleinen Pumplichtkegel und eine kleine Wechselwirkungslänge des Lasers mit dem Deflektionsmedium behoben.

3.3 Gemessene Schichten und pin-Dioden

Für die Messung der optischen Eigenschaften wurden Einzelschichten mit plasma-unterstützter, chemischer Gasphasenabscheidung deponiert, aus denen die pin-Dioden aufgebaut sind. Die pin-Dioden (fast alle haben die typische Solarzellenstruktur, siehe Abbildung 2.2) wurden in einer Dreikammeranlage und in einer Sechskammeranlage der Firma MRG hergestellt. Die Proben unterscheiden sich vor allem in der Rauigkeit des TCO und in der i-Schichtdicke. Es wurden relativ viele Proben gemessen, da ein Ziel der Arbeit war, ähnliche Tendenzen der Strom- und EL-Messungen bei allen pin-Proben herauszufinden. Außerdem war oft ein Wechsel aufgrund von Kontakt- und Degradationsproblemen notwendig. Die Proben haben alle einen Rückkontakt aus Silber, p bedeutet p-dotiertes, b a-SiC:H-Pufferschicht, i bedeutet a-Si:H, n bedeutet n-dotiertes a-Si:H.

In der Tabelle 3.3 sind die Daten der Proben, soweit bekannt, zusammengestellt. In Spalte 1 sind die Probenamen aufgelistet. M bedeutet dabei Einzelschicht, mit GSI werden Solarzellen bezeichnet, die in der Dreikammeranlage in den USA von der Firma GSI hergestellt wurden, MRG bedeutet Solarzelle aus dieser Dreikammeranlage in Jülich, # bezeichnet Solarzellen, die in einer Sechskammeranlage deponiert wurden.

Wurde der Einfluß eines Parameters untersucht, etwa der der i-Schichtdicke, so wurden nur Proben aus einer bestimmten Depositionanlage mit sonst identischen Herstellungsparametern verwendet.

In der zweiten Spalte ist die Dicke des TCO in nm und die Rauigkeit angegeben. Die folgenden vier Spalten geben Aufschluß über die Dicken der p-, Puffer-, i- und n-Schicht in nm. Die letzte Spalte gibt den Solarzellenwirkungsgrad an.

Probe	TCO/nm	p/nm	b/nm	i/nm	n/nm	η /%
<i>Einzel-schicht:</i>						
MSolglas 1mm						
MTCO	80 glatt					
M92_109		538				
M92_114			292			
M92_118				1020		
M92_178					650	
<i>pin-Struktur:</i>						
Siem.pin G746/3		20		500		8,2
GSI44-11				823,5		7,71
GSI44-13				823,5		8,39
GSI89-30			Bor-Profil	865		9,34
GSI89RD5-243				4750		
MRG92-36.1	550 standard	6,5	5,3	432	27,5	
MRG92-258	600 rauh	8,1	8,0	640	27,5	9,2
MRG92-215	80 glatt	6,8	8,0	640	27,5	6,6
MRG92-238	80 glatt	6,8	8,0	1800	27,5	5,3
#12-93	550 standard	8,2	12	380	36	7,6
#11-93	550 standard	8,2	12	560	36	7,84
#1-93	550 standard	8,2	12	750	36	7,65
#14-93	550 standard	8,2	12	940	36	7,34
#42-92	550 standard	8,2	12	500 π	36	
nin	550 standard		27,5n	500	27,5	

Tabelle 3.3: Schichtdickendaten der Proben, π bedeutet schwach p-dotiert, n bedeutet n-dotiertes a-Si:H, das Substrat wird mit MSolglas bezeichnet.

4 Experimentelle Ergebnisse mit Auswertung

In diesem Kapitel werden Meßergebnisse der verschiedenen Meßverfahren, die an pin-Dioden und Schichten durchgeführt und im Kapitel 2 erläutert wurden, vorgestellt. Neben den Strom- und EL-Messungen werden noch einige optische Verfahren und die Photolumineszenz (PL) ausgewertet. Die Meßergebnisse werden jeweils in den einzelnen Kapiteln diskutiert. In Kapitel 5 wird ein Teil der Resultate mit Modellrechnungen verglichen. Wie im Kapitel 2 über die Grundlagen werden zuerst stationäre Messungen ausgewertet. Dann folgt die Auswertung zeitlich aufgelöster, spektralaufgelöster und optischer Messungen.

4.1 Stationäre Messungen

Da die gemessenen Elektrolumineszenzintensitäten gering waren, war die Verwendung der Lock-In-Technik notwendig. Zur Ansteuerung der Dioden wurden lange Rechteckspannungspulse benutzt. Die Pulslänge wurde so lang gewählt, daß der Strom und die EL ihre stationären Werte erreichten.

4.1.1 Integrale Elektrolumineszenz

Wie im Kapitel 2.1.2 gezeigt wurde, hängt der Strom bei Spannungen, die kleiner als 0,8V sind, exponentiell von der Spannung mit einem Diodenfaktor von 2 ab, siehe Gleichung [2.7]. Bei höheren Vorwärtsspannungen ist der Zusammenhang von Strom und Spannung durch ein Potenzgesetz gegeben. Interessant ist die Beantwortung der Frage, in welchem Spannungs- oder Stromdichtebereich Doppelinjektion eintritt und damit Elektrolumineszenz beobachtet werden kann.

Messung:

Zur Klärung dieser Frage wurden an den pin-Dioden zuerst Strom-Spannungs-Kennlinien gemessen. Sie wurden sowohl mit langen Rechteckpulsen als auch mit Gleichspannung aufgenommen. Die Übereinstimmung ist sehr gut bei niedrigen Choppfrequenzen bis 19Hz. In Abbildung 4.1 wird der Übergang von der exponentiellen Strom-Spannungs-Charakteristik in den Potenzbereich mit steigender Spannung bei Raumtemperatur verdeutlicht.

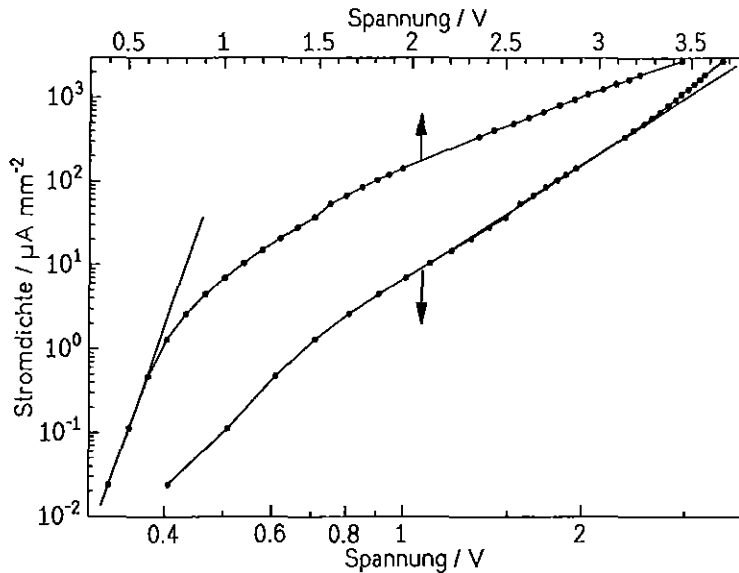


Abb. 4.1: Strom-Spannungs-Kennlinie der Probe GSI89-30 bei 300K. Die Abbildung zeigt identische Meßkurven, die zugehörige Abszisse für die untere Kurve ist die logarithmische Spannungsskala und für die obere Kurve die lineare Spannungsskala.

Auswertung:

Der Übergang vom exponentiellen Verhalten zum Potenzverhalten ist im Spannungsbereich von ca. 0,6V-1V zu erkennen. Dort überlagern sich die beiden Abhängigkeiten. Die Gerade links in Abbildung 4.1 verdeutlicht das exponentielle Verhalten, die Gerade rechts die Potenzabhängigkeit. Für den Diodenfaktor ergibt sich aus der Steigung der linken Geraden $n=2,5$ und für den Exponenten ist aus der rechten Geraden $p=4,6$ ablesbar.

Diskussion:

Die Diodenfaktorwerte aus der Literatur /31,32/ hängen nur wenig von der i-Schichtdicke und der Temperatur ab und sind etwas kleiner als 2. Bei sehr kleinen Spannungen und infolgedessen sehr kleinen Strömen macht sich ein Parallelwiderstand (siehe Kapitel 2.1.2) bemerkbar, welcher das exponentielle Verhalten stört und einen höheren Diodenfaktor vortäuscht. Auch kann die Pufferschicht einen Einfluß auf den etwas hohen Diodenfaktor aus dieser Messung haben.

Bei hohen Strömen weicht die Strom-Spannungs-Charakteristik vom Potenzverhalten durch den Serienwiderstand (z. B. ohmsche Verluste am TCO) und durch Erwärmung der Probe ab. Dies kann einen zu kleinen Exponenten in der Potenzabhängigkeit vortäuschen.

Bei tieferen Temperaturen bleibt die Form der Strom-Spannungs-Kennlinie erhalten, sie verschiebt sich aber bei sämtlichen hier gemessenen pin-Dioden zu höheren Spannungen wie in /13,75/. Dies ist eine Folge der stark abnehmenden Driftbeweglichkeit beider Ladungsträger mit abnehmender Temperatur.

Messung:

Bei allen Temperaturen T im Bereich $2K < T < 330K$ war ab einer bestimmten Stromdichte das Signal-Rausch-Verhältnis so gut, daß EL mit der Apparatur in Abbildung 3.1 gemessen werden konnte. D. h. bei allen Temperaturen ist Doppelinjektion möglich. Der Zusammenhang zwischen Stromdichte und integraler EL ist in folgender Abbildung bei verschiedenen Temperaturen dargestellt:

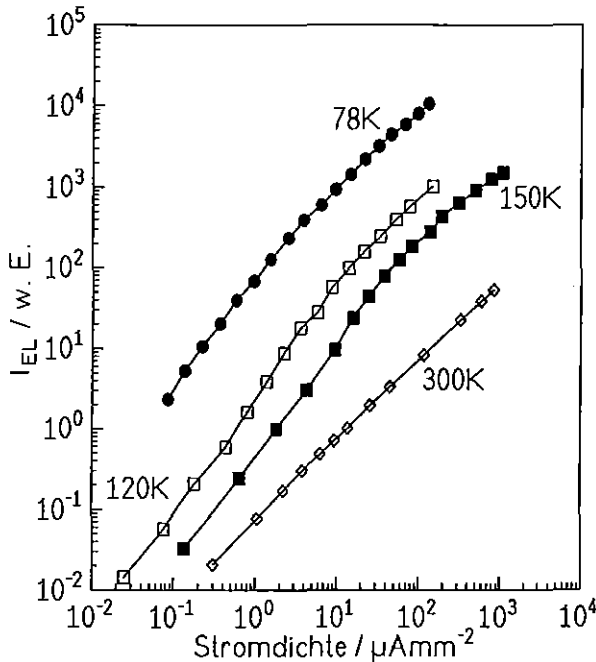


Abb. 4.2: Intensität der Elektrolumineszenz in Abhängigkeit von der Vorwärtsstromdichte bei verschiedenen Temperaturen, Probe GSI89-30. Die Achsen sind so skaliert, daß einer linearen Abhängigkeit eine 45 Grad Steigung entspricht.

Auswertung:

Bei konstanter Stromdichte wird die EL-Intensität mit zunehmender Temperatur kleiner, da die thermisch induzierte Diffusionsrate zu Defekten größer wird (siehe Gleichung [2.4]). Auftragungen der I_{EL} gegen die Temperatur bei konstanter Stromdichte sind in Abbildung 4.37 zu finden. Bei Raumtemperatur ist die EL-Intensität proportional zum Vorwärtsstrom, unabhängig vom angelegten Feld. Bei tiefen Temperaturen ergeben sich keine proportionalen Zusammenhänge zwischen der EL-Intensität und dem Strom. Im Temperaturbereich 78K...150K ist die EL-Intensität proportional zu j^x mit $x=1,0...2,0$. Bei Temperaturen unterhalb 100K und kleinen Vorwärtsstromdichten ist die EL-Intensität ungefähr proportional zu j^2 , was mit der direkten Konkurrenz zwischen bimolekularen strahlenden Übergängen mit monomolekularen nichtstrahlenden Übergängen erklärt werden kann. Dies wird im folgenden verdeutlicht. Die Ladungsträger werden mit einer Generationsrate G erzeugt und können im direkten Konkurrenzprozeß strahlend oder nichtstrahlend rekombinieren. Im Gleichgewicht ist dann die Generationsrate gleich der Summe der beiden Rekombinationsraten [76]:

$$\frac{dn_t}{dt} = G - \frac{n_t}{\tau_{nr}} - \frac{n_t}{\tau_r} = 0$$

n_t	=	Dichte der Ladungsträger im Bandausläufer
τ_r	=	strahlende Lebensdauer
τ_{nr}	=	nichtstrahlende Lebensdauer

Für den Fall, daß die nichtstrahlende Rekombinationsrate größer als die strahlende ist, gilt:

$$\frac{n_t}{\tau_{nr}} \gg \frac{n_t}{\tau_r} \Rightarrow I_{EL} \propto \frac{n_t}{\tau_r} \propto \frac{n_t}{\frac{1}{n_t}} \propto G^2$$

τ_r wurde dabei proportional zu $1/n_t$ gesetzt, da eine bimolekulare strahlende Rekombination angenommen wird.

Ist die strahlende Rekombinationsrate größer, so gilt:

$$\frac{n_t}{\tau_{nr}} \ll \frac{n_t}{\tau_r} \Rightarrow I_{EL} \propto \frac{n_t}{\tau_r} \propto G$$

Das Ergebnis zeigt, daß bei relativ hohen Vorwärtsstromdichten die strahlende Rekombination im direkten Konkurrenzprozeß dominieren sollte.

Diskussion:

Aus der Literatur ist ebenfalls bekannt, daß es nicht proportionale Zusammenhänge zwischen der EL-Intensität und dem Strom gibt /35/. Einen linearen Verlauf zwischen EL und Strom gäbe es sonst nur bei 100% Quantenausbeute oder wenn der konkurrierende nichtstrahlende Prozeß ebenfalls bimolekular wäre. Durch Messung der Dunkelkennlinie bei tiefen Temperaturen konnte der Einfluß eines shunt-Widerstandes ausgeschlossen werden, der bei kleinen Strömen für ein Rückgang der EL verantwortlich sein könnte und damit das quadratische Verhalten vortäuschen könnte. Da die EL-Quantenausbeute auch bei tiefen Temperaturen klein ist, muß es einen nichtstrahlenden Prozeß geben, der nur indirekt mit den beiden obigen strahlenden und nichtstrahlenden Prozessen konkurriert. Dies könnte z. B. der direkte Einfang eines freien Ladungsträgers in ein dangling bond während des Transportprozesses sein (Übergang 8 in Abbildung 2.1). Die absolute EL-Quantenausbeute beträgt nur ca. 1% bei 50K, bei höhern Temperaturen ist sie geringer, siehe Abbildung 4.2.

Weitere Auswertung:

In Abbildung 4.3 ist die relative Quantenausbeute I_{EL}/j aus Abbildung 4.2 über der angelegten Spannung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Interessanterweise findet man, daß die Doppelinjektion bei Raumtemperatur schon im Bereich des exponentiellen Zusammenhanges zwischen Strom und Spannung und nicht erst im Potenzbereich einsetzt. Die Lumineszenz bei 300K ist nämlich schon ab 0,6V beobachtbar, d. h. die EL mit der Energie $> 0,8\text{eV}$ wird nicht durch Stoßionisation erzeugt. Bei Raumtemperatur ist die relative Quantenausbeute I_{EL}/j nahezu konstant. Dies ist bei tieferen Temperaturen auch bei höheren Spannungen zu erkennen, nur bei 150K macht sich ein leichtes Vermindern bemerkbar. Dies kann durch eine Sättigung der Bandausläuferzustände mit Ladungsträgern wie bei hohen Anregungsdichten im Falle der PL erklärt werden /77/.

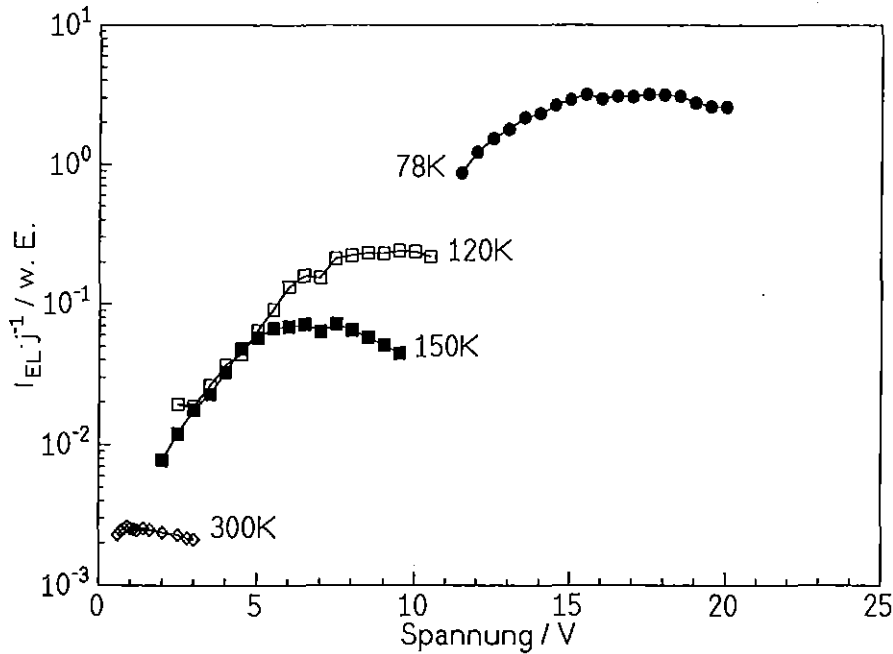


Abb. 4.3: Relative Quantenausbeute (Elektrolumineszenzintensität dividiert durch die Vorwärtstromdichte) in Abhängigkeit von der Spannung bei verschiedenen Temperaturen, Probe GSI89-33. Der Vorwärtstrom ändert sich über mehrere Größenordnungen, siehe Abbildung 4.2.

Abbildung 4.3 zeigt deutlich ein Ansteigen der Quantenausbeute bei jeweils niedrigen Vorwärtsspannungen und eine Sättigung, also eine konstante Quantenausbeute bei höheren Vorwärtsspannungen. Dieses Verhalten wird durch die Konkurrenz zwischen strahlender bimolekularer Rekombination und nichtstrahlender monomolekularer Rekombination verursacht (siehe Diskussion auf der Vorseite).

Aus Abbildung 4.3 ist eine Aussage über die Stromverstärkung (gain), die durch die Gesamt-Lebensdauer der Ladungsträger dividiert durch die Transitzeit definiert ist, also

$$g = \frac{\tau_{ges}}{\tau_t},$$

möglich. Ist die Stromverstärkung größer als 1, so ist die Gesamt-Lebensdauer der Ladungsträger größer als die Transitzeit und die Ladungsträger können ohne Rekombination durch die Diode gelangen. Bei kleinen Vorwärtsspannungen und damit kleinen elektrischen Feldern wird eine vernachlässigbare Stromverstärkung erwartet, für hohe Spannungen und damit großen positiven elektrischen Feldern in der i-Schicht und kleinen Transitzeiten, ist dies nicht unmittelbar klar. Würde es eine Stromverstärkung für diesen Fall geben, dann würden Ladungsträger mit steigender Spannung wegen $g \sim 1/\tau_t \sim U$ immer schneller durch die Diode gelangen, ohne zu rekombinieren. Dadurch würde der EL-Wirkungsgrad vermindert. Dies trifft aber nicht zu, wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist. Das ist ein Hinweis darauf, daß die Lebensdauer der injizierten Ladungsträger kleiner als die Transitzeit ist, d. h. daß es sich um einen Rekombinationsstrom und nicht um einen Majoritätsladungsträgerstrom handelt.

4.1.2 Einfluß von Infrarotbeleuchtung auf die Elektrolumineszenz

Getrappte Ladungsträger lassen sich mit infrarotem Licht geeigneter Photonenenergie in höhere elektronische Zustände anheben, also aus lokalisierten Zuständen in ausgedehnte Zustände.

Messung:

Die in Kapitel 4.1.1 diskutierten Messungen wurden mit zusätzlicher kontinuierlicher Infrarotstrahlung durch das Kryostat-Fenster ausgeführt. Dieses Licht wurde mit einer Wolfram-Halogenlampe und einem Si-Filter erzeugt, so daß Photonen mit Energien, die kleiner als 1,1eV sind, auf die Probe fielen. Diese Energie reicht aus, um Ladungsträger bis etwa aus der Mitte der Bandlücke anzuregen.

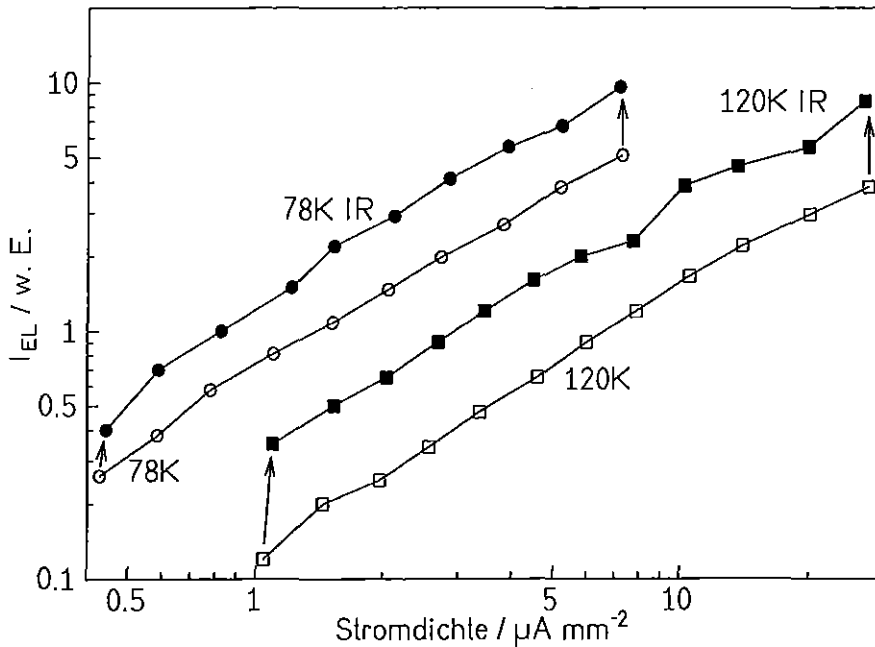


Abb. 4.4: Intensität der Elektrolumineszenz in Abhängigkeit von der Stromdichte mit und ohne IR-Licht $< 1,1\text{eV}$ bei 2 Temperaturen, bei denen die IR-Erhöhung am stärksten ausgeprägt ist, siehe Abbildung 4.5, Probe GSI44-13. Die ausgefüllten Symbole entsprechen Meßdaten mit IR-Licht bei jeweils gleicher Spannung in Vorwärtsrichtung wie ohne IR-Licht.

Auswertung:

Durch die zusätzliche Infrarotbeleuchtung war eine Strom- und EL-Verstärkung festzustellen. Die Stromerhöhung zeigt sich in der leichten Verschiebung der ausgefüllten Symbole in Abbildung 4.4 nach rechts. Die EL-Intensität erhöhte sich allerdings wesentlich mehr. Bei Zusatzbeleuchtung mit Licht der Photonenenergie $< 1,1\text{eV}$ ergibt sich also eine bessere Quantenausbeute $\eta = I_{\text{EL}} \cdot j^{-1}$ als ohne.

Die nächste Abbildung zeigt einen Vergleich der mittleren Strom- bzw. I_{EL} -Erhöhungen bei identischen Vorwärtsspannungen und bei allen gemessenen Temperaturen. Bei 300K ist die Lumineszenzerhöhung gering.

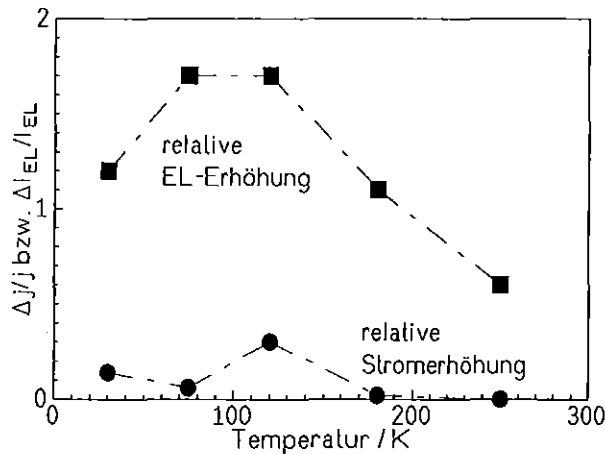


Abb. 4.5: Relative Stromdichte- und EL-Erhöhung bei pin-Dioden im Vorwärtsstrombetrieb bei Spannungen, die für konstante Quantenausbeute ausreichen (siehe Abbildung 4.3), durch zusätzliche IR-Beleuchtung $< 1,1\text{eV}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, Probe GSI44-13.

Diskussion:

Wie aus Photoleitungsexperimenten bekannt ist /78/, zeigen Schichten aus intrinsischem a-Si:H (schwach n-leitend) bei $T < 60\text{K}$ eine Erhöhung des Photostroms unter zusätzlicher Beleuchtung mit infrarotem (IR) Licht der Photonenenergien zwischen $0,5\text{eV}$ und $0,7\text{eV}$ /78/. Dies kann durch Anhebung von Ladungsträgern aus lokalisierten Bandausläuferzuständen in ausgedehnte Zustände beschrieben werden, die dann zur Leitfähigkeit beitragen. Unter gleichen Bedingungen wird eine PL-Verminderung in Filmen festgestellt /78/. Ab $T > 60\text{K}$ wird die Photoleitung in Filmen durch zusätzliche IR-Beleuchtung kleiner, da Minoritätsladungsträger aus Haftstellen zu schnellen Rekombinationszentren angeregt werden können. Der Übergang bei ca. 60K ist durch die Änderung des Beweglichkeitsmechanismus von hopping im Bandausläufer zu multiple trapping Transport interpretierbar.

Im Gegensatz zu den intrinsischen Schichten erhöhte sich bei den Messungen für diese Arbeit die Leitfähigkeit in der pin-Diode durch die IR-Beleuchtung auch für Temperaturen oberhalb von 60K .

Durch das IR-Licht können getrapte Löcher am p/i- oder Elektronen am n/i-Kontakt in ausgedehnte Zustände angehoben werden und durch das elektrische Feld in die i-Schicht getrieben werden, wo die strahlende Rekombinationsrate aufgrund der geringeren Defektdichte größer ist /76/. Bei höheren Temperaturen bleiben weniger Ladungen getrappt und der Effekt ist weniger ausgeprägt.

Bei IR-Zusatzbeleuchtung mit Photonenenergien $< 0,7\text{eV}$ finden Wind und Müller /75/ nur eine EL-Verstärkung, die auf eine Vorwärtsstromerhöhung zurückgeführt werden kann. Die Diskrepanz zu den Ergebnissen dieser Arbeit kann dadurch erklärt werden, daß Photonenenergien $< 0,7\text{eV}$ nicht ausreichen, um Elektronen aus Defektzuständen in ausgedehnte Zustände zu befördern, in Analogie zu Experimenten, bei denen die Photoleitung vermindert wird /79,78/.

Bei Anregung mit IR-Licht größerer Photonenenergien, die kleiner als die Bandlücke waren, haben Rhodes et al. /80/ sogar eine EL-Effizienzverminderung gemessen und begründen dies mit einer Anregung von Ladungsträgern zu Defekten wie bei der PL-Unterdrückung.

4.2 Zeitaufgelöste Messungen

Bis jetzt wurde der stationäre Strom und die EL ausgewertet. Dazu wurden immer sehr lange Rechteckspannungspulse (Frequenz 5-19Hz) an die pin-Dioden angelegt. Strom und EL erreichen aber ihren stationären Werte nicht sofort nach Anlegen der Spannung. Wie in Abbildung 2.5 gezeigt ist, fließt nach Anlegen einer Vorwärtsspannung zuerst ein Elektronenstrom, der ab Zeitbereich 4 durch den einsetzenden Löcherstrom in einen Rekombinationsstrom übergeht. Bei den Messungen wurde der angelegte Rechteckspannungspuls, die Vorwärtsstromtransiente und die Elektrolumineszenz simultan gemessen. Geändert wurden Pulszwischenzeit, Höhe, Vorspannung und Länge des Pulses. Die Zeitauflösung der Messungen war nicht ausreichend, um den Zeitbereich 2 in Abbildung 2.5., d. h. die Elektronentransitzeit auszuwerten. Er wurde durch die Zeit für den dielektrischen Verschiebungsstrom (Laden der Kapazität) überdeckt. In den Transienten sieht man deshalb am Anfang eine Stromspitze. Im allgemeinen wurden repetitive Messungen durchgeführt, das heißt es wurden Rechteckspannungspulse mit einer bestimmten Zwischenzeit angelegt.

4.2.1 Variation der Pulszwischenzeit

Ziel dieser Messung ist die Bestimmung des Einflusses des Abbaus der injizierten Überschußladungsträgerkonzentration auf das transiente Verhalten der pin-Diode. Durch Änderung der Zeit zwischen den Pulsen wird die Zeit für die Rekombination geändert. Bei Verkürzung der Zeit zwischen den Pulsen ist weniger Zeit für den Abbau der Überschußladungsträger durch Rekombination vorhanden, daher bleiben bei schneller Pulsfolge tiefe Haftstellen besetzt. Als Grenzwert für unendliche Pulszwischenzeit ist das Einzelpulsexperiment anzusehen. Es wurde von einer Probe im thermischen Gleichgewicht ausgegangen und die Stromtransiente bei einem einzigen Spannungspuls gemessen. Ein einziger Puls reichte aufgrund der Meßempfindlichkeit nicht aus, um auch gleichzeitig die EL zu messen. Daher wurden repetitive Messungen durch Aufsummierung durchgeführt.

4.2.1.1 Einzelpulsexperiment

Beim Einzelpulsexperiment wurde der Anstieg des Stromes bei einem Rechteckspannungspuls nach dem Erreichen des thermischen Gleichgewichts, also wenn die Einfangrate in tiefe Zustände gleich der thermischen Emissionsrate ist, gemessen.

Messung:

Das thermische Gleichgewicht wurde durch Erwärmung der Probe auf 330K für mindestens eine Stunde vor jeder Messung erreicht. Ladungsträger wurden so auch aus tiefen traps $>1\text{eV}$ entfernt (siehe Gleichung [2.8]). Für zwei Spannungswerte wurden im Temperaturbereich 225K-330K die Stromtransienten aufgenommen. Unterhalb 200K war eine Strommessung aufgrund der geringen Stromdichte nicht mehr möglich.

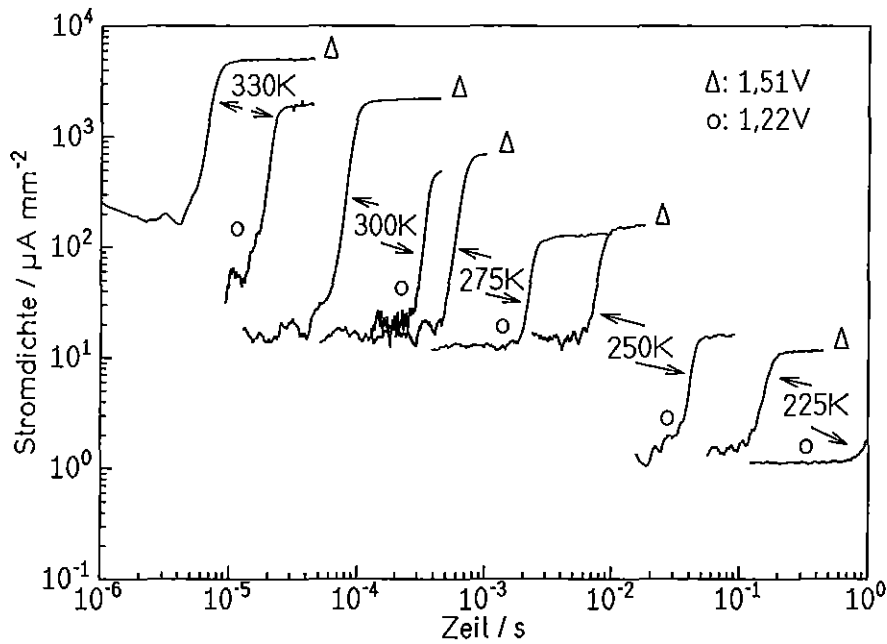


Abb. 4.6: Stromtransienten für 2 verschiedene Vorwärtsspannungen von 1,22V und 1,51V der Probe MRG92-36.1 bei verschiedenen Temperaturen.

Die Zeitintervalle für das Laden der Diodenkapazität sind in Abbildung 4.6 nicht dargestellt.

Auswertung:

Bei konstanter Spannung wird der Sättigungsstrom mit abnehmender Temperatur geringer. Dies ist auf die geringer werdende thermische Emission der Ladungsträger aus den Bandausläuferzuständen in die zur Leitfähigkeit beitragenden, ausgedehnten Zustände zurückzuführen. Außerdem ist deutlich der steile Anstieg des Stroms zu erkennen, welcher den Übergang vom raumladungsbegrenzten Strom zum Doppelinjektionsstrom kennzeichnet. Der Doppelinjektionsstrom ist über eine Größenordnung höher als der raumladungsbegrenzte Strom. Im Vergleich zu bisherigen Veröffentlichungen [81] ist dieser Effekt in den hier vermessenen Proben ausgeprägter. Die Zeiten bis zum Stromanstieg verlängern sich mit abnehmender Temperatur oder kleinerer Spannung, denn die Driftgeschwindigkeit der Löcher wird kleiner und die Abschirmung und der Abbau der Elektronen durch Rekombination des raumladungsbegrenzten Stroms geht langsamer vor sich. Wenn die Driftgeschwindigkeit der Löcher bestimmend ist, erwartet man aus einer Arrheniusauftragung eine mittlere Aktivierungsenergie für die thermische Anregung der Löcher. Nach dem multiple trapping Modell gilt für die Driftgeschwindigkeit der Löcher, siehe Gleichung [2.6]:

$$v_{dp} \propto \frac{1}{\tau_{1/2}} \propto \exp\left(\frac{-E_{akt}}{kT}\right)$$

- $\tau_{1/2}$ = Zeit bis halber Sättigungsstrom erreicht ist
- E_{akt} = Aktivierungsenergie für die Löcher
- k = Boltzmannkonstante
- T = Temperatur

Die Auftragung der Kehrwerte der Zeiten $\tau_{1/2}$ bis zum Erreichen des halben Sättigungsstroms für die beiden Spannungen sind in folgendem Bild zu sehen.

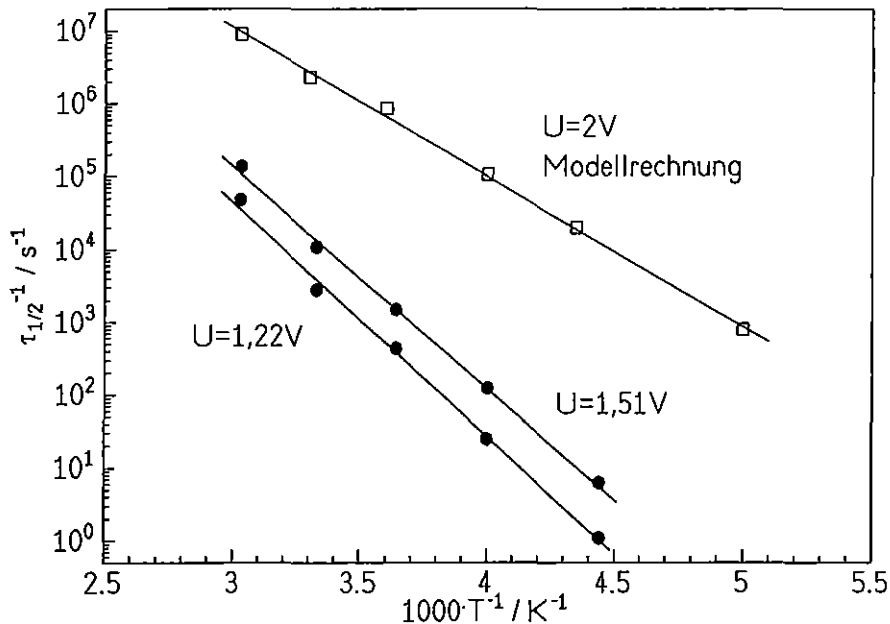


Abb. 4.7: Arrhenius-Auftragung mit den Aktivierungsenergien 0,63eV für 1,22V, 0,57eV für 1,51V und 0,43eV (aus Modellrechnung) für 2V Vorwärtsspannung.

Diskussion:

Modellrechnungen /82/, die die von der Fermi-Energie abhängige Defektdichteverteilung, Shockley-Read-Hall-Rekombination und eine diskrete Zustandsdichteverteilung berücksichtigen, ergeben bei 2V Vorwärtsspannung, also noch höherer Stromdichte als im Experiment, eine Aktivierungsenergie von 0,43eV. Dies ist eine niedrigere Aktivierungsenergie als die gemessene. Die Diskrepanz kann durch die Auffüllung von Bandausläuferzuständen bei großer Stromdichte und damit kleineren Energieabständen bis zur Beweglichkeitsbandkante zurückgeführt werden. Die hier ermittelten Aktivierungsenergien liegen etwas über den typischen Aktivierungsenergien der Löcher von 0,25eV bei stationären Experimenten und maximal 0,35eV bei Flugzeit-Experimenten. An der Abschirmung und am Abbau der Elektronenraumladung sind demnach Löcher aus tiefen Haftstellen beteiligt.

Weitere Auswertung:

Aus den Transienten in Abbildung 4.6 läßt sich nicht nur die Aktivierungsenergie der Löcher bestimmen, es ist auch die energetische Lage des Maximums der Elektronenverteilung berechenbar, wie sie kurz vor der Abschirmung und dem Abbau durch die Löcher gegeben ist. Aus der injizierten Elektronenladung bis kurz vor dem Stromanstieg läßt sich das Demarkationsniveau der nichtstrahlenden Rekombination E_{nr} berechnen. Die homogen angenommene injizierte Ladungsträgerdichte n ist bei 300K gegeben durch:

$$en = \frac{1}{d} \int_0^{\tau_{sqc}} j dt = \frac{1}{4,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}} \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ A}}{\text{cm}^2} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ s} \Rightarrow$$

$$n = 1,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

e	=	Elementarladung
d	=	Dicke der Probe
τ_{SCLC}	=	Zeitintervall, in dem der raumladungsbegrenzte Strom fließt
j	=	Stromdichte des raumladungsbegrenzten Stromes

Ohne Rekombination ist die Anzahl der besetzten Zustände pro Volumen dann:

$$n = \int_{E_{\text{nr}}}^{\infty} N dE = \int_{E_{\text{nr}}}^{\infty} N_0 \exp\left(\frac{-E}{E_0}\right) dE = N_0 E_0 \exp\left(\frac{-E_{\text{nr}}}{E_0}\right) = 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1} 0,03 \text{ eV} \exp\left(\frac{-E_{\text{nr}}}{0,03 \text{ eV}}\right)$$

N	=	Zustandsdichte
N_0	=	Zustandsdichte an der Leitungsbandkante
E_0	=	Maß für den Verlauf der Zustandsdichte

Mit der Dichte n von oben folgt für die Lage der Demarkationsenergie: $E_{\text{nr}} = 0,23 \text{ eV}$

Die typische Elektronenaktivierungsenergie beträgt $0,13 \text{ eV}$ /78/. Dies wurde aus temperaturabhängigen Photoleitungsexperimenten an n-dotiertem a-Si:H gemessen. Die Experimente können durch ein trap-Niveau bei $0,13 \text{ eV}$ mit temperaturabhängiger Besetzung interpretiert werden. Diese Elektronenaktivierungsenergie reicht nicht aus, um viele Elektronen in das Leitungsband zu befördern, da sich die meisten Elektronen in Zuständen befinden, die energetisch mehr als $0,23 \text{ eV}$ von der Beweglichkeitskante entfernt sind. Es sind also mehr Elektronen getrappt, als sich im Band befinden.

Messung:

Eine unter gleichen Bedingungen gemessene nin-Diode mit der Bezeichnung nin (gleiche Spannung, Temperatur, i-Schichtdicke) zeigte einen Strom, der etwas größer war als der raumladungsbegrenzte Strom bei der pin-Zelle. Das stimmt mit Shapiro et al. /46/ und Silver et al. /83/ überein. Der höhere Strom kann auf das im Gegensatz zur pin-Diode fehlende eingebaute Potential zurückgeführt werden. Der Stromanstieg blieb bei der nin-Diode aus und es konnte keine EL nachgewiesen werden, was bei einem reinen raumladungsbegrenzten Strom durch die nin-Diode auch erwartet wird.

4.2.1.2 Frequenzabhängigkeit

Bei einer Ansteuerung der Probe mit wiederholten Spannungspulsen, im Unterschied zum vorangegangenen Experiment, erwartet man, daß Ladungsträger vom vorhergehenden Puls in Haftstellen verbleiben und das transiente Verhalten ändern.

Messung:

Durch Aufsummierung vieler Pulse konnten auch die EL-Transienten rauscharm gemessen werden. Es zeigte sich im Experiment, daß sich ein quasistationäres Gleichgewicht erst nach ca. 10 Pulsen einstellte, deshalb wurde der Meßvorgang erst nach ca. 100 Pulsen gestartet. Um das Rauschen, insbesondere bei den EL-Transienten, zu vermindern wurden ca. 1000 Pulse gemessen und aufsummiert. Die Stromverläufe der pin-Dioden waren prinzipiell identisch.

Bei allen pin-Dioden war ein Minimum im Strom zu messen, außerdem zeigte jede Probe die Abhängigkeit von der Pulszwischenzeit. Unterschiede gab es z. B. durch verschiedene Pufferschichten, Defektdichteverteilungen in der pin-Diode, usw.. Leicht zugängliche Parameter, wie z. B. die Dicke der i-Schicht oder die Qualität der i-Schicht hinsichtlich der Defektdichte werden in nachfolgenden Kapiteln diskutiert. Die folgende Abbildung zeigt die simultan gemessenen Strom- und EL-Transienten bei 1ms langen Spannungspulsen mit verschiedenen Zwischenzeiten.

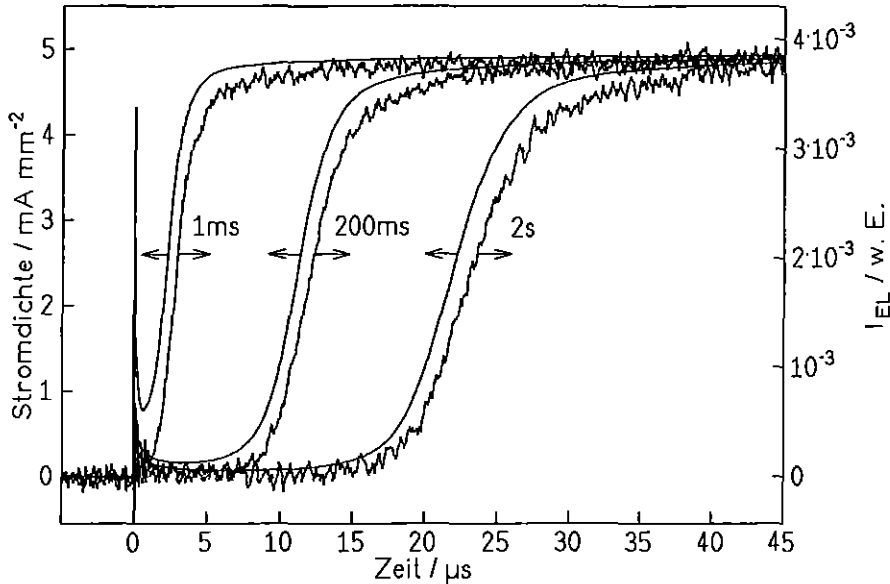


Abb. 4.8: Strom- und EL-Transienten bei verschiedenen Pulszwischenzeiten der Probe MRG92-36.1, 1,68V Pulse mit 1ms Dauer bei 300K.

Auswertung:

In Abbildung 4.8 sind vier der fünf in Abbildung 2.5 angegebenen Zeitbereiche zu erkennen, das Laden der Diodenkapazität, der kleine raumladungsbegrenzte Strom, der Einsatz des Rekombinationsstroms und der Sättigungsstrom. Besonders gut ist der raumladungsbegrenzte Elektronenstrom bei langen Wartezeiten zwischen den Pulsen erkennbar. Selbst bei 2s Wartezeit bewirkt die lange Lebensdauer der Löcher in tiefen Haftstellen eine schnellere Abschirmung und einen schnelleren Abbau der Elektronenraumladung als beim Einzelpulsexperiment. Ist die Wartezeit kurz, z. B. hier 1ms, d. h. so lang wie der Puls, so ist die Zeit bis zum Anstieg um eine Größenordnung kürzer als bei 2s. Größere Repetitionsraten führen also zu kürzeren Anstiegszeiten.

Das EL-Signal folgt dem Stromtransienten bei allen Zwischenzeiten mit etwa der gleichen zeitlichen Verzögerung. Bei einem mit dem strombestimmenden nichtstrahlenden Rekombinationsprozeß direkt konkurrierenden strahlenden Prozeß ist die Verzögerung des Elektrolumineszenzsignals gegenüber dem Stromsignal während der positiven Flanke ein Maß für die mittlere strahlende Lebensdauer. Wesentlich ist dabei die exponentielle Abhängigkeit der Lebensdauer von der Dichte n der Ladungsträger. Das ist ersichtlich, wenn die Intensität der Elektrolumineszenz

$$I_{EL} \propto \frac{n}{\tau_r} = \frac{n}{\tau_0 \exp\left(\frac{2}{r_0 \sqrt[3]{n}}\right)}$$

mit τ_r aus Gleichung [2.2] berechnet wird. Da die Stromdichte $j=env_d$ während des Anstiegs proportional zur Zeit t ab Beginn des Anstiegs ist, kann die Ladungsträgerdichte proportional zu t gesetzt werden. Für zwei verschiedene Ladungsträgerdichten n und daraus gemäß Gleichung [2.2] berechneten strahlenden Lebensdauern τ_r sind in Abbildung 4.9 berechnete I_{EL} -Verläufe gezeigt. Näherung in dieser Berechnung ist der abrupte Übergang zum Sättigungswert.

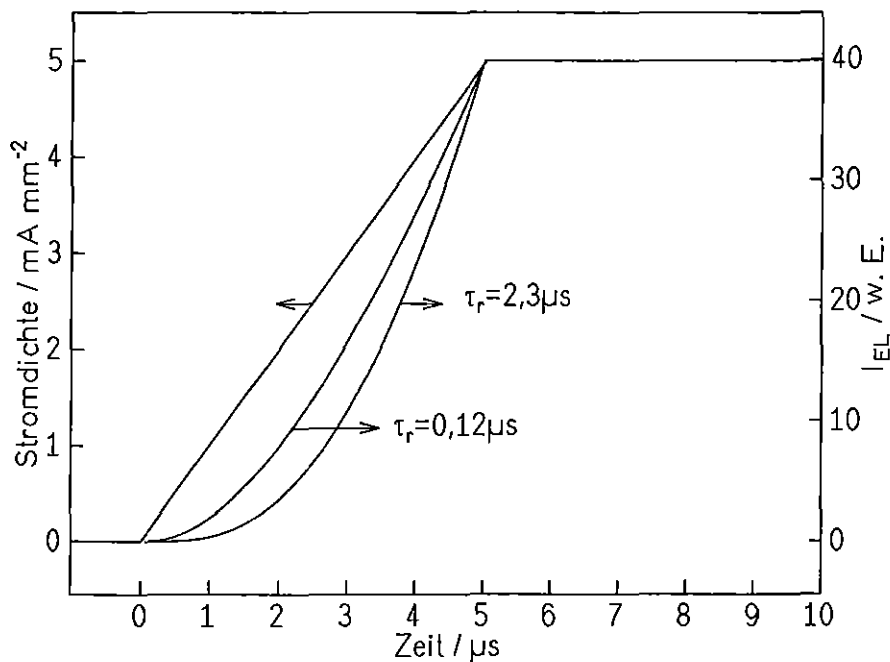


Abb. 4.9: Berechnete EL-Transienten für die angegebenen strahlenden Lebensdauern.

Die aus den Zeitdifferenzen zwischen Strom- und EL-Transient bei halbem Sättigungsstrom ermittelten strahlenden Lebensdauern können nach Abbildung 4.9 Abweichungen vom wirklichen Wert bis zu knapp einer Größenordnung haben. Obwohl die Pulszwischenzeit in Abbildung 4.8 um den Faktor $2 \cdot 10^3$ geändert wurde, sind die aus den Zeitdifferenzen ermittelten mittleren Lebensdauern nahezu konstant und betragen $1\text{--}2\mu\text{s}$. Diese Zahlenwerte sind direkt aus Abbildung 4.8 ablesbar, da die Strom- und EL-Transienten auf ihren stationären Wert normiert wurden. Abzuziehen bleibt noch der Wert für die Detektoransprechzeit und die Verzögerung durch den Vorverstärker von 400ns . Bei den anderen Proben ergaben sich ähnliche Werte, bei einem langsamen Anstieg zum Sättigungsstrom lassen sich die Zeiten aber schlechter ablesen.

Die Abhängigkeit der Stromtransienten von der Wiederholfrequenz der Pulse wurde auch von Winborne et al. /84/ gemessen. Sie erhielten mit kürzerer Wartezeit zwischen den Pulsen ebenfalls einen schnelleren Anstieg des Stroms.

4.2.1.3 Abschaltverhalten

Messung:

Die Strom- und EL-Transienten nach Ende des Spannungspulses sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Hier erfolgte das sehr schnelle Abschalten der Spannung nach einer Pulslänge von 1ms.

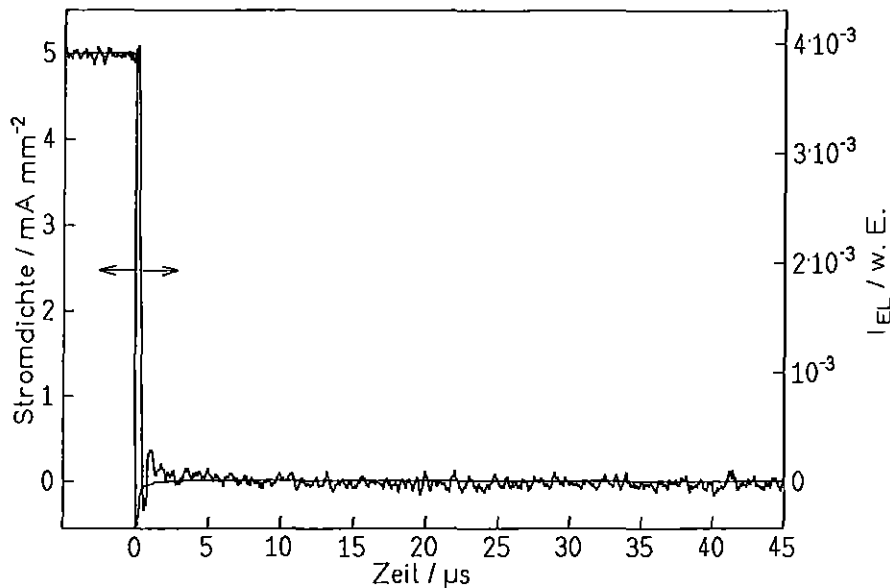


Abb. 4.10: Strom- und EL-Transienten bei der Pulszwischenzeit 200ms der Probe MRG92-36.1 repräsentativ für verschiedene Pulszwischenzeiten, 1,68V Pulse mit 1ms Dauer bei 300K für alle Pulszwischenzeiten.

Auswertung:

Sämtliche pin-Dioden zeigten das schnelle Abklingen von Strom und EL bei 300K unabhängig von der Pulszwischenzeit. Aus dem schnellen Rückgang des Lumineszenzsignals ergibt sich, daß die gesamte Lebensdauer der Ladungsträger kleiner als 400ns (begrenzt durch die Detektoransprechzeit) ist. Dieser Wert ist kleiner als die strahlende Lebensdauer von 1μs, so daß für diesen Fall das Abklingen der EL nach Gleichung [2.13] beschrieben werden kann. Der schnelle Abbau ist durch die nichtstrahlende Rekombination bedingt, der langsame Abbau ist am EL-Signal ab 2μs in Abbildung 4.10 zu erkennen.

Durch Ausnutzung des Wertes für die Quantenausbeute der EL wird im folgenden gezeigt, daß die nichtstrahlende Lebensdauer wesentlich kleiner als 400ns sein muß. Die absolute Quantenausbeute der EL beträgt bei 300K ungefähr 10^{-6} und bei 30K ungefähr 10^{-2} , d. h. nur 3% der PL-Quantenausbeute [76]. Es ergibt sich also eine relative Änderung von sehr tiefen Temperaturen bis zur Raumtemperatur von bis zu 10^4 . Bei etwas schlechteren, degradierten oder sehr dünnen Proben verringert sich dieses Verhältnis und kann nur 10^3 betragen. Die Quantenausbeute η ist der Quotient aus der strahlenden Rate R_r und der Gesamtrekombinationsrate R_{ges} . Diese ist die Summe aus R_r und der nichtstrahlenden Rate R_{nr} . Für einen direkten Konkurrenzprozeß (strahlende und nichtstrahlende Übergänge aus demselben Niveau) gilt deshalb:

$$\frac{R_r}{R_{nr}} = \frac{\frac{n}{\tau_r}}{\frac{n}{\tau_{nr}}} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r} \quad \text{und damit}$$

$$\eta = \frac{R_r}{R_{ges}} = \frac{R_r}{R_r + R_{nr}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}} \Rightarrow \tau_{nr} = \frac{\tau_r}{\frac{1}{\eta} - 1}$$

n	=	Dichte der Ladungsträger
τ_r	=	strahlende Lebensdauer
τ_{nr}	=	nichtstrahlende Lebensdauer

Wenn $\eta \ll 1$ ist, dann gilt:

$$\tau_{nr} \approx \tau_r \eta$$

Unter Benutzung der geringen relativen Quantenausbeute $\eta=10^{-3}$ ergibt sich für Raumtemperatur, da es keine Stromverstärkung gibt:

$$\tau_{nr} \approx \tau_r \eta = 10^{-6} \text{ s } 10^{-3} = 1 \text{ ns}$$

Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen läßt sich eine Transitzeit τ_t berechnen:

$$\mu_{dn} \frac{U}{d} = v_{dn} = \frac{d}{\tau_t} \Rightarrow$$

$$\tau_t = \frac{d^2}{\mu_{dn} U} = \frac{(0,47 \mu\text{m})^2}{1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} (1,7 - 0,8) \text{ V}} = 2,5 \text{ ns}$$

v_{dn}	=	Driftgeschwindigkeit der Elektronen
μ_{dn}	=	Driftbeweglichkeit der Elektronen
E	=	Elektrische Feldstärke = U/d
d	=	Dicke der Probe
U	=	Angelegte Spannung - inneres Potential

Dies ist konsistent mit den stationären Messungen aus Kapitel 4.1.1, bei denen die nicht mit zunehmender Vorwärtsspannung abnehmenden relativen Quantenausbeuten eine vernachlässigbare Stromverstärkung, also $\tau_t > \tau_{nr} \approx \tau_{ges}$, ergaben.

4.2.2 Pulshöhenänderung

Die Gesamtlebensdauer τ hängt nach Snell et al. /85/ vom Vorwärtsstrom ab. Das haben sie aus der Abklingzeit des Stroms nach einem Umschalten von Vorwärtsrichtung zu Sperrichtung des Stroms in pin-Dioden gemessen. Bei einer Stromdichte von $0,3 \text{ A cm}^{-2}$ beträgt τ $1\text{-}10 \mu\text{s}$ und bei Strömen in photovoltaischen Zellen (typ. 15 mA cm^{-2}) $10\text{-}100 \mu\text{s}$. Dies kann hier nicht bestätigt werden, da die EL-Abklingzeiten eine Gesamtlebensdauer von kleiner als 400 ns ergeben, vgl. Abbildung 4.10.

Messung:

Durch EL-Messungen kann ermittelt werden, wie die strahlende Lebensdauer von der Stromdichte, also von der Ladungsträgerdichte abhängt. Zur Untersuchung der strahlenden Lebensdauern bei verschiedenen hohen Stromdichten ($0,5 \text{ mA mm}^{-2}$ – 5 mA mm^{-2}) durch die Probe wurde die Spannung geändert. Als Pulszwischenzeit wurde 20 ms (ca. 47 Hz) gewählt.

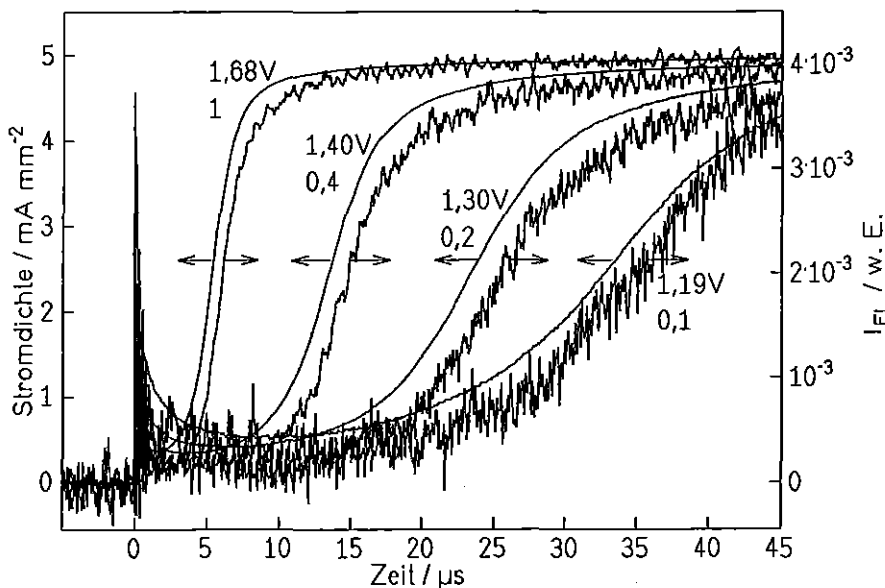


Abb. 4.11: Strom- und EL-Transienten bei 47 Hz der Probe MRG92-36.1, Pulse mit verschiedener Spannung (erster Parameter) und 1 ms Dauer bei 300 K , Strom und EL sind normiert, der Normierungsfaktor ist der zweite Parameter.

Auswertung:

Wie beim Einzelpulsexperiment wird die Verzögerung bis zum Rekombinationsstrom mit kleinerer Spannung länger. Die Abhängigkeit der Zeit ist hier proportional zu U^{-5} . Im Widerspruch dazu geben Zhang et al. /86/ und Kao und Hwang /87/ für die Dauer des raumladungsbegrenzten Stromes bei pin-Dioden eine Proportionalität zu U^{-2} an.

Da mit abnehmender Stromdichte die Ladungsträgerdichte auch abnimmt, verlängert sich die mittlere strahlende Lebensdauer gemäß Gleichung [2.2]. Eine quantitative Aussage ist hier allerdings nicht möglich, da dazu eine genaue Modellierung der Strom- und EL-Verläufe notwendig ist. Der Trend ist aber in Abbildung 4.11 zu erkennen.

Wie im Falle der Pulszwischenzeitvariation (Abbildung 4.10) ändern sich die Abklingzeiten des Stromes und der EL im Rahmen der Zeitauflösung nicht mit der Spannung. Eine Normierung der Ströme und der EL-Intensitäten zeigt die Proportionalität der beiden Größen,

wie im Kapitel 4.1 über stationäre Messungen. Die Proportionalität zwischen der EL-Intensität und dem Strom ist direkt nach dem Erreichen des Sättigungswertes gegeben. Die gezeigten Transienten sind typisch für die hier untersuchten Proben, d. h. bei jeder pin-Diode wurde die Zeit bis zum Anstieg mit abnehmender Spannung größer. Unterschiede gab es durch unterschiedliche Pufferschichten, i-Schichtdicken, usw..

Diskussion:

Eine Transitzeitverkürzung der Löcher durch Erhöhung des elektrischen Feldes (angelegte Spannung minus eingebautes Potential von 0,8V dividiert durch die Schichtdicke) in der pin-Diode reicht zur Erklärung der längeren Verzögerungszeiten des Stroms bezüglich der angelegten Spannung mit abnehmender angelegter Spannung nicht aus. Somit hat die örtlich veränderte Raumladungsverteilung durch Spannungsänderungen einen großen Einfluß auf den Verzögerungseffekt.

4.2.3 Vorspannungsänderung

Die Ladungsträgerdichte vor Beginn des Pulses läßt sich in der Diode einstellen, wenn in der Zeit zwischen den Pulsen eine konstante Vorspannung angelegt wird. Anlegen einer Spannung in Sperrichtung verringert die Ladungsträgerdichte und Anlegen einer Spannung in Durchlaßrichtung erhöht die Ladungsträgerdichte.

Messung:

Das transiente Verhalten wurde in Abhängigkeit von verschiedenen Anfangsladungsträgerdichten gemessen. Dazu wurde die Spannung zwischen den Pulsen verändert. Es wurden wieder 1ms lange Pulse in Vorwärtsrichtung im repetitiven Betrieb angelegt. Die Meßergebnisse einer Probe sind im nächsten Bild zu sehen.

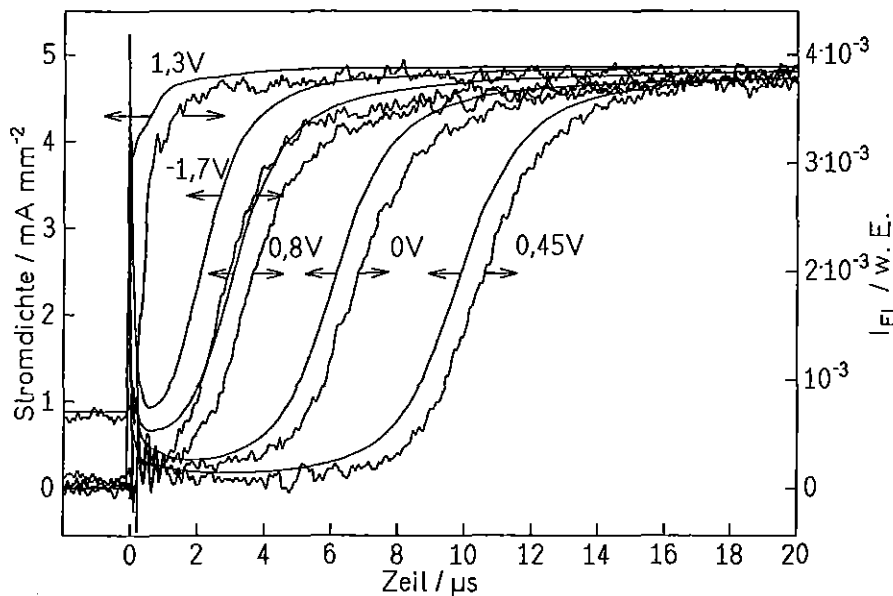


Abb. 4.12: Strom- und EL-Transienten bei 47Hz der Probe MRG92-36.1, 1,68V Pulse mit 1ms Dauer bei 300K in Abhängigkeit verschiedener Vorspannungen.

Auswertung:

Der Transient bei einer Vorspannung von $-0,8\text{V}$ ist fast identisch zum Transienten bei $+0,8\text{V}$ und ist deshalb hier nicht gezeigt. Bei $1,3\text{V}$ fließt schon ein meßbarer Strom und der Anstieg ist sehr schnell. Mit Erhöhung der Vorspannung von Werten in Sperrichtung bis zu etwa $+0,45\text{V}$ wird die Zeit bis zum Stromanstieg länger. Mit noch höherer Vorspannung verkürzt sich die Zeit wieder bis zu sehr kleinen Werten im Falle von $+1,3\text{V}$. Zur Verdeutlichung des zeitlichen Verhaltens sind in Abbildung 4.13 die Zeitintervalle vom Anlegen des Spannungspulses bis zum Erreichen der Hälfte des Sättigungsstroms in Abhängigkeit von der angelegten Vorspannung gezeigt. Die EL folgt bei jeder Vorspannung dem Stromanstieg mit einer Verzögerungszeit von $1\text{-}2\mu\text{s}$. Das Abklingverhalten von Strom und EL ändert sich nicht, sondern zeigt den in Abbildung 4.10 dargestellten Verlauf. Die Maxima der Verzögerungszeiten wurden auf dem Oszillographenschirm durch minimales Ändern der Vorspannung gemessen und liegen unabhängig von den Probenparametern bei ca. $0,4\text{V}$, außer für sehr dicke Proben.

Eine Auftragung der Verzögerungszeiten bei einigen ganz unterschiedlich dicken Proben gegen die Vorspannung ergibt folgendes Bild:

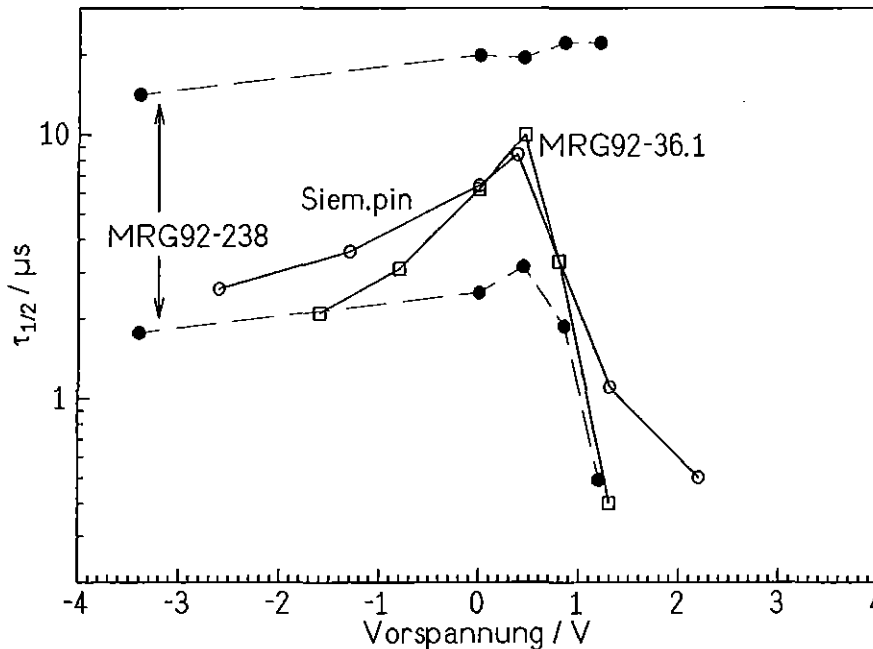


Abb. 4.13: Zeiten bis $j_{\max}/2$ bei 47Hz , Proben MRG92-36.1 und Siem.pin, $1,68\text{V}$ bzw. $2,54\text{V}$ Pulse mit 1ms Dauer bei verschiedenen Vorspannungen, 300K , die maximalen Verzögerungen wurden extra ermittelt. Für die sehr dicke Probe MRG92-238 wurde auch die Verzögerung des Zwischenmaximums im Stromtransienten ausgewertet (unterste Kurve), siehe Kap. 4.2.5.

Die maximale Verzögerungszeit ergab sich immer für ungefähr das halbe eingebaute Potential, außer bei der sehr dicken Probe MRG92-238, deren Zwischenmaximum im Stromtransienten (siehe Kap. 4.2.5) zeigte aber auch dieses Verhalten. Die kürzer werdende Verzögerung mit steigender Spannung oberhalb von ca. $0,4\text{V}$ ist zu erwarten, da eine verstärkte Löcherinjektion zwischen den Pulsen zu einem schnellen Abbau der Elektronenraumladung während der Pulse führt. Das Maximum bei $0,4\text{V}$ ist zunächst überraschend. Allerdings zeigen Rechnungen $/1,31/$, daß bei kleinen Vorwärtsspannungen um $0,4\text{V}$ die

stationäre Ladungsträgerdichte ungefähr in der Mitte der Diode sehr klein ist, da die Rekombinationsrate groß ist. Dadurch ist die Dichte der getrapten Löcher in tiefen Zuständen klein und die Verzögerungszeit ist lang. Bei negativer Vorspannung werden nur Ladungsträger aus flacheren Zuständen thermisch emittiert, die Löcher in tiefen Zuständen bleiben getrappt. Deshalb verkürzt sich die Zeit bis zum Anstieg des Stromes bei Spannungen unterhalb 0,4V. Modellrechnungen für das Einschalten einer Spannung nach thermischem Gleichgewicht bei verschiedenen Vorspannungen [82] zeigen nur eine extrem geringe Zunahme der Zeitverzögerung mit abnehmender Sperrichtungsspannung. Dies zeigt, daß die verbleibende Dichte der Ladungsträger vom vorangegangenen Puls für den schnelleren Anstieg verantwortlich ist.

Messung:

Das Abklingverhalten von Strom und EL bei verschiedenen Vorspannungen ist in folgender Abbildung gezeigt:

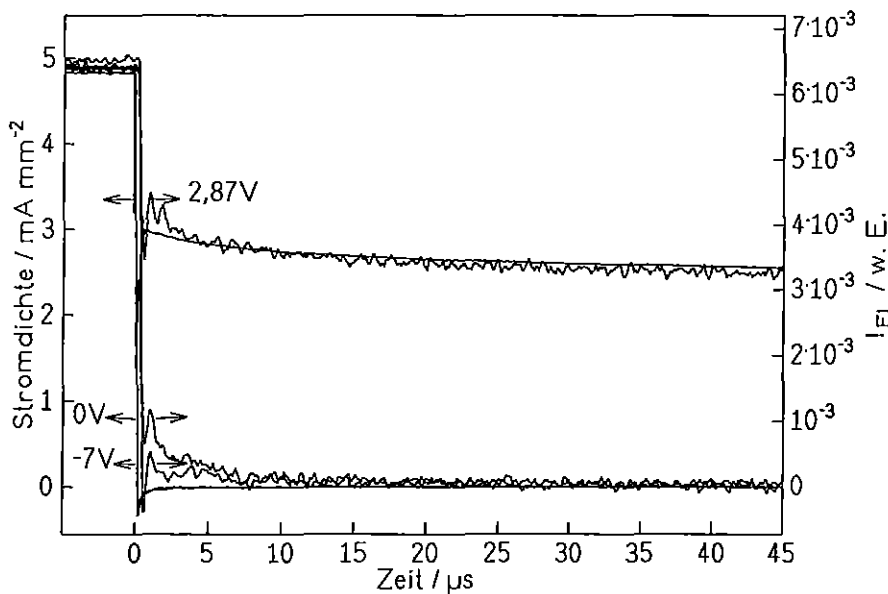


Abb. 4.14: Strom- und EL-Transienten bei verschiedenen Vorspannungen der Probe GSI89-30, 4,09V Pulse mit 1ms Dauer bei 300K.

Auswertung:

Ist die Vorspannung positiv, so ist ein langsames Abklingen des Stromes und der EL zu beobachten. Der Stromtransient ändert sich nicht meßbar, wenn die Diodenvorspannung von 0V auf Sperrichtungsbetrieb (-7V) geändert wird. Es ist aber eine Änderung des EL-Abklingverhaltens zu erkennen, d. h. es werden bei negativer Vorspannung Ladungsträger aus der i-Schicht abgezogen, die aber aufgrund der Auflösung nicht im Strom erkennbar sind.

Diskussion:

Es ist bekannt, daß beim Betreiben der pin-Diode in Sperrichtung nach dem Abschalten des Vorwärtsstromes auch nach längerer Zeit (10-20min) noch Ladungsträger aus tiefen Zuständen kommen (siehe Gleichung [2.8]) und zu einem Strom in der Größenordnung 10^{-13}Amm^{-2} [38] führen.

Eine ähnliche Umschaltung von Vorwärts- zu Sperrichtung benutzen Snell et al. /85/ für die Bestimmung der Gesamtlebensdauern (siehe oben in Kapitel 4.2.2). Dabei ist die Diode im Vorwärtsstrombetrieb und wird dann zu einem bestimmten Zeitpunkt in Sperrichtung umgepolt. Aus der Abklingzeit des Sperrstroms erhalten Snell et al. die Gesamtlebensdauern. Mit steigendem Vorwärtsstrom werden sie kürzer und liegen im Mittel bei $10\mu\text{s}$. Hier wurden bei Umschaltung auf Sperrichtungsbetrieb nie so lange Zeiten gemessen. Die Zeiten waren immer vom Umladen der Diodenkapazität bestimmt. Auch die Hauptabklingzeiten der EL-Intensität, die immer kürzer als 400ns waren, sprechen gegen die langen Gesamtlebensdauern.

4.2.4 Pulslängenänderung

Im vorigen Kapitel wurde die Ladungsträgerdichte vor dem Puls geändert. Durch Änderung der Pulslänge kann die Ladungsträgerdichte während des Pulses verändert werden.

Messung:

In der im folgenden beschriebenen Messung wurden so kurze Spannungspulse an die Diode gelegt, daß kein Gleichgewichtszustand erreicht wurde.

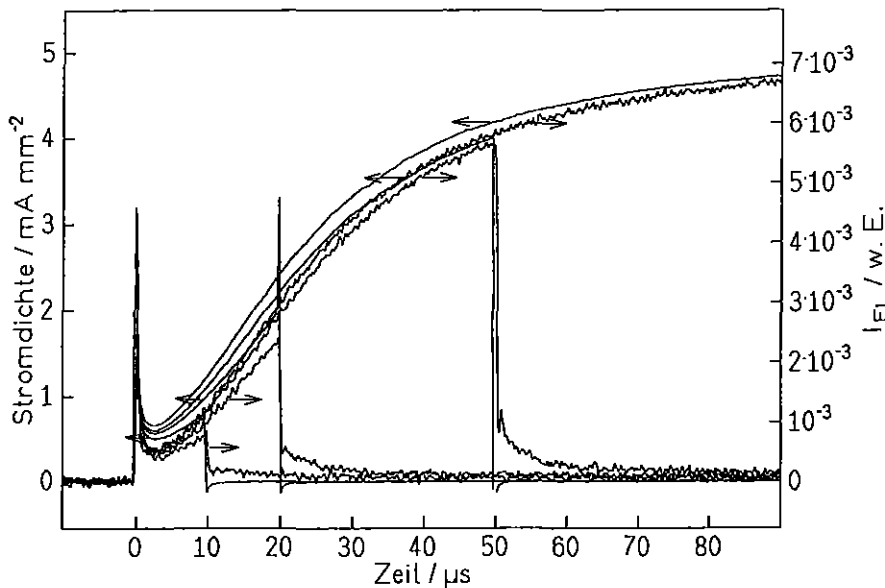


Abb. 4.15: Strom- und EL-Transienten bei 47Hz der Probe GSI89-30, versch. Pulslängen, 300K, 4,09V.

Auswertung:

Bei kurzen Pulszeiten ergibt sich ein etwas langsamerer Anstieg des Stroms und der EL. Da die angelegte Spannung konstant war, ist dies durch die kleinere getrapte Ladungsträgerdichte wie bei großen Pulsabständen zu erklären. Im Gegensatz zum Anstieg ist das Abklingverhalten durch die verringerte Ladungsträgerdichte während des Pulses zu erklären.

Diskussion:

Diese Probe zeigte eine bessere EL-Ausbeute der nicht schon durch nichtstrahlende Rekombination abgebauten Ladungsträger als die Probe in Abbildung 4.10, deren i-Schichtdicke dünner war. Die Lumineszenz nach Abschalten der Spannung hängt von vielen Parametern ab, wie z. B. der Defektdichte oder der i-Schichtdicke. Es ist wahrscheinlich, daß diese EL nach Abschalten der Spannung bei noch dickeren Proben an Intensität verliert, siehe Kap. 4.2.5.

Die Messungen bieten die Möglichkeit, Aussagen über die Stromverstärkung zu treffen. Denn Wang et al. /88/ berechnen aus dem Verhältnis von Strommaximum zu dem minimalem raumladungsbegrenztem Strom direkt eine Stromverstärkung:

$$\frac{j_{\max}}{j_{\min}} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_t} = g$$

$j_{\max}$	=	Maximalwert des Stroms
$j_{\min}$	=	Minimum des Stroms
τ_{nr}	=	nichtstrahlende Lebensdauer
τ_t	=	strahlende Lebensdauer

Der Stromanstieg wird demnach mit einer Vergrößerung der Stromverstärkung begründet. Dagegen spricht, daß es bei kurzen Pulsen und damit kleinerem $j_{\max}$ keine bessere EL-Quantenausbeute gibt als bei langen Pulsen, die zur Sättigung des Stroms ausreichen /76/.

Es ist noch zu klären, ob diese Diskrepanz in der Probenstruktur begründet liegt, oder an einer unzureichenden Beschreibung des Prozesses.

4.2.5 i-Schichtdickenänderung

Die i-Schichtdicke hat großen Einfluß auf die Verzögerung bis zum Rekombinationsstrom. Die Löcher müssen bei größerer i-Schichtdicke eine längere Strecke in Richtung n-Kontakt vordringen und brauchen daher mehr Zeit um die Elektronen abzuschirmen und abzubauen. Daraus läßt sich die Beweglichkeit der Löcher bestimmen.

Messung:

Folgendes Bild zeigt die Strom- und EL-Transienten einer Diodenserie mit verschiedenen i-Schichtdicken im Bereich von 380nm-940nm, aber sonst identischen Herstellungsbedingungen:

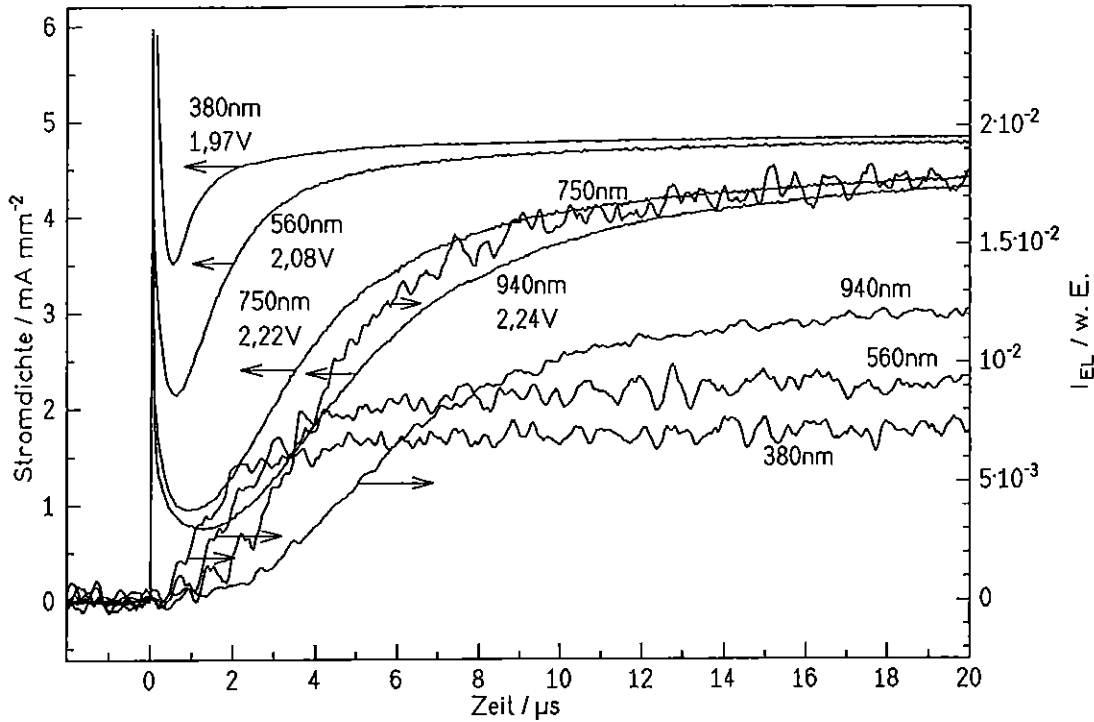


Abb. 4.16: Strom- und EL-Transienten in Abhängigkeit von der i-Schichtdicke, Pulslänge 1ms, 2s Pulswischenzeit, Proben #12-93, #11-93, #1-93, #14-93. Die Stromkurven sind durch die i-Schichtdicke und die angelegte Spannung für einen Sättigungsstromdichtewert von 5mA mm^{-2} gekennzeichnet.

Die Spannungen für die Messungen aus Abbildung 4.16 wurden so eingestellt, daß identische Sättigungsstromdichten erreicht wurden. Das EL-Signal bei 750nm wurde auf den Stromsättigungswert normiert, die anderen EL-Transienten wurden mit demselben Faktor multipliziert.

Auswertung:

Aus Abbildung 4.16 ist zu erkennen, daß die EL-Quantenausbeute bei 750nm maximal ist. Interferenzen haben darauf einen Einfluß, sie können dies aber nicht alleine erklären, da ein rauhes Substrat verwendet wurde.

Die benötigten Spannungen für einen Sättigungsstromdichtewert von 5mA mm^{-2} hängen nur unwesentlich von der Dicke ab, so daß der Widerstand der i-Schicht unter Doppelinjektionsbedingungen im Vergleich zu dem Widerstand an den Kontakten vernachlässigbar ist. Das elektrische Feld in der i-Schichtmitte ist also kleiner als das mittlere elektrische Feld. Wenn die Zeit bis zum Anstieg des Stroms alleine durch die Transitzeit der Löcher gegeben ist, ist die Änderung mit der i-Schichtdicke durch folgenden einfachen Ansatz beschreibbar. Unter der Näherung eines konstanten elektrischen Feldes gilt für die Transitzeit der Löcher, die die Elektronenraumladung abbauen:

$$\frac{d}{\tau_{tp}} = v_{dp} = \mu_{dp} \frac{U}{d} \Rightarrow \tau_{tp} = \frac{1}{\mu_{dp} U} d^2$$

v_{dp}	=	Driftgeschwindigkeit der Löcher
μ_{dp}	=	Driftbeweglichkeit der Löcher
E	=	Elektrische Feldstärke= U/d
d	=	Dicke der Probe
U	=	Angelegte Spannung - inneres Potential

Eine Auftragung der Transitzeit der Löcher über dem Quadrat der i-Schichtdicke ergibt die Beweglichkeit μ_{dp} aus der Steigung, wobei der Wert für 380nm interpoliert wurde. Als gute Näherung wird für τ_{ip} die Zeit bis zum Erreichen der Hälfte des Sättigungsstromes $\tau_{1/2}$ aufgetragen.

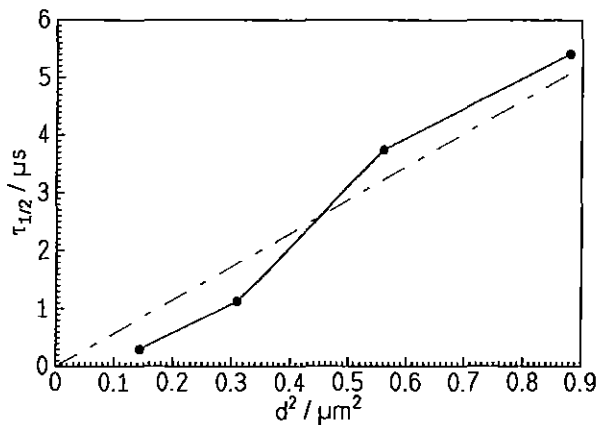


Abb. 4.17: Auftragung der Zeit bis zum Erreichen der Hälfte des Sättigungsstroms in Abhängigkeit vom Quadrat der i-Schichtdicke, aus Abbildung 4.16. Die Strich-Punkt-Linie gibt die Steigung an.

Es zeigt sich, daß sich die Stromanstiegszeiten etwa quadratisch zu den Schichtdicken verhalten. Abweichungen sind wegen unzureichender Kenntniss der Dicke und der Puls-zwischenzeit von nur 2s zu erwarten. Der Kurvenverlauf bei einem anderen Exponenten, also $p=1, 3$, oder 4 hat stärkere Abweichungen, d. h. das kleine E-Feld in der i-Schicht ist umgekehrt proportional zur Dicke. Aus der Steigung der Kurve ergibt sich für die Beweglichkeit der Löcher:

$$\mu_{dp} = \frac{d^2}{\tau_{ip} U} = \frac{0,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2}{5 \cdot 10^{-6} \text{ s} \cdot (2 - 0,9) \text{ V}} \approx 2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$$

Da die angelegte Spannung U sich mit der i-Schichtdicke nur wenig änderte (siehe Daten in Abbildung 4.16) wurde eine durch das eingebaute Potential verminderte konstante angelegte Spannung von 2V eingesetzt.

Diskussion:

Das Maximum der EL-Quantenausbeute bei einer mittleren i-Schichtdicke ist in Übereinstimmung mit Rhodes et al. /80/, die aus einem stationären Experiment ein Maximum der relativen EL-Ausbeute bei einer i-Schichtdicke von 0,54nm gefunden haben.

Daß die Höhe des Stromes ganz unabhängig von der i-Schichtdicke ist, wurde nur für Spannungen $< 0,5\text{V}$ von Matsuura et al. /32/ und von van Berkel et al. /1/ gemessen (siehe

auch Gleichung [2.7]). Oberhalb dieser Spannung macht sich der Serienwiderstand der i-Schicht bemerkbar [32], und deshalb hängt die Stromdichte bei einer bestimmten Spannung von der Dicke ab.

Die hier ermittelte Driftbeweglichkeit der Löcher ist recht klein, da das Feld in der Mitte der i-Schicht klein ist, wo die Elektronen abgebaut werden. In der Formel oben hätte eine kleinere Spannung eingesetzt werden müssen und man hätte einen höheren Wert für die Driftbeweglichkeit erhalten. Typische Driftbeweglichkeiten der Löcher aus der Literatur sind größer und betragen $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Weitere Messungen bei großen i-Schichtdicken:

Die Anstiegszeiten werden mit zunehmender i-Schichtdicke länger (siehe Abbildung 4.17). Bei großen i-Schichtdicken ($> 1,8 \mu\text{m}$) tritt ein Zwischenmaximum im Strom- und EL-Signal während der ansteigenden Flanke auf, dessen Verzögerung nicht immer proportional zu $\tau_{1/2}$ ist. In den nächsten Abbildungen sind dazu zwei Beispiele gezeigt. Zuerst wird die Abhängigkeit von der Zeit zwischen den Pulsen gezeigt und danach der Einfluß der Vorspannung.

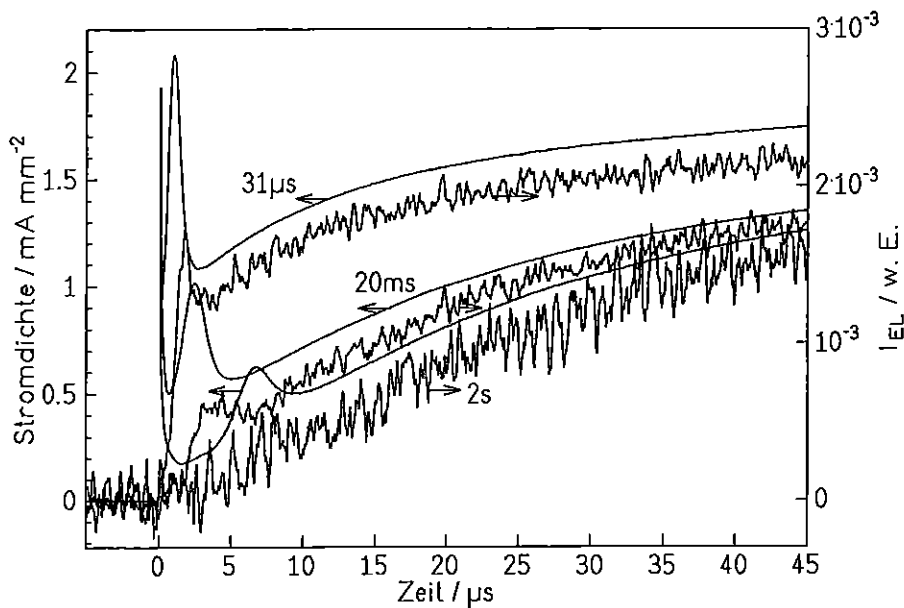


Abb. 4.18: Strom- und EL-Transienten bei verschiedenen Pulszwischenzeiten der $1,8 \mu\text{m}$ dicken Probe MRG92-238, 3,39V Pulse mit 1ms Dauer bei 300K.

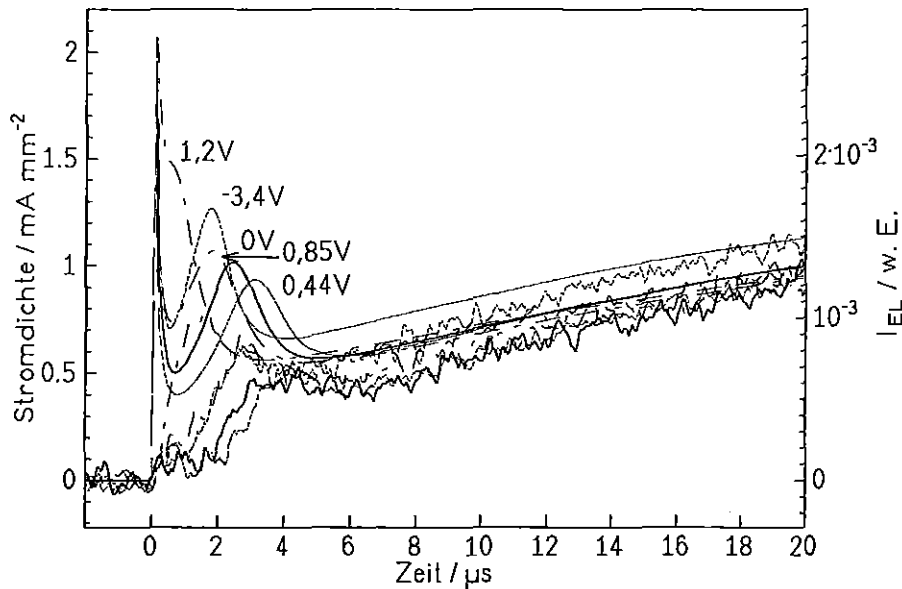


Abb. 4.19: Strom- und EL-Transienten bei 47Hz der 1,8 μ m dicken Probe MRG92-238, versch. Vorspannungen, 3,39V Pulse mit 1ms Dauer bei 300K.

Auswertung:

In Abbildung 4.18 ist deutlich ein Zwischenmaximum des Stroms bei allen Pulszwischenzeiten zu sehen. Für die EL ist bei 31 μ s und 20ms Pulszwischenzeit ein lokales Maximum zu erkennen. Die Änderung der Verzögerungszeit bis zum Anstieg durch längere Pulszwischenzeiten wurde schon für dünne i-Schichten diskutiert. Die Verzögerungszeiten des Zwischenmaximums für verschiedene Vorspannungen aus Abbildung 4.19 sind in Abbildung 4.13 eingetragen. Das Verhalten für das Zwischenmaximum ist dabei ähnlich wie für den Anstieg dünner Proben. Die maximale Verzögerung ergibt sich bei etwa dem halben eingebauten Potential, wie der Hauptanstieg bei dünneren Proben. Bei Änderung der Vorspannung bleiben die Zeiten für den Hauptanstieg der dicken Probe nahezu konstant, dies ist ebenfalls in Abbildung 4.13 eingetragen. Die Vorspannungsänderung wirkt sich demnach vor allem auf das Zwischenmaximum aus. In folgender Abbildung werden die Transienten der dicken Probe mit einer entsprechenden dünneren Probe bei gleicher Sättigungsstromdichte verglichen:

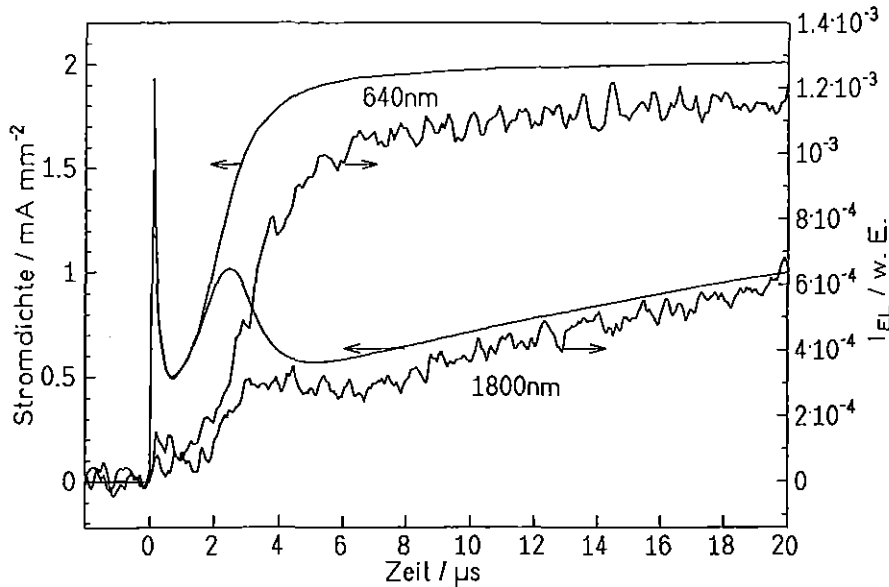


Abb. 4.20: Strom- und EL-Transienten in Abhängigkeit von der i-Schichtdicke bei 47Hz der Probe MRG92-215 (640nm), MRG92-238 (1800nm), gleiches Substrat, p- und n-Schicht. Gleiche Sättigungsstromdichte 2mAmm^{-2} bei 1,59V bzw. 3,39V.

Diskussion:

Überraschenderweise verlaufen der Strom und näherungsweise die EL bis $2\mu\text{s}$ bei den Proben mit den beiden verschieden dicken i-Schichten von 640nm und 1800nm fast gleich. Bei anderen Stromdichten ($0,5\text{mA mm}^{-2}$ - 5mA mm^{-2}) als im obigen Bild verlaufen die Stromtransienten am Anfang der beiden verschieden dicken Proben auch nahezu identisch, d. h. der Effekt ist nicht spannungs- oder stromdichteabhängig. Während des Zwischenmaximums im Stromtransienten der dicken Probe setzt schon die Rekombination ein, dies ist am Anstieg des EL-Signals zu erkennen. Da die EL in der i-Schicht nahe der p/i-Grenzfläche (wird in Kapitel 4.3.3 gezeigt) schon vor Erreichen des Sättigungswertes erzeugt wird, ist eine mögliche Erklärung des Maximums eine hohe Rekombinationsrate und infolgedessen Verminderung des elektrischen Feldes in diesem Gebiet. Dies ist auch in Abbildung 4.30 zu erkennen, denn wenn Löcher die Elektronen durch Rekombination abbauen, wird das Feld am p/i-Kontakt kleiner. Dadurch verringert sich der Strom kurzzeitig.

Bei der Probe GSI89RD5-243 mit einer i-Schichtdicke von $4,8\mu\text{m}$ ist auch ein solches Maximum gemessen worden. Da der Effekt bei Proben, die dünner als $1,8\mu\text{m}$ sind, nicht gemessen worden ist, und auch die Kontakte (TCO/a-SiC:H (p) und a-Si (n)/Ag) der Proben MRG92-215, MRG92-238 unter identischen Herstellungsbedingungen produziert wurden, kann nicht von einem Kontakteinfluß ausgegangen werden. Während Modellrechnungen die Stromverläufe dünner pin-Dioden gut wiedergeben [82], haben sie bis jetzt noch nicht ein Zwischenmaximum im Stromverlauf dicker pin-Dioden gezeigt, da nur die Rekombination über Defekte berücksichtigt wird und die genaue Defektdichteverteilung und der Verlauf des Fermi-niveaus in der Diode unbekannt sind.

4.2.6 Temperaturabhängigkeit

Die bisherige Diskussion bezog sich auf repetitive zeitaufgelöste Messungen bei Raumtemperatur. In diesem Kapitel wird der Einfluß der Temperatur auf den Ladungsträgertransport und die Rekombination bei Vielfachpulsen untersucht. Wie gezeigt wird, ist das transiente Verhalten des Stroms und der Elektrolumineszenz sehr stark temperaturabhängig.

Messung:

Zu Beginn dieses Kapitels werden anhand zweier exemplarischer Temperaturen, nämlich 200K und 78K, die wesentlichen Effekte erläutert. Dann werden die Transienten im gesamten Temperaturbereich ausgewertet. Im nächsten Bild sind die Strom- und EL-Verläufe für die beiden Temperaturen dargestellt.

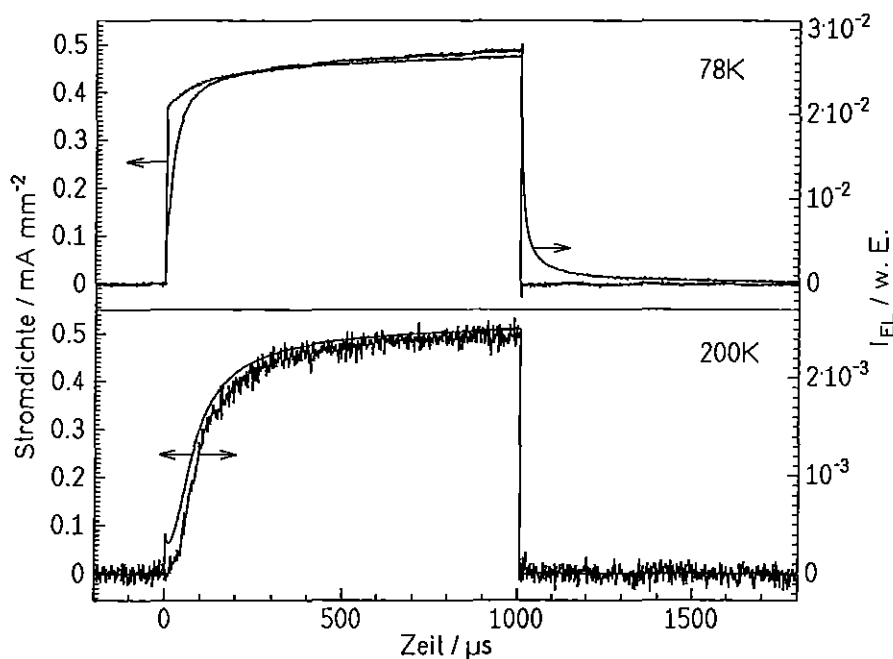


Abb. 4.21: Strom- und EL-Transienten der Probe MRG92-215 für 78K und 200K, 47Hz.

Auswertung des Anstiegsverhaltens:

Für 300K erfolgt auf der Zeitskala in Abbildung 4.21 der Anstieg des Stroms und der EL sehr schnell und das EL-Signal ist für $0,5 \text{ mA mm}^{-2}$ stark verrauscht, siehe Abbildung 4.22a,b. Die 300K Transienten sind deshalb nicht in Abbildung 4.21 eingetragen. Wird die Temperatur von 300K auf 200K verringert, so ändert sich im wesentlichen die positive Flanke des Pulses und zwar erfolgt der Stromanstieg später. Das kann folgendermaßen interpretiert werden. Aufgrund der Abnahme der thermischen Emissionswahrscheinlichkeit der getrapten Ladungsträger mit abnehmender Temperatur ist die Verweilzeit in den lokalisierten Zuständen länger und deshalb nimmt die Driftbeweglichkeit der Ladungsträger ab [26]. Da die Löcher durch die verringerte Driftbeweglichkeit länger brauchen, um die Elektronenraumladung abzuschirmen und abzubauen, verzögert sich die Anstiegszeit bis zum Rekombinationsstrom. Deswegen nimmt die Verzögerung zwischen Spannungspuls und Stromverlauf mit abnehmender Temperatur zu. Beim 200K-Transienten in Abbildung 4.21 beträgt sie z. B. ca.

80 μ s, bei 300K sind es ca. 8 μ s, siehe Abbildung 4.22a. Für Temperaturen unterhalb von 200K wird die Stromanstiegszeit wieder kürzer, da so viele Ladungsträger bis zum folgenden Puls getrappt bleiben, daß das Abschirmen und Abbauen der Elektronenraumladung durch die Löcher schneller vor sich geht. Das Zeitintervall des raumladungsbegrenzten Stromes wird sehr kurz (siehe 78K-Stromtransient in Abbildung 4.21). Es bildet sich kein ausgeprägtes Minimum im Strom mehr aus und der Stromanstieg folgt dem Spannungsanstieg sogar schneller als bei Raumtemperatur. Dies gilt natürlich nur für den repetitiven Fall. Beim Einzelpulsexperiment wird das Zeitintervall für den raumladungsbegrenzten Strom mit abnehmender Temperatur immer größer, vgl. Abbildung 4.23.

Elektrolumineszenz:

Mit abnehmender Temperatur nimmt die Verzögerungszeit des EL-Signals gegenüber dem Strom zu. Die aus diesen Zeitintervallen ermittelten mittleren strahlenden Lebensdauern sind bei 300K ca. 1 μ s, bei 200K ca. 20 μ s und bei 78K ca. 30 μ s. Eine Auftragung für sämtliche Meßtemperaturen ist in Abbildung 4.27 gegeben. Dort ist ein Vergleich mit Literaturdaten und die Diskussion zu finden.

Auswertung des Abschaltverhaltens:

Die Stromtransienten klingen bei sämtlichen Temperaturen im Bereich 78K < T < 300K schneller als 200ns ab. Die Zeitauflösung dafür ist durch die Umladung der Kapazität beschränkt. Es ist also kein Sperrichtungshaltestrom festzustellen. Die EL klingt zwischen 200K und 300K schneller als 400ns (begrenzt durch die Detektoransprechzeit) ab. Bei noch tieferen Temperaturen wird die EL-Abklingzeit länger. Bei 78K ist die Anstiegszeit der EL nur noch etwas länger als die Abfallzeit (siehe Abbildung 4.21). Bei 30K (in Abbildung 4.21 nicht gezeigt) sind Anstiegs- und Abklingzeit fast identisch, so daß der nichtstrahlende Rekombinationskanal im direkten Konkurrenzprozeß zum strahlenden vernachlässigbar ist. Zur Erklärung der insgesamt schlechten EL-Quantenausbeute von 10^{-2} bei 30K muß es also einen indirekten, nichtstrahlenden Konkurrenzprozeß geben.

Bis jetzt wurde der Verlauf nur für die beiden Temperaturen 78K und 200K besprochen. In den folgenden beiden Abbildungen sind für den Temperaturbereich von 78K bis Raumtemperatur die Strom- und die EL-Verläufe in kleineren Temperaturintervallen gezeigt.

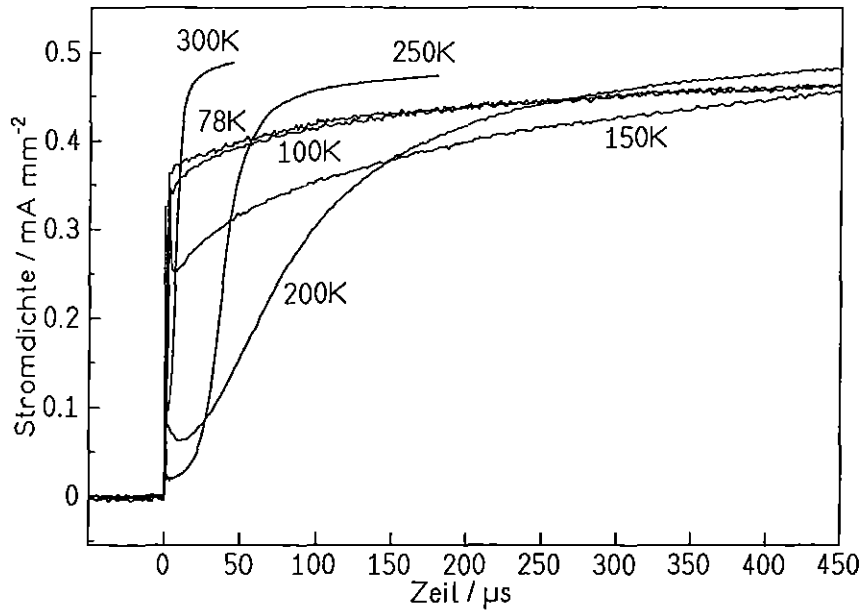


Abb. 4.22a: Stromtransienten in Abhängigkeit von der Temperatur bei 47Hz der Probe MRG92-215 bei gleicher Sättigungsstromdichte von $0,5\text{mA mm}^{-2}$.

Im Unterschied zum Einzelpulsexperiment erfolgte unterhalb 200K der Anstieg schneller und das Minimum war weniger ausgeprägt. Deshalb gibt es Überschneidungen der Kurven in Abbildung 4.22a. Die zu Abbildung 4.22a gehörenden und auf ihren Sättigungswert normierten EL-Transienten sind in der nächsten Abbildung eingezeichnet. Die relativen Quantenausbeuten wurden aus $I_{\text{EL}}(T)/I_{\text{EL}}(300\text{K})$ berechnet. Die EL-Intensitäten nehmen gemäß Gleichung [2.4] mit abnehmender Temperatur zu. Typische Temperaturabhängigkeiten sind in Abbildung 4.37 dargestellt.

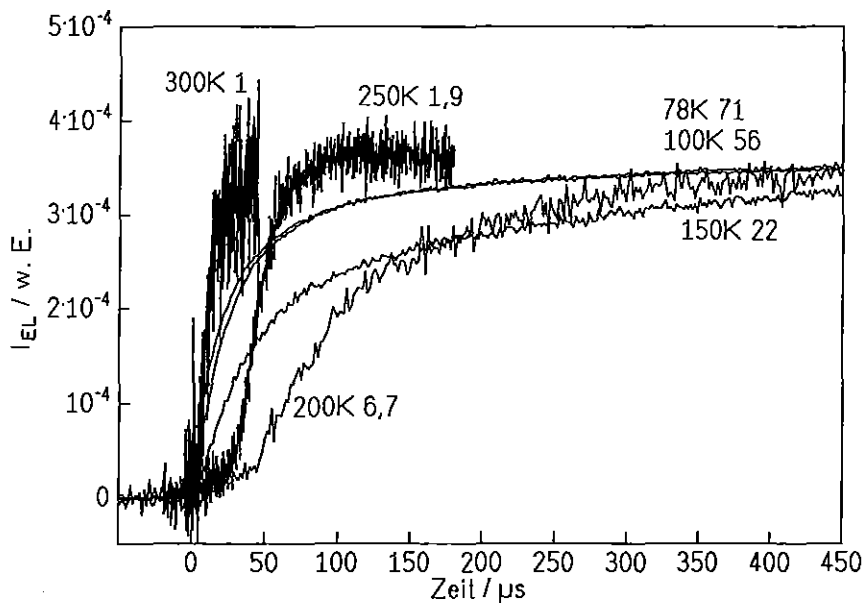


Abb. 4.22b: Normierte EL-Transienten in Abhängigkeit von der Temperatur bei 47Hz der Probe MRG92-215 bei $0,5\text{mA mm}^{-2}$ Sättigungsstrom. Der zweite Parameter ist die relative Quantenausbeute.

Auswertung:

Die zeitlichen Abstände zwischen EL- und Strom-Signal, die ungefähr den mittleren strahlenden Lebensdauern entsprechen, nehmen mit abnehmender Temperatur zu, bis eine Sättigung eintritt, die durch das Meßverfahren bedingt ist. Diese Zeiten sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Die Zeitintervalle zwischen EL und Strom bei halbem Sättigungswert geben nur bis auf eine Größenordnung die strahlende Lebensdauer an. Das liegt vor allem an der Auswertung in Kapitel 4.2.1.2. Eine genauere Auswertung durch Modellrechnungen ist aber nicht möglich, da bis jetzt überhaupt noch nicht EL-Transienten berechnet werden können.

Der Unterschied zwischen Einzelpuls-Experiment und repetitiver Messung wird durch die nächste Abbildung verdeutlicht. Eingetragen sind die Stromanstiegszeiten aus Abbildung 4.22a bei 47Hz und aus Abbildung 4.7:

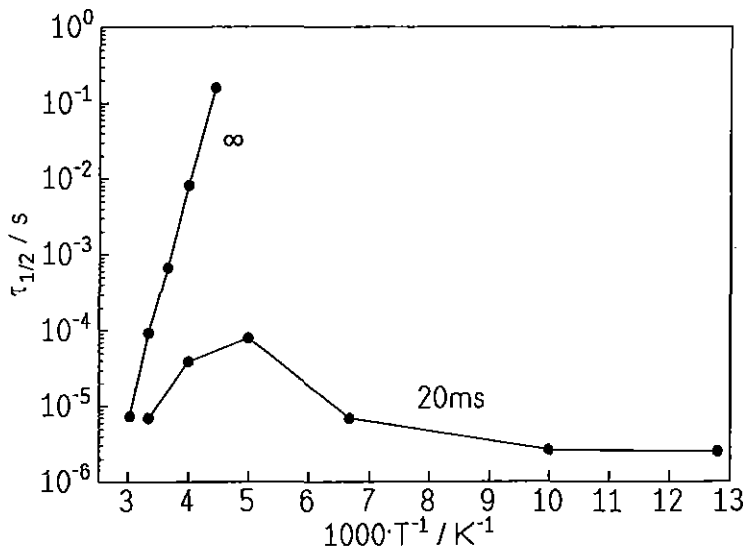


Abb. 4.23: Zusammenhang der Zeit bis zum Stromanstieg $\tau_{1/2}(T^{-1})$ zwischen Einzelpuls-Experiment und dem mit endlicher Pulszwischenzeit von 20ms bei verschiedenen Temperaturen. Proben MRG92-215 aus Abbildung 4.22a, MRG92-36.1 aus Abbildung 4.7 mit ungefähr gleichen i-Schichtdicken.

Diskussion:

Der Vergleich in Abbildung 4.23 gibt nur qualitativ die Tendenz wieder, da beim Einzelpuls-Experiment mit konstanter Spannung, beim repetitiven Experiment mit konstantem Sättigungsstrom gemessen wurde (mit konstanter Spannung wäre die Messung des großen Temperaturbereichs nicht möglich gewesen). Würde man das Einzelpuls-Experiment mit konstantem Sättigungsstrom durchführen, hätte man trotzdem immer eine längere Verzögerung mit abnehmender Temperatur, d. h. man hätte eine weniger stark ansteigende Kurve. Der Vergleich in Abbildung 4.23 zeigt deutlich den Einfluß der Haftstellen als Ladungsträgerspeicher im repetitiven Experiment bei tieferen Temperaturen. Die zunehmende Zeit $\tau_{1/2}$ mit abnehmender Temperatur beim Einzelpuls-Experiment ist nur auf die verringerte Driftbeweglichkeit der Löcher zurückzuführen. Im repetitiven Falle ist die getrappte Ladungsträgerdichte für den schnellen Anstieg bei tiefen Temperaturen verantwortlich. Nur bei hoher Temperatur liegen die Werte näher zusammen, weil auch tiefe trap-Zustände entleert werden können.

Messung des Einflusses der Vorspannung bei tiefen Temperaturen:

In Abbildung 4.14 wurde schon der Einfluß der Vorspannung bei Raumtemperatur untersucht. Da die Lumineszenz nach Abschalten des Pulses bei tiefen Temperaturen intensiver ist, ist das Abklingverhalten besser als bei Raumtemperatur zu erkennen.

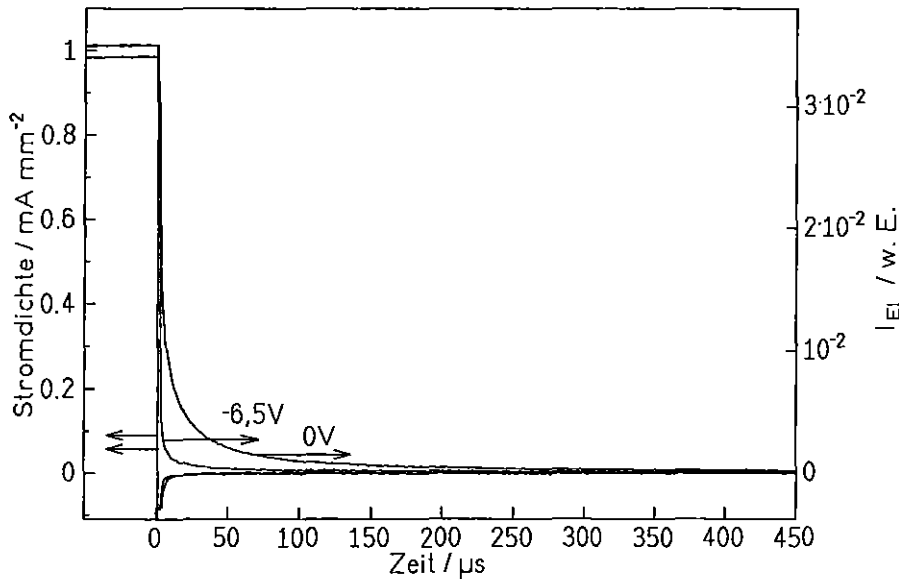


Abb. 4.24: Strom- und EL-Transienten bei 47Hz der Probe MRG92-215, versch. Vorspannungen, 13,9V Pulse mit 1ms Dauer bei 100K.

Auswertung:

Bei einer Vorspannung in Sperrichtung werden Ladungsträger aus der i-Schicht abgezogen und damit vermindert sich die Lumineszenzausbeute. Aufgrund der geringen Stromauflösung ist das Herausziehen der Ladungsträger aus der i-Schicht beim Stromsignal wie bei Raumtemperatur nicht zu sehen.

Messung des Einflusses der Temperatur auf die Transienten dicker Proben:

In Abbildung 4.18 wurde gezeigt, daß der Stromtransient einer dicken Probe ein Zwischenmaximum bei Raumtemperatur hat. In Abbildung 4.25 wird die Temperaturabhängigkeit des Zwischenmaximums gezeigt.

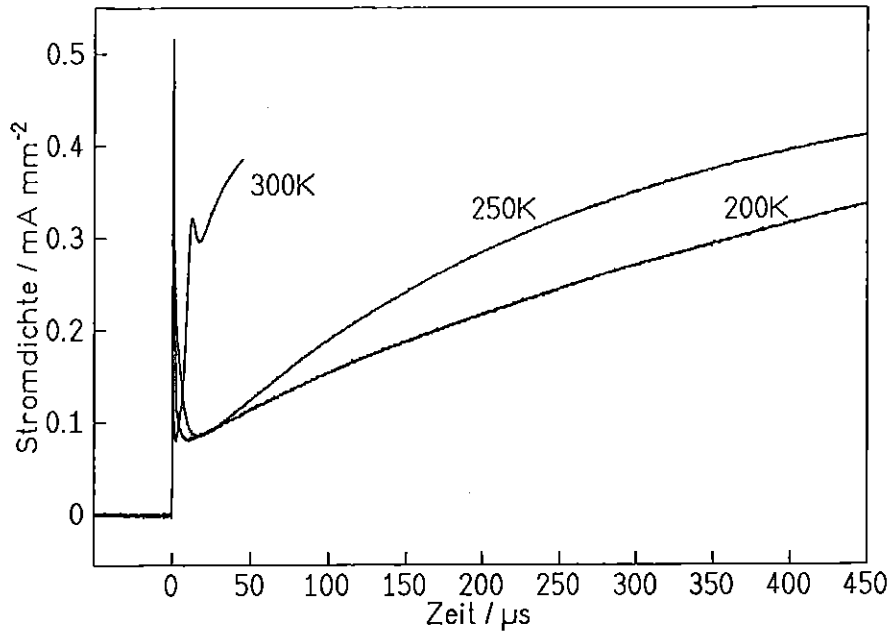


Abb. 4.25: Probe MRG92-238. Die angelegten Spannungen für $0,5 \text{ mA mm}^{-2}$ sind bei 300K 2,34V, bei 250K 5,23V und bei 200K 13,2V.

Auswertung:

Das Zwischenmaximum ist deutlich nur bei 300K zu sehen, es ist bei 250K und 50μs selbst nach Differentiation des Transienten nur andeutungsweise zu erkennen. Grund dafür könnte das höhere Feld bei 250K sein, daß für die Sättigungsstromdichte von $0,5 \text{ mA mm}^{-2}$ notwendig ist. Dadurch baut sich in der dicken Probe dann fast wieder ein ähnlich hohes Feld wie in dünnen Proben bei Raumtemperatur auf, bei denen kein meßbares Zwischenmaximum auftritt. Dies ist jedoch nur eine mögliche Deutung, zur Erklärung können nur aufwendigere Modellrechnungen beitragen.

4.2.7 pin- und pπn-Dioden im Vergleich

Wenn die Leitfähigkeit der Löcher limitierender Prozeß für den Stromanstieg wäre, dann müßte die Verzögerungszeit bis zum Stromanstieg bei leichter Verbesserung der Löcherleitfähigkeit in der i-Schicht durch p-Dotierung kürzer werden.

Messung:

Für die im folgenden beschriebenen Messungen wurden pπn-Dioden hergestellt. Die übliche i-Schicht wurde durch einen π-(schwach p-dotierten) Bereich, der in der p-Kammer der Depositionsanlage deponiert wurde, ersetzt. So wurde die i-Schicht mit dem restlichen Bor-Dotiergas, daß bei der Herstellung der p-Schicht verwendet wurde, dotiert. Da wesentliche Vorgänge beim raumladungsbegrenzten Strom und Doppelinjektionsstrom in der i-Schicht stattfinden, ändert sich dadurch das transiente Verhalten.

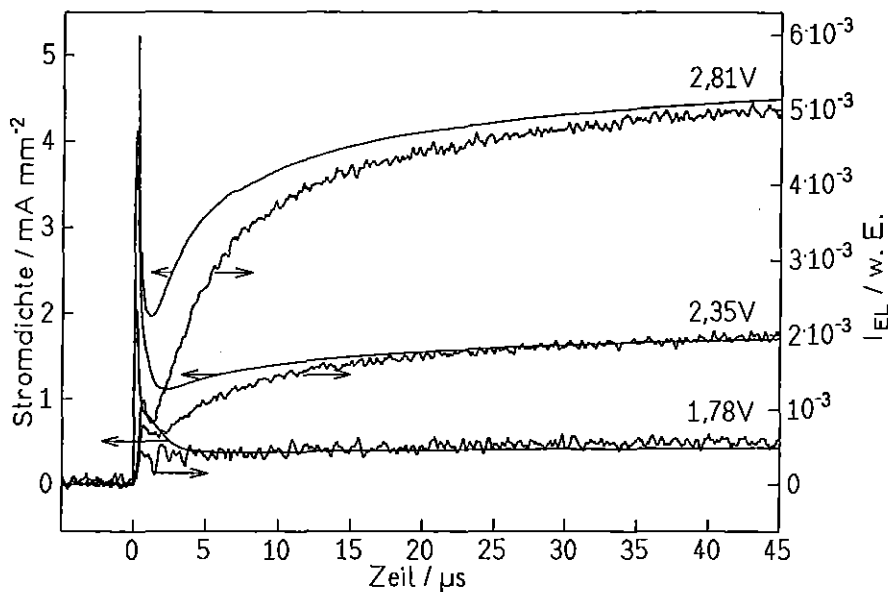


Abb. 4.26: Strom- und EL-Transienten bei 47Hz der Probe #42-92 (pπn), verschiedene Spannungen, 1,78V Pulse mit 1ms Dauer bei 300K.

Auswertung:

Die Strom- und EL-Verläufe der Transienten der pπn-Diode bei Raumtemperatur unterscheiden sich wenig von denen der pin-Zelle. Die Anstiegszeiten der Stromtransienten bei verschiedenen Temperaturen der pπn-Diode sind jedoch von denen der pin-Zelle bei identischen Sättigungsstromdichten verschieden, hier z. B. 0,5mAmm⁻². Diese wurde so gewählt, daß ein größtmöglicher Temperaturbereich mit einer konstanten Stromdichte gemessen werden konnte. Die Verläufe der Strom- und EL-Transienten der vergleichbaren Dioden #42-92 (pπn) und #11-93 (pin) sind hier nicht gezeigt, da sie prinzipiell ähnlich zu denen in Abbildung 4.22a,b sind. Es werden hier nur die Anstiegszeiten des Stroms bis zum halben Sättigungsstrom für die verschiedenen Temperaturen im nächsten Bild ausgewertet. Die EL-Daten sind wieder als Zeitdifferenzen zwischen dem Strom- und dem EL-Transienten bei halbem Sättigungsstrom für alle Meßtemperaturen dargestellt.

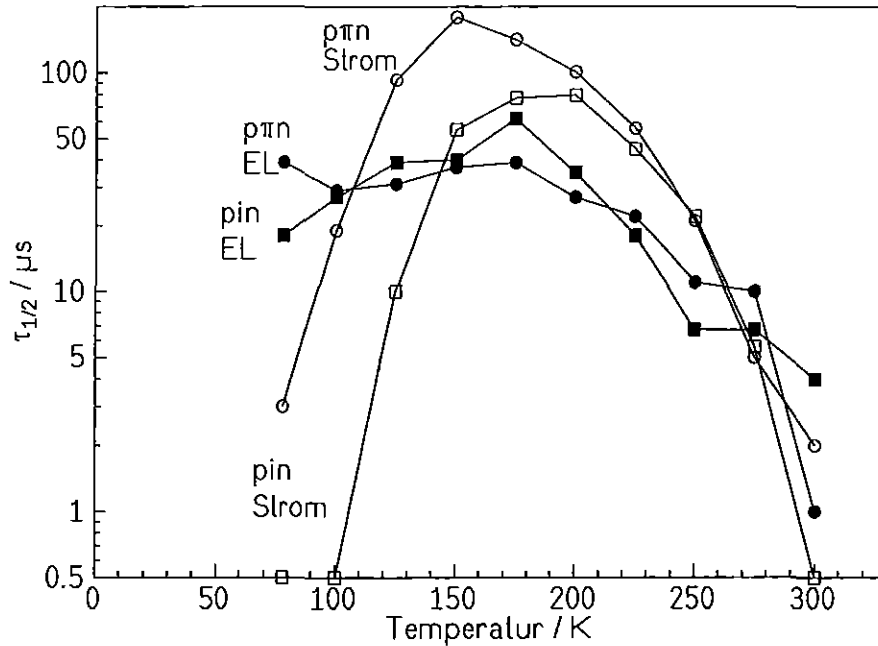


Abb. 4.27: Strom-Anstiegszeiten bezüglich des Spannungspulses (offene Symbole) und EL-Verzögerung bezüglich des Stroms (gefüllte Symbole) bei der Hälfte der Sättigungsstromdichte $0,5 \text{ mA mm}^{-2}$ der Probe #42-92 (pπn) und #11-93 (pin).

Die EL-Verzögerungen gegenüber dem Strom, d. h. die so gewonnenen strahlenden Lebensdauern, sind für die pin- und pπn-Diode nahezu identisch.

Diskussion:

Diese strahlenden Lebensdauern sind konsistent mit PL- und EL-Lebensdauerverteilungen bei Temperaturen unterhalb 160 K /89/, die aus frequenz aufgelösten (FRS-) Messungen gewonnen wurden. Damit läßt sich die Lebensdauerverteilung unter quasistationären Bedingungen gewinnen /90/. Boulitrop et al. /91/ ermitteln z. B. eine strahlende Lebensdauer von $10 \mu\text{s}$ bei 190 K aus FRS-Messungen. Für höhere Temperaturen wurden bis jetzt noch keine FRS-Messungen durchgeführt. Wang et al. /92/ geben aber Lebensdauerverteilungen durch Berechnungen aus EL-Abklingzeiten an, welche relativ gut mit den Daten aus Abbildung 4.27 übereinstimmen. Bei Temperaturen unterhalb 150 K steigen die mittleren strahlenden Lebensdauern aus FRS-Messungen mit abnehmender Temperatur an. Daß die hier ermittelten Daten sogar noch etwas abnehmen, liegt an der Ermittlung aus der Verzögerung der EL bei halber Sättigungsstromdichte, da der Stromverlauf bei tieferen Temperaturen steiler ansteigt.

Aus Abbildung 4.27 ist zu erkennen, daß für $T < 250 \text{ K}$ bei der pπn-Diode die Zeit bis zum Einsetzen des Rekombinationsstromes länger als bei der pin-Diode ist. Es zeigt sich bei pin-Dioden ein Maximum der Verzögerungszeiten bis zum Rekombinationsstrom bei höheren Temperaturen als bei pπn-Proben. Würde nur die verbesserte Löcherleitfähigkeit in der pπn-Probe einen Einfluß auf die Verzögerungszeit bis zum Doppelinjektionsstrom haben, so müßte der Stromanstieg bei der pπn-Probe schneller stattfinden. Aber durch die p-Dotierung entstehen mehr Defekte, die positiv geladen sind. Dadurch geht der Elektronen-Einfangmechanismus von diffusionslimitiertem zu einem stärkeren Coulombfeld-unterstützten Einfang über. Typische Einfangquerschnitte in neutrale und positiv geladene dangling-bond-Zustände aus TOF-Messungen /93/ betragen 10^{-15} bzw. $3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$. Daher werden mehr Elektronen in der Nähe des n-Kontaktes getrappt und die Zeit für den raumladungsbegrenzten

Strom wird wie bei Degradation /94/ länger (zur ausführlicheren Erklärung siehe nächstes Kapitel 4.2.8 über Degradation).

Weitere Auswertung:

Ein weiteres Ergebnis dieser Untersuchung ist die verschieden hohe notwendige Spannung für eine bestimmte Stromdichte für die $p\pi n$ - und pin -Diode. Daraus lassen sich Informationen über die Leitfähigkeit der i - bzw. π -Schicht bei verschiedenen Temperaturen erhalten.

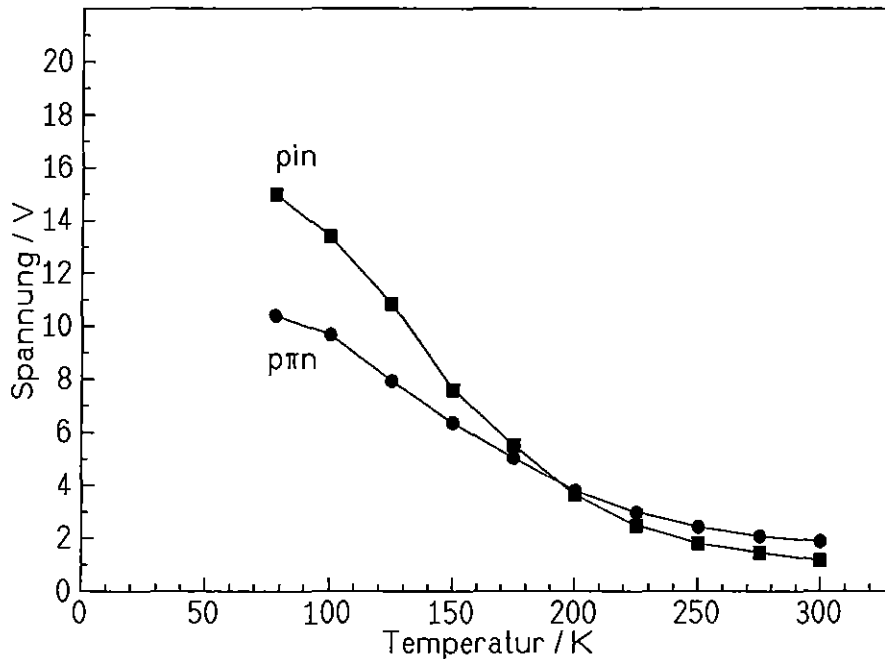


Abb. 4.28: Erforderliche Spannung für eine Stromdichte von $0,5 \text{ mA mm}^{-2}$ für die Probe #42-92 ($p\pi n$) und #11-93 (pin).

Diskussion:

In der i -Schicht verschiebt sich durch die π -Dotierung das Fermi-niveau nach unten. Deshalb wird die Potentialbarriere an der p/i -Grenzfläche geringer. Die Änderung einer Potentialbarriere reicht aufgrund des Schnittpunktes in Abbildung 4.28 nicht zur Erklärung aus, da für jede Temperatur der Effekt gleich sein müßte. Möglich ist, daß durch das tiefer liegende Fermi-niveau in der π -Schicht die Löcherdichte in ausgedehnten Valenzbandzuständen erhöht wird. Die kleinere notwendige Spannung ist dann durch die verbesserte Löcherdunkelleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen zu interpretieren.

Durch die π -Dotierung wird eine Defektdichteerhöhung verursacht. Bei höheren Temperaturen bewirkt die erhöhte Defektdichte, ähnlich wie nach Degradation (Kapitel 4.2.8), einen zusätzlichen Serienwiderstand. Dadurch ist bei höheren Temperaturen für eine bestimmte Stromdichte die notwendige Spannung für die $p\pi n$ -Diode größer als für die pin -Diode.

4.2.8 Einfluß der Degradation

Bis jetzt wurde die Degradation nicht berücksichtigt, obwohl schon während der Messung Stromdegradation eintreten kann. Die Defektdichte hat auf die Parameter vieler Bauelemente aus amorphem Silizium einen starken Einfluß. Dies ist besonders bei der aktiven Solarzelle und bei Schaltanwendungen von pin-Dioden (z. B. zur Auslesung von Zeilensensoren) gegeben.

Messung:

Im Laufe der Arbeit wurde ein Degradationsexperiment durch Lichteinstrahlung durchgeführt. Zur Vermeidung der Stromdegradation während der Messung wurden vor und nach der Lichtdegradation die Strom- und EL-Transienten bei einer kleinen Pulsspannung (0,1ms lange 1,14V-Pulse und kleine Pulsanzahl) gemessen.

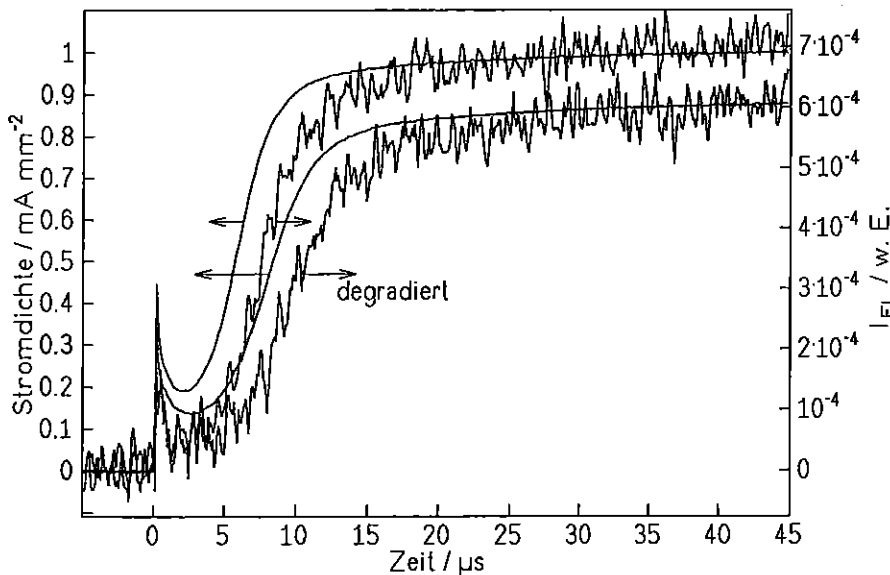


Abb. 4.29: Strom- und EL-Transienten bei 47Hz vor und nach Degradation der Probe MRG92-36.1, 1,14V Pulse mit 0,1ms Dauer bei 300K. 60 min Degradation mit Weißlicht $1,7\text{mW mm}^{-2}$, das entspricht ungefähr 3h AM1,5 gemäß Gleichung [2.10].

Auswertung:

Nach der Degradation ist die Sättigungsstromdichte kleiner. Durch die Defektdichteerhöhung vergrößert sich die nichtstrahlende Rekombinationswahrscheinlichkeit über Defekte (Übergang 7 und 8 in Abbildung 2.1). Deshalb wird die Dichte der freien Ladungsträger geringer und die beiden Quasi-Ferminiveaus rücken näher zusammen. Um die gleiche Stromdichte wie vor der Degradation zu erreichen, muß zur besseren Separation der Quasi-Ferminiveaus die angelegte Spannung erhöht werden.

Die Zunahme der Verzögerung bis zum Anstieg des Stroms und der Elektrolumineszenz durch die Degradation läßt sich wie folgt erklären. Die maximale injizierbare Elektronenladung $Q=C \cdot U$ in die pin-Diode hängt nicht von der Anzahl der lokalisierten Zustände ab, sondern nur von der Diodenkapazität C und der Spannung U (siehe Kapitel 7 (Anhang) und Gleichung [2.11]). Wird die Defektdichte in der i-Schicht durch Degradation erhöht, so befinden sich wegen der größeren Einfangwahrscheinlichkeit durch diese Defekte mehr Elektronen am n-

Kontakt und weniger im p-Bereich. Aufgrund der inhomogenen Feld- und Defektdichteverteilung in der pin-Diode wird hier nur eine qualitative Beschreibung einer degradierten pin-Diode gegeben.

Gemäß der Maxwellschen Gleichung

$$\epsilon \epsilon_0 \frac{dE}{dx} = en_t$$

ϵ	=	12
ϵ_0	=	Dielektrizitätskonstante
E	=	Elektrisches Feld
x	=	Abstand vom n-Kontakt
e	=	Elementarladung
n_t	=	Dichte der getrapten Elektronen
d	=	Dicke der Diode

wird das elektrische Feld mit zunehmenden Abstand vom n-Kontakt größer. Da für die Differenz von angelegter Spannung und eingebautem Potential

$$U = \int_0^d E(x) dx$$

gilt, muß die Fläche unterhalb der elektrischen Feldverteilung $E(x)$ in folgendem Bild eine Konstante sein:

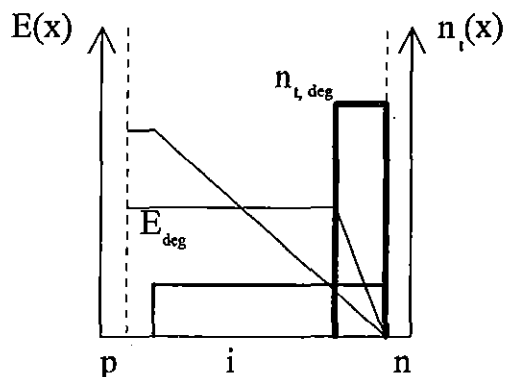


Abb. 4.30: Schematischer Verlauf des elektrischen Feldes und der Elektronendichteverteilungen (dicke Kurven) vor und nach Degradation (Index deg) während des Zeitintervalls, in dem der raumladungsbegrenzte Strom fließt.

Die Abbildung 4.30 stellt den Verlauf des elektrischen Feldes und der Elektronendichte nach einem Zeitpunkt, ungefähr zum Ende des raumladungsbegrenzten Stroms im undegradierten Fall, dar. Im undegradierten Fall mit breiter verteilter Elektronenladung ist das elektrische Feld am p/i-Kontakt und die Löcherinjektion groß. Die Elektronen bestimmen also die E-Feldverteilung und die Löcher, die sich durch dieses Feld bewegen, verursachen den Stromanstieg. Sind mehr Defekte durch die Degradation entstanden, so ist die Elektroneneinfangwahrscheinlichkeit größer und die Elektronen verbleiben länger in der i-Schicht nahe am n/i-Kontakt. Dadurch ändert sich die Feldverteilung. Die degradierte pin-Diode hat

demnach ein kleineres elektrisches Feld am p-Kontakt, so daß die Löcherinjektion langsamer wird und der Rekombinationsstrom später einsetzt.

Diskussion:

Die durch die Degradation verursachte zusätzliche Zeitverzögerung bis zum Stromanstieg ist teilweise kompensierbar, wenn die gleiche Sättigungsstromdichte durch Erhöhung der Spannung wie vor der Degradation eingestellt wird. Der Verzögerungseffekt ist also ein ähnlicher Effekt wie eine Spannungserniedrigung, so daß die Degradation auch durch einen vergrößerten Serienwiderstand in der Zelle interpretiert werden kann. Dies ist mit einer Verschlechterung des Füllfaktors durch Degradation im Photovoltaik-Betrieb /95/ konsistent. Die Verringerung der Sättigungsstromdichte ist nach /94/ bei homogener Degradation am stärksten ausgeprägt.

Die Messungen der Stromtransienten nach Degradation in dieser Arbeit stimmen mit den Ergebnissen von Street und Hack /44/ überein. Daß Defekte an der n/i-Grenzschicht auf die Verzögerung bis zum Rekombinationsstrom wirklich einen viel größeren Einfluß als Defekte an der p/i-Grenzschicht haben, ist durch Degradation mit Licht geringer Eindringtiefe von der n- und p-Seite experimentell verifiziert worden /94/. Demnach hat die höhere Einfangwahrscheinlichkeit der Löcher kaum Einfluß auf die Zunahme der Verzögerung, sondern nur die höhere Einfangwahrscheinlichkeit der Elektronen.

Die EL-Quantenausbeute änderte sich nach der in Abbildung 4.29 erwähnten Degradationszeit bei Raumtemperatur nicht. Bei tiefen Temperaturen (Abbildung 4.40) ist aber deutlich eine Verringerung der Quantenausbeute festzustellen. Auf die Verringerung dieser EL-Intensität haben hauptsächlich die Defekte an der p/i-Grenzschicht einen Einfluß (siehe Kapitel 4.3.2). Mit Hilfe der beiden Degradationsexperimente in dieser Arbeit können also Defekte am n- oder p-Kontakt unterschieden werden.

Messung der zeitaufgelösten Defektlumineszenz:

In Kapitel 2.1.1 wurde erläutert, daß sich die Lumineszenz aus zwei Anteilen, der Bandausläuferlumineszenz (Übergang 3 in Abbildung 2.1) und der Defektlumineszenz (Übergang 4) zusammensetzt. Bei Raumtemperatur liegen die Maxima der beiden spektralen Anteile bei 1,15eV und 0,9eV.

Messung:

Ziel dieser Messung ist die Klärung der Frage, ob sich Defekt- und Bandausläuferlumineszenz in ihrem transienten Verhalten unterscheiden. Deswegen wird ein Experiment vorgestellt, daß zwar zeitaufgelöst ist, bei dem aber nur ein spektraler Anteil, nämlich die Defektlumineszenz gemessen wird. Mit diesem Experiment wird ein Zusammenhang mit den folgenden spektralaufgelösten Experimenten geschaffen. Gemessen wurden nur Photonenenergien, die kleiner als 1eV waren. Zu diesem Zweck wurde vor den Detektor ein amorpher GaAs-Filter positioniert.

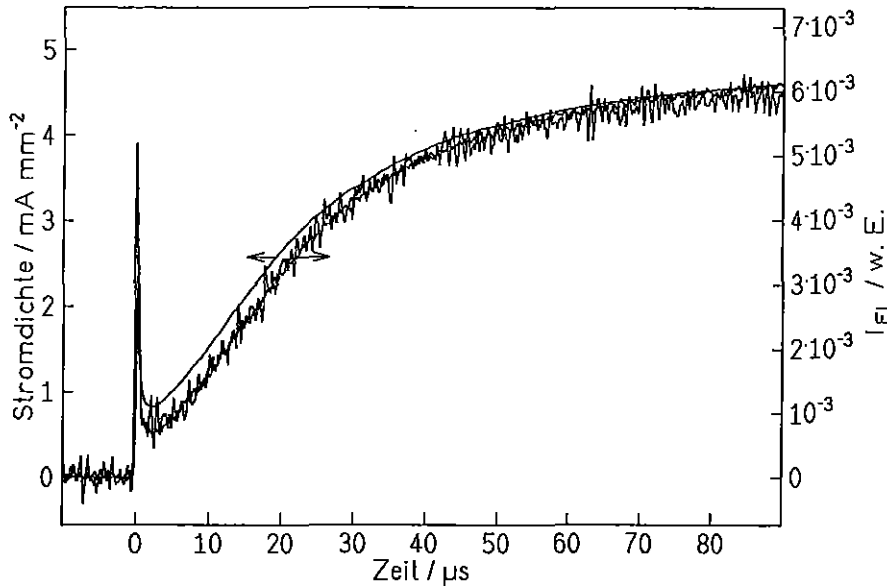


Abb. 4.31: Strom- und EL-Transienten bei 47Hz der Probe GSI89-30, mit und ohne amorphen GaAs-Filter $< 1\text{eV}$, 4,09V Pulse mit 1ms Dauer bei 300K.

Auswertung:

Nach Street /15/ sind für die Defektlumineszenz nur Übergänge aus hohen Zuständen im Leitungsbandausläufer verantwortlich, für die Bandausläuferlumineszenz aber tiefe Bandausläuferzustände. Die Defektlumineszenz könnte schneller entstehen als die Bandausläuferlumineszenz, da diese um die Thermalisierungszeit verzögert erzeugt wird.

In Abbildung 4.31 ist kein Unterschied zwischen dem transienten Verhalten der Bandausläuferlumineszenz und der Defektlumineszenz zu erkennen. Die Defektlumineszenz folgte dem Stromsignal genauso schnell wie die gesamte Lumineszenz. Damit ist die Defektlumineszenz auch durch den Anstieg des Rekombinationsstromes gegeben und es gibt keinen Hinweis auf einen schnelleren Relaxationsprozeß vor der Rekombination im Rahmen der Zeitauflösung der Messung von 400ns. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Thermalisierung keinen hier meßbaren Einfluß auf die Bandausläuferlumineszenz hat.

4.3 Spektralaufgelöste Messungen

In den bisher vorgestellten Messungen (bis auf das zuletzt beschriebene Experiment) wurde die gesamte Lumineszenz gemessen. Diese setzt sich aus der Bandausläuferlumineszenz und der Defektlumineszenz mit einer Halbwertsbreite von etwa 0,3eV zusammen. In den folgenden spektralaufgelösten Messungen lassen sich diese beiden Anteile im Spektrum nicht separieren, da beide Anteile breitbandig sind. Sämtliche Spektren sind mit der gleichen Apparatur gemessen worden und die Spektren sind nicht auf die spektrale Antwort des Meßsystems korrigiert worden, da es nur geringe Abweichungen gibt. Spektren von pin-Dioden auf glatten Substraten wurden zur Bestimmung der Position der strahlenden Rekombinationsschicht mit berechneten Spektren verglichen. Für die berechneten Spektren wurden örtlich verschiedene Rekombinationsschichten angenommen. Die beste Anpassung an gemessene Spektren ergab deshalb die Position der emittierenden Schicht. Voraussetzung für die Berechnung war die Kenntnis der optischen Konstanten sämtlicher Einzelschichten und das intern erzeugte Spektrum. Es werden deshalb kurz die Meßverfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten vorgestellt und, als erste Näherung für die internen Spektren, Messungen an pin-Dioden auf rauhem Substrat ausgewertet.

4.3.1 Optische Charakterisierung der Einzelschichten

Da das Schichtenprogramm in Kapitel 2.3.2 als Eingangsdaten die dielektrischen Funktionen der Einzelschichten benötigt, werden im folgenden die Messungen der optischen Daten für einen großen Energiebereich präsentiert. Zur Bestimmung des Realteils der dielektrischen Funktionen wurden Transmissions-, Reflexions- und Ellipsometrimessungen durchgeführt und für den Imaginärteil im Bereich geringer Absorption PDS-Messungen. Die amorphen Schichten a-SiC:H (p), a-Si:H (n), a-SiC:H, a-Si:H aus Abbildung 2.2 wurden mit allen hier aufgezeigten Methoden untersucht. Die Silberschicht wurde nur mit Ellipsometrie, die Glasschicht nur mit Transmission und Reflexion und die TCO-Schicht nur mit Transmission, Reflexion und PDS untersucht.

4.3.1.1 Transmissions-, Reflexionsmessungen, Ellipsometrie

Die dielektrischen Funktionen wurden, wie in Kapitel 2.3.3.1 beschrieben, durch eine möglichst gute Anpassung an die gemessenen Spektren mit dem Schichtenprogramm ermittelt. Die Werte für die Silberschicht wurden nur aus ellipsometrischen Messungen ermittelt und mit den Literaturdaten /97,98/ zur Kontrolle verglichen. Wie oben erwähnt, wurden alle anderen Schichten sowohl mit einer von Zettler selbstgebauten Ellipsometrie-Apparatur /54/, als auch mit einem kommerziell erhältlichen Zweistrahl-Spektralphotometer (Reflexion und Transmission) gemessen. In Abbildung 4.32 ist der Realteil der dielektrischen Funktion ϵ_1 aufgetragen. Die dazugehörigen ϵ_2 -Werte sind in Abbildung 4.33 zu finden. Die ϵ_1 -Daten der kombinierten Transmissions- und Reflexionsmessung und der Ellipsometrie stimmten gut überein. Nur ab 3eV gab es einige Unterschiede. Deshalb sind in folgendem Bild nur die Daten aus der kombinierten Transmissions- und Reflexionsmessung zu sehen:

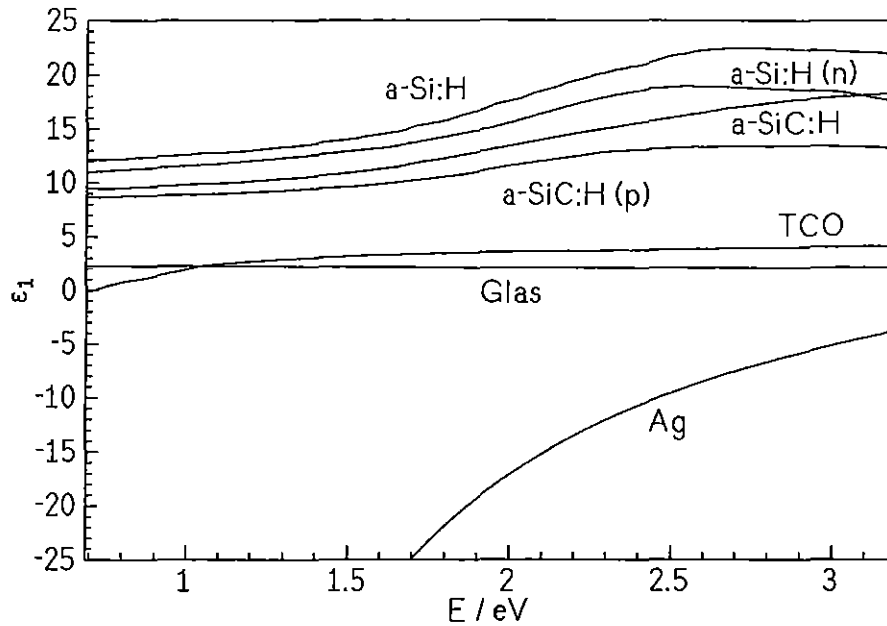


Abb. 4.32: Realteil der dielektrischen Funktionen aus Transmissions-, Reflexionsmessungen bei 300K.

4.3.1.2 Photothermische Deflektionsspektroskopie

Zur Identifizierung eventueller Oberflächen- oder Substratabsorptionen wurden sämtliche PDS-Spektren auch mit dem Schichtenprogramm berechnet. Es stellte sich heraus, daß nur die a-Si:H-Schicht eine nicht vernachlässigbare Oberflächenabsorption aufwies. Deshalb ist der ermittelte Absorptionskoeffizient kleiner als die PDS-Daten angeben. Bei allen anderen Proben konnten die Absorptionskoeffizienten im wesentlichen aus einer Mittelung (zwischen Interferenzmaximum und -minimum) auf linearer Skala der PDS-Daten ermittelt werden.

Aus diesen Absorptionskoeffizienten α sind mit

$$\epsilon_2 = \frac{\lambda n_1 \alpha}{2\pi}$$

λ = Wellenlänge

n_1 = Realteil des Brechungsindex

die Imaginärteile der dielektrischen Funktionen berechnet worden und in einem größtmöglichen Bereich an die Werte aus der Transmission, Reflexion und Ellipsometrie angepasst worden. Das ist in Abbildung 4.33 gezeigt. Es sind hier die PDS-Meßdaten mit den berechneten ϵ_2 - bzw. α -Werten aus Transmission, Reflexion und Ellipsometrie zusammen eingezeichnet. Die Silber-Daten stammen nur aus ellipsometrischen Messungen. Die Absorption des Glassubstrates ist so gering, daß selbst die hohe Empfindlichkeit der PDS-Meßapparatur nicht ausreichte, um ein rauscharmes Signal zu messen, d. h. der Absorptionskoeffizient ist vernachlässigbar.

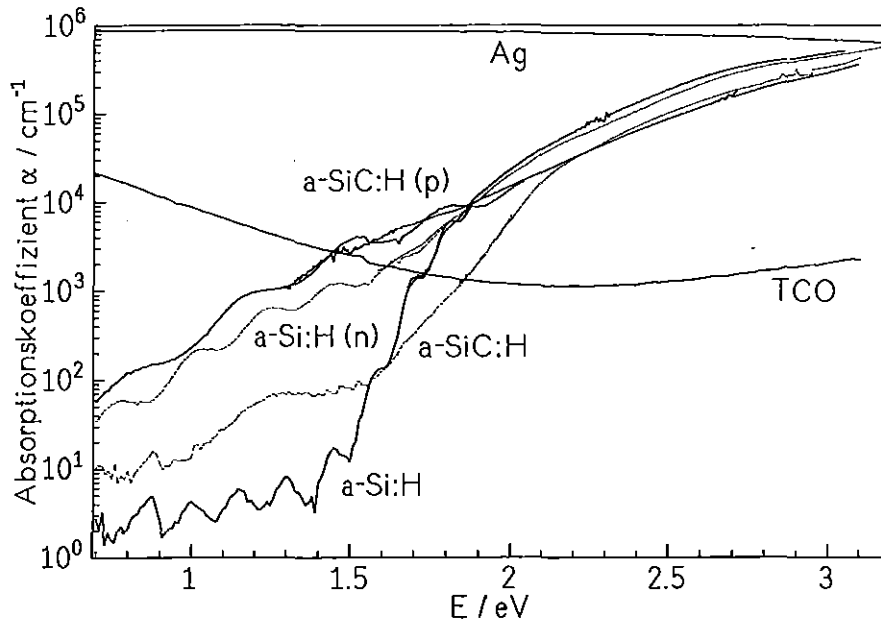


Abb. 4.33: PDS-Absorptionsmessungen, angepasst an die Transmissions-, Reflexions- und Ellipsometrie-Daten. Im niederenergetischen Bereich sind bewußt die PDS-Messungen eingetragen, obwohl die Ordinateneinteilung nur ungefähr für deren Mittelwert gilt. Die Ag-Daten stammen nur aus Ellipsometriemessungen.

Aus den PDS-Kurven konnten typische Defektdichten bestimmt werden, siehe Kapitel 2.3.3.2:

a-SiC:H (p):	$3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
a-Si:H (n):	$1,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
a-SiC:H:	$1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
a-Si:H:	$1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Sehr ähnliche Werte wurden auch zur Berechnung der Transienten benutzt, siehe Kapitel 5. Dabei muß beachtet werden, daß die Defektdichte vom Fermi-niveau abhängig ist.

4.3.2 Elektrolumineszenzmeßergebnisse

In diesem Kapitel werden typische EL-Spektren in Abhängigkeit von der Anregungsdichte (Stromdichte), der Temperatur und des Substrates gezeigt. Dioden auf rauhem Substrat eignen sich für die Verdeutlichung des Einflusses von Stromdichte und Temperatur besser, da sie kaum Interferenzen zeigen. Spektren von pin-Dioden auf glattem Substrat werden jedoch zur Bestimmung des Emissionsortes benötigt.

pin-Dioden auf rauhem Substrat:

Messung der Abhängigkeit der Spektren von der Anregungsdichte:

Die Abhängigkeit des Spektrums von der Stromdichte ist in Abbildung 4.34 dargestellt. Da die Verschiebungen klein sind, sind wegen des besseren Signal-Rauschverhältnisses Spektren der Probe MRG92-258 auf rauhem Substrat bei $T=100\text{K}$ gemessen worden.

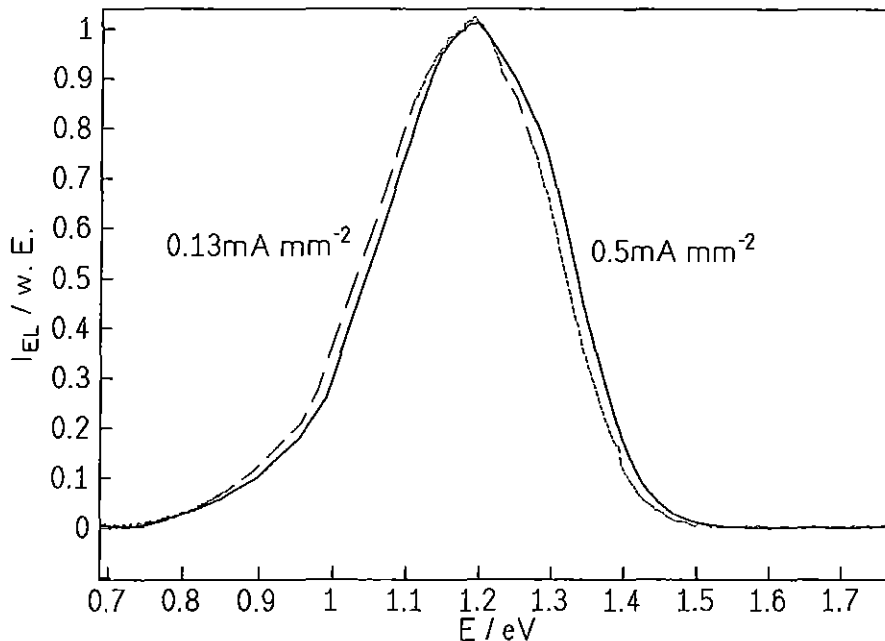


Abb. 4.34: Normierte EL-Spektren der Probe MRG92-258 bei 100K mit verschiedenen Stromdichten.

Auswertung und Diskussion:

In Abbildung 4.34 ist die verschobene Bandausläuferlumineszenz bei ca. 1,2eV und die Defektlumineszenz bei ca. 0,9eV durch die Asymmetrie des Spektrums erkennbar.

Wie bei der Photolumineszenz verschiebt sich das Spektrum zu höheren Energien, wenn die Anregungsintensität vergrößert wird. Die spektrale Verschiebung kann durch Auffüllung höherer Leitungsbandausläuferzustände mit Elektronen bzw. tiefen Valenzbandausläuferzuständen mit Löchern mit steigender Anregungsdichte erklärt werden. Diese Verschiebungen zeigten sich auch bei allen anderen Meßtemperaturen im Intervall $30\text{K} < T < 330\text{K}$.

Messung der Abhängigkeit der Spektren von der Temperatur:

Die EL-Spektren sind nicht nur von der Stromdichte, sondern auch von der Temperatur abhängig. Das ist in der Abbildung 4.35 gezeigt. Die Stromdichten sind nicht für alle Temperaturen identisch. Die spektrale Verschiebung durch Änderung des Stroms ist jedoch nicht wesentlich.

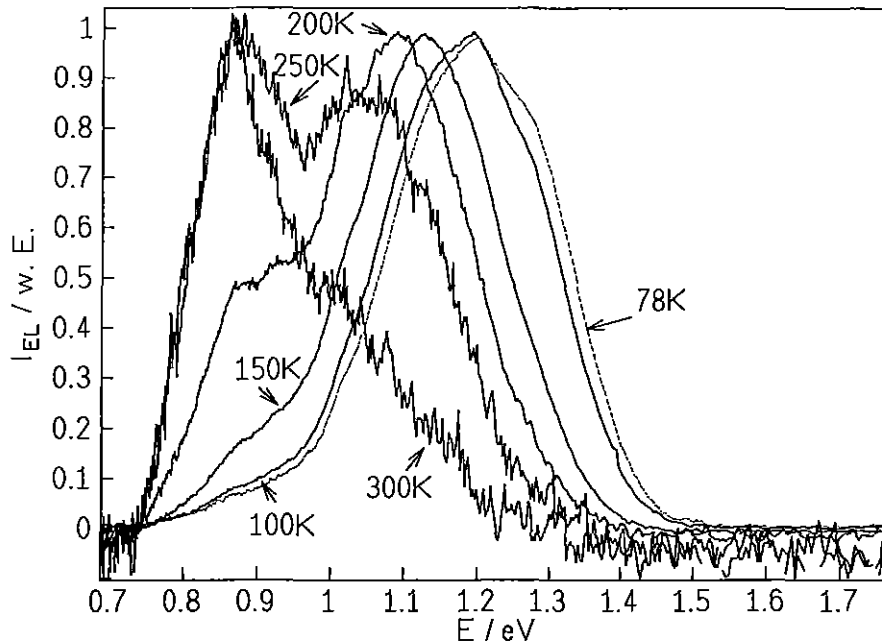


Abb. 4.35: Normierte EL-Spektren der Probe MRG92-258 bei verschiedenen Temperaturen, Stromdichten und relative Quantenausbeuten wie in Abbildung 4.36.

Auswertung:

Die Spektren setzen sich aus der Bandausläuferlumineszenz, die sich von Raumtemperatur bis 78K von ca. 1,1eV zu 1,25eV verschiebt, und der Defektlumineszenz mit der Halbwertsbreite 0,3eV bei ca. 0,85eV zusammen. Die Defektlumineszenz verschiebt sich nur wenig mit der Temperatur. Die Intensität der Bandausläuferlumineszenz erhöht sich bei tieferen Temperaturen relativ zur Defektlumineszenz, deshalb ist sie bei tiefen Temperaturen dominant und die Defektlumineszenz ist nur als Bande zu erkennen. Der Intensitätsverlust der Spektren unterhalb 0,75eV ist durch den beschränkten Empfindlichkeitsbereich des Ge-Detektors bedingt.

Ein Problem bei der Ermittlung der internen Emissionsspektren sind die noch verbleibenden Interferenzen in den Spektren der Abbildung 4.35. Eine Abhilfe ist möglich, indem die stark modulierten Spektren aus Abbildung 4.38 berechnet werden, da deren Einhüllenden ungefähr den internen Emissionsspektren entsprechen. Als erste und schon recht gute Näherung dienen die in Abbildung 4.35 gezeigten Spektren als interne Emissionsspektren. Mit diesen und den optischen Konstanten wurden die Interferenzen der Spektren aus Abbildung 4.38 berechnet. Es zeigte sich, daß die Spektren aus Abbildung 4.35 etwas geändert werden mußten, um eine sehr gute Übereinstimmung durch Berechnung mit den Spektren aus Abbildung 4.38 zu erhalten. Die Änderung war bei ca. 0,95eV in Abbildung 4.35 notwendig, da sich dort ein Interferenzminimum gezeigt hatte. Durch kontinuierliche Änderung der Spektren aus Abbildung 4.35 in die aus Abbildung 4.36 wurde also das interne Spektrum durch Berechnung der Spektren aus Abbildung 4.38 ermittelt.

Die Spektren auf rauhem Substrat bei verschiedener i-Schichtdicke, aber sonst identischen Meßbedingungen (d. h. gleicher Temperatur und Vorwärtsstromdichte) sind etwas verschieden nach Wang et al. /99/, bei Raumtemperatur ist die Abweichung nicht besonders groß und deshalb konnte das obige Verfahren der Bestimmung der internen Spektren ausgeführt werden.

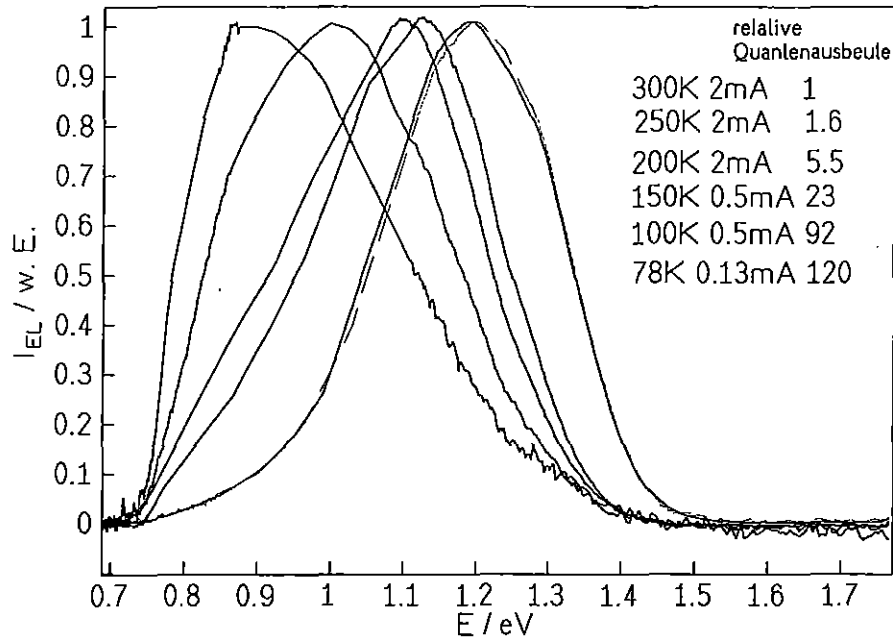


Abb. 4.36: Korrigierte Spektren aus Abbildung 4.35 durch Berechnung, Ströme bezogen auf die Fläche 1mm^2 , Spektren verschieben sich mit abnehmender Temperatur zu höheren Energien.

Die Intensität der Spektren sind stark temperaturabhängig (siehe Gl. [2.4]). Die zu den Spektren gehörenden und auf die Stromdichte korrigierten relativen Intensitäten sind in Abbildung 4.37 eingetragen. Es sind zudem typische Intensitätsabhängigkeiten der EL anderer Proben von der Temperatur eingezeichnet.

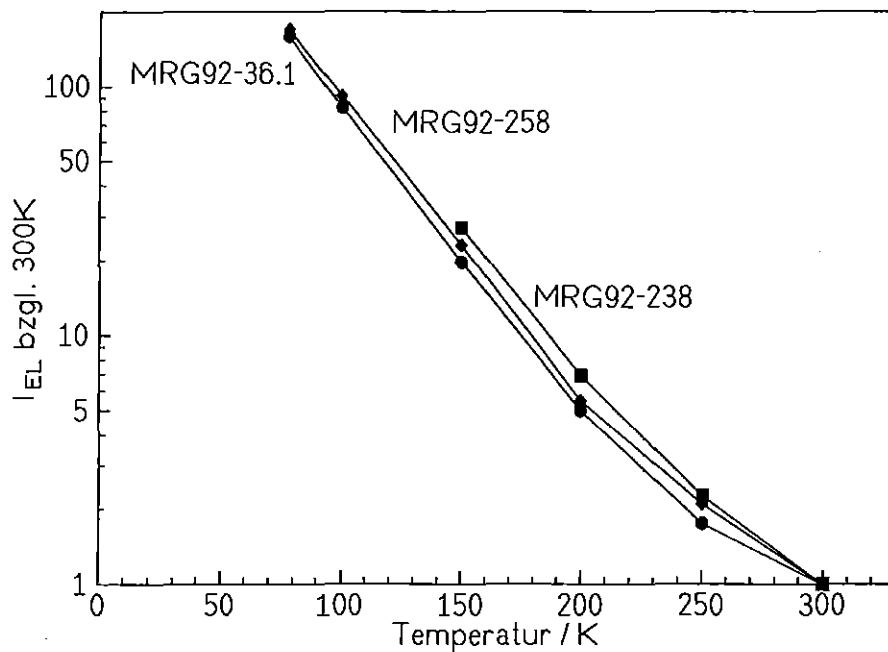


Abb. 4.37: Relative EL-Quantenausbeuten aus Abbildung 4.35 zusammen mit anderen Proben.

Auswertung:

Die Abhängigkeit der EL-Intensität von der Temperatur kann mit Gl. [2.4] beschrieben werden:

$$\eta_{EL} \sim \exp\left(\frac{-T}{T_0}\right)$$

Diese Abhängigkeit wurde aus dem Konkurrenzprozeß zwischen strahlender Wahrscheinlichkeit und thermischer Emissionswahrscheinlichkeit hergeleitet. Aus der Steigung der Kurven in Abbildung 4.37 folgt $T_0=43K$. In der Literatur werden Werte zwischen 19 und 32 angegeben, für die PL ist $T_0=23-27$ /8/. Der hohe Wert aus Abbildung 4.37 kann auf schon während der Messung eingesetzte Degradation und folglich Verminderung der EL-Quantenausbeute bei tiefen Temperaturen erklärt werden.

pin-Dioden auf glattem Substrat:

Die Spektren der in Abbildung 4.38 gezeigten dicken Probe wurden zur Eliminierung der Restinterferenzen in Abbildung 4.35 benutzt:

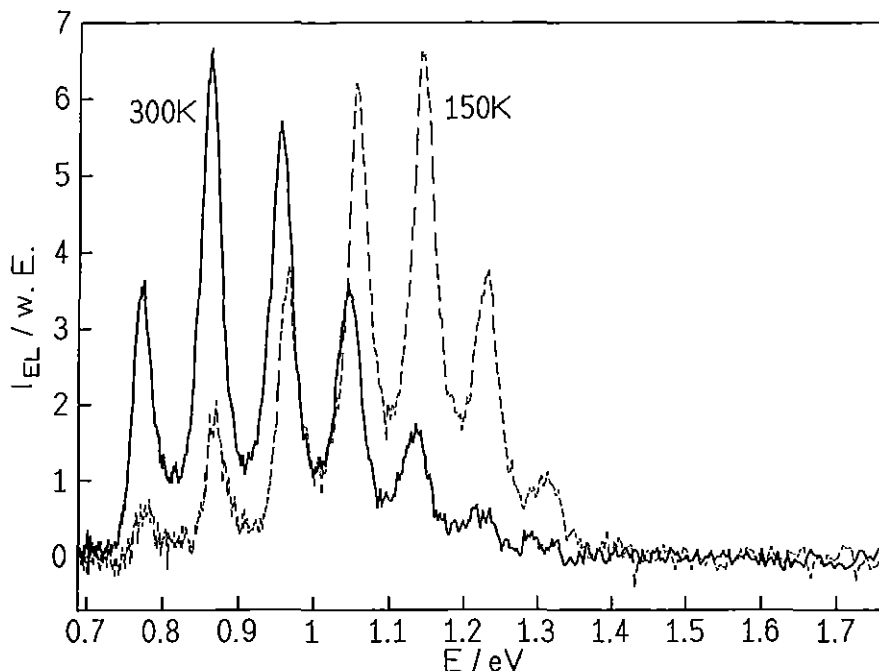


Abb. 4.38: Normierte EL-Spektren der 1,8µm dicken Probe MRG92-238, 0,5mAmm⁻² bei 300K, 0,04mAmm⁻² bei 150K. Der Übersichtlichkeit halber sind nur zwei Temperaturen gezeigt.

Aufgrund der großen i-Schichtdicke der Probe MRG92-238 zeigen sich viele Interferenzmaxima in Abbildung 4.38. Die spektrale Verschiebung ist wieder durch die Änderung der Emissionsenergie der Bandausläuferlumineszenz zu erklären.

Da an die 1,8µm dicke Probe bei tiefen Temperaturen sehr hohe Spannungen angelegt werden müssen, wurden auch die EL-Spektren einer dünnen Probe auf glattem Substrat (MRG92-215) gemessen, für die die Generatorspannung ausreichte. Die i-Schichtdicke ist mit der Probe auf rauhem Substrat in Abbildung 4.35 identisch. Aus der Struktur der Interferenzen ist es

möglich, den Ort der Emission zu berechnen. Die Spektren in der nächsten Abbildung wurden auf die jeweiligen Interferenzmaxima normiert. Die relativen Intensitäten sind in Abbildung 4.40 angegeben.

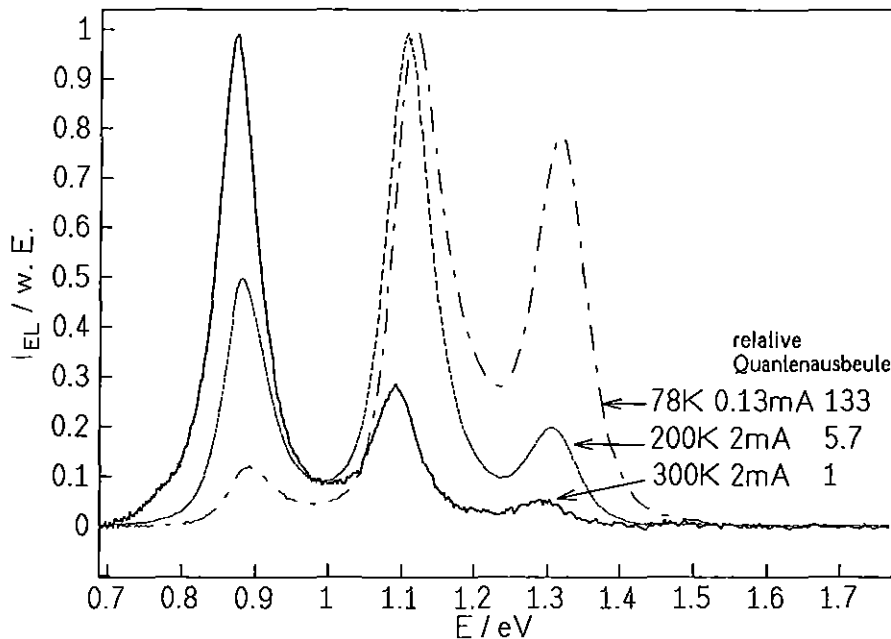


Abb. 4.39: Normierte EL-Spektren der Probe MRG92-215, Ströme für Fläche 1mm^2 .

Messung des Einflusses der Degradation auf die EL-Spektren in Abbildung 4.39:

Schon während der Messung degradiert die Probe durch den Doppelinjektionsstrom. Eine wesentliche Änderung des Spektrums durch Degradation würde den Vergleich mit berechneten Spektren unmöglich machen. Deshalb wurden zusätzlich an der gleichen Probe Lichtdegradationsexperimente durchgeführt. Die Messungen wurden nach halbstündiger Degradation mit Farbstoff-Laserlicht der Wellenlänge 630nm und der Intensität von 25mW/mm^2 durchgeführt, was ungefähr 300h AM1,5 entspricht.

Auswertung:

Nach der Degradation zeigte sich nur eine sehr geringe spektrale Verschiebung zu etwas kleineren Emissionsenergien, die Spektren sind also sehr ähnlich zu denen in Abbildung 4.39 und sind deshalb hier nicht gezeigt. Die Degradation bewirkte jedoch eine wesentliche Verringerung der EL-Quantenausbeute vor allem bei tiefen Temperaturen (siehe Abbildung 4.40).

Diskussion:

Der relativ geringe Einfluß der Degradation auf den spektralen Verlauf wird auch von Wang et al. /92/ für Proben mit i-Schichtdicken, die kleiner als $2\mu\text{m}$ sind, bestätigt. Es ist also nicht nötig, Proben auf rauhem und glattem Substrat im gleichen Degradationszustand für die Anpassungsrechnung zur Bestimmung des Emissionsortes zu verwenden.

Der Einfluß der Degradation auf die Intensität der Spektren kann mit einer Verringerung der Intensität der Bandausläuferlumineszenz erklärt werden, da sie unterhalb 150K besonders ausgeprägt ist. Da die Defektlumineszenz weniger stark temperaturabhängig als die Bandausläuferlumineszenz ist, ist der Beitrag zur Gesamtintensität bei tiefen Temperaturen gering.

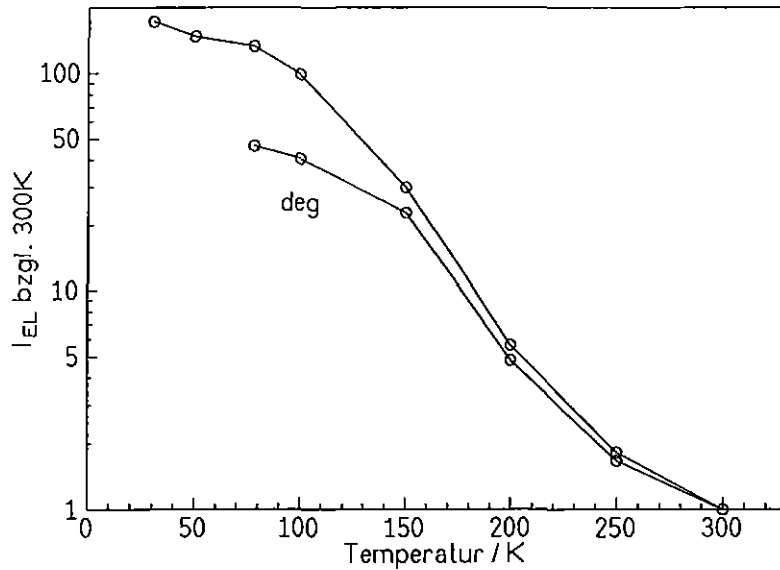


Abb. 4.40: Temperaturabhängigkeit der EL-Intensität vor und nach Degradation der Probe MRG92-215.

Für die Intensitätsverminderung sind vornehmlich Defekte in der i-Schicht nahe an der p/i-Grenzschicht verantwortlich, da die Elektrolumineszenz dort erzeugt wird, wie im nächsten Kapitel 4.3.3 gezeigt wird. Im Gegensatz dazu war die Defektzunahme durch Degradation in der i-Schicht nahe am n/i-Übergang für die Verlängerung der Anstiegszeit bei zeitaufgelösten Messungen maßgebend.

Weitere Auswertung:

Nach der Degradation wurden bei allen Temperaturen die Stromdichten wie vor der Degradation eingestellt. Wie schon früher gezeigt wurde, erhöhen sich die dafür notwendigen Spannungen. Deshalb sind im folgenden Bild die Spannungen für bestimmte Stromdichten vor und nach der Degradation angegeben.

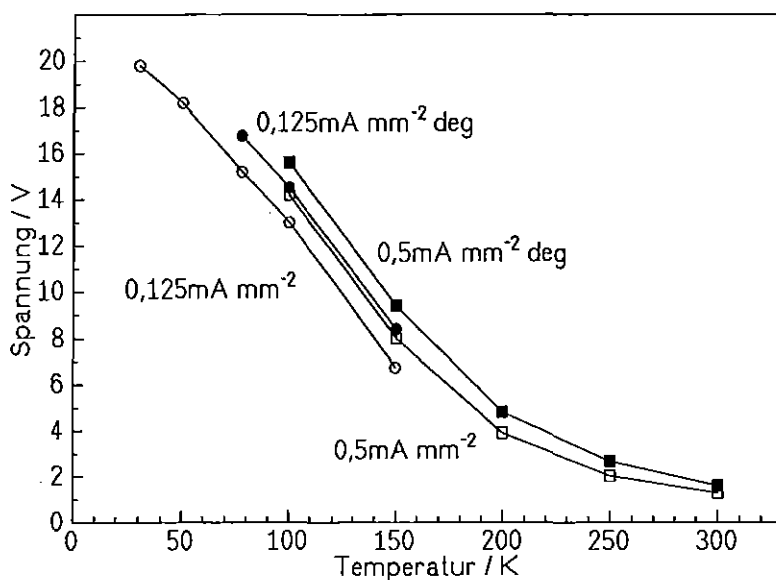


Abb. 4.41: Erforderliche Spannung für die angegebenen Ströme vor und nach Degradation (ausgefüllte Symbole) der Probe MRG92-215.

Zu erkennen ist eine Spannungserhöhung um einen nahezu konstanten Betrag bei einer konstanten Stromdichte. Das heißt, es ist ein nahezu temperaturunabhängiger, aber stromdichteabhängiger zusätzlicher Serienwiderstand mit

$$\Delta R = \frac{\Delta U}{I} = \frac{1V}{0,5mA} = 2k\Omega$$

bzw. $8k\Omega$ bei $0,125mAmm^{-2}$ festzustellen. Aus Abbildung 4.41 ist also zu entnehmen, daß der durch die Degradation zusätzlich erzeugte Widerstand umgekehrt proportional zur Stromdichte ist. Es handelt sich deshalb nicht um einen zusätzlichen ohmschen Widerstand, sondern um einen Widerstand, der durch höhere Doppelinjektion und damit Rekombination, kleiner wird. Das ist eine Bestätigung der Ergebnisse in Kapitel 4.2.8. Dort wurde die geringere Aufspaltung der beiden Quasi-Ferminiveaus zur Erklärung der höheren notwendigen Spannung benutzt. Um die gleiche Stromdichte wie vor der Degradation zu erreichen, muß zur besseren Separation der Quasi-Ferminiveaus die angelegte Spannung erhöht werden, diese ist offensichtlich gering von der Stromdichte und der Temperatur abhängig.

4.3.3 Vergleich mit Berechnungen des Schichtenprogramms

Die Spektren der dicken Probe auf glattem Substrat wurden bereits für Korrekturberechnungen zur Eliminierung der restlichen Interferenzen der Probe auf rauhem Substrat benutzt. In diesem Kapitel wird durch Vergleich der gemessenen Spektren der Dioden auf glattem Substrat mit berechneten Spektren des Schichtenprogramms der Emissionsort bestimmt. Das Intensitätsprofil der Emission wurde als rechteckförmig angenommen. Bei Einsetzen eines gaußförmigen Profils ergaben sich nur geringe Abweichungen. Zu berücksichtigen bleibt noch der Einfluß der Temperatur auf den Brechungsindex. Hier wurde zur Anpassung an die verschiedenen Temperaturen die i-Schichtdicke um einige nm geändert, d. h. zur Simulation eines optisch dichteren Mediums wurde die i-Schichtdicke vergrößert. Diese Änderung ist nicht proportional zur Temperatur.

Für alle gemessenen Temperaturen und Stromdichten wurden Anpassungsrechnungen durchgeführt. Dazu wurden Spektren für verschieden dicke Emissionsschichten und Emissionsorte berechnet. Die Lagen der Interferenzmaxima und -minima änderten sich kaum. Eine Anpassung war vor allem durch den Modulationshub möglich. Die Modulation der Spektren wird besser, je näher eine dünne Emissionsschicht an der p/i-Grenzfläche angenommen wird. Sie ist etwas weniger ausgeprägt für Abstände von $\lambda/(2n)$ zur p/i-Grenzfläche. Der allgemeine Trend ist, daß die Modulationen bei Emissionsschichten, die in Richtung n-Kontakt verschoben werden, weniger ausgeprägt sind. Für die Anpassung bei höheren Temperaturen ist die nicht vernachlässigbare Absorption der TCO-Schicht für Energien $<1eV$ hilfreich. In den folgenden Abbildungen sind zwei Beispiele für die berechneten Spektren bei 100K und 300K gezeigt. Es wurde eine Anpassung an die Spektren aus Abbildung 4.39 durchgeführt.

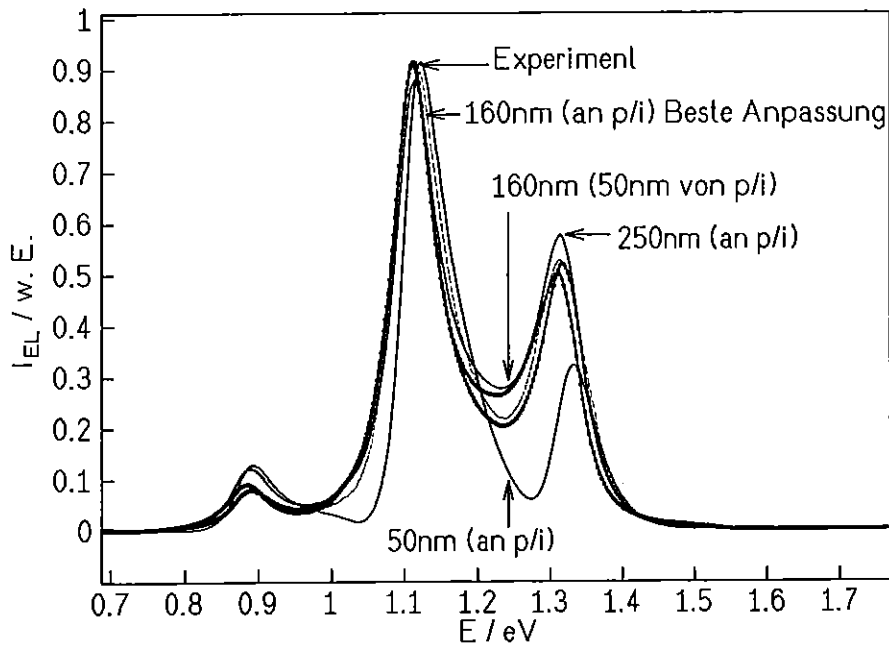


Abb. 4.42: Berechnete Spektren bei 100K mit Angabe der Dicke der emittierenden Schicht und des Abstandes von der p/i-Grenzfläche.

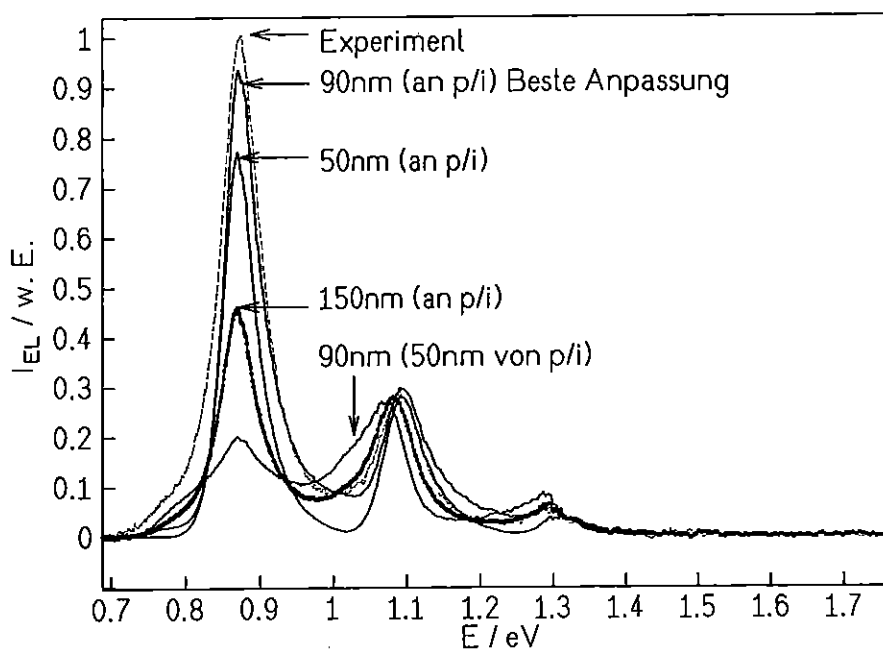


Abb. 4.43: Berechnete Spektren bei 300K mit Angabe der Dicke der emittierenden Schicht und des Abstandes von der p/i-Grenzfläche.

Die besten Anpassungen bei allen Meßtemperaturen sind in der nächsten Abbildung dargestellt:

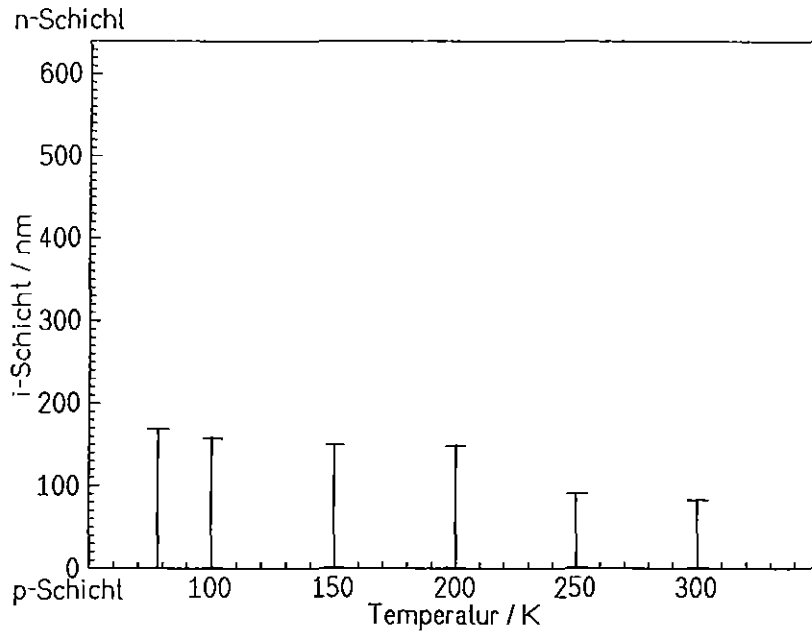


Abb. 4.44: Beste Anpassungen an die gemessenen Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Balken geben die Breite des Emissionsgebiets an der p/i-Grenzfläche wieder.

Diskussion:

Aufgrund der Anpassung an die Interferenz-Modulationen sind die Fehlergrenzen bei tiefen Temperaturen in Richtung Mitte der i-Schicht und bei 300K in Richtung p/i-Grenzfläche größer. Eine Änderung der Stromdichte um einen Faktor 5 ergibt keine meßbare Änderung des Emissionsortes. Wegen der kleinen Driftbeweglichkeit der Löcher wird die strahlende Rekombination in der Nähe der p/i-Grenzfläche erwartet. Da aber die Driftbeweglichkeit der Löcher mit abnehmender Temperatur stärker als die Driftbeweglichkeit der Elektronen abnimmt, würde man einen leicht entgegengesetzten Effekt erwarten, nämlich daß das Emissionsgebiet nahe der p/i-Grenzfläche mit abnehmender Temperatur dünner wird. Die kleine Elektronenbarriere der Pufferschicht verliert wegen der hohen angelegten Spannungen bei tiefen Temperaturen ihren Einfluß, bei hohen Temperaturen und damit kleinen Spannungen können sich jedoch Elektronen an der p/i-Grenzfläche ansammeln. Dies wäre eine Erklärung für die Temperaturabhängigkeit. Da die für konstanten Strom benötigte Spannung um mehr als eine Größenordnung zu tiefen Temperaturen hin ansteigt, ändert sich die elektrische Feldverteilung stark, dies kann ebenfalls zu Änderungen des Emissionsortes führen.

Aus einfachen Interferenz-Abschätzungen bei Meßtemperaturen von 80-200K erhalten Nashashibi et al. /35/ eine EL bei 100K, die in einer dünnen Schicht etwa $150\text{nm} \pm 10\text{nm}$ weg vom p-Kontakt in einer 800nm dicken i-Schicht, erzeugt wird. Die Interferenz-Modulationen sind bei Nashashibi et al. schwach, wenn die EL aus der p/i-Grenzfläche (d. h. im Gegensatz zu den Messungen hier aus der abgewandten Seite vom Detektor) kommt, da das TCO wenig reflektiert. Eine ähnliche Tendenz wurde auch in dieser Arbeit beobachtet.

Bei großen Vorwärtsströmen ist die Rekombination nach Hopkinson et al. /9/ auf die Länge 4,4nm begrenzt, was nach ihrer Meinung der kleinen Wechselwirkungslänge von Elektron und Loch entspricht. Das folgern sie aus der Formel für die strahlende Rekombinationswahrscheinlichkeit.

Mit diesen einfachen Abschätzungen aus /9,35/ stimmen die Rechnungen hier nur insofern überein, als daß die EL in der i-Schicht in der Nähe der p/i-Grenzfläche erzeugt wird. Nach /35/ kommt die EL schon deswegen aus der i-Schicht, weil sich keine EL in pn-Dioden beobachten läßt. Im Unterschied zu /9,35/ ergibt sich hier eine dickere Emissionsschicht, die sich ganz nah am p/i-Kontakt befindet. Dies stimmt mit Modellrechnungen von Brüggemann /82/ überein, die zeigen, daß in der Nähe der p/i-Grenzschicht ein großes und breiter verteiltes Produkt der Elektronen- und Löcherkonzentration besteht, was die strahlende Rekombination begünstigt.

4.3.4 Tiefenaufgelöste Photolumineszenzmessungen

Aufgrund der kleinen Diffusionslängen der Ladungsträger von 5-10nm erlaubten PL-Messungen mit verschiedenen Eindringtiefen Aussagen über das Emissionsprofil des Lumineszenzlichtes, da es mit dem Generationsprofil übereinstimmt. Dadurch konnten Ergebnisse der Simulation und die allgemeine Tendenz der Experimente überprüft werden.

Messung:

Die PL-Messungen wurden ebenfalls mit der Apparatur aus Abbildung 3.1 durchgeführt. Das Laserlicht mit verschiedenen Anregungswellenlängen (351nm-670nm) wurde mit einem kleinen Spiegel senkrecht auf die Probe gestrahlt. Wegen starken Substratfluoreszenzen des als Solarzellensubstrat verwendeten Corning-Glases wurden PL-Auslöschungsexperimente durchgeführt. Dazu wurde ein cw-Laser als Anregungslichtquelle benutzt und die Probe mit Rechteckspannungspulsen in Sperrichtung angesteuert. Die Sperrichtungsspannung hat nur Einfluß auf die PL-Signalhöhe. Sie wurde so groß gewählt, daß die PL-Auslöschung fast 90% betrug. Durch Ausnutzung der Lock-In-Technik wurde nur die PL detektiert, die aus Regionen kam, in denen sich das elektrische Feld änderte. In folgendem Bild sind zwei Beispiele der PL-Messungen gezeigt:

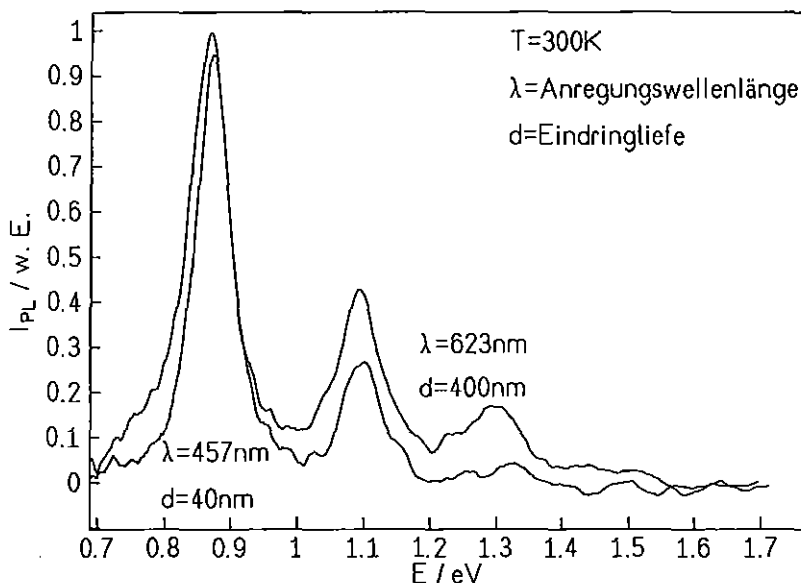


Abb. 4.45: PL-Spektren der Probe MRG92-215, Photostrom in Sperrichtung -2mA, gechoppte Spannungspulse von +0,72V (Leerlaufspannung der pin-Diode) bis -8,2V bei den angegebenen Anregungswellenlängen und entsprechenden Eindringtiefen.

Auswertung:

Die Spektren unterscheiden sich nur im Modulationshub der Interferenzen, bei dünneren Emissionschichten an der p/i-Grenzfläche wird die Modulation stärker. Aus den Messungen und Berechnungen mit dem Schichtenprogramm folgt, daß sich die PL- und EL-Spektren in der Lage der Interferenzmaxima kaum unterscheiden, im Widerspruch zu /9,35/. Denn Hopkinson et al. /9/ und Nashashibi et al. /35/ messen eine Verschiebung der Spektren von 0,2eV bzw. 0,17eV zwischen PL und EL. Den Unterschied begründen sie mit unterschiedlichen Interferenzen, da der Entstehungsort unterschiedlich ist. Aus Näherungen schließen sie auf identische interne Spektren. Ein Vergleich der PL und der EL sehr rauher Proben bei homogener Anregung zeigt nur bei tiefen Temperaturen eine kleine Verschiebung der EL um ca. 50meV zu kleineren Energien bezogen auf das entsprechende PL-Spektrum /13/. Die Ursache dafür ist unbekannt, aber sonst ist für die PL und die EL vieles ähnlich, z. B. die Temperaturabhängigkeit der EL- und PL-Quantenausbeute.

Diskussion:

Ein bisher ungelöstes Problem ist die unterschiedliche Quantenausbeute der EL und der PL. Die absolute PL-Quantenausbeute beträgt bei 72K weniger als 27% (ermittelt aus PDS-Messungen) /100/. Die EL-Quantenausbeute ist bei 30K um den Faktor 0,03 kleiner als die PL-Quantenausbeute, was aus einem direkten Vergleich zwischen PL und EL gewonnen wurde. Einen Faktor 2 kann man der EL-Verminderung durch des elektrische Feld unter Vorwärtsstrombedingungen zuschreiben. In der Nähe der p/i-Grenzfläche können positiv geladene Defekte zu einer hohen nichtstrahlenden Rekombinationswahrscheinlichkeit führen, welche einen Beitrag zur niedrigen Effizienz der Elektrolumineszenz verursachen. Der Haupteffekt zur niedrigeren Quantenausbeute kann hier nicht durch eine höhere Defektdichte aufgrund von Bor-Verschleppungen, wie sie von /35/ prognostiziert wurden, angenommen werden, da alle Dioden in Mehrkammeranlagen hergestellt wurden. Der Unterschied zwischen der PL und der EL ergibt sich aus den verschiedenen Strecken, die die Ladungsträger zurücklegen müssen, bis sie rekombinieren. Bei der PL bewegen sich die Ladungsträger nur bis zur Diffusionslänge. Die Elektronen müssen bei der EL fast die gesamte i-Schicht hindurch und können auf diesem Weg über Defekte nichtstrahlend rekombinieren (Übergang 8 in Abbildung 2.1).

5 Vergleich mit Modellrechnungen

Ausgewertet und diskutiert wurden die einzelnen Messungen schon in den jeweiligen Kapiteln. Hier wird ein Vergleich mit Modellrechnungen gegeben. Die experimentellen Stromverläufe nach Anlegen einer Rechteckspannung werden von Hack und Street /94/ mit einer Computerberechnung verglichen, die die Elektronen- und Loch-Kontinuitätsgleichung mit der Poisson-Gleichung verknüpft. Es wird Shockley-Read-Hall Kinetik für Elektronen und Löcher verwendet. Um die Konvergenz und Stabilität der Rechnung sicherzustellen, wird die kontinuierliche Zustandsdichteverteilung in diskrete Niveaus zerlegt /96/.

Gute Übereinstimmung mit dem Experiment werden mit Einfangratenkoeffizienten in tiefe Zustände von $3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und in flache Zustände mit $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ erreicht /94/. Die Abhängigkeit der Stromtransienten von der Repetitionsrate ist mit sehr tiefen traps zu erklären, deren Kehrwert der Ladungsträgeremissionswahrscheinlichkeit im Zeitbereich von Stunden liegt. Der Strom steigt dann an, wenn genügend negative Raumladungen in der Nähe der p/i-Grenzfläche aufgebaut sind, die die Barriere für die Löcherinjektion verringern. Der Einsatz des Rekombinationsstroms wird damit von der Injektion und vom Transport der Minoritätsträger (Löcher) bestimmt. Mit steigender Repetitionsrate verbleiben mehr Löcher in der Nähe des n/i-Kontaktes, so daß die Barriere für die Elektroneninjektion geringer ist. Aber es verbleiben auch mehr Elektronenraumladungen und die Barriere am p/i-Kontakt für die Löcherinjektion wird verringert. Nach Degradation brauchen die Elektronen länger um in die i-Schicht zu gelangen, da die vielen traps an der n-Schicht die Elektroneninjektion verschlechtern. Das wurde experimentell nachgewiesen /94/. Wenn Defekte durch kurzweiliges Licht an der n-Schicht erzeugt werden, ist die Verzögerung größer als bei homogener Degradation. Bei Degradation an der p-Schicht gibt es kaum eine Verzögerung.

Andere Berechnungen von Brüggemann /82/ zeigen qualitativ sehr ähnliche Abhängigkeiten. Es handelt sich um Einschaltberechnungen aus dem thermischen Gleichgewichtszustand. Die Elektronen- zu Löcherbandbeweglichkeit ist als 10 angenommen worden. Die Defektzustandsdichte der Probe ist inhomogen und hängt vom Fermi-niveau ab.

Es zeigt sich, daß fast der gesamte Strom ein Elektronenstrom ist, da die Driftbeweglichkeit der Elektronen größer als die Driftbeweglichkeit der Löcher ist. Bei abnehmender negativer Vorspannung verlängert sich die Verzögerung des Stromsignals kaum, um dann ab -0,5V bis 0,7V wieder schneller anzusteigen /82/. Mit abnehmender Temperatur verzögert sich der Strom sehr. Das ist in gutem Einklang mit den Einzelpulsexperimenten.

Das auf das thermische Ladungsträgerdichteprodukt bezogene Elektron-Loch-Produkt n_p/n_0p_0 weist direkt nach dem Einschalten der Spannung ein Maximum näher an der p-Schicht auf als im stationären Zustand, da mit der Zeit die Löcher tiefer in die i-Schicht eindringen können. Zuerst ist die Elektronentraprate in dangling bonds bei 50nm Abstand zum p-Kontakt hoch. Später ist auch die Löchertraprate in dangling bonds größer und das Maximum der Elektronentraprate ist näher ans p-Gebiet verschoben. Wird dagegen bei höherer Vorspannung gestartet, so vollzieht sich der np-Aufbau schneller. Schon bei kurzen Zeiten ist die Löchertraprate groß.

Die n_p/n_0p_0 -Verteilung bei 250K unterscheidet sich von der bei 300K. Sie ist etwas entfernter an der p-Schicht und auch noch etwas inhomogener und dicker. Bei 200K ist diese Tendenz verstärkt und stimmt mit dem Experiment hier überein.

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Ladungsträgertransports und der Rekombination in pin-Dioden aus a-Si:H. Die Dioden hatten fast ausschließlich Solarzellenstruktur und wurden mit plasmaunterstützter, chemischer Gasphasenabscheidung hergestellt. Eine der wenigen Möglichkeiten, die Rekombination im Vorwärtsstrombetrieb zu untersuchen, ist die Messung der Elektrolumineszenz (EL), die neben den Rekombinationsraten auch Informationen über die Rekombinationsenergie liefert. Ein wesentliches Anliegen dieser Arbeit war, systematische EL-Messungen durchzuführen und auszuwerten. Zusätzlich wurden die Dioden durch ihre Vorwärtsströme und ihre optischen Eigenschaften charakterisiert.

Die relative EL-Quantenausbeute aus stationären Experimenten wird mit ansteigender Vorwärtsspannung größer oder ist näherungsweise konstant. Das ist durch einen Konkurrenzprozeß zwischen bimolekularer strahlender Rekombination und monomolekularer nichtstrahlender Rekombination interpretierbar. Das Fehlen einer Abnahme der EL-Quantenausbeute mit zunehmender Vorwärtsspannung ist ein Hinweis darauf, daß Ladungsträger nicht ohne zu rekombinieren durch die Diode gelangen. Die meßbare niedrige absolute EL-Quantenausbeute kann deshalb nicht durch einen Majoritätsladungsträgerstrom interpretiert werden.

Zeitaufgelöste Messungen zeigen bei Anlegen eines Rechteckspannungspulses in Vorwärtsrichtung an die Diode zuerst einen raumladungsbegrenzten Strom, der nach einer Verzögerungszeit in einen höheren Doppelinjektionsstrom mit Rekombination übergeht. Diese Zeit hängt z. B. von der Pulswiederholrate, der Temperatur und der Spannung zwischen den Pulsen ab.

Zu den zeitaufgelösten Strommessungen wurden zum ersten Mal Elektrolumineszenztransienten aufgenommen, welche den Beginn der Rekombination anzeigen und nach dem Ansteigen des Stroms mit einer kleinen Zeitverzögerung meßbar sind. Diese Verzögerungen sind ein Maß für die mittlere strahlende Lebensdauer. Sie beträgt bei Raumtemperatur etwa 1 µs. Mit abnehmender Temperatur nimmt diese Lebensdauer zu. Das ist konsistent mit Lebensdauermessungen aus Photolumineszenzexperimenten.

Die nichtstrahlende Lebensdauer der Ladungsträger konnte aus der geringen EL-Quantenausbeute zu weniger als 1 ns ermittelt werden.

Beim a-Si:H verbleiben bei vielen Experimenten Ladungsträger in lokalisierten Zuständen. Die Ladungsträger in diesen Zuständen beeinflussen die Ergebnisse verschiedenster Messungen. Das wurde beim Einzelpulsexperiment ausgeschlossen. Bei diesem Experiment wird die Verzögerung bis zum Rekombinationsstrom mit abnehmender Temperatur länger, da die Driftbeweglichkeit der Löcher abnimmt. Daraus ergibt sich eine Löcheraktivierungsenergie von 0,57 eV, die etwas größer als bei Flugzeitexperimenten ist.

Eine Meßserie mit Dioden verschiedener i-Schichtdicke zeigte, daß die Driftbeweglichkeit der Löcher zum Abbau der Elektronenraumladung unter der Annahme eines homogenen elektrischen Feldes $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur beträgt. Ein Vergleich mit der Driftbeweglichkeit der Löcher von $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aus Photoleitungsmessungen ist ein Hinweis auf ein kleines elektrisches Feld in der i-Schicht.

Getrapte Ladungsträger hatten großen Einfluß auf die Ergebnisse folgender Experimente:

1. Zusätzliche IR-Beleuchtung, die ausreicht, um getrapte Ladungen aus tiefen traps in ausgedehnte Zustände zu bringen, erhöht die EL-Quantenausbeute.

2. Schnelle Pulsfolgen bei Raumtemperatur führen zu einem schnelleren Stromanstieg, da Ladungsträger vom vorherigen Puls getrappt bleiben. Dies macht sich noch deutlicher bei tiefen Temperaturen bemerkbar, da die thermische Emissionsrate aus Haftstellen abnimmt. Der Effekt ist so groß, daß die Verzögerung des Stromanstiegs in Bezug zur angelegten Spannung unterhalb von ca. 200K wieder kürzer wird, obwohl die Driftbeweglichkeiten beider Ladungsträger abnimmt.

3. Eine Änderung der Spannung in der Zeit zwischen den Pulsen bewirkt ein Ändern der Ladungsträgerdichte in den Haftstellen. Bei ca. 0,4V ist die getrappte Ladungsträgerdichte am geringsten, dies führt zu einer langen Verzögerungszeit.

4. Degradation führt zu einer Verzögerung des Stromanstiegs und zu einer Verringerung der EL-Quantenausbeute vor allem bei tiefen Temperaturen. Für den ersten Effekt ist die Erhöhung der Defektdichte am n/i-Kontakt und die dadurch bedingte höhere trap-Wahrscheinlichkeit und für den zweiten sind die Defekte am p/i-Kontakt maßgebend. Dieses Ergebnis konnte aus spektralaufgelösten EL-Messungen gewonnen werden, denn diese Experimente zeigten aus einem Vergleich mit Berechnungen, daß die EL bei $78\text{K} < T < 300\text{K}$ nahe an der p/i-Grenzfläche in der i-Schicht erzeugt wird.

Obwohl sich die Spektren mit abnehmender Temperatur oder zunehmender Stromdichte zu höheren Energien verschieben, ändert sich die Breite des Emissionsorts an der p/i-Grenzfläche nicht wesentlich.

Ausblick: In Zukunft soll die Messung der Vorwärtsströme und der EL zur Erkennung des Zusammenhangs zwischen Ladungsträger-Injektionseigenschaften und den Extraktionseigenschaften der Ladungsträger (Solarzellen- oder Photodetektoreffizienz) dienen, vor allem was den Einfluß solarzellenrelevanter Eigenschaften, wie etwa der Pufferschicht angeht.

7 Anhang

Berechnung des raumladungsbegrenzten Stroms:

Eine analytische Berechnung des raumladungsbegrenzten Stroms ist ohne den genauen Vorfaktor einfach möglich. Nach Lampert und Mark /101/ gilt bei Vernachlässigung der lokalisierten Zustände, daß die Stromdichte j , also die zeitliche Ableitung der injizierten Ladung Q dividiert durch die Kontaktfläche A , von der Kapazität der Diode C_0 abhängt.

$$j = \frac{Q}{At} = \frac{C_0 U}{At} = \frac{C_0 U v_d}{Ad} = \frac{\epsilon_0 \epsilon U \mu_d E}{d^2} = \frac{\epsilon_0 \epsilon U^2 \mu_d}{d^3}$$

Der Abstand der injizierten Elektronenladung vom p-Kontakt liegt zwischen d und $d/2$. Damit beträgt die wirksame Kapazität C : $C_0 < C < 2C_0$ und daher kommt der Vorfaktor, der im folgenden aus einer genaueren Herleitung, die ebenfalls in /101/ beschrieben ist, bestimmt wird. Aus der Maxwell-Gleichung $\text{div} D = \rho$ folgt:

$$\epsilon_0 \epsilon \frac{dE}{dx} = en = e \frac{j}{e \mu_d E} \Rightarrow E dE = \frac{j}{\epsilon_0 \epsilon \mu_d} dx$$

Eine einfache Integration mit der Randbedingung $E(x=0)=0$ am n-Kontakt ergibt:

$$E = \sqrt{\frac{2j}{\epsilon_0 \epsilon \mu_d}} x$$

Eine weitere einfache Integration ergibt sofort:

$$U(d) = \int_0^d E dx = \sqrt{\frac{2j}{\epsilon_0 \epsilon \mu_d}} \int_0^d \sqrt{x} dx = \sqrt{\frac{2j}{\epsilon_0 \epsilon \mu_d}} \frac{2}{3} d^{\frac{3}{2}} \Rightarrow$$

$$j = \frac{9 \epsilon_0 \epsilon \mu_d U^2}{8 d^3}$$

Dies ist das Child-Gesetz für raumladungsbegrenzte Halbleiterströme. Es ergibt sich aus der zweimaligen Integration der Poisson-Gleichung unter Benutzung der Driftstromgleichung.

Einfluß der Haftstellen:

Flache Haftstellen-Zustände sind nach Lampert und Mark /101/ wie folgt definiert:

$$\frac{E_t - E_m}{kT} > 1$$

E_t = Energie des trap-Zustands
 E_{fm} = Elektronen-Quasiferminiveau

n in der Herleitung oben kann für flache traps mit dem Verhältnis von freier zu getrappter Elektronendichte

$$\frac{n}{n_t} = \Theta \ll 1$$

durch

$$n + n_t = \left(\frac{1}{\Theta} + 1 \right) n \approx \frac{1}{\Theta} n$$

ersetzt werden.

Dies ist formal gleichbedeutend mit der Ersetzung von ε durch $\varepsilon\Theta$:

$$j = \frac{9}{8} \Theta \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \mu_d U^2}{d^3}$$

Für Raumtemperatur ist die Stromdichte:

$$j = \frac{9}{8} \Theta \cdot \varepsilon_0 \cdot 12 \cdot 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \cdot \frac{(1,5\text{V})^2}{(0,5 \cdot 10^{-4} \text{cm})^3} \approx \Theta \cdot 21 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

D. h. aufgrund der kleinen gemessenen Ströme von $20 \mu\text{Amm}^{-2}$ (Abbildung 4.6) ist $\Theta = 10^{-4}$. Der überwiegende Teil der Elektronen befindet sich während des Zeitintervalls des raumladungsbegrenzten Stromes im Bandausläufer. Die Formel oben gilt nur für Haftstellen bei einer Energie. In /101/ wird auch die Stromdichte bei exponentieller Verteilung der traps berechnet. Es ergibt sich für $T = E_0/k$ (mit E_0 = Maß für die Steigung des Bandausläufers, siehe Seite 7) die oben angegebene Formel.

Der gesamte Stromverlauf durch die pin-Diode ist wegen der Kombination von trapping, thermischer Emission und Raumladungseffekten ein dynamischer Prozeß und damit zeitabhängig /101,102/:

$$j(t) = f(t) \frac{9}{8} \Theta \frac{\varepsilon_0 \varepsilon U^2 \mu_d(t)}{d^3}$$

Er fällt im Zeitbereich 3 (Abbildung 2.5) etwas ab, was nur durch Modellrechnungen lösbar ist.

Berechnung des Rekombinationsstroms:

Eine Möglichkeit den Rekombinationsstrom unter Berücksichtigung der exponentiell verlaufenden Bandausläuferzustände analytisch zu berechnen, wird von van Berkel et al. /31/ angegeben.

Wenn mit f der Anteil der mit Elektronen besetzten Rekombinationszentren bezeichnet wird, folgt aus der Gleichheit der Elektronen- und Löchereinfangrate:

$$\frac{n}{\tau_n}(1-f) = \frac{p}{\tau_p}f \Rightarrow f = \frac{Rn}{Rn+p}$$

mit R =Verhältnis des Elektronen- zu Löcher-Einfangquerschnitts. Der Rekombinationsstrom ist proportional zum Integral über $f \cdot p$. Der Strom ist außerdem proportional zum Integral der an der Rekombination beteiligten Zustände zwischen dem Elektronen-Quasiferminiveau E_{fn} und dem Löcher-Quasiferminiveau E_{fp} :

$$j \propto \int_{-d_n}^{d_p} \frac{Rnp}{Rn+p} \int_{E_{fp}}^{E_{fn}} N(E) dE dx$$

Vom pn-Übergang sind folgende Proportionalitäten bekannt /33/:

$$n \propto \exp\left(-\frac{eFx}{kT}\right) \quad \text{und} \quad p \propto \exp\left(\frac{eFx}{kT}\right) \quad \text{mit } F=\text{elektrisches Feld}$$

x beträgt 0 am Ort, bei dem die Rekombination am größten ist ($Rn=p$, die x -Achse wird in Richtung p-Kontakt gerechnet). Das erste Integral kann gelöst werden, indem man es in zwei Integrale von $-d_n$ bis 0 und von 0 bis d_p aufspaltet, wobei bei $x=0$ der halbe Spannungsabfall ist. Außerdem wird die exponentiell verlaufende Zustandsdichte

$$N(E) = N_m \exp\left(\frac{E_m - E}{kT^*}\right)$$

mit E_m =Mitte der Bandlücke (wegen der Asymmetrie liegt diese im Valenzbandausläufer), N_m =Zustandsdichte in der Mitte der Bandlücke E_g und kT^* =Maß für die Bandausläufersteigung eingesetzt. Das zweite Integral wird von E_{fp} bis E_m und von E_m bis E_{fn} berechnet. Damit ist die Stromdichte:

$$j \propto \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{eU}{2kT^*}\right)$$

Daraus folgt für den Diodenfaktor:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{2} + \frac{T}{2T^*}$$

mit $T^*=1500K$ aus dem Experiment. Der Diodenfaktor ist also ungefähr 2. Der Grund für diesen nicht ganzzahligen Diodenfaktor liegt in der Anzahl der Rekombinationszentren die exponentiell mit der angelegten Spannung ansteigen.

8 Literaturverzeichnis

- 1 C. van Berkel, N. C. Bird, C. J. Curling, I. D. French, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **297** (1993), 939
- 2 D. E. Carlson, C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **28** (1976), 671
- 3 D. Kruangam, M. Deguchi, Y. Hattori, T. Toyama, H. Okamoto, Y. Hamakawa, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **95** (1987), 609
- 4 R. A. Street, *Phys. Rev. B* **26** (1982), 3588
- 5 C. Tsang, R. A. Street, *Phys. Rev. B* **19** (1979), 3027
- 6 R. A. Street, D. K. Biegelsen, *Solid State Comm.* **44** (1982), 501
- 7 D. J. Dunstan, F. Boulitrop, *Phys. Rev. B* **30** (1984), 5945
- 8 R. A. Street, *Advances in Physics* **30** (1981), 593
- 9 M. Hopkinson, T. M. Searle, I. G. Austin, A. J. Rhodes, *J. of Non-Cryst. Solids* **77&78** (1985), 695
- 10 S. Ambros, Dissertation, Jül-Bericht 2566, ISI, KFA Jülich (1991)
- 11 R. A. Street, *Phys. Rev. B* **21** (1980), 5775
- 12 W. Paul, D. A. Anderson, *Solar Energy Materials* **5** (1981), 229
- 13 R. Carius, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **192** (1990), 101
- 14 K. Wang, D. Han, M. E. Zvanut, M. Silver, *Phil. Mag. B* **63** (1991), 175
- 15 R. A. Street, D. K. Biegelsen, R. L. Weisfield, *Phys. Rev. B* **30** (1984), 5861
- 16 R. Carius in: *Advances in Disordered Semiconductors-Vol. 2, Amorphous silicon and related materials Vol. B*, ed. Hellmut Fritzsche, World Scientific (1988), 939
- 17 H. Overhof, P. Thomas, *Electronic transport in hydrogenated amorphous semiconductors*, Springer tracts in modern physics **114** (1989)
- 18 D. Monroe in: *Disordered Semiconductors*, ed. M. A. Kastner, G. A. Thomas, S. R. Ovshinsky, Plenum Press, N.Y. (1987), 705
- 19 J. Kočka, C. E. Nebel, G. H. Bauer in: *20th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors Vol. 3*, ed. A. Joannopoulos (1990), 2059
- 20 W. E. Spear, C. S. Cloude, *Phil. Mag. Lett.* **55** (1987), 271
- 21 M. Hoheisel, R. Carius, W. Fuhs, *J. of Non-Cryst. Solids* **63** (1984), 313
- 22 T. Tiedje in: *Semiconductors and Semimetals Vol. 21C*, ed. R. K. Willardson, A. C. Beer, Academic Press, N. Y. (1984), 207
oder T. Tiedje in: *Hydrogenated Amorphous Silicon II, Topics in Applied Physics* **56**, ed. A. Joannopoulos, G. Lukovsky, Springer, Heidelberg (1984), 261
- 23 W. E. Spear, C. S. Cloude, *Phil. Mag. B* **58** (1988), 467
- 24 M. Hack, M. Shur, *J. Appl. Phys.* **58** (1985), 997
- 25 M. Hack, W. den Boer, *J. Appl. Phys.* **58** (1985), 1554
- 26 J. M. Marshall, R. A. Street, M. J. Thompson, *Phil. Mag. B* **54** (1986), 51
- 27 D. Goldie, P. G. Le Comber, W. E. Spear, *Phil. Mag. Lett.* **58** (1988), 107 oder
D. Goldie, P. G. Le Comber, W. E. Spear, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **118** (1988), 489
- 28 M. Silver, V. Cannella, *J. of Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987), 305
- 29 G. W. Taylor, J. G. Simmons, *J. of Non-Cryst. Solids* **8-10** (1972), 940
- 30 W. Shockley, W. T. Read jr., *Phys. Rev.* **87** (1952), 835
- 31 C. van Berkel, M. J. Powell, A. R. Franklin, I. D. French, *J. Appl. Phys.* **73** (1993), 5264
- 32 H. Matsuura, A. Matsuda, H. Okushi, K. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **58** (1985), 1578
- 33 H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik*, Springer, Berlin (1981)
- 34 V. Cannella, J. McGill, Z. Yaniv, M. Silver, *J. of Non-Cryst. Solids* **77&78** (1985), 1421

- 35 T. S. Nashashibi, I. G. Austin, T. M. Searle, R. A. Gibson, W. E. Spear, P. G. Le Comber, *Phil. Mag. B* **45** (1982), 553
- 36 T. S. Nashashibi, T. M. Searle, I. G. Austin, A. J. Rhodes, R. A. Gibson, P. G. Le Comber, *Phil. Mag. B* **45** (1982), 573
- 37 M. Silver, E. Snow, M. Aiga, V. Cannella, R. Ross, Z. Yaniv, M. Shaw, D. Adler, *J. of Non-Cryst. Solids* **59&60** (1983), 445
- 38 R. A. Street, *Phil. Mag. B* **63** (1991), 1343
- 39 J. I. Pankove, D. E. Carlson, *Appl. Phys. Lett.* **29** (1976), 620
- 40 R. Carius, F. Becker, H. Wagner, J. - Th. Zettler, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **297** (1993), 357
- 41 M. Stutzmann in: *Festkörperprobleme, Advances in Solid State Physics* **28**, Vieweg, Braunschweig (1988), 1
- 42 R. A. Street, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991), 1084
- 43 R. A. Street, M. Hack, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **219** (1991), 135
- 44 R. A. Street, M. Hack, *J. of Non-Cryst. Solids* **137&138** (1991), 263
- 45 M. Ohsawa, T. Hama, T. Akasaka, H. Sakai, S. Ishida, Y. Uchida, *J. of Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987), 91
- 46 F. R. Shapiro, Y. Bar-Yam, M. Silver, *IEEE Trans. Electr. Dev.* **36** (1989), 2785
- 47 F. R. Shapiro, M. Silver, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **149** (1989), 351
- 48 C. Tsang, R. A. Street, *Phil. Mag. B* **37** (1978), 601
- 49 Y. Fujii, A. Moritani, J. Nakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981), 361
- 50 H. Tarui, T. Matsuyama, S. Okamoto, T. Takahama, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, M. Ohnishi, Y. Kuwano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989), 1769
- 51 L. I. Epstein, *J. of opt. Soc. Amer.* **42** (1952), 806
- 52 P. Grosse, R. Wynands, *Appl. Phys. B* **48** (1989), 59
- 53 R. Wynands, *Diplomarbeit, RWTH Aachen* (1988)
- 54 J.-Th. Zettler, *priv. Mitteilung (Computerprogramm und Ellipsometriemessungen)*
- 55 L. Schrottke, *Dissertation, Humboldt Universität Berlin* (1988)
- 56 J. I. Pankove, *Solar Cells* **24** (1988), 299
- 57 G. D. Cody, C. R. Wronski, B. Abeles, R. B. Stephens, B. Brooks, *Solar Cells* **2** (1980), 227
- 58 W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, D. Fournier, *Appl. Optics* **20** (1981), 1333
- 59 B. Hilgenberg, *Diplomarbeit, Marburg* (1986)
- 60 K. Pierz, B. Hilgenberg, H. Mell, G. Weiser, *J. of Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987), 63
- 61 M. Favre, H. Curtins, A. V. Shah, *J. of Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987), 731
- 62 P. D. Persans, D. Arnzen, G. E. Possin, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **192** (1990), 231
- 63 W. B. Jackson, N. M. Amer, *Phys. Rev. B* **25** (1982), 5559
- 64 W. B. Jackson, D. K. Biegelsen, R. J. Nemanich, J. C. Knights, *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983), 105
- 65 T. Shimizu, X. Xu, H. Kidoh, A. Morimoto, M. Kumeda, *J. Appl. Phys.* **64** (1988), 5045
- 66 A. Maruyama, J. Z. Liu, V. Chu, D. S. Shen, S. Wagner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **149** (1989), 705
- 67 Z. E. Smith, V. Chu, K. Shepard, S. Aljishi, D. Slobodin, J. Kolodzey, S. Wagner, T. L. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987), 1521
- 68 A. Asano, M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **70** (1991), 5025
- 69 A. Asano, M. Stutzmann, *J. of Non-Cryst. Solids* **137&138** (1991), 623
- 70 G. Amato, L. Boarino, G. Benedetto, R. Spagnolo, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **192** (1990), 207

- 71 G. Grillo, L. De Angelis, J. of Non-Cryst. Solids **114** (1989), 750
- 72 G. Amato, G. Benedetto, L. Boarino, R. Spagnolo, Appl. Phys. A **50** (1990), 503
- 73 A. Asano, T. Ichimura, Y. Uchida, H. Sakai, J. Appl. Phys. **63** (1988), 2346
- 74 N. Wyrsh, F. Finger, T. J. McMahon, M. Vanecsek, J. of Non-Cryst. Solids **137&138** (1991), 347
- 75 J. Wind, G. Müller, J. of Non-Cryst. Solids **137&138** (1991), 1267
- 76 R. Carius, F. Becker, J. of Non-Cryst. Solids **137&138** (1991), 595
- 77 R. W. Collins, W. Paul, J. of Non-Cryst. Solids **59&60** (1983), 369
- 78 R. Carius, Dissertation, Marburg (1986)
- 79 R. Carius, W. Fuhs, K. Weber in: Disordered Semiconductors, ed. M. A. Kastner, G. A. Thomas, S. R. Ovshinsky, Plenum Press, N.Y. (1987), 369
- 80 A. J. Rhodes, P. K. Bhat, I. G. Austin, T. M. Searle, R. A. Gibson, J. of Non-Cryst. Solids **59&60** (1983), 365
- 81 M. E. Zvanut, K. Wang, D. Han, M. Silver, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **192** (1990), 305
- 82 R. Brüggemann, priv. Mitteilung (Berechnungen)
- 83 M. Silver, D. Adler, M. P. Shaw, V. Cannella, Phil. Mag. B **53** (1986), L89
- 84 G. Winborne, L. Xu, M. Silver, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **118** (1988), 501
- 85 A. J. Snell, W. E. Spear, P. G. Le Comber, Phil. Mag. B **43** (1981), 407
- 86 Q. Zhang, X. Liao, C. Hsia, G. Kong, D. Zhang, J. of Non-Cryst. Solids **137&138** (1991), 459
- 87 K. C. Kao, W. Hwang, Electrical Transport in Solids, Pergamon Press (1981)
- 88 K. Wang, D. Han, M. Kemp, M. Silver, J. of Non-Cryst. Solids **137&138** (1991), 599
oder K. Wang, D. Han, M. Silver, H. M. Branz, Solar Cells **30** (1991), 219
- 89 T. M. Searle, M. Hopkinson, M. Edmeades, S. Kalem, I. G. Austin, R. A. Gibson in: Disordered Semiconductors, ed. M. A. Kastner, G. A. Thomas, S. R. Ovshinsky, Plenum Press, N. Y. (1987), 357
- 90 S. P. Depinna, D. J. Dunstan, Phil. Mag. B **50** (1984), 579
- 91 F. Boulitrop, D. J. Dunstan, J. of Non-Cryst. Solids **77&78** (1985), 663
- 92 K. Wang, D. Han, M. Silver, J. of Non-Cryst. Solids **164-166** (1993), 595
- 93 W. E. Spear, A. C. Hourd, S. Kinmond, J. of Non-Cryst. Solids **77&78** (1985), 607
- 94 M. Hack, R. A. Street, J. Appl. Phys. **72** (1992), 2331
- 95 C. M. Fortmann and S. Lange, M. Hicks, C. R. Wronski, J. Appl. Phys. **64** (1988), 4219
- 96 F. R. Shapiro, Y. Bar-Yam, J. Appl. Phys. **64** (1988), 2185
- 97 P. B. Johnson, R. W. Christy, Phys. Rev. B **6** (1972), 4370
- 98 American Institute of Physics Handbook, ed. D. E. Grey, third edition, Mc Graw Hill (1982)
- 99 K. Wang, D. Han, M. Silver, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **297** (1993), 857
- 100 W. B. Jackson, R. J. Nemanich, J. of Non-Cryst. Solids **59&60** (1983), 353
- 101 M. A. Lampert, P. Mark, Current Injection in Solids, Academic Press, N. Y. (1970)
- 102 D. Han, K. Wang, M. Silver, J. of Non-Cryst. Solids **137&138** (1991), 267

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- R. Carius, F. Becker, J. of Non-Cryst. Solids **137&138** (1991), 595
- R. Carius, F. Becker, H. Wagner, J.-Th. Zettler, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **297** (1993), 357
- R. Carius, F. Becker, R. Brüggemann, F. Finger, C. Beneking, H. Wagner, J. of Non-Cryst. Solids **164-166** (1993), 551
- F. Becker, R. Carius, T. Eickhoff, J.-Th. Zettler, C. Beneking, H. Wagner, J. of Non-Cryst. Solids **164-166** (1993), 675
- F. Becker, R. Carius, J.-Th. Zettler, J. Klomfaß, C. Walker, H. Wagner, First International Symposium on Semiconductor Processing and Characterization with Lasers - Applications in Photovoltaics (1994), im Druck

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Wagner danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit, für die Unterstützung durch Diskussionen und sein stetes Interesse am Fortgang der Messungen. Herrn Prof. Dr. A. Otto danke ich dafür, daß er sich als Zweitgutachter bereiterklärt hat.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Dr. R. Carius verpflichtet, der mir jederzeit seinen Schatz an experimentellen und theoretischen Erfahrungen zur Verfügung stellte und in sehr zahlreichen Diskussionen wertvolle Anregungen geben konnte.

Für die Ellipsometriemessungen und die Bereitstellung des optischen Vielschichtenprogramms danke ich Dr. J.-Th. Zettler.

Für die Transmissions-, Reflexionsmessungen und deren Auswertung danke ich Dr. T. Eickhoff und F. Birmans.

Die zahlreichen Proben wurden von Dr. C. Beneking, Dipl.-Phys. M. Kubon, Dipl.-Phys. B. Rech, Dipl.-Ing. W. Appenzeller, Dr. F. Finger und Dipl.-Ing. T. Kulessa hergestellt.

Für die Unterstützung im Labor und die Hilfe bei Computerproblemen möchte ich Herrn F. Eggenweiler und Dipl. Ing. J. Klomfaß danken.

Desweiteren gilt mein Dank allen Mitarbeitern, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, insbesondere den Doktoranden/innen.

Jül - 2949

Juli 1994

ISSN 0944-2952