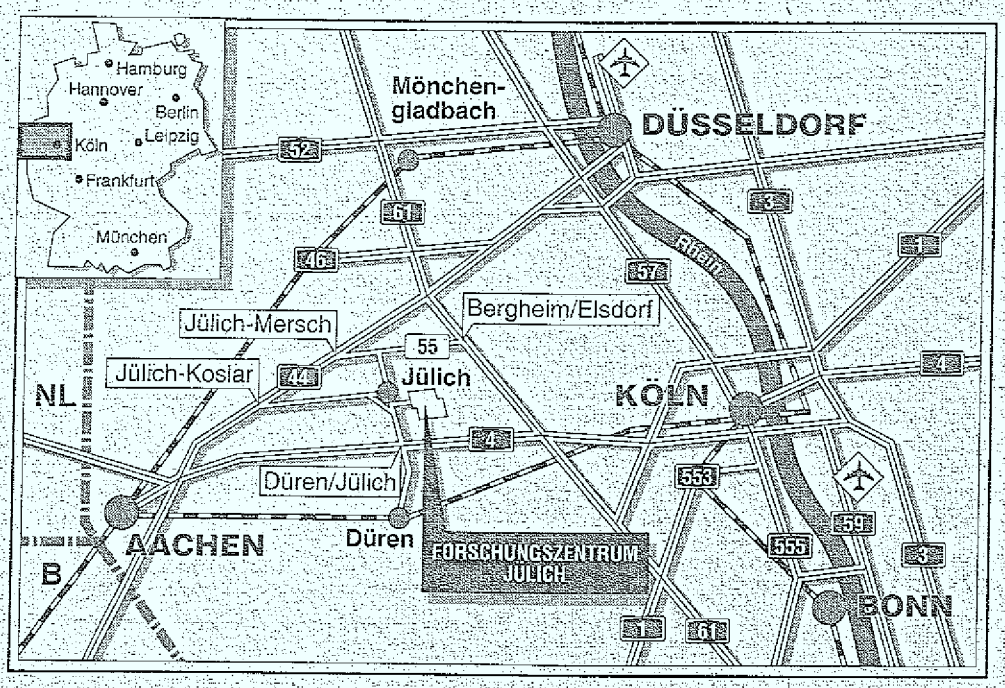
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Schicht- und Ionentechnik

Ramanspektroskopie an hydrogenierten und deuterierten amorphen Siliziumschichten

Rolf Wächter



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3007
ISSN 0944-2952
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-3007

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

Ramanspektroskopie an hydrogenierten und deuterierten amorphen Siliziumschichten

Rolf Wächter

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung 3
2. Physikalische Grundlagen 7
   - 2.1. Grundlagen der Ramanstreuung 7
   - 2.2. Ramanstreuung in a-Si:H 8
   - 2.3. Tiefenaufgelöste Ramanspektroskopie 9
3. Das Experiment 13
   - 3.1. Beschreibung des Versuchsaufbaus 13
   - 3.2. Herstellung und Charakterisierung eines H/D-Schichtsystems 15
   - 3.3. Herstellung und Charakterisierung einer Oberflächenschicht 19
   - 3.4. Meßverfahren 19
4. Berechnung von Schichtmodellen 23
   - 4.1. Grundsätzliche Überlegungen 23
   - 4.2. Stufenmodell 24
   - 4.3. Exponentieller Übergang 25
   - 4.4. Oberflächenschicht 27
5. Experimentelle Ergebnisse 29
   - 5.1. Meßergebnisse des H/D-Schichtsystems 29
   - 5.2. Meßergebnisse der Oberflächenschicht 34
   - 5.3. Fehlerquellen 40
   - 5.4. Auswertung der Spektren 45
   - 5.5. Simulation des H/D-Schichtsystems 46
   - 5.6. Der Einfluß des Absorptionsverlaufs 52
   - 5.7. Simulation der Oberflächenschicht 53
6. Diskussion und Ausblick 57
   - 6.1. Vor- und Nachteile dieser Methode gegenüber SIMS/SNMS 57
   - 6.2. Anwendungsbereiche 58
   - 6.3. Ausblick 58
   - 6.4. Zusammenfassung 60
7. Literaturverzeichnis 63

1. EINLEITUNG

Amorphes wasserstoffhaltiges Silizium (a-Si:H) gewinnt als Halbleitermaterial zunehmend an Bedeutung. Es kann großflächig auf verschiedenen Substraten deponiert werden. Der Anwendungsbereich dieses Materials findet sich vornehmlich in der Dünnschichttechnologie und der Großflächenelektronik. Vor allem die daraus hergestellten Dünnschicht-Solarzellen bieten Vorteile gegenüber kristallinen Solarzellen. Beispielsweise ist der Herstellungsprozeß vereinfacht, da amorphe Solarzellen incl. Verschaltung in Modulgröße komplett auf dem Trägerglas abgeschieden werden können.

Wie im kristallinen Material ist auch in amorphem Silizium prinzipiell jedes Si-Atom tetraedrisch von vier weiteren Atomen umgeben. Jedoch haben geringe Variationen der Bindungslängen und Bindungswinkel zur Folge, daß die Fernordnung der Gitterstruktur komplett aufgehoben wird. Amorphes wie kristallines Silizium zeigen zwischen Valenz- und Leitungsband eine Bandlücke geringerer Zustandsdichte; im Gegensatz zum kristallinen Material weist amorphes Silizium aber Bandausläufer auf, die in diese Bandlücke hineinreichen. Bedingt durch den Herstellungsprozeß und die amorphe Struktur treten in reinem amorphem Silizium, wie es z.B. durch Aufdampfen hergestellt werden kann, unabgesättigte Bindungen, sog. „dangling bonds", auf. Diese bilden lokalisierte Zustände in der Mitte der Bandlücke und führen so zu ungünstigen elektronischen Eigenschaften des reinen amorphen Siliziums, die einer praktischen Verwendung entgegenstehen. Durch Einbau von Wasserstoff in das amorphe Netzwerk werden die dangling bonds großenteils abgesättigt und damit die elektronischen Eigenschaften soweit verbessert, daß das amorphe Silizium als Halbleiterbaumaterial geeignet wird. Bei dem gängigen Herstellungsverfahren, der Deposition von a-Si:H aus einem Silan(SiH_4)-Plasma, wird der Wasserstoff bereits bei der Abscheidung eingebaut.

Ein großer Nachteil von a-Si:H ist die Degradation dieses Materials unter dem Einfluß von Licht oder Strom. Die Dichte der dangling bonds nimmt dabei zu. Dadurch werden die elektronischen Eigenschaften des Materials mit der Zeit schlechter. Die mikroskopischen Ursachen für diesen Effekt sind noch nicht eindeutig geklärt. Ein großer Teil der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der a-Si:H-Solarzellen ist darauf ausgerichtet, diesen Degradationseffekt zu verstehen und zu vermindern. Experimente und die zur Zeit favorisierten Modelle weisen auf einen Zusammenhang der Degradation mit den dangling bonds und dem Wasserstoff hin. Die Rolle des Wasserstoffs kann dabei in der Stabilisierung der aufgebrochenen Bindungen liegen.

Aus den obengenannten Gründen sind Messungen des Wasserstoffgehalts eine wichtige Charakterisierungsgröße bei der Materialforschung an a-Si:H. Dabei interessiert nicht nur die Quantifizierung des Wasserstoffs, sondern auch die Bindungskonfiguration (SiH_x; x = 1, 2, 3) und die Art des Einbaus (isoliert oder an der Oberfläche von inneren Hohlräumen, sog. voids). Je nach Fragestellung stehen eine Reihe von Experimenten zur qualitativen und quantitativen Beurteilung des Wasserstoffs in den Schichten zur Verfügung:

- Eine Methode, welche die Bestimmung des Wasserstoffgehalts als absolute Größe erlaubt, findet sich in der Wasserstoffeffusion [1]. Dabei wird eine a-Si:H-Probe im Vakuum erhitzt, wobei der Wasserstoff austritt und massenspektroskopisch detektiert wird. Zusätzlich zum Wasserstoffgehalt kann durch die Effusionstemperatur bestimmt werden, ob der Wasserstoff isoliert oder an innere Oberflächen gebunden eingebaut war. Keine Aussagen können bezüglich der Verteilung des Wasserstoffs in der Probe getroffen werden.

- Zur Bestimmung der Tiefenverteilung des Wasserstoffs in den Schichten hat sich die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) [2] bzw. Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) bewährt. Bei dieser Methode wird die Probe mittels eines Ionenstrahls langsam abgetragen und die entstehenden Sekundärionen bzw. -neutralteilchen in einem Massenspektrometer analysiert. So erhält man ein recht genaues Elementprofil der Schicht u.a. auch für Wasserstoff, allerdings nichts über dessen Bindungskonfiguration oder Einbauart. Wie die Effusion ist auch diese Methode zerstörend, so daß sie für manche Fragestellungen nicht benutzt werden kann. Darüber hinaus ist sie in der Nähe der Oberfläche und bei Grenzflächen zwischen verschiedenen Schichten nicht mehr leicht anwendbar.

- Eine zerstörungsfreie Meßmethode ist die Infrarotspektroskopie: Die auf die Schicht eingestrahlte Infrarotstrahlung wird durch Schwingungsanregung bei charakteristischen Wellenlängen absorbiert. Das Absorptionsspektrum läßt dabei Rückschlüsse sowohl auf die Art des Wasserstoffeinbaues als auch auf die Bindungskonfiguration zu [3]. Zusätzlich kann aus der Absorptionsstärke auf den Wasserstoffgehalt geschlossen werden. Die Infrarotspektroskopie ist eine schnelle und elegante Methode zur Charakterisierung von a-Si:H-Schichten, liefert jedoch ein integrales Signal über die Schichtdicke und erlaubt somit keine tiefenaufgelöste Messung des Wasserstoffgehalts bzw. der Bindungskonfiguration und Einbauart.

Thema dieser Diplomarbeit ist die Entwicklung einer neuen Meßmethode, die sowohl zerstörungsfrei arbeitet als auch tiefenaufgelöste Informationen über

Wasserstoffgehalt und -bindungsart liefert. Die Methode basiert auf der Raman-Spektroskopie: Die Probe wird mit monochromatischem Licht beleuchtet, das Spektrum des von der Probe rückgestreuten Lichts liefert die gewünschten Informationen. Durch Verwendung von Licht verschiedener Wellenlänge zur Anregung können die Schichten aufgrund der unterschiedlichen Eindringtiefe ortsaufgelöst untersucht werden. Zur Arbeit gehört der Aufbau eines rechnergesteuerten Meßplatzes sowie Messungen an Proben mit bekanntem Wasserstoff-/Deuterium-Tiefenprofil, deren Auswertung und Vergleich mit den erwarteten Daten.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

Kapitel 2 gibt einen Einblick in die Raman-Spektroskopie und zeigt die Besonderheiten bei Raman-Spektroskopie an amorphen Materialien auf.

In Kapitel 3 wird das Experiment beschrieben, das dieser Diplomarbeit zugrundeliegt. Hierzu zählen sowohl die verwendeten Proben als auch die eigentliche Meßapparatur.

Kapitel 4 stellt die theoretischen Modelle vor, die zur Simulation der gemessenen Daten auf dem Computer verwendet wurden.

Die Auswertung der experimentellen Daten und der Vergleich mit den auf andere Weise gemessenen Probendaten erfolgt in Kapitel 5.

In Kapitel 6 werden schließlich die Vor- und Nachteile der in dieser Diplomarbeit vorgestellten neuen Meßmethode diskutiert. Außerdem werden weitere Einsatzgebiete und Verbesserungsmöglichkeiten dieser Methode besprochen.

2. Physikalische Grundlagen

2.1. Grundlagen der Ramanstreuung

Beleuchtet man einen Festkörper mit monochromatischem Licht, so finden sich im Streulicht neben dem überwiegenden Anteil mit unveränderter Wellenlänge (Rayleigh-Streuung) auch geringe Anteile, deren Wellenlänge gegenüber dem eingestrahlten Licht verschoben ist. Dieser Effekt wurde 1928 durch C. V. Raman entdeckt [4].

Im klassischen Bild wird der Raman-Effekt von einer durch Gitterschwingungen modulierten Suszeptibilität verursacht (nachzulesen z.B. in [5]). Das elektrische Feld der einfallenden Lichtwellen erzeugt im Festkörper eine Polarisation mit der Frequenz ω_0 des einfallenden Lichts, die wiederum (aufgefaßt als oszillierende Dipole) Dipolstrahlung aussendet – das gestreute Licht. Den Zusammenhang zwischen eingestrahltem elektrischen Feld $\vec{E}$ und Polarisation $\vec{P}$ liefert der dielektrische Suszeptibilitätstensor $\bar{\chi}$ des Festkörpers:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \bar{\chi} \vec{E}$$

Die Suszeptibilität hängt nun von den Auslenkungen x durch Gitterschwingungen ab. In erster Näherung gilt

$$\bar{\chi} = \bar{\chi}_0 + \frac{\partial \bar{\chi}}{\partial x} x$$

Nimmt man als einfache Annahme für die Gitterschwingung $x = x_0 \cos(\omega_G t)$ an und beschreibt das elektrische Feld der einfallenden Lichtwelle als $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$, so erhält man die Polarisation

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \varepsilon_0 \bar{\chi}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \varepsilon_0 \frac{\partial \bar{\chi}}{\partial x} x_0 \cos(\omega_G t) \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \\ &= \varepsilon_0 \bar{\chi}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{\partial \bar{\chi}}{\partial x} x_0 \vec{E}_0 \left(\cos\left[(\omega_0 + \omega_G)t\right] + \cos\left[(\omega_0 - \omega_G)t\right]\right)\end{aligned}$$

Die sich so ergebende Streustrahlung enthält neben dem unverschobenen Rayleigh-Anteil der Frequenz ω_0 auch „Seitenbänder" der Frequenzen $\omega_R = \omega_0 \pm \omega_G$, die Raman-Linien. Diese Betrachtungsweise liefert die richtige Lage der Raman-Linien, vermag aber noch nichts über Intensitätsverhältnisse verschiedener Linien oder Auswahlregeln für Kristalle auszusagen. Hierzu muß die Quantenmechanik herangezogen werden.

Quantenmechanisch betrachtet entspricht die Ramanstreuung der inelastischen Streuung eines Photons, wobei entweder ein Phonon erzeugt (Stokes-Streuung) oder vernichtet (Anti-Stokes-Streuung) wird. Energie- und Impulserhaltung bedingen

$$\omega_R = \omega_0 \pm \omega(\vec{q})$$
$$\vec{k}_R = \vec{k}_0 \pm \vec{q}$$

Die Energieerhaltung liefert die Lage der Raman-Linien, wie sie auch die klassische Betrachtung ergibt. Der Wellenvektor $\vec{k}$ von sichtbarem Licht ist etwa drei Größenordnungen kleiner als ein reziproker Gittervektor eines kristallinen Festkörpers. Das bewirkt, daß an der Raman-Streuung nur Phononen aus dem Zentrum der Brillouin-Zone ($|\vec{q}| \approx 0$) teilnehmen können. Hinzu kommen noch Auswahlregeln durch die Kristallsymmetrie.

2.2. Ramanstreuung in a-Si:H

In amorphen Festkörpern ist keine Fernordnung vorhanden, die $\vec{q}$-Auswahlregel hat daher keine Gültigkeit. Das führt dazu, daß nun alle Phononen am Streuprozeß teilnehmen können [6] und man im Raman-Spektrum ein Abbild der Phononen-Zustandsdichte erhält. Die Phononen-Zustandsdichte von amorphem Silizi-

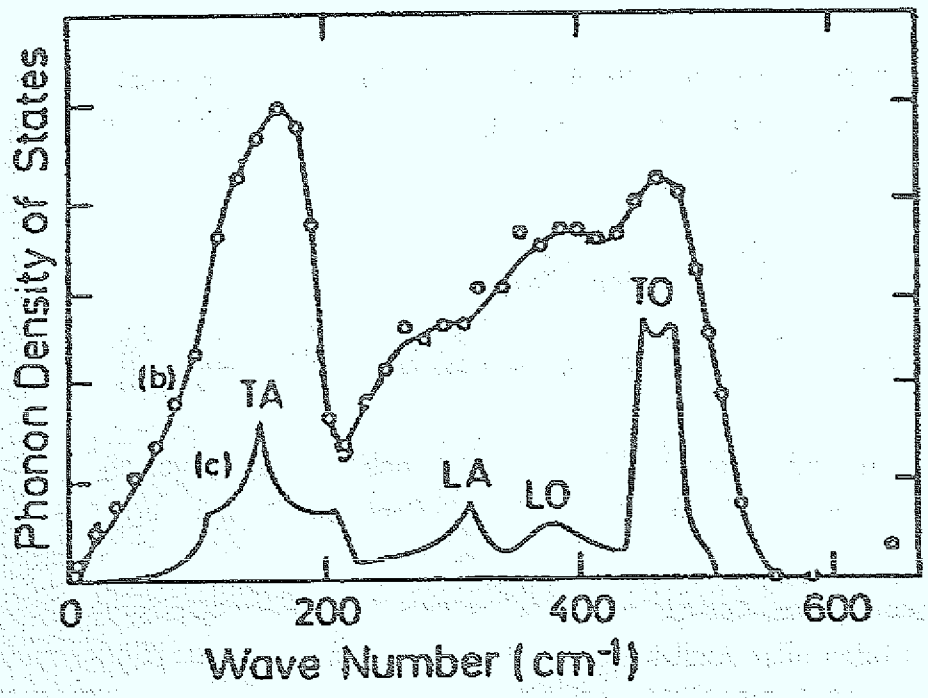


Bild 1: Phononen-Zustandsdichte von amorphem (b) und kristallinem (c) Silizium [8]

um entspricht dabei bis auf eine durch die Bindungslängen- und -winkelfluktuationen bedingte Verbreiterung um etwa 25 cm^{-1} im wesentlichen der Zustandsdichte des kristallinen Materials [7]. Bild 1 zeigt die Phononen-Zustandsdichte von amorphem Silizium (b), gemessen mit Neutronenspektroskopie [8], und kristallinem Silizium (c). Im Gegensatz zur Raman-Spektroskopie an kristallinen Materialien hängt die Raman-Intensität einzelner Linien in einer amorphen und damit isotropen Schicht auch nicht von der Orientierung ab.

Tabelle 1 zeigt die in a-Si:H auftretenden Ramansignale und ihre Zuordnung zu den Schwingungsmoden. Zur Charakterisierung des Wasserstoffs im a-Si:H wird in dieser Arbeit die 2000/2100-cm^{-1}-Linie (Streckschwingung der Si-H-Bindung) benutzt, deren Intensität proportional zur Wasserstoffkonzentration im Material ist. Durch Trennung in die Anteile bei 2000 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} können auch Rückschlüsse auf die Einbauart gezogen werden. Für Aussagen über die Bindungskonfiguration muß auf andere Linien zurückgegriffen werden. Zum Beispiel tritt die Ramanlinie bei 850/890 cm^{-1} nur auf, wenn mehrere Wasserstoffatome an ein Siliziumatom gebunden sind.

Ramanverschiebung (cm^{-1})	Schwingung
480	Si-Si (TO-ähnlich)
640	Si-H Biegeschwingung
850/890	SiH_2 Scherenschwingung
2000	Si-H Streckschwingung (H isoliert eingebaut)
2100	Si-H Streckschwingung (H in inneren Hohlräumen)

Tabelle 1: Ramanlinien in a-Si:H [9, 3]

2.3. Tiefenaufgelöste Ramanspektroskopie

Schichten aus amorphem Silizium, wie sie z.B. in der Photovoltaik, aber auch in anderen Bereichen der Dünnschichttechnik verwendet werden, haben typischerweise eine Dicke von etwa 300 - 1000 nm. Wegen der im Vergleich zum kristallinen Material höheren Absorption liegt auch die Eindringtiefe von sichtba-

rem Licht etwa in diesem Bereich. Sie hängt außerdem stark von der Wellenlänge ab (Bild 2). Diese Tatsache ermöglicht es, über die Auswahl der Raman-Anregungswellenlänge die Anregungstiefe innerhalb der gesamten Probendicke zu variieren. Durch Wahl kurzer Anregungswellenlängen erhält man so Signale aus dem oberflächennahen Bereich der Probe, mit zunehmender Anregungswellenlänge dehnt sich der angeregte Bereich immer tiefer in die Probe aus.

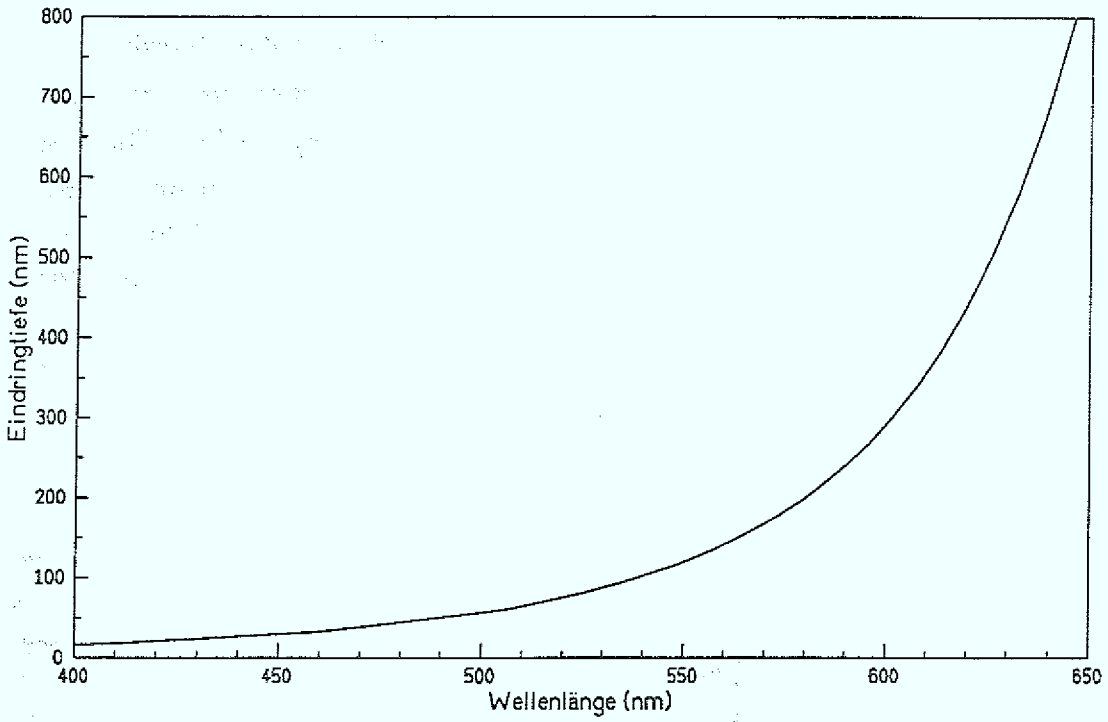


Bild 2: 1/e-Eindringtiefe in a-Si:H nach [10]

Um aus solchen Messungen Tiefenprofile zu gewinnen, muß der Absorptionskoeffizient der Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge bekannt sein. Will man lediglich qualitative Aussagen treffen, genügt es, sich nach Durchschnittswerten für a-Si:H zu richten. Diese Werte sind bekannt und wurden bereits für einen weiten Energiebereich veröffentlicht [10]. Je nach Herstellungsverfahren und -bedingungen des amorphen Siliziums können aber beträchtliche Unterschiede des Absorptionskoeffizienten bei einer bestimmten Energie vorliegen. Will man die Eindringtiefe des anregenden Lichts genau kennen, muß man aus diesem Grund den Absorptionskoeffizienten für jede Probe vermessen.

Der Wasserstoff im a-Si:H kann durch sein schwereres Isotop Deuterium ersetzt werden, sowohl schon bei der Herstellung des amorphen Siliziums als auch später durch Diffusionsprozesse. Die Streckschwingungslinie der Si-D-Bindung liegt

bei 1460 bzw. 1510 cm^{-1} [9]. Das Frequenzverhältnis der Si-H- und der Si-D-Linie entspricht also recht genau dem theoretisch zu erwartenden Wert von 1.39, der Wurzel aus dem Verhältnis der reduzierten Masse der Si-D- und Si-H-Bindung. Mit der hier vorgestellten Meßmethode der tiefenaufgelösten Ramanspektroskopie können Wasserstoff-/Deuterium-Tiefenprofile in Schichtsystemen aus a-Si:H/a-Si:D aufgenommen werden und damit z.B. die Interdiffusion des Wasserstoffs in den untersuchten Schichten studiert werden.

Die Raman-Intensitäten, die man bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen erhält, sind jedoch nicht direkt vergleichbar. Neben der Phononen-Zustandsdichte beeinflussen noch weitere Faktoren die Intensität des Ramansignals. Bei der quantenmechanischen Rechnung ergibt sich die Intensität des Stokes-Spektrums als Funktion der Phononenfrequenz ω [10, 7, 12]

$$I_R(\omega) \propto C(\omega)\frac{1}{\omega}[\omega_0-\omega]^4[n(\omega)+1]\left|\frac{d\varepsilon(\omega_0)}{d\omega_0}\right|^2 \rho(\omega)$$

Dabei ist $C(\omega)$ eine von der jeweiligen Raman-Linie abhängige Kopplungskonstante, $n(\omega)=\left(e^{\hbar\omega/kT}-1\right)^{-1}$ die Bose-Einsteinsche Besetzung der Phononenzustände, und $\rho(\omega)$ die Phononenzustandsdichte. Der Term $\left|\frac{d\varepsilon(\omega_0)}{d\omega_0}\right|^2$ beschreibt Resonanzen in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge.

Im folgenden sollen die einzelnen Faktoren und ihre Auswirkungen auf die Ramanintensität diskutiert werden.

Der Faktor $(\omega_0-\omega)^4/\omega$ aus der Raman-Formel ist leicht zu bestimmen und kann daher ohne Schwierigkeiten berücksichtigt werden. Der Phononen-Besetzungsfaktor $n(\omega)+1$ ist in sehr guter Näherung gleich 1, da für die hier auftretenden Phononenenergien der Si-D- bzw. Si-H-Streckschwingung bei Zimmertemperatur $n \ll 1$ gilt: Die Phononenenergie für die Si-H-Streckschwingung (2000 cm^{-1}) beträgt etwa 250 meV, während kT bei Zimmertemperatur nur einen Wert von 25 meV hat.

Die Kopplungskonstante $C(\omega)$ hängt von der betrachteten Ramanlinie ab [10]. Es kann angenommen werden, daß sie sich für das Si-D- und das Si-H-Signal nicht wesentlich unterscheidet, daher muß hierfür keine Korrektur vorgenommen werden. Allerdings treten bei Variation der Anregungswellenlänge Resonanzen auf [12], die zu einer Abhängigkeit des Raman-Streuquerschnitts von der Anregungswellenlänge führen. Der Theorie nach drückt sich diese Resonanz durch

den oben angegebenen Proportionalitätsfaktor in der Intensität aus. Bei Wasserstoffkonzentrationen über 15% können jedoch Abweichungen von diesem Verlauf auftreten [12]. Die hier verwendeten Proben liegen allerdings wie auch die für die Anwendung interessanten Schichten noch nicht in diesem Konzentrationsbereich. Außerdem ist in den hier verwendeten Proben die Summe aus Deuterium- und Wasserstoffkonzentration über die Probe konstant. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß das Resonanzverhalten der Si-D- und der Si-H-Schwingung gleich ist und damit im Verhältnis der beiden Signale keine Rolle mehr spielt. Für Proben mit stark variierendem Wasserstoffgehalt müßten ggf. Referenzmessungen an bekannten Proben vorgenommen werden.

3. Das Experiment

3.1. Beschreibung des Versuchsaufbaus

Die Messungen wurden in der für stark absorbierende Proben sinnvollsten Anordnung, der quasi-rückstreuenden Geometrie, durchgeführt (siehe Bild 3). Bei dieser Anordnung fällt das Licht schräg von vorne auf die Probe. Das Streulicht wird senkrecht zur Probe gesammelt, so daß der reflektierte Strahl nicht mitgemessen wird. Dieser Aufbau ist einfacher zu verwirklichen als eine echt-rückstreuende Geometrie, und aufgrund des hohen Brechungsindex der Probe ($n \approx 4.5$; vgl. Bild 20 auf S. 43) ist der Lichteinfall innerhalb der Probe nahezu senkrecht.

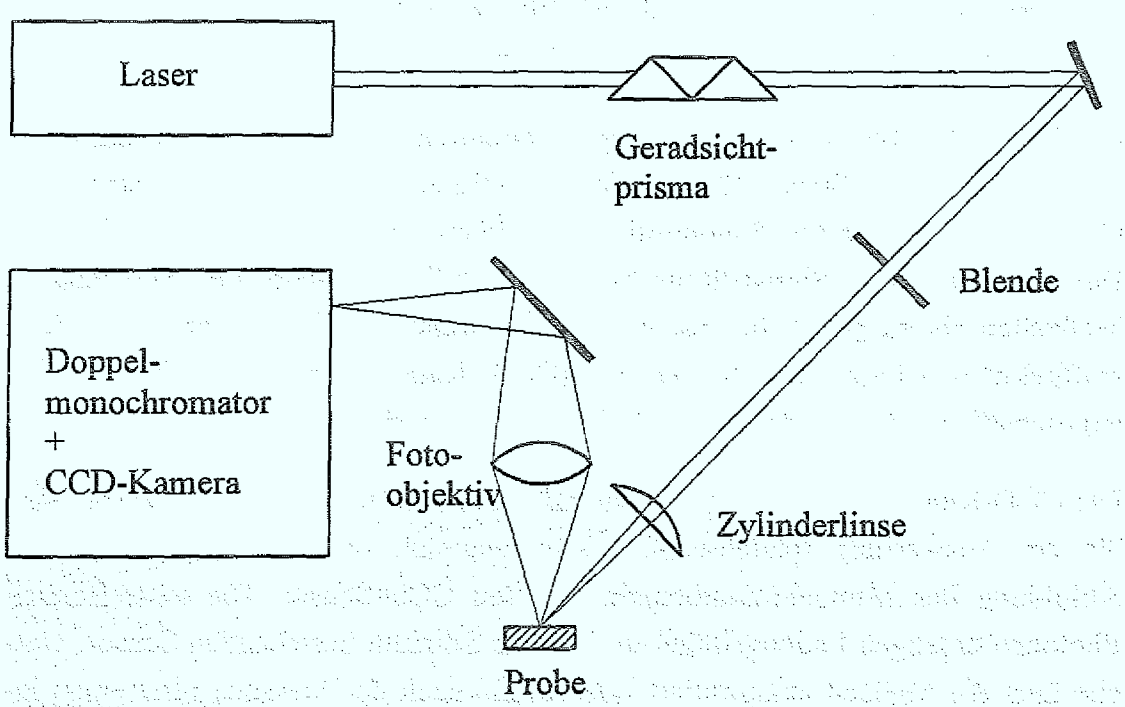


Bild 3: Versuchsaufbau

Zur Anregung wurde ein Argon-Laser Coherent Innova 100 verwendet, der auf acht verschiedene Wellenlängen zwischen 457.9 nm und 528.7 nm eingestellt werden konnte. Für einige Meßpunkte bei längeren Wellenlängen wurde zusätzlich ein Farbstofflaser Coherent CR-599 eingesetzt. Neben der eigentlichen Laserlinie enthält der Strahl des Argon-Lasers mehrere durch spontane Emission ausgelöste Plasmalinien, die sich im Raman-Spektrum störend bemerkbar ma-

chen. Sie werden durch ein Geradsichtprisma im Anregungsstrahl mit nachfolgender Irisblende unterdrückt.

Während der Ramanmessung wird die Probe längere Zeit dem gebündelten Laserlicht ausgesetzt. Da amorphes Silizium üblicherweise (wie auch in dieser Arbeit) auf schlecht wärmeleitenden Substraten wie Glas oder Quarz abgeschieden wird, muß man geeignete Maßnahmen treffen, um eine Überhitzung und damit eine mögliche Veränderung der Probe zu vermeiden. Aus diesem Grund wurde die auf die Probe fallende Leistung auf 250 mW begrenzt. Weiterhin wurde zur Fokussierung auf die Probe statt einer normalen Linse eine Zylinderlinse verwendet, um die Laserleistung ohne Verlust der Auflösung auf eine größere Fläche zu verteilen und gleichzeitig die beleuchtete Fläche besser dem Eingangsspalt des Monochromators anzupassen. Das so entstehende Bild hat eine Größe von etwa 5 mm x 0.1 mm. Es wurde mit Hilfe eines farbkorrigierten Fotoobjektives vergrößert auf den Eingangsspalt des Monochromators abgebildet.

Die Spektralanalyse erfolgte durch einen langbrennweitigen (f = 0.85 m) Doppelmonochromator Spex 1404 in additiver Dispersion. Als Detektor stand zunächst nur ein gekühlter Photomultiplier im Photonenzählmodus zur Verfügung. Das damit erzielbare Signal-/Rauschverhältnis stellte sich jedoch bei vertretbaren Meßzeiten als zu gering heraus, so daß als zweites Detektorsystem eine stickstoffgekühlte Charge Coupled Device (CCD)-Kamera der Firma Photometrics angeschafft wurde, mit der sich 1024 Meßpunkte zugleich aufnehmen lassen.

Die CCD-Kamera nimmt ein zweidimensionales Bild mit 1024 x 278 Pixeln auf, die zur Auswertung spaltenweise zusammengefaßt werden, entsprechend der Abbildung des Monochromatorspalts auf den CCD-Sensor. Die auftreffenden Photonen erzeugen Ladungsträger in dem aus Silizium bestehenden Sensor, welche über die Meßzeit akkumuliert werden und nach der Messung über einen ladungsempfindlichen Verstärker ausgelesen werden. Während der Messung wird der Sensor aber auch von energiereichen Höhenstrahlungsteilchen getroffen, die sehr viel größere Signale auslösen als die zu messenden Photonen. Etwa alle 30 s trifft solch ein Höhenstrahlungsteilchen ein oder mehrere benachbarte Pixel des CCD-Sensors und verursacht ein Störsignal in Form eines scharfen Peaks im Spektrum. Diese Peaks müssen durch die Meßsoftware herausgefiltert werden. Das geschieht auf zwei Arten: Zum einen wird jede Messung in zehn zeitlich aufeinanderfolgende Messungen unterteilt. Jeder Meßwert, der in einer dieser Messungen deutlich höher ausfällt als in den benachbarten Messungen, wird ignoriert und durch den Mittelwert der benachbarten Messungen ersetzt (Sequenzfilterung). Zum anderen werden die Pixel jeder Spalte in zehn Gruppen

zusammengefaßt (Binning), die auf die gleiche Weise verarbeitet werden (Gruppenfilterung). Die Kombination beider Verfahren liefert eine sehr effiziente Filterung. Ein Vergleich der einzelnen Pixel jeder Spalte ist nicht wünschenswert, weil durch die Notwendigkeit, die Ladung jedes Pixels einzeln auszulesen, das durch den ladungsempfindlichen Verstärker verursachte Ausleserauschen in der Summe deutlich größer ist als bei der hier praktizierten hardwaremäßigen Zusammenfassung der Ladung mehrerer Pixel vor der Konvertierung. Außerdem versagt die Gruppenfilterung in dem Fall, daß ein Höhenstrahlungsteilchen zwei benachbarte Pixel bzw. Gruppen einer Spalte gleichzeitig trifft, was für eine Unterteilung in einzelne Pixel häufig vorkommt, für eine Unterteilung in zehn Gruppen dagegen wesentlich seltener. Der analoge Fall für die Sequenzfilterung, d. h. daß in zwei aufeinanderfolgenden Messungen zweimal dieselbe Spalte getroffen wird, erfordert zwei Höhenstrahlungsteilchen und ist bei den hier verwendeten Meßzeiten von 1000 s unwahrscheinlich. Allerdings setzt die Höhenstrahlung der maximal möglichen Meßzeit Grenzen, da eine vernünftige Filterung nur unterhalb einer bestimmten Anzahl Störereignisse durchführbar ist.

Die Steuerung des Meßaufbaus geschah von einem PC aus mit selbstgeschriebenen Programmen bzw. der von der Firma Photometrics mitgelieferten Software.

3.2. Herstellung und Charakterisierung eines H/D-Schichtsystems

Um die Genauigkeit und die Grenzen der tiefenaufgelösten Ramanspektroskopie aufzuzeigen, wurden Proben aus einem a-Si:H/a-Si:D-Schichtsystem hergestellt, bei denen die Grenzfläche zwischen den beiden Schichten in unterschiedlicher Tiefe unter der Oberfläche lag. Dazu wurde zunächst auf einem Quarzsubstrat bei einer Substrattemperatur von 250°C eine ca. 250 nm dicke Schicht a-Si:D aus einer SiD_4-Glimmentladung abgeschieden. Auf diese wurde dann eine a-Si:H-Schicht unter gleichen Präparationsbedingungen deponiert.

Um ein Schichtprofil dieser Probe zu erhalten, wurde sie mit Hilfe der Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS) untersucht. Diese Methode ist wegen der Messung ungeladener Teilchen (statt Ionen wie bei SIMS) unempfindlicher gegenüber Aufladungseffekten der Probe durch den Ionenbeschuß, die hier aufgrund des nichtleitenden Substrats verstärkt auftreten können. Die im Vergleich zu SIMS geringere Empfindlichkeit für niedrige Konzentrationen kann dafür hier in Kauf genommen werden.

Der Wasserstoff- bzw. Deuteriumgehalt wird dabei nicht direkt gemessen, da bei diesem Verfahren nur ein sehr geringer Teil des Wasserstoffs bzw. Deuteriums in

atomarer Form detektiert wird. Der größte Teil erreicht das Massenspektrometer an Silizium gebunden, also als SiH bzw. SiD, teilweise auch als SiH_2 bzw. SiD_2. Erschwert wird die Auswertung zusätzlich durch die Tatsache, daß natürliches Silizium aus drei verschieden Isotopen der Atommassen 28, 29 und 30 besteht. So lassen sich im Massenspektrometer z.B. ^{29}Si-Atome nicht von ^{28}SiH-Molekülen unterscheiden, und auch ^{30}Si, ^{29}SiH, $^{28}SiH_2$ und ^{28}SiD tragen zum gleichen Signal bei. Es ist daher zur Bestimmung der wahren Konzentrationen notwendig, über die bekannte Häufigkeit der Si-Isotope aus den zusammengesetzten Signalen auf den Wasserstoff- und Deuteriumgehalt zurückzurechnen.

Aus den Sputterzeiten ergab sich ein Dickenverhältnis der Schichten a-Si:H/a-Si:D von 1.29. Die jeweiligen Konzentrationen (Wasserstoff in a-Si:H bzw. Deuterium in a-Si:D) sind praktisch gleich. Das aus den SNMS-Daten errechnete Wasserstoff-/Deuterium-Tiefenprofil ist in Bild 4 dargestellt. Für eine absolute Dickenmessung ist dieses Verfahren ungeeignet; diese wurde mittels eines Sloan DEKTAK 3030-Oberflächenprofilmeßgerätes durchgeführt. Die so ermittelte Gesamtdicke von 500 nm läßt zusammen mit der SNMS-Messung auf eine 220 nm dicke a-Si:D-Schicht unter einer 280 nm dicken a-Si:H-Schicht schließen.

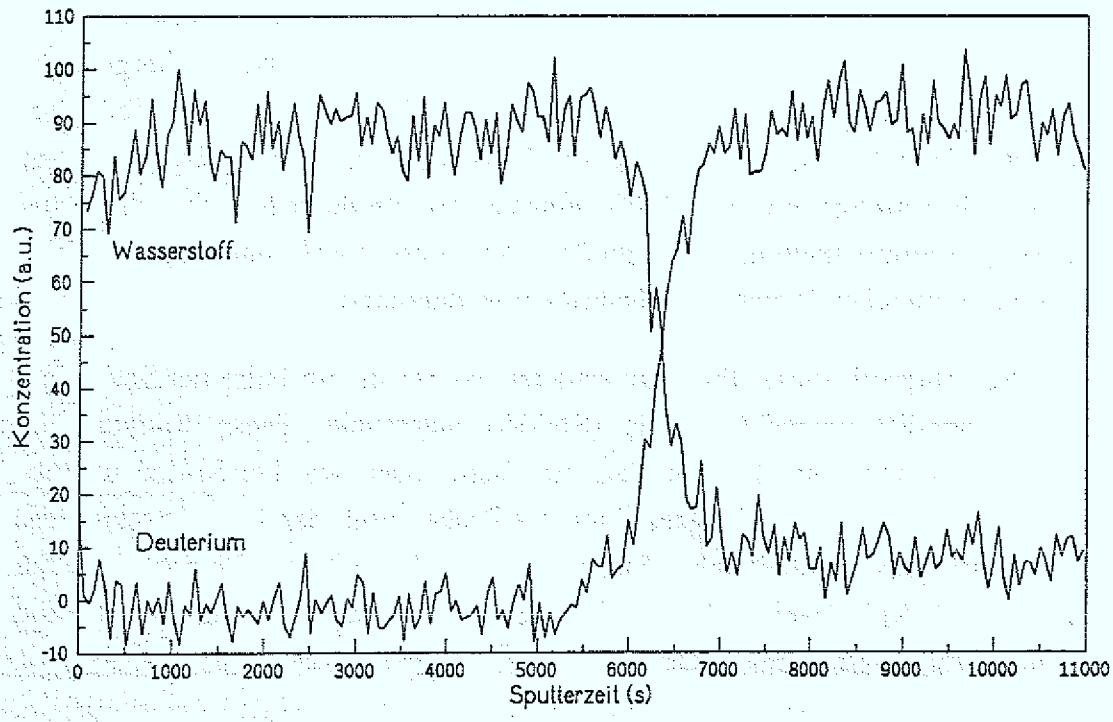


Bild 4: H-/D-Profil der untersuchten Probe

Die Oberfläche dieser Probe wurde dann in drei Schritten treppenförmig geätzt, indem sie nacheinander zu einem Viertel, zur Hälfte und zu drei Vierteln abgedeckt wurde und der nicht abgedeckte Teil jeweils mittels reaktivem Ionenätzen (RIE) abgetragen wurde. Die RIE-Parameter waren für alle drei Ätzvorgänge gleich, so daß Stufen gleicher Höhendifferenz entstanden; das Ergebnis ist in Bild 5 skizziert. Die abgetragene Schichtdicke wurde wieder mit dem Oberflächenprofilmeßgerät überprüft. Bild 6 zeigt die Messung der Stufe zwischen den beiden – in dieser Arbeit später ausgewerteten – Proben R6 und R7; Bild 7 zeigt den Übergang zwischen der dünnsten Probe R7 und dem Quarzsubstrat, also die Gesamtdicke der Probe R7. Außerdem wurden auf gleiche Weise die beiden anderen Stufen und die Dicke der ungeätzten Probe R4 vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung liegt bei etwa ±10 nm.

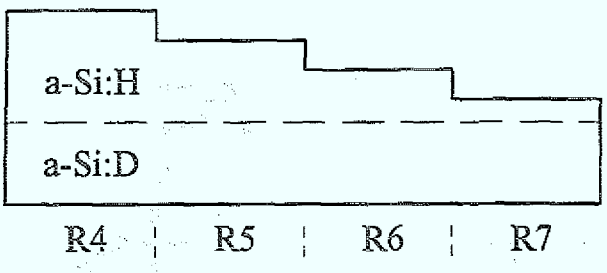


Bild 5: Skizze der Proben R4 bis R7

Probe	a-Si:D-Schicht	a-Si:H-Schicht
R4	220 nm	280 nm (nicht geätzt)
R5	220 nm	205 nm
R6	220 nm	130 nm
R7	220 nm	55 nm

Tabelle 2: Schichtdicken der Proben

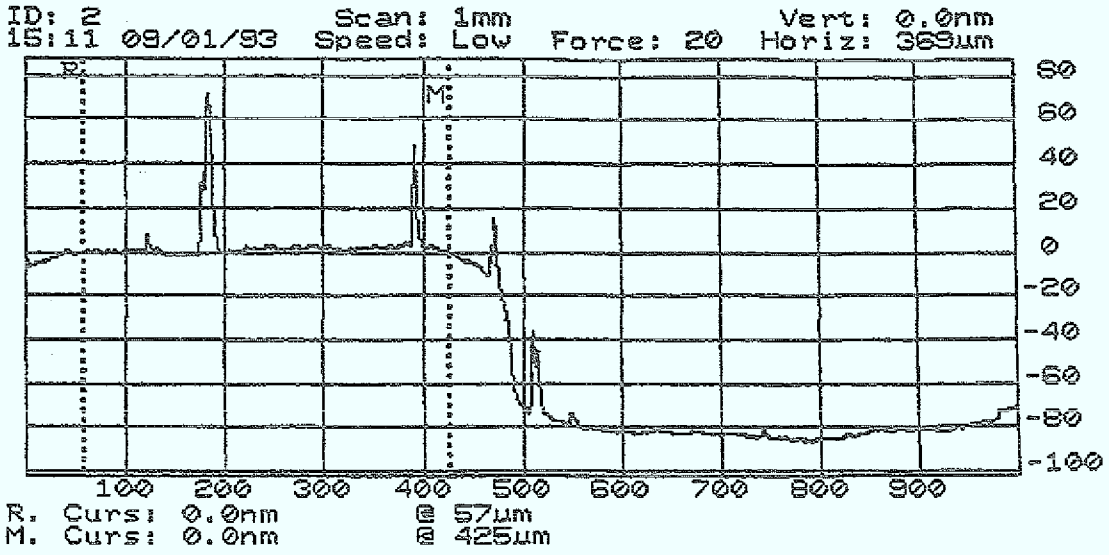


Bild 6: Oberflächenprofil des Übergangs R6/R7

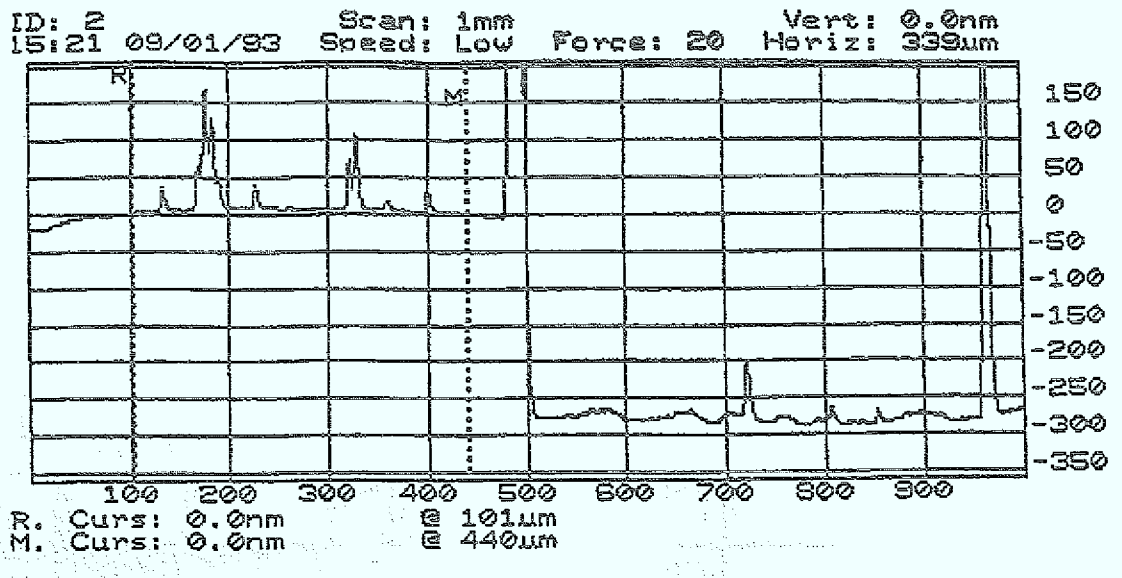


Bild 7: Oberflächenprofil des Übergangs R7/Substrat

Auf diese Weise entstanden Proben, bei denen die Grenzschicht zwischen a-Si:H und a-Si:D in unterschiedlicher Tiefe liegt. Das hier vorgestellte Meßverfahren liefert diese Tiefeninformation über die Wahl verschiedener Anregungswellenlängen, die auf ihrem Weg in die Probe und wieder heraus unterschiedlich stark absorbiert werden.

Für Rückschlüsse auf die Anregungstiefe ist daher die Kenntnis des Absorptionskoeffizienten der Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge unerläßlich. Da in dieser Arbeit das Wasserstoff-/Deuteriumprofil quantitativ bestimmt werden soll, wurden nicht die Literaturdaten verwendet, denn die Absorption von a-Si:H kann durch Unterschiede im Herstellungsprozeß variieren. Für eine genaue Zuordnung der verwendeten Wellenlängen zu den Ein- und Ausdringtiefen wurde stattdessen der Absorptionskoeffizient der ungeätzten Probe sowohl durch Ellipsometrie als auch durch Transmissions- und Reflexionsmessung mit einem Zweistrahlphotometer (Perkin-Elmer Lambda 19) bestimmt (vgl. Bild 22, S. 46). Es werden dabei für die a-Si:D- und die a-Si:H-Schicht identische Absorptionsdaten angenommen.

3.3. Herstellung und Charakterisierung einer Oberflächenschicht

Zusätzlich zu der Anwendbarkeit für Konzentrationsverläufe sollte geprüft werden, inwieweit mit der tiefenaufgelösten Ramanspektroskopie Erkenntnisse über oberflächennahe Schichten gewonnen werden können. Zu diesem Zweck wurde eine weitere Probe (die Probe D2) präpariert, indem eine a-Si:H-Schicht von ca. 600 nm Dicke eine Stunde lang bei einer Temperatur von 260 °C einem Deuterium-Plasma ausgesetzt wurde. Bei dieser Temperatur findet noch keine nennenswerte Diffusion in das Innere der Probe statt [13]; man erwartet daher den Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium sowie die Bildung von a-Si:D ausschließlich in einer oberflächennahen Schicht von wenigen nm Dicke.

Eine SIMS- bzw. SNMS-Messung war an dieser Probe nicht sinnvoll, da gerade im Oberflächenbereich mit diesen Verfahren keine aussagekräftigen Ergebnisse gewonnen werden können. Der Absorptionskoeffizient wurde ellipsometrisch gemessen. Auf die zusätzliche Transmissionsmessung wurde verzichtet, da sie in dem für diese Probe hauptsächlich interessanten Bereich kleiner Eindringtiefen, also hoher Absorption, bei der verwendeten Schichtdicke keine guten Resultate liefert.

3.4. Meßverfahren

Von allen Proben wurden die Stokes-Ramanspektren im Bereich der Si-D- und der Si-H-Linie aufgenommen. Als Detektor wurde hierzu wegen der geringen Signalstärke die CCD-Kamera eingesetzt. Bei den Schichtsystem-Proben R4 bis R7 wurden zur Anregung die acht erhältlichen Linien des Argon-Lasers zwischen 457.9 nm und 528.7 nm eingesetzt; bei den zwei dünnsten Proben wurden zusätzlich Spektren mit Anregungswellenlängen von 587.8 nm und 611.8 nm vom

Farbstofflaser aufgenommen. Die oberflächendeuterierte Probe D2 wurde nur mit den sieben kurzwelligeren Argon-Laserlinien von 457.9 nm bis 514.5 nm vermessen, da für diese Probe in der Hauptsache kürzere Eindringtiefen interessieren. Die Anregungsleistung wurde direkt am Probenort gemessen (siehe Tabelle 3). Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Wellenlänge	Laser	Leistung auf der Probe
457.9 nm	Argon	250 mW
465.8 nm	Argon	185 mW
476.5 nm	Argon	250 mW
488.0 nm	Argon	250 mW
496.5 nm	Argon	250 mW
501.7 nm	Argon	250 mW
514.5 nm	Argon	250 mW
528.7 nm	Argon	250 mW
587.8 nm	Farbstoff	80 mW
611.8 nm	Farbstoff	50 mW

Tabelle 3: Verwendete Anregungswellenlängen und -leistungen

Zur Bestimmung des Wasserstoff-/Deuterium-Tiefenprofils wird das Verhältnis des Si-D-Ramansignals zur Summe aus Si-D- und Si-H-Signal benutzt. Dieses Verhältnis entspricht bis auf die oben aufgezählten Korrekturfaktoren dem Anteil von Deuterium am Gesamtwasserstoff- und -deuteriumgehalt der Probe im angeregten Volumenbereich, gewichtet mit der in der Probe exponentiell abfallenden Anregungsintensität und der genauso exponentiell von der Tiefe abhängigen Absorption des Raman-gestreuten Lichts beim Austritt aus der Probe. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß die Ramansignale von Si-D und Si-H bei verschiedenen Wellenlängen liegen und so auf ihrem Weg aus der Probe heraus auch unterschiedlich stark absorbiert werden. Durch die Verhältnisbildung ent-

fällt die Notwendigkeit, das Resonanzverhalten der Ramanstreuung bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen zu berücksichtigen.

Aufgrund der sich so ergebenden Faltung des Wasserstoff-/Deuterium-Tiefenprofils mit der Ein- und Ausdringtiefe des Lichts ist eine direkte Ableitung des Wasserstoff-/ Deuteriumprofils aus den gemessenen Intensitätsverhältnissen nicht möglich. Zur Bestimmung des Profils wird daher versucht, mittels berechneter Verläufe aus verschiedenen Schichtmodellen die tatsächlich gewonnenen Intensitätsverläufe möglichst gut anzunähern und so Aussagen über das Profil zu erzielen. Diese Berechnung soll im folgenden Kapitel beschrieben werden.

4. BERECHNUNG VON SCHICHTMODELLEN

4.1. Grundsätzliche Überlegungen

Die von einer Schicht in bestimmter Tiefe ausgesandte Si-H- bzw. Si-D-Ramanintensität ist proportional zur Intensität des anregenden Lichts in dieser Tiefe und der Konzentration von an Silizium gebundenem Wasserstoff bzw. Deuterium in dieser Tiefe. Unter Einbeziehung der Absorption des Raman-gestreuten Lichts und der nicht vernachlässigbaren Korrekturfaktoren aus der Raman-Formel ergibt sich die gesamte Intensität durch Integration über die Schichtdicke:

$$I_D \propto \frac{(\omega_0 - \omega_D)^4}{\omega_D} \int_0^{d_{ges}} \exp(-\alpha_0 x) c_D(x) \exp(-\alpha_D x) dx$$

$$I_H \propto \frac{(\omega_0 - \omega_H)^4}{\omega_H} \int_0^{d_{ges}} \exp(-\alpha_0 x) c_H(x) \exp(-\alpha_H x) dx$$

Dabei ist ω_0 die Wellenzahl des anregenden Lichts, ω_D bzw. ω_H sind die Raman-Verschiebung des Si-D- bzw. Si-H-Signals. α_0, α_D und α_H sind die Absorptionskonstanten der Probe für die entsprechenden Wellenlängen. Zur Vereinfachung werden in dieser Formel Reflexionen an der Probenrückseite vernachlässigt. Auch soll die Gesamtdicke d_{ges} der Probe kein freier Parameter sein, sondern fest vorgegeben werden. Da bei den Wellenlängen des Argon-Lasers die kombinierte Ein- und Ausdringtiefe des Lichts deutlich kleiner ist als die Probendicke, kann davon ausgegangen werden, daß diese Vereinfachungen keine großen Abweichungen bedingen.

Ziel der Simulation ist es, den Konzentrationsverlauf $c_D(x)$ bzw. $c_H(x)$ so festzulegen, daß sich das in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge errechnete Intensitätsverhältnis den experimentellen Meßpunkten möglichst gut anpaßt. Für die hier untersuchten Schichtsystem-Proben R4 bis R7 wird dabei die Annahme gemacht, daß die Summe beider Konzentrationen über die Probendicke konstant bleibt; sie wird auf 1 normiert. Für die oberflächendeuterierte Probe D2 kann dies nicht vorausgesetzt werden. Durch die Behandlung im Deuterium-Plasma kann zusätzliches Deuterium eingebaut werden, so daß die Deuteriumkonzentration an der Oberfläche anders sein kann als die Wasserstoffkonzentration im unbehandelten Material.

Da der prinzipielle Aufbau der Proben bekannt ist, können Modelle für den Konzentrationsverlauf aufgestellt werden:

4.2. Stufenmodell

Das einfachste Modell für die Schichtsystem-Proben ist das einer reinen a-Si:H-Schicht mit einem scharfen Übergang zu einer reinen a-Si:D-Schicht (Bild 8). Der einzige freie Parameter dieses Modells ist also die Tiefe d der Grenzfläche zwischen den beiden Schichten. Die Konzentrationsfunktionen lauten damit

$$c_D(x) = \begin{cases} 0 & 0 \le x < d \\ 1 & d \le x < d_{ges} \end{cases}$$

$$c_H(x) = \begin{cases} 1 & 0 \le x < d \\ 0 & d \le x < d_{ges} \end{cases}$$

$$= 1 - c_D(x)$$

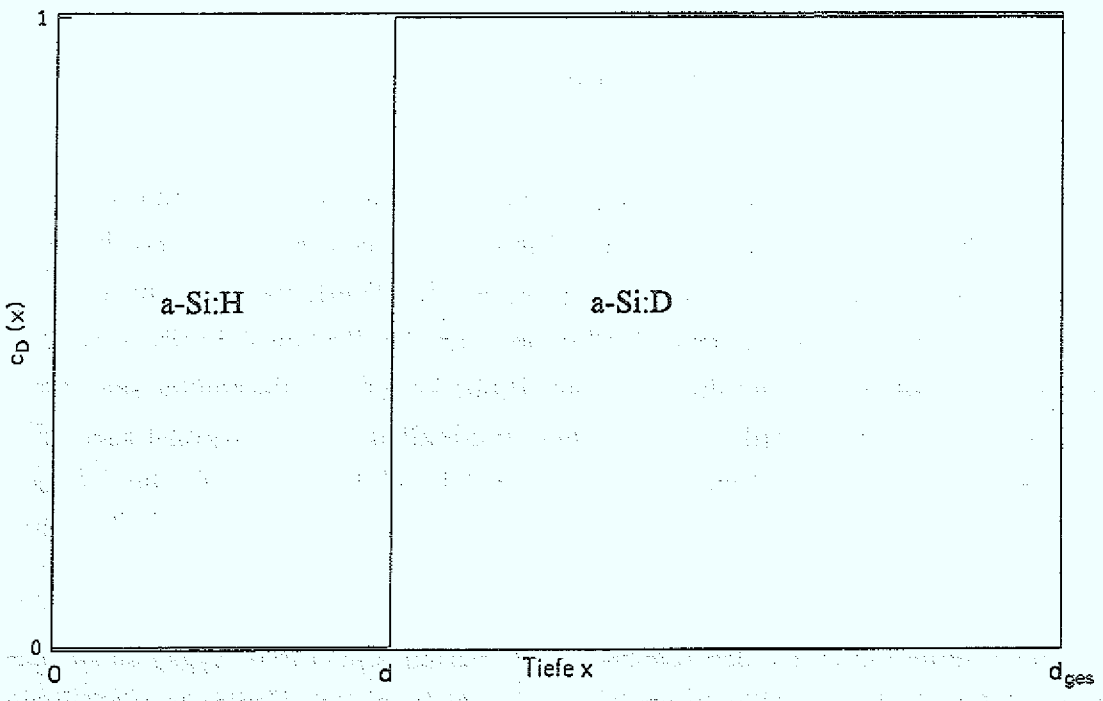


Bild 8: Deuteriumkonzentration im Stufenmodell

Mit den Abkürzungen

$$\alpha_{0D} := \alpha_0 + \alpha_D$$
$$\alpha_{0H} := \alpha_0 + \alpha_H$$

erhält man durch Einsetzen der Konzentrationsfunktionen in die Formel für die Raman-Intensitäten:

$$I_D \propto \frac{(\omega_0-\omega_D)^4}{\omega_D}\int_d^{d_{ges}} \exp\{-\alpha_{0D}x\}dx$$

$$= \frac{(\omega_0-\omega_D)^4}{\omega_D}\frac{1}{\alpha_{0D}}\left(\exp\{-\alpha_{0D}d\}-\exp\{-\alpha_{0D}d_{ges}\}\right)$$

$$I_H \propto \frac{(\omega_0-\omega_H)^4}{\omega_H}\int_0^{d} \exp\{-\alpha_{0H}x\}dx$$

$$= \frac{(\omega_0-\omega_H)^4}{\omega_H}\frac{1}{\alpha_{0H}}\left(1-\exp\{-\alpha_{0H}d\}\right)$$

4.3. Exponentieller Übergang

Die Annahme eines abrupten Übergangs zwischen den beiden Schichten ist nicht sehr realistisch. Diffusionsprozesse und Durchmischung bei der Herstellung der Schichten sorgen für ein Ineinanderlaufen des Wasserstoffs und des Deuteriums an der Grenzfläche. Ein Modell, das diesen Prozeß berücksichtigen soll, besteht in der Annahme, daß die Konzentration von Wasserstoff bzw. Deuterium in der jeweils fremden Schicht von der Grenzfläche aus exponentiell abfällt (Bild 9). Dabei wird neben der Grenzschichttiefe d noch ein weiterer Parameter benötigt, die Übergangslänge a. Diese gibt an, in welcher Entfernung von der Grenzschicht die Fremdkonzentration auf $1/e$ der Konzentration an der Grenzfläche abgesunken ist. Unter Berücksichtigung der gleichbleibenden Summe der beiden Konzentrationen erhält man daraus den Konzentrationsverlauf

$$c_D(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}\exp\left\{\frac{x-d}{a}\right\} & 0 \le x < d \\ 1-\frac{1}{2}\exp\left\{\frac{d-x}{a}\right\} & d \le x < d_{ges} \end{cases}$$

$$c_H(x) = \begin{cases} 1-\frac{1}{2}\exp\left\{\frac{x-d}{a}\right\} & 0 \le x < d \\ \frac{1}{2}\exp\left\{\frac{d-x}{a}\right\} & d \le x < d_{ges} \end{cases}$$

$$= 1 - c_D(x)$$

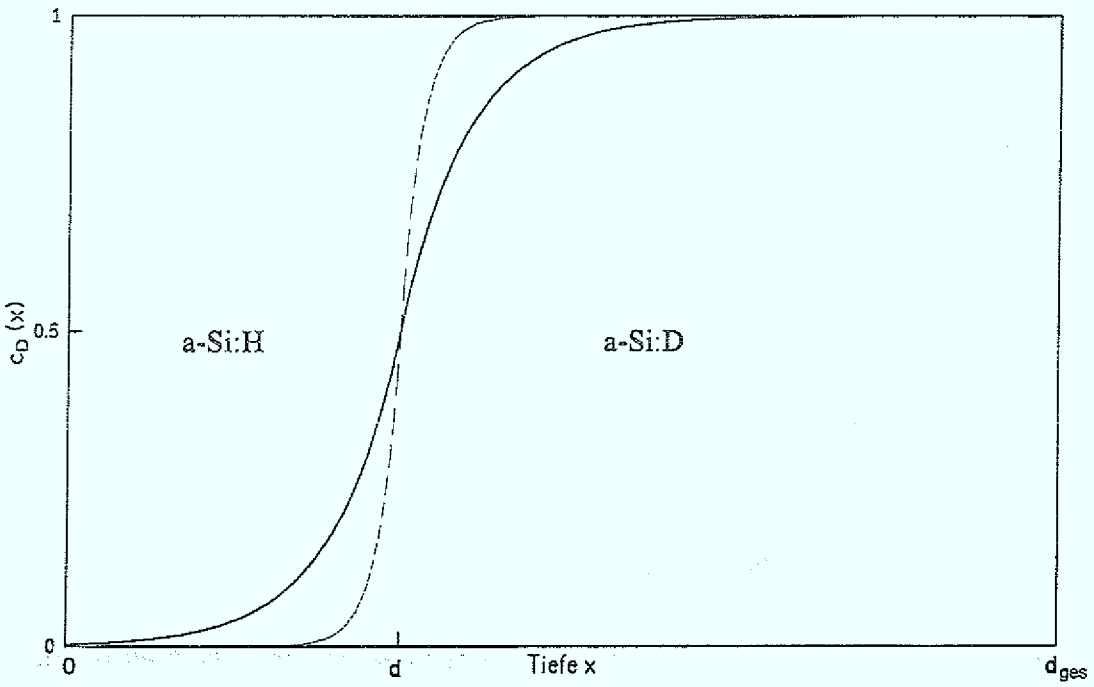


Bild 9: Deuteriumkonzentration im exponentiellen Modell für zwei Übergangslängen

Mit den gleichen Abkürzungen wie im vorigen Abschnitt ergeben sich die Raman-Intensitäten

$$I_D \propto \frac{(\omega_0-\omega_D)^4}{\omega_D}\left(\begin{array}{l}\displaystyle\int_0^d \exp\{-\alpha_{0D}x\}\frac{1}{2}\exp\left\{\frac{x-d}{a}\right\}dx \\ \displaystyle\quad+\int_d^{d_{ges}} \exp\{-\alpha_{0D}x\}\left(1-\frac{1}{2}\exp\left\{\frac{d-x}{a}\right\}\right)dx\end{array}\right)$$

$$= \frac{(\omega_0-\omega_D)^4}{\omega_D}\left(\begin{array}{l}\displaystyle-\frac{1}{2\left(\frac{1}{a}+\alpha_{0D}\right)}\left(\exp\{-\alpha_{0D}d\}-\exp\left\{\frac{d-d_{ges}}{a}-\alpha_{0D}d_{ges}\right\}\right) \\ \displaystyle\quad+\frac{1}{2\left(\frac{1}{a}-\alpha_{0D}\right)}\left(\exp\{-\alpha_{0D}d\}-\exp\left\{-\frac{d}{a}\right\}\right) \\ \displaystyle\quad+\frac{1}{\alpha_{0D}}\left(\exp\{-\alpha_{0D}d\}-\exp\{-\alpha_{0D}d_{ges}\}\right)\end{array}\right)$$

$$I_H \propto \frac{(\omega_0-\omega_H)^4}{\omega_H}\left(\begin{array}{l}\int_0^d \exp\{-\alpha_{0H}x\}\left(1-\frac{1}{2}\exp\left\{\frac{x-d}{a}\right\}\right)dx \\ \qquad + \int_d^{d_{ges}} \exp\{-\alpha_{0H}x\}\frac{1}{2}\exp\left\{\frac{d-x}{a}\right\}dx\end{array}\right)$$

$$= \frac{(\omega_0-\omega_H)^4}{\omega_H}\left(\begin{array}{l}\frac{1}{2\left(\frac{1}{a}+\alpha_{0H}\right)}\left(\exp\{-\alpha_{0H}d\}-\exp\left\{\frac{d-d_{ges}}{a}-\alpha_{0H}d_{ges}\right\}\right) \\ \qquad -\frac{1}{2\left(\frac{1}{a}-\alpha_{0H}\right)}\left(\exp\{-\alpha_{0H}d\}-\exp\left\{-\frac{d}{a}\right\}\right) \\ \qquad +\frac{1}{\alpha_{0H}}\left(1-\exp\{-\alpha_{0H}d\}\right)\end{array}\right)$$

4.4. Oberflächenschicht

Auch für die oberflächendeuterierte Probe ist das einfachste Modell zunächst das eines unmittelbaren Übergangs von einer dünnen a-Si:D-Schicht zu einer dahinterliegenden a-Si:H-Schicht, also umgekehrt wie im obigen Stufenmodell. Im Gegensatz zu diesem soll jedoch nicht von einer konstanten Gesamtkonzentration ausgegangen werden. Stattdessen wird nur die Wasserstoffkonzentration in der a-Si:H-Schicht auf 1 normiert, die Deuteriumkonzentration kommt damit als weiterer Parameter hinzu:

$$c_D(x) = \begin{cases} c & 0 \le x < d \\ 0 & d \le x < d_{ges} \end{cases}$$

$$c_H(x) = \begin{cases} 0 & 0 \le x < d \\ 1 & d \le x < d_{ges} \end{cases}$$

$$I_D \propto \frac{(\omega_0-\omega_D)^4}{\omega_D}\int_0^d c\exp\{-\alpha_{0D}x\}dx$$

$$= \frac{(\omega_0-\omega_D)^4}{\omega_D}\frac{c}{\alpha_{0D}}\left(1-\exp\{-\alpha_{0D}d\}\right)$$

$$I_H \propto \frac{(\omega_0 - \omega_H)^4}{\omega_H} \int_d^{d_{ges}} \exp\{-\alpha_{0H} x\} dx$$

$$= \frac{(\omega_0 - \omega_H)^4}{\omega_H} \frac{1}{\alpha_{0H}} \left(\exp\{-\alpha_{0H} d\} - \exp\{-\alpha_{0H} d_{ges}\} \right)$$

Die erwartete Dicke der a-Si:D-Schicht ist etwa eine Größenordnung kleiner als die Eindringtiefe für die kürzeste zur Verfügung stehende Wellenlänge, so daß die Anregungsintensität in der oberflächennahen Schicht unabhängig von der Anregungswellenlänge kaum abfällt. Genaue Aussagen über die Form des Übergangs zur a-Si:H-Schicht können daher nicht getroffen werden, Modelle mit anderem Profilverlauf würden keine merklich anderen $I_D/(I_D+I_H)$-Kurven liefern. Im Gegensatz zum a-Si:H/a-Si:D-Schichtsystem ist auch nicht die Bestimmung des Übergangsprofils das Ziel der Messungen; vielmehr soll das Deuterium an der Oberfläche quantitativ nachgewiesen werden.

5. Experimentelle Ergebnisse

5.1. Meßergebnisse des H/D-Schichtsystems

Nur bei den beiden dünnsten Proben R6 und R7 war das Si-D-Ramansignal stark genug, um eine Auswertung zu erlauben. Bild 10 bis 13 zeigen die gemessenen Ramanspektren dieser Proben im Bereich der Si-D- und der Si-H-Linie bei den verwendeten Anregungswellenlängen. Die Wellenlänge – und damit die Eindringtiefe – nimmt auf den Bildern von unten nach oben zu. Um einen direkten Vergleich auch zwischen Si-D- und Si-H-Linie oder zwischen beiden Proben zu ermöglichen, wurde die Intensitätsskala für die Bilder 10 bis 13 gleich gewählt. Bei allen Spektren wurde ein linearer Untergrund subtrahiert.

In allen Spektren zeigt sich im Bereich der Si-D-Linie ein scharfer Peak bei 1550 cm^{-1}. Dieses Signal wird nicht durch die Probe verursacht, es ist das Ramansignal des Luftsauerstoffs, den das Licht durchqueren muß. Will man die gemessenen Spektren verschiedener Proben bzw. verschiedener Anregungswellenlängen direkt vergleichen, kann man den O_2-Peak als Normierung heranziehen, indem man alle Spektren auf gleiche Höhe des O_2-Peaks skaliert. Die hier gezeigten Spektren sind auf diese Weise normiert. Für die spätere Auswertung des $I_D/(I_D+I_H)$-Verhältnisses ist diese Skalierung natürlich nicht von Bedeutung, sie erleichtert lediglich den direkten qualitativen Vergleich der Spektren.

Für die mit dem Farbstofflaser aufgenommenen Ramanspektren ist eine Darstellung zusammen mit den Spektren vom Argon-Laser wenig sinnvoll. Die Anregungsleistung des Farbstofflasers liegt deutlich niedriger (vgl. Tabelle 3, S. 20), was zu einem höheren Rauschanteil führt. Auf eine Darstellung dieser Spektren wurde daher zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet. Eine Auswertung des Intensitätsverhältnisses der beiden Linien ist trotz des stärkeren Rauschens noch möglich, da das (sonst schwache und damit für die Genauigkeit entscheidende) Si-D-Signal bei den Wellenlängen des Farbstofflasers auch stärker ist.

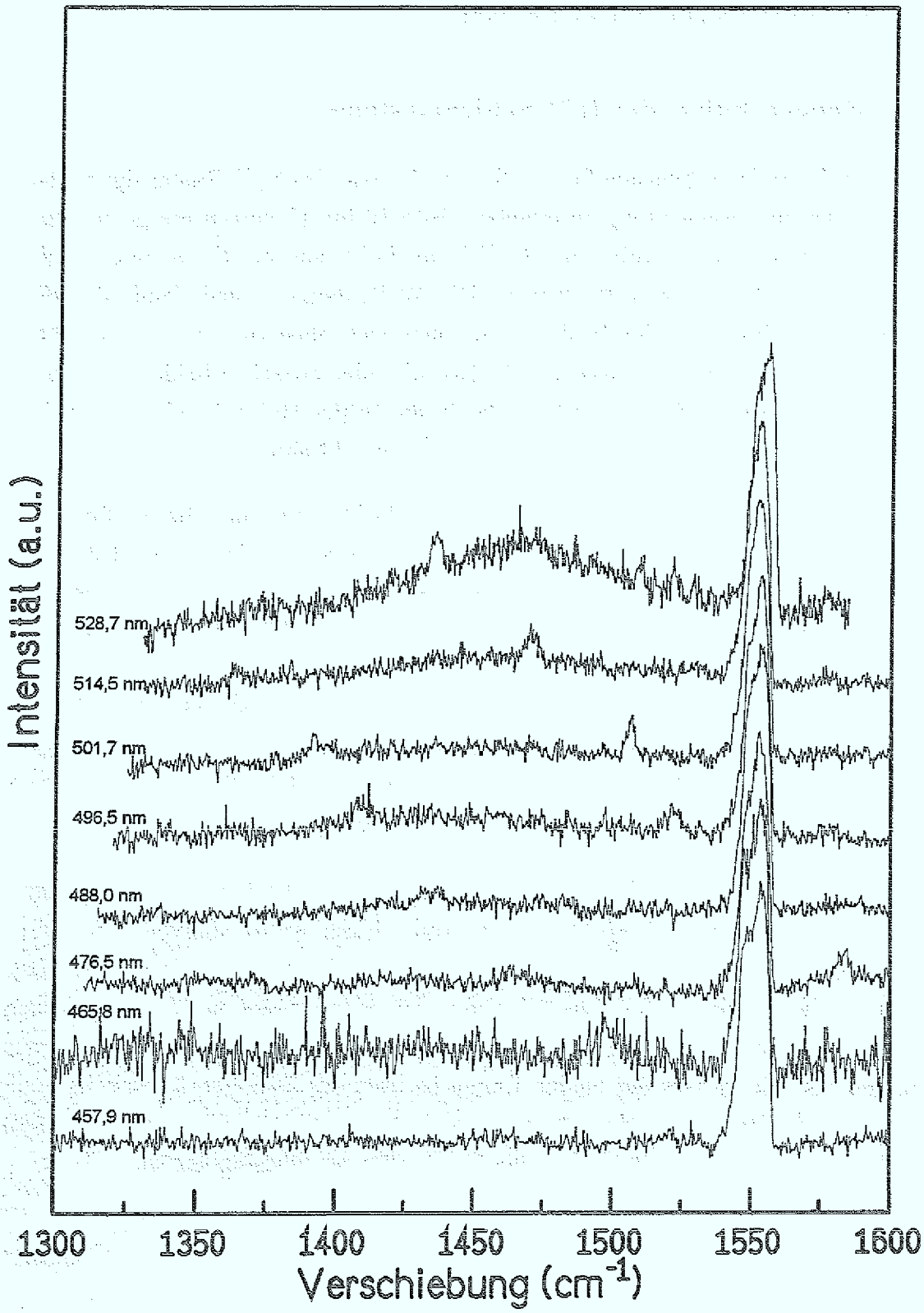


Bild 10: Si-D-Ramanspektren der Probe R6 bei verschiedenen Anregungswellenlängen

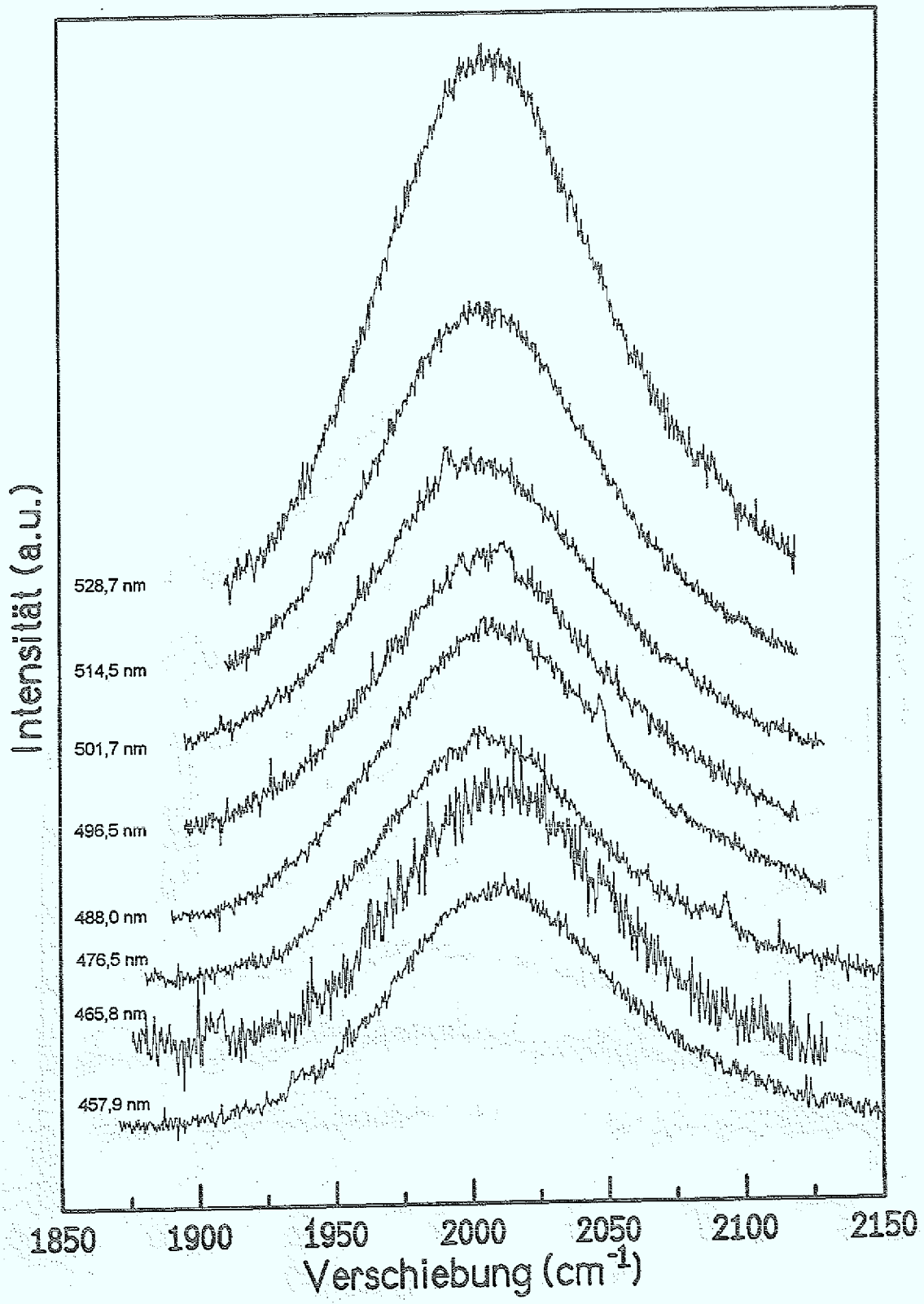


Bild 11: Si-H-Ramanspektren der Probe R6 bei verschiedenen Anregungswellenlängen

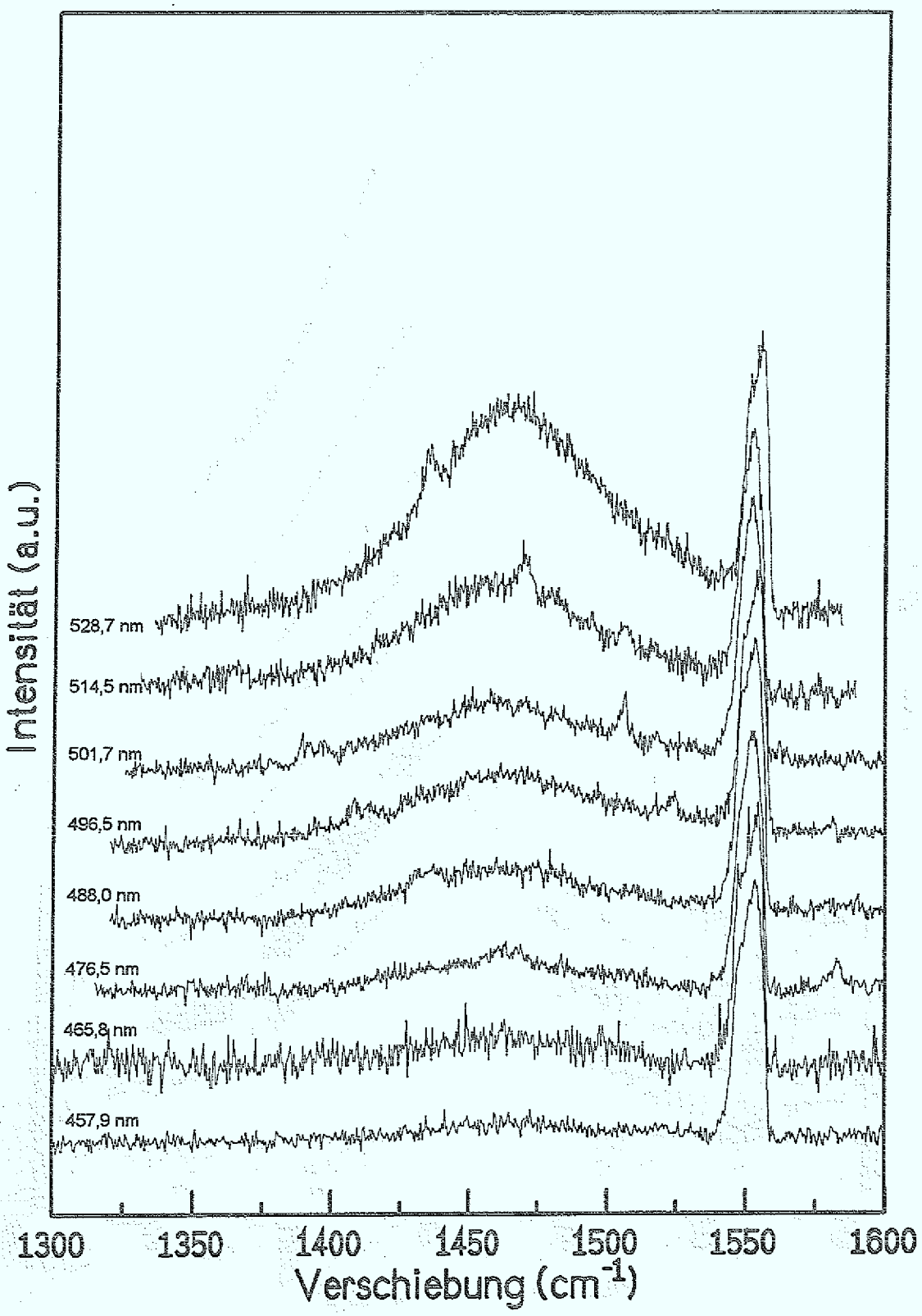


Bild 12: Si-D-Ramanspektren der Probe R7 bei verschiedenen Anregungswellenlängen

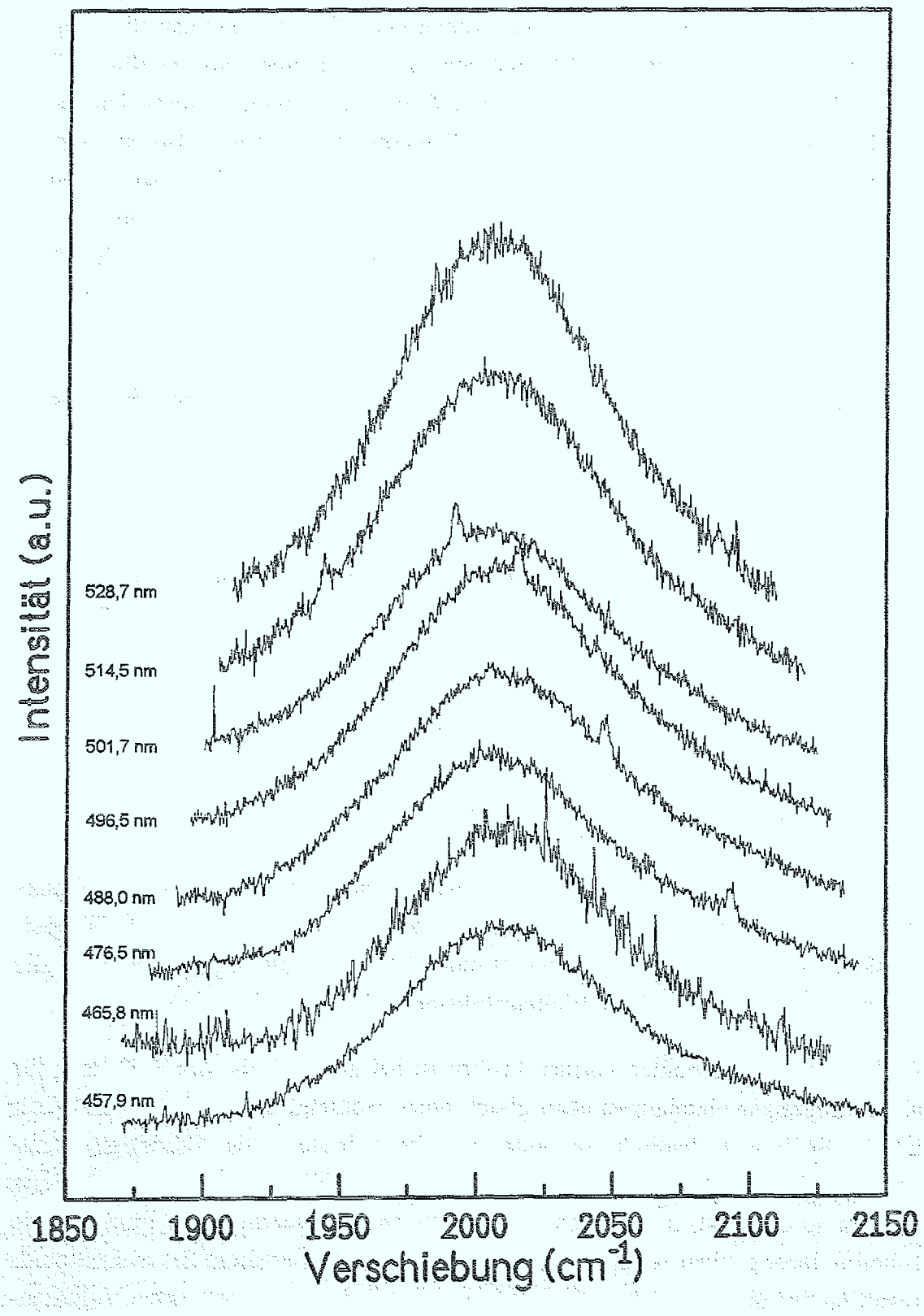


Bild 13: Si-H-Ramanspektren der Probe R7 bei verschiedenen Anregungswellenlängen

Das Si-H-Ramansignal ist bei beiden Proben und allen Anregungswellenlängen klar ausgeprägt. Bei dem Si-D-Signal hingegen sieht man eine deutliche Zunahme der Signalstärke mit der Eindringtiefe des verwendeten Lichts. Dies entspricht dem, was man bei einem solchen Schichtsystem erwartet: Bei kurzwelliger Anregung wird im wesentlichen der oberflächennahe Bereich angeregt, also bei diesen Proben die a-Si:H-Schicht. Dies trifft noch mehr für die Probe R6 als für R7 zu, da bei ersterer die a-Si:H-Schicht dicker ist. Mit zunehmender Eindringtiefe des anregenden Lichts erhält man dann nach und nach mehr Signale von der tiefergelegenen a-Si:D-Schicht.

Von den Linienpaaren 2000/2100 cm^{-1} bzw. 1460/1510 cm^{-1} ist nur die jeweils niedrigere Linie vorhanden. Das bedeutet, daß die hergestellten Proben kompakt sind und keine inneren Hohlräume aufweisen, an deren Oberflächen Wasserstoff bzw. Deuterium gebunden sind.

Die Halbwertsbreite der Linien wurde aus den gemessenen Spektren zu 68 cm^{-1} für die Si-D-Linie und 84 cm^{-1} für die Si-H-Linie bestimmt. Diese Halbwertsbreiten erwiesen sich im Rahmen der Meßgenauigkeit als unabhängig von Probe und Anregungswellenlänge. Sie werden für diese Proben zur Intensitätsbestimmung aus der Peakhöhe und der Halbwertsbreite benutzt.

5.2. Meßergebnisse der Oberflächenschicht

Auch die Ramanspektren der Probe D2 wurden auf gleiche Höhe des O_2-Peaks skaliert. Bild 14 zeigt die Si-D-Ramanlinie, Bild 15 die Si-H-Linie. Die Intensitätsskala ist die gleiche wie in den Bildern 10 bis 13, allerdings mußte für die Wasserstofflinie ein größerer Wellenzahlenbereich dargestellt werden.

Anders als bei den beiden vorigen Proben ist bei dieser Probe der Si-D-Peak für alle Anregungswellenlängen etwa gleich hoch, während der Si-H-Peak zwar für alle Wellenlängen deutlich vorhanden ist, aber mit steigender Eindringtiefe zunimmt. Aus dem konstanten Si-D-Signal ist zu schließen, daß die deuterierte Schicht so dünn ist, daß sie auch bei der geringsten verwendeten Eindringtiefe schon in ihrer ganzen Ausdehnung angeregt wird. Die Zunahme des Si-H-Signals resultiert aus dem mit steigender Eindringtiefe wachsenden angeregten Volumenbereich der Probe.

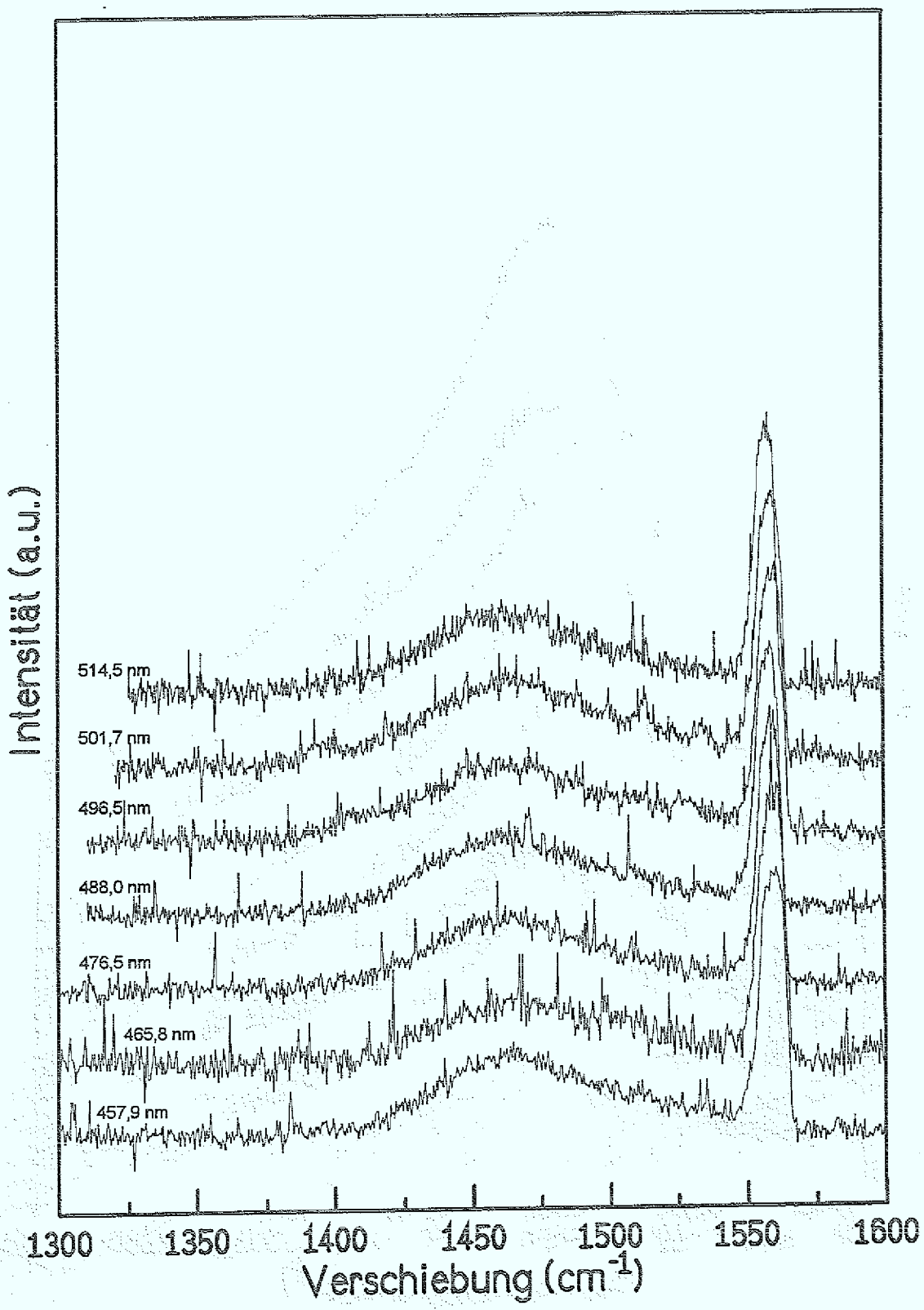


Bild 14: Si-D-Ramanspektren der Probe D2 bei verschiedenen Anregungswellenlängen

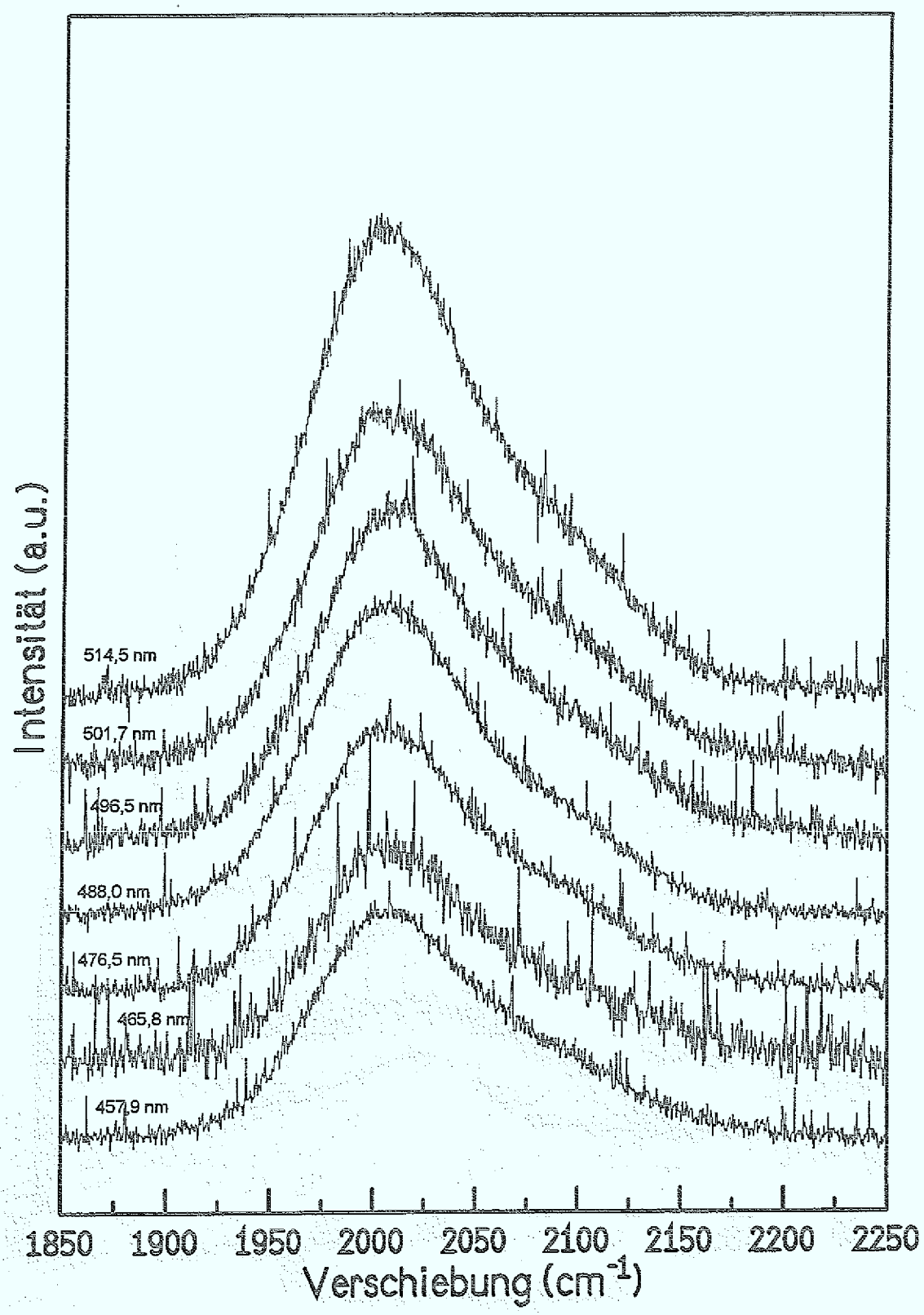


Bild 15: Si-H-Ramanspektren der Probe D2 bei verschiedenen Anregungswellenlängen

Im Gegensatz zu den Ramanlinien der Schichtsystem-Proben R6 und R7 sind die Ramanlinien der Probe D2 nicht symmetrisch, sondern zeigen zu größeren Ramanverschiebungen hin einen deutlichen Ausläufer. Besonders gut ist dieser im Si-H-Signal zu sehen. Es handelt sich hier um eine zusätzliche Streckschwingungslinie (1510 cm^{-1} für Si-D, 2100 cm^{-1} für Si-H), die von Si-D- bzw. Si-H-Bindungen an inneren Oberflächen (voids) herrührt. Auch Ramanmessungen an einem nicht mit Deuterium beglimmten Stück der verwendeten a-Si:H-Schicht zeigen die gleiche Struktur mit identischer Linienform (Bild 16); die Ursache ist also die Struktur des Ausgangsmaterials und nicht etwa die Deuteriumbeglimmung.

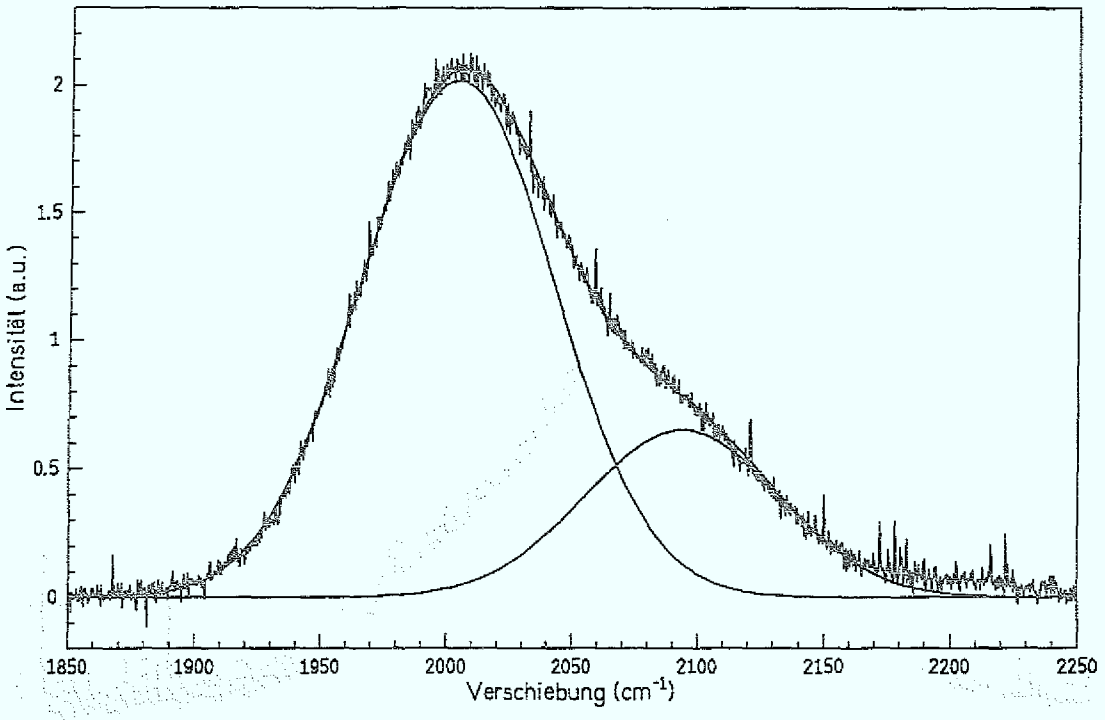


Bild 16: Si-H-Ramanlinie des a-Si:H-Ausgangsmaterials mit Aufteilung in zwei Peaks, Anregungswellenlänge 514.5 nm

Zur Bestimmung des Verhältnisses der beiden Wasserstoff-Bindungsarten wurden an diese Kurve zwei Gausskurven angepaßt, die in Bild 16 ebenfalls mit eingezeichnet sind. Die Summe der beiden Kurven ist auch dargestellt, sie beschreibt die Meßwerte sehr gut. Die beiden Gausskurven zeigen ein Intensitätsverhältnis der 2000-cm^{-1}-Linie zur 2100-cm^{-1}-Linie von 3 zu 1. Unter der Voraussetzung gleicher Ramanquerschnitte für beide Bindungsarten bedeutet dies, daß in dieser Probe dreimal soviel Wasserstoff isoliert eingebaut wie an innere Oberflächen gebunden ist.

An innere Oberflächen gebundener Wasserstoff kann schon bei niedrigeren Temperaturen aus der Probe herausdiffundieren als im kompakten Material eingebauter Wasserstoff [13]. Falls dies bei der Probe D2 durch das Aufheizen im Deuterium-Plasma geschehen wäre, würde man ein geändertes Intensitätsverhältnis der 2000/2100-cm^{-1}-Linien für die behandelte gegenüber der unbehandelten Probe erwarten. Es zeigt sich jedoch kein Unterschied. Auch sind die Linienformen der deuterierten Probe für kurze und lange Eindringtiefen gleich, wie Bild 17 demonstriert: Hier wurden die Si-H-Linien der Probe D2 für Anregungen mit 457.9 nm und 514.5 nm auf gleiche Höhe skaliert und übereinandergelegt. Im Rahmen der durch das Signal-/Rauschverhältnis begrenzten Genauigkeit sind die Linienformen identisch. Der Anteil von Wasserstoff im kompakten Material und an inneren Oberflächen ändert sich also nicht mit der Tiefe.

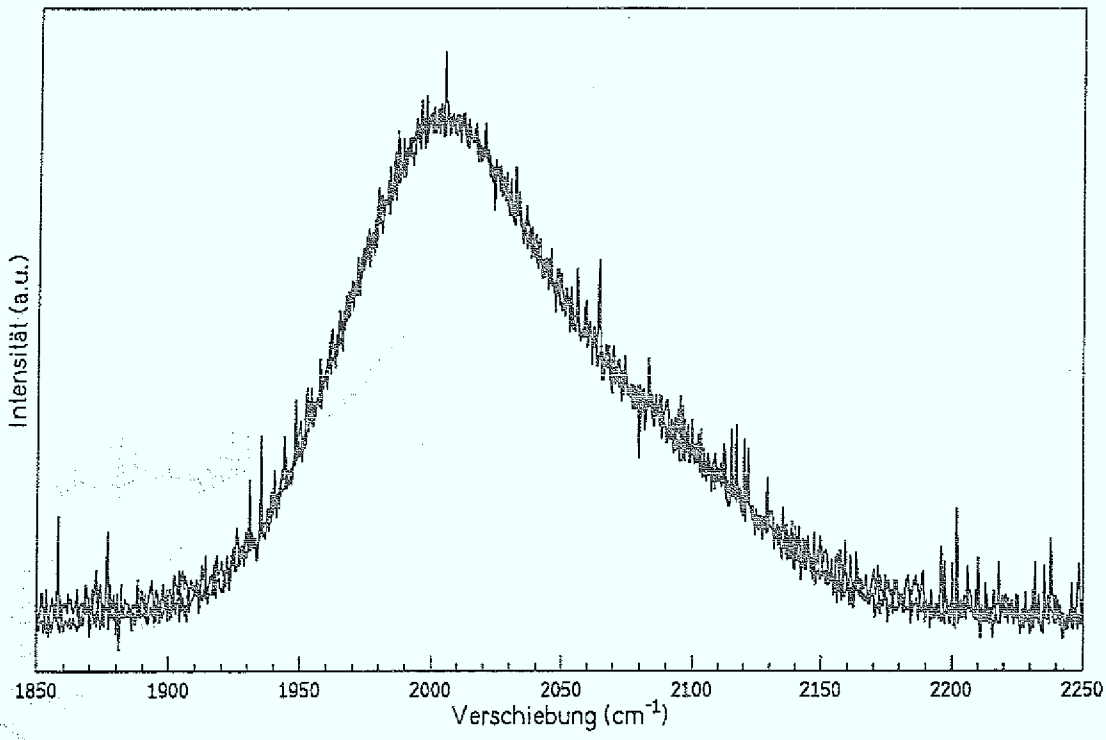


Bild 17: Probe D2, Si-H-Linien für 457.9 nm und 514.5 nm (auf gleiche Höhe skaliert)

Die aus der linken Schulter des 1460-cm^{-1}- bzw. 2000-cm^{-1}-Peaks ermittelten Halbwertsbreiten der Ramanlinien stimmen wie erwartet mit denen der Proben R6 und R7 überein. Die Intensitätsbestimmung aus Peakhöhe und Halbwertsbreite (wie bei den Proben R6 und R7) ist allerdings nur gerechtfertigt, wenn auch die Linienform der Si-D- und der Si-H-Linie bei Skalierung auf gleiche Höhe und Halbwertsbreite übereinstimmt. Wie Bild 18 jedoch zeigt, verläuft die Deuteriumlinie im Bereich der „void-Schwingungen" knapp unterhalb der Wasser-

stofflinie. Skaliert man dagegen die Deuterium-Linienbreite mit dem Faktor 1.39, der dem Verhältnis der Ramanverschiebungen der Wasserstoff- und Deuteriumlinie entspricht, erhält man einen annähernd gleichen Verlauf. Dieser Faktor soll daher statt der Halbwertsbreite für die Intensitätsbestimmung benutzt werden.

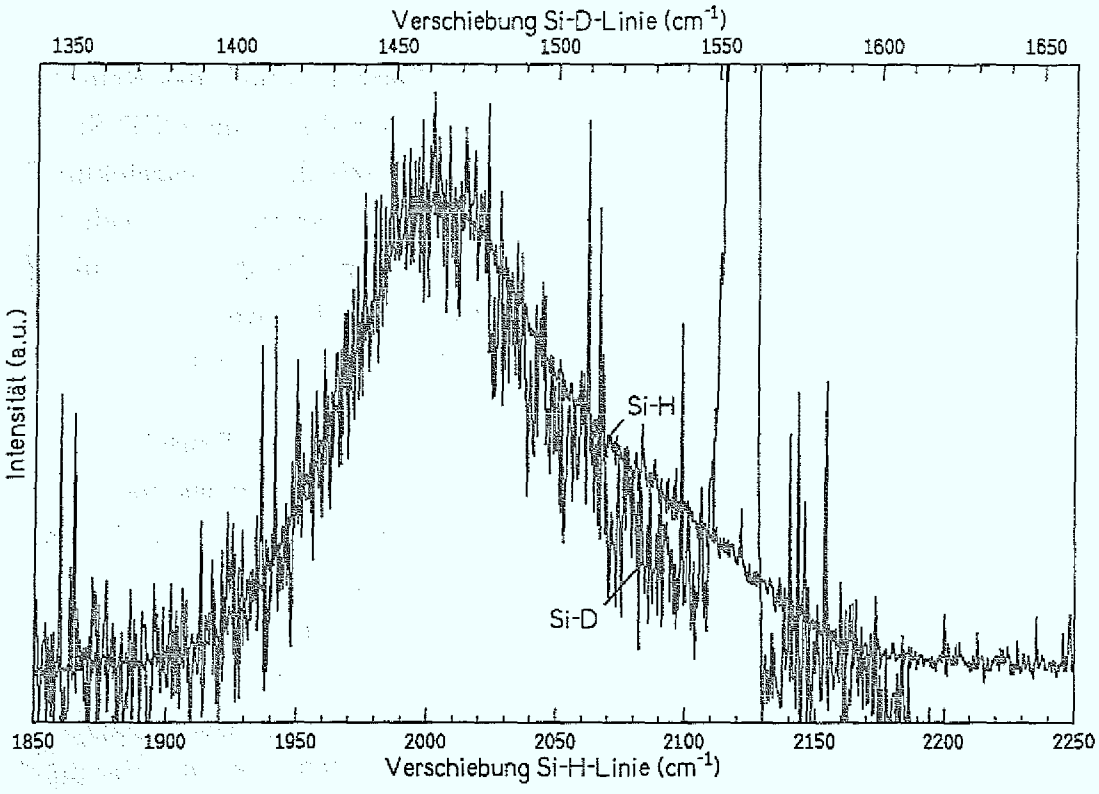


Bild 18: Si-D- und Si-H-Linie bei 514.5 nm (auf gleiche Höhe und Halbwertsbreite skaliert)

Auf die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der beiden Anteile der Si-D-Linie wurde hier verzichtet. Wegen des schlechteren Signal-/Rauschverhältnisses und der näher beieinanderliegenden Peaks bliebe diese Bestimmung ungenau. Aus der ungefähren Übereinstimmung der Linienformen für Wasserstoff und Deuterium sind jedoch ähnliche Bindungsverhältnisse wie beim Wasserstoff zu erwarten. Dies zeigt auch, daß es sich bei der Deuteriumschicht nicht um eine einfache Monolage auf einer a-Si:H-Oberfläche handelt, denn dabei würde man ein Si-D-Signal hauptsächlich bei 1510 cm^{-1} erhalten. Vielmehr erreicht das Deuterium bei dieser Probe auch die a-Si:H-Schichten direkt unter der Oberfläche.

Für die Bestimmung der tatsächlichen Intensitäten aus den Spektren müssen noch verschiedene weitere Einflüsse berücksichtigt werden. Mit diesen Einflüssen und den Quellen für mögliche Fehler beschäftigt sich der nächste Abschnitt.

5.3. Fehlerquellen

Neben den Fehlern, die aus der mangelnden Kenntnis des Raman-Matrixelements herrühren, und dem nicht genau bekannten Resonanzverlauf beeinflussen noch weitere Faktoren direkt das gemessene Verhältnis von Si-D- und Si-H-Linie.

In erster Linie wird die genaue Interpretation der Spektren durch das Rauschen beschränkt. Zu einem geringen Teil ist dieses Rauschen durch den CCD-Sensor selbst bzw. die Ausleseelektronik verursacht. Der Anteil der Ausleseelektronik ist durch das bereits erwähnte Binning weitestgehend reduziert, er spielt hier keine wesentliche Rolle. Das sogenannte Pixelrauschen, das durch thermische Trennung von Ladungsträgern im Sensor selbst erzeugt wird, wurde durch Kühlung des Sensors mit flüssigem Stickstoff auf ein Minimum begrenzt.

Der größte Teil des auftretenden Rauschens ist statistisches Rauschen, auch Photonenrauschen genannt. Auf dem Peak der stärksten hier gemessenen Si-H-Linien liegt die Signalintensität pro Meßpunkt bei etwa 2.5 gezählten Photonen pro Sekunde, bei schwächeren Linien wesentlich darunter. Das hat zur Folge, daß allein aufgrund der Quantennatur des Lichts und der daraus folgenden statistischen Verteilung der Photonen jeder Meßpunkt nur mit einer Genauigkeit bestimmt werden kann, die dem Kehrwert der Wurzel aus der Gesamtzahl von Photonen pro Meßpunkt entspricht. Die Meßgenauigkeit läßt sich also hier durch längere Meßzeit steigern, allerdings steigt die Meßzeit quadratisch mit der gewünschten Genauigkeit. Es kommt daher darauf an, einen Mittelweg zwischen Genauigkeit und noch vertretbarer Meßzeit zu finden. In dieser Arbeit wurde für die meisten Messungen eine Meßzeit von 1000 s pro Messung verwendet, für manche schwache Linien auch eine Meßzeit von 2000 s. Dies führt für die stärksten Signale zu einer Ungenauigkeit von 2%, für die schwächeren Signale teilweise zu Schwankungen, die größer als die Signale selbst sind. Die CCD-Kamera liefert allerdings viele dicht beieinanderliegende Meßpunkte, so daß die tatsächliche Genauigkeit durch Mittelung über mehrere Punkte höher liegt.

Bei der Interpretation der Peakhöhe muß berücksichtigt werden, daß die Dispersion des Spektrometers auf der Wellenzahlen-Skala mit dem Quadrat der am Spektrometer eingestellten Wellenlänge wächst. Denn es gilt

$$\omega = \frac{1}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \frac{d\omega}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda^2} \quad \Rightarrow \quad \Delta\omega \approx -\frac{1}{\lambda^2}\Delta\lambda$$

Geht man von einem konstanten Wellenlängenintervall $\Delta\lambda$ aus, das auf die CCD-Kamera abgebildet wird, so entspricht dieses einem Wellenzahlenintervall $\Delta\omega$,

dessen Breite umgekehrt proportional zu λ^2 ist. Damit ist die Anzahl der Pixel, auf die sich eine Ramanlinie konstanter Halbwertsbreite verteilt, proportional zu λ^2. Zum Vergleich der aus Peakhöhe und Halbwertsbreite errechneten Linienintensitäten muß daher die Peakhöhe mit dem Quadrat der Linien-Wellenlänge multipliziert werden.

Für diese Korrektur wurde angenommen, daß immer ein konstantes Wellenlängenintervall auf die CCD-Kamera abgebildet wird. Tatsächlich ändert sich auch die Wellenlängen-Dispersion des Spektrometers mit der eingestellten Wellenlänge. Wenn man die Wellenlänge um 10 nm vergrößert, nimmt die Dispersion um etwa 0.6% ab, wie durch Vermessung bekannter Spektrallinien festgestellt wurde. Dies bewirkt, daß das Si-H-Signal gegenüber dem Si-D-Signal je nach Anregungswellenlänge zwischen 0.8% und 1.5% zu schwach erscheint.

Die Effizienz des Spektrometers hängt von der Wellenlänge ab und beeinflußt somit auch das Spektrum. Die verwendeten Gitter haben ihre maximale Effizienz von 80% bei knapp 500 nm und verlieren bei größeren Wellenlängen in erster Näherung pro 100 nm etwa 10% an Effizienz (Bild 19). Durch Verwendung von zwei Gittern (Doppelmonochromator) muß die Effizienz quadriert werden, so daß die Verluste entsprechend anwachsen. Hinzu kommen Reflexionsverluste an den Spiegeln, die ebenfalls wellenlängenabhängig sind. Die Abhängigkeit bei den Spiegeln ist zwar kleiner (für eine um 100 nm größere Wellenlänge sinkt die Effizienz im hier verwendeten Wellenlängenbereich um etwa 2%), beeinflußt das Ergebnis jedoch in derselben Richtung und gewinnt durch die große Anzahl an Spiegeln (8 im Strahlengang zwischen Probe und CCD-Kamera) an Gewicht. Eine Berücksichtigung dieser Einflüsse wird dadurch erschwert, daß der Verlauf der Effizienz nicht als einfache mathematische Funktion der Wellenlänge beschrieben werden kann. Für den hier auftretenden Bereich von Ramanlinien zwischen 490 nm und 697 nm erzielt man jedoch eine akzeptable Näherung, wenn man die Si-H-Linie proportional zu ihrem Wellenlängen-Abstand von der Si-D-Linie stärker bewertet. Eine Abschätzung aus der Gitter- und Spiegeleffizienzkurve liefert für diesen Proportionalitätsfaktor eine Abnahme der Effizienz um 4% pro 10 nm. Der Restfehler dieser Korrektur wird auf maximal 4% geschätzt.

Weiter hängt die Effizienz von der Polarisation des Lichts ab, wobei weder der Verlauf dieser Abhängigkeit noch die tatsächliche Polarisation bekannt ist. Da aber davon ausgegangen werden kann, daß die Polarisation des Si-D- und des Si-H-Signals gleich ist, kann diese Abhängigkeit vernachlässigt werden.

Auch die Quantenausbeute des CCD-Sensors ändert sich mit der Wellenlänge. Im hier vorkommenden Bereich nimmt sie um etwa 0.8% pro 10 nm zu.

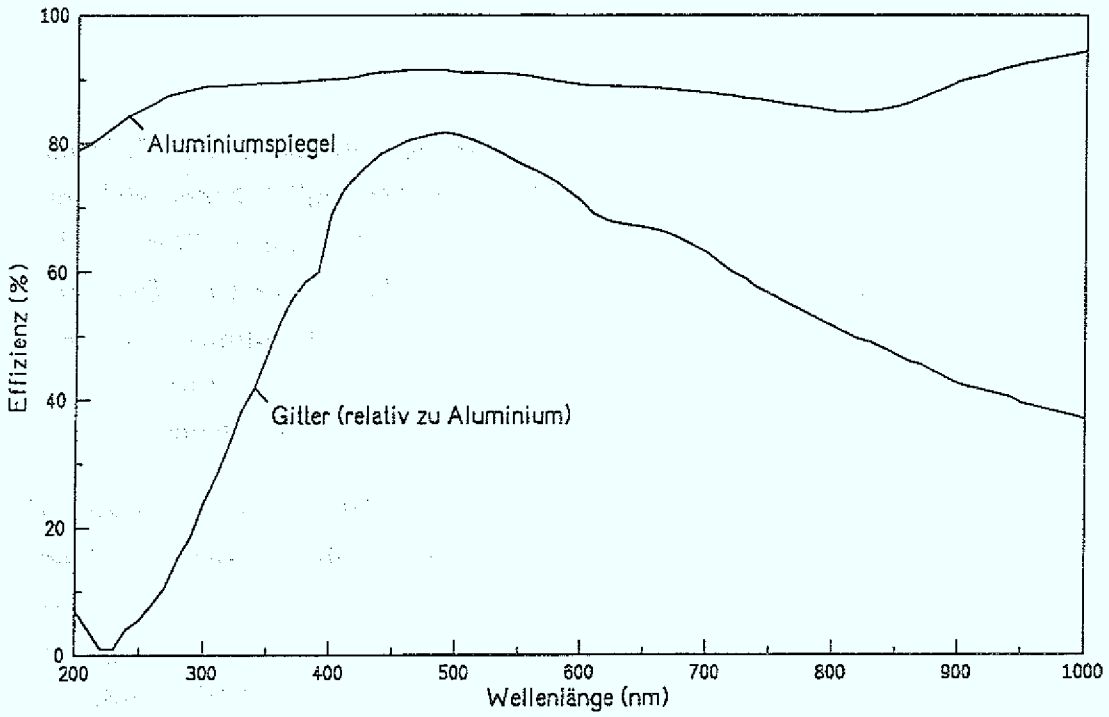


Bild 19: Effizienzkurve der eingesetzten Gitter und Spiegel [14]

Die Sammeleffizienz des Versuchsaufbaus hängt vom Brechungsindex der Probe und damit auch von der Wellenlänge ab. Durch das Objektiv wird nur die Ramanstrahlung innerhalb eines durch den Versuchsaufbau festgelegten Winkels Θ_e eingesammelt. Diesem Winkel entspricht in der Probe der brechungsabhängige Winkel Θ_i mit $\sin \Theta_e = n \sin \Theta_i$ (Snellius'sches Brechungsgesetz). Der Verlauf des Brechungsindex n der Proben ist aus der ellipsometrischen Messung bekannt (Bild 20). Außerdem muß noch die ebenfalls vom Brechungsindex abhängige Reflexion des Lichts an der Probenoberfläche berücksichtigt werden. Da es hier nur um Unterschiede zwischen dem Si-D- und dem Si-H-Signal geht, wird die Reflexion des einfallenden Strahls außer Acht gelassen und nur die (durch die unterschiedliche Wellenlänge tatsächlich verschieden starke) Reflexion des Raman-gestreuten Lichts berücksichtigt. Damit erhält man in Analogie zu [7] für die Sammeleffizienz näherungsweise den Ausdruck

$$\eta = \frac{1}{2}(1-R)(1-\cos\Theta_i)$$
$$= \frac{2n}{(n+1)^2}\left(1-\cos\left(\arcsin\frac{\sin\Theta_e}{n}\right)\right)$$

Bei dieser Näherung wurde die Winkelabhängigkeit der Reflexion nicht berücksichtigt. Im Bereich der Ramanlinien durch Anregung mit dem Argon-Laser ergeben sich durch diese Abhängigkeit der Sammeleffizienz vom Brechungsindex Abweichungen zwischen Si-D- und Si-H-Signal von bis zu 2%, bei den beiden Farbstofflaserlinien erhält man wegen der dort stärkeren Änderung des Brechungsindex Werte bis 10%. Da der Verlauf des Brechungsindex bekannt ist, kann die entsprechende Korrektur direkt angewendet werden.

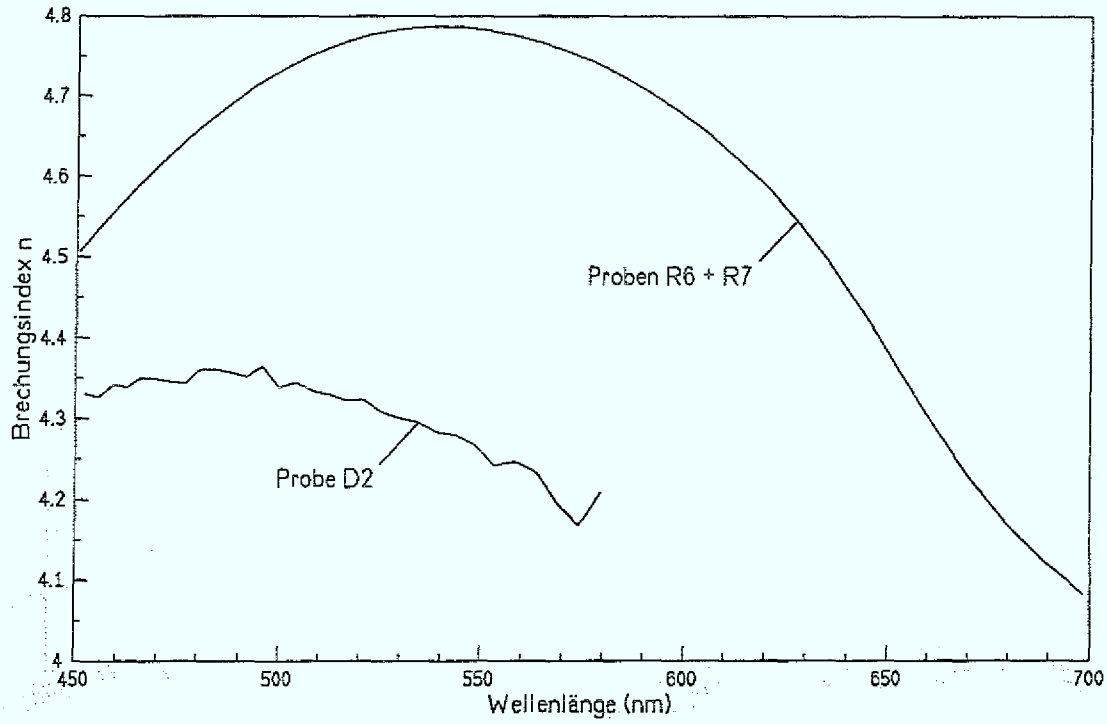


Bild 20: Brechungsindex der Proben nach Ellipsometrie-Messung

Von Bedeutung für die Tiefenprofilbestimmung ist auch die Beschaffenheit der Probe. Ist die obere Schicht in der Dicke inhomogen, so können die Messungen nicht ohne weiteres durch Annahme einer „mittleren Schichtdicke" mit denen an einer homogenen Probe gleichgesetzt werden. Durch den exponentiellen Intensitätsabfall in der Probe erhalten die dünneren Stellen stärkeres Gewicht. Bei langen Anregungswellenlängen wird der vordere Probenbereich nahezu gleichmäßig angeregt, so daß dieser Effekt schwächer ist. Aber je kürzer die Anregungswel-

lenlänge und je stärker dadurch die Absorption, desto mehr spielt die Inhomogenität der Probe eine Rolle. Auf diese Weise erhält man I_D/I_D+I_H-Kurven, deren Steigung zu klein ist und die so ein falsches Profil vortäuschen. Dieser Effekt ist hier allerdings von untergeordneter Bedeutung, wie eine Simulation (Bild 21) zeigt: Zum Vergleich wurde hier das $I_D/(I_D+I_H)$-Verhältnis einer a-Si:H/a-Si:D-Probe mit gleichmäßiger a-Si:H-Schichtdicke von 100 nm (untere Kurve) und einer Probe, deren obere Schicht im Bereich der beleuchteten Fläche gleichmäßig zwischen 80 nm und 120 nm Dicke schwankt (obere Kurve), berechnet. Zur Berechnung wurden dabei die Literaturdaten für die Absorption [10] verwendet. Die Gesamtdicke der Probe wurde so groß gewählt, daß ein Einfluß von Reflexionen an der Rückseite ausgeschlossen ist. Trotz der erheblichen Inhomogenität der zweiten Probe unterscheiden sich die beiden Kurven nur minimal.

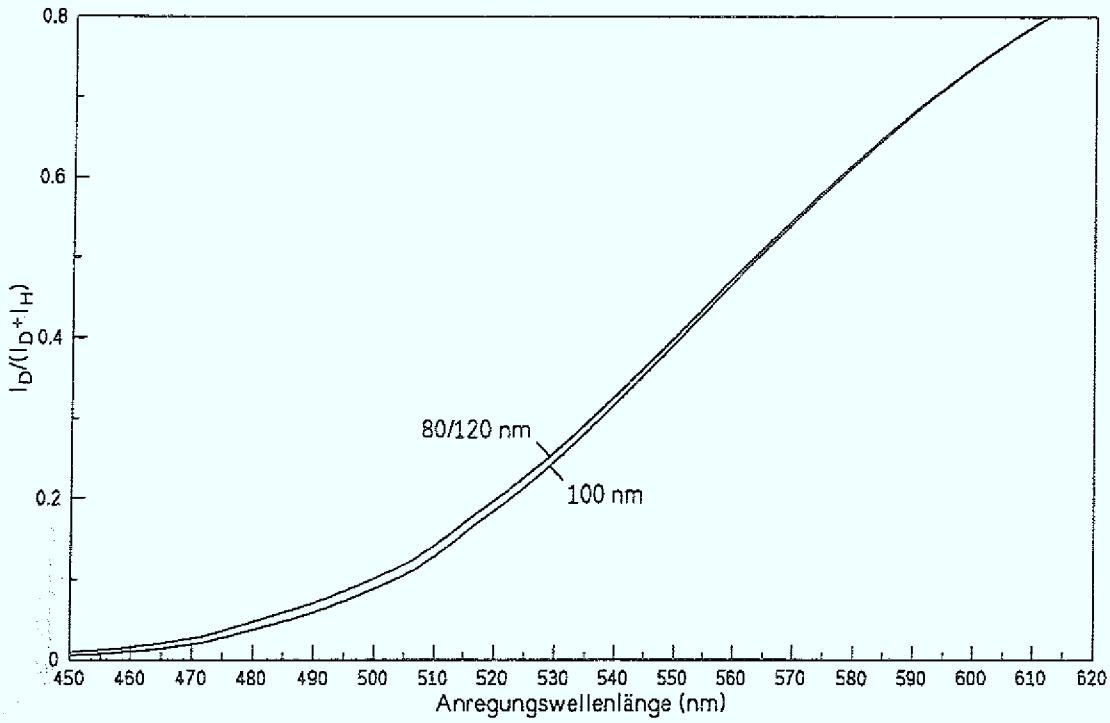


Bild 21: Einfluß inhomogener Grenzschichttiefe (Erklärungen im Text)

Der Bereich, den das Spektrometer gleichzeitig auf die CCD-Kamera abbilden kann, reicht nicht aus, um die Si-D- und die Si-H-Linie in einer Messung gleichzeitig zu erfassen. Dadurch, daß beide Linien nacheinander gemessen werden müssen, wirken sich Leistungsschwankungen des Lasers während der Aufnahme der Spektren direkt auf die Linienintensität aus. Durch Beobachtung der Laserleistung wurden Abweichungen über einen längeren Zeitraum von unter 5% fest-

gestellt, bei einigen schwachen Laserlinien (465 nm, 528 nm) allerdings auch darüber.

5.4. Auswertung der Spektren

Die Intensität der einzelnen Linien wurde als Produkt aus der jeweiligen Peakhöhe, der Halbwertsbreite (für die Proben R6 und R7) bzw. dem Breitenfaktor (für die Probe D2) und dem Kehrwert der brechungsindexabhängigen Sammeleffizienz errechnet und zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Pixelzahlen mit dem Quadrat der Wellenlänge multipliziert. Für eine näherungsweise Berücksichtigung der Spektrometerdispersion sowie der Effizienz von Spektrometer und CCD-Sensor wurde die Intensität des Si-H-Signals um 0.4% pro nm Abstand von der Si-D-Linie nach oben korrigiert.

Anregung (nm)	$I_D/(I_D+I_H)$ Probe R6	$I_D/(I_D+I_H)$ Probe R7	$I_D/(I_D+I_H)$ Probe D2
457.9	< 0.008	0.056 ± 0.011	0.188 ± 0.039
465.8	0.030 ± 0.016	0.081 ± 0.016	0.139 ± 0.039
476.5	0.010 ± 0.011	0.086 ± 0.021	0.143 ± 0.029
488.0	0.024 ± 0.007	0.121 ± 0.016	0.133 ± 0.024
496.5	0.049 ± 0.014	0.148 ± 0.020	0.119 ± 0.025
501.7	0.032 ± 0.009	0.164 ± 0.024	0.132 ± 0.026
514.5	0.048 ± 0.010	0.203 ± 0.039	0.089 ± 0.017
528.7	0.080 ± 0.015	0.277 ± 0.040	—
587.8	0.246 ± 0.046	0.599 ± 0.095	—
611.8	0.446 ± 0.114	0.937 ± 0.128	—

Tabelle 4: Korrigierte $I_D/(I_D+I_H)$-Verhältnisse der Proben

Aus den Intensitäten wurde dann das Verhältnis des Si-D-Signals zur Summe beider Signale gebildet (Tabelle 4). Der Meßfehler wurde aus den Ungenauigkeiten der Untergrund- und Peakbestimmung abgeschätzt. Die weiteren Fehlerquellen, die im vorherigen Abschnitt besprochen wurden, wurden zusätzlich mit pauschal 8% des Meßwertes berücksichtigt.

5.5. Simulation des H/D-Schichtsystems

Die in Kapitel 4 vorgestellten Modelle wurden zu einem Programm verarbeitet, das nach Eingabe der Modellparameter (Grenzschichttiefe und ggf. Übergangsdicke) eine Kurve des $I_D/(I_D+I_H)$-Verhältnisses als Funktion der Anregungswellenlänge ausgab. Als Gesamtdicke der Proben wurde die durch Oberflächenprofilmessung ermittelte Dicke von 350 nm für die Probe R6 und 275 nm für die Probe R7 (vgl. Bild 7 auf S. 18 und Tabelle 2 auf S. 17) verwendet. Diese Werte sind nicht kritisch; eine Änderung im Rahmen der dort angegebenen Meßgenauigkeit von 10 nm wirkt sich kaum auf den Kurvenverlauf aus.

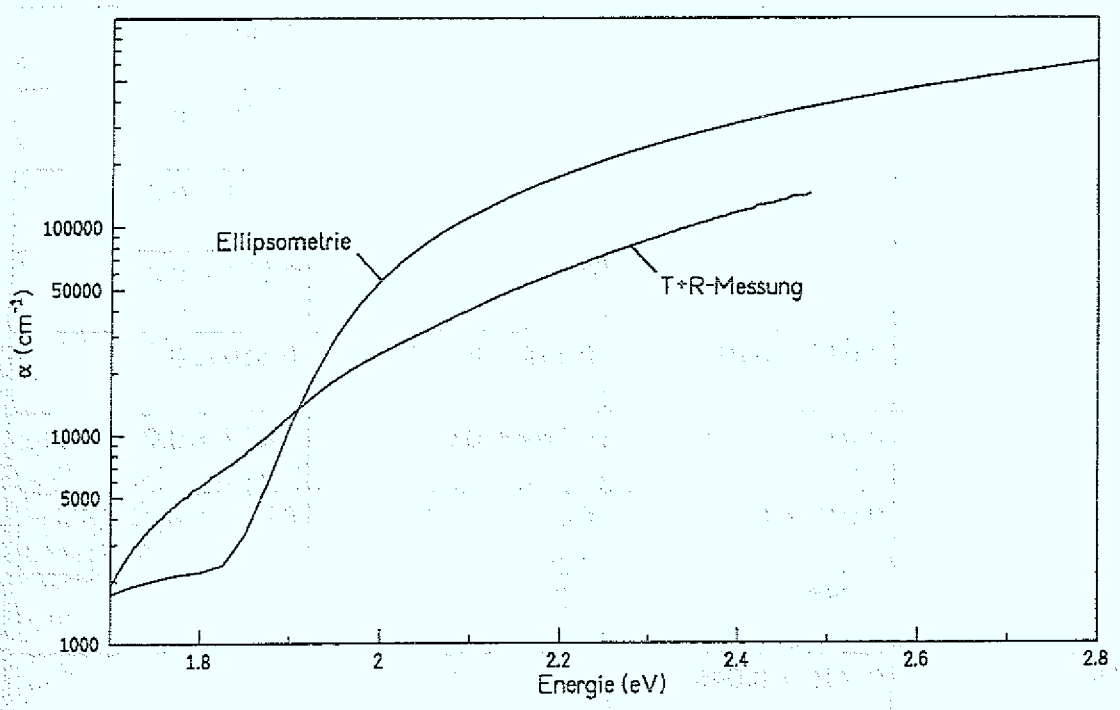


Bild 22: Absorptionskoeffizient der Proben R6 und R7

Das Simulationsprogramm benötigt die Absorptionsdaten der Probe. Hier ergaben sich jedoch Abweichungen zwischen der ellipsometrischen Messung und der Ermittlung aus Transmission und Reflexion. Bild 22 zeigt beide Messungen. Die Transmissions- und Reflexionsmessung wurde dafür nach der Hishikawa-Methode [15] in den Absorptionskoeffizienten umgerechnet:

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

Der Knick der ellipsometrischen Absorption bei etwa 1.8 eV ist auf mangelnde Meßgenauigkeit zurückzuführen; es ist anzunehmen, daß die Absorptionskurve auch hier eher parallel zur anderen Kurve läuft. Die Ursache des Faktors von ca. 2.5 zwischen beiden Messungen im Bereich zwischen 2.1 und 2.5 eV konnte nicht festgestellt werden; evtl. handelt es sich um eine dünne Oxidschicht, die die Messungen beeinflußt. Im wesentlichen interessieren allerdings die Energiebereiche, in denen das Licht zum weitaus größten Teil in der Probe absorbiert wird. Naturgemäß wird die Transmissionsmessung in diesem Bereich ungenau, so daß für die nachfolgenden Berechnungen die ellipsometrische Absorptionsmessung verwendet wurde.

Durch Variation der Parameter wurde versucht, die Kurven möglichst gut an die Meßdaten aus Tabelle 4 anzupassen. Das Programm nimmt diese Anpassung selbsttätig vor. Es sucht dabei nach den Parametern, die die kleinste Summe quadratischer Abweichungen von den Meßwerten ergibt. Die Abweichungen werden dabei entsprechend dem relativen Meßfehler der Punkte gewichtet.

Die besten Anpassungen, die sich mit dem einfachen Stufenmodell erzielen lassen, sind in Bild 23 (Probe R6) und 24 (R7) dargestellt. Sie entsprechen einer Grenzschichttiefe von 68 nm (R6) bzw. 35 nm (R7). Um einen Eindruck für die Abhängigkeit des Modells von der Grenzschichttiefe zu vermitteln, sind jeweils auch die berechneten Kurven für eine 10 nm größere und kleinere Grenzschichttiefe dargestellt.

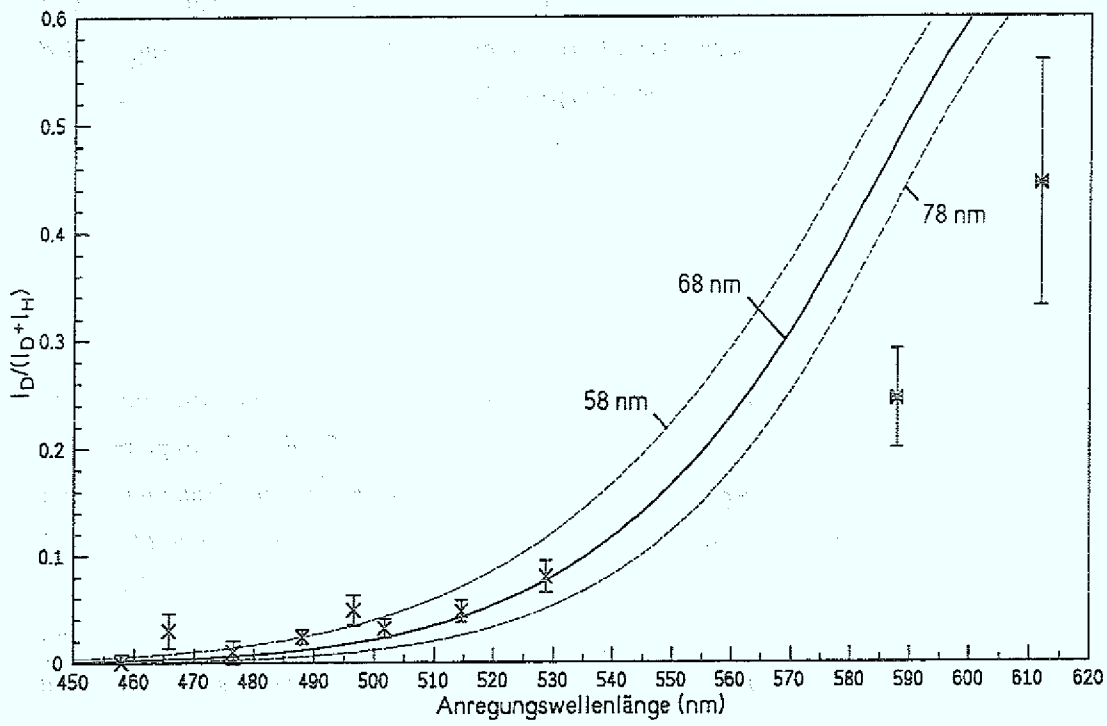


Bild 23: Probe R6, Stufenmodell

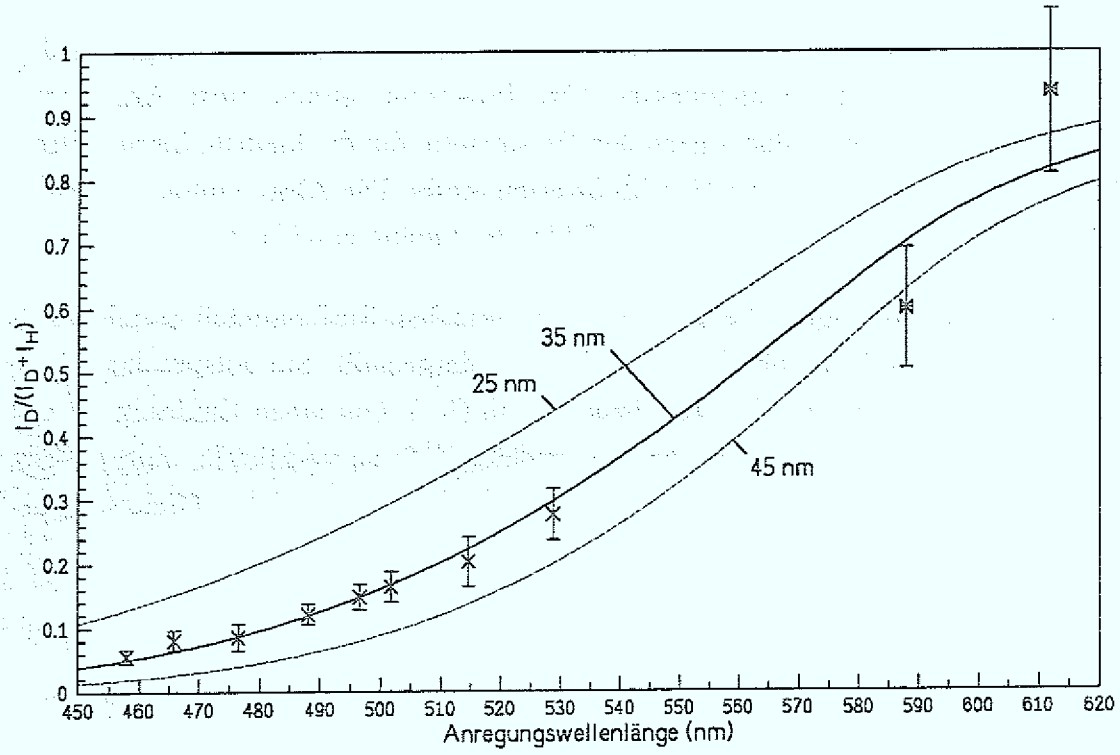


Bild 24: Probe R7, Stufenmodell

Für beide Proben lassen sich die letzten beiden Meßpunkte nicht gut durch die Modellrechnung anpassen. Sie sollten auch nicht zu stark bewertet werden. Zum einen ist die ellipsometrische Messung der Absorption in diesem Bereich nicht mehr sehr aussagekräftig, wie der Knick und die bei 1.9 eV zu große Steigung in Bild 22 zeigen. Zum anderen liegen diese Punkte schon im Grenzbereich der Gültigkeit der hier verwendeten Modelle. Die Modelle enthalten zwar die Probendicke, berücksichtigen aber keine Reflexionen an der Probenrückseite. Solange die kombinierte Ein- und Ausdringtiefe des anregenden bzw. Raman-Lichts deutlich unter der Schichtdicke liegt, spielen solche Reflexionen auch keine Rolle. Bei der längsten hier verwendeten Anregungswellenlänge von 612 nm und der dünnsten Probe R7 erreicht die Anregungsintensität im Bereich der Probenrückseite jedoch schon ca. 1/7 der eingestrahlten Anregungsintensität, und das Raman-Licht der Si-H-Streckschwingung wird kaum noch absorbiert. In einem solchen Fall können durch Mehrfachreflexionen sogar Interferenzen auftreten, die das Signal verstärken oder abschwächen. Ein Modell, das solche Fälle einschließt, wäre weitaus komplizierter.

Bei der Probe R7 (Bild 24) stimmen Modellrechnung und Meßpunkte in etwa überein. Der ermittelte Wert für die Dicke der oberen Schicht von 35 nm liegt zwar ungefähr im richtigen Bereich, weist jedoch merkliche Abweichungen von dem durch Oberflächenprofil ermittelten Wert von 55 nm ab. Diese Abweichung läßt sich nicht durch die Ungenauigkeit der Methode erklären, denn die Vergleichskurven zeigen deutlich, daß sich eine Dicke von 55 nm nicht mit den Meßpunkten in Einklang bringen ließe.

Die Meßwerte der Probe R6 streuen deutlich mehr um die berechnete Kurve (Bild 23), was mit der bei dieser Probe wesentlich kleineren Si-D-Signalstärke erklärt werden kann. Die hier ermittelte a-Si:H-Schichtdicke von 68 nm weicht allerdings noch stärker als bei der Probe R7 vom erwarteten Wert (130 nm) ab. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung bei beiden Proben soll im nächsten Unterkapitel geliefert werden.

An den aussagekräftigeren ersten acht Meßpunkten sieht man bei beiden Proben, daß die Steigung der berechneten Kurve im Vergleich zu den Meßpunkten etwas zu groß ist. Dies ist schon ein Hinweis darauf, daß der Übergang zwischen den beiden Schichten nicht stufenförmig verläuft. Je flacher der Übergang ist, desto flacher verläuft auch die gemessene Kurve; im Grenzfall einer homogenen Verteilung von Wasserstoff und Deuterium müßte sich ein konstantes Signalverhältnis ergeben. Um in diesem Punkt eine bessere Anpassung zu erzielen, wurde als

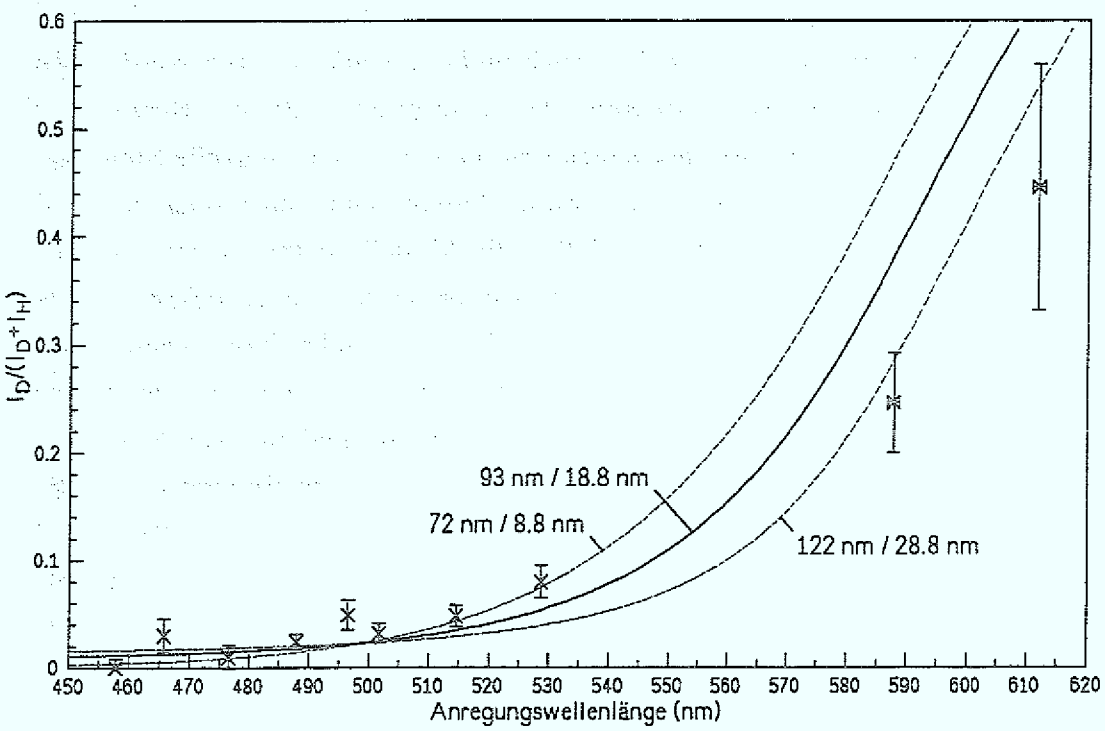


Bild 25: Probe R6, exponentielles Modell

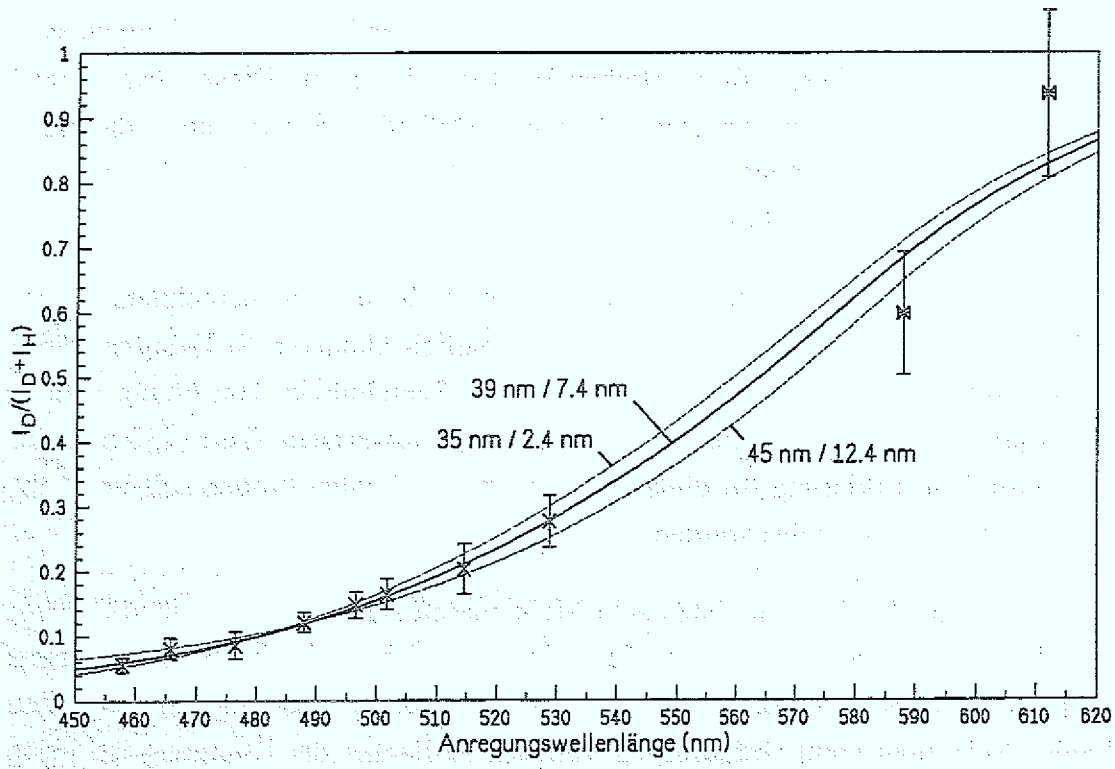


Bild 26: Probe R7, exponentielles Modell

nächstes das Modell der exponentiellen Eindiffusion angewendet. Die Ergebnisse zeigen Bild 25 und 26. Um den Einfluß des Parameters „Übergangslänge" deutlich zu machen, wurden hier jeweils auch berechnete Kurven mit um 5 nm (Probe R7) bzw. 10 nm (Probe R6) kleinerer und größerer Übergangslänge dargestellt. Die Grenzschichttiefe wurde dabei so angepaßt, daß sich wieder eine bei festgehaltener Übergangslänge bestmögliche Anpassung an die Meßpunkte ergab.

Bei beiden Proben ist das exponentielle Modell den Meßwerten besser angepaßt. An den Vergleichskurven sieht man sehr gut den Einfluß der Übergangslänge auf die Steigung der berechneten Kurve, die so durch Variation dieses Parameters besser in Einklang mit den Meßpunkten gebracht werden kann. Gegenüber dem Stufenmodell wachsen dabei die errechneten Grenzschichttiefen etwas an.

Bei der Probe R6 erhält man die beste Anpassung mit einer Grenzschichttiefe von 94 nm und einer Übergangslänge von 18.8 nm (vgl. Bild 25). Die Grenzschichttiefe liegt also bei diesem Modell schon eher im erwarteten Bereich, weicht allerdings immer noch deutlich ab. Die Meßpunkte der Probe R7 lassen sich mit diesem Modell sehr gut anpassen (vgl. Bild 26). Man erhält dabei eine Grenzschichttiefe von 39 nm und eine Übergangslänge von 7.4 nm. Diese Werte sind durchaus realistisch, wenn auch wieder die Grenzschichttiefe gegenüber dem erwarteten Wert von 55 nm zu klein ist. Aus der SNMS-Messung (vgl. Bild 4, S. 16) ergibt sich eine Übergangslänge von ca. 15 nm, die allerdings zum Teil auf die mangelnde Tiefenauflösung der Meßmethode durch Durchmischung der analysierten Schicht beim Abtragen zurückzuführen ist.

Die unterschiedlichen gemessenen Übergangslängen bei den beiden Proben können nicht auf wirkliche Profilunterschiede der Proben zurückzuführen sein, denn die Herstellung des Schichtübergangs ist bei beiden Proben identisch. Hier macht sich vielmehr die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Übergangslänge bemerkbar. Bei der Probe R6 ist sie wegen der wesentlich größeren Streuung der Meßpunkte um die berechneten Kurven deutlich größer als bei der Probe R7. Man sieht in den Bildern 25 und 26, daß für die Probe R7 die optimale Kurve den Meßpunkten besser angepaßt ist als die Vergleichskurven, während bei der Probe R6 alle drei Kurven die Messung fast gleich gut annähern. Dies läßt sich auch klar an der vom Fitprogramm ausgegebenen Summe der quadratischen Abweichungen für die verschiedenen Kurven sehen: Während die Vergleichskurven für die Probe R7 fast doppelt so hohe Abweichungssummen aufweisen wie die optimale Kurve, beträgt dieser Unterschied für die Probe R6 trotz doppelt so großer Variation der Übergangslänge nur etwa 20%.

Daß die Messungen mit zunehmender Dicke der oberen Schicht ungenauer werden, ist verständlich: Die Intensität des Ramansignals aus einer bestimmten Tiefe klingt exponentiell mit dieser Tiefe ab, so daß tiefergelegene Übergangsschichten ein deutlich schwächeres Signal liefern. Dem steht ein unverändert großes Signal aus den oberflächennahen Schichten gegenüber, was die Genauigkeit der Verhältnisbildung zusätzlich einschränkt. Durch Wahl geeigneter Anregungswellenlängen mit größerer Eindringtiefe kann dieser Nachteil zwar ausgeglichen werden, allerdings verliert man durch das flachere Abklingen der Intensität mit der Tiefe dadurch auch an Tiefenauflösung. Hinzu kommt, daß die in dieser Diplomarbeit zur Verfügung stehenden Anregungswellenlängen begrenzt waren. Aus diesen Gründen konnten aus den Proben R4 und R5 auch keine Tiefenprofile gewonnen werden.

5.6. Der Einfluß des Absorptionsverlaufs

Bei beiden Proben liegen die durch Simulation ermittelten a-Si:H-Schichtdicken im Vergleich zu den durch SNMS und Oberflächenprofilmessung gemessenen Werten zu niedrig. Diese Abweichung ist bei der dickeren Probe R6 stärker als bei der dünnen Probe R7. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, daß solche Abweichungen durch ungenau bestimmte Absorptionskoeffizienten verursacht werden können.

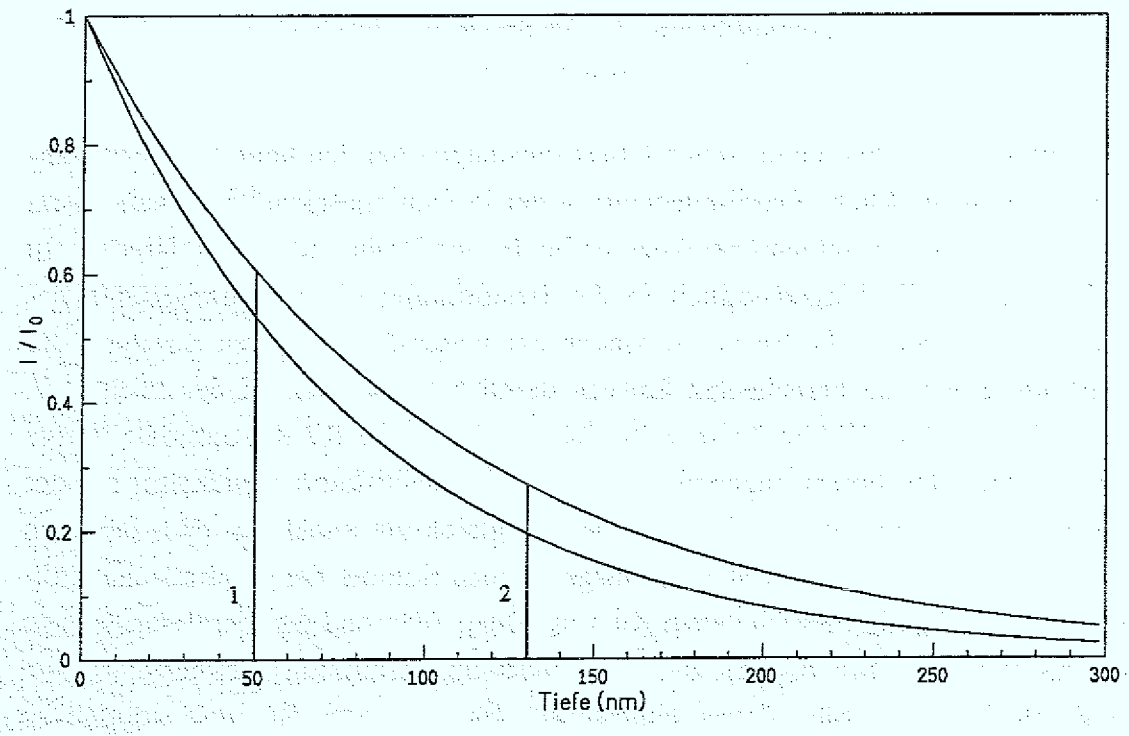


Bild 27: Intensität in der Probe bei zwei verschiedenen Absorptionskoeffizienten

Fehler im Absorptionskoeffizienten wirken sich direkt auf die durch Simulation ermittelten Grenzschichttiefen aus. Diese Auswirkung ist um so größer, je stärker das anregende Licht bis zur Grenzschicht absorbiert wird. Bild 27 verdeutlicht diesen Sachverhalt: Hier ist der Intensitätsabfall in der Probe für zwei verschiedene willkürliche Absorptionskoeffizienten aufgetragen, die sich um 20% unterscheiden. Man sieht, daß der relative Intensitätsunterschied der beiden Kurven für geringe Tiefen (Linie 1) wesentlich kleiner ist als für große Tiefen (Linie 2). Dies erklärt, warum man durch einen falschen Absorptionskoeffizienten bei der Probe R6 größere Abweichungen erhält als bei der Probe R7.

Um die Größe dieses Effekts konkret für diese Messungen zu zeigen, wurden die Simulationen aus dem vorherigen Abschnitt noch einmal mit einem gegenüber den ellipsometrisch gemessenen Werten um 20% verringerten Absorptionskoeffizienten durchgeführt. Man erhält dann die optimale Anpassung des exponentiellen Modells für die Probe R6 bei einer Grenzschichttiefe von 113 nm und einer Übergangslänge von 22.4 nm, für die Probe R7 bei einer Grenzschichttiefe von 48 nm und einer Übergangslänge von 8.9 nm. Die entsprechenden Kurven sind praktisch identisch mit den optimalen Kurven aus Bild 25 und 26. Bei beiden Proben ergibt die veränderte Absorption eine um ca. 25% größere Grenzschichttiefe, die sich damit den erwarteten Werten annähert. Zieht man die Abweichungen der beiden Absorptionsmessungen (Ellipsometrie und Transmission/Reflexion) in Betracht, ist durchaus zu erwarten, daß der wirkliche Absorptionskoeffizient kleiner ist als der ellipsometrisch bestimmte und die simulierten Grenzschichttiefen so in Übereinstimmung mit den erwarteten Werten stehen können.

5.7. Simulation der Oberflächenschicht

Für das Oberflächenmodell erwies sich eine gleichzeitige Optimierung der Deuteriumschichtdicke und der Deuteriumkonzentration als nicht durchführbar, da sich für jeden sinnvollen Konzentrationswert eine passende Schichtdicke finden läßt, mit der das Modell die Meßergebnisse gut beschreibt. Stattdessen wurde daher die Deuteriumschichtdicke in Abhängigkeit von der Konzentration für verschiedene Konzentrationswerte optimiert. Die Konzentration wird dabei (wie im Modell) relativ zur Wasserstoffkonzentration in der a-Si:H-Schicht angegeben. Für die Absorption wurden die ellipsometrisch gemessenen Werte verwendet.

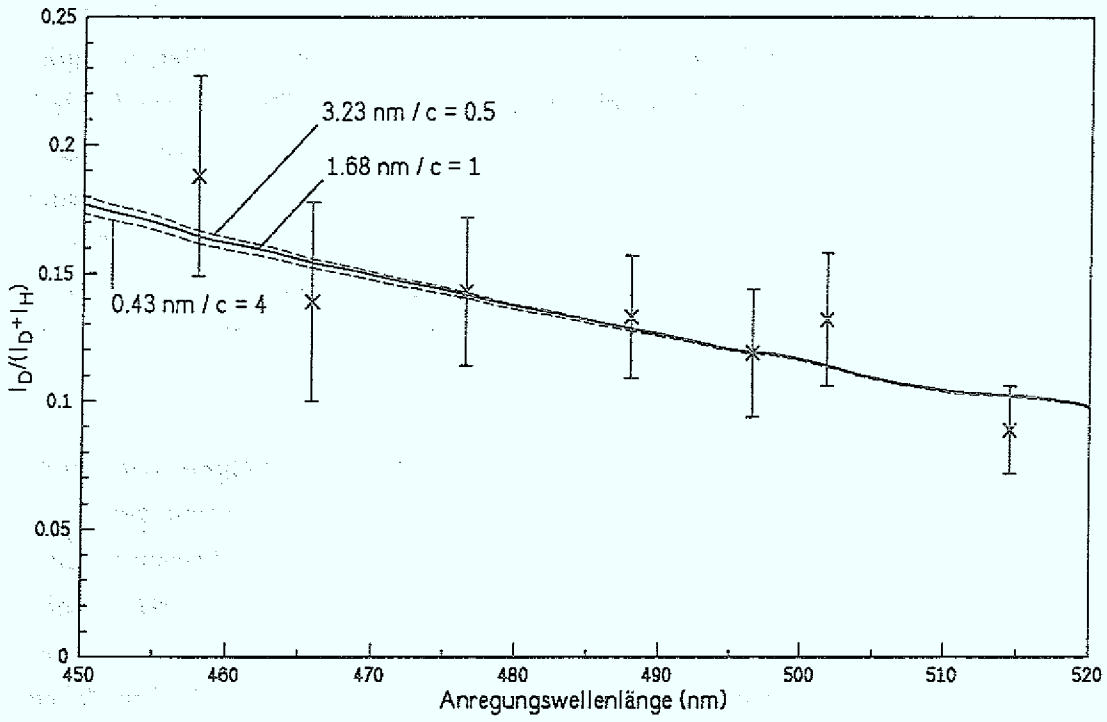


Bild 28: Probe D2, Oberflächenmodell

Bild 28 zeigt die besten Anpassungen für relative Konzentrationen von 0.5, 1 und 4. Die korrespondierende Dicken der Deuteriumschicht sind 3.23 nm, 1.68 nm und 0.43 nm. Die drei Kurven weichen nur geringfügig voneinander ab; für höhere Konzentrationen und entsprechend dünnere oberflächennahe Schichten ergibt sich kaum noch eine Änderung. Die Schwankungen in den Kurven bei größeren Wellenlängen sind durch Ungenauigkeiten in der Absorptionsmessung bedingt.

Das Oberflächen-Stufenmodell beschreibt die Meßwerte gut. Aus dem gleichen Verlauf von Modell und Meßwerten ist zu schließen, daß Deuterium in der Probe wirklich nur in einer dünnen oberflächennahen Schicht vorkommt und nicht in das Probeninnere eindiffundiert ist.

Das Produkt aus Konzentration und Schichtdicke ist für die verschiedenen Kurven annähernd konstant. Aus diesem Grund ändert sich auch die berechnete Intensität des Si-D-Signals praktisch nicht; die unterschiedlichen Steigungen werden durch eine Änderung in der Si-H-Intensität verursacht. Denn durch Verkleinerung der Oberflächenschichtdicke wächst der Anteil der a-Si:H-Schicht im angeregten Volumenbereich und damit das Si-H-Signal, das $I_D/(I_D+I_H)$-Verhältnis

wird kleiner. Dieser Effekt ist relativ für kurze Eindringtiefen größer, so daß die Steigung der berechneten Kurve abnimmt.

Der fast gleiche Verlauf der Kurven für verschiedene Konzentrations-/Dickenpaare zeigt, daß die Methode nicht sensitiv gegenüber diesen Parametern einzeln ist und – wie bereits erwähnt – so nicht für die getrennte Bestimmung der Deuteriumkonzentration und der Oberflächenschichtdicke eingesetzt werden kann. Eventuell ließe sich mit Anregungswellenlängen im UV die Schichtdicke mit begrenzter Genauigkeit bestimmen, eine Messung des Konzentrationsverlaufs ist jedoch so dicht unter der Oberfläche nicht möglich. Sehr wohl kann dagegen auch mit diesen Anregungswellenlängen das Produkt aus Deuteriumkonzentration und Oberflächenschichtdicke und damit die Deuterium-Oberflächenbelegung (Deuterium pro Fläche) der Probe gemessen werden. Bei der Probe D2 entspricht dieser Wert dem Wasserstoffgehalt in einer ca. 1.7 nm dicken Schicht des a-Si:H-Grundmaterials. Diese relative Aussage kann z.B. über Vergleichsmessungen der Si-H-Linie einer Probe mit bekanntem Wasserstoffgehalt in absolute Werte umgerechnet werden.

Wie auch beim a-Si:H/a-Si:D-Schichtsystem hängt die Genauigkeit der Meßmethode entscheidend von der genauen Bestimmung des Absorptionskoeffizienten ab. Auf die Stärke des Si-D-Signals hat die Absorption wegen der gegen die Eindringtiefe kleinen Schichtdicke kaum einen Einfluß. Das angeregte a-Si:H-Volumen und damit die Si-H-Signalstärke sind hingegen (unter Vernachlässigung der dünnen oberflächennahen a-Si:D-Schicht) direkt proportional zur kombinierten Ein- und Ausdringtiefe, so daß das $I_D/(I_D+I_H)$-Verhältnis bei kleinen Si-D-Signalen bzw. großen Si-H-Signalen annähernd proportional zum Absorptionskoeffizienten ist. Fehler im Absorptionskoeffizienten machen sich damit etwa in gleicher Größe auch in der gemessenen Deuteriumbelegung bemerkbar.

6. Diskussion und Ausblick

6.1. Vor- und Nachteile dieser Methode gegenüber SIMS/SNMS

Die Sekundärionen-Massenspektroskopie bzw. Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie ist als gängige Methode der Tiefenprofilbestimmung sicherlich das Verfahren, das am ehesten mit der tiefenaufgelösten Ramanspektroskopie zu vergleichen ist. Auch von der benötigten Meßzeit sind die beiden Verfahren etwa gleich. Bei dem Vergleich dieser beiden Meßverfahren sollten sie nicht als „Konkurrenten" betrachtet werden, denn beide haben ihre eigenen Vor- und Nachteile, so daß die Entscheidung für eine der beiden Methoden sich auch nach der Aufgabenstellung richtet.

Die Nachweisgrenze liegt bei dem hier vorgestellten Verfahren sicher höher als bei SIMS/SNMS. Mit SIMS lassen sich Konzentrationen über eine Spanne von mehreren Größenordnungen nachweisen, die Nachweisgrenze bei SNMS liegt höher zugunsten verminderter Probleme mit Aufladungseffekten gegenüber SIMS. Speziell auf dem Gebiet der Wasserstoff- und Deuteriummessung in einem a-Si:H/a-Si:D-System hat SNMS Schwächen, denn durch die notwendige Isotopenkorrektur geht ein Teil der Genauigkeit wieder verloren. Das SNMS-Profil in Bild 4 (S. 16) zeigt dies an der Streuung der Meßwerte.

Ein Schwachpunkt der tiefenaufgelösten Ramanspektroskopie ist, daß eine absolute Tiefenmessung eine genaue Bestimmung des Absorptionskoeffizienten voraussetzt. Allerdings liefert auch die SIMS/SNMS-Messung keine absoluten Tiefeninformationen, da die Sputterraten materialabhängig sind.

Im oberflächennahen Bereich bereitet die Messung mit SIMS/SNMS Schwierigkeiten. Die relative Empfindlichkeit dieses Verfahrens auf verschiedene Elemente hängt von den umgebenden Elementen in der gerade untersuchten Schicht ab, so daß z.B. schon eine dünne Oxidschicht auf der Probenoberfläche ausreicht, um die Aussagekraft der Ergebnisse in Oberflächennähe zu zerstören. Außerdem muß sich am Anfang der Messung erst ein Gleichgewicht der ausgelösten Teilchen einstellen, bevor die Konzentrationen korrekt bestimmt werden können. Es bietet sich daher an, gerade oberflächennahe Profilmessungen mit der tiefenaufgelösten Ramanspektroskopie durchzuführen. Die hier ebenfalls durchgeführte Messung von Deuterium-Oberflächenbelegungen ist mit SIMS/SNMS überhaupt nicht möglich, die Aussagekraft der tiefenaufgelösten Ramanspektroskopie auf diesem Gebiet kann durch Einsatz kurzer Anregungswellenlängen noch verbessert werden.

6.2. Anwendungsbereiche

Diffusionsexperimente spielen eine große Rolle bei der Untersuchung des Verhaltens von Wasserstoff in a-Si:H. Aus zwei Gründen ist die tiefenaufgelöste Ramanspektroskopie hier besonders von Vorteil: Zum einen sind die interessierenden Bereiche (bei Eindiffusion von Wasserstoff oder Deuterium durch Behandlung der Probe mit einem Wasserstoff- bzw. Deuteriumplasma und Tempern) in Oberflächennähe, also im richtigen Bereich für tiefenaufgelöste Ramanspektroskopie. Zum anderen ist hier ein Vorteil in der Zerstörungsfreiheit der Meßmethode zu sehen. Dadurch ist es möglich, eine Probe in mehreren Schritten zu tempern und die Diffusion in der Probe zu verfolgen.

Auch die Interdiffusion in einem a-Si:H/a-Si:D-Schichtsystem, wie es auch in dieser Diplomarbeit verwendet wurde, ist mit diesem Verfahren zu verfolgen. Um die volle Genauigkeit nutzen zu können, sollte dabei die obere Schicht dünn gehalten werden.

Die Messung von oberflächennahen Deuteriumschichten ist mit der tiefenaufgelösten Ramanspektroskopie ebenfalls möglich. Im Gegensatz zu anderen Meßmethoden wie Infrarotabsorption bietet sie dabei den Nachweis, daß sich das gemessene Deuterium auf eine dünne oberflächennahe Schicht beschränkt. Außerdem liegt die Nachweisgrenze der Infrarotabsorption für dünne deuterierte Schichten höher, da sie ein integrales Signal über die gesamte Probendicke liefert, von der die Deuteriumschicht nur einen geringen Bruchteil ausmacht. Bei der hier vermessenen Probe würde man im Infrarotspektrum ein Si-D-Signal erwarten, das nur ca. 1/350 so groß wie das Si-H-Signal ist.

Darüberhinaus ist die tiefenaufgelöste Ramanspektroskopie natürlich die Meßmethode der Wahl für alle Fragestellungen, für die tiefenaufgelöste Informationen über Einbauart und Bindungskonfiguration von Bedeutung sind. Zum Beispiel können bei der Diffusion in reinen a-Si:H-Proben die Anteile des isoliert eingebauten und des an innere Oberflächen gebundenen Wasserstoffs tiefenaufgelöst gemessen und so über mehrere Temperschritte hinweg Änderungen verfolgt werden.

6.3. Ausblick

Tiefenaufgelöste Ramanspektroskopie ist nicht auf a-Si:H/a-Si:D-Systeme beschränkt. Es ist z.B. auch denkbar, von reinen a-Si:H-Proben mit örtlich variierendem Wasserstoffgehalt ein Wasserstoff-Tiefenprofil aufzunehmen. Für absolute Aussagen über den Wasserstoffgehalt müßten allerdings Vergleichsmes-

sungen an homogenen Proben mit bekanntem Wasserstoffgehalt durchgeführt werden.

Auch ist z.B. die Anwendung auf mikrokristallines Silizium möglich, um ein Tiefenprofil des mikrokristallinen Anteils zu bestimmen. Die Kristallite in mikrokristallinem Silizium liefern ein gegenüber dem amorphen Anteil verschobenes Ramansignal, so daß man aus dem Ramanspektrum auf den Kristallit-Anteil schließen kann. In nicht tiefenaufgelöster Form ist dies bereits eine gängige Meßmethode.

Für andere Aufgabenstellungen müssen natürlich neue Computermodelle entwikkelt werden, in denen auch andere Profilverläufe als die hier verwendeten stufenförmigen bzw. exponentiellen zur Modellrechnung benutzt werden. Bei Diffusionsprozessen ist z.B. die Errorfunktion ein häufig verwendeter Ansatz. Es existieren bereits Modelle, die solche Diffusionsprofile berechnen; eine Übernahme dieser Profile zur Berechnung von Ramanintensitätskurven ist möglich und wünschenswert. Allerdings ist dafür eine numerische Integration erforderlich, die den Rechenaufwand erheblich steigert. Bei einer größeren Anzahl genügend genauer Meßpunkte ist eventuell sogar die Anpassung z.B. einer Spline-Kurve mit vielen Stützstellen denkbar, so daß man quasi eine freie Profilbestimmung durchführen kann.

Um die Genauigkeit des Verfahrens zu steigern, sollte an den Punkten angesetzt werden, die in dieser Diplomarbeit die Meßfehler maßgeblich beeinflußt haben. Die Laserleistung sollte während der Messung aufgezeichnet werden, um Einflüsse von Schwankungen auszuschalten. Sehr hilfreich wäre auch eine bekannte Effizienzkurve des Spektrometers und der CCD-Kamera, die direkt zur Korrektur der Meßwerte verwendet werden könnte.

Wünschenswert wäre auch eine größere Anzahl möglicher Anregungswellenlängen, um in der Wahl der Meßpunkte die Dickenverhältnisse der Probe besser berücksichtigen zu können. Diese Anregungswellenlängen könnten u.a. von einem Krypton-Laser zur Verfügung gestellt werden. Ideal wäre natürlich eine kontinuierlich einstellbare Anregungswellenlänge. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden dazu Versuche unternommen, als Anregung eine Xenon-Lampe mit nachgeschaltetem Monochromator zu benutzen. Die dabei zur Verfügung stehenden Intensitäten erwiesen sich jedoch als erheblich zu niedrig. Abhilfe könnte hier geschaffen werden durch Verwendung einer wesentlich stärkeren Lampe, durch größere Spaltbreiten unter Verzicht auf spektrale Auflösung der Monochromatoren und durch verlängerte Meßzeiten. Im Gegensatz zur Anregung durch Laser

bietet dieser Versuchsaufbau auch die Möglichkeit, den Wechsel der Anregungswellenlänge und damit den ganzen Versuchsablauf zu automatisieren.

6.4. Zusammenfassung

Die vorliegenden Messungen zeigen, daß mit der in dieser Diplomarbeit vorgestellten neuen Methode der tiefenaufgelösten Ramanspektroskopie Informationen über Wasserstoff-/Deuteriumprofile gewonnen werden können. Voraussetzung für die Möglichkeit einer genauen Auswertung ist, daß sowohl das Si-D-Signal wie auch das Si-H-Signal stark genug sind, um hinreichend genau gemessen werden zu können.

Unabhängig von der Tiefe des Übergangs kann dies durch Wahl passender Anregungswellenlängen geschehen, sofern geeignete Laser zur Verfügung stehen. Allerdings wird dem eine Grenze gesetzt durch die Probleme, die auftreten, sobald die Probenrückseite einen meßbaren Signalbeitrag liefert (Reflexionen an der Probenrückseite und Interferenzen). Auch sinkt die absolute Auflösung für den Profilverlauf mit zunehmender Tiefe der interessierenden Grenzschicht, da auch bei Verfügbarkeit passender Anregungswellenlängen nur die relative Tiefenauflösung gleichbleiben kann. Aus diesen Gründen eignet sich die Methode der tiefenaufgelösten Ramanspektroskopie am besten für dicht unter der Oberfläche liegende Profile. Die vorliegende Arbeit bestätigt diese theoretischen Überlegungen durch die Messungen, die an der Probe mit der dünnsten oberen Schicht deutlich genauer ausfielen als an der dickeren Probe.

Ein kritischer Punkt bei der Messung des Tiefenprofils auf einer absoluten Skala ist die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Probe. Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, hängen die ermittelten Tiefenwerte stark von der Absorption ab. Da der interessante Bereich gerade an der Grenze des Bereichs liegt, der mittels Ellipsometrie noch zuverlässig bestimmt werden kann, ist eine zusätzliche Transmissionsmessung an der Probe sinnvoll, die die ellipsometrischen Absorptionsdaten ergänzt. Für Aufgabenstellungen, bei denen es weniger auf genaue Absoluttiefen in der Bestimmung des Tiefenprofils ankommt, kann allerdings auch auf die aufwendige ellipsometrische Messung verzichtet und stattdessen auf Literaturdaten zurückgegriffen werden.

Durch Messungen an einer a-Si:H-Probe, in der Wasserstoff sowohl isoliert eingebaut als auch an innere Oberflächen gebunden vorkam, konnte gezeigt werden, daß die vorgestellte Meßmethode als einzige bekannte Methode in der Lage ist, tiefenaufgelöste Informationen über die Art des Wasserstoffeinbaus zu liefern.

Abschließend kann gesagt werden, daß die tiefenaufgelöste Ramanspektroskopie auf einigen Gebieten durchaus als sinnvolle Alternative oder Ergänzung zu SIMS- oder SNMS-Messungen eingesetzt werden kann. Besonders auf dem Gebiet der Wasserstoff- und Deuteriumdiffusionsmessung in a-Si:H bietet sie Vorteile.

7. LITERATURVERZEICHNIS

1 W. Beyer, in *Tetrahedally-Bonded Amorphous Semiconductors*, ed. D. Adler und H. Fritzsche, Plenum Press, New York (1985)

2 D. E. Carlson und C. W. Magee, Appl. Phys. Lett. 33, 81 (1978)

3 H. Wagner und W.Beyer, Solid State Comm. 48, 585 (1983)

4 C. V. Raman und K. S. Krishnan, Indian J. Phys. 2, 387 (1928)

5 H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik*, 2. Auflage (1988) Springer-Verlag

6 M. H. Brodsky, in *Light Scattering in Solids I*, ed. M. Cardona, 2. Auflage (1983) Springer-Verlag

7 P. D. Persans, in *Amorphous Silicon and Related Materials*, ed. H. Fritzsche, World Scientific Publishing Company (1988)

8 W. A. Kamitakahara et al., Phys. Rev. Lett. 52, 644 (1984)

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

10 R. M. Dawson et al., 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., 680 (1992)

11 R. Shuker und R.W. Gammon, Phys. Rev. Lett. 25, 222 (1970)

12 D. Bermejo und M. Cardona, J. Non-Cryst. Solids 32, 405 (1979)

13 W. Beyer, J. Herion und H. Wagner, J. Non-Cryst. Solids 114, 217 (1989)

14 Spex 1404-Handbuch, Gittereffizienzkurve (Bausch & Lomb)

15 Y. Hishikawa et al., 9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., 37 (1989)

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. H. Lüth danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit am Institut für Schicht- und Ionentechnik. Für die Möglichkeit, die Arbeit in der Abteilung Photovoltaik des ISI durchzuführen, danke ich Herrn Prof. Dr. H. Wagner.

Besonders danke ich Herrn Dr. R. Carius für die Betreuung meiner Diplomarbeit, für seine zahlreichen Anregungen und für die Hilfe bei der Lösung auftauchender Probleme.

Herrn Dr. W. Beyer danke ich für die Herstellung der a-Si:H/a-Si:D-Schichten. Für die RIE-Ätzung danke ich Herrn Dipl.-Ing. F. Ringelmann und Herrn Dipl.-Ing. F.-J. Schröteler vom Institut für Schicht- und Ionentechnik, Abteilung Ionen- und Lithographietechnik.

Für die Deuterium-Beglimmung möchte ich Herrn Dipl.-Phys. P. Hapke, Herrn Dr. M. Tzolov und Herrn Dr. F. Siebke danken.

Mein herzlicher Dank gilt auch Herrn Dr. J.-Th. Zettler von der Technischen Universität Berlin für die prompte Durchführung der ellipsometrischen Messungen.

Für die SNMS-Analyse bin ich Herrn Dipl.-Phys. M. Gastel und Herrn Dr. U. Breuer von der Zentralabteilung für Chemische Analysen zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. Th. Eickhoff und Herrn F. Birmans danke ich für die Einarbeitung in die Bedienung des Perkin-Elmer-Zweistrahlphotometers und für wertvolle Hinweise zur Auswertung der Transmissions- und Reflexionsmessungen.

Für die Hilfe bei Problemen technischer Art danke ich Herrn F. Eggenweiler. Herrn Dipl.-Ing. W. Hilgers danke ich für die Unterstützung beim Aufbau der Steuerungselektronik. Mein Dank geht auch an Herrn H. M. Schwan und seine Mitarbeiter von der Werkstatt des Instituts für Schicht- und Ionentechnik sowie Herrn R. Otto vom ISI-Elektroniklabor für die Anfertigung von Einzelteilen für den Versuchsaufbau.

Allen Mitarbeitern der Abteilung Photovoltaik des Instituts für Schicht- und Ionentechnik möchte ich für die freundschaftliche und anregende Atmosphäre im Institut danken.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-3007
Dezember 1994
ISSN 0944-2952