

Charakterisierung von a-Si:H/c-Si-Heterokontakten
und dünnen Schichten aus hydrogenisiertem amorphem Silizium,
hergestellt mittels gepulstem DC-Magnetronspütern

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von: Diplom-Physiker Frank Nobis
geboren am: 22. Februar 1974 in: Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)
eingereicht am: 24. Januar 2013
Gutachter: Prof. Dr. Frank Richter
 Prof. Dr. Dr. h. c. Dietrich R. T. Zahn

Tag der Verteidigung: 17. September 2013

Bibliographische Beschreibung

Nobis, Frank

„Charakterisierung von a-Si:H/c-Si-Heterokontakten und dünnen Schichten aus hydrogenisiertem amorphem Silizium, hergestellt mittels gepulstem DC-Magnetronspütern“

Dissertation, Technische Universität Chemnitz, Institut für Physik, 2013

(121 Seiten, 68 Abbildungen, 9 Tabellen, 88 Literaturstellen)

Referat

Dünne Schichten aus hydrogenisiertem amorphem Silizium a-Si:H spielen für die Photovoltaik eine wichtige Rolle. Einerseits kommt für die Dünnschicht-Photovoltaik unterschiedlich dotiertes a-Si:H in den Schichten einer p-i-n-Solarzelle zur Anwendung, andererseits stellen Heterokontakt-Solarzellen aus amorphem und kristallinem Silizium (a-Si:H/c-Si) wegen ihres hohen Wirkungsgrades derzeit ein sehr aktuelles Forschungsthema dar.

Die Abscheidung der a-Si:H-Schichten im Rahmen dieser Arbeit erfolgt mit der Methode des Magnetronspüterns (Kathodenzerstäubung). Dieses für die *in-line*-Beschichtung etablierte Verfahren wird speziell für die Photovoltaik noch nicht in industriellem Maßstab eingesetzt (lediglich für transparente leitfähige Oxide TCO). Insbesondere existiert nur eine geringe Zahl von Veröffentlichungen zu Heterokontakten, welche mittels Magnetronspütern hergestellt wurden. Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist daher die Herstellung sowie Charakterisierung solcher Heterokontakte unter dem Aspekt variierter Abscheide- und Prozessparameter (Substrattemperatur, Wasserstoffflussrate, Ionenbeschuss). Das für das Spütern erforderliche Plasma wird mit einer im Mittelfrequenzbereich gepulsten Gleichspannung angeregt. Ein dadurch mehr oder weniger ausgeprägter Ionenbeschuss der wachsenden Schichten in Abhängigkeit der Pulsparameter wird hier analysiert. Die Charakterisierung der Heterokontakte erfolgt hauptsächlich anhand deren Strom-Spannung-Kennlinien, welche auch bei variierter Temperatur gemessen werden. Erzielte Gleichrichtungsverhältnisse um 10000:1 sowie Diodenidealitätsfaktoren $\eta \approx 1,3$ kennzeichnen (p)a-Si:H/(n)c-Si-Heterokontakte mit den besten halbleiterphysikalischen Eigenschaften. Bei zu schwacher Schichthydrogenisierung wurde ein Ladungstransportmechanismus nachgewiesen, welcher in der Literatur als *multi-tunneling capture-emission* MTCE bekannt ist. Eine erhöhte Hydrogenisierung unterdrückt diesen Mechanismus nahezu vollständig. Durch Abscheidung unterschiedlich stark bordotierter a-Si:H-Schichten wird außerdem die Dotiereffizienz beurteilt. Hohe Werte sind bei amorphen Halbleitern im Allgemeinen schwer zu erreichen. Die mit stärkerer Dotierung erhöhte Gleichrichterwirkung lieferte hier ein Indiz für eine nachweisbare Dotiereffizienz.

Schlagwörter

hydrogenisiertes amorphes Silizium a-Si:H, gepulstes DC-Magnetronspütern, Heterokontakt, *multi-tunneling capture-emission* MTCE, Diode, Diodenidealitätsfaktor, Aktivierungsenergie, Ionenbeschuss, Dotiereffizienz

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Hydrogenisiertes amorphes Silizium	5
2.1.1	Strukturelle Eigenschaften	5
2.1.2	Elektronische Eigenschaften	6
2.1.3	Dotierbarkeit von a-Si:H	7
2.2	Schichtabscheidung	9
2.2.1	Magnetronspuffern	11
2.2.2	Abscheideparameter und -bedingungen	11
2.3	Elektrischer Ladungstransport in a-Si:H	13
2.4	a-Si:H/c-Si-Heterokontakte	16
2.4.1	Beschreibung im Bändermodell	17
2.4.2	Strom-Spannung-Charakteristik	20
2.4.3	Strom-Spannung-Charakteristik bei variierter Temperatur	23
3	Experiment	25
3.1	Beschreibung der Sputteranlagen	25
3.1.1	PLS 570	25
3.1.2	S 400	26
3.2	Beschreibung der Probenherstellung	29
3.2.1	Targets	29
3.2.2	Substrate	30
3.2.3	Probengeometrie	30
3.2.4	Schichtherstellung	32
3.3	Beschreibung der Messmethoden	35
3.3.1	Strom-Spannung-Messung	35
3.3.2	Vierspitzenmessung	37
3.3.3	Schichtdickenmessung	38
3.3.4	Sekundärionen-Massenspektrometrie SIMS	38
3.3.5	Infrarot-Spektroskopie FTIR	38
3.3.6	Raman-Spektroskopie	39
3.3.7	Spektroskopische Ellipsometrie VASE	39
3.3.8	Ladungstransientenspektroskopie QTS	40

4	Ergebnisse: a-Si:H-Schichten	41
4.1	Schichtzusammensetzung und -struktur	41
4.1.1	Dotierung und Verunreinigungen: SIMS	41
4.1.2	Wasserstoffgehalt: FTIR	44
4.1.3	Amorphizität: Raman-Spektroskopie	46
4.2	Spezifischer elektrischer Schichtwiderstand	47
4.2.1	Schwach vs. stark bordotierte Schichten	47
4.2.2	Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate	48
4.3	Zustandsdichte am Fermi-Niveau und Aktivierungsenergie	52
4.4	Optische Bandlücke	54
5	Ergebnisse: a-Si:H/c-Si-Heterokontakte	57
5.1	Pn-Heterokontakte	57
5.1.1	Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate	57
5.1.2	Pulsparameter und Substratpotential	79
5.1.3	Abscheiderate und Schichtdicke	88
5.1.4	Target- und Substratdotierung	90
5.1.5	Thermische Schichtstabilität	92
5.2	Np-Heterokontakte	93
5.2.1	Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate	93
5.2.2	Substratdotierung	97
6	Zusammenfassung und Ausblick	99
	Literaturverzeichnis	101
	Selbständigkeitserklärung	109
	Lebenslauf	111
	Danksagung	113
	Förderhinweis	115

1 Einleitung

Die enorme Bedeutung der Photovoltaik als wohl unerschöpfliche alternative Energiequelle liegt auf der Hand. Das rasante Wachstum dieses Industriezweigs in den letzten Jahrzehnten offenbart jedoch in zunehmendem Maße auch dessen Ressourcenabhängigkeit. Speziell zur Herstellung einer klassischen, waferbasierten Solarzelle aus kristallinem Silizium c-Si entfallen ca. 50 % der Gesamtkosten auf ebendiesen Wafer [Poor06]. Dabei dient ein Großteil des einige hundert Mikrometer dicken c-Si lediglich der mechanischen Stabilität; die eigentliche Lichtabsorption findet innerhalb weniger zehn Mikrometer statt. Hier setzt das Konzept der Dünnschichtsolarzelle an ([Zema06] S. 173 ff.). Als Trägermaterial dient preisgünstiges Glas, Kunststoff oder auch Metall, was gleichzeitig großflächige Solarmodule ermöglicht. Das Absorbermaterial ist beispielsweise intrinsisches amorphes¹ hydrogenisiertes Silizium (i)a-Si:H. Dessen Absorptionskoeffizient ist im Vergleich zu c-Si im Bereich des sichtbaren Lichts etwa ein bis zwei Größenordnungen höher, sodass Schichtdicken von wenigen hundert Nanometern ausreichend sind. Diese Absorberschicht befindet sich zwischen zwei dünnen p- bzw. n-leitenden Schichten aus entsprechend dotiertem amorphem Silizium, welche das elektrische Feld zum Absaugen der photogenerierten Ladungsträger aufbauen. Diese p-i-n-Struktur hat letztlich eine Dicke von kaum einem Mikrometer, was eine beträchtliche Materialersparnis darstellt.

Ein weiteres und für die Photovoltaik sehr aktuelles Thema stellt das Konzept einer a-Si:H/c-Si-Heterokontakt-Solarzelle dar [vSar12]. Hier steht nicht die Materialersparnis, sondern der hohe erzielbare Wirkungsgrad² im Vordergrund. Eine Heterokontakt-Solarzelle von SANYO Electric [Mish11] mit einem Wirkungsgrad von 23 % stellt hier die derzeitige Referenz dar.

Die amorphe Struktur der abgeschiedenen Schichten ist eine direkte Konsequenz aus der niedrigen Substrattemperatur während der Abscheidung von um die 200 °C. Um (poly)kristallines Silizium zu erhalten, wären etwa 500 °C erforderlich [Rein02]. Eine direkte Folge des amorphen, also vergleichsweise ungeordnet aufgewachsenen Materials sind strukturelle Defekte, welche sich hauptsächlich als offene Bindungen (*dangling bonds*) im Siliziumnetzwerk äußern. Da diese die Halbleitereigenschaften des Materials massiv verschlechtern, müssen sie abgesättigt werden. Hierfür wird dem Material meist schon während der Abscheidung Wasserstoff zugesetzt, welcher die offenen Bindungen passiviert. Das abgeschiedene Material wird somit als hydrogenisiertes amorphes Silizium a-Si:H, in der englischsprachigen Literatur *hydrogenated amorphous silicon*, bezeichnet.

Die Abscheidung solcher Schichten kann beispielsweise anhand der chemischen oder

¹griechisch für gestaltlos

²Verhältnis aus elektrisch abgegebener Leistung und einfallender Strahlungsleistung

aber physikalischen Dampfphasenabscheidung erfolgen (*chemical vapor deposition* CVD oder *physical vapor deposition* PVD). Bei ersterer wird, im Falle von Siliziumschichten, beispielsweise gasförmiges Silan SiH_4 mittels eines Plasmas chemisch zerlegt. Zur Gruppe der PVD-Verfahren wiederum gehört die sogenannte Kathodenzerstäubung, bei der ein Festkörper mittels eines Plasmas auf atomarer Ebene zerstäubt wird. Ein verbreitetes Verfahren ist dabei das Magnetronspütern (*to sputter*: (weg)spritzen), welches später noch näher erläutert wird. Dies ist schlussendlich die Methode, welche in dieser Arbeit angewendet wird, um dünne a-Si:H-Schichten abzuscheiden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Verbundprojekts „*in-line* Solarzellen-Fertigung auf Siliziumbasis (SoSi)“ bzw. der Initiative „Solarfabrik 2020“ [Solar] angefertigt. Als die Hauptziele der Arbeit werden festgehalten:

- Die Methode des Magnetronspüterns, bei Plasmaanregung mit gepulster Gleichspannung, soll hinsichtlich der Eignung zur Abscheidung dünner amorpher Siliziumschichten für photovoltaische Anwendungen untersucht und, soweit möglich, etabliert werden. Dieses PVD-Verfahren erlaubt zudem (im Gegensatz zur CVD mit SiH_4) eine separate Untersuchung der Rolle des Wasserstoffs.
- Die amorphen Siliziumschichten sollen bezüglich struktureller und elektrischer Eigenschaften charakterisiert werden. Im Vordergrund steht dabei, inwieweit primäre Abscheidebedingungen wie Substrattemperatur und Wasserstoffpartialdruck sowie darüberhinaus bestimmte Parameter der gepulsten Plasmaentladung diese Eigenschaften beeinflussen.
- Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Herstellung sowie halbleiterphysikalischen Charakterisierung von a-Si:H/c-Si-Heterokontakten. Diese in Abhängigkeit der Abscheidebedingungen mehr oder weniger gut gleichrichtenden pn-Übergänge dienen der qualitativen und auch quantitativen Beurteilung der erzielten a-Si:H-Schichten. Eine besondere Motivation liegt in der Tatsache, dass zu Heterokontakten, welche mittels PVD-Verfahren hergestellt wurden, nur eine sehr überschaubare Zahl von Veröffentlichungen existiert, ganz im Gegensatz zu solchen aus CVD-Verfahren.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt. Einleitend wird auf strukturelle und elektr(on)ische Eigenschaften von a-Si:H eingegangen. Weiterhin wird die genutzte Abscheidemethode des Magnetronspüterns umrissen. Im Anschluss daran wird die notwendige Theorie zu Heterokontakten erklärt. Dies schließt deren Beschreibung im Bändermodell sowie verschiedene Ladungstransportmodelle und deren Auswirkung auf die Strom-Spannung-Charakteristik ein.

Kapitel 3 befasst sich mit experimentellen Details der Probenherstellung und -charakterisierung. Es werden hier die Beschichtungsanlagen sowie messtechnischen Vorrichtungen und Prozeduren beschrieben.

Kapitel 4 enthält die Ergebnisse, welche an a-Si:H-Schichten erzielt wurden. Dazu gehören strukturelle und elektrische Schichteigenschaften in Abhängigkeit wichtiger Abscheideparameter, wie Substrattemperatur und Wasserstoffpartialdruck bzw. -flussrate.

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse zu a-Si:H/c-Si-Heterokontakten präsentiert. Hier werden hauptsächlich die Auswirkungen von ebenfalls Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate diskutiert. Hinzu kommt der Einfluss des Ionenbeschusses der wachsenden a-Si:H-Schicht durch variierte Parameter der gepulsten Plasmaentladung.

Abgeschlossen wird die Arbeit mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse in Kapitel 6.



2 Theoretische Grundlagen

2.1 Hydrogenisiertes amorphes Silizium

In den folgenden drei Unterabschnitten werden einige grundlegende Eigenschaften von hydrogenisiertem amorphem Silizium a-Si:H vorgestellt. Dazu gehören die Struktur selbst, die Bandstruktur sowie die Dotierbarkeit des Materials.

Für eine umfassende Einarbeitung in diese und weitere Aspekte wird auf zwei Standardwerke verwiesen; zum Einen ist dies „*Hydrogenated amorphous silicon*“ von R. A. Street [Stre91], zum Zweiten der Doppelband „*The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon*“ von J. D. Joannopoulos und G. Lucovsky [Joan84].

2.1.1 Strukturelle Eigenschaften

Kennzeichnend für amorphes Material ist, dass die strukturellen Symmetrien, wie sie für kristalline Festkörper typisch sind, nicht mehr vorkommen. Es existiert damit im Festkörperverbund keine Fernordnung mehr. Lediglich die Nahordnung ist noch gegeben, wonach amorphes Silizium a-Si wie sein kristallines Gegenstück c-Si eine tetraedrische Struktur hat (ca. 109°). Die Bindungswinkel und -längen sind jedoch Schwankungen unterworfen. Für erstere sind diese mit bis zu etwa 10% beziffert, letztere liegen deutlich darunter ([Stre91] S. 62).

Eine Folge der gestörten Gittersymmetrie sind strukturelle Defekte, welche sich als offene Siliziumbindungen (*dangling bonds*, Abb. 2.1) äußern. Diese verschlechtern die elektronischen Eigenschaften von a-Si drastisch, worauf im nächsten Abschnitt eingegangen wird. Solche offenen Bindungen können mit Wasserstoff sehr effektiv abgesättigt werden, was letztlich zu hydrogenisiertem amorphem Silizium a-Si:H führt. Schichten guter Qualität weisen dabei um die 10 at.% Wasserstoffgehalt auf; dies ist jedoch mehr, als zum Absättigen offener Bindungen notwendig ist. Ein Großteil des Wasserstoffs dient vielmehr dazu, mechanische Spannungen aus nichtidealen Bindungswinkeln und

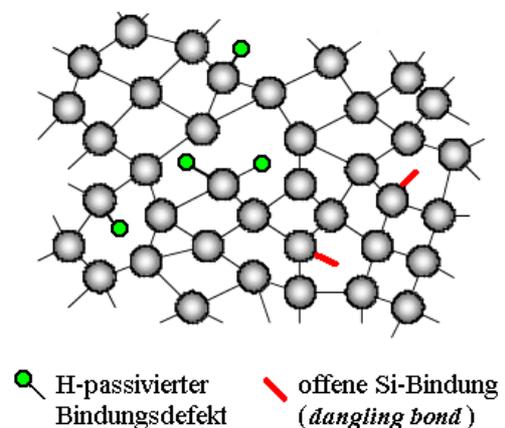


Abbildung 2.1: schematische Darstellung der Struktur von a-Si:H, nach [Zema06]

-längen im Netzwerk zu reduzieren ([Stre91] S. 44). Dabei werden verspannte Si-Si-Bindungen aufgebrochen und entweder durch Si-H- oder aber stärkere Si-Si-Bindungen ersetzt.

2.1.2 Elektronische Eigenschaften

Die im vorherigen Abschnitt erwähnte Variation der Si-Bindungswinkel und -längen hat Auswirkungen auf die Bandstruktur bzw. Zustandsdichte von a-Si:H. Während im c-Si die Zustandsdichten, ausgehend von der Valenz- und Leitungsbandkante, zur Bandlücke hin steil abfallen, weisen die Bänder im a-Si:H exponentielle Ausläufer (*tail states*, Abb. 2.2) auf, in denen sich die elektronischen Zustände nicht mehr über den gesamten Festkörper ausbreiten können. Unterhalb einer Zustandsdichte von ca. $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ werden diese

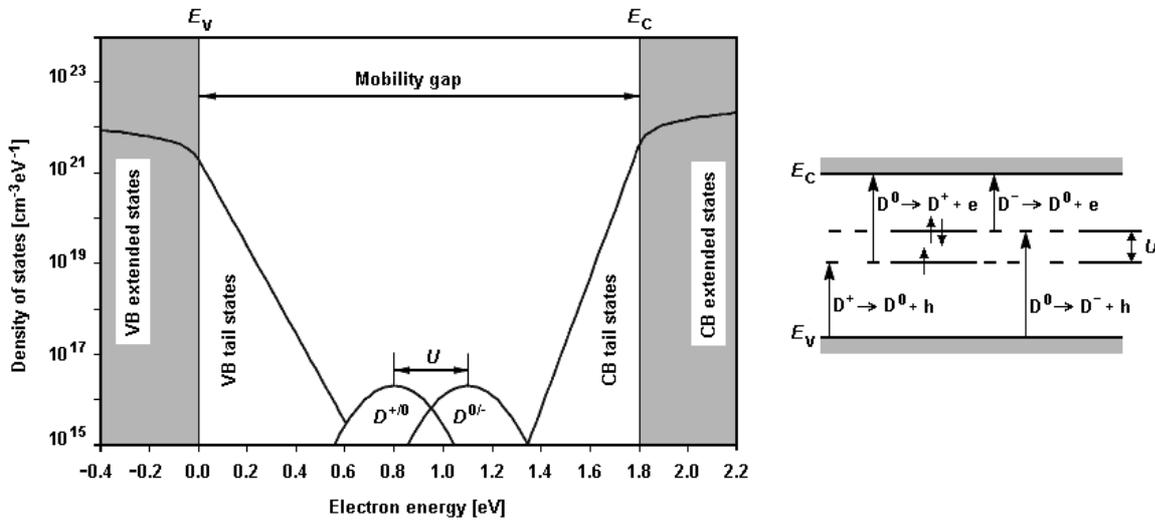


Abbildung 2.2: Zustandsdichte innerhalb der a-Si:H-Band- bzw. Mobilitätslücke, E_V/E_C ...Valenz-/Leitungsbandkante, VB/CB...Valenz-/Leitungsband, U ...Korrelationsenergie, D^{+0}/D^{0-} ...Defektverteilungen entsprechend der energetischen Übergänge an neutralen (D^0), positiv (D^+) oder negativ (D^-) geladenen Defekten (links: [Zema06] S. 180; rechts: [Stre91] S. 99)

deshalb als lokalisiert betrachtet. Wegen der dann stark eingeschränkten Mobilität der Ladungsträger wird statt des Begriffs Bandlücke häufig Mobilitätslücke verwendet.

Etwa in der Mitte der Mobilitätslücke befinden sich zusätzliche Defektverteilungen, welche auf offene Si-Bindungen zurückzuführen sind. Je nach deren Ladungszustand unterscheiden sich diese durch die sogenannte Korrelations-(auch Hubbard-)Energie U . Durch die Coulomb-Abstoßung bei zweifacher elektronischer Besetzung, D^- , liegt dieser Zustand energetisch etwas höher ([Stre91] S. 99 ff.).

Quantitativ werden diese Defekte wegen ihrer energetischen Lage über die Zustandsdichte $N(E_F)$ am Fermi-Niveau beschrieben. Für a-Si:H guter Qualität sollten dafür Werte von $(1...10) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ nicht überschritten werden ([Stre91] S. 71). An DC-Magnetron-gesputterten a-Si:H-Schichten wurden Defektdichten von $\lesssim 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ erzielt [Jaga97].

2.1.3 Dotierbarkeit von a-Si:H

In ihrer richtungsweisenden Veröffentlichung von 1976 haben Spear und LeComber die Dotierbarkeit von a-Si:H nachgewiesen [Spea76]. Bis dahin war fraglich, ob dies möglich ist, da durch das amorphe Netzwerk viele der Dotanden (B, P) entsprechend ihrer Wertigkeit dreifach koordiniert eingebaut werden können. Während der dort durchgeführten Schichtabscheidungen (RF-Glimmentladung, Substrattemp. ca. 250 °C) wurden dem Silan SiH_4 entweder Diboran B_2H_6 (für p-Leitung) oder Phosphin PH_3 in dem in Abbildung 2.3 links ablesbaren Verhältnis zugemischt, was eine Variation der Dunkelleitfähigkeit von a-Si:H über viele Größenordnungen bewirkte. Ohne Dotierung verhält sich a-Si:H wegen

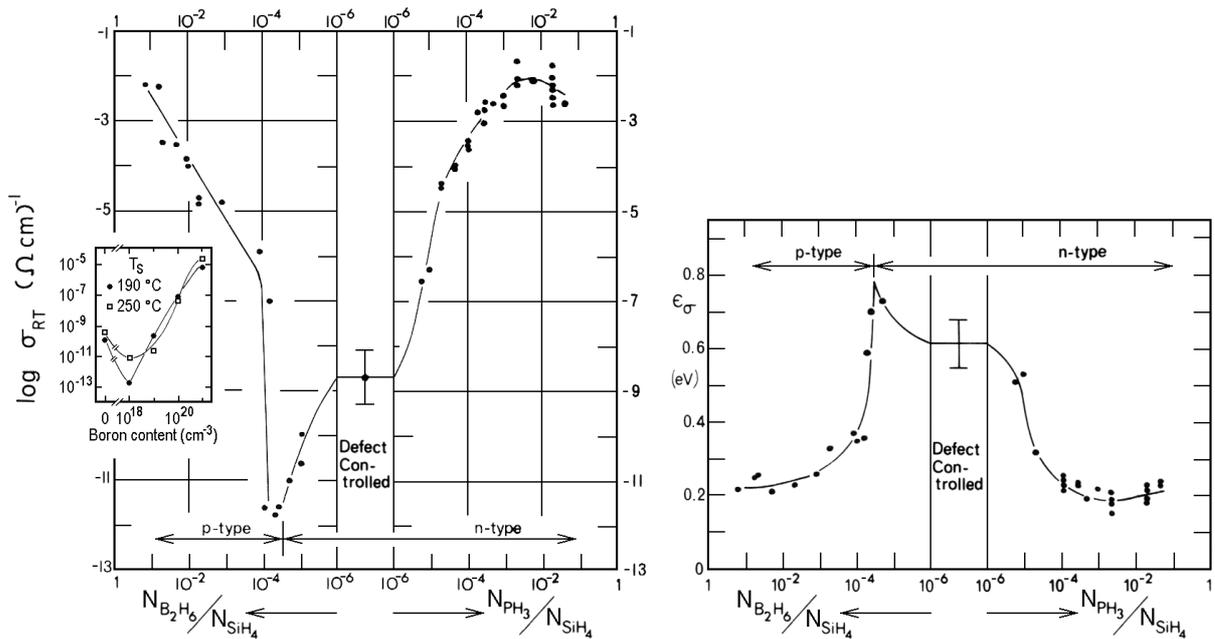


Abbildung 2.3: links: Dunkelleitfähigkeit bei Raumtemperatur von a-Si:H in Abhängigkeit der relativen Dotiergasanteile (CVD) [Spea76], Inset: ähnliches Verhalten für Bordotierung bei PVD [Jous86]; rechts: Aktivierungsenergie der Dunkelleitfähigkeit von a-Si:H in Abhängigkeit der relativen Dotiergasanteile, n-Leitung: $E_{\sigma}^{(n)} = E_L - E_F$; ebenfalls [Spea76]

der Defekte nahe der Bandlückenmitte leicht n-leitend. Mit der Zunahme von Akzeptoren (Bor) werden diese Defekte zunächst kompensiert und das Material wird intrinsisch, was sich in einer minimalen Leitfähigkeit äußert. Erst mit vermehrter Bordotierung ist eine p-Leitung zu erreichen.

Dieses abschnittsweise gegenläufige Verhalten wurde auch an gesputterten Schichten nachgewiesen, wie das Inset in Abbildung 2.3 links verdeutlichen soll ([Jous86], RF-Sputtern, Dotieren aus Gasphase mit Diboran). Die minimale Leitfähigkeit bei einer Bor-konzentration um $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in der Schicht korrespondiert dabei gut mit der relativen Dotierstärke von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ im großen Bild (bezogen auf die Teilchendichte von ca. $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ des Siliziums).

Abbildung 2.3 rechts, aus der gleichen Quelle [Spea76], zeigt die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit, E_{σ} , welche bei n-Leitung über $E_{\sigma}^{(n)} = E_L - E_F$ mit der Position des

2.1. Hydrogenisiertes amorphes Silizium

Fermi-Niveaus assoziiert wurden. Zu dessen dotierabhängiger Position haben von Roedern *et al.* photoelektronenspektroskopische Messungen (UV- und Röntgen-Anregung) durchgeführt [vRoe79]. Die linke y-Achse (UPS) in Abbildung 2.4 zeigt E_F relativ zur Valenzbandkante. Gestützt werden die Werte durch die gleichlaufende Variation von E_F relativ zum Si-Rumpfelektronenniveau 2p bei 99,6 eV (XPS, rechte y-Achse). Die Aktivierungsenergien

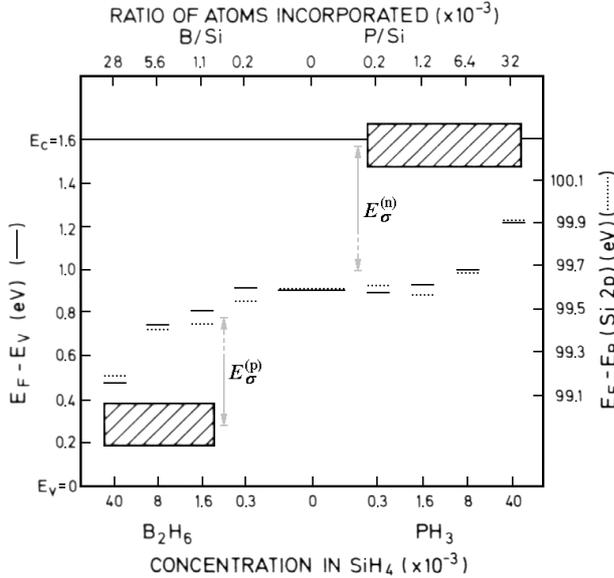


Abbildung 2.4: Position des Fermi-Niveaus von a-Si:H in Abhängigkeit der jeweiligen Dotandenkonzentration [vRoe79], schraffierte Bereiche kennzeichnen Regionen, in denen Ladungstransport stattfindet; entnommen aus [Ley84], wurde dort um obere Skala ergänzt; Kenntlichmachung der $E_{\sigma}^{(x)}$ selbst ergänzt

E_{σ} wurden dort ebenfalls gemessen (allerdings nicht explizit angegeben). Deren Addition zu E_F führt im Fall der n-Leitung konsistent in den schraffierten Bereich an der Leitungsbandkante. Bei p-Leitung führt die Subtraktion systematisch in einen Bereich etwa 0,3 eV oberhalb des Valenzbands, woraus gefolgert wurde, dass der Löchertransport vorwiegend im Valenzbandausläufer stattfinden müsse. Die Interpretation von $E_{\sigma}^{(p)}$ ist also mit einer zusätzlichen Unsicherheit behaftet. Zu den Messungen von Spear *et al.* (Abb. 2.3 rechts) besteht außerdem eine Abweichung von bis zu 0,2 eV.

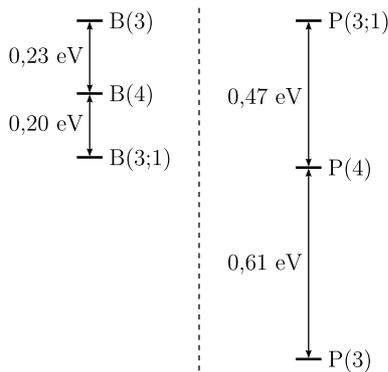


Abbildung 2.5: energetische Lagen der Dotandenkonfigurationen, Energieachsen unabhängig voneinander, sh. Text; nach [Fedd97; Fedd98]

Da die PES-Methoden sehr oberflächensensitiv sind, die elektrischen E_{σ} -Messungen aber die *bulk*-Eigenschaften betreffen, ist ein direkter Vergleich ohnehin Einschränkungen unterworfen.

Sowohl die amorphe Umgebung als auch die Anwesenheit von Wasserstoff stellen besondere Randbedingungen für den Einbau der Dotanden dar. In c-Si sind die wichtigen Dotanden Bor und Phosphor immer vierfach koordiniert und damit auch elektrisch aktiv, während im a-Si:H verschiedene Konfigurationen möglich sind. Von Fedders und Drabold wurden bezüglich Bor sowie Phosphor molekulardynamische Simulationen durchgeführt und auch der wichtige Aspekt der Dotandenpassivierung durch Wasserstoff einbezogen [Fedd97; Fedd98]. Deren Ergebnisse werden aufgrund der hohen Bedeutung im Folgenden dargelegt.

Für Bor wurden drei Konfigurationen bezüglich ihrer Energie analysiert: B(3) mit Bindung zu drei Si-Atomen, B(4) mit Bindung zu vier Si-Atomen und B(3;1) mit Bindung zu drei Si-Atomen und einem H-Atom. Letzteres nimmt also nur die Rolle eines vierten Si-Atoms ein. Es zeigte sich, dass ebendiese Konfiguration die energetisch günstigste ist (Abb. 2.5). Noch wichtiger ist, dass die dreifache Koordination die energetisch ungünstigste ist und damit eher nicht für eine schlechte Dotiereffizienz¹ in a-Si:H verantwortlich sein kann. In beiden anderen Konfigurationen ist Bor vierfach koordiniert und damit als Akzeptor aktiv. Eine bis etwa 150 °C stabile Akzeptorpassivierung wurde erst bewirkt durch das Einfügen eines H-Atoms in eine Si-H-B-Zwischenposition, was nach zitierten Quellen auch im Einklang mit experimentell gefundenen H-B-Bindungslängen stehe.

Für Phosphor wurden vollkommen gegensätzliche Ergebnisse gefunden. Bei den gleichen Konfigurationen stellte sich dreifach koordiniertes Phosphor als der mit Abstand stabilste Zustand heraus (Abb. 2.5), was damit auch mit dem weithin akzeptierten Grund für die schlechte Dotiereffizienz konform ist. Die beiden vierfach koordinierten Zustände liegen energetisch höher und sind damit im amorphen Netzwerk weniger wahrscheinlich. Nahe des P-Atoms wurden außerdem für Wasserstoff nur instabile Bindungen gefunden, welche schon ab ca. 100 °C wieder dissoziieren, sodass eine Donatorpassivierung durch Wasserstoff zwar möglich, aber viel weniger bedeutsam ist für eine schlechte Dotiereffizienz.

2.2 Schichtabscheidung

Die Abscheidung von Siliziumschichten aus der Dampfphase kann innerhalb zweier Klassen von Methoden realisiert werden. Dies ist zum Einen die chemische Dampfphasenabscheidung (*chemical vapor deposition* CVD), welche für diese Arbeit allerdings nicht zum Einsatz kommt. Zum Anderen ist dies die physikalische Dampfphasenabscheidung (*physical vapor deposition* PVD). Das hierzu gehörende Verfahren des Magnetronsputterns wird ab Abschnitt 2.2.1 näher beschrieben, da mit dieser Methode die zu charakterisierenden a-Si:H-Schichten abgeschieden wurden.

CVD

Zur Abscheidung von Siliziumschichten mittels *chemical vapor deposition* CVD wird beispielsweise gasförmiges Silan SiH_4 innerhalb eines Plasmas chemisch zerlegt. Hierfür kommt für die verbreitet angewandte RF-CVD die Industriefrequenz von 13,56 MHz (*radio frequency* RF) zum Einsatz. Nach den frühen Erfolgen bei der Dotierbarkeit von a-Si:H (vgl. Abschn. 2.1.3) mittels Diboran B_2H_6 (p-Leitung) oder Phosphin PH_3 (n-Leitung) folgten Jahrzehnte intensiver Forschung. Sowohl zu a-Si:H-Schichten als auch a-Si:H/c-Si-Heterokontakten (Abschn. 2.4) aus CVD-Verfahren existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen. Wohl nicht zuletzt deshalb ist dies die nahezu ausschließlich etablierte Methode speziell für photovoltaische Anwendungen und diesbezügliche Resultate können daher als Referenz gelten. Einen umfassenden und sehr aktuellen Überblick geben van Sark *et al.* [vSar12].

¹Verhältnis zwischen elektrisch aktiven und physisch vorhandenen Dotieratomen

PVD: Sputtern

Das zur *physical vapor deposition* gehörende Sputtern beruht darauf, durch Ionenbeschuss einzelne Atome aus einem Festkörper herauszuschlagen, ihn also zu zerstäuben (*to sputter*: (weg)spritzen). Diese Atome lagern sich auf einem gegenüberliegenden Substrat als wachsende Schicht ab. Die Grundlagen zu Sputterverfahren werden beispielsweise von Depla *et al.* ausführlich beschrieben ([Depl10] S. 253 ff.). Zerstäubt werden im hiesigen Fall unterschiedlich dotierte Siliziumscheiben, welche analog zum eingedeutschten Begriff Sputtern als Targets bezeichnet werden (*target*: Ziel (der Ionen), vgl. Abb. 2.6). Das Target befindet sich in einer Vakuumkammer, in welcher ein sogenanntes Arbeitsgas (meist Argon, da chemisch inert) bei einem Druck $\lesssim 1$ Pa innerhalb eines Plasmas ionisiert wird. Die auf das Target, die Kathode, beschleunigten Ar^+ -Ionen bewirken dabei die ebenfalls namensgebende Kathodenzerstäubung. Die Plasmaanregung kann wie bei CVD mittels Hochfrequenz (RF) erfolgen, wie dies auch in der Mehrheit der zu a-Si:H bekannten Veröffentlichungen der Fall ist. Die dafür notwendige Hochfrequenztechnik ist überflüssig, wenn zur Anregung sogenannte Mittelfrequenzplasmen (*mid frequency* MF) im Bereich einiger zehn/hundert Kilohertz eingesetzt werden. Genauer handelt es sich um gepulste Gleichspannungen (*direct current* DC), was in Abschnitt 2.2.2 näher erläutert wird. Die Frage deren Eignung zur a-Si:H-Abscheidung ist unter Anderem Gegenstand der vorliegenden Arbeit bzw. des Projekts.

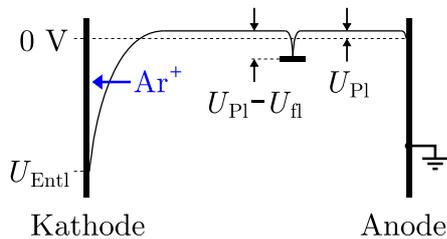


Abbildung 2.6: Potentiale an einer schematischen DC-Glimmentladung, nicht maßstäbl., nach [Depl10]

Anhand einer reinen DC-Anregung soll im Folgenden auf grundlegende Potentialverhältnisse an einer Entladung eingegangen werden. Liegt zwischen der Kathode, also dem Target, und der einige Zentimeter entfernten Anode eine Spannung von mehreren hundert Volt an, wird das Arbeitsgas teilweise ionisiert, es entsteht ein Plasma. Im Gleichgewicht stellt sich die in Abbildung 2.6 gezeigte Potentialverteilung ein. Durch die negative Kathode werden die Elektronen von dieser weg beschleunigt und es bildet sich der sogenannte Kathodenfall aus, über dem nahezu die gesamte Entladungsspannung U_{Entl} abfällt. Die durch diesen Potentialunterschied auf die Kathode beschleunigten Ar^+ -Ionen bewirken letztlich das Zerstäuben derselben. Gleichzeitig werden dort Sekundärelektronen emittiert, welche für das Aufrechterhalten der Entladung essentiell sind. Durch den sehr großen Massenunterschied zwischen Ionen und Elektronen besitzen letztere auch viel höhere Temperaturen (einige eV, gegenüber etwa einem Hundertstel davon bei Ionen). Dadurch treffen viel mehr Elektronen auf die Kammerwände bzw. die meist damit verbundene Anode, sodass durch die zurückbleibenden Ionen das sogenannte Plasmapotential U_{Pl} in der Regel auf einige Volt angehoben wird. Bringt man eine weitere Elektrode, beispielsweise in Form des Substrat(halter)s in das Plasma, wird diese aus dem gleichen Grund soweit negativ auf das sogenannte *floating*-Potential U_{fl} aufgeladen, bis sich ein Gleichgewicht aus Ionen- und Elektronenstrom einstellt. Mit der Elektronentemperatur T_e und den Elektronen- bzw. Ionenmassen m_e bzw. m_i (hier: Argon) gilt dabei $U_{\text{Pl}} - U_{\text{fl}} = \frac{k_{\text{B}} T_e}{2e} \ln\left(\frac{2 m_i}{\pi m_e}\right)$. Mit $T_e = 4$ eV ergibt sich eine Potentialdifferenz

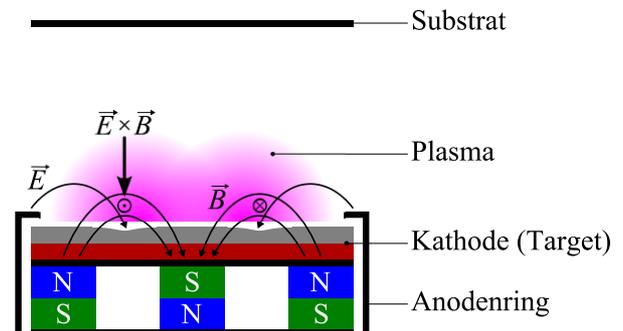
von ca. 20 V, welche also einen entsprechenden Ionenbeschuss des floatenden Substrats bewirkt. Diesen Beschuss könnte man im einfachsten Fall unterdrücken, indem man das Substrat erdet, d.h., es fast auf das Plasmapotential anhebt. Bei Anregung mit gepulster DC können im Plasma räumlich und zeitlich starke Schwankungen des Plasmapotentials auftreten [Budt01]. Hier kann es zur Reduzierung von Ionenbeschuss des Substrats günstiger sein, dieses floatend zu belassen, da es so den Schwankungen besser folgen kann [Kark03]. Ein möglicher Einfluss dieses Effekts auf die Heterokontakte ist unter Anderem Gegenstand von Untersuchungen in Abschnitt 5.1.2.

Eine abgewandelte Form des bis hierher beschriebenen Diodensputterns stellt das Magnetronspütern dar, welches im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

2.2.1 Magnetronspütern

Das Magnetronspütern ist ein etabliertes Standardverfahren zur Abscheidung dünner Schichten ([Depl10] S. 267 ff.). Die Ionisierungsrate in Targetnähe und damit auch die Ausbeute an gesputterten Teilchen ist gegenüber dem Diodensputtern (voriger Abschn.) erhöht, da hier die Elektronendichte vor dem Target erhöht wird. Dies wird erreicht durch Magnete, welche sich hinter der Kathode befinden (Abb. 2.7). Die Elektronen können sich dann nur spiralförmig mit einem Radius weniger Millimeter um die B -Feldlinien bewegen und bleiben in Targetnähe. Damit liegt auch das Substrat außerhalb des Plasmas. Durch

Abbildung 2.7: Schnitt durch eine runde Magnetronspüternquelle; angedeutet sind elektrisches Feld \vec{E} der Entladungsspannung, das magnetische Feld \vec{B} der Permanentmagneten, die ringförmige $\vec{E} \times \vec{B}$ -Drift und der sich darunter befindliche *race track*



eine E -Feldkomponente senkrecht zum B -Feld vollführen die Elektronen eine geschlossene Driftbewegung, die $\vec{E} \times \vec{B}$ -Drift. In diesem Bereich ist die Plasmadichte besonders hoch und damit auch die Targetabtragung; es bildet sich der typische *race track* aus. Zusätzliche Driftgeschwindigkeiten der Elektronen werden hervorgerufen durch das inhomogene B -Feld ($v_{\nabla} \sim \vec{B} \times \nabla B$) sowie die mit dem Radius \vec{R} gekrümmten B -Feldlinien ($v_{\text{R}} \sim \vec{R} \times \vec{B}$) ([Cecc90] S. 27). Durch die effektivere Ionisierung sind letztlich weniger hohe Spannungen erforderlich, um eine stabile Entladung aufrechtzuerhalten. Dies kann von Vorteil sein, da so auch der Ionenbeschuss des Substrats durch hochenergetische, am Target reflektierte Teilchen reduziert werden kann.

2.2.2 Abscheideparameter und -bedingungen

Zu a-Si:H-Schichten, welche mit DC-Magnetronspütern (DC-MS) abgeschieden wurden, existiert beispielsweise eine Reihe von Veröffentlichungen einer Arbeitsgruppe der University of Illinois [Abel93]. Das RF-Diodensputtern wurde von einer Arbeitsgruppe an

der Harvard University ausgiebig untersucht [Paul81]. Es findet sich auch darüberhinaus eine große Zahl an Veröffentlichungen zu gesputterten a-Si:H-Schichten, mit Ausnahme jedoch zu gepulster DC-Anregung und insbesondere a-Si:H/c-Si-Heterokontakten, wie in Abschnitt 2.4 weiter ausgeführt.

Siliziumtargets sind im Vergleich zu Metallen schlecht leitfähig. Während des Sputterns kann es deshalb zu Bogenentladungen auf der Targetoberfläche kommen (*arcing*),

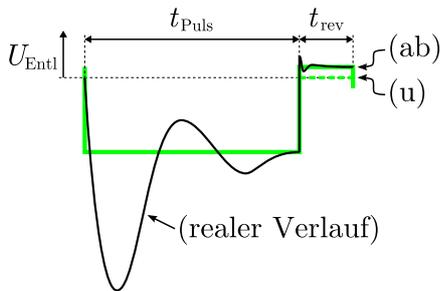


Abbildung 2.8: zeitlicher Verlauf der gepulsten DC-Spannung, (ab)...asymmetrisch bipolar, (u)...unipolar

was sich wegen des Ablösens größerer Partikel nachteilig auf das Schichtwachstum auswirken kann. Hier kann die Plasmaanregung mit einer gepulsten statt einer reinen Gleichspannung von Vorteil sein (Abb. 2.8). Dafür kommen üblicherweise Mittelfrequenzen von 10...350 kHz zum Einsatz. Während der Pulsphase (Reverszeit t_{rev}) wird die Kathode auf 0 V gelegt (unipolarer Modus) oder auf eine leicht positive Spannung (ca. 10 % der mittleren Kathodenspannung, asymmetrisch bipolarer Modus), um dem Aufbauen von Ladungen auf dem Target entgegenzuwirken. Das Verhältnis zwischen Pulszeit und Gesamtperiodendauer ist variabel und wird mit $duty\ cycle = \frac{t_{Puls}}{t_{Puls} + t_{rev}}$ bezeichnet. Die, im Bild gezeigte, reale Pulsform weicht

je nach Stromversorgung deutlich von einer Rechteckform ab.

Zur Abscheidung von a-Si:H mittels Sputtern sind bestimmte Parameterbereiche nötig, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden. Die **Substrattemperatur** T_S liegt in der Mehrheit der Veröffentlichungen in einem Bereich von etwa 200...400 °C. Von Jousse *et al.* wurde ein optimaler Bereich von 150...250 °C gefunden ([Jous85], RF-Sputtern).

Zusammen mit üblichen Arbeitsgasdruckbereichen $\lesssim 1$ Pa findet nach dem bekannten Strukturzonenmodell von Thornton die Abscheidung somit in der „Zone T“ statt, also bei einer dichten Schichtstruktur ohne ausgeprägte Korngrenzen (Abb. 2.9, T_S auf Schmelztemperatur $T_m^{Si} = 1683$ K normiert: $\frac{T_S [K]}{T_m^{Si} [K]}$, [Thom84] S. 137). Von Voyles *et al.* wurde ab ca. 250 °C ein zunehmend kristalliner¹ Anteil gefunden, was es mit dem Ziel amorpher Schichten hier also zu vermeiden gilt ([Voyl01], DC-MS). Für den **Wasserstoffgehalt** c_H im a-Si:H werden 9...11 at.% als optimal angegeben ([Zema06] S. 191). Damit werden einerseits Defekte abgesättigt und andererseits eine strukturelle Relaxation des amorphen Netzwerks ermöglicht

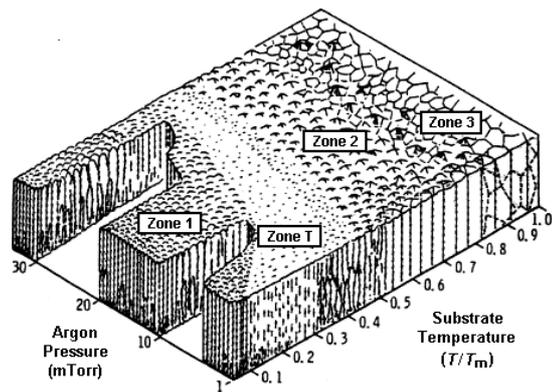


Abbildung 2.9: Strukturzonenmodell nach Thornton (aus [Thom84] S. 137); 1 Pa \approx 7,5 mtorr

(vgl. Abschn. 2.1.1). Letzteres wird begünstigt durch eine ausreichende Diffusion des Wasserstoffs, wofür wiederum Temperaturen um 200...300 °C vorteilhaft sind ([Stre91] S. 44).

¹dort als *paracrystals* mit Ausdehnungen < 3 nm bezeichnet

Angegebene **Abscheideraten** liegen meist in einem Bereich von etwa $1...20 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$, im Zusammenhang mit Heterokontakten beispielsweise bei $12 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ [Ohmu01]. Von fundamentaler Bedeutung für die wachsende a-Si:H-Schicht ist deren **Ionenbeschuss** durch Ionen aus dem Plasma. Dieser kann beispielsweise beeinflusst werden durch das Anlegen einer Biasspannung an das Substrat. Von Tabata *et al.* wurde gezeigt, dass bei einer Substratbiasspannung von -100 V , und damit entsprechendem Ionenbeschuss, im Gegensatz zu 0 V eine Kristallitbildung verhindert werden kann ([Tab08], RF-Magnetronspütern, $T_S = 250 \text{ }^\circ\text{C}$). Ein Ionenbeschuss mit moderaten Energien ist dagegen von Vorteil, da er eine erhöhte Beweglichkeit von Oberflächenatomen und lokale Rekonstruktionen bewirkt, ohne jedoch tiefere Volumendefekte zu verursachen [Rein02]. In diesem Zusammenhang wurde von Gerbi *et al.* gezeigt, dass sich bei vergleichsweise niedriger Substrattemperatur von $230 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Ionenenergien von 20 eV die strukturelle Ordnung („*medium range order*“) im a-Si:H verbessern lässt ([Gerb03], DC-MS). Nach darin genannten Quellen können allerdings schon etwa 40 eV eine Zunahme von Defekten bewirken. Die Ionenenergien hängen unter Anderem stark von den Parametern der gepulsten DC-Entladungsspannung ab; Untersuchungen diesbezüglich sind Gegenstand von Abschnitt 5.1.2.

Die für die Experimente genutzten Abscheideparameter finden sich in Tabelle 3.3 (S. 34).

2.3 Elektrischer Ladungstransport in a-Si:H

Durch die hohe Zahl an strukturellen Defekten im a-Si:H und damit einhergehend einer nichtverschwindenden Zustandsdichte in dessen Band-, oder besser, Mobilitätslücke kann der elektrische Ladungstransport durch mehrere Mechanismen stattfinden. Die folgenden Ausführungen hierzu wurden hauptsächlich dem Standardwerk von Street entnommen ([Stre91] S. 224 ff.).

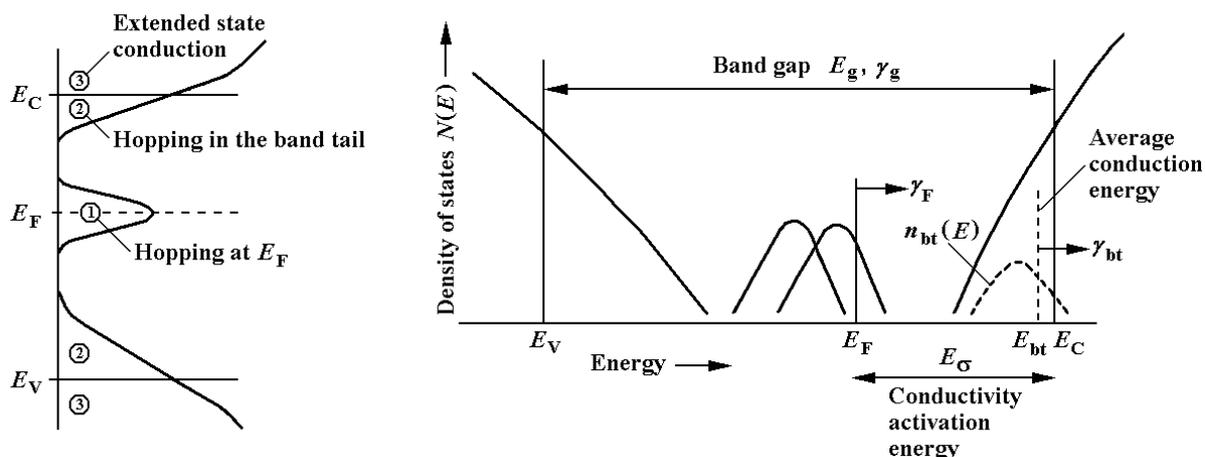


Abbildung 2.10: links: mögliche Leitungsmechanismen bzw. -pfade im a-Si:H; rechts: Veranschaulichung der unterschiedlichen Aktivierungsenergien, eine leichte Temperaturabhängigkeit von E_g , E_F und E_{bt} wird durch die γ angedeutet [Stre91]

Der Transport in nichtlokalisierten Zuständen (*extended state conduction*, Pfad 3 in Abb. 2.10 links) entspricht dem Elektronen- bzw. Löcherstrom im Leitungs- bzw. Valenzband, wie er klassischerweise auch im kristallinen Silizium auftritt und als aktivierte Bandleitung bezeichnet wird. Die Leitfähigkeit σ_b gehorcht dabei dem Zusammenhang

$$\sigma_b(T) = \sigma_{0,b} \exp\left(-\frac{E_{A,b}}{k_B T}\right) = \sigma_{0,b} \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

mit einer Aktivierungsenergie $E_{A,b}$, wie sie durch Abbildung 2.10 rechts verdeutlicht wird (großes E_σ). Durch die hohe Ladungsträgermobilität werden Leitfähigkeitsvorfaktoren $\sigma_{0,b}$ im Bereich von $100 \dots 200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [Stre91] oder sogar ca. $1000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ neben Aktivierungsenergien $E_{A,b}$ von $0,5 \dots 0,9 \text{eV}$ (beide [Savv84]) angegeben.

Durch die Bandausläufer (*band tails*) existiert zusätzlich eine Verteilung von besetzbaren Zuständen (n_{bt} , vgl. Abb. 2.10 rechts). Deren Dichte ist jedoch geringer, sodass die Zustände als lokalisiert gelten und sich nicht als Energiebänder durch den Festkörper ausbreiten. Ein Ladungstransport innerhalb dieser Zustände kann deshalb nur durch sogenannte Hüpfleitung zwischen benachbarten Zuständen (*nearest neighbor hopping* NNH) bei wesentlich geringerer Mobilität erfolgen (*hopping in the band tail*, Pfad 2). Definitionsgemäß werden diese Bereiche durch Mobilitätskanten von den delokalisierten Zuständen abgetrennt (vgl. Abb. 2.2 links). Diese Leitfähigkeit σ_h , welche meist unterhalb etwa Raumtemperatur dominiert, zeigt ebenfalls ein aktiviertes Verhalten gemäß

$$\sigma_h(T) = \sigma_{0,h} \exp\left(-\frac{E_{A,h}}{k_B T}\right) = \sigma_{0,h} \exp\left(-\frac{E_{bt} - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

mit einer *hopping*-Aktivierungsenergie $E_{A,h}$ im Bereich $0,1 \dots 0,2 \text{eV}$ (vgl. Abb. 2.10 rechts, kleineres E_σ). Die Energie E_{bt} steht für eine mittlere Energie innerhalb der Bandausläufer. Die angegebenen Leitfähigkeitsvorfaktoren $\sigma_{0,h}$ sind mit Werten $1 \dots 10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [Stre91] oder auch nur $\lesssim 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [Savv84] hier deutlich kleiner.

Die durch offene Siliziumbindungen bedingte Defektverteilung nahe der Mitte der Mobilitätslücke gibt Anlass zu einem weiteren Transportpfad in der Nähe des Fermi-Niveaus E_F (*hopping at E_F* , Pfad 1). Bei Temperaturen meist deutlich unter Raumtemperatur treten obige, thermisch aktivierte, Mechanismen zunehmend in den Hintergrund, jedoch werden Tunnelprozesse zwischen räumlich weiter entfernten, sich energetisch aber nur wenig unterscheidenden Zuständen immer wahrscheinlicher. Dieser deshalb als *variable range hopping* (VRH) bezeichnete und auch für a-Si:H typische Mechanismus wurde von Mott in seiner viel zitierten Arbeit [Mott69] beschrieben. Voraussetzung für diesen Leitungsmechanismus sind hohe Defektdichten $\gtrsim 1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$. Die zugehörige Leitfähigkeit folgt einer anderen Temperaturabhängigkeit gemäß

$$\sigma_v(T) = \sigma_{0,v} \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \quad (2.3)$$

und dem Koeffizienten

$$T_0 = \frac{\beta}{R_0^3 k_B N(E_F)} \quad (2.4)$$

mit der Ausdehnung $R_0 \approx 5 \text{ \AA}$ eines lokalisierten elektronischen Zustands, einem konstanten Faktor $\beta \approx 18...19$ und der wichtigen Größe $N(E_F)$, welche die Zustandsdichte am Fermi-Niveau repräsentiert. Diesbezüglich werden in Abschnitt 4.3 einige experimentelle Ergebnisse präsentiert.

Planarer vs. senkrechter Stromfluss durch die Schicht

Von Nardone *et al.* wurde ein Transportprozess beschrieben, welcher theoretisch an pn-Übergängen unter Beteiligung nichtkristalliner Schichten auftreten kann [Nard09]. Der Transport durch Hüpfleitung kann bei dünnen Schichten dazu führen, dass sich in Regionen mit überdurchschnittlich hoher Defektdichte ein durchgehender Transportkanal mit hoher Hüpfwahrscheinlichkeit ausbildet (Pfad 2 in Abb. 2.11). Experimentell nachgewiesen wurde der Effekt bereits von Pollak und Hauser an amorphem Germanium und Silizium [Poll73]. Für die senkrechte Leitfähigkeit ist bei Nardone bzw. Quellen darin (bei gleichem Vorfaktor wie oben) die Abhängigkeit

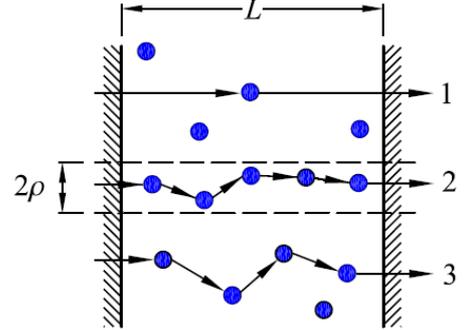


Abbildung 2.11: Hüpfkanal entlang optimaler (2) bzw. durchschnittlicher (3) Defektdichte, Schichtdicke $L (= d)$ [Nard09]

$$\sigma_{\perp} = \sigma_{0,v} \exp \left(-2\sqrt{\frac{2\lambda d}{R_0}} \right) \quad (2.5)$$

mit $\lambda \approx \ln(\lambda) - \ln(R_0 k_B T N(E_F) d^2)$ angegeben. Durch Gleichsetzen der beiden Exponenten aus den Gleichungen 2.3 und 2.5 kann eine kritische Schichtdicke ermittelt werden, ab der dieser Transport dominiert:

$$d_{\text{krit}} = \frac{R_0}{8\lambda} \sqrt{\frac{T_0}{T}} = \frac{1}{8\lambda} \sqrt{\frac{\beta}{R_0 k_B T N(E_F)}} \quad (2.6)$$

Um hierfür einen Richtwert zu bestimmen, muss zunächst obige Gleichung für λ numerisch gelöst werden. Mit $\beta = 19$, $R_0 = 5 \text{ \AA}$, $T = 300 \text{ K}$, $N(E_F) = 3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ⁽¹⁾ und $d = 300 \text{ nm}$ ist $\lambda \approx 1$ (mit höheren und damit wahrscheinlicheren $N(E_F)$ ergeben sich keine sinnvollen Lösungen mehr). Mit den gleichen Werten ergibt sich aus Gleichung 2.6 ein $d_{\text{krit}} \approx 300 \text{ nm}$. Auch wenn dieser Wert nur als grobe Näherung verstanden werden darf, zeigt sich, dass beim senkrechten Stromfluss durch Schichten mit einigen 100 nm Dicke, wie dies bei hiesigen Heterokontakten der Fall ist, der beschriebene Transportmechanismus einen Einfluss haben kann. Die Abschätzung steht überdies recht gut mit den experimentellen Befunden von Pollak und Hauser im Einklang [Poll73].

¹ist vor Einsetzen per $N(E_F) \rightarrow \frac{N(E_F)}{e}$ in $[\text{m}^{-3} \text{ J}^{-1}]$ zu konvertieren

2.4 a-Si:H/c-Si-Heterokontakte

Ein zentrales Thema dieser Arbeit stellen sogenannte Heterokontakte zwischen a-Si:H und c-Si dar. Ein Heterokontakt (griech. hetero: ungleich) entsteht dann, wenn zwei unterschiedliche Halbleitermaterialien in Kontakt gebracht werden. Das Gegenstück dazu stellt der klassische pn-Übergang aus beidseitig kristallinem Silizium, also ein Homokontakt, dar. In beiden Fällen kann je nach Dotierung eine den elektrischen Strom gleichrichtende Struktur, eine Diode, entstehen. Eine gebräuchliche Nomenklatur zur Kennzeichnung der beteiligten Dotiertypen besteht darin, den Halbleiter mit der breiteren Bandlücke mit Großbuchstaben zu bezeichnen, den mit der schmaleren mit Kleinbuchstaben. So wird die in dieser Arbeit hauptsächlich betrachtete (p)a-Si:H/(n)c-Si-Kombination als Pn-Heterokontakt bezeichnet; analog dazu ist die (n)a-Si:H/(p)c-Si-Kombination ein Np-Heterokontakt. Wird innerhalb der vorliegenden Arbeit von der Herstellung eines Heterokontakts gesprochen bzw. sich in diesem Zusammenhang auf andere Abscheideverfahren in der Literatur bezogen, ist darunter gemäß der üblichen Praxis lediglich die Herstellung, also Abscheidung, der oberen Heterokontakt„hälfte“ zu verstehen. Beim zugrundeliegenden Substrat handelt es sich ausschließlich um kristallines Silizium, meist in Form von Wafern.

Eine Motivation zur Herstellung und Charakterisierung dieser Heterokontakte bestand darin, eine geeignete Methode zu finden, die gesputterten a-Si:H-Schichten hinsichtlich verschiedener Aspekte zu beurteilen. Zum Einen zählt hierzu, den Nachweis oder zumindest ein Indiz für elektrisch aktive Dotanden in der a-Si:H-Schicht zu finden. Der hierfür eigentlich klassischerweise genutzte Hall-Effekt bzw. die vorzeichenrichtige Messung des Hall-Koeffizienten ist für amorphe Halbleiter nicht ohne Weiteres zu realisieren. Grund hierfür ist eine Vorzeichenanomalie, nach der unter Umständen gerade das der gegenteiligen Dotierung entsprechende Vorzeichen gemessen wird ([Stre91] S. 245 ff.). Diese Vorzeichenumkehr ist charakteristisch für amorphe Halbleiter; in mikrokristallinem Silizium mit einer Korngröße von 3...5 nm wird hingegen bereits das richtige Vorzeichen gemessen. Von Zhang und Drabold [Zhan10] wird theoretisch gezeigt, dass die Vorzeichenanomalie eine Konsequenz von lokalisierten Zuständen ist. Diese sind in der Mobilitätslücke von a-Si:H, je nach Schichtqualität, immer vorhanden. Alternativ werden somit die Strom-Spannung-Kennlinien der Heterokontakte herangezogen, um Erkenntnisse über die gesputterten a-Si:H-Schichten zu gewinnen.

Zum Anderen stellen Heterokontakt-Solarzellen (*heterojunction* HJ) nach wie vor ein aktuelles Thema dar. Dies unterstreicht das 2012 erschienene Buch mit dem Titel „*Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*“ [vSar12]. Durch deren Bandstruktur sind HJ-Solarzellen besonders effizient, was mit Vorgriff auf Abbildung 2.12 kurz erläutert werden soll. Werden im n-leitenden c-Si (n), dem Absorber, durch Photonen Elektron-Loch-Paare erzeugt, werden die Löcher nach Diffusion zur Raumladungszone in das p-leitende a-Si:H (P) abgesaugt und bauen sukzessive die Leerlaufspannung der Solarzelle auf. Die zusätzliche Barriere durch die Leitungsbanddiskontinuität ΔE_L reduziert nun den Strom von Elektronen in die gleiche Richtung und damit Verluste. Als *state-of-the-art*-Referenz gilt mit einem Wirkungsgrad von beachtlichen 23 % eine, allerdings speziell strukturierte, HJ-Solarzelle von SANYO Electric [Mish11].

Im oben genannten Buch werden zur Herstellung von Heterokontakten nur CVD-Verfahren besprochen. Zu PVD-Verfahren, speziell dem (Magnetron)Sputtern findet sich diesbezüglich nur eine geringe Zahl von Veröffentlichungen. Von Jagannathan *et al.* [Jaga97] wurden **Np**-Heterosolarzellen verglichen, welche dort sowohl mittels CVD (RF-Glimmentladung) als auch PVD (DC-Magnetronspattern) hergestellt wurden. Die photovoltaischen Eigenschaften von letzteren standen jenen aus CVD in nichts nach. Fenske *et al.* verfolgen, trotz Nutzung des gepulsten DC-Magnetronspatterns, wegen der Hochtemperaturabscheidung von polykristallinen Siliziumschichten einen anderen Ansatz, nämlich *pn-Homokontakte* [Fens09]. Ohmura *et al.* berichten von der erfolgreichen Herstellung von **Pn**- und **Np**-Heterokontakten mittels RF-Sputtern [Ohmu01; Ohmu03]. Zerstäubt wurden dort allerdings undotierte Si-Targets mit darauf befindlichen Stücken des Dotandenmaterials, was als Kosputtern bezeichnet wird.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst Besonderheiten des Heterokontakts anhand des Bänderschemas erläutert und daran anschließend auf das (auch temperaturabhängige) Strom-Spannung-Verhalten eingegangen.

2.4.1 Beschreibung im Bändermodell

Ein Heterokontakt besteht aus zwei Halbleitermaterialien, die sich bezüglich ihrer Bandlücken E_g unterscheiden. Die Materialien besitzen meist auch verschiedene Elektronenaffinitäten χ , welche als die jeweilige Differenz zwischen der Energie E_{Vak} eines Elektrons im Vakuum und der Leitungsbandkante E_L definiert ist. Anhand von Abbildung 2.12 wird zunächst das Bänderschema für einen **Pn**-Heterokontakt ausführlicher diskutiert und daran anschließend das Prinzip auf einen **Np**-Heterokontakt übertragen (Abb. 2.14). Die Indizes „a“ bzw. „c“ stehen dabei für das amorphe Silizium a-Si:H bzw. das kristalline c-Si. In jeweils linken Teil der Abbildungen ist das Bänderschema vor der Formation des Kontakts, unter Kennzeichnung der jeweiligen Leitungs- und Valenzbandkanten E_L und E_V sowie der Fermi-Niveaus E_F , dargestellt. Die energetische Position von letzteren hängt bekanntlich von der Dotierung ab, worauf später noch eingegangen wird. Die rechte Bildhälfte zeigt das Bänderschema jeweils nach der Kontaktformation.

Eine typische und zugleich auch die wohl am kontroversesten diskutierte Eigenschaft von Heterokontakten sind die Größen der Leitungs- und Valenzbanddiskontinuitäten ΔE_L und ΔE_V . Zu deren experimenteller Bestimmung an a-Si:H/c-Si-Systemen existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen, mit teilweise signifikant voneinander abweichenden Zahlenwerten. Eine Zusammenstellung einiger Resultate sowie eine ausführliche Diskussion theoretischer Modelle zur Beschreibung der Diskontinuitäten findet sich bei Kleider ([Klei12] S. 405 ff.). Der großen Mehrheit der Resultate ist zumindest die Relation $\Delta E_L < \Delta E_V$ gemeinsam. Diesbezüglich scheint allerdings auch keine komplette Einigkeit zu herrschen, da auch gegensätzliche Ergebnisse existieren [Cuni88; Uno100]. Unold *et al.* merken an, dass in den von ihnen zitierten Arbeiten kleinere Werte für ΔE_V an (i)a-Si:H/(n,p)c-Si-Heterokontakten, also mit undotiertem a-Si:H, ermittelt wurden und zweifeln deshalb an, dass die Ergebnisse ohne Weiteres auf Systeme mit dotiertem a-Si:H übertragen werden dürfen. Schlussendlich werden aber von Kleider Werte von $\Delta E_L = 0,15\text{ eV}$ und $\Delta E_V = 0,4\text{ eV}$ sowohl für **Pn**- als auch **Np**-Systeme, bei einem

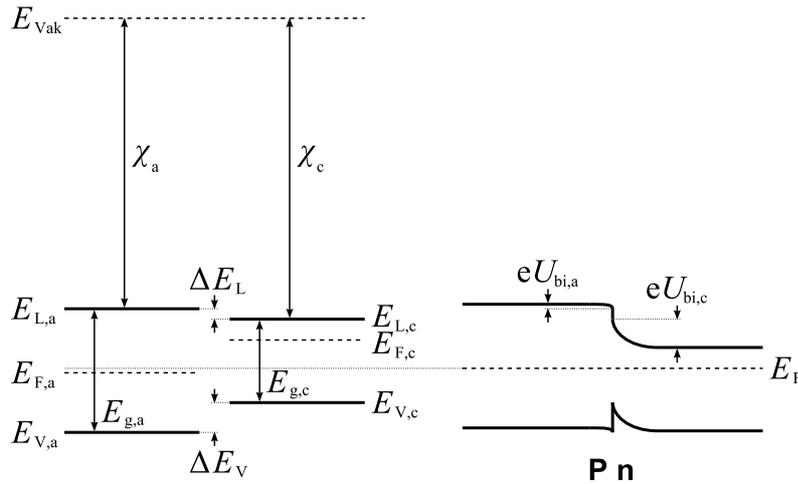


Abbildung 2.12: Bänderschema für Heterokontakt des Typs Pn bei Raumtemperatur; Darstellung vor Kontaktformation (links) und danach (rechts); bzgl. Energieachse weitgehend maßstäblich, für quantitative Angaben sh. Text

Fehler von weniger als 0,1 eV, als aktuellste und genaueste Werte genannt. Nach dortiger Aussage könne allerdings derzeit¹ kein Modell die Banddiskontinuitäten für das System a-Si:H/c-Si zuverlässig theoretisch vorhersagen.

Die gezeigten Bänderschemata sind bezüglich der vertikalen Energieachse weitgehend maßstäblich gezeichnet. Für die Elektronenaffinitäten wurden Werte von $\chi_a = 3,9$ eV [Mats84] und $\chi_c = 4,05$ eV ([SzNg07] S. 790) eingesetzt. Mit den oben angegebenen Banddiskontinuitäten und der Bandlücke $E_{g,c} = 1,12$ eV für kristallines Silizium ([SzNg07] S. 790) ergibt sich eine Bandlücke $E_{g,a} = 1,66$ eV, ein Wert, welcher im für a-Si:H typischen Bereich von ca. 1,6...1,8 eV liegt (vgl. Abschn. 4.4, S. 54). Es sei hier nochmals betont, dass lediglich der Wert für die Bandlücke $E_{g,c} = 1,12$ eV als fixiert angenommen werden kann.

Die eingezeichneten Lagen der Fermi-Niveaus wurden an die für diese Arbeit hauptsächlich geltenden Bedingungen angepasst, um später die Ergebnisse quantitativ diskutieren zu können. So wurde für die untersuchten Pn-Heterokontakte in Abschnitt 5.1 als Substrat n-leitendes c-Si mit einer Donatorkonzentration von ca. $N_{D,c} = 7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ verwendet (#S3, Tab. 3.2, S. 30). Damit ergibt sich aus der Gleichung für die Elektronenkonzentration $n = N_{D,c} = N_L \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right)$ mit der effektiven Zustandsdichte $N_L = 2,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ im Leitungsband ([SzNg07] Sn. 25 und 790) bei $T = 300$ K ein Fermi-Niveau von ca. 0,27 eV unterhalb der Leitungsbandkante $E_{L,c}$. Bei $T = 200$ K sind immer noch sämtliche Donatoren ionisiert ($n = N_{D,c}$), deshalb muss sich dieser Abstand dann auf ca. 0,18 eV verringern.

Für das bordotierte a-Si:H, abgeschieden vom hoch bordotierten Target #T2 (Tab. 3.1, S. 29), wurden bei ausreichender Hydrogenisierung (ca. 10 at.%) und moderater Substrattemperatur (150 °C) spezifische elektrische Schichtwiderstände von über $1 \cdot 10^{10} \Omega \text{ cm}$ gemessen (Abb. 4.7, S. 49). Gemäß den Graphen in den Abbildungen 2.3 und 2.4 (S. 7 f.) liegt damit das Fermi-Niveau nahe der Bandlückenmitte und wurde deshalb hier zu

¹zum Zeitpunkt des Erscheinens des Buchs 2012

0,8 eV über der Valenzbandkante $E_{V,a}$ angenommen. Es wurde hier wahrscheinlich keine ausreichende Dotierung bzw. -effizienz erzielt, um das Fermi-Niveau im (p)a-Si:H merklich zu verschieben. Bei Kontaktformation müssen sich die Fermi-Niveaus der beiden Seiten angleichen, was in Bandverbiegungen resultiert. Die sich daraus ergebenden Teildiffusionsspannungen $U_{bi,x}$ (*built-in voltage*) stehen entsprechend der Donatorkonzentration $N_{D,c}$ (n-Seite) und der Akzeptorkonzentration $N_{A,a}$ (P-Seite) im Verhältnis ([SzNg07] S. 126)

$$\frac{U_{bi,a}}{U_{bi,c}} = \frac{\varepsilon_c N_{D,c}}{\varepsilon_a N_{A,a}} \approx \frac{N_{D,c}}{N_{A,a}} \quad (2.7)$$

mit den jeweiligen Dielektrizitätszahlen $\varepsilon_a \approx \varepsilon_c = 11,9$. Die Bandverbiegung ist somit ausgeprägter in dem Material, welches schwächer dotiert ist. Neben explizit eingebrachten Akzeptoren (Bor) im a-Si:H haben die aus nichtabgesättigten Siliziumbindungen stammenden Defekte nahe der Bandlückenmitte ebenfalls den Charakter von Dotanden. Solche Defekte werden über die Zustandsdichte am Fermi-Niveau, $N(E_F)$, quantifiziert (vgl. Abschn. 2.1.2, S. 6). Unter Nutzung einer bei Brodsky *et al.* [Brod75] angegebenen Gleichung kann eine Abschätzung durchgeführt werden, wie ausgeprägt die Bandverbiegung bzw. das eingebaute Potential $U_{bi,a}$ auf der amorphen Seite in Abhängigkeit von $N(E_F)$ erwartet werden kann. Mit dem Verhältnis $Q_N = \frac{N_{D,c}}{N(E_F)}$ ergibt sich diese Bandverbiegung danach zu $eU_{bi,a} = [(2\Delta E_F + Q_N)Q_N]^{1/2} - Q_N$, was in Abbildung 2.13 veranschaulicht ist. Es zeigt sich, dass auch für optimistisch niedrige $N(E_F)$ die Bandverbiegung nur einige zehn meV beträgt. Im Vergleich zur Gesamtdiffusionsspannung $U_{bi} = |U_{bi,a}| + |U_{bi,c}| = \Delta E_F = 0,44$ eV ist dies eher zu vernachlässigen. Letzterer Wert ergibt sich anhand des Bänderschemas in Abbildung 2.12 aus den Elektronenaffinitäten und Fermi-Niveaus. Nur der besseren Erkennbarkeit halber wurde $eU_{bi,a}$ im Bänderschema übertrieben ausgeprägt dargestellt.

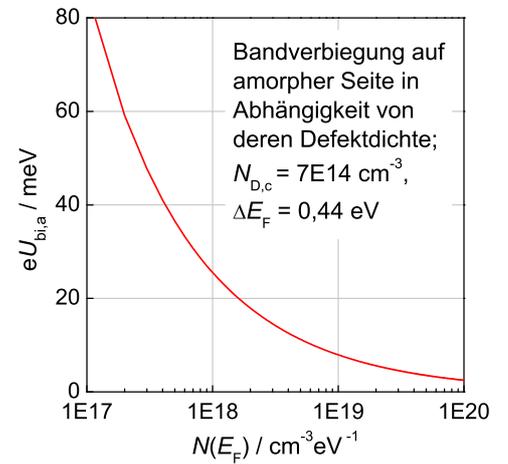


Abbildung 2.13: zur Abschätzung von $eU_{bi,a}$ am Pn-Heterokontakt

Gleichbedeutend mit der verschwindenden Bandverbiegung $eU_{bi,a}$ ist, dass sich die Raumladungszone RLZ nahezu vollständig in das kristalline Material erstreckt. Dies wurde prinzipiell bestätigt durch Messungen von Mimura *et al.* ([Mimu87], Pn-Heterokontakte, CVD). Die Breite der RLZ im Gleichgewicht (ansonsten ersetze $U_{bi} \rightarrow U_{bi} - U$) ist dort zu

$$W_c = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{e} \frac{N_{I,a} \varepsilon_a \varepsilon_c}{N_{D,c}(N_{I,a} \varepsilon_a + N_{D,c} \varepsilon_c)}} U_{bi} \approx \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{e} \frac{\varepsilon_c}{N_{D,c}}} U_{bi} \quad (2.8)$$

angegeben (ε_0 ...elektr. Feldkonstante). Die Größe $N_{I,a}$ stellt darin die Anzahldichte von Defekten (gleichgesetzt mit Dotanden) im a-Si:H dar und ist gleichbedeutend mit der Zustandsdichte $N(E_F)$, wenn man näherungsweise annimmt, dass die Defekte in der a-Si:H-

Modifikationen eingeführt, um das I - U -Verhalten eines Heterokontakts beschreiben zu können.

Die folgenden Ausführungen wurden im Wesentlichen einem Standardwerk entnommen ([SzNg07] S. 90 ff.). Für den klassischen, idealen pn-Übergang, also aus Materialien mit gleicher Bandlücke E_g sowie ohne Berücksichtigung von Ladungsträgerrekombination und -generation in der Raumladungszone, gilt für die Stromdichte in Abhängigkeit von Spannung U und Temperatur T zunächst:

$$j_{\text{id}}(U, T) = j_{\text{id},0}(T) \left[\exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.9)$$

mit der Sättigungsstromdichte

$$j_{\text{id},0}(T) = j_{\text{id},00} T^{3+\gamma/2} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

(e...Elementarladung, k_B ...Boltzmann-Konstante, γ ...konstanter Faktor). Die Sättigungsstromdichte enthält somit eine Aktivierungsenergie $E_A = E_g$. Dieses Modell wurde durch die Shockley-Read-Hall-Theorie (SRH) erweitert, welche in Vorwärtsrichtung der Diode die Rekombination (und in Rückwärtsrichtung die Generation) von einigen Ladungsträgern in der Raumladungszone mit einbezieht und somit das reale I - U -Verhalten speziell von siliziumbasierten pn-Übergängen besser beschreibt. Diese Rekombinationsstromdichte hat die Form

$$j_{\text{rec}}(U, T) = j_{\text{rec},0}(T) \exp\left(\frac{eU}{2k_B T}\right) \quad (2.11)$$

mit wiederum einer Sättigungsstromdichte

$$j_{\text{rec},0}(T) = j_{\text{rec},00} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (2.12)$$

Hervorzuheben ist, dass diese beiden Exponentialterme jeweils eine 2 im Nenner aufweisen, die Sättigungsstromdichte hier also mit $E_A = \frac{E_g}{2}$ aktiviert ist.

Die gesamte Stromdichte in Vorwärtsrichtung, $j_f(U, T)$, wird schließlich aus der Summe der Gleichungen 2.9 und 2.11 gebildet:

$$\begin{aligned} j_f(U, T) &= j_{\text{id},00} T^{3+\gamma/2} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1 \right] \\ &+ j_{\text{rec},00} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \exp\left[\frac{eU}{2k_B T}\right] \end{aligned} \quad (2.13)$$

Diesen Ausdruck fasst man zusammen, um zu einer allgemein gebräuchlichen Diodengleichung zu gelangen:

$$j_f(U, T) = j_{f,0}(T) \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{eU}{\eta k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.14)$$

Hierbei wurde der Diodenidealitätsfaktor $\eta = 1 \dots 2$ eingeführt: für $\eta = 1$ dominiert der

ideale, diffusionsbestimmte Strom gemäß dem ersten Term in Gleichung 2.13, bei $\eta = 2$ entsprechend der Rekombinationsstrom (zweiter Term). Das reale Diodenverhalten liegt zwischen diesen beiden Eckwerten. Die „ -1 “ in der eckigen Klammer kann gegenüber der dortigen e-Funktion meist vernachlässigt werden, da ebendiese bereits bei einer Spannung $U = 0,1 \text{ V}$ und Raumtemperatur deutlich größer als Eins ist. Sie ist in Gleichung 2.14 trotzdem enthalten, da nur so formell korrekt für $U = 0 \text{ V}$ eine verschwindende Stromdichte $j_f = 0 \text{ Acm}^{-2}$ gewährleistet ist. Die gegenüber der e-Funktion schwache Temperaturabhängigkeit T^3 geht in den Vorfaktor $j_{f,0}(T)$ ein.

Der gesamte Ausdruck vor der eckigen Klammer stellt eine spannungsunabhängige Sättigungsstromdichte j_0 dar. Deren Aktivierungsenergie E_A ist nur unter bestimmten Voraussetzungen eindeutig interpretierbar. Die bezüglich Gleichung 2.14 hin und wieder ebenfalls in der Literatur angegebene, verallgemeinernde Form $\left(-\frac{E_A}{\eta k_B T}\right)$ [Sche09] statt obigem $\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$ ([Rath12] S. 384) könnte ohne kritische Prüfung bezüglich Anwendbarkeit auf eigene Ergebnisse unter Umständen suggerieren, dass ein festes E_A durch den Faktor η lediglich skaliert wird. Auf die Interpretation von E_A wird später im Abschnitt 5.1, im Zusammenhang mit der Diskussion der eigenen Ergebnisse, noch einmal eingegangen.

Da Heterokontakte aus zwei Materialien unterschiedlicher Bandlücke gebildet werden, entstehen je nach Dotiertypkombination durch die Banddiskontinuitäten verschieden hohe Barrieren für Elektronen und Löcher (vgl. Abb. 2.12 und 2.14). Dadurch tragen diese Ladungsträger unterschiedlich zum Gesamtstrom bei. Beim klassischen pn-Homokontakt, wie er bis hierhin behandelt wurde, gibt es diese Banddiskontinuitäten nicht und könnten im Rahmen der Shockley-Diffusion (erweitert durch Rekombination/Generation, SRH) auch gar nicht berücksichtigt werden. Der Ladungstransport über steile Energiebarrieren, welcher als thermionische Emission bezeichnet wird, dominiert hingegen beim Metall-Halbleiter-Kontakt (Schottky-Kontakt, [SzNg07] S. 134 ff.). Deshalb wurde dieser Mechanismus in die Theorie der Heterokontakte mit einbezogen [Perl64; Lund84; Hori90]. Beispielsweise beschreibt Lundstrom [Lund84] den Ladungstransport als dreiteiligen Prozess:

- Drift-Diffusion über die Raumladungszone,
- thermionische Emission über die Barriere am Interface,
- Diffusion über die quasineutralen Zonen.

Der Gesamtstrom wird demzufolge durch den langsamsten der drei Prozesse bestimmt. In der viel zitierten Veröffentlichung von Anderson werden Ge/GaAs-Heterokontakte wegen der an beiden Bandkanten auftretenden Diskontinuitäten vollständig im Rahmen von thermionischer Emission beschrieben [Ande62]. Die Vorwärtsstromdichte für thermionische Emission an einem Heterokontakt hat nach Horio *et al.* [Hori90] zunächst die gleiche Form wie Gleichung 2.9:

$$j_f^{(\text{TE})}(U, T) = j_{f,0}^{(\text{TE})}(T) \left[\exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (2.15)$$

die Sättigungsstromdichte

$$j_{f,0}^{(\text{TE})}(T) = A_R T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_B}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

enthält jedoch hier eine Barrierehöhe ϕ_B und die Richardson-Konstante A_R des emittierenden Materials. Durch die hohe Valenzbanddiskontinuität könnte thermionische Emission am ehesten bei **Np**-Heterokontakten erwartet werden (vgl. Abb. 2.14).

In Rückwärtsrichtung würde im Falle einer idealen Diode lediglich die spannungsunabhängige Sättigungsstromdichte $j_{0,d}$ (Gl. 2.10) fließen. So, wie jedoch nach dem SRH-Modell in Vorwärtsrichtung der Rekombinationsstrom eine wichtige Rolle spielt, gilt dies in Rückwärtsrichtung für den Generationsstrom. Dabei werden in der Raumladungszone thermisch Elektron-Loch-Paare generiert. Die Generationsstromdichte j_{gen} ist dabei proportional zur Breite der Raumladungszone, welche wiederum von der Quadratwurzel der anliegenden (Rückwärts)Spannung abhängt ([SzNg07] S. 96 ff.). Wenn, wie bei Silizium, die Diffusionsstromdichte deutlich von jener aus Generation überwogen wird, gilt für die Stromdichte in Rückwärtsrichtung die Proportionalität

$$j_r(U < 0 \text{ V}) = j_{\text{gen}}(U < 0 \text{ V}) \sim \sqrt{U_{\text{bi}} - U} \quad (2.17)$$

mit U_{bi} ...Diffusionsspannung (sh. Abschn. 2.4.1).

Die Heterokontakte können anhand obiger Gleichungen zunächst bei Raumtemperatur beispielsweise hinsichtlich ihres Gleichrichtungsverhaltens charakterisiert werden. Sehr aufschlussreich ist weiterhin die Untersuchung des temperaturabhängigen Verhaltens, worauf im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

2.4.3 Strom-Spannung-Charakteristik bei variierter Temperatur

Die T -abhängige Charakterisierung der I - U -Kennlinien der Heterokontakte kann wichtige Aussagen zu den dominierenden Ladungstransportmechanismen liefern. Da diesem Sachverhalt ein bedeutender Teil dieser Arbeit gewidmet ist, werden in diesem Abschnitt die wesentlichen Grundlagen vorgestellt.

Ausgangspunkt für die Analyse des Vorwärtsbereichs der I - U -Kennlinien ist eine allgemeine Form der obigen Diodengleichung 2.14, mithin

$$j(U, T) = j_0(T) \exp[A(T)U - 1]. \quad (2.18)$$

Ist bei variierter Temperatur T eine Abhängigkeit $A = A(T)$ festzustellen, gilt dies als Hinweis auf normales Diodenverhalten. Aus einer Arrhenius-Darstellung des Koeffizienten

$$A_d(T) = \frac{e}{\eta k_B T} \quad (2.19)$$

kann dann der Diodenidealitätsfaktor η gewonnen werden, eine ebensolche Darstellung der Dioden-Sättigungsstromdichte

$$j_{0,d}(T) = j_{00,d} \exp\left(-\frac{E_{A,d}}{k_B T}\right) \quad (2.20)$$

liefert die zugehörige Aktivierungsenergie $E_{A,d}$.

Stellt sich mit Temperaturvariation jedoch ein Koeffizient $A = const.$ heraus, ist dies ein Indiz für das in Verbindung mit Heterokontakten viel zitierte *multitunneling capture-emission*-Modell (MTCE), welches von Matsuura *et al.* eingeführt wurde [Mats84] (sh. Abb. 2.15 links). Ein Loch aus dem Valenzband des c-Si hüpft dabei in Vorwärtsrichtung

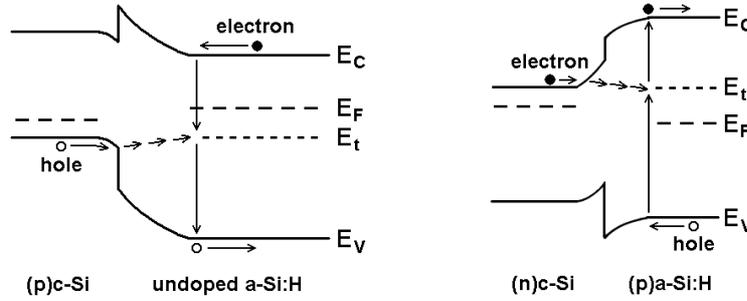


Abbildung 2.15: MTCE-Modell für Ni-Heterokontakt [Mats84] und für Pn-Heterokontakt [Mimu85]; Polung in Vorwärtsrichtung als treibende Kraft für Tunneln angedeutet durch leicht differierende Fermi-Niveaus; E_t ...trap-Niveau

entlang von lokalisierten Zuständen im a-Si:H, bis es vom *trap*-Niveau E_t entweder in das a-Si:H-Valenzband emittiert wird oder aber ein Elektron aus dem Leitungsband einfängt. Die Tunnel-Sättigungsstromdichte hat in diesem Fall die Form

$$j_{0,t}(T) = K_1 \exp\left(-\frac{E_t - E_{V,a}}{k_B T}\right) + K_2 \exp\left(-\frac{E_{L,a} - E_{F,a}}{k_B T}\right) \quad (2.21)$$

(K_1, K_2 ...Konstanten), wobei die Löcheremission dem ersten Term entspricht, der Elektroneneinfang dem zweiten. Letzterer hängt von der Elektronenkonzentration im a-Si:H-Leitungsband ab, welche wiederum mit der Lage des Fermi-Niveaus zusammenhängt.

Von Mimura *et al.* wurde dieses Modell, wie in Abbildung 2.15 rechts gezeigt, auf Pn-Heterokontakte übertragen [Mimu85]. Die Tunnel-Sättigungsstromdichte setzt sich dann aus Elektronenemission und Löchereinfang zusammen:

$$j_{0,t}(T) = K_2 \exp\left(-\frac{E_{L,a} - E_t}{k_B T}\right) + K_1 \exp\left(-\frac{E_{F,a} - E_{V,a}}{k_B T}\right). \quad (2.22)$$

Analog hängt der Löchereinfang hier von der Löcherkonzentration im a-Si:H-Valenzband und somit wieder implizit vom Fermi-Niveau ab.

In Abschnitt 5.1.1 (S. 57) wird sich anhand der Pn-Heterokontakte eine Korrelation zwischen dem beschriebenen Tunneln und der Wasserstoffflussrate F_{H_2} zeigen, wonach selbiges durch höhere Flussraten und damit effektivere Absättigung von *dangling bonds* unterdrückt wird.

3 Experiment

3.1 Beschreibung der Sputteranlagen

Für die Abscheidung der a-Si:H-Schichten standen zwei Anlagen zur Verfügung. Deren technische Details werden in den beiden nachfolgenden Abschnitten näher beschrieben. Der Hauptunterschied zwischen beiden Anlagen besteht in der Bauart der Targets. Die Anlage PLS 570 (Pfeiffer Vacuum) ist für 4-Zoll-Rundtargets vorgesehen, die Anlage S 400 (FHR Anlagenbau) hingegen für Rechtecktargets der Größe $40 \cdot 13 \text{ cm}^2$.

An der Anlage PLS 570 wurden Schichten für grundlegende Untersuchungen abgeschieden, wie sie Teil der Diplomarbeit von E. Breyer sind ([Brey11] bzw. Abschn. 4.3). Außerdem wurde damit ein Großteil der Heterokontakte hergestellt (Kap. 5) und hieran die Auswirkungen der variierten Abscheideparameter Substrattemperatur, Wasserstoffflussrate sowie Pulsparameter untersucht. Wegen der vergleichsweise einfachen Wechselbarkeit kamen nur an dieser Anlage auch Targets unterschiedlicher Dotiertypen und -stärken zum Einsatz.

Heterokontakte, welche an der Anlage S 400 hergestellt wurden, zeigten bei gleichen Abscheidebedingungen auch sehr ähnliche elektrische Eigenschaften. Eine weitgehende Anlagenunabhängigkeit bzw. Generalisierbarkeit diesbezüglicher Resultate konnte somit gezeigt werden. Fortan wurden parallel zu Arbeiten an der PLS 570 unter Anderem Strukturuntersuchungen an a-Si:H-Schichten durchgeführt (Diplomarbeit M. Seifert [Seif11] bzw. Abschn. 4.1.3). Schlussendlich wurde an der S 400 auch Plasmadiagnostik betrieben (Diplomarbeit J. Jossunek [Joss12] bzw. Abschn. 5.1.2), wofür zeitweilig ein Plasmaprozessmonitor installiert war.

3.1.1 PLS 570

Die Anlage PLS 570 (Pfeiffer Vacuum) besitzt einen zylinderförmigen Rezipienten aus Edelstahl ($\varnothing = 74 \text{ cm}$, $h = 68 \text{ cm}$). Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau. Von den beiden 4-Zoll-Sputterquellen (Abb. 2.7, S. 11) wurde nur die untere genutzt (Targetspezifikationen sh. Tab. 3.1, S. 29).

Gegenüber der Quelle befindet sich im Abstand von 9 cm der Substrathalter (Abb. 3.4, S. 31), welcher von drei Halogenlampen beheizt werden kann. Für die Temperaturmessung wurde ein Mantelthermoelement montiert, welches in direktem Kontakt mit dem Substrathalter steht. Dieser wiederum ist gegen den Rezipienten elektrisch isoliert aufgehängt, sodass einerseits eine zusätzliche Substratreinigung mittels RF-Plasma möglich ist

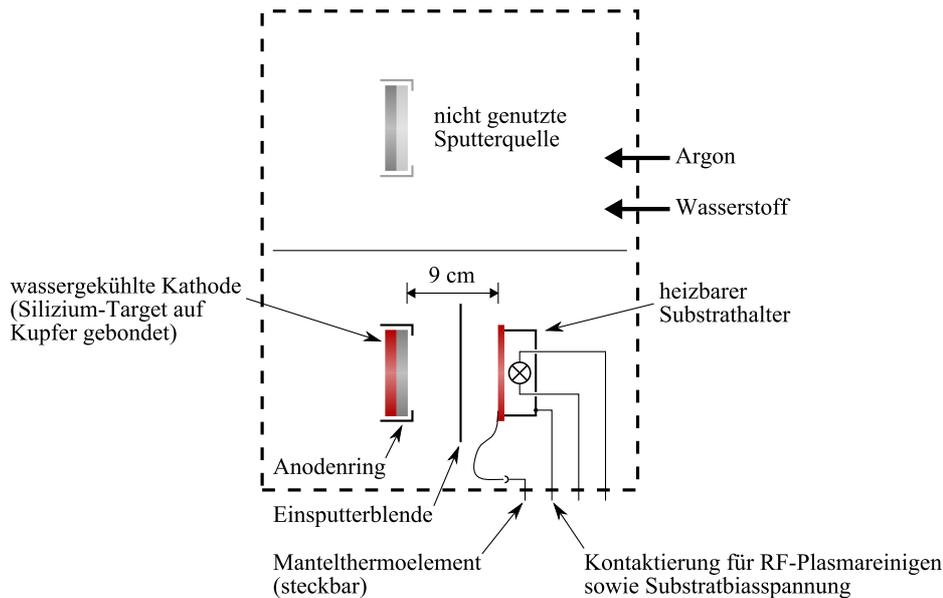


Abbildung 3.1: Prinzipskizze Anlage PLS 570, Ansicht von vorn (nicht maßstäblich)

(Abschn. 3.2.4) und andererseits das Substratpotential während der Schichtabscheidung gemessen und auch verändert werden kann.

Die Anlage ist mit einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe ausgerüstet. Zwischen Rezipient und Pumpensystem befindet sich ein einstellbares Drosselventil zur Reduzierung der Saugleistung während des Sputterns, da sonst kein ausreichender Gasdruck eingestellt werden kann. Die Prozessgase Argon und Wasserstoff werden über elektronisch gesteuerte Massendurchflussregler zugeführt. Zur Partialdruckmessung des Wasserstoffs folgen auf Seite 28 weitere Ausführungen.

Zur Stromversorgung der Sputterquelle kam ein Gerät vom Typ Pinnacle Plus (Advanced Energy) zum Einsatz. Es liefert eine asymmetrisch bipolare Entladungsspannung (vgl. Abb. 2.8, S. 12) und wurde im Modus konstanter Leistung betrieben. Der Anodenring der Sputterquelle wurde durch externe Verbindung mit dem Rezipienten auf Massepotential gelegt. Für das RF-Plasma wurde der Substrathalter mit einem RF-Generator ATX-600 (Advanced Energy) mit zugehörigem Anpassungsmodul RFX-600 verbunden.

3.1.2 S 400

Die vertikale¹ *in-line*-Anlage S 400 (FHR Anlagenbau) mit einem Edelstahlrezipienten der Abmessungen $l = 150$ cm, $b = 25$ cm, $h = 80$ cm verfügt über ein Schleusensystem, welches die Zufuhr des Substrats über eine Transportkette ohne vollständiges Belüften des Rezipienten erlaubt. Sie ist mit zwei Rechteckmagnetrons RM 400 (Fraunhofer FEP) ausgerüstet ($40 \cdot 13$ cm² mit mittlerer Aussparung $29 \cdot 2,4$ cm²; weitere Targetparameter in Abschn. 3.2.1). Der schematische Gesamtaufbau ist in Abbildung 3.2 anhand verschiedener Ansichten verdeutlicht.

¹Substrathalter und Targets jeweils vertikal angeordnet

Für eine direkte Substratheizung wurde ein elektrisch betriebener Heizer nachgerüstet, für welchen eine bewegliche und abkoppelbare Zuleitung für die Heizspannung und das Thermolement zu realisieren war. Die elektrische Kontaktierung des gegen den Rezipienten isolierten Substrathalters erfolgt über eine ebenfalls nachgerüstete Kontaktschiene, über welche analog zur PLS 570 das Substratpotential zugänglich wird.

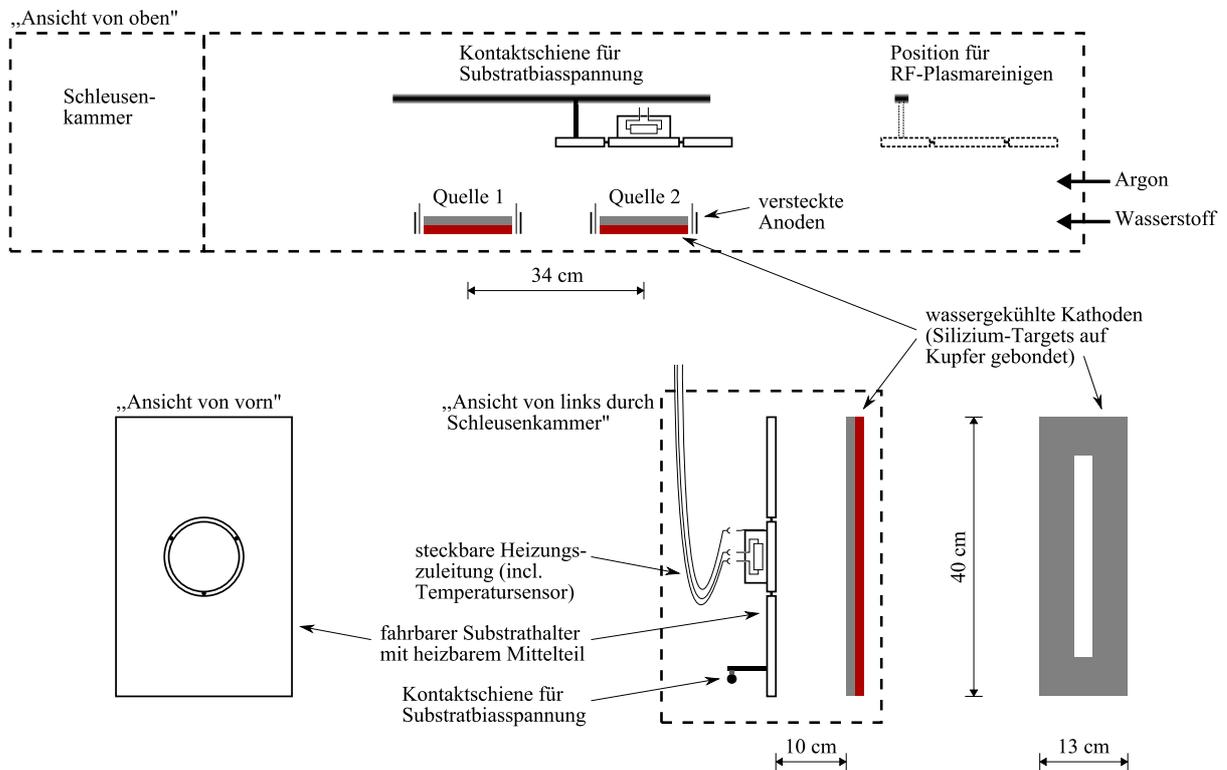


Abbildung 3.2: Prinzipskizze Anlage S 400, Gesamtansichten von oben und von links, sowie Substrathalter und Target

Zum Abpumpen besitzt die Anlage ebenfalls ein System aus Drosselventil, Turbomolekular- und Drehschieberpumpe; für die Prozessgaszufuhr (Ar und H₂) sind auch hier elektronisch gesteuerte Massendurchflussregler installiert.

Die zur Anlage gehörende Stromversorgung des Typs UBS-C2 (Fraunhofer FEP) liefert eine unipolare Entladungsspannung (vgl. Abb. 2.8, S. 12) und wurde im Modus konstanter Leistung betrieben. Im Ausgangszustand der Anlage waren die Anoden der Quellen floatend, wodurch die gesamte Sputterquelle kein definiertes Potential gegenüber dem Rezipienten (Masse) einnimmt. Bei ebenfalls floatendem Substrat ist also die Anode selbst ein geeigneter Bezugspunkt, da diese dem Plasmapotential sehr nahe liegt (vgl. Abb. 2.6, S. 10). In dieser Konfiguration wurde im Rahmen der Diplomarbeit von M. Seifert gearbeitet [Seif11], was damit die Strukturuntersuchungen im Abschnitt 4.1.3 betrifft. Um eine bestmögliche Annäherung an die Abscheidebedingungen der PLS 570 zu erreichen, wurde später mit Anoden auf Massepotential abgeschieden; die Herstellung der Heterokontakte an der Anlage S 400 sowie die gesamte Plasmadiagnostik ([Joss12], Plasmaprozessmonitor gegenüber Quelle 1) wurde in dieser Konfiguration durchgeführt. Durch die hinter einer Abschirmung versteckten Anoden wird verhindert, dass diese durch abgestäubtes Material

3.1. Beschreibung der Sputteranlagen

beschichtet werden. Dies ist einer stabilen Entladung über große Zeiträume zuträglich. Das Vorhandensein zweier Quellen ermöglicht an dieser Anlage auch den (industrierelevanten) Modus des Dualmagnetronsputterns. Hier werden keine expliziten Anoden benötigt, denn die Stromversorgung wird an beide Kathoden (Targets) angeschlossen. Es handelt sich also sinngemäß um eine symmetrisch bipolare Entladung (vgl. Abb. 2.8), bei der das gerade nicht zerstäubte Target die Anode des jeweils anderen Targets (Kathode) bildet.

Für die Substratreinigung mittels RF-Plasma ist die Anlage ebenfalls mit einem RF-Generator ATX-600 (Advanced Energy) nebst zugehörigem Anpassungsmodul RFX-600 ausgerüstet. Der Substrathalter wird dazu in einer bestimmten Position kontaktiert (Abb. 3.2).

Wasserstoffpartialdruckmessung

Da speziell für die Wasserstoffpartialdruckmessung keine amtlich geeichte Messeinrichtung vorhanden war, sollte wenigstens durch den Vergleich mehrerer Messeinrichtungen untereinander die Zuverlässigkeit selbiger erhöht werden. Dazu wurden an beiden Anlagen Wasserstoffpartialdruckmessungen durchgeführt. Die Drosselventile zwischen Rezipient und Turbopumpe wurden dazu jeweils auf „Sputterposition“ gefahren (Öffnung ca. 40%), bei der sich also bei der standardmäßigen Argonflussrate von 50 sccm dessen Partialdruck von 0,4 Pa einstellen würde. Im linken Bild ist im Bereich hoher Wasserstoffflussraten des-

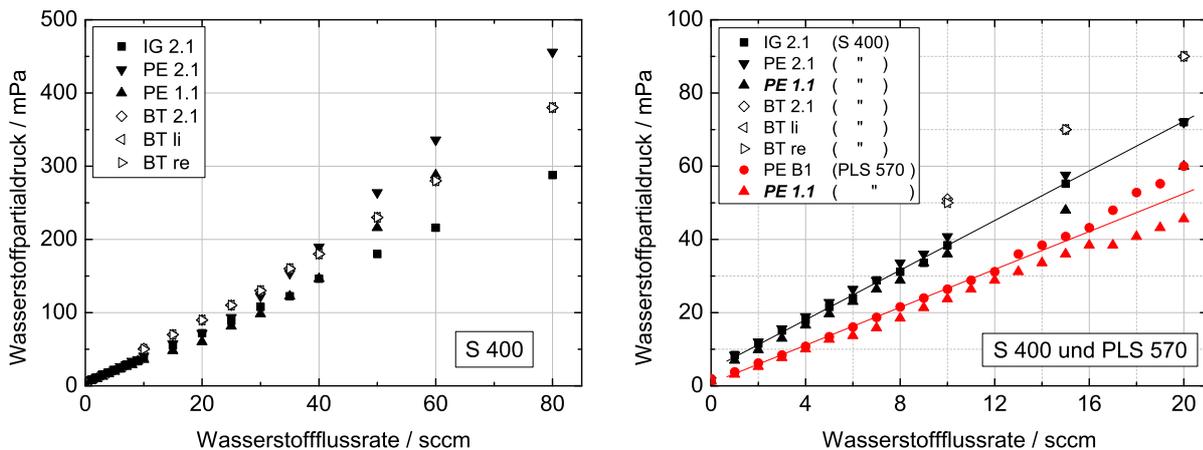


Abbildung 3.3: Wasserstoffpartialdruck in Abhängigkeit der -flussrate an S 400 (schwarze Symbole) und PLS 570 (rote Symbole), gemessen mit anlageneigenen Messeinrichtungen: IG...Heißkathoden-Ionisationsvakuummeter, PE...Penning, BT...Baratron (linke/rechte Sputterquelle), PE 1.1 wurde nacheinander an beide Anlagen montiert; Geraden dienen der Orientierung; $100 \text{ mPa} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$

sen Partialdruck dargestellt, welcher an der Anlage S 400 mit verschiedenen Messröhren gemessen wurde (für die Ionisationsvakuummeter IG und PE wurde der Gasartkorrekturfaktor von 2,4 für H_2 berücksichtigt). Das Bild rechts zeigt den Bereich kleinerer Flussraten bzw. Partialdrücke, für die die kapazitiv arbeitenden Baratron-Systeme hier nicht mehr geeignet sind. Als Referenz an der Anlage S 400 dient deshalb das Heißkathoden-Ionisationsvakuummeter IG 2.1 (schwarze Gerade). Die Messröhre PE 1.1 zeigt insbesondere in diesem unteren Druckbereich im Mittel die gleichen Werte an wie die beiden Messeinrich-

tungen IG 2.1 und PE 2.1. Die Messröhre PE 1.1 wurde deshalb temporär an die Anlage PLS 570 montiert, um eine Vergleichsmessung bzw. Kalibrierung der einzigen dort vorhandenen Messeinrichtung PE B1 vornehmen zu können. Bei gleichen Flussraten ergeben sich an der Anlage PLS 570 offensichtlich etwas geringere Wasserstoffpartialdrücke, wobei sich im Mittel an beiden Messeinrichtungen ähnliche Werte einstellen (rote Gerade). Bei Flussraten um grob ca. 10 sccm liegen die Druckabweichungen allerdings bei bis zu 15 %, sodass im gesamten weiteren Verlauf bei der Angabe von Abscheideparametern der Wasserstoffflussrate F_{H_2} der Vorzug gegeben wird. Deren Fehler ist mit 1 % des Maximalwerts des Massendurchflussreglers (*mass flow controller* MFC) beziffert. Beim an der Anlage PLS 570 für Wasserstoff montierten 20-sccm-MFC ergeben sich so lediglich 0,2 sccm.

3.2 Beschreibung der Probenherstellung

3.2.1 Targets

Zur Abscheidung der in dieser Arbeit untersuchten a-Si:H-Schichten, auch in Verbindung mit Heterokontakten, kamen verschiedene Siliziumtargets zur Anwendung. An der Anlage PLS 570 wurden Rundtargets mit einem Durchmesser von 4 Zoll, mit zwei unterschiedlich starken Bordotierungen sowie einer Phosphordotierung, eingesetzt. An der Anlage S 400 kam ein rechteckiges Target der Abmessung $40 \cdot 13 \text{ cm}^2$ mit Bordotierung zum Einsatz. Tabelle 3.1 zeigt die Dotandenkonzentrationen, wie sie sich aus den Herstellerangaben sowie selbst gemessenen spezifischen Widerständen ergeben. Letztere wurden mittels Vierspitzenmessung bestimmt, welche in Abschnitt 3.3.2 (S. 37) kurz umrissen wird. Ergänzt wurden die Messwerte um Ergebnisse aus SIMS-Messungen zur Dotandenkonzentration in der jeweiligen Schicht (vgl. Abschn. 4.1.1, S. 41). Die Annahme der jeweils gleichen Konzentration im Target basiert auf einem nachgewiesenen, nahezu 1:1-Dotandentransfer und wird in Abschnitt 4.1.1 begründet.

Tabelle 3.1: Nummerierung und Kennwerte der verwendeten Silizium-Targets

Nr.	Dotand	spezif. Widerstand $\varrho_T / \text{m}\Omega\text{cm}$		Dotandenkonzentration N_A bzw. N_D / cm^{-3}		
		angegeben	gemessen ⁽¹⁾	aus ang. ⁽²⁾	aus gem. ⁽²⁾	aus SIMS ⁽³⁾
PLS 570: Targetdurchmesser = 4 Zoll						
#T1	B	1...5 ⁽⁴⁾	140 ± 10	-	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{17}$	$(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{17}$
#T2	B	< 10	17 ± 2	$> 1 \cdot 10^{19}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{18}$	$(8 \pm 1) \cdot 10^{18}$
#T3	P	< 10	$1,5 \pm 0,5$	$> 5 \cdot 10^{18}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{19}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{19}$
S 400: Targetabmessungen = $40 \cdot 13 \text{ cm}^2$						
#T4	B	< 10	20 ± 2	$> 1 \cdot 10^{19}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{18}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{18}$

¹ Vierspitzenmessung

² abgelesen aus Kennlinien N_x vs. ϱ ([SzNg07] S. 32)

³ Sekundärionen-Massenspektrometrie [IFOS],

über Annahme von 1:1-Dotandentransfer in a-Si:H-Schicht gemessen

⁴ falsche Angabe vom Hersteller

3.2.2 Substrate

Die a-Si:H-Schichten wurden zur Heterokontaktformation auf kristalline Siliziumsubstrate in Form von einseitig polierten Waferstücken abgeschieden. Zum Einsatz kamen verschiedene Dotierarten und -stärken, wie sie aus folgender Tabelle 3.2 zu entnehmen sind (Anmerkung: am nur schwach bordotierten, p-leitenden Substrat #S1 waren mit dem vorhandenen Vierspitzenmesskopf keine sinnvollen Ergebnisse zu erzielen).

Für die schwach dotierten Substrate #S1 und insbesondere #S3, welche für die Np- und Pn-Heterokontakte die Hauptrolle spielen, wurden Wafer mit einer (111)-Oberfläche ausgewählt. Dies hat einen Vorteil, welcher später (Abschn. 3.2.4) noch erläutert wird.

Tabelle 3.2: Nummerierung und Kennwerte der verwendeten Silizium-Substrate

Nr.	Dot.	Ori.	spezif. Widerstand		Dotandenkonzentration		
			$\rho_S / \Omega\text{cm}$ angegeben	gemessen ⁽¹⁾	$N_{A,S}$ bzw. $N_{D,S} / \text{cm}^{-3}$ aus ang. ⁽²⁾	aus gem. ⁽²⁾	aus SIMS ⁽³⁾
#S1	B	111	1,5	-	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{16}$	-	-
#S2	B	100	$(10 \dots 20) \cdot 10^{-3}$	$(17 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	$(3 \dots 9) \cdot 10^{18}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{18}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{18}$
#S3	P	111	5...10	$6,5 \pm 1,0$	$(5 \dots 9) \cdot 10^{14}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{14}$	-
#S4	P	100	$2 \cdot 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{19}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{19}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{19}$

¹ Vierspitzenmessung

² abgelesen aus Kennlinien N_x vs. ρ ([SzNg07] S. 32)

³ Sekundärionen-Massenspektrometrie [IFOS]

Für die Messungen zum Wasserstoffgehalt (FTIR) wurde doppelseitig poliertes Silizium (Waferstücke, ohne weitere Spezifikationen) verwendet, um die dafür nötige Absorptionsmessung in Transmission zu ermöglichen. Untersuchungen zur a-Si:H-Schichtstruktur (Raman-Spektroskopie) wurden ebenfalls auf diesem Substrat vorgenommen. Alle genannten Siliziumsubstrate wurden auf eine Probengröße von $20 \cdot 15 \text{ mm}^2$ geschnitten.

Um Messungen des spezifischen Widerstands zu ermöglichen, wurden die a-Si:H-Schichten auf Borosilikatglas (Schott: D 263 T) der Abmessung $25 \cdot 25 \cdot 1,1 \text{ mm}^3$ abgeschieden.

3.2.3 Probengeometrie

Für die zu charakterisierenden Schichteigenschaften waren pro Beschichtungsvorgang in der Regel mehrere Substrate gleichzeitig zu beschichten. Diese wurden in der Anlage PLS 570 mittels Edelstahlschraubchen (M3) auf einem Substrathalter befestigt, wie er in Abbildung 3.4 links veranschaulicht ist. Es handelt sich um eine 5 mm dicke Kupferplatte (rückseitig beheizbar, vgl. Abb. 3.1). Zum besseren thermischen Kontakt wurde unterhalb aller Substrate Silberleitlack aufgetragen.

Anhand der Schicht auf dem Borosilikatglas wurde der (planare) spezifische elektrische Schichtwiderstand ρ bestimmt (beschrieben in Abschn. 3.3.1); dies betrifft sowohl Messungen bei Raumtemperatur als auch variierter Temperatur (Abschnitte 4.2 und 4.3). Die elektrische Kontaktierung der a-Si:H-Schichten (NiCr-Kontaktflächen) wird am Ende dieses Abschnitts beschrieben.

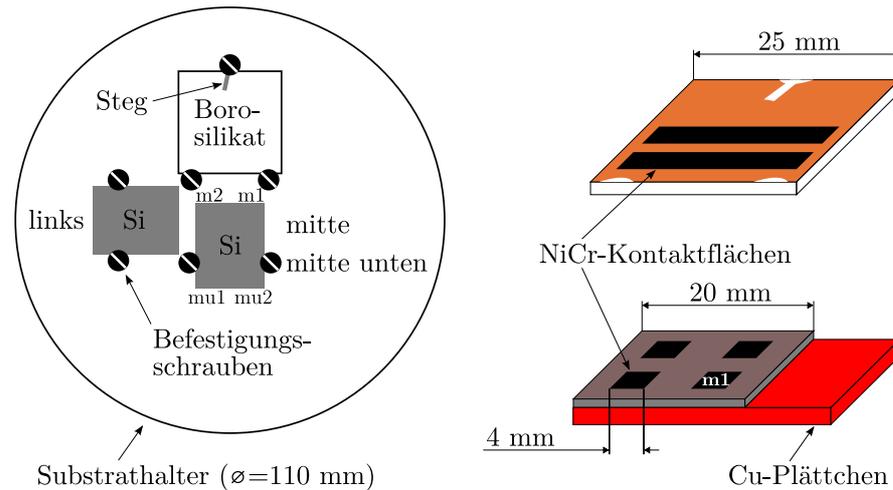


Abbildung 3.4: links: Substrathalter mit darauf befestigten Substraten aus Borosilikatglas und Silizium unter Kennzeichnung der vier Diodenpositionen; rechts oben: beschichtete Borosilikatprobe mit NiCr-Kontakten zur Widerstandsmessung und unbeschichtetem Streifen zur Dickenmessung; rechts unten: Siliziumprobe/Heterokontakt mit vier NiCr-Kontakten (auf dünner a-Si:H-Schicht) und substratseitigem Cu-Kontakt für (T)- I - U -Messung

Zur mechanischen Messung der Schichtdicke d (Abschn. 3.3.3) diente eine unbeschichtete Stelle, welche mittels eines ca. 1 mm breiten Siliziumstegs abgedeckt war.

Das links auf dem Substrathalter befestigte Siliziumsubstrat (doppelseitig poliert) diente für die infrarotspektroskopische Transmissionsmessung (Abschn. 3.3.5) zur Bestimmung von Wasserstoffgehalt c_H und Mikrostrukturparameter MSP der a-Si:H-Schichten (Abschn. 4.1.2). Der erwähnte Silberleitlack wurde hier nur außermittig, in einem schmalen Streifen, unter dem Substrat aufgetragen.

Das Siliziumsubstrat für den Heterokontakt wurde etwa mittig auf dem Substrathalter platziert. Die einen Großteil der Arbeit (Kap. 5) darstellenden Charakterisierungen der I - U -Kennlinien speziell bei variiertem Temperatur erfolgten an den beiden mit $m1$ und $m2$ bezeichneten Dioden. Diese liegen exakt mittig auf dem Substrathalter und damit auch gegenüber der Targetmitte. Diese sowie die beiden unteren Dioden $mu1$ und $mu2$ dienten auch zur Messung der I - U -Kennlinien bei Raumtemperatur. Die Probengröße von $20 \cdot 15 \text{ mm}^2$ ergab sich aus den limitierten Platzverhältnissen im Kryostaten (Abb. 3.5); ein größerer Abstand der Befestigungsschrauben speziell zu den unteren beiden Dioden wäre im Sinne eines ungestörteren Schichtwachstums möglicherweise von Vorteil.

Zur Schichtabscheidung an der Anlage S 400 kam eine nahezu identische Substrathaltergeometrie zur Anwendung (vgl. Abb. 3.2, „beheizbarer Mittelteil“ aus Aluminium).

Elektrische Kontaktierung

Die elektrische Kontaktierung der a-Si:H-Schichten erfolgte durch Aufspütern von Nickel-Chrom-Kontaktflächen (NiCr), wie beispielsweise auch von Savvides verwendet [Savv84]. Dieser Arbeitsschritt wurde durchgeführt in einer dritten Anlage des Typs Univex 450 (Leybold Vacuum), welche mit einem 4-Zoll-Rundtarget bestückt ist. Die Abscheidung

erfolgte in Argonatmosphäre bei 0,12 Pa bei einer Sputterleistung von 50 W. Die damit erzielte Abscheiderate von ca. $10 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ ergab bei einer Dauer von 15 min entsprechend NiCr-Schichtdicken von etwa 150 nm. Vor jeder Kontaktierung erfolgte ein zweiminütiges Einsputtern bei 100 W.

Die a-Si:H-Schichten auf Borosilikat (Abb. 3.4 rechts oben) wurden mit zwei komplanaren Kontaktstreifen versehen. Die dazwischen befindliche Lücke wurde mittels eines Siliziumstegs der Breite 1,3 mm realisiert. Anhand solcher Proben wurde im Verlauf des Projekts seinerzeit von E. Breyer [Brey11] die ohmsche Kontaktierung bestätigt.

Die a-Si:H-Schichten auf c-Si (Heterokontakte, Abb. 3.4 rechts unten) wurden unter Verwendung einer Siliziummaske oberseitig mit vier Kontaktflächen $4 \cdot 4 \text{ mm}^2$ versehen, deren Fläche damit in die Berechnung der Stromdichte eingeht. Die ohmsche Kontaktierung des c-Si-Substrats erfolgte über dessen raue, da unpolierte, Rückseite. NiCr auf der polierten c-Si-Vorderseite stellte sich als gleichrichtender (Schottky-)Kontakt heraus. I - U -Messungen zwischen zwei rückseitigen NiCr-Kontaktflächen ergaben hingegen schon bei kleinen Spannungen um 0,1 V Stromstärken $\gtrsim 1 \text{ mA}$ und damit Größenordnungen mehr als bei den späteren Diodenmessungen (vgl. Abb. 5.1). Nach Entfernen des Silberleitlacks (mechanisch und Aceton) wurde die Rückseite also ganzflächig mit NiCr beschichtet und die so behandelte Probe wiederum mit Silberleitlack auf ein größeres Kupferplättchen ($30 \cdot 15 \cdot 1,5 \text{ mm}^3$) geklebt. Dies ermöglicht die späteren I - U -Messungen über die Probenoberseite.

3.2.4 Schichtherstellung

Substratvorbehandlung

Je nach Substrat kamen für deren Reinigung und Vorbehandlung vor Befestigung auf dem Substrathalter mehrere Schritte zur Anwendung, welche im Folgenden beschrieben werden.

Das Borosilikatglas wurde vom Hersteller bereits in einem gereinigten Zustand ausgeliefert. So wurde lediglich eine mechanische Reinigung mit acetongetränkten Spezialtüchern¹ durchgeführt.

Die Siliziumsubstrate wurden bereits nach dem Schneiden des Wafers zur Entfernung von kleinsten Splintern für 10 min mit Ultraschall in destilliertem Wasser gereinigt. Vor der Schichtabscheidung wurde das beidseitig polierte c-Si für die FTIR-Messungen wie das Borosilikat gereinigt, das c-Si für den Heterokontakt jedoch einer nasschemischen Behandlung unterzogen. Eine häufig angewendete Sequenz ist dabei die Erzeugung einer Oxidschicht, welche anschließend wieder entfernt und gleichzeitig die Oberfläche mit Wasserstoff passiviert wird ([Ange12] S. 45 ff.). Die Oxidierung erfolgte hier in einer als „Piranha“ bekannten Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4 , 96 %ig) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2 , 35 %ig) im Verhältnis 1:1. Eine Vorreinigung von 10 min Dauer erfolgte zunächst im aufbewahrten Piranha des jeweils vorigen Beschichtungsvorgangs. Nach Spülen in destilliertem Wasser folgte eine weitere Behandlung für 10 min in neu angemischtem Piranha, wobei dessen Reaktionswärme sich positiv auf die Oxidierung auswirkt. Nach erneutem Spülen zeigt eine vollständige Benetzung die Bedeckung mit dem

¹KimWipe (Kimberly Clark)

hydrophilen Siliziumoxid an. Das Substrat wurde nach Trockenblasen nun zur Oxidentfernung und H-Passivierung für 60 s in verdünnte Fluorwasserstoffsäure (HF, 5 %ig) getaucht. Bezüglich optimaler Konzentration und Dauer finden sich unterschiedliche Angaben. So wurde beispielsweise von Olibet 4 %iges HF für 45 s angewendet [Olib09]; bei Angermann und Rappich stellte sich eine länger als 180 s dauernde Behandlung mit 1 %igem HF als nachteilig heraus ([Ange12] S. 63).

An dieser Stelle sei auch ein entscheidender Vorteil von (111)-Substrat gegenüber (100) aufgezeigt. Die *bulk*-seitig dreifach gebundene Oberflächenkonfiguration, $(\text{Si})_3\text{Si-H}$, ist gegen Oxidierung beispielsweise durch Luftsauerstoff resistenter als die der (100)-Oberfläche, $(\text{Si})_2\text{Si}(-\text{H})_2$, ([Ange12] S. 82). Sinngemäß führt auch eine zu lange HF-Behandlung zu erhöhter Mikrorauheit, da hier der Sauerstoff aus dem Wasser die Oberfläche langsam oxidiert und dieses Oxid vom HF selektiv weggeätzt wird [Olib09]. Aus den hier genannten Quellen ist generell zu entnehmen, dass das H-passivierte c-Si schnellstmöglich, d.h. innerhalb nur weniger Minuten, in die Vakuumkammer zu transferieren ist. Zur Herstellung der Heterokontakte nimmt ein sauberes, H-passiviertes Substrat erwartungsgemäß eine Schlüsselrolle ein.

Nach der HF-Behandlung wurde die Probe erneut mit destilliertem Wasser gespült, wobei eine perfekte Entnetzung eine vollständig H-passivierte und damit hydrophobe Oberfläche erkennen lässt. Das Substrat wurde dann als Letztes auf dem Substrathalter befestigt (Abschn. 3.2.3) und in die Vakuumkammer transferiert, wobei hierfür 10 min nicht überschritten wurden. Nach ca. 2 h Abpumpzeit wurde an beiden Anlagen PLS 570 und S 400 ein Restgasdruck von $\lesssim 4 \cdot 10^{-4}$ Pa ($4 \cdot 10^{-6}$ mbar) erreicht.

Unmittelbar vor der Schichtabscheidung wurde eine *in-situ*-Reinigung der Substrate mittels Plasma vorgenommen. Dabei wird das Substrat temporär zum Target und kann durch Ionenbeschuss von Adsorbaten befreit werden, was man als *ion scrubbing* bezeichnet ([Mart10] S. 126). Zu diesem Zweck wurde der Substrathalter mit dem RF-Generator (13,56 MHz) verbunden und für die Dauer von 10 min ein Argonplasma gezündet ($p_{\text{Ar}} = 0,4$ Pa in S 400, $p_{\text{Ar}} = 2$ Pa für stabile Entladung nötig in PLS 570). Gegenüber den Kammerwänden stellt sich am Substrathalter, der kleineren Elektrode, eine negative Selbstbiasspannung ein ([Depl10] S. 277 f.). Im Gegensatz zum RF-Sputtern wird durch eine reduzierte Energiezufuhr diese Spannung betragsmäßig so niedrig gehalten, dass das Substrat nicht zerstäubt wird. Konkret wurde hier eine Spannung von -50 V gewählt, da nach Kubota *et al.* für Silizium unterhalb dieses Spannungsbetrags ein Sputtern zu vernachlässigen ist ([Kubo98], *sputter yield*($\text{Ar}^+@50$ eV) $\lesssim 0,01$)¹. Das *ion scrubbing* stellte sich insbesondere für das im gleichen Durchgang beschichtete Borosilikatglas als vorteilhaft heraus, da so eine bessere Haftung der a-Si:H-Schicht erzielt wurde.

Schichtabscheidung

Nach dem letzten *in-situ*-Reinigungsschritt, welcher bei einem Restgasdruck von höchstens $4 \cdot 10^{-4}$ Pa ($4 \cdot 10^{-6}$ mbar) begonnen wurde, folgte die eigentliche Abscheidung der a-Si:H-Schicht. Hierfür wurden je nach Anlage die in Tabelle 3.3 aufgelisteten Parameter eingestellt. Diese gelten in erster Linie für die in dieser Arbeit selbst hergestellten und charakterisierten Schichten und Heterokontakte. Für Experimente im Rahmen der drei

¹Sputterausbeute: Verhältnis zwischen Zahl der abgestäubten Teilchen und zerstäubenden Ionen

3.2. Beschreibung der Probenherstellung

Diplomarbeiten [Brey11; Seif11; Joss12] kamen ggf. andere Parameter zur Anwendung, worauf dann an den entsprechenden Stellen hingewiesen wird.

Tabelle 3.3: Standardparameter zur Abscheidung der a-Si:H-Schichten an den Anlagen PLS 570 und S 400; Werte mit * sind unveränderlich, andere werden in wenigen Fällen variiert

	PLS 570	S 400
Frequenz f / kHz	60	50*
Reverszeit t_{rev} / μs	2,5	3
<i>duty cycle</i> / %	85	
Leistung P / W	90	300*
Abscheiderate / $\frac{\text{nm}}{\text{min}}$	≈ 10	
Abscheidedauer / min	30	
Schichtdicke d / nm	≈ 300	
Argonflussrate / sccm ⁽¹⁾	50*	
Argonpartialdruck / Pa	0,4*	
Abstand Target–Substrat / cm	9*	10*
Substratpotential	geerdet (Rezipient)	

Die Hauptparameter Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate wurden im Rahmen dieser Arbeit in den Grenzen $T_S = \text{Raumtemperatur} \dots 450^\circ\text{C}$ bzw. $F_{\text{H}_2} = 0 \dots 20 \text{ sccm}^{(1)}$ variiert. Für einige Teilexperimente wurden auch die in der Tabelle angegebenen Werte variiert; lediglich die mit einem Stern gekennzeichneten sind unveränderlich. So wurde beispielsweise der Argonpartialdruck durchweg konstant gehalten, um immer bei gleicher Abstäuberate zu arbeiten.

An der Anlage PLS 570 umfasste die Abscheideprozedur folgende Schritte:

1. Drosselventil auf 40 % Öffnung, Prozessgase ein (Ar, H₂)
2. Einsputtern mit Blende zwischen Target und Substrat (5 min)
3. Drosselventil auf 100 % Öffnung, Prozessgase aus
4. Heizen der Substrate auf T_S (ca. 30 min)
5. Drosselventil auf 40 % Öffnung, Prozessgase ein (Ar, H₂)
6. nochmaliges Einsputtern (2 min), kein Abschalten
7. Öffnen der Blende: Schichtabscheidung

An der Anlage S 400 waren dies:

1. Heizen der Substrate auf T_S (ca. 30 min)
2. Drosselventil auf 42 % Öffnung, Prozessgase ein (Ar, H₂)
3. Einsputtern (5 min), kein Abschalten
4. Einfahren Substrathalter aus seitlicher Position: Schichtabscheidung

Nach Ablauf der Abscheidedauer, Abschalten von Entladung, Gasflüssen und Heizung wurden die Proben entnommen, nachdem sie im Vakuum auf $T_S \lesssim 50^\circ\text{C}$ abgekühlt waren. Die Proben wurden anschließend für die bereits beschriebene Kontaktierung (Abb. 3.4 rechts) vorbereitet und in die Beschichtungsanlage Univex 450 transferiert, um die unkontaktierten a-Si:H-Schichten so kurz wie möglich der Umgebungsluft auszusetzen.

¹Standardkubikzentimeter (1 cm³ Gasvolumen bei 0 °C und 1013,25 hPa) pro Minute

3.3 Beschreibung der Messmethoden

3.3.1 Strom-Spannung-Messung

I-U-Messung bei Raumtemperatur

Im Verlauf der Arbeit war es notwendig, elektrische Messungen unterschiedlicher Art zunächst bei Raumtemperatur an den abgeschiedenen a-Si:H-Schichten durchzuführen. Zum Einen umfasste dies Strom-Spannung-Messungen zur Ermittlung der spezifischen elektrischen Schichtwiderstände (Abschn. 4.2). Zum Anderen wurden die Strom-Spannung-Kennlinien von Heterokontakten aufgenommen, um allgemein das Gleichrichtungsvermögen bei Raumtemperatur beurteilen zu können (Kap. 5).

Für diese Messungen kam ein Elektrometer vom Typ 6517 B des Herstellers Keithley zum Einsatz. Mit diesem ist es möglich, mit einer intern erzeugten Messspannung kleinste Ströme noch im Pikoamperebereich zu messen. Da die abgeschiedenen Schichten teilweise eine deutliche Photoempfindlichkeit zeigten, jedoch bezüglich der Messwerte nur Dunkelwerte aufgenommen werden sollten, musste eine Lichtabschirmung realisiert werden. Dazu wurde das Elektrometer samt einer Probenkontaktiervorrichtung in ein geerdetes Metallgehäuse eingebaut, welches innen mit mattschwarzem Papier ausgekleidet wurde. Gleichzeitig wurde so eine elektrostatische Abschirmung erreicht, welche zur Messung der äußerst kleinen Ströme generell unabdingbar ist.

Die spezifischen Widerstände wurden mittels einer planaren Geometrie gemessen, wie sie für dünne Schichten gebräuchlich ist ([Zema06] S. 184). Dazu wurden auf die a-Si:H-Schicht zwei Metallstreifen aus Nickel-Chrom (NiCr) aufgesputtert (sh. Abschn. 3.2.3 sowie Probengeometrie in Abb. 3.4 rechts oben). Deren elektrische Verbindung zum Elektrometer erfolgte wiederum mittels vergoldeter Federkontakte. Relevant für die Messung sind die Länge l der Kontaktstreifen (20...23 mm), deren Abstand b zueinander (1,3 mm) sowie die Schichtdicke d (meist um 300 nm). Der spezifische Schichtwiderstand berechnet sich dann aus

$$\varrho = \frac{U l d}{I b} . \quad (3.1)$$

Als Messspannung U wurden jeweils vier Werte gewählt, um sowohl ohmsches als auch symmetrisches Verhalten sicherzustellen. Je nach Schichtwiderstand kamen beispielsweise $\{10; 20; 40; -40\}$ V oder maximal auch $\{80; 160; 240; -240\}$ V zur Anwendung. Für jede der manuellen Messungen wurde unmittelbar vorher am Elektrometer ein Nullpunktgleich des Stroms I durchgeführt. Der Gesamtfehler der Messungen stammt überwiegend aus einem nicht ideal ohmschen I - U -Verhalten und wird deshalb mit 20 % beziffert.

Zur Aufnahme der Heterokontakt- I - U -Kennlinien wurde der gleiche Messaufbau genutzt. Die Kontaktierung der Schicht wurde ebenfalls mit aufgesputterten NiCr-Kontaktflächen ($4 \cdot 4 \text{ mm}^2$, Abb. 3.4 rechts unten) realisiert; die Kontaktierung des Substrats erfolgte über das Kupferplättchen, auf welches das c-Si-Substrat mittels Silberleitlack geklebt wurde. Die Messung wurde mittels einer erstellten Software automatisiert, welche

das Elektrometer von einem Personalcomputer aus ansteuert.¹ Die Strommessung erfolgte in einem Spannungsbereich von $-2...3$ V bei einer Schrittweite von $0,02$ V, wobei pro Spannungsschritt eine Stabilisierungszeit von 3 s eingehalten wurde.

I-U-Messung bei variiertem Temperatur

Die *I-U*-Charakterisierung von Heterokontakten bei variiertem Temperatur ermöglicht nach den Ausführungen im Theorieteil (Abschn. 2.4.3, S. 23) unter anderem Aussagen zu vorherrschenden Stromtransportmechanismen sowie der Gewinnung von Diodenkennwerten, wie Idealitätsfaktor und Aktivierungsenergie.

Die dafür notwendigen Messungen wurden unter Abkühlung der Proben in einem zu diesem Zweck modifizierten Kryostaten durchgeführt. Abbildung 3.5 zeigt schematisch dessen inneren Aufbau. Basis ist der heliumgekühlte Kupferteller mit einem Durchmesser

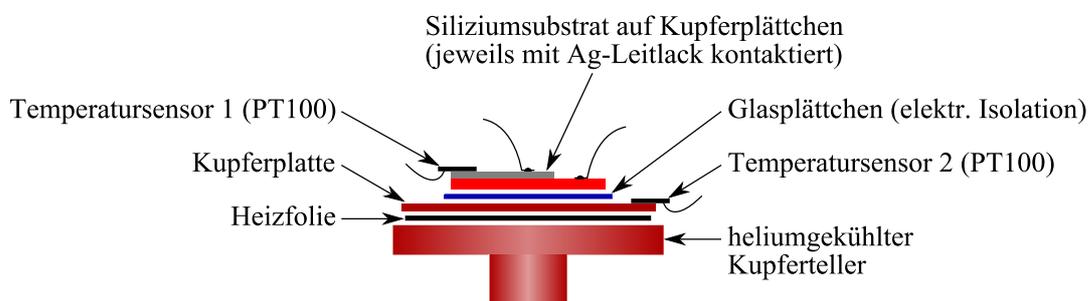


Abbildung 3.5: schematischer Aufbau des Probenträgers im Kryostaten mit darauf liegender Probe (Siliziumsubstrat mit Heterokontakt) für T -abhängige *I-U*-Messungen, vertikale Abstände vergrößert dargestellt

von ca. 5 cm. Zwischen diesem und einer weiteren Kupferplatte befindet sich eine elektrisch betriebene Heizfolie, mit welcher durch Gegenheizen eine jeweils stabile Messtemperatur ermöglicht wird. Auf der Kupferplatte wiederum liegt die Probe; diese besteht aus dem Siliziumsubstrat mit darauf befindlichem Heterokontakt sowie dem rückseitigen Kupferplättchen zur Substratkontaktierung (vgl. Abb. 3.4 rechts unten, S. 31). Zur elektrischen Isolierung der Probe gegen den geerdeten Kryostaten dient ein dünnes Glasplättchen. Ein guter thermischer Kontakt zwischen den einzelnen Lagen ist durch vakuumgeeignetes, sehr hochohmiges Wärmeleitfett „Apiezon N“² gewährleistet. Die Temperaturmessung erfolgt mittels zweier Temperatursensoren (PT 100) auf sowie seitlich neben der Probe; deren Abweichung untereinander betrug stets $\lesssim 5$ K. Die beiden PT 100 werden mit dünnen Federdrähten in Position gehalten und sind mittels Haardrähten aus Kupfer für die Vierpunktmessung kontaktiert. Die elektrische Kontaktierung der Probe bzw. deren NiCr-Kontaktflächen ist zur Minimierung von Wärmeströmen ebenfalls in Haardrähten ausgeführt, welche mit Silberleitlack auf der Probe fixiert sind. Für die *I-U*-Messung der Heterokontakte ist eine Zweipunktmessung ausreichend, da der Spannungsabfall über den Haardrähten gegenüber der Probe absolut zu vernachlässigen ist. Die elektrische Verbindung außerhalb des Kryostaten zum Elektrometer Keithley 6517 B ist in Koaxialleitungen

¹Die Kommunikation wurde über das „National Instruments VISA“-Protokoll implementiert.

²lt. Datenblatt spezifiziert für Temperaturen von ca. $4...300$ K

mit geerdetem Schirm ausgeführt. Das Metallgehäuse des Kryostaten sowie eine zusätzliche elektrostatische Abschirmung wurden ebenfalls geerdet.

Für die Messungen wurde der Kryostat auf einen Druck $\lesssim 1$ Pa evakuiert. Nach der ersten Messung bei Raumtemperatur und dem Einschalten der Kühlung wurde mittels Gegenheizen bei Temperaturen von $\{280; 260; 240; 220; 200; 180\}$ K manuell stabilisiert und in einem Spannungsbereich $-2\dots 2$ V jeweils die I - U -Kennlinie aufgenommen. Zum Einsatz kam auch hier die im vorigen Abschnitt erwähnte, selbst erstellte Software. Da insbesondere bei den tiefen Temperaturen nur noch Ströme von $\lesssim 1$ pA flossen, wurde es notwendig, über die Software pro Messwert eine Stabilisierungszeit von bis zu 60 s zu gewähren. Zusätzlich wurde eine Rauschfilterfunktion (Langzeitmittelung über mehrere Messwerte) aktiviert. Eine Leckstrommessung bei frei über der Probe hängenden Haardrähten ergab bei anliegenden 10 V einen Strom von $\lesssim 0,2$ pA, wodurch Messungen unterhalb von 180 K nicht mehr sinnvoll waren.

Der Kryostat wurde ebenfalls genutzt unter Anderem zur Bestimmung von $N(E_F)$ und den damit verbundenen Charakterisierungen der T -Abhängigkeit der Leitfähigkeit von a-Si:H-Schichten (gem. Theorie in Abschn. 2.3, S. 13). Dieser Teil wurde im Rahmen der Diplomarbeit von E. Breyer bearbeitet [Brey11].

3.3.2 Vierspitzenmessung

Mit dieser Methode wurden die spezifischen elektrischen Widerstände ϱ_T der kristallinen Siliziumtargets und -substrate, ϱ_S , ermittelt. Dafür werden vier kollineare und äquidistante Kontaktspitzen auf das Material aufgesetzt und über die äußeren beiden Spitzen ein Messstrom I eingespeist. An den inneren beiden Spitzen wird die Spannung U gemessen. Unter Voraussetzung der kollinearen Spitzenanordnung (im jeweiligen Abstand s) gilt ([Schr06] S. 2 ff.)

$$\varrho = 2\pi s F \frac{U}{I} \quad (3.2)$$

mit einem von der endlichen Materialdicke d_m abhängigen Korrekturfaktor

$$F = \frac{d_m/s}{2 \ln \left(\frac{\sinh(d_m/s)}{\sinh(d_m/2s)} \right)}. \quad (3.3)$$

Dieser geht ab $d_m/s \gtrsim 3$ gegen Eins und ist damit nur für Siliziumwafer von Bedeutung. Werden die Messspitzen in genügendem Abstand ($\gg s$) vom Probenrand aufgesetzt, sind keine weiteren Korrekturen nötig.

Für die Messungen wurde ein Sourcemeter Keithley 2410 in Verbindung mit einem Messkopf Signatone SP4-40085TFY (vier kollineare, äquidistante Spitzen aus Wolframkarbid, Abstand 1 mm) eingesetzt.

3.3.3 Schichtdickenmessung

Die Bestimmung der a-Si:H-Schichtdicken d erfolgte auf mechanischem Wege mithilfe eines Tastschnittgeräts (Talysurf, Taylor & Hobson). Hierbei wurde dessen Tastspitze über den unbeschichteten Streifen des Borosilikatglases gezogen (Abb. 3.4 rechts oben). Der Messfehler wird aus der Streuung von Messungen an vier verschiedenen Positionen hier zu 10 % beziffert.

3.3.4 Sekundärionen-Massenspektrometrie SIMS

Zur Bestimmung der Konzentration von Dotanden sowie einigen Verunreinigungen in den abgeschiedenen a-Si:H-Schichten wurde die Sekundärionen-Massenspektrometrie SIMS ([Schr06] S. 654 ff.) eingesetzt. Die entsprechenden Messungen (Abschn. 4.1.1) wurden extern ausgeführt am Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik [IFOS].

Mittels eines Primärionenstrahls wird Material von der zu untersuchenden Probe abgetragen (also ebenfalls gesputtert). Durch massenaufgelöste Detektion der Sekundärionen kann somit ein elementespezifisches Tiefenprofil gewonnen werden. Der Nachweis elektropositiver¹ Elemente, wie Bor, erfolgte mittels elektronegativer Primärionen (O_2^+ , Energie 5,5 keV), wodurch positiv geladene Sekundärionen (B^+) detektiert wurden. Zum Nachweis von elektronegativen Elementen, wie Phosphor oder Sauerstoff, sind wiederum elektropositive Primärionen (Cs^+ , Energie 14,5 keV) vorteilhaft; es erfolgte hier eine Detektion von negativen Sekundärionen (P^- , O^-).

3.3.5 Infrarot-Spektroskopie FTIR

Die Ermittlung der Wasserstoffgehalts sowie des damit korrelierten Mikrostrukturparameters der a-Si:H-Schichten (Abschn. 4.1.2) erfolgte mittels Infrarot-Spektroskopie, einem Standardverfahren für diesen Zweck [Lang92]. Durchgeführt wurden diese Messungen von P. Schäfer (Professur Halbleiterphysik, TU Chemnitz) [Schä; Schä12].

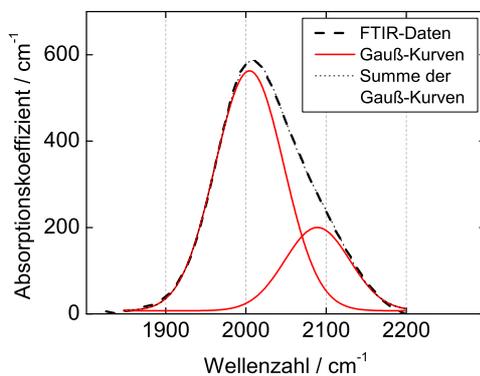


Abbildung 3.6: typisches Teilspektrum des Absorptionskoeffizienten an a-Si:H, [Schä]

Die Methode beruht auf der Bestimmung des frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu)$ einer a-Si:H-Schicht. Durch die Anregung verschiedener Si-H-Streckschwingungen mit charakteristischen Energien bzw. Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ wird die Transmission von IR-Strahlung beeinflusst (sh. Abb. 3.6). So wird beispielsweise eine Absorption bei 2000 cm^{-1} den Monohydriden (SiH) zugeschrieben, wohingegen Absorptionen um 2100 cm^{-1} mit Polyhydriden (SiH₂, SiH₃) assoziiert werden. Für entsprechende Messungen wurde, parallel zur Herstellung eines Heterokontakts, a-Si:H auf beidseitig poliertes, kristallines Siliziumsubstrat abgeschieden (Abschn.

¹kleine Elektronegativität

3.2.3, S. 30). Die Messungen der Transmission erfolgten hier anhand der *fourier transformed infrared spectroscopy* FTIR (näher beschrieben bei Schroder ([Schr06] S. 585 ff.). Nach Umrechnung in den Absorptionskoeffizienten kann anhand der integralen Absorptionen $I_{\bar{\nu}} = \int \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu$ im jeweiligen Bereich der oben genannten Wellenzahlen der Wasserstoffgehalt c_H der Schicht bestimmt werden [Lang92; Schä12]. Eine messbare Absorption war durch die standardmäßig genutzten Schichtdicken von ca. 300 nm gewährleistet.

Eine Quantifizierung des Polyhydridanteils in der Schicht wird allgemein durchgeführt anhand des sogenannten Mikrostrukturparameters ([Zema06] S. 179), welcher die integralen Absorptionen I_{2000} und I_{2100} in Relation setzt gemäß

$$MSP = \frac{I_{2100}}{I_{2000} + I_{2100}} . \quad (3.4)$$

Für sogenanntes *device quality* a-Si:H ist demnach ein $MSP < 0,1$ anzustreben.

3.3.6 Raman-Spektroskopie

Zum Nachweis des amorphen Charakters von a-Si:H-Schichten (Abschn. 4.1.3) bzw. eventueller Kristallitbildung ist die Raman-Spektroskopie eine gebräuchliche Methode ([Stre91] S. 42). Solche Untersuchungen wurden im Rahmen einer Diplomarbeit von M. Seifert durchgeführt [Seif11], wobei die eigentlichen Messungen wiederum P. Schäfer oblagen.

Grundlage ist die inelastische Streuung monochromatischen Lichts (hier: Laserstrahlung mit $\lambda = 514,5$ nm) an Materie. Durch Raman-Streuung, also der Wechselwirkung mit optischen Phononen, ist das von einer Probe zurückgestreute Licht im Falle von Phononenerzeugung langwelliger (Stokes-Zweig). Die Differenz zur primären Laserstrahlung beträgt in Wellenzahlen ausgedrückt bei kristallinem Silizium 520 cm^{-1} , mit einer Halbwertsbreite des Stokes-*peaks* von wenigen cm^{-1} . Im amorphen Silizium beträgt die Differenz nur noch ca. 480 cm^{-1} und ist zudem stark verbreitert, da eine Erzeugung von transversal optischen Phononen wegen der fehlenden Impulserhaltung in einem breiteren Spektrum möglich wird.

Eine Schichtcharakterisierung auch auf c-Si-Substrat wurde ermöglicht durch konfokale Raman-Spektroskopie, sodass bei den üblichen a-Si:H-Schichtdicken um 300 nm ein Substrateinfluss ausgeschlossen ist (weitere Details sh. [Seif11; Schä12]).

3.3.7 Spektroskopische Ellipsometrie VASE

Die Ellipsometrie dient dazu, die optischen Parameter Brechungsindex n sowie Extinktionskoeffizient k , bzw. die komplexwertige dielektrische Funktion $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + ik)^2$, eines Materials zu bestimmen ([Schr06] S. 579 ff.). Dazu wird monochromatisches, linear polarisiertes Licht unter einem definierten Winkel auf eine Probe eingestrahlt. Die parallelen und senkrechten elektrischen Feldkomponenten stehen also zur Probennormalen in einer festen Beziehung. Je nach Probeneigenschaften weisen die Feldkomponenten des reflektierten Strahls sowohl veränderte Amplituden als auch Phasenbeziehung zueinander auf; das Licht ist nun elliptisch polarisiert. Aus entsprechender Messung selbiger lassen sich die oben genannten Parameter berechnen. Erfolgen mehrere Messungen unter verschiede-

nen Winkeln sowie Wellenlängen, spricht man von der auch hier genutzten *variable angle spectroscopic ellipsometry* VASE. Handelt es sich, wie bei den untersuchten Proben, um ein Mehrschichtsystem (natürliches SiO₂, a-Si:H, c-Si), enthält der reflektierte Strahl, je nach den Schichtdicken, Informationen aus allen Schichten. Deren dielektrische Funktionen sind entweder bekannt (SiO₂, c-Si) oder nicht (a-Si:H). Zu letzterer existiert jedoch ein viel zitiertes Modell von Jellison und Modine [Jelli96], welches über den Imaginärteil $\varepsilon_{2,a-Si:H}$ die optische (Tauc-Lorentz-) Bandlücke von a-Si:H zugänglich macht (Abschn. 4.4). Deren Ermittlung erfolgt letztlich durch eine Variation der Modellparameter solange, bis das experimentell gemessene Ellipsometriesignal bestmöglich approximiert wird.

Die beschriebene Prozedur wurde von P. Schäfer, als Teil dessen Dissertation [Schä12], direkt an Heterokontaktproben durchgeführt, da die nötige Probenfläche zwischen deren oberen NiCr-Kontaktflächen (vgl. Abb. 3.4, S. 31) mehr als ausreichend ist.

3.3.8 Ladungstransientenspektroskopie QTS

Die Ladungstransientenspektroskopie (*charge transient spectroscopy* QTS) erlaubt es, die energetische Position von Defektzuständen innerhalb der Raumladungszone eines pn-Übergangs zu bestimmen [Farm82]. Wiederum im Rahmen der Dissertation von P. Schäfer wurden derartige Messungen an den Heterokontakten durchgeführt [Schä12] und werden im entsprechenden Zusammenhang ab Seite 70 diskutiert.

Ausgangspunkt ist ein leicht in Sperrrichtung ($U = -5$ mV) gepolter Heterokontakt. Nach den Ausführungen in Abschnitt 2.4.1 (S. 17) breitet sich die Raumladungszone RLZ nahezu vollständig in das c-Si aus, sodass deren a-Si:H-seitige Grenze sehr nahe am a-Si:H/c-Si-Interface liegt. Während eines kurzen Spannungspulses in Vorwärtsrichtung ($U = 6$ mV, $t = 10$ ms) verschmälert sich die RLZ leicht und potentielle (Interface-)Defekte innerhalb dieser schmalen Dickenänderung können sich aufladen. Nach Ende des Pulses emittieren die Defekte die gespeicherte Ladung, welche als zeitlich aufintegrierter Strom gemessen wird. Die so gewonnene Ladungstransiente $Q(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ enthält in der Zeitkonstante $\tau^{-1} \sim \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$ eine Aktivierungsenergie, welche beispielsweise bei Emission von Elektronen aus dem *trap*-Niveau E_t dessen energetischen Abstand $E_A = E_L - E_t$ zum Leitungsband E_L repräsentiert. Aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen und einer Arrhenius-Darstellung kann dieses E_A extrahiert werden.

4 Ergebnisse: a-Si:H-Schichten

Das Kapitel beginnt mit Messergebnissen zu Schichtzusammensetzung und -struktur; dies umfasst Resultate zum Gehalt von Dotanden, Verunreinigungen und Wasserstoff, sowie der Amorphizität.

Darauf folgen Ergebnisse zu elektrischen bzw. elektronischen Schichteigenschaften. Dazu gehören der spezifische elektrische Schichtwiderstand in Abhängigkeit von ausgewählten Abscheideparametern, einige Messungen zur Defektdichte und schließlich der Bandlücke.

4.1 Schichtzusammensetzung und -struktur

In den folgenden Abschnitten werden zunächst einige grundlegende Ergebnisse zur Schichtzusammensetzung gezeigt. Dazu wurden in den a-Si:H-Schichten die chemischen Konzentrationen von Dotanden sowie Verunreinigungen bestimmt und einige Auswirkungen selbiger diskutiert. Daran anschließend folgen Betrachtungen zum Wasserstoff und seiner strukturellen Auswirkungen. Den Abschluss bilden Ergebnisse zur Amorphizität/Kristallinität der Schichten, was den Einfluss der Substrattemperatur betrifft.

4.1.1 Dotierung und Verunreinigungen: SIMS

Die Konzentrationen von Dotanden (B, P) sowie Verunreinigungen (C, O, N) in den abgeschiedenen a-Si:H-Schichten wurden anhand der Sekundärionen-Massenspektrometrie SIMS bestimmt (Abschn. 3.3.4). Die nötigen Messungen an ausgewählten Proben wurden extern ausgeführt [IFOS].

Um speziell die Borkonzentrationen in den a-Si:H-Schichten zu ermitteln, welche von den schwach bzw. hoch bordotierten Targets #T1 bzw. #T2 an der Anlage PLS 570 abgeschieden wurden (Tab. 3.1, S. 29), wurde auf ebenfalls bordotiertes Silizium (#S2, Tab. 3.2) nacheinander ein a-Si:H-Schichtsystem von beiden genannten Targets abgeschieden (Standardparameter gemäß Tab. 3.3). In Abbildung 4.1 ist ein Tiefenprofil des beschriebenen Schichtsystems zu sehen. Die obere Schicht 1 stammt von einem weiteren, für diese Arbeit allerdings nicht relevanten, Target. Alle drei Schichten haben jeweils eine Dicke von ca. 330 nm. Die mittleren Borkonzentrationen wurden wie folgt bestimmt:

- Schicht 2 (#T1): $(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- Schicht 3 (#T2): $(8 \pm 1) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
- Substrat (#S2): $(5 \pm 1) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

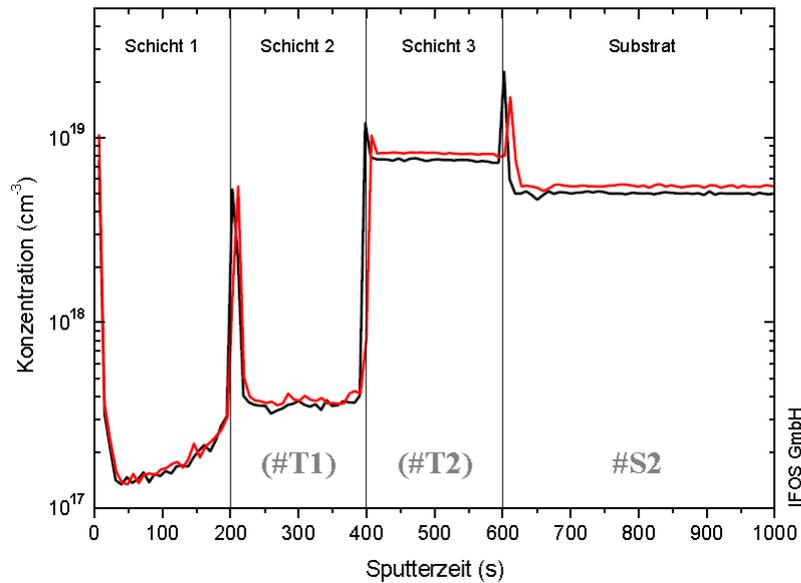


Abbildung 4.1: mittels SIMS gemessene Borkonzentrationen (zwei Messdurchläufe) [IFOS]; Schichtsystem ungeheizt und unhydrogenisiert abgeschieden an PLS 570

Die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit Werten, welche sich aus den entsprechenden Leitfähigkeitsmessungen ergeben und wurden zusammen mit Letzteren bereits in den Tabellen 3.1 und 3.2 gezeigt.

Weiterhin wurde in der Anlage PLS 570 vom phosphordotierten Target #T3 auf das phosphordotierte Substrat #S4 eine Schicht bei $T_S = 450^\circ\text{C}$ und $F_{\text{H}_2} = 20\text{ sccm}$ abgeschieden (Schichtdicke ca. 400 nm nach 45 min Abscheidedauer) und per SIMS-Analyse untersucht. Das Tiefenprofil ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Für die mittleren Phosphorkonzentrationen können daraus folgende Werte entnommen werden:

- Schicht (#T3): $(4 \pm 1) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
- Substrat (#S4): $(5 \pm 1) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

Diese stehen auch hier im Einklang mit den Leitfähigkeitsmessungen (Tab. 3.1 und 3.2). Außerdem ist gezeigt, dass auch die hohe Substrattemperatur nicht zu einer Abreicherung des Phosphors (durch dessen hohen Dampfdruck) in der Schicht führt.

Wasserstoff findet sich hier, trotz der hohen Flussrate, in der Schicht nur zu etwa 2,5 at.%. Dies bestätigt die allgemeine Aussage von Street, wonach oberhalb von etwa 400°C durch Ausdiffundieren kein Wasserstoff mehr im amorphen Silizium vorhanden ist ([Stre91] S. 52).

Anhand der hiesigen und weiteren, hier nicht gezeigten, SIMS-Analysen wurden durchweg signifikante Verunreinigungen durch Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff nachgewiesen. Diese stammen höchstwahrscheinlich aus Desorption von den Kammerwänden bzw. sind den „nur“-Hochvakuum-Abscheidebedingungen geschuldet.

Kohlenstoff wurde in einem großen Bereich von etwa $(1 \dots 100) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ nachgewiesen und ist dafür bekannt, in größerer Konzentration die Bandlücke von a-Si:H zu verbreitern ([Swan96] S. 398). Für a-Si_{1-x}C_x:H ist dort mit $x = 0 \rightarrow 0,1$ ein $E_g = 1,79 \text{ eV} \rightarrow 1,83 \text{ eV}$

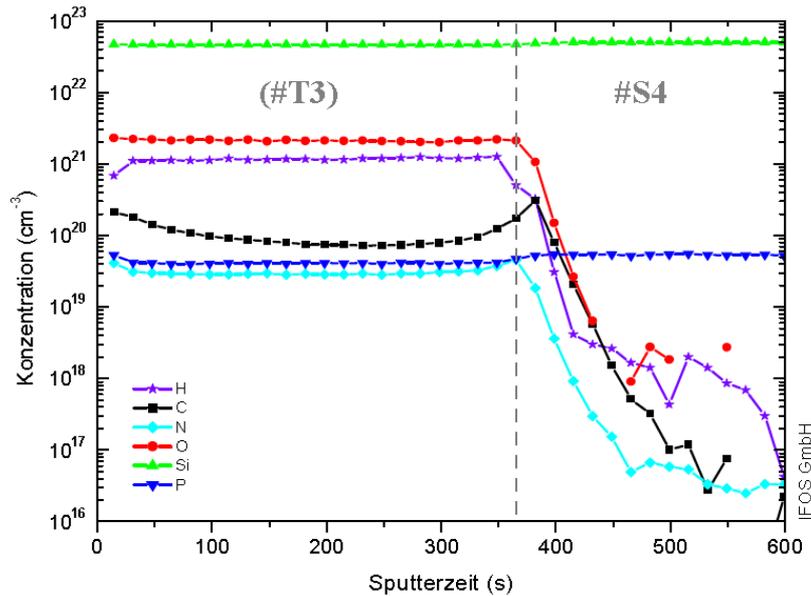
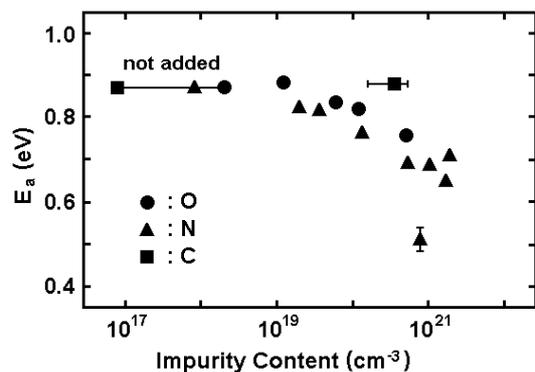


Abbildung 4.2: mittels SIMS gemessene Konzentrationen von Phosphor und einiger Verunreinigungen [IFOS]; Schicht abgeschieden bei $T_S = 450^\circ\text{C}$ und $F_{\text{H}_2} = 20\text{ sccm}$ an PLS 570

angegeben (CVD, $T_S = 200^\circ\text{C}$), sodass bei hiesigen Maximalwerten von ca. 2 at.% ein Einfluss zu vernachlässigen ist (hingegen $x = 0,51$: $E_g = 2,19\text{ eV}$).

Sauerstoff fand sich hier in einem Bereich um ca. $(1...10)\cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, Stickstoff in einem Bereich um ca. $(1...10)\cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$. Von Morimoto *et al.* wurde gezeigt, dass beide Elemente im a-Si:H als Donatoren fungieren, das Fermi-Niveau also zum Leitungsband hin verschoben wird. Gemäß Abbildung 4.3 kann dazu als Abschätzung gelten, dass bei Zunahme der Verunreinigung (O und N) im Bereich von $10^{19}...10^{21}\text{ cm}^{-3}$ mit jeder Größenordnung die Aktivierungsenergie der Dunkelleitfähigkeit, $E_a = E_L - E_F$, um ca. 0,1 eV abnimmt. Kohlenstoff zeigt diesbezüglich keine Wirkung. Bis zu Konzentrationen von ca. 10^{21} cm^{-3} haben die Elemente O, N und C außerdem keinen Einfluss auf die Breite der Bandlücke gezeigt ([Mori91], CVD). Messungen von Würdenweber *et al.* zeigten, dass Sauerstoff ab $2\cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ und Stickstoff ab $4\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ in der intrinsischen Absorberschicht einer p-i-n-Solarzelle die photovoltaischen Eigenschaften verschlechtern ([Woer08], RF-CVD). Diese Werte sollten deshalb als anzustrebende Grenzwerte betrachtet werden.

Abbildung 4.3: Aktivierungsenergie der Dunkelleitfähigkeit ($E_a = E_L - E_F$) als Indikator für die Position des Fermi-Niveaus in Abhängigkeit von den Verunreinigungen Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff [Mori91]



An Schichten vom bordotierten Target #T4 der Anlage S 400 wurden ebenfalls SIMS-Analysen durchgeführt. Abgeschieden wurde wiederum auf das oben erwähnte Substrat #S2; dessen gemessene Borkonzentration ist hier mit $(4\pm 1)\cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ fast identisch. In den darauf abgeschiedenen a-Si:H-Schichten wurde eine mittlere Borkonzentration von

- Schicht (#T4): $(3\pm 1)\cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

bestimmt, welche wiederum sehr gut mit der entsprechenden Leitfähigkeit des Targets korrespondiert (Tab. 3.1).

Fazit: Für die hier untersuchten Dotanden, Bor und Phosphor, findet sich in der entsprechenden a-Si:H-Schicht allgemein eine Konzentration, die nahe der des jeweiligen Targets liegt (indirekt bestimmt aus Leitfähigkeit). Die verwendeten Substrate mit bekannter Dotierstärke dienen als zusätzliche Referenz, sodass auf einen nahezu 1:1-Dotandentransfer geschlossen werden kann.

Es wurden hohe Konzentrationen von Sauerstoff und Stickstoff gefunden, die bis zu einer Größenordnung über empfohlenen Werten liegen. Mit der genutzten HV¹-Beschichtungsausrüstung und unter vertretbaren Abpumpzeiten von wenigen Stunden² wurde ein Restgasdruck von $\gtrsim 1\cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ ($1\cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) erreicht. Somit ist davon auszugehen, dass derartige Kontaminationen in allen im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Schichten vorhanden sind. Für zukünftige Experimente wäre deshalb die Abscheidung unter UHV¹-Bedingungen von Vorteil. Einfachere (allerdings prozessverlängernde) Maßnahmen wären unter Vorbehalt² eine deutlich längere Abpumpzeit sowie ein Ausheizen der Vakuumkammer vor jeder Beschichtung.

4.1.2 Wasserstoffgehalt: FTIR

Die Ermittlung des Wasserstoffgehalts der a-Si:H-Schichten erfolgte mittels Infrarot-Spektroskopie [Schä], einer Methode, welche in Abschnitt 3.3.5 (S. 38) vorgestellt wurde.

Die bordotierten a-Si:H-Schichten wurden von Target #T2 unter Anwendung der Standardabscheidebedingungen (Tab. 3.3, S. 34) in der Anlage PLS 570 abgeschieden. Variiert wurden Substrattemperatur ($T_S = \{100; 150; 200; 230\} \text{ °C}$) und Wasserstoffflussrate ($F_{\text{H}_2} = \{4; 7; 10; 14; 16\} \text{ sccm}$). Für Vergleichszwecke wurde eine Schicht bei floatendem Substratpotential statt bei ansonsten geerdetem abgeschieden.

Mit zunehmender Wasserstoffflussrate geht erwartungsgemäß ein erhöhter Wasserstoffgehalt einher, wobei die unterschiedlichen Substrattemperaturen noch keinen systematischen Einfluss erkennen lassen (Abb. 4.4 links). Ein deutlicherer Einfluss diesbezüglich wurde nur bei Messreihen an der Anlage S 400 in einem erweiterten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 350 °C und insbesondere bei sehr hohen Wasserstoffflussraten $F_{\text{H}_2} \gtrsim 20 \text{ sccm}$ gefunden, ab denen der Wasserstoffgehalt mit höherem T_S einem jeweils niedrigeren Sättigungswert zustrebt [Seif11]. Derartig hohe Flussraten und damit Wasserstoffgehalte c_{H} sind allerdings nicht mehr praxisrelevant; von Zeman wird für a-Si:H ein Sollwert von $c_{\text{H}} = 9\text{...}11 \text{ at.}\%$ angegeben ([Zema06] S. 191), welcher sich hier also mit

¹HochVakuum; UltraHochVakuum

²Langzeitstabilität der wasserstoffpassivierten c-Si-Substrate

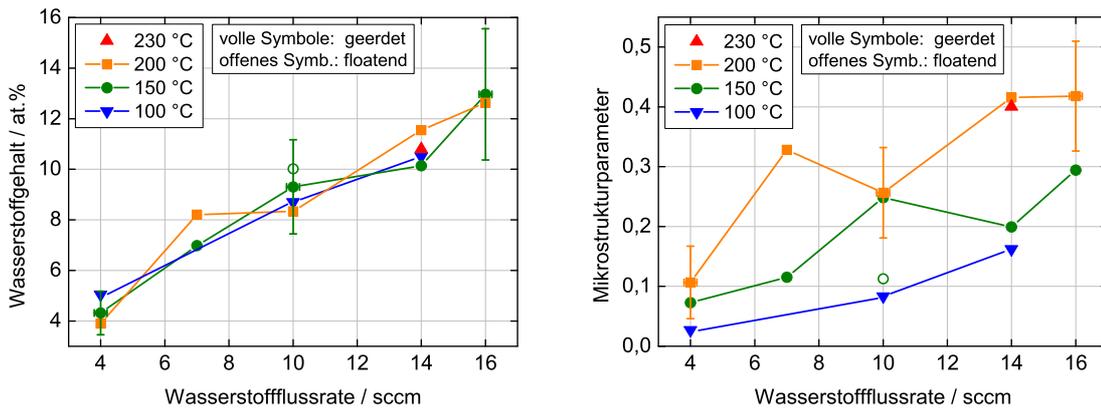


Abbildung 4.4: mittels IR-Spektroskopie (FTIR) gemessener Wasserstoffgehalt und Mikrostrukturparameter [Schä]; p-leitende (bordotierte) Schichten abgeschieden bei $T_S = \{100; 150; 200; 230\}$ °C und $F_{H_2} = \{4; 7; 10; 14; 16\}$ sccm an PLS 570; Substrat in einem Fall floatend, ansonsten geerdet

Flussraten von etwa 10...14 sccm bzw. Partialdrücken um ca. 30 mPa (Abb. 3.3, S. 28) realisieren lässt.

Von der gleichen Quelle wird für den Mikrostrukturparameter (vgl. Abschn. 3.3.5, S. 38) ein Wert $< 0,1$ gefordert, sodass mindestens 90 % des Wasserstoffs in Monohydriden (SiH) gebunden vorliegt. Wie Abbildung 4.4 rechts zeigt, wird dieser Wert meist deutlich überschritten. Der Mikrostrukturparameter ist offensichtlich auch keine streng monotone Funktion, weder von F_{H_2} noch von T_S . Messungen von Bruyère *et al.* zum Dihydridanteil (sh. nebenstehendes Bild) lassen, wie auch bei den eigenen Ergebnissen, einen Trend erkennen, wonach sich bei einer Substrattemperatur von 250 °C mehr Dihydride (i.w.S. Polyhydride) finden als bei 150 °C. Zudem zeigt die Abscheiderate dort einen deutlichen Einfluss, wobei sich Raten um $8 \frac{nm}{min}$ offensichtlich als günstig erweisen ([Bruy80], RF-Diodensputtern).

Von Bedeutung ist weiterhin, dass bei ansonsten identischen Abscheideparametern ($T_S = 150$ °C, $F_{H_2} = 10$ sccm) die bei floatendem Substrat abgeschiedene Probe (offenes Symbol) gegenüber dem geerdeten einen deutlich niedrigeren Mikrostrukturparameter aufweist, bei nahezu unverändertem Wasserstoffgehalt. Es wurde gezeigt, dass ein floatendes Substrat dem durch die gepulste Entladung zeitlich stark variierenden Plasmapotential (Abschn. 2.2, S. 10) nahezu instantan nachfolgt [Kark03]. Dadurch ist zu vermuten, dass der Ionenbeschuss der wachsenden a-Si:H-Schicht reduziert wird, was sich wiederum in weniger Defekten, ausgedrückt in weniger Polyhydriden (SiH_n), äußern könnte. Mit diesem Sachverhalt korrelierte Ergebnisse von M. Seifert ([Seif11], Anlage S 400) unterstreichen, dass eine verringerte Differenzspannung zwischen

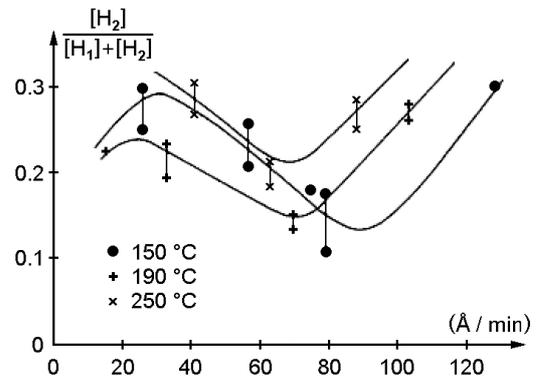


Abbildung 4.5: relativer Dihydridanteil in Abhängigkeit von Abscheiderate und Substrattemperatur [Bruy80]

Anode und Substrat und damit wiederum reduzierter Ionenbeschuss einen niedrigeren Mikrostrukturparameter zur Folge hatte (im Bereich vergleichbarer Abscheideparameter $T_S = 150 \dots 250 \text{ }^\circ\text{C}$ und $F_{\text{H}_2} = 10 \dots 20 \text{ sccm}$). Eine abschließende Diskussion diesbezüglich folgt im Zusammenhang mit Pn-Heterokontakten, welche im floatenden Fall ebenfalls geringfügig bessere Eigenschaften aufweisen (Abschn. 5.1.2, S. 79).

4.1.3 Amorphizität: Raman-Spektroskopie

Umfangreichere Charakterisierungen die Struktur der a-Si:H-Schichten betreffend wurden im Rahmen einer Diplomarbeit von M. Seifert durchgeführt [Seif11]. Hier sollen auszugsweise Ergebnisse aus der Raman-Spektroskopie (Abschn. 3.3.6, S. 39) präsentiert werden. Dieser Themenkomplex wurde an Schichten aus der Anlage S 400 bearbeitet. Abgeschieden wurde dazu vom bordotierten Target #T4 (Tab. 3.1, S. 29), unter Einhaltung der Abscheideparameter in Tabelle 3.3 (S. 34). Ergänzend bzw. abweichend dazu wurden eingestellt: Wasserstoffflussrate 10 sccm, Reverszeit 10 μs (*duty cycle* 50 %), Substrat und Anode floatend, Sputterleistung 500 W mit daraus folgend ca. $15 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ Abscheiderate. Als Substrat wurde c-Si verwendet, welches außer einer etwa verdoppelten Phosphorkonzentration identisch ist mit #S3 (Tab. 3.2).

Abbildung 4.6 zeigt Raman-Spektren von a-Si:H-Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen $T_S = \{200; 250; 350; 450\} \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden. Das für amorphes Silizium typische, breite Signal um 480 cm^{-1} ist durchweg deutlich ausgeprägt.

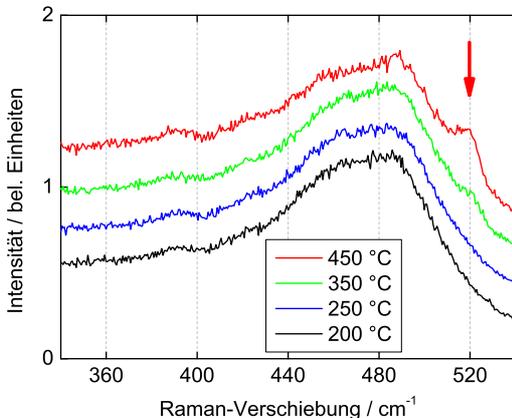


Abbildung 4.6: Raman-Spektren, breites Signal bei 480 cm^{-1} typisch für amorphes Silizium, ab $350 \text{ }^\circ\text{C}$ zusätzlich schwaches Signal bei 520 cm^{-1} (Pfeil), was auf kristallinen Anteil hinweist; p-leitende (bordotierte) Schichten abgeschieden bei $T_S = \{200; 250; 350; 450\} \text{ }^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 10 \text{ sccm}$ an S 400 [Seif11] (Messungen ausgeführt von P. Schäfer)

Kristallines Silizium wiederum ließe eine charakteristische Raman-Verschiebung von 520 cm^{-1} , bei drastisch erhöhter Intensität und einer *peak*-Breite weniger cm^{-1} , erwarten. Erste, sehr schwache Anzeichen hierfür sind ab etwa $350 \text{ }^\circ\text{C}$ zu verzeichnen, was durch den Pfeil in der Abbildung hervorgehoben ist. Dem Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit entsprechend ist sichergestellt, dass eine Kristallitbildung für Substrattemperaturen $T_S \lesssim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ unterbleibt. Diese Feststellung wird gestützt durch ergänzende Untersuchungen mit Röntgenbeugung XRD sowie Elektronenmikroskopie TEM [Seif11].

Messungen von Tabata *et al.* ließen einen deutlichen Einfluss von Ionenbeschuss auf die Kristallinität erkennen. Dort wurden Schichten, abgeschieden auf Aluminiumsubstrate mittels RF-Magnetron Sputtern bei $T_S = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, unter anderem mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Während bei einer Substratbiasspannung von 0 V der kristalline Anteil

deutlich dominierte, war dieser bei -100 V und damit starkem Ionenbeschuss nahezu komplett verschwunden [Taba08]. Es wird sich zeigen, dass unter den in dieser Arbeit untersuchten Bedingungen maximale Ionenenergien bis ca. 50 eV nicht zu vermeiden waren (Abschn. 5.1.2, S. 79) und deshalb die Unterdrückung von Kristallisation hierdurch ebenfalls zu erwarten ist.

4.2 Spezifischer elektrischer Schichtwiderstand

Der spezifische elektrische Widerstand ρ der a-Si:H-Schichten wurde bei Raumtemperatur mithilfe der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Methodik ermittelt. Untersucht wurden sowohl p- als auch n-leitende Schichten, abgedeckt mit teilweise verschiedenen Dotierstärken, Substrattemperaturen und Wasserstoffflussraten. Die Substrate aus Borosilikatglas wurden im gleichen Durchgang beschichtet wie die Siliziumsubstrate für später betrachtete Heterokontakte. Bei den folgenden Messwerten handelt es sich ausschließlich um Dunkelwerte, gemessen also ohne jegliche Beleuchtung der a-Si:H-Schichten.

4.2.1 Schwach vs. stark bordotierte Schichten

Ein Vergleich des spezifischen Widerstands schwach bzw. stark bordotierter a-Si:H-Schichten kann erste Erkenntnisse bezüglich elektrisch aktiver Dotanden liefern. Zu diesem Zweck wurden an der Anlage PLS 570, unter Anwendung der Standardabscheideparameter gemäß Tabelle 3.3 (S. 34) und $T_S = 150\text{ °C}$ und $F_{\text{H}_2} = 10\text{ sccm}$, auf Borosilikat Schichten vom schwach bzw. stark bordotierten Target (#T1 bzw. #T2, sh. Tab. 3.1, S. 29) abgedeckt. Die Ergebnisse aus mehreren Messungen sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt; zur Untermuerung wurden jeweils mehrere Proben vermessen. Es wird deutlich, dass die

Tabelle 4.1: mittlere Dotandenkonzentration und spezifischer Widerstand verschieden stark bordotierter Schichten

Target	Dotandenkonzentration ⁽¹⁾ $N_{\text{A,S}}$ (Bor) / cm^{-3}	spezifischer Widerstand ρ / Ωcm	
		Messwerte	Mittelwert
#T1: schwach bordotiert	$(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{17}$	$(2,1 \dots 7,6) \cdot 10^9$ (3 Proben)	$4,6 \cdot 10^9$
#T2: stark bordotiert	$(8 \pm 1) \cdot 10^{18}$	$(2,5 \dots 4,2) \cdot 10^{10}$ ⁽²⁾ (5 Proben)	$3,3 \cdot 10^{10}$ ⁽²⁾

¹ sh. Tabelle 3.1

² kann wegen Messgrenze ca. 50% höher sein; sh. folgender Abschnitt

schwach bordotierten Schichten im Mittel etwa eine Größenordnung niederohmiger sind als die hochdotierten. Dieser scheinbare Widerspruch kann anhand Abbildung 2.3, linkes Diagramm (S. 7), erklärt werden: undotiertes a-Si:H ist leicht n-leitend, mit zunehmender Bordotierung wird es zunächst intrinsisch und damit hochohmiger; erst dann wird es wieder niederohmiger und tatsächlich p-leitend. Aus dem Verhältnis zwischen Dotandenkonzentration und Teilchendichte von Silizium ergibt sich für das stark bordotierte

Target $\frac{8E18}{5E22} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ und damit aus dem genannten Diagramm theoretisch ein spezifischer Widerstand grob im Bereich $(1 \dots 10) \cdot 10^{10} \Omega\text{cm}$. Bemerkenswert ist, dass der erzielte Mittelwert von $3,3 \cdot 10^{10} \Omega\text{cm}$ in ebendiesem Bereich zu finden ist. Dieser Umstand deutet auf eine beachtliche Dotiereffizienz durch Bor hin. Eine quantitative Angabe anhand des Diagramms ist schwer abzuschätzen, da gerade im relevanten Widerstandsbereich starke Änderungen stattfinden; sie dürfte aber durchaus im zweistelligen Prozentbereich liegen. Auch wurde das Diagramm aus Daten erstellt, welche mittels CVD-Verfahren gewonnen wurden, es sei jedoch daran erinnert, dass sehr ähnliches Verhalten auch an a-Si:H aus einem PVD-Verfahren gezeigt wurde (Abschn. 2.1.3, S. 7). Die etwa eine Größenordnung schwächer dotierte Schicht hat damit erwartungsgemäß einen auch ca. eine Größenordnung niedrigeren spezifischen Widerstand, was sehr gut in das beschriebene Schema passt.

Anhand der Variation der Akzeptorkonzentration konnte also schon durch Widerstandsmessungen festgestellt werden, dass das gesputterte (p)a-Si:H nachweisbar auf Dotierung anspricht. Als sehr wichtig in diesem Zusammenhang wird sich zeigen, dass im Einklang mit dem hiesigen Ergebnis Pn-Heterokontakte mit ebenfalls stärker bordotierter (p)a-Si:H-Schicht ein besseres Gleichrichtungsverhalten zeigen als jene mit schwächerer Dotierung (Abschn. 5.1.4, S. 90).

4.2.2 Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate

Bordotierte Schichten

Nachdem ein Einfluss der Dotierstärke bereits nachweisbar ist, werden in diesem Abschnitt Auswirkungen der Abscheideparameter Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate auf den spezifischen Widerstand der stark bordotierten Schichten (Target #T2) diskutiert. Abbildung 4.7 zeigt die entsprechenden Ergebnisse, welche an der Anlage PLS 570 aus den Variationen $T_S = \{150; 200; 230\} \text{ }^\circ\text{C}$ und $F_{\text{H}_2} = \{4; 7; 10; 14; 16\} \text{ sccm}$ erzielt wurden. Die restlichen Standardabscheideparameter finden sich in Tabelle 3.3 (S. 34). Da die Schichten auf Glassubstrat abgeschieden wurden, befanden sich diese trotz der Erdung des Substrathalters während der Abscheidung zwangsläufig immer auf mehr oder weniger floatendem Potential. Eine, wenn auch schlechte, Kontaktierung der wachsenden Schicht durch die Befestigungsschrauben ist allerdings nicht völlig auszuschließen (vgl. Abb. 3.4, S. 31). Zur Erhöhung der Zuverlässigkeit wurden einige Parametersätze zum Teil mehrfach reproduziert, wofür die offenen Symbole stehen. Im linken Diagramm zeigt sich für die beiden niedrigeren Temperaturen mit mehr Wasserstoff zunächst eine deutliche Widerstandszunahme, was im Anschluss an frühere Messungen [Brey11] sehr wahrscheinlich durch Absättigung von offenen Siliziumbindungen und damit weniger Stromfluss durch Hüpfleitung bewirkt wird (Abschn. 2.3, S. 13). Werte $\gtrsim 5 \cdot 10^{10} \Omega\text{cm}$ stellen hier allerdings eine obere Grenze bezüglich der Messbarkeit dar. Während eines Kontrollexperimentes wurden die NiCr-Kontaktstreifen direkt auf das Borosilikatglas aufgebracht und die Ströme bei den auch sonst verwendeten Spannungen gemessen. Subtrahiert man für eine erste Näherung diese parasitären Ströme von den Messwerten aus der Schichtmessung, ergeben sich bei den Werten im Bereich $(1 \dots 10) \cdot 10^{10} \Omega\text{cm}$ um etwa 30...100% höhere spezifische Widerstände.

Die als Reproduktionen bei mittlerem $T_S = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ und $F_{\text{H}_2} = 16 \text{ sccm}$ abgeschie-

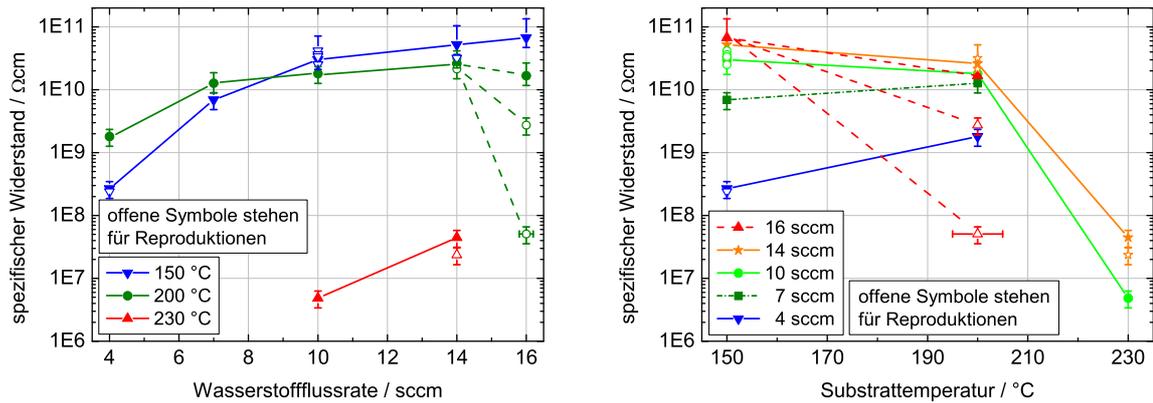


Abbildung 4.7: spezifischer elektrischer Widerstand der p-leitenden Schichten, abgelesen bei $T_S = \{150; 200; 230\}$ °C und $F_{H_2} = \{4; 7; 10; 14; 16\}$ sccm an PLS 570

denen Schichten zeigen sehr unterschiedliche Ergebnisse (gestrichelte Linien). So wurde vermutet, dass um ca. 200 °C Veränderungen im Schichtwachstum eintreten, die teilweise deutlich niedrigere Widerstände mit sich bringen. Bestätigt wurde dies durch drei Abscheidungen bei $T_S = 230$ °C, wo durchweg ca. drei Größenordnungen niedrigere Schichtwiderstände zu finden sind. Der Übergang in dieses veränderte Wachstumsregime hat sich also offenbar komplett vollzogen, wie im rechten Diagramm noch deutlicher erkennbar ist und findet zudem in einem eher schmalen Bereich von wenigen zehn Kelvin Temperaturerhöhung statt. Diese Widerstandsabnahme mit höheren Substrattemperaturen muss eindeutig mit der Schichthydrogenisierung in Verbindung stehen; für bor- und phosphordotierte Schichten und ohne jegliche Hydrogenisierung wurde bis fast 500 °C seinerzeit eine näherungsweise exponentielle und damit streng monotone Zunahme der Schichtwiderstände beobachtet [Brey11]. Eine allgemein zunehmende elektrische Aktivierung von Akzeptoren (Bor) mit höherem T_S muss deshalb als eher unwahrscheinlich eingestuft werden.

Ein merkliches Ausdiffundieren von Wasserstoff kann einerseits anhand von FTIR-Messungen zum Wasserstoffgehalt (Abschn. 4.1.2, S. 44) ausgeschlossen werden. Andererseits sollte sich eine damit einhergehende Zunahme von *dangling bonds* wiederum in verstärktem Tunneln von Ladungsträgern äußern, wie es sich an einem mit 4 sccm schwach hydrogenisierten Pn-Heterokontakt zeigen wird (Abschn. 5.1.1, S. 57 ff.). Anzeichen auf mit T_S deutlich zunehmendem Tunneln werden jedoch nicht gefunden. Wenngleich der Wasserstoffgehalt auch nahezu unverändert bleibt, zeigte sich in den FTIR-Messungen, dass die Schichten bei höheren T_S im Schnitt auch höhere Mikrostrukturparameter aufweisen, der Wasserstoff also weniger in Monohydriden, aber vermehrt in Polyhydriden gebunden vorliegt. Dies deutet auf strukturelle Umordnungen während des Wachstums bei höheren T_S hin, eine direkte Rückwirkung auf den spezifischen Widerstand lässt sich hieraus allerdings nicht folgern.

Naheliegender bezüglich des Widerstandsabfalls ist eine verstärkte Aufhebung der durch Wasserstoff verursachten Dotandenpassivierung. Bor als Akzeptor ist sehr anfällig für H-Passivierung [Fedd97], ganz im Gegensatz zu Phosphor als Donator [Fedd98]. Bezüglich der Borpassivierung wurde von Stavola *et al.* Versuche an borimplantiertem c-Si

und nachträglicher Passivierung in einem Wasserstoffplasma durchgeführt [Stav88]. Bei anschließendem Tempern (5 min) in H_2 -freier Atmosphäre zeigte sich zwischen $150...220^\circ C$ eine stetige Reaktivierung der Dotanden, wobei sich ab ca. $230^\circ C$ ein Sättigungswert von ca. 80% unpassiviertem Bor einstellte.

Schlussendlich bleibt festzuhalten, dass sich eine Korrelation zwischen Schichtwiderständen und Diodeneigenschaften nicht herstellen lässt; während sich die Widerstände bordotierter Schichten teilweise drastisch ändern/absenken, bleibt die I - U -Charakteristik der entsprechenden Pn-Heterokontakte nahezu unverändert. Die alternativen Leitungsmechanismen bei sehr kurzen Transportwegen müssen diesbezüglich ebenfalls in Betracht gezogen werden (vgl. Abschn. 2.3: Planarer vs. senkrechter Stromfluss durch die Schicht). Der Themenkomplex der Dotandenpassivierung, im Zusammenhang mit weiteren elektrischen Schichtcharakterisierungen und mehr Zwischenschritten für T_S , bedarf einer gründlicheren Untersuchung. Hierzu könnten sich Analysen optisch aktiver Bor-Wasserstoff-Moden mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie eignen [Jous86; Fuka07].

An der Anlage S400 mittels der Standardabscheideparameter (Tab. 3.3, S. 34) sowie $T_S = 150^\circ C$ und $F_{H_2} = 10$ sccm abgeschiedene (p)a-Si:H-Schichten liegen mit spezifischen Widerständen von $(1...5) \cdot 10^{10} \Omega cm$ im gleichen Bereich wie die Vergleichswerte der PLS570. Das an der S400 geringfügig schwächer dotierte Target sowie dortige Variationen des *duty cycle* (40...85%) zeigten ebensowenig systematischen Einfluss wie geerdete gegenüber floatenden Substraten.

Aus der Variation von Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate wurden in Verbindung mit der stärkeren Bordotierung allgemein spezifische Schichtwiderstände von $> 1 \cdot 10^{10} \Omega cm$ erzielt, was gemäß Literatur nahezu intrinsischen Schichten entspricht. Da nach Zeman für intrinsisches *device quality*-a-Si:H Dunkelwerte von $> 2 \cdot 10^9 \Omega cm$ erforderlich sind ([Zema06] S. 191), könnten die erzielten Ergebnisse als Ansatzpunkt für intrinsische Absorberschichten in p-i-n-Zellen dienen.

Phosphordotierte Schichten

Ebenfalls an der Anlage PLS570 wurden bei Standardabscheideparametern sowie einem etwas eingeschränkten Parameterfeld $T_S = \{100; 150; 200; 230\}^\circ C$ und $F_{H_2} = \{10; 14\}$ sccm von Target #T3 (n)a-Si:H-Schichten abgeschieden. Deren spezifische Widerstände sind in Abbildung 4.8 in gleicher Weise wie oben aufgetragen. Es fällt als Erstes auf, dass die n-leitenden Schichten bei gleichen Abscheideparametern etwa um zwei Größenordnungen niederohmiger sind als die p-leitenden. Das verwendete Target #T3 besitzt einerseits eine Phosphorkonzentration, welche um einen Faktor fünf über der Borkonzentration von #T2 liegt, andererseits ist wegen der deutlich schlechteren Dotiereffizienz [Fedd98] mehr Phosphor nötig, um in grober Näherung ähnlich viele elektrisch aktive Dotanden zu erzielen. Wichtiger ist jedoch die Tatsache, dass gemäß Abbildung 2.3 (linkes Diagramm, S. 7) ein Phosphoreinbau, ausgehend vom undotierten Fall, sofort eine zunehmende n-Leitung hervorruft, wohingegen zunächst eine beträchtliche Menge Bor nötig ist, um die leichte n-Leitung zu kompensieren. Erst mit einer noch höheren relativen Borkonzentration von $\gtrsim 1 \cdot 10^{-4}$ ist schließlich p-Leitung zu erzielen. Führt man aus dem Verhältnis zwischen Phosphorkonzentration und Teilchendichte von Silizium, $\frac{4E19}{5E22} \approx 1 \cdot 10^{-3}$, eine Abschätzung zur Dotiereffizienz durch, sollten sich aus dem genannten Diagramm spezifische Wider-

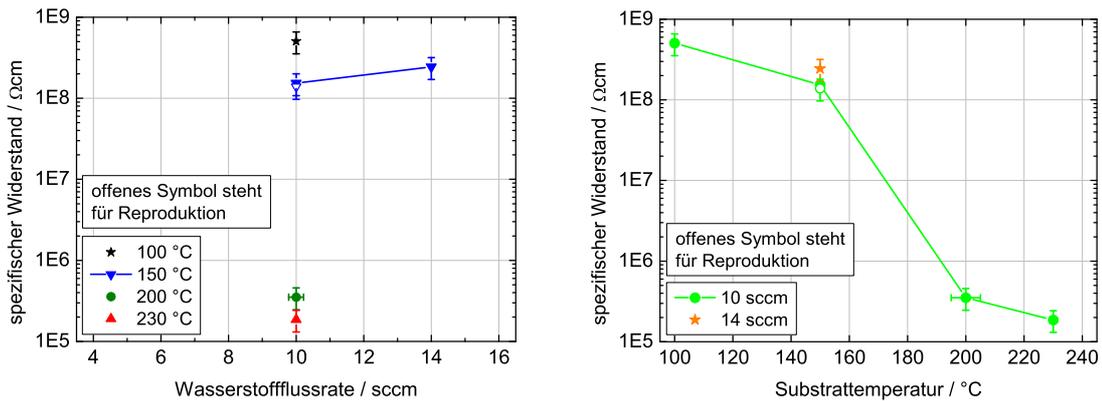


Abbildung 4.8: spezifischer elektrischer Widerstand der n-leitenden Schichten, abgelesen bei $T_S = \{100; 150; 200; 230\} \text{ }^\circ\text{C}$ und $F_{\text{H}_2} = \{10; 14\} \text{ sccm}$ an PLS 570

stände $< 1 \cdot 10^3 \text{ } \Omega\text{cm}$ ergeben. Die minimal erzielten Werte $> 1 \cdot 10^5 \text{ } \Omega\text{cm}$ lassen somit hier auf eine schlechte Dotiereffizienz des Phosphors schließen. Eine Ursache hierfür könnte sein, dass dreifach koordiniert eingebautes Phosphor den energetisch niedrigsten Zustand bildet, ganz im Gegensatz zu Bor (Abb. 2.5, S. 8).

Die Widerstandsabnahme mit höherer Substrattemperatur wurde, wie bei den bordotierten Schichten, auch hier festgestellt und steht nach dortiger Argumentation ebenfalls mit der Hydrogenisierung in Verbindung. Auffallend ist jedoch, dass der Widerstandsabfall hier, bei gleicher Wasserstoffflussrate $F_{\text{H}_2} = 10 \text{ sccm}$, bei etwas niedrigerer Substrattemperatur einsetzt als bei Bordotierung. Dies wäre unter dem Aspekt der Dotandenpassivierung durch Wasserstoff sogar insofern verständlich, da einerseits Phosphor generell weniger anfällig hierfür ist [Fed98] und andererseits Wasserstoff im H-P-Komplex schwächer gebunden ist als im H-B-Komplex [Chan88] bzw. sich H-passiviertes Phosphor schon mit weniger hohen Temperaturen wieder reaktivieren lässt [Fuka07]. Anzeichen auf mit T_S zunehmendem Tunneln wegen einer eventuell erhöhten Zahl von *dangling bonds* lassen sich anhand der Np-Heterokontakt-*I-U*-Kennlinien (Abschn. 5.2.1, S. 93) ebensowenig finden wie bei den bordotierten Schichten.

Ein weiterer Unterschied zu den bordotierten Schichten wird sich später darin zeigen, dass die Widerstandsabnahme mit höheren T_S auch mit einer sich verschlechternden Gleichrichtung der Np-Heterokontakte einhergeht, welche sich in einer geringfügigen Erhöhung von deren Rückwärtsströmen äußert. In diesem Sinne besteht hier also eine Korrelation zwischen Schichtwiderstand und Diodeneigenschaften, falls man bei Erhöhung von T_S lediglich den Teilaspekt einer verstärkten Relaxation des Phosphors in den dreifach koordinierten Zustand in Betracht zieht. Zusammen mit einer leichteren Reaktivierung H-passivierten Phosphors ergäben sich allerdings schon widersprüchliche Tendenzen.

Als **Fazit** aus den **Widerstandsmessungen** lässt sich festhalten, dass es unter gleichen Bedingungen ($T_S = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 10 \text{ sccm}$) Hinweise gibt, dass Bor erstens als Dotand aktiv ist und zweitens eine beträchtlich größere Dotiereffizienz hat als Phosphor, obwohl letzteres sogar in höherer Konzentration vorliegt.

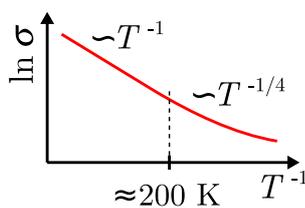
Eindeutige Korrelationen zwischen Schichtwiderständen und Diodeneigenschaften las-

sen sich allgemein nicht herstellen. Die Dotanden Bor und Phosphor unterscheiden sich sowohl hinsichtlich ihres energetisch günstigsten Einbaus (vierfach bzw. dreifach koordiniert) als auch bezüglich ihrer Passivierung durch Wasserstoff (stärker bzw. weniger anfällig). Je nach den strukturellen Umordnungen im amorphen Netzwerk bei moderat erhöhten Substrattemperaturen (vgl. Veränderung des Mikrostrukturparameters) könnten so einerseits (re)aktivierte Dotanden zurückbleiben oder auch nicht. Gefundene Widerstandsänderungen hängen mit der Wasserstoffflussrate (bzw. -gehalt) und damit sehr wahrscheinlich auch einer Dotandenpassivierung zusammen, was mit geeigneten Methoden (Infrarot- und Raman-Spektroskopie) gesondert untersucht werden müsste. Sind die spezifischen Widerstände bei Raumtemperatur nicht zu hoch ($\lesssim 10^9 \Omega\text{cm}$), könnten weitere Leitfähigkeitsmessungen bei variiertem Temperatur aufschlussreich sein (vgl. Theorie dazu in Abschn. 2.3). Derartige Messungen zur Bestimmung von Defektdichten und Aktivierungsenergien konnten seinerzeit nur an deutlich niederohmigeren Schichten durchgeführt werden ([Brey11], sh. folgender Abschnitt). Da beim Abkühlen der Schichtwiderstand zunimmt, wären Messungen oberhalb der Raumtemperatur eine sinnvolle Erweiterung. Dies ist mit der bisher verwendeten Messtechnik (Kryostat, Abschn. 3.3.1, S. 36) nicht möglich, da das darin zur thermischen Kontaktierung verwendete Fett „Apiezon N“ nicht für Temperaturen über 30°C spezifiziert ist.

Einige der Schichten zeigten zudem bei Beleuchtung eine deutliche Abnahme des Widerstands. Diese Photoempfindlichkeit wurde allerdings hier noch nicht charakterisiert und würde eine sehr sinnvolle Ergänzung darstellen.

4.3 Zustandsdichte am Fermi-Niveau und Aktivierungsenergie

Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse basieren auf Messungen der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma(T)$ des a-Si:H bei variiertem Temperatur gemäß der Theorie in Abschnitt 2.3 (S. 13). Die Messungen erfolgten an a-Si:H-Schichten auf Borosilikatglas (Abb. 3.4) und wurden im Rahmen der Diplomarbeit von E. Breyer [Brey11] durchgeführt. Hierfür kam der in Abschnitt 3.3.1 (S. 36) beschriebene Kryostat zum Einsatz. Da seinerzeit nur ein weniger empfindliches Sourcemeter (Keithley 2410) zur Verfügung stand, waren die Messungen auf maximale Schichtwiderstände (bei Raumtemperatur) von $\lesssim 10^6 \Omega\text{cm}$ beschränkt; die beträchtliche Widerstandszunahme bis auf ca. $10^9 \Omega\text{cm}$ bei Abkühlung im Kryostat stellte dann eine gerätespezifische Messgrenze dar. Aus diesem Grund mussten die Messungen auf schwach hydrogenisierte Proben ($F_{\text{H}_2} \leq 4 \text{ sccm}$) beschränkt bleiben. Für die Schichtabscheidungen auf Borosilikatglas kamen die Standardabscheidebedingungen (Tab. 3.3) sowie die Targets #T2 und #T3 (Tab. 3.1) zum Einsatz.



Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in einem Bereich zwischen Raumtemperatur und $\gtrsim 100 \text{ K}$. Im oberen Temperaturbereich, also bis ca. 200 K , wurde das nach den Ausführungen in Abschnitt 2.3 (S. 13) erwartete aktivierte Verhalten für die Leitfähigkeit entsprechend der Gleichungen 2.1 oder 2.2 gefunden. Dementsprechend konnte aus einer Arrhenius-Darstellung $\ln \sigma \sim T^{-1}$ zu-

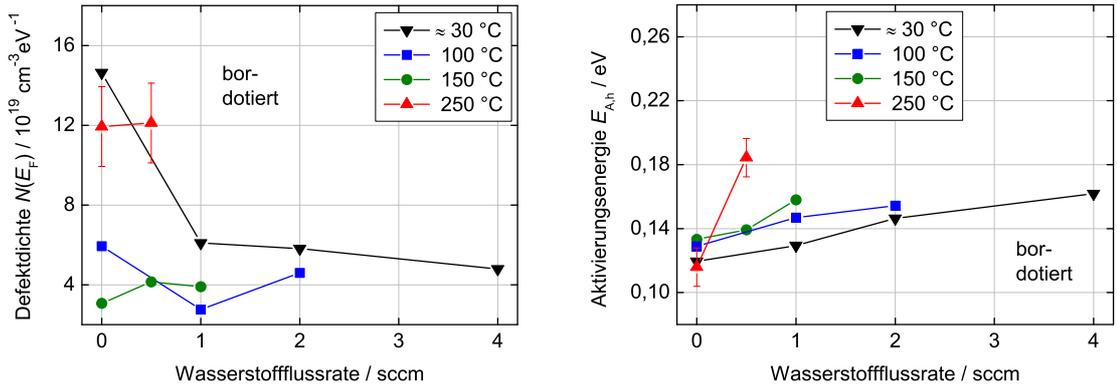


Abbildung 4.9: Zustandsdichte bzw. Defektdichte am Fermi-Niveau, $N(E_F)$, und Aktivierungsenergie für Hüpfleitung, $E_{A,h}$, in Abhängigkeit der Wasserstoffflussrate; p-leitende Schichten, $T_S = \{30; 100; 150; 250\}^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 0 \dots 4 \text{ sccm}$, PLS 570, nach [Brey11]

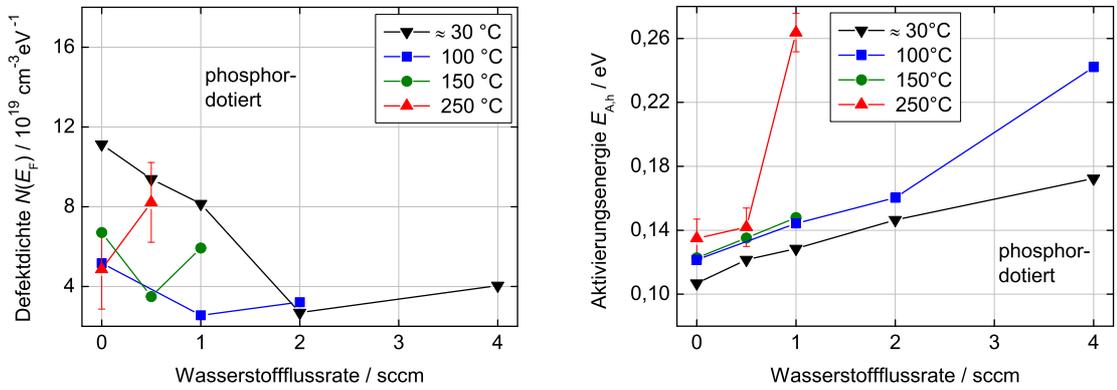


Abbildung 4.10: Zustandsdichte bzw. Defektdichte am Fermi-Niveau, $N(E_F)$, und Aktivierungsenergie für Hüpfleitung, $E_{A,h}$, in Abhängigkeit der Wasserstoffflussrate; n-leitende Schichten, $T_S = \{30; 100; 150; 250\}^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 0 \dots 4 \text{ sccm}$, PLS 570, nach [Brey11]

nächst eine Aktivierungsenergie extrahiert werden. Resultate diesbezüglich finden sich für bor- und phosphordotierte Schichten (Targets #T2 und #T3) in den Abbildungen 4.9 und 4.10, jeweils rechts. Für beide Dotierungen und alle angewendeten Substrattemperaturen liegen die Aktivierungsenergien im Bereich 0,1...0,26 eV. Mit den zugehörigen Leitfähigkeitsvorfaktoren (hier nicht gezeigt) von $< 1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ deutet dies auf Hüpfleitung in den Bandausläufern hin (*nearest neighbor hopping* NNH, vgl. Abschn. 2.3). Mit zunehmender Wasserstoffflussrate ist allgemein eine Tendenz zu höheren Aktivierungsenergien zu erkennen. Es ist also zu erwarten, dass diese bei ausreichender Hydrogenisierung ($F_{\text{H}_2} \gtrsim 10 \text{ sccm}$), bei welcher also gut gleichrichtende Heterokontakte erzielt werden (vgl. Abschn. 5.1.1, S. 57), noch höhere Werte annimmt und dann eventuell von Hüpfleitung zu aktivierter Bandleitung übergeht.

Bei Messtemperaturen im unteren Bereich ($\lesssim 200 \text{ K}$) zeichnete sich für die Leitfähigkeiten eine vom Arrhenius-Verhalten abweichende Charakteristik ab. Hier lieferte wiederum eine Darstellung $\ln \sigma \sim T^{-1/4}$ eine Gerade, was auf *variable range hopping* (VRH) nach Mott hindeutet. Aus den Gleichungen 2.3 bzw. 2.4 (S. 14) konnte somit die Zu-

standsdichte am Fermi-Niveau, $N(E_F)$, ermittelt werden. Für die Berechnungen wurden der Zahlenwert $\beta = 18$ sowie die Ausdehnung eines lokalisierten elektronischen Zustands $R_0 = 2,5 \text{ \AA}$ von Savvides übernommen [Savv84], weswegen die hiesigen $N(E_F)$ eine obere Grenze darstellen. Andere Autoren geben $\beta = 8$ an ([Stre91] S. 264), was sich aus Betrachtung des *durchschnittlichen* anstatt des *wahrscheinlichsten* Hüpfradius ergibt. Als Ansatz für die Lokalisierungsgröße findet sich beispielsweise auch $R_0 = 10 \text{ \AA}$ [Tsai79]. Je nach Wahl dieser Konstanten kann $N(E_F)$ damit um bis zu zwei Größenordnungen variieren ($N(E_F) \sim \frac{\beta}{R_0^3}$). Die berechneten $N(E_F)$ -Werte in den Abbildungen 4.9 und 4.10, jeweils links, liegen mindestens in der Größenordnung von $10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Von Savvides wurde an DC-Magnetron-gesputtertem a-Si:H in einer schwach hydrogenisierten Schicht ($c_H = 2 \text{ at.}\%$) mit der gleichen Methodik ein Wert von immerhin $1,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ gemessen. An höher hydrogenisierten Schichten ($c_H = 10 \text{ at.}\%$) waren die kleinstmöglich erreichbaren Werte $1,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ [Savv84]. Unter der allgemeineren Formulierung von Defektdichten wurden von Jagannathan *et al.* Werte von $\lesssim 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ berichtet ([Jaga97], DC-Magnetronspütern, $c_H \approx 11 \text{ at.}\%$).

Speziell an den bordotierten Schichten (Abb. 4.9 links) ergeben sich bei den mittleren Substrattemperaturen $T_S = \{100; 150\} \text{ }^\circ\text{C}$ die geringsten Defektdichten. Die (zu) niedrigen Wasserstoffflussraten zeigen dort allerdings noch keinen systematischen Einfluss. Nichtsdestoweniger wurde die Substrattemperatur $T_S = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ als Ausgangspunkt gewählt für weitere Untersuchungen, speziell im Zusammenhang mit den bordotierten Schichten für Pn-Heterokontakte (Abschn. 5.1).

4.4 Optische Bandlücke

Die Ermittlung der a-Si:H-Bandlücke in Abhängigkeit von Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate erfolgte mittels Ellipsometrie (*variable angle spectroscopic ellipsometry* VASE) durch P. Schäfer [Schä] und wurde in Abschnitt 3.3.5 (S. 38) näher erläutert.

Die Methode liefert als Ergebnis die optische (Tauc-Lorentz-) Bandlücke. Diese ist im

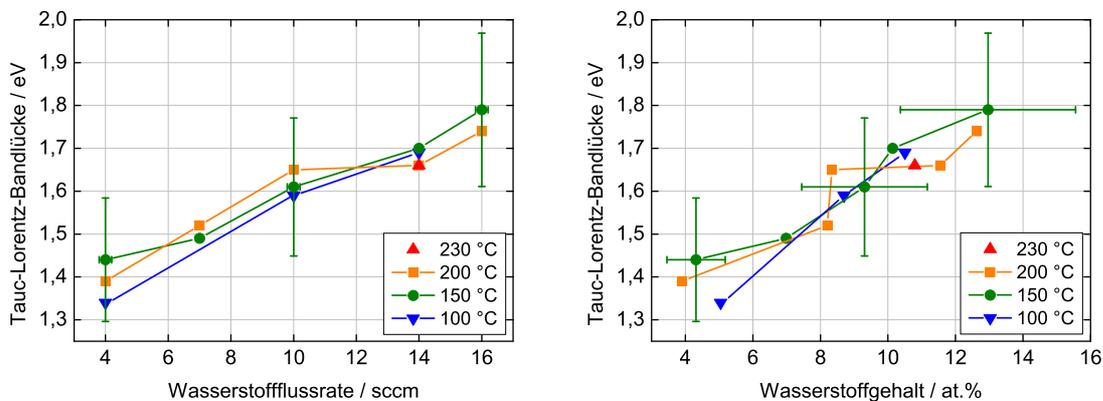


Abbildung 4.11: mittels Ellipsometrie (VASE) gemessene Tauc-Lorentz-Bandlücke [Schä]; p-leitende (bordotierte) Schichten abgeschieden bei $T_S = \{100; 150; 200; 230\} \text{ }^\circ\text{C}$ und $F_{H_2} = \{4; 7; 10; 14; 16\} \text{ sccm}$ an PLS 570

Allgemeinen nicht gleichzusetzen mit der elektrischen Bandlücke bzw. Mobilitätslücke. Beispielsweise wurde von Wronski *et al.* eine ca. 0,16 eV schmalere optische Bandlücke als die Mobilitätslücke gefunden [Wron89]. Da sich Letztere zwischen Bereichen hoher Zustandsdichten befindet (vgl. Abb. 2.2, S. 6), ist dies auch plausibel.

Abbildung 4.11 links zeigt, wie sich mit zunehmender Wasserstoffflussrate (und auch -gehalt: Bild rechts) die optische Bandlücke auf fast 1,8 eV verbreitert. Diese Verbreiterung resultiert hauptsächlich aus einer Absenkung der Valenzbandkante, wo schwache Si-Si-Bindungen durch stärkere Si-H-Bindungen ersetzt werden ([Alla84] S. 45 ff.). Ein systematischer Einfluss der Substrattemperatur fand sich im Rahmen der Fehler nicht.

5 Ergebnisse: a-Si:H/c-Si-Heterokontakte

Einen wesentlichen Teil der Arbeit nimmt die Charakterisierung von (p)a-Si:H/(n)c-Si-Heterokontakten (Pn) ein. Deren halbleiterphysikalische Eigenschaften (Gleichrichtungsvermögen, Diodenidealitätsfaktor, Aktivierungsenergie) wurden in Abhängigkeit der Abscheideparameter Substrattemperatur T_S und Wasserstoffflussrate F_{H_2} untersucht. Ein wichtiger Aspekt ist weiterhin der Ionenbeschuss der wachsenden Schichten, welcher beeinflusst wird unter anderem von den Parametern der gepulsten DC-Entladung (Frequenz, *duty cycle*).

Um auch der Frage nach elektrisch aktiven Dotanden in der (p)a-Si:H-Schicht nachzugehen, erfolgte deren Abscheidung von zwei verschiedenen stark bordotierten Targets.

Eine Charakterisierung in beschränktem Umfang erfolgte auch an (n)a-Si:H/(p)c-Si-Heterokontakten (Np), also umgekehrter Dotierfolge.

5.1 Pn-Heterokontakte

5.1.1 Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate

Strom-Spannung-Charakteristik bei Raumtemperatur

Die Optimierung der Primärparameter T_S und F_{H_2} erfolgte an der Anlage PLS 570, indem vom stark bordotierten Target #T2 (Tab. 3.1, S. 29) a-Si:H-Schichten auf schwach phosphordotiertes c-Si-Substrat #S3 (Tab. 3.2, S. 30) abgeschieden wurden. Hierzu wurden die Standardabscheideparameter gemäß Tabelle 3.3 (S. 33) eingesetzt.

Von den hergestellten Pn-Heterokontakten wurden bei Raumtemperatur und unter Abschirmung jeglicher Beleuchtung im Regelfall vier I - U -Kennlinien je Probe aufgenommen. Das Vorgehen hierzu ist in Abschnitt 3.3.1 beschrieben. Ein typischer Kennlinienverlauf ist am Beispiel von $T_S = 150^\circ\text{C}$ und $F_{H_2} = 10\text{ sccm}$ in Abbildung 5.1 zu sehen. Für die Nomenklatur der Diodenbezeichnungen hier und in den folgenden Abbildungen sei auf Abschnitt 3.2.3 verwiesen. Positive Spannungen kennzeichnen die Vorwärtsrichtung der Dioden, d.h. der Pluspol des Elektrometers liegt dann an der bordotierten a-Si:H-Schicht bzw. dessen NiCr-Kontakt. Es ist üblich, den Spannungsbereich in einen *low forward bias*-Bereich (LFB) und einen *high forward bias*-Bereich (HFB) zu unterteilen. Innerhalb derer weisen die Kennlinien ein unterschiedlich exponentielles Verhalten auf. Mit einem Vorgriff

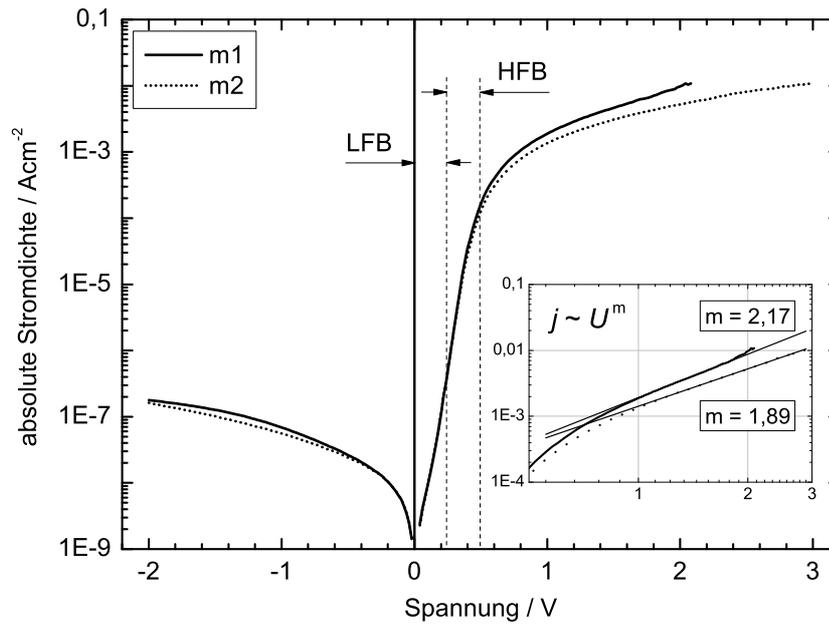


Abbildung 5.1: typische I - U -Kennlinien von an der PLS570 bei $T_S = 150^\circ\text{C}$ und $F_{\text{H}_2} = 10$ sccm hergestellten (p)a-Si:H/(n)c-Si-Heterokontakten (Dioden m1 und m2); LFB/HFB: *low/high forward bias*-Bereich, Inset: doppellogarithmische Darstellung des Bereichs oberhalb 0,5 V mit Geraden zur Verdeutlichung von SCLC-Verhalten (sh. Text)

auf Abbildung 5.4 wird sich dieser Unterschied besonders deutlich an schwach hydrogenisierten Proben zeigen.

Oberhalb des HFB-Bereichs wird der Strom raumladungsbegrenzt, was in der englischsprachigen Literatur als *space charge limited current* (SCLC) bezeichnet wird. Dabei werden in die Raumladungszone oder allgemein ein ladungsträgerarmes Gebiet durch eine angrenzende Elektrode so viele Ladungsträger injiziert, dass deren Dichte über dem Gleichgewichtswert bzw. der Dotandenkonzentration liegt. Die hohe Raumladung durch diese Ladungsträger(wolke) kompensiert teilweise das externe elektrische Feld und der Strom wird raumladungsbegrenzt. Für die Stromdichte gilt dann $j \sim U^m$ mit $m = 2$ ([SzNg07] S. 49). Befinden sich in der Raumladungszone zusätzlich *trap*-Zustände, kann der Exponent m auch größere Werte annehmen [Rose55]. Mimura *et al.* berichten beispielsweise Werte $m = 2 \dots 8$ [Mimu92]. Aus dem Beispiel in Abbildung 5.1 wurden Exponenten von 2,17 und 1,89 ermittelt. Das SCLC-Verhalten ist typisch und wurde in vielen Veröffentlichungen zu a-Si:H/c-Si-Heterokontakten beschrieben. Dieser Bereich wird allerdings hier nicht weiter untersucht.

Unterhalb einer Spannung von ca. 0,5 V wird der Strom vom eigentlichen pn-Übergang bestimmt; dieser Bereich wird in einem nachfolgenden Abschnitt anhand I - U -Messungen bei variiertem Temperatur vertieft ausgewertet. Die (negativen) Rückwärtsströme bzw. -stromdichten werden wegen der halblogarithmischen Auftragung als Beträge dargestellt. Abbildung 5.2 zeigt im Sinne der Parameteroptimierung, wie sich Substrattemperatur $T_S = \{150; 200; 230\}^\circ\text{C}$ und Wasserstoffflussrate $F_{\text{H}_2} = \{4; 7; 10; 14; 16\}$ sccm im Mittel auf den Verlauf der Kennlinien auswirken. Die Darstellungsform wurde bewusst in dieser

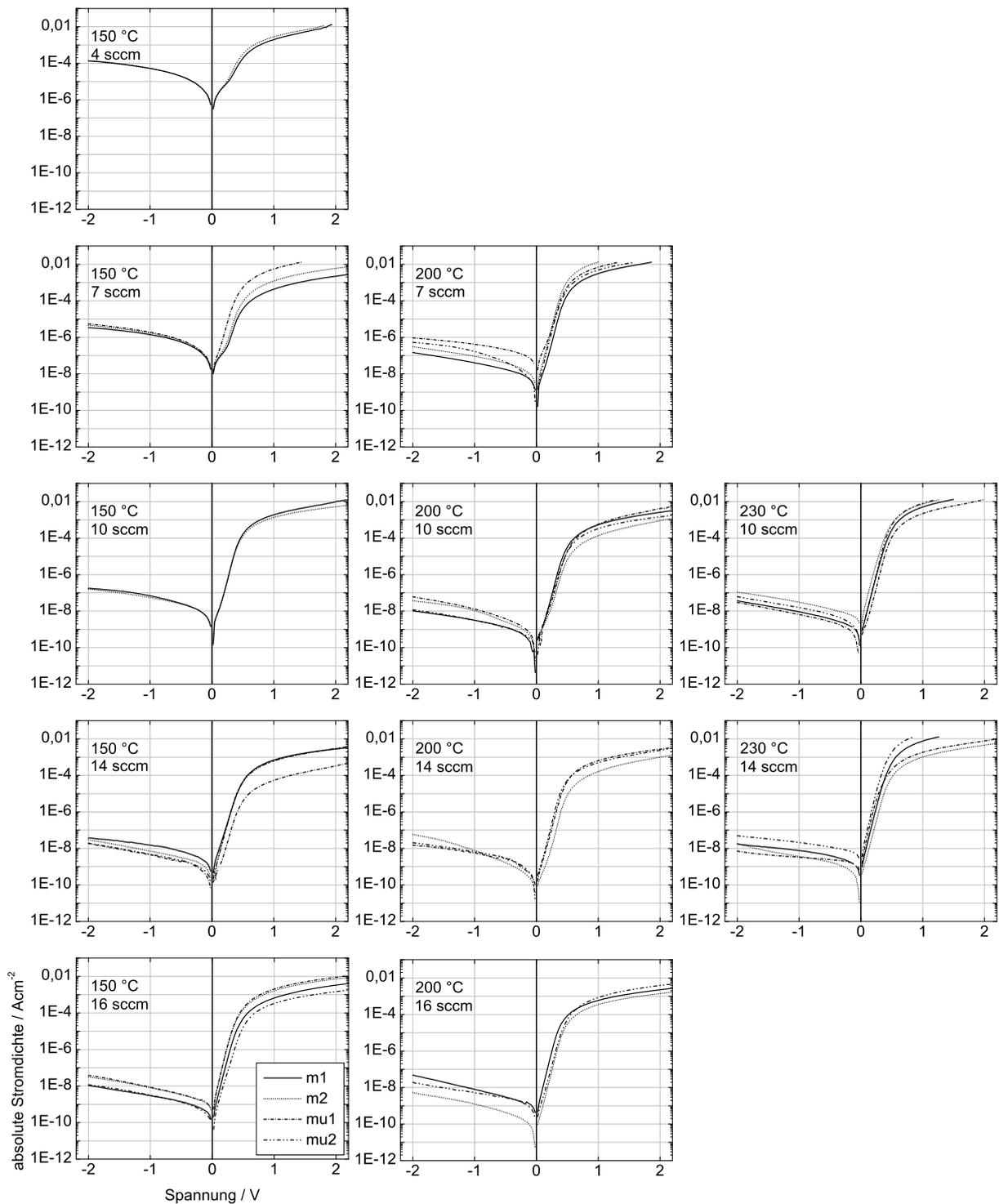


Abbildung 5.2: I - U -Kennlinien von an der PLS 570 hergestellten Pn-Heterokontakten; Optimierung von Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate: von links nach rechts $T_S = \{150; 200; 230\}$ °C, von oben nach unten $F_{H_2} = \{4; 7; 10; 14; 16\}$ sccm; bis auf Ausnahmen je vier Dioden m1, m2, mu1, mu2 dargestellt; alle Diagramme in gleicher Achsenskalierung

Form gewählt, um auch auf die Streuungen innerhalb der i.d.R. vier Kennlinien einer Probe hinzuweisen. Die Präsentation einer Kurvenschar mit beispielsweise T_S als Parameter würde durch die Streuung unter Umständen gar nicht vorhandene Auswirkungen ebendieses Parameters suggerieren. Einzelne Kennlinien, welche etwa durch Kurzschlüsse oder zu hochohmige pn-Übergänge drastisch vom jeweils typischen Verlauf abweichen, wurden nicht in die Darstellung aufgenommen. Solche Kurzschlüsse könnten möglicherweise verursacht werden durch Partikeleinschlüsse aus teilweise mikroskopisch kleinen Schwefeteilchen. Diese konnten trotz ständigen Absaugens während des Probeneinbaus in die Vakuumkammer nie gänzlich vermieden werden. Der Prozessschritt des Probentransfers, von der nasschemischen Vorbehandlung über die Befestigung auf dem Substrathalter bis zum Einbau in die Vakuumkammer, muss generell als einer der kritischsten eingestuft werden.

Zunächst ist für 150°C mit einer Zunahme der Wasserstoffflussrate von 4 über 7 auf 10 sccm eine deutliche Reduzierung der Rückwärtsströme, also eine Verbesserung der Gleichrichterwirkung, zu erkennen. Höhere Flussraten von 14 und 16 sccm bewirken diesbezüglich nur noch eine geringe Verbesserung. Die gleiche Tendenz ist bei 200°C zu erkennen, wobei dort eine mit 4 sccm ohnehin zu schwach hydrogenisierte Probe nicht hergestellt wurde. Die Erhöhung der Substrattemperatur auf 230°C bewirkt weiterhin keine erkennbare Verbesserung. Eine detailliertere Optimierung mit weiteren Zwischenwerten für T_S und F_{H_2} wurde als nicht sinnvoll erachtet, da hierfür die Streuung innerhalb der Kennlinien zu groß ist. Mit zunehmend guten Dioden ist anzunehmen, dass selbige auch immer empfindlicher auf geringste Störungen reagieren. Dazu zählen beispielsweise Kontaminationen durch Sauerstoff und Stickstoff, die als Donatoren wirken können (sh. Abschn. 4.1.1, S. 41).

Eine Probe mit dem Parametersatz $T_S = 150^\circ\text{C}/F_{\text{H}_2} = 10$ sccm wurde neben anderen erneut hergestellt und bestätigte eine gute Reproduzierbarkeit. Aus diesem Grunde und nicht zuletzt, weil diese leicht unzureichende Wasserstoffflussrate gemäß Abbildung 5.2 geringfügig Raum lässt für potentielle Verbesserungen bezüglich der Rückwärtsstromdichte, wurde dieser Parametersatz zur Referenz erhoben für weitere vergleichende Experimente. Dies betrifft variierte Pulsparameter sowie Substratpotentialbedingungen (Abschn. 5.1.2, S. 79 ff.) sowie Abscheideraten und Schichtdicken (Abschn. 5.1.3). Die I - U -Kennlinien dieser reproduzierten Referenzprobe sind in den genannten Abschnitten gezeigt.

Schon bei der elektrischen Vermessung der ersten Heterokontakte ist eine Diskrepanz bezüglich der senkrecht bzw. planar durch die a-Si:H-Schicht fließenden Ströme aufgefallen. Aus Schichtwiderstandsmessungen in planarer Konfiguration wurden für beispielsweise $T_S = 150^\circ\text{C}/F_{\text{H}_2} = 10$ sccm spezifische Widerstände von ca. $3 \cdot 10^{10} \Omega\text{cm}$ gemessen (Abb. 4.7, S. 49). Schätzt man hieraus mittels $j = \frac{U}{\rho d}$ die zu erwartende Vorwärtsstromdichte bei 1 V (und $d = 300$ nm) ab, ergeben sich Werte lediglich um $1 \cdot 10^{-6} \text{Acm}^{-2}$. Die in Vorwärtsrichtung an den hiesigen Heterokontakten gemessenen Werte liegen jedoch ca. drei Größenordnungen darüber (Abb. 5.2). Für diesen Widerspruch wird der im Theorie-Teil vorgestellte Mechanismus (planarer vs. senkrechter Stromfluss, S. 15) verantwortlich gemacht. Ergänzende Betrachtungen hierzu folgen im Zusammenhang mit einem Kontrollexperiment in Abschnitt 5.1.3. Sie werden zeigen, dass der Strom dennoch vom pn-Übergang selbst und nicht etwa vom Serienwiderstand der a-Si:H-Schicht bestimmt wird.

Anlagenvergleich PLS 570 und S 400: An dieser Stelle ist eine erste Gegenüberstellung von I - U -Kennlinien aus den Anlagen PLS 570 und S 400 angemessen. Mit den Referenzparametern $T_S = 150\text{ °C}$, $F_{H_2} = 10\text{ sccm}$ wurden an der Anlage S 400 sehr ähnliche Ergebnisse erzielt, wie Abbildung 5.3 verdeutlicht. Bei der Schichtabscheidung an der Anlage S 400 kamen die Abscheideparameter gemäß Tabelle 3.3 (S. 34) zum Einsatz, sodass weitgehend identische Bedingungen vorherrschten (Abscheiderate und *duty cycle* gleich, Substrat geerdet). Bei den verwendeten Substraten handelt es sich in beiden Fällen um #S3 (Tab. 3.2, S. 30); das für die S 400 zur Verfügung stehende Target #T4 ist etwas schwächer bordotiert als #T2 der PLS 570 (Tab. 3.1, S. 29). Die Rückwärtsstromdichten

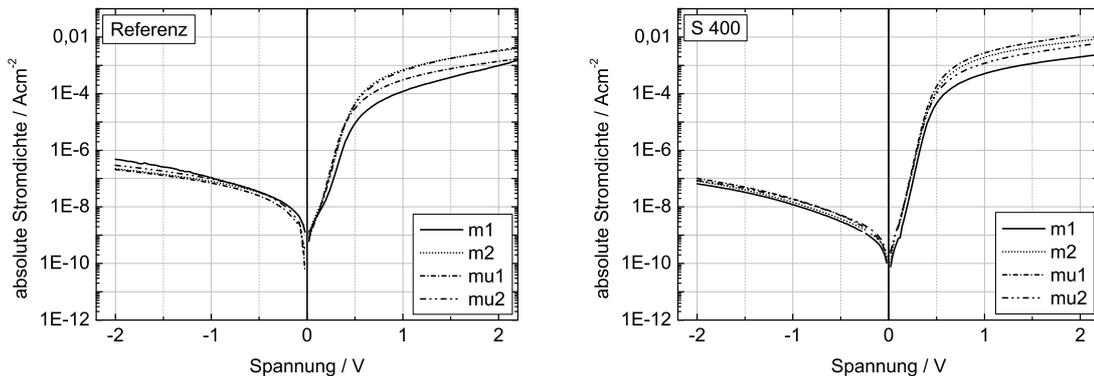


Abbildung 5.3: Anlagenvergleich: I - U -Kennlinien von Pn-Heterokontakten, links: Referenzprobe (PLS 570), rechts: S 400; a-Si:H abgeschieden unter weitestgehend identischen Bedingungen

der Kennlinien aus der S 400 sind geringfügig niedriger als jene aus der PLS 570. Dies kann daran liegen, dass bei gleicher Flussrate und Drosselventilstellung an der Anlage S 400 ein leicht erhöhter Wasserstoffpartialdruck vorherrscht (sh. Abb. 3.3, S. 28).

Der Versuch einer weiteren Optimierung der Abscheideparameter an der Anlage S 400 erfolgte nicht. Weitere Gemeinsamkeiten aus beiden Anlagen werden sich noch deutlicher zeigen im Abschnitt 5.1.2 im Zusammenhang der Untersuchung von Pulsparametern anhand einiger I - U -Messungen bei variiertem Temperatur. Aus ebensolchen Messungen erfolgt im folgenden Abschnitt zunächst eine umfangreiche Betrachtung bezüglich der Parameteroptimierung von T_S und F_{H_2} an der Anlage PLS 570.

Strom-Spannung-Charakteristik bei variiertem Temperatur

Wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, kann die T -abhängige Messung der I - U -Kennlinien der Heterokontakte wichtige Aussagen zu den Stromtransportmechanismen sowie der Güte der Dioden liefern. Mittels Kryostat (Abschn. 3.3.1) wurden dazu in Schritten von 20 K die Kennlinien, beginnend bei Raumtemperatur bis hinab zu 180 K, aufgenommen. Ausgangspunkt dieser Messungen war die weiter oben beschriebene Parameteroptimierung bezüglich Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate, welche an der Anlage PLS 570 durchgeführt wurde. Präsentiert werden hier Ergebnisse aus einem „Kreuz“ im Parameterfeld (vgl. Abb. 5.2). Zum Einen wurden bei konstanter Substrattemperatur $T_S = 150\text{ °C}$ zunehmende Wasserstoffflussraten von $F_{H_2} = \{4; 7; 10; 14; 16\}$ sccm angewendet. Zum Anderen wurde bei einer mittleren Wasserstoffflussrate von $F_{H_2} = 10\text{ sccm}$ der Einfluss der

Substrattemperatur von $T_S = \{150; 200; 230\}^\circ\text{C}$ untersucht. Eine Diskussion und Interpretation erfolgt am Ende des Abschnitts, nach einer tabellarischen Zusammenfassung sämtlicher gewonnenen Werte.

Exemplarisch sind in Abbildung 5.4 zwei vollständige I - U -Kennlinienfelder aus der Verwendung von 4 und 16 sccm, bei je $T_S = 150^\circ\text{C}$, gezeigt. Die obersten Kennlinien bei Raumtemperatur (298 K, rot) korrespondieren dabei mit jenen in Abbildung 5.2 an entsprechender Stelle. Wie bereits erwähnt, wird bei der mit 4 sccm schwach hydrogenisierten Probe die Unterscheidung zwischen *high*- und *low forward bias*-Bereich besonders deutlich.

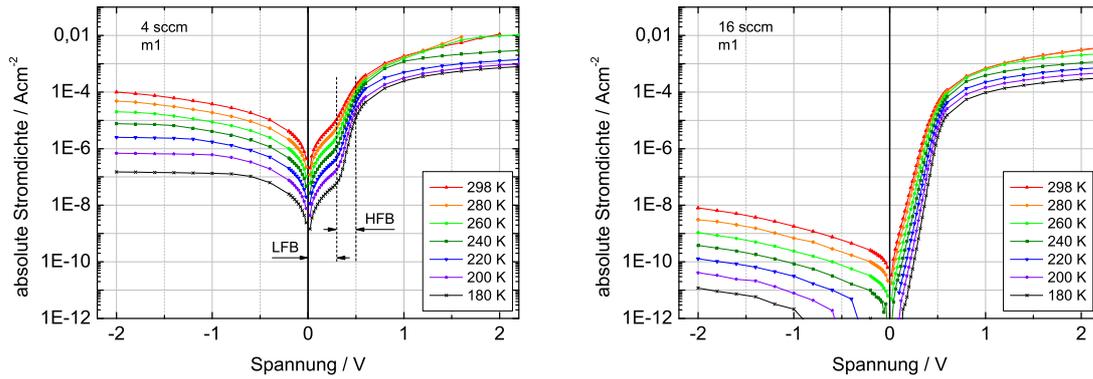


Abbildung 5.4: T -Abhängigkeit der I - U -Kennlinien der bei konstanter Substrattemperatur $T_S = 150^\circ\text{C}$ und niedriger bzw. hoher Wasserstoffflussrate $F_{\text{H}_2} = \{4; 16\}$ sccm an der PLS 570 hergestellten Pn-Heterokontakte; LFB/HFB: *low/high forward bias*

Im Folgenden wird der Bereich von 0...0,5 V dieser und weiterer Kennlinienfelder ausgewertet. Dazu werden diese in Abbildung 5.5 für alle fünf Flussraten jeweils vergrößert dargestellt. Zunächst wird der Einfluss der von 4 auf 16 sccm zunehmenden Wasserstoffflussrate bei ansonsten fester Substrattemperatur von 150°C ausgewertet. Dargestellt sind nebeneinander die Kennlinienbereiche von je zwei Dioden einer Probe, um auch Aussagen zur Zuverlässigkeit der Ergebnisse zu treffen.

Eine zunächst qualitative Betrachtung zeigt bei der sehr niedrigen Wasserstoffflussrate von 4 sccm im LFB-Bereich zwischen 0,1...0,3 V einen T -unabhängigen, konstanten Anstieg der Kennlinien, welche dort nahezu parallel verlaufen. Dies ist, wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, ein Anzeichen für das Tunneln von Ladungsträgern gemäß dem MTCE-Modell (Abb. 2.15). Mit zunehmender Wasserstoffflussrate verschiebt sich dieses Verhalten zu kleineren Spannungen hin, bis bei 16 sccm nahezu durchweg exponentiell ansteigende Stromdichten vorliegen. Die Anstiege sind dann zudem diodentypisch T -abhängig. Diese Beobachtung wird bereits als wichtiges Ergebnis eingestuft, da hier erstmalig der isolierte Einfluss des Wasserstoffs auf das Unterdrücken von Tunneln (MTCE) gezeigt werden konnte.

Die folgende quantitative Auswertung der Kennlinien in Abbildung 5.5 erfolgte durch Anpassung mit verschiedenen Modellfunktionen, um Diodenidealitätsfaktoren und Aktivierungsenergien sukzessive extrahieren zu können.

Bei den Wasserstoffflussraten, wo in den LFB- und HFB-Bereichen deutlich zwei verschiedene Anstiege identifizierbar sind (4, 7 und 10 sccm), wurde als Ansatz eine biexpo-

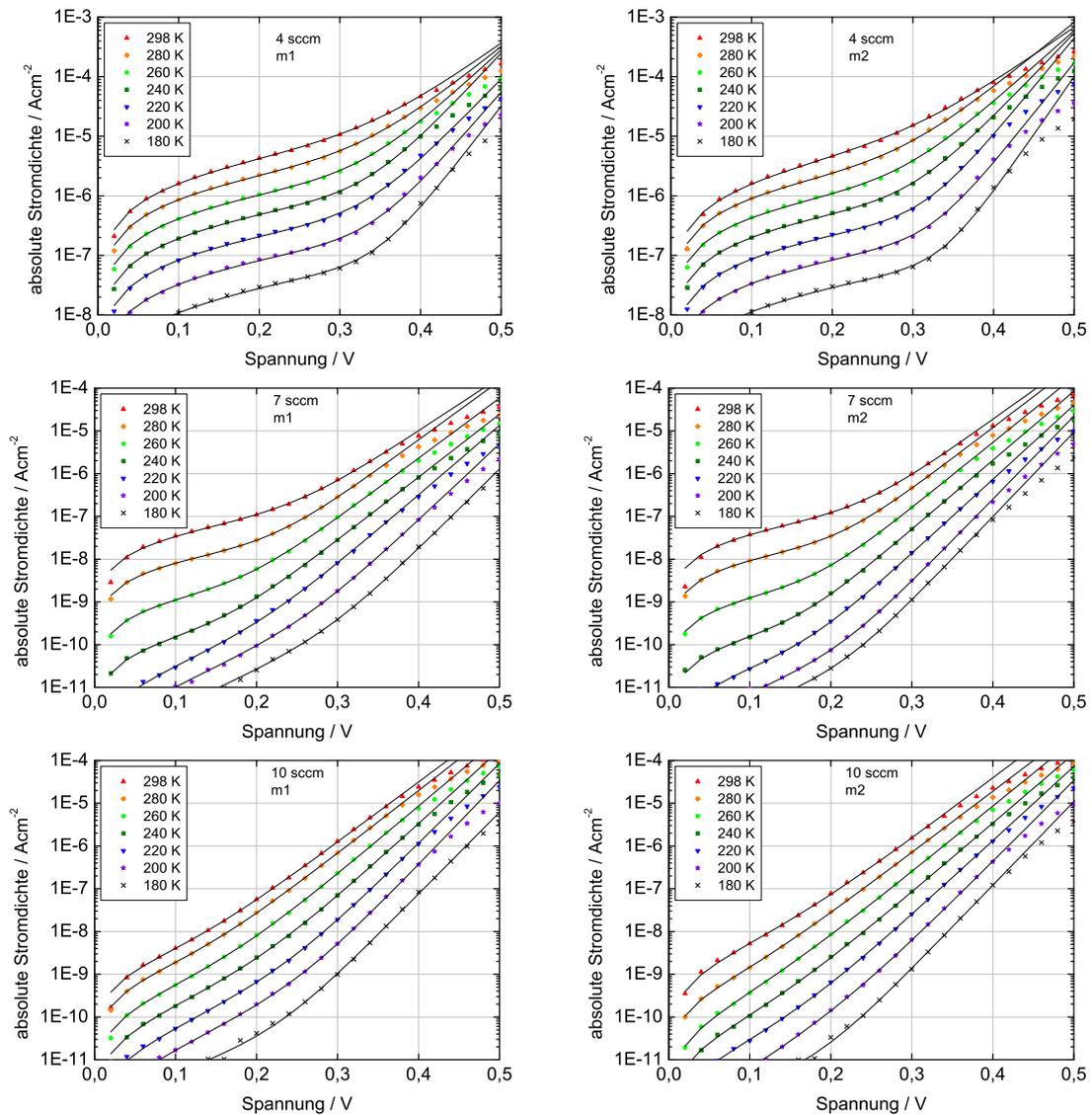


Abbildung 5.5: T -Abhängigkeit der I - U -Kennlinien der bei konstanter Substrattemperatur $T_S = 150^\circ\text{C}$ und zunehmender Wasserstoffflussrate $F_{\text{H}_2} = \{4; 7; 10; 14; 16\}$ sccm an der PLS 570 hergestellten Pn-Heterokontakte (Dioden m1 und m2, Ausnahme 14 sccm: mu1); durchgezogene Linien: biexponentielle Anpassung; man beachte bei 4 sccm andere Skalierung der y-Achse (Abbildung wird fortgesetzt auf folgender Seite)

ponentielle Funktion gemäß

$$j = j_{0,t} \exp(A_t U - 1) + j_{0,d} \exp(A_d U - 1) \quad (5.1)$$

gewählt, was der Summe aus zwei Dioden nach Gleichung 2.18 (S. 23) entspricht. Die Indizes „t“ und „d“ symbolisieren dabei die Teilströme von Tunneln (MTCE) bzw. dem normalen Diodenverhalten. Die experimentellen Daten werden durch diese Modellierung (schwarze Kurven¹) offensichtlich sehr gut wiedergegeben. Bei den höheren Wasserstoff-

¹Anpassung mittels Software gnuplot 4.2 patchlevel 2

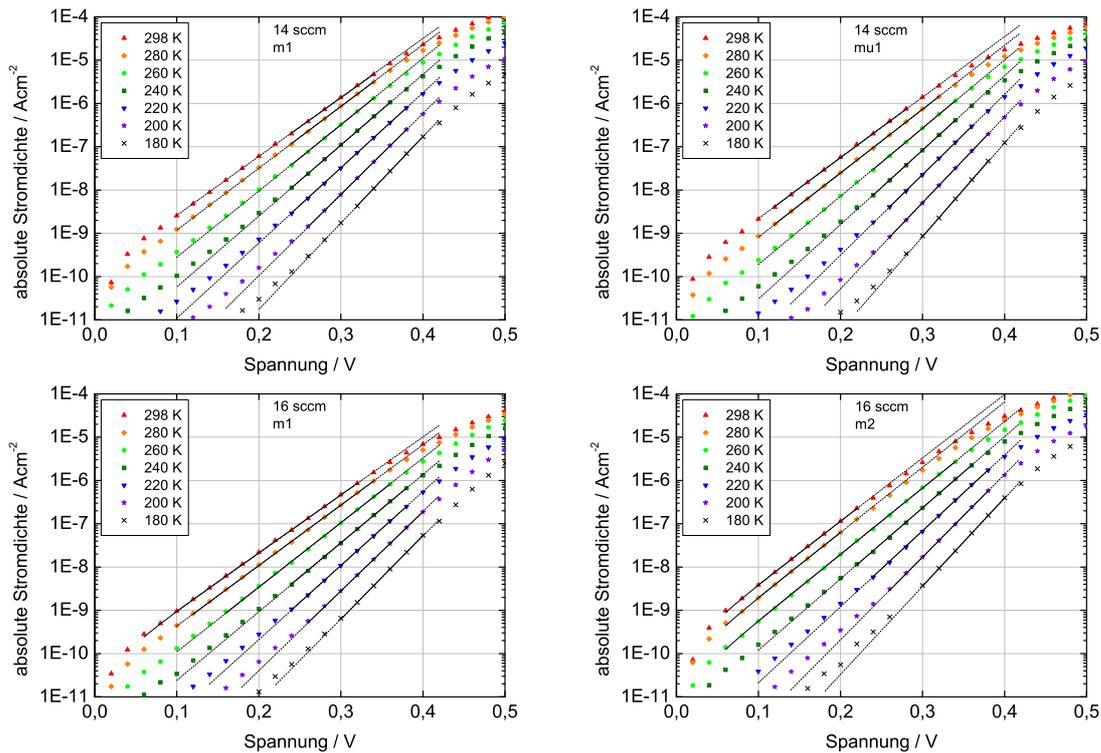


Abbildung 5.5: (Fortsetzung) durchgezogene Linien: monoexponentielle Anpassung; gestrichelte Linien: optische Verlängerung der monoexponentiellen Anpassungsgeraden

flussraten (14 und 16 sccm, keine Unterscheidung zwischen LFB und HFB mehr) ist eine monoexponentielle Funktion gemäß der Diodengleichung

$$j = j_{0,d} \exp(A_d U - 1) \tag{5.2}$$

ausreichend bzw. zweckmäßiger, da die Anpassung zweier nahezu identischer Exponentialfunktionen Konvergenzprobleme mit sich bringt. Die Anpassung erfolgte entlang der durchgezogenen schwarzen Geraden¹; die als Fortsetzung eingezeichneten gestrichelten Linien sollen lediglich die geringe Abweichung vom exponentiellen Verlauf hervorheben. Das Abflachen der Kennlinien oberhalb von ca. 0,4 V kann durch die hiesigen Modellfunktionen natürlich nicht wiedergegeben werden. Hierzu wären weitere Terme erforderlich. Das Aufstellen eines Ersatzschaltbilds für die Heterodiode [Mars96], unter Berücksichtigung insbesondere eines Reihenwiderstands sowie des raumladungsbegrenzten Stroms (SCLC), führt allerdings zu einem nicht mehr analytisch nach j auflösbaren Ausdruck. Eine Auswertung wäre dann nur noch mit numerischen Methoden möglich. Dieser beträchtliche Mehraufwand schien im Hinblick auf die noch verbesserungswürdige Reproduzierbarkeit der Diodenherstellung nicht angemessen.

Die zunächst aus dem Zweidiode Modell (4, 7 und 10 sccm) im LFB-Bereich gewonnenen Koeffizienten A_t sowie die Sättigungsstromdichten $j_{0,t}$ werden im Folgenden mittels Arrhenius-Darstellungen (d.h. gegen die reziproke Temperatur) weiter ana-

¹Anpassung mittels Software Origin 8.5

lysiert (Abb. 5.6). Bei der niedrigsten Hydrogenisierung (4 sccm) ist ein im Rahmen der Fehlergrenzen konstanter Koeffizient A_t zu erkennen. Zusammen mit dem nahezu idealen Arrhenius-Verhalten von $j_{0,t}$ ist dies der, nun auch quantitative, deutliche Hinweis auf das viel zitierte MTCE-Modell nach Matsuura [Mats84], welches im LFB-Bereich dominiert. Bei zunehmender Hydrogenisierung (7 und 10 sccm) ist dieses Verhalten nicht mehr eindeutig zu identifizieren. Die Koeffizienten A_t sind dort teilweise sehr fehlerbehaftet und deshalb nicht mehr eindeutig als T -unabhängig zu bezeichnen. Auch die Sättigungsstrom-

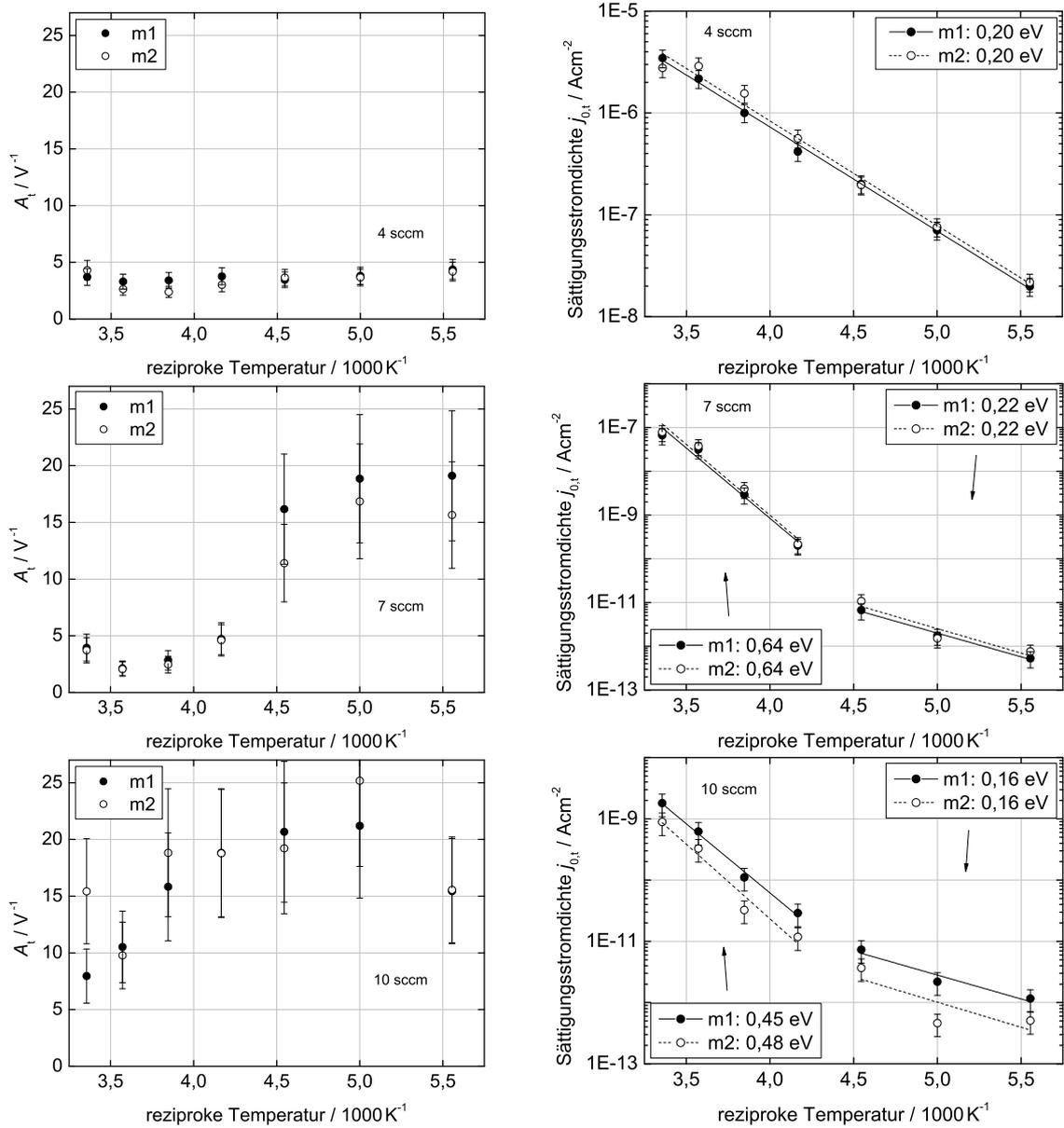


Abbildung 5.6: links: Koeffizienten A_t zur Beurteilung bzgl. MTCE-Verhalten, rechts: Sättigungsstromdichten $j_{0,t}(T)$ in Arrhenius-Darstellung (man beachte unterschiedliche Skalierung der y-Achsen) zur Ermittlung der MTCE-Aktivierungsenergien $E_{A,t}$ (angegeben für beide Dioden); Schichten abgeschieden bei $T_S = 150\text{ }^\circ\text{C}$ und $F_{H_2} = \{4; 7; 10\}$ sccm an PLS 570

5.1. Pn-Heterokontakte

dichten $j_{0,t}$ zeigen kein durchgehendes Arrhenius-Verhalten mehr. Deren Anpassungsbereiche und damit auch die Aktivierungsenergien $E_{A,t}$ unterliegen einer gewissen Willkür und sind entsprechend kritisch zu bewerten. Sowohl A_t als auch $E_{A,t}$ zeigen hier eine Tendenz zu den höheren Werten, wie sie anschließend aus dem Diodenverhalten im HFB-Bereich bestimmt werden.

Die aus ebendiesem Bereich ermittelten Koeffizienten A_d wurden zur Bestimmung der Diodenidealitätsfaktoren η in Abbildung 5.7 aufgetragen. Es kommen an dieser Stelle auch die Ergebnisse aus den höher hydrogenisierten Proben (14 und 16 sccm) hinzu, bei denen eine gesonderte Analyse des LFB-Bereichs entfällt. Eine lineare Anpassung der Koeffizi-

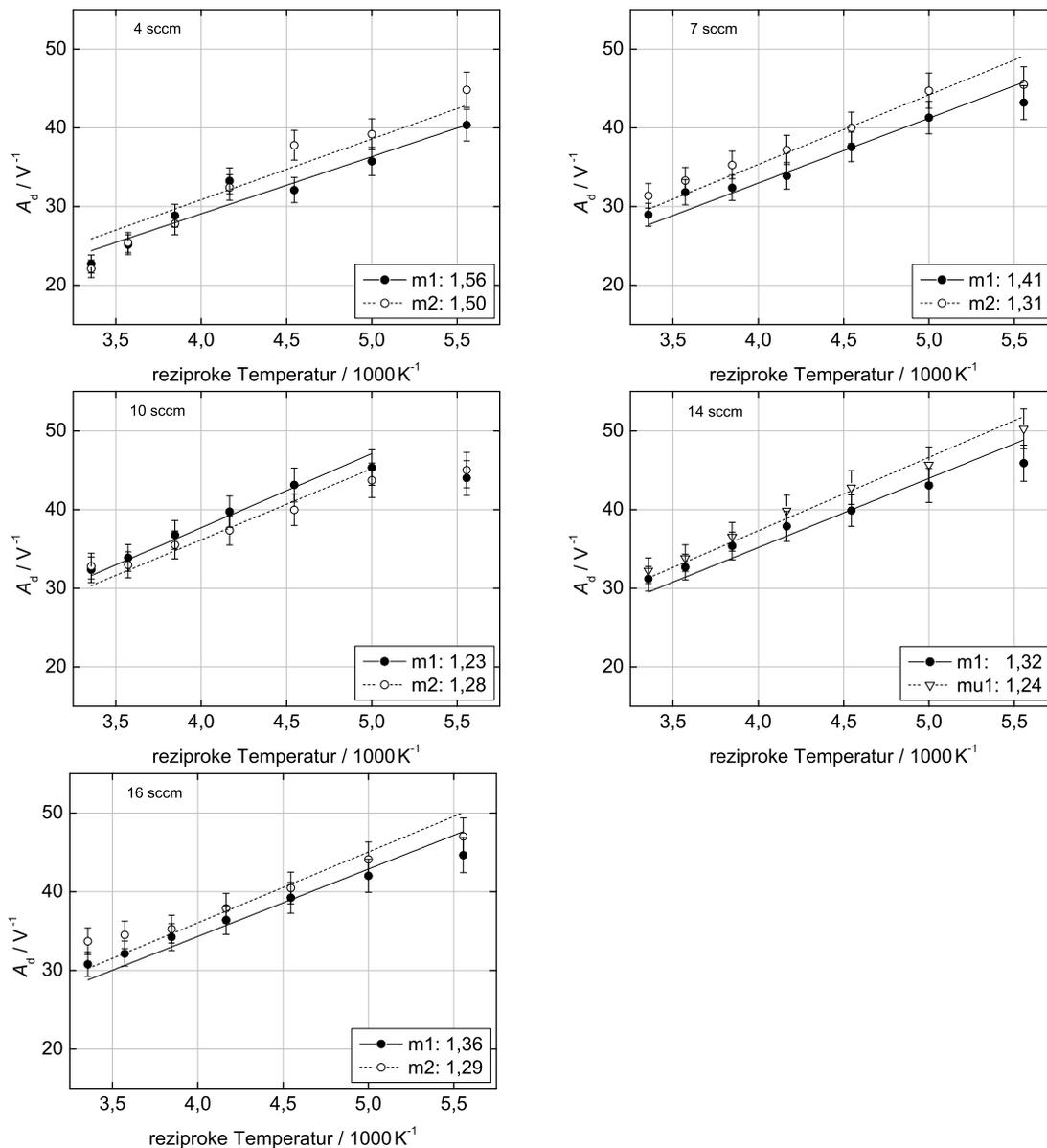


Abbildung 5.7: Koeffizienten $A_d(T)$ in Arrhenius-Darstellung zur Ermittlung der Diodenidealitätsfaktoren η (angegeben für je zwei Dioden); Schichten abgeschieden bei $T_S = 150^\circ\text{C}$ und $F_{\text{H}_2} = \{4; 7; 10; 14; 16\}$ sccm an PLS 570

enten lässt nach Gleichung $A_d = \frac{e}{\eta k_B T}$ (Abschn. 2.19, S. 23) nur eine Ursprungsgerade zu. Aus diesem Grund ist die Anpassung an die experimentellen Werte nicht ideal; es ist ein mehr oder weniger ausgeprägter Trend etwas zu steiler Ausgleichsgeraden vorhanden. Ebendies wurde auch von Meerwijk gefunden [Meer12], wo Pin-Heterokontakte mit einer 5 nm dicken intrinsischen Zwischenschicht und ca. 10 nm dicken (p)a-Si:H-Schichten mittels eines CVD-Verfahrens hergestellt und untersucht wurden. Es müsste somit entweder ein T -abhängiger Diodenidealitätsfaktor $\eta(T)$ diskutiert werden oder aber die Koeffizienten mittels freier Geraden angepasst werden. Dies hätte in o.g. Gleichung einen zusätzlichen konstanten Term zur Folge; beides ist mit dem gängigen Diodenmodell nicht vereinbar. Es sei zudem daran erinnert, dass das Abflachen der I - U -Kennlinien oberhalb

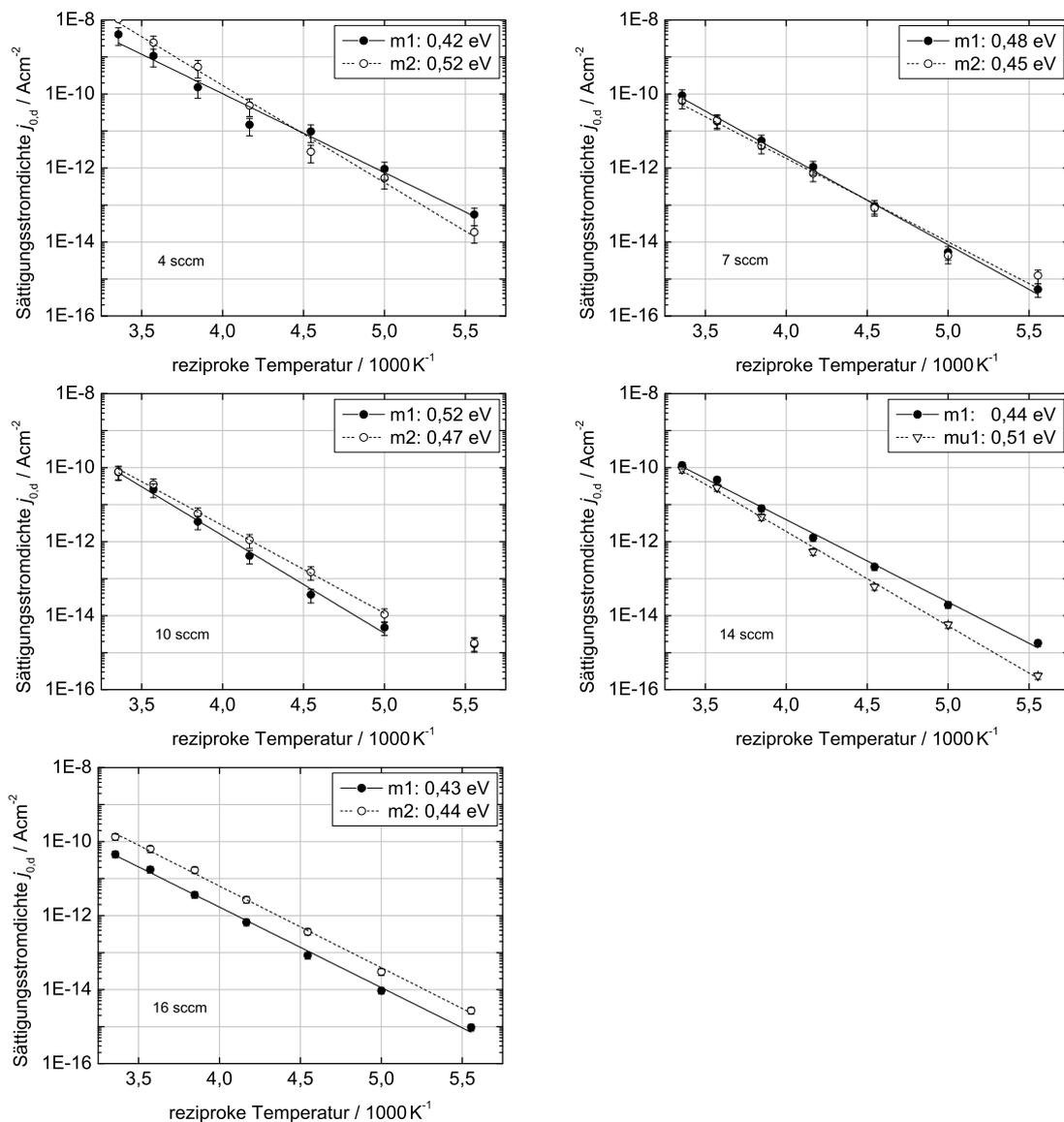


Abbildung 5.8: Sättigungsstromdichten $j_{0,d}(T)$ in Arrhenius-Darstellung zur Ermittlung der Aktivierungsenergien $E_{A,d}$ (angegeben für je zwei Dioden); Schichten abgeschieden bei $T_S = 150\text{ °C}$ und $F_{\text{H}_2} = \{4; 7; 10; 14; 16\}$ sccm an PLS 570

5.1. Pn-Heterokontakte

von ca. 0,4 V durch die vereinfachte Anpassung nicht berücksichtigt werden konnte. Ein entsprechend anspruchsvolleres Anpassungsmodell könnte also durchaus passendere Werte für η liefern. Dies ist jedoch spekulativ und schlussendlich sind die Abweichungen nicht zu gravierend und damit die η in Abbildung 5.7 als gute Mittelwerte akzeptabel.

Im nächsten Schritt werden für alle Hydrogenisierungsstufen (4...16 sccm) aus den Sättigungsstromdichten $j_{0,d}$ mittels der Arrhenius-Darstellungen in Abbildung 5.8 die Aktivierungsenergien $E_{A,d}$ gemäß Gleichung $j_{0,d} = j_{00,d} \exp\left(-\frac{E_{A,d}}{k_B T}\right)$ ermittelt (vgl. Abschn. 2.4.3). Es ist hier durchweg gutes Arrhenius-Verhalten zu verzeichnen; lediglich bei der Probe mit 10 sccm wurden die beiden Datenpunkte aus der niedrigsten Messtemperatur (180 K) nicht verwendet, da diese bereits bei Bestimmung der Diodenidealitätsfaktoren überdurchschnittliche Abweichung zeigten.

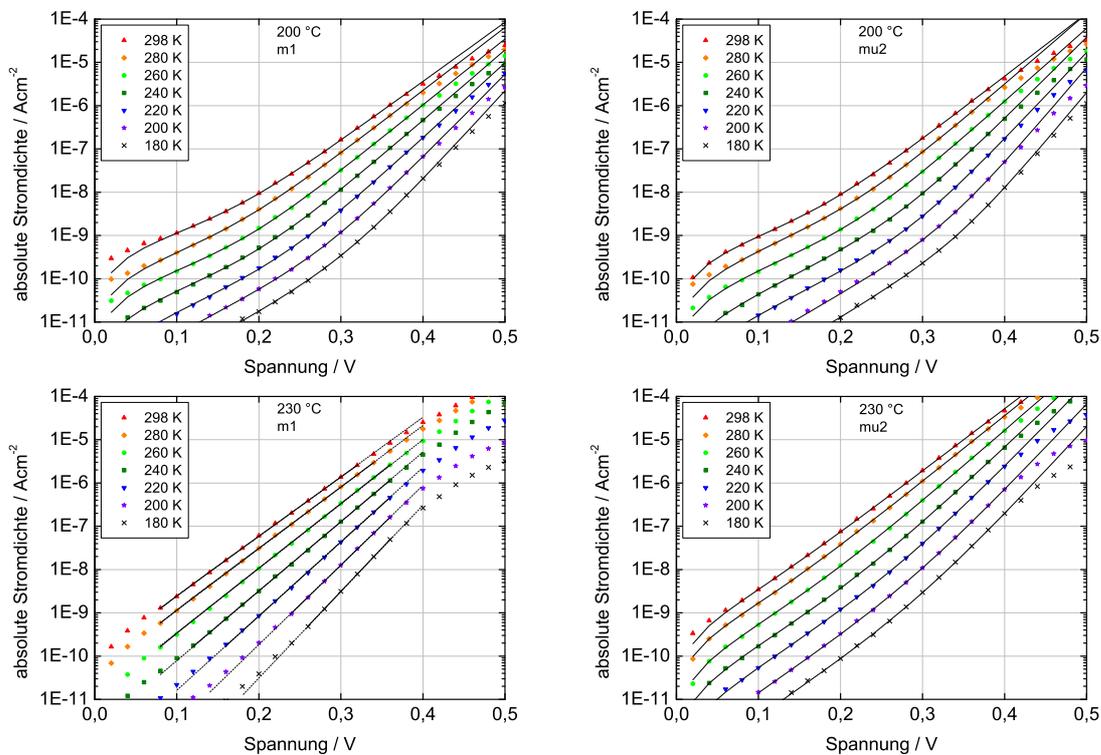


Abbildung 5.9: T -Abhängigkeit der I - U -Kennlinien der bei konstanter Wasserstoffflussrate $F_{H_2} = 10$ sccm und den Substrattemperaturen $T_S = \{200; 230\}$ °C an der PLS 570 hergestellten Pn-Heterokontakte (je zwei Dioden einer Probe); durchgezogene Linien: mono- bzw. biexponentielle Anpassung; gestrichelte Linien: optische Verlängerung der monoexponentiellen Anpassungsgeraden

Die Auswertung der ersten Messreihe „feste Substrattemperatur, variierte Wasserstoffflussrate“ ist an dieser Stelle vollständig und die entsprechenden Kennwerte sind weiter unten in Tabelle 5.1 (S. 71) für eine spätere Diskussion zusammengestellt.

Nach diesen Ergebnissen wird nun die zweite Messreihe „feste Wasserstoffflussrate, variierte Substrattemperatur“, $F_{H_2} = 10$ sccm bei $T_S = \{150; 200; 230\}$ °C, mit der gleichen Methodik charakterisiert. Die I - U -Kennlinien in Abhängigkeit von T je zweier Dioden für 200 und 230 °C sind in Abbildung 5.9 zu sehen; für 150 °C wurden diese bereits in Abbil-

dung 5.5 gezeigt und dort auch ausgewertet. Bei $T_S = 200\text{ °C}$ und, weniger deutlich, auch bei 230 °C (Diode mu2) zeigen die Kennlinien einen biexponentiellen Anstieg, wie er schon bei den schwächer hydrogenisierten Proben (4, 7 und 10 sccm) in der vorherigen Messreihe gefunden wurde. Die Anpassung erfolgte in diesen Fällen mit dem Zweidiodenmodell nach Gleichung 5.1, im noch verbleibenden Fall mittels Gleichung 5.2. Das Abknicken der Kennlinien im Bereich $0,2\dots 0,3\text{ V}$ und deren annähernd paralleler Verlauf im LFB-Bereich wird auch hier als qualitativer Hinweis auf Tunneln gemäß dem MTCE-Modell gedeutet. Die quantitative Auswertung der Parameter A_t und $j_{0,t}$ aus dem LFB-Bereich findet sich in Abbildung 5.10. Die Koeffizienten A_t sind sehr fehlerbehaftet und eine T -Unabhängigkeit, wie sie das MTCE-Modell voraussetzt, kann nicht wirklich festgestellt werden. Ungeachtet dessen wurden aus den Sättigungsstromdichten $j_{0,t}$ die Aktivierungsenergien $E_{A,t}$ im LFB-Bereich bestimmt.

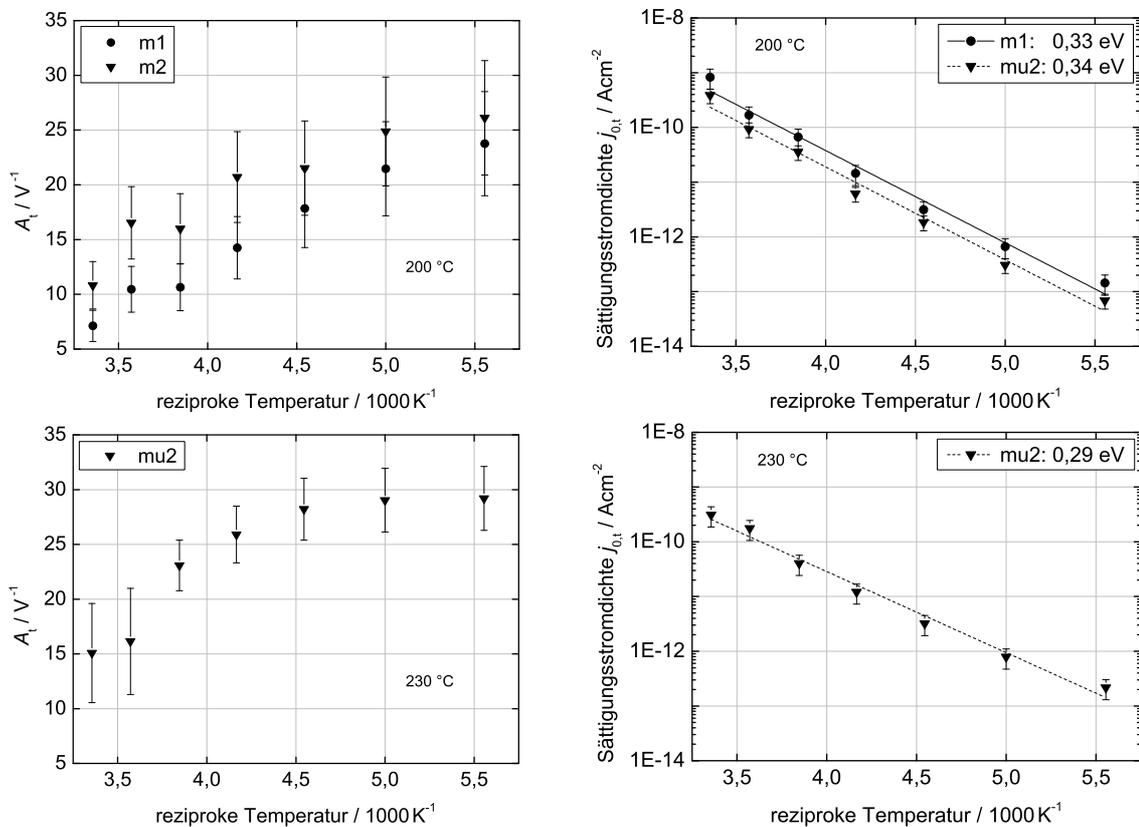


Abbildung 5.10: links: Koeffizienten A_t zur Beurteilung bzgl. MTCE-Verhalten, rechts: Sättigungsstromdichten $j_{0,t}(T)$ in Arrhenius-Darstellung zur Ermittlung der MTCE-Aktivierungsenergien $E_{A,t}$ (angegeben für beide Dioden); Schichten abgeschieden bei $F_{\text{H}_2} = 10\text{ sccm}$ und $T_S = \{200; 230\}\text{ °C}$ an PLS 570

Aus dem Teil der Anpassung im HFB-Bereich bzw. der Abschnitte T -abhängigen Anstiegs wurden, ebenfalls mittels Arrhenius-Darstellungen, die Diodenidealitätsfaktoren η sowie die Aktivierungsenergien $E_{A,d}$ bestimmt (Abbn. 5.11 und 5.12). Die Zusammenstellung der hier gewonnenen Parameter findet sich weiter unten in Tabelle 5.2, womit die Auswertung dieser zweiten Messreihe abgeschlossen ist.

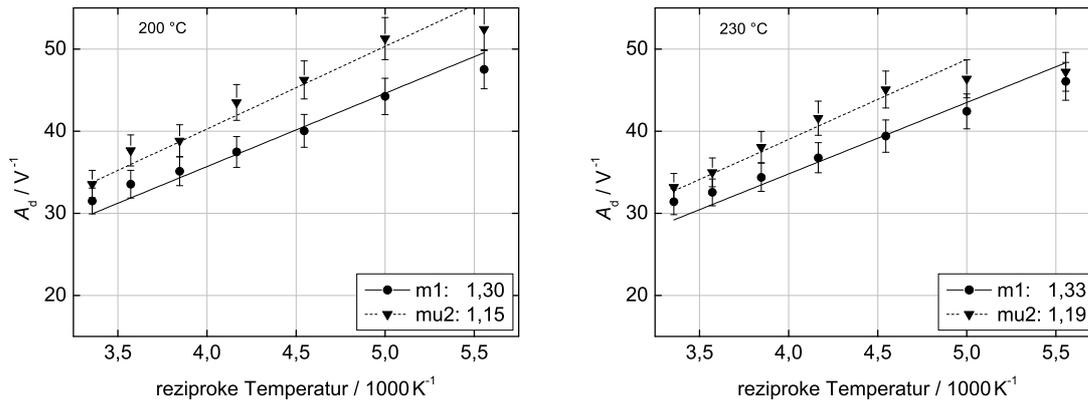


Abbildung 5.11: Koeffizienten $A_d(T)$ in Arrhenius-Darstellung zur Ermittlung der Di-odenidealitätsfaktoren η (angegeben für je zwei Dioden); Schichten abgeschieden bei $F_{\text{H}_2} = 10\text{ sccm}$ und $T_{\text{S}} = \{200; 230\}\text{ °C}$ an PLS 570

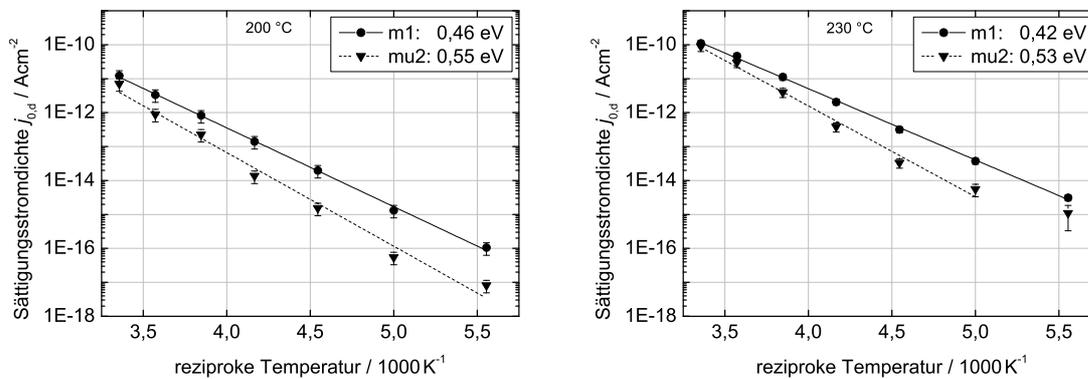


Abbildung 5.12: Sättigungsstromdichten $j_{0,d}(T)$ in Arrhenius-Darstellung zur Ermittlung der Aktivierungsenergien $E_{A,d}$ (angegeben für je zwei Dioden); Schichten abgeschieden bei $F_{\text{H}_2} = 10\text{ sccm}$ und $T_{\text{S}} = \{200; 230\}\text{ °C}$ an PLS 570

Zusammenfassung und Diskussion des Vorwärtsbereichs: Es werden nun im Zusammenhang die beiden Messreihen „feste Substrattemperatur, variierte Wasserstoffflussrate“ sowie „feste Wasserstoffflussrate, variierte Substrattemperatur“ diskutiert, für welche die Ergebnisse in den Tabellen 5.1 und 5.2 enthalten sind. Die Interpretation beginnt mit dem *low forward bias*-Bereich (LFB, vgl. Abb. 5.4), gefolgt vom *high forward bias*-Bereich (HFB). Zum Ende des Abschnitts folgen außerdem einige Betrachtungen zum Rückwärtsbereich (*reverse bias*, RB).

LFB: Der *low forward bias*-Bereich der bei $T_{\text{S}} = 150\text{ °C}$ hergestellten Pn-Heterokontakte ist bei niedriger Hydrogenisierung (4, 7 und 10 sccm) der jeweiligen (p)a-Si:H-Schicht geprägt von Tunneln gemäß dem MTCE-Modell nach Matsuura ([Mats84], Abb. 2.15). Eindeutig konnte dies jedoch nur an der Probe mit 4 sccm gezeigt werden, da dort der Koeffizient A_t im Rahmen der Fehlergrenzen T -unabhängig ist. Für 7 und 10 sccm ist der Befund weniger eindeutig, speziell die Bestimmung der Aktivierungsenergien $E_{A,t}$ ist einer gewissen Willkür unterworfen. Lediglich aus der Form der I - U -Kennlinien kann qualitativ noch ein Anteil von Tunneln abgelesen werden. Ohne eine Reproduktion mit den

Tabelle 5.1: Koeffizienten A_t , Diodenidealitätsfaktoren η , Aktivierungsenergien für Diodenverhalten $E_{A,d}$ und Tunneln (MTCE) $E_{A,t}$ der bei $T_S = 150^\circ\text{C}$ und **zunehmender Wasserstoffflussrate** F_{H_2} (bzw. -gehalt) an PLS 570 hergestellten Pn-Heterokontakte (Werte für jeweils beide Dioden aus Abbn. 5.6, 5.7 und 5.8; H-Gehalt in at.% aus Abb. 4.4); graphische Darstellung zu HFB folgt auf S. 74

$F_{\text{H}_2} / \text{sccm}$	LFB		HFB	
	A_t / V^{-1}	$E_{A,t} / \text{eV}$	η	$E_{A,d} / \text{eV}$
4 ($\approx 4,3 \text{ at.}\%$)	$\approx 2...5$	0,20; 0,20	1,56; 1,50	0,42; 0,52
7 ($\approx 7,0 \text{ at.}\%$)	$\approx 2...19$	$\approx 0,22...0,64$	1,41; 1,31	0,48; 0,45
10 ($\approx 9,3 \text{ at.}\%$)	$\approx 8...25$	$\approx 0,16...0,48$	1,23; 1,28	0,52; 0,47
14 ($\approx 10 \text{ at.}\%$)	-	-	1,32; 1,24	0,44; 0,51
16 ($\approx 13 \text{ at.}\%$)	-	-	1,36; 1,29	0,43; 0,44

maximale Fehler: $\Delta\eta \leq 3\%$, $\Delta E_A \leq 7\%$

Tabelle 5.2: Koeffizienten A_t , Diodenidealitätsfaktoren η , Aktivierungsenergien für Diodenverhalten $E_{A,d}$ und Tunneln (MTCE) $E_{A,t}$ der bei $F_{\text{H}_2} = 10 \text{ sccm}$ und **zunehmender Substrattemperatur** T_S an PLS 570 hergestellten Pn-Heterokontakte (Werte für jeweils beide Dioden aus Abbn. 5.10, 5.11 und 5.12, Werte für $T_S = 150^\circ\text{C}$ aus Tab. 5.1; H-Gehalt in at.% aus Abb. 4.4)

$T_S / ^\circ\text{C}$	LFB		HFB	
	A_t / V^{-1}	$E_{A,t} / \text{eV}$	η	$E_{A,d} / \text{eV}$
150 ($\approx 9,3 \text{ at.}\%$)	$\approx 8...25$	$\approx 0,16...0,48$	1,23; 1,28	0,52; 0,47
200 ($\approx 8,3 \text{ at.}\%$)	$\approx 2...26$	0,33; 0,34	1,30; 1,15	0,46; 0,55
230	$\approx 15...29$	- ; 0,29	1,33; 1,19	0,42; 0,53

maximale Fehler: $\Delta\eta \leq 3\%$, $\Delta E_A \leq 8\%$

betreffenden Abscheideparametern ist keine gesicherte Beurteilung möglich. Die an der theoriekonformen 4 sccm-Probe ermittelte Aktivierungsenergie $E_{A,t} = 0,2 \text{ eV}$ ist hingegen als zuverlässiger zu betrachten. Dieser Wert kann nach Gleichung 2.22 (S. 24) als Differenz $E_{L,a} - E_t$ zwischen der a-Si:H-Leitungsbandkante und einem darunter liegenden Defektniveau (*traps*) bzw. einer -verteilung interpretiert werden [Dao11]. Die Elektronen aus dem c-Si-Leitungsband tunneln bei in Vorwärtsrichtung gepolter Diode in die Defektzustände und werden von dort in das a-Si:H-Leitungsband emittiert. Veranschaulicht wird dieser Sachverhalt anhand Abbildung 5.13. Eine reduzierte Bandverbiegung durch eine extern angelegte LFB-Vorwärtsspannung U_f ist am Beispiel von 0,2 V angedeutet.

Bei den erhöhten Substrattemperaturen (200 und 230 °C) wurden im LFB-Bereich Aktivierungsenergien $E_{A,t}$ in der Region von 0,29...0,34 eV recht zuverlässig ermittelt, denn das Arrhenius-Verhalten der zugrundeliegenden Sättigungsstromdichten $j_{0,t}$ ist sehr ausgeprägt. Die zugehörigen Koeffizienten A_t sind aber auch hier sehr fehlerbehaftet und können nicht als T -unabhängig klassifiziert werden. Die ermittelten Aktivierungsenergien sind etwas größer als bei der niedrigeren Substrattemperatur von $T_S = 150^\circ\text{C}$. Das Defektniveau bei E_t entfernt sich also möglicherweise mit höheren T_S etwas von der Leitungs-

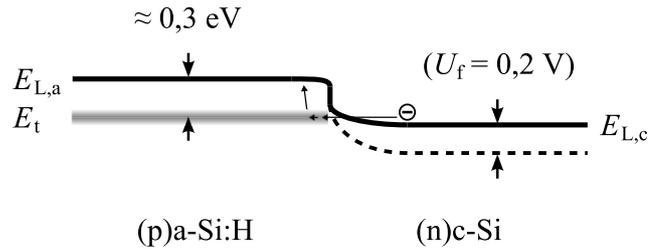


Abbildung 5.13: Veranschaulichung des MTCE-Modells am Pn-Heterokontakt; gezeigt sind Leitungsbandkanten des amorphen sowie kristallinen Siliziums sowie Defektniveau bei E_t (sinngemäß nach [Dao11]); angedeutet ist weiterhin reduzierte Bandverbiegung durch eine mittlere LFB-Vorwärtsspannung U_f

bandkante. Es ist allerdings wahrscheinlicher, dass mit höheren T_S strukturelle Veränderungen im a-Si:H-Netzwerk stattfinden, bei denen die Variation der Si-Si-Bindungslängen und -winkel abnimmt. Dies wiederum reduziert die energetische Breite der Bandausläufer (*tail states*) und erhöht damit die Steilheit der Bandkanten (vgl. Abb. 2.2, S. 6). Als Konsequenz könnte dann die hier beobachtete Zunahme der MTCE-Aktivierungsenergie resultieren.

In einer Reihe von Veröffentlichungen zu Pn-Heterokontakten aus CVD-Verfahren wurde ebenfalls MTCE-Verhalten nachgewiesen. So berichten Dao *et al.* [Dao11] im LFB-Bereich (0,1...0,35 V) eine MTCE-Aktivierungsenergie von 0,23 eV. Meerwijk schlussfolgert aus mehreren Messungen einen Wert $E_{A,t} = 0,3$ eV [Meer12]. Beide Ergebnisse liegen damit nahe an den selbst gefundenen Werten. Mimura *et al.* [Mimu92] stellen an deren Pn-Heterokontakten für Spannungen bis ca. 0,5 V wiederum immer MTCE-Verhalten fest. Eine Unterscheidung zwischen LFB- und HFB-Bereich wurde deshalb nicht erforderlich (Abb. 5.14 rechts). Es wurde eine MTCE-Aktivierungsenergie zu 0,84 eV ermittelt und einem Defektniveau nahezu in der Mitte der a-Si:H-Bandlücke zugeordnet. Die Charakteristik von Silizium-Pn-Heterokontakten ist lt. Literatur offensichtlich recht unterschiedlich und nicht zu verallgemeinern. Eine derartige Schlussfolgerung gilt, nach Durchführung einer entsprechenden Literaturrecherche, im Übrigen ebenso für Np-Heterokontakte.

Als **Fazit** den **LFB-Bereich** betreffend wird festgehalten, dass für den Pn-Heterokontakt mit schwach hydrogenisierter (p)a-Si:H-Schicht ($F_{H_2} = 4$ sccm bei $T_S = 150$ °C) ein Ladungstransportmechanismus gefunden wurde, welcher sich quantitativ mit dem MTCE-Modell, also Tunneln von Elektronen aus dem c-Si-Leitungsband entlang von Defektzuständen innerhalb der a-Si:H-Bandlücke, beschreiben lässt [Mimu92; Dao11]. Mit zunehmender Hydrogenisierung (bis ca. 10 sccm) gibt es wenigstens noch qualitative Anzeichen dafür, mit einer abnehmenden Tendenz. Bei ausreichender Hydrogenisierung (14 und 16 sccm, entsprechend 10 und 13 at.%) wird dieses Tunneln nahezu vollständig unterbunden. Diesbezüglich kann also ein empfohlener Wasserstoffgehalt von 9...11 at.% ([Zema06] S. 191) bestätigt werden. Bei erhöhten Substrattemperaturen (200 und 230 °C), jedoch mittlerer Wasserstoffflussrate (10 sccm), wurden immer noch Anzeichen für Tunneln gefunden. Dies könnte bedeuten, dass primär (und durchaus erwartungsgemäß) der Wasserstoff die Defekte durch Absättigung in ihrer Zahl reduziert und eher nicht eine moderat erhöhte Substrattemperatur. Zur Erhärtung dieser Vermutung wären jedoch Reproduk-

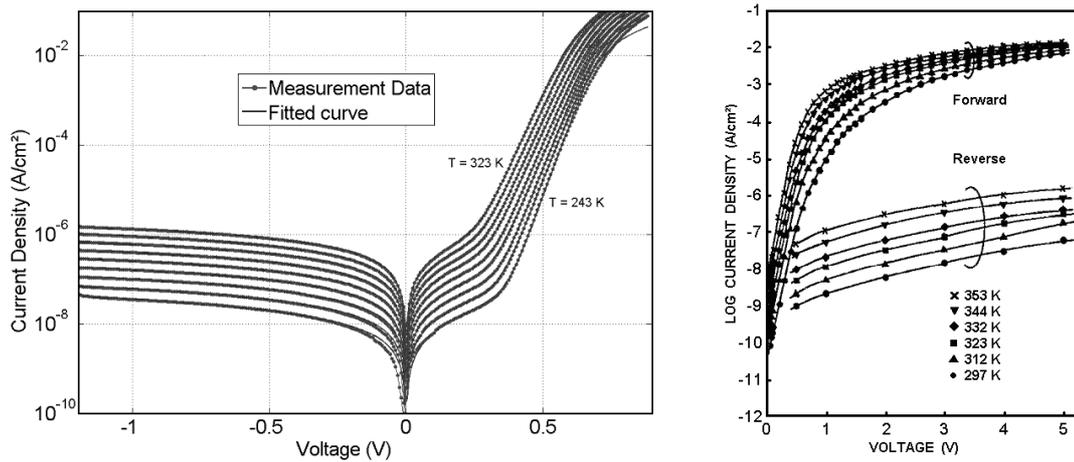


Abbildung 5.14: T -Abhängigkeit der I - U -Kennlinien von Pn-Heterokontakten aus CVD-Verfahren; links [Meer12]: sehr ähnlicher Verlauf zu eigenen Ergebnissen (MTCE im LFB-Bereich, typisches Diodenverhalten im HFB-Bereich); rechts [Mimu92]: im gesamten Vorwärtsbereich bis ca. 0,5 V MTCE-Verhalten

tionen nötig sowie Messungen an Proben, hergestellt bei hohen Substrattemperaturen *und* Wasserstoffflussraten. Zudem sollte eine T_S -„Messreihe“ zur gegenseitigen Stützung der Ergebnisse dann mehr als nur drei Werte umfassen. Ein systematischer Trend eines abnehmenden Wasserstoffgehalts bei diesen moderat erhöhten Substrattemperaturen kann aus Abbildung 4.4 (S. 45) nicht abgelesen werden.

Nach den Resultaten bzw. deren Diskussion in Abschnitt 4.4 bewirkt mehr Wasserstoffeinbau eine Verbreiterung der Bandlücke, was allerdings hauptsächlich durch eine Absenkung der a-Si:H-Valenzbandkante erfolgt. Diese Veränderung sollte auf alle hier diskutierten Ergebnisse keinen Einfluss haben. Es darf angenommen werden, dass am Pn-System der Ladungstransport überwiegend an den Leitungsbandkanten, durch die Elektronen der c-Si-Seite, erfolgt.

Die beiden in Abbildung 5.14 gezeigten I - U -Kennlinienfelder aus zwei der genannten Arbeiten sollen die laut Literatur durchaus unterschiedliche Charakteristik hervorheben. Die Kennlinien im linken Diagramm [Meer12] sind sehr ähnlich zu den selbst gemessenen. LFB- und HFB-Bereich weisen jeweils eine unterschiedliche Charakteristik auf. Demgegenüber ist im rechten Diagramm [Mimu92] der gesamte Vorwärtsbereich bis ca. 0,5 V von MTCE-Verhalten geprägt: Anstiege, die mit T variieren, finden sich dort nicht.

Anhand dieser Diagramme soll hier im Vorgriff auf den Rückwärtsbereich eine vergleichende Wertung der selbst erzielten, besten I - U -Kennlinien erfolgen: aus Abbildung 5.4 rechts (S. 62) ergibt sich bei Raumtemperatur und einer Rückwärtsspannung von -2 V eine betragsmäßige Stromdichte von ca. 10^{-8} Acm $^{-2}$. Unter gleichen Bedingungen ist die Stromdichte bei Mimura *et al.* nur wenig unterhalb dieses Wertes, bei Meerwijk können Werte um 10^{-6} Acm $^{-2}$ extrapoliert werden. Gleichrichtungsverhältnisse um 10000:1 (bei ± 1 V) von mittels Magnetronspütern im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Pn-Heterokontakten sind also mindestens so gut wie einige der als Referenz betrachteten Ergebnisse aus CVD-Verfahren.

HFB: Kennlinien im *high forward bias*-Bereich, in denen die Anstiege charakteristisch mit T variieren, kennzeichnen das normale Diodenverhalten gemäß Gleichung 2.18 (S. 23). Bei schwacher Hydrogenisierung wurde dieses Verhalten nur im HFB-Bereich gemessen, bei starker hingegen für alle Vorwärtsspannungen unterhalb von ca. 0,4 V. Die HFB-Parameter aus der Messreihe konstanter Substrattemperatur (Tab. 5.1) sind in Abbildung 5.15 graphisch dargestellt. Einer Interpretation sei vorausgeschickt, dass die Fehlerbalken lediglich den statistischen Fehler der linearen Anpassung in den entsprechenden Arrhenius-Darstellungen (S. 66 ff.) wiedergeben. Weitere Fehler durch die vereinfachten I - U -Kennlinienanpassungsmodelle (Gln. 5.1 und 5.2) sind wahrscheinlich. Insbesondere bei den stärker hydrogenisierten Proben wird dieser Fehler jedoch als gering eingeschätzt, da sich der exponentielle Verlauf der Kennlinien immerhin über mehrere Größenordnungen erstreckt. Unter diesem Vorbehalt findet sich für die Diodenidealitätsfaktoren ein

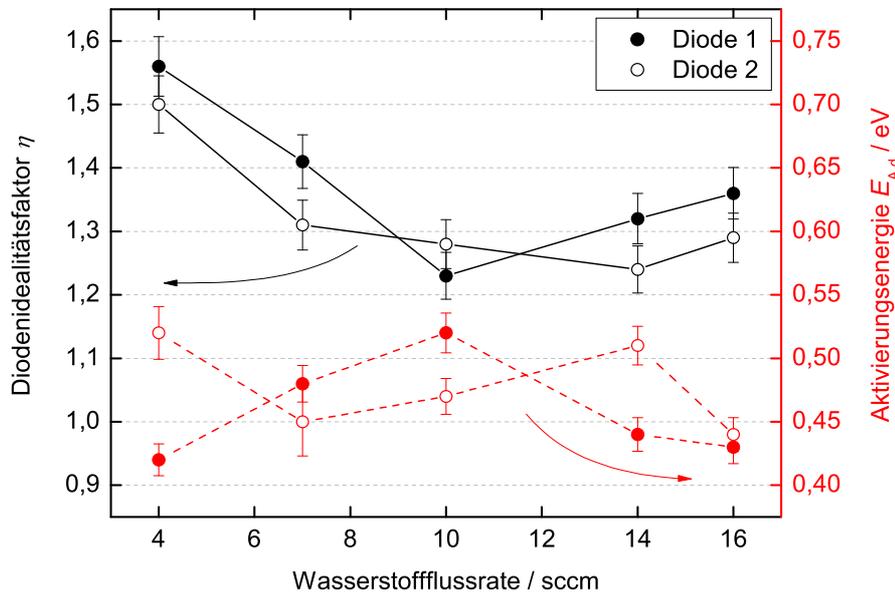


Abbildung 5.15: Einfluss der Wasserstoffflussrate (Hydrogenisierung) auf Diodenidealitätsfaktoren η sowie Aktivierungsenergien $E_{A,d}$; $T_S = 150^\circ\text{C}$, PLS 570

Minimum/Optimum bei $\eta \approx 1,3$ für Wasserstoffflussraten von 10...14 sccm (H-Gehalt von ca. 9,3...10 at.%, wiederum im Einklang mit empfohlenen 9...11 at.% [Zema06] S. 191). Ein erwartetes, weil damit theoretisch einhergehendes, Maximum in den Aktivierungsenergien ist mit $E_{A,d} \approx 0,5\text{ eV}$ ansatzweise zu erkennen (vgl. Abschn. 2.4.2, S. 20). Beim Idealfall $\eta = 1$ wäre die Diode von einem reinen Diffusionsstrom bestimmt, die hiesigen Ergebnisse zeigen jedoch einen Beitrag durch Rekombinationsströme (bei Vorwärtsrichtung) an. Letztere würden wiederum beim Grenzfall $\eta = 2$ vollständig dominieren. Bei den hier experimentell gefundenen Zwischenwerten ist, entsprechend der Vorbetrachtungen in Abschnitt 2.4.2, die physikalische Bedeutung der Aktivierungsenergie $E_{A,d}$ nicht klar zu definieren.

Von Pallarés *et al.* [Pall97] wurde sich dieser Problematik mittels Simulationsrechnungen sukzessive angenommen. An pn-Homokontakten wurde dort die Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH, Abschn. 2.4.2) in Anwesenheit diskreter sowie kontinuierlich ver-

teiler Defekte bzw. Rekombinationszentren (*traps*) analysiert. Ein einzelnes, diskretes *trap*-Niveau E_t in Bandlückenmitte liefert gemäß der klassischen SRH-Theorie eine Aktivierungsenergie $E_{A,d} = \frac{E_g}{2}$ mit $\eta = 2$. Wird E_t in Richtung einer der Bandkanten verschoben, nimmt die Aktivierungsenergie zu und endet schließlich beim Grenzfall $E_{A,d} = E_g$ mit $\eta = 1$ (Hinweis: Der Terminus „ E_t “ wird hier erneut und ganz allgemein verwendet und ist nicht zwangsläufig mit jenem Defektniveau korreliert, welches in Verbindung mit obiger Diskussion zu MTCE eingeführt wurde. Insbesondere ist das Vorhandensein mehrerer Defektniveaus bzw. -verteilungen nicht auszuschließen und sogar naheliegend). Mit Bezug auf ein defektreiches Material wie a-Si:H wurden in den nächsten Schritten exponentiell verteilte Rekombinationszentren in den Bandausläufern und gleichmäßig verteilte in der Bandlücke einbezogen. Hierfür wurden aber bereits keine analytischen Ausdrücke für die Aktivierungsenergien mehr angegeben. Die simulierten I - U -Kennlinien hängen in ihrem Verlauf stark von den Defektdichten und deren energetischen Verteilungen ab. Diese Parameter können je nach den experimentellen Bedingungen deutlich variieren. Eventuell zusätzliche Komplikationen durch unterschiedliche Bandlücken wurden hierbei noch gar nicht berücksichtigt.

Im Falle eines solchen Heterokontakts geben Song *et al.* an, dass die Aktivierungsenergie für $\eta = 2$ davon abhängt, auf welcher Seite die Rekombination vorzugsweise stattfindet [Song00]. Ist dazu nichts bekannt, lässt dies zunächst den gesamten Energiebereich $0,56 \text{ eV} = \frac{E_{g,c}}{2} \leq E_{A,d} \leq \frac{E_{g,a}}{2} \approx 0,85 \text{ eV}$ zu, dies wohlgermerkt noch unter dem Vorbehalt eines einzelnen, diskreten *trap*-Niveaus E_t . Für alle Zwischenwerte $1 < \eta < 2$ und insbesondere in Verbindung mit Defektzuständen unbekannter Verteilung müssen jedoch sämtliche Aktivierungsenergien $E_{A,d} \leq \frac{E_{g,a}}{2}$ erwartet werden (vgl. Pallarés *et al.*).

Von de Vos [dVos76] wurden weiterhin Heterokontakt-Modellrechnungen für den Idealfall $\eta = 1$, also ohne Verluste durch Rekombination, durchgeführt. Die Sättigungsstromdichte j_0 wird dort als Summe $j_0 = j_{0,c} \exp(-\frac{E_{g,c}}{k_B T}) + j_{0,a} \exp(-\frac{E_{g,a}}{k_B T})$ angegeben, deren Terme die Bandlücken des kristallinen und amorphen Materials enthalten. Nach Quotientenbildung dieser beiden Terme ergibt sich, dass deren anteiliger Beitrag in erster Linie von der Differenz der Bandlücken ($\Delta E_g \approx 0,6 \text{ eV}$) abhängt. Bei Raumtemperatur überwiegt somit der Term mit der schmalen Bandlücke um Größenordnungen. Die also der schmalen Bandlücke entsprechende Aktivierungsenergie für den Sättigungsstrom erweitert somit im Grenzfall $\eta = 1$ den möglichen Energiebereich schlussendlich auf $E_{A,d} \leq E_{g,c} = 1,12 \text{ eV}$.

Aus diesen Betrachtungen heraus wird hier der Schluss gezogen, dass im Zusammenhang mit $1 < \eta < 2$ und einer nicht näher bekannten Defektverteilung alle experimentell bestimmten Aktivierungsenergien lediglich zu Vergleichszwecken mit anderen Arbeiten herangezogen werden sollten. Eine zweifelsfreie Interpretation von $E_{A,d}$ nur anhand T -abhängiger I - U -Messungen ist dann nicht möglich.

Ein deshalb wichtiges Ergebnis im Zusammenhang mit der gefundenen Aktivierungsenergie ist, dass an einer vergleichbaren Messreihe¹ durch P. Schäfer [Schä12] mittels Ladungstransientenspektroskopie (QTS, Abschn. 3.3.8) ein Defektniveau mit Aktivierungsenergien im Bereich von 0,35...0,45 eV nachgewiesen und mit Resultaten von Lányi *et al.* verglichen wurde [Lány07]. Von jenen wurde (mikrokristallines) $\mu\text{c-Si}$ untersucht, welches

¹diese frühere Pn-Messreihe (PLS 570) umfasste fünf Proben um den mittleren Parametersatz $T_S = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 10 \text{ sccm}$ herum, mit Variationen $T_S = \{100; 150; 200\} \text{ }^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = \{4; 10; 14\} \text{ sccm}$

aus Laserkristallisation von a-Si stammt. Die gemessenen Aktivierungsenergien von 0,3 und 0,5 eV wurden dort Defekten an den a-Si/c-Si-Korngrenzen zugeschrieben, welche im übertragenen Sinne hier am a-Si:H/c-Si-Interface des Pn-Heterokontakts auftreten. Ebenfalls mittels Interfacedefekten wurde von Mimura *et al.* die Rückwärtscharakteristik von dortigen *I-U*-Kennlinien interpretiert [Mimu87]. Eine ergänzende Betrachtung des Rückwärtsbereichs erfolgt weiter unten in diesem Abschnitt.

Ein **Fazit** für den **HFB-Bereich** beginnt mit der Feststellung, dass sich die Interpretation der gefundenen Aktivierungsenergien schwierig gestaltet. Eindeutig wäre dies nur möglich für den Grenzfall „idealer“ Dioden. Liegt demzufolge der Idealitätsfaktor η nahe bei 1, werden auch Aktivierungsenergien nahe der Bandlücke des kristallinen Siliziums, $E_{A,d} = E_{g,c} = 1,12$ eV, gemessen ([Kort12] S. 206 ff.). Von Dao *et al.* wurden an unterschiedlichen Proben (Pn, CVD) sowohl $\eta = 1,39$ zusammen mit $E_{A,d} = 0,47$ eV als auch $\eta = 1,99$ mit einem fast identischen $E_{A,d} = 0,49$ eV gefunden [Dao11]. Bei ersterer wurde lediglich zusätzlich eine dünne undotierte a-Si:H-Schicht zur Defektreduzierung am Interface eingefügt. Es besteht also keine eindeutige Relation zwischen η und $E_{A,d}$. Meerwijk (ebenfalls Pn, CVD) findet Werte $\eta = 1,25 \dots 1,4$ mit $E_{A,d} = 0,75 \dots 0,55$ eV, was jedoch mit keinem der bekannten Modelle erklärt werden könne [Meer12]¹. Dies ist nach den obigen Schlussfolgerung allerdings nicht überraschend. Bei Schulze *et al.* findet sich dazu passend die Aussage, dass ein konsistentes analytisches Transportmodell für a-Si:H/c-Si-Strukturen, unter Berücksichtigung sowohl der Banddiskontinuitäten als auch Interfacedefekte, zum Zeitpunkt 2010 nicht existiere [Schu10]. Die selbst gefundenen Diodenidealitätsfaktoren $\eta \approx 1,2 \dots 1,4$ deuten zunächst auf einen Anteil von Rekombination/Generation in der Raumladungszone gemäß dem SRH-Modell hin. Die Werte liegen, zusammen mit den Aktivierungsenergien $E_{A,d} \approx 0,45 \dots 0,5$ eV, im Bereich von genannten Literaturwerten. Die in einem ähnlichen Bereich gefundenen Aktivierungsenergien von 0,35...0,45 eV aus der Ladungstransientenspektroskopie (QTS, [Schä12]) lassen Defekte am a-Si:H/c-Si-Interface als möglichen Erklärungsansatz zu.

Um die Zahl von potentiellen Interfacedefekten zu reduzieren, wäre die erste Maßnahme eine optimierte Substratreinigungsprozedur. Hierzu wurden von Angermann und Rappich sehr umfangreiche Untersuchungen durchgeführt ([Ange12] S. 45 ff.). Eine langsame und gleichmäßige c-Si-Oxidierung (in destill. Wasser bei 80 °C für 1...2 h) stellte sich dort beispielsweise als vorteilhafter heraus als jene auf nasschemischem Wege mit Piranha



(Abschn. 3.2.4, S. 32), die vergleichsweise schnell und irregulär verläuft. Zweitens besteht Verbesserungspotential bei der Probenbefestigung auf dem Substrathalter. Auf das nachteilige Ankleben mittels Schrauben (vgl. Abschn. 3.2.3, S. 30) könnte verzichtet werden bei einer Konfiguration gemäß nebenstehendem Bild, mit liegendem Substrat und darüber hängender Sputterquelle. Durch den Wegfall des Anklemmens könnte außerdem die kritische Zeitspanne bis zum Abpumpen der Vakuumkammer signifikant reduziert werden.

¹Diese Feststellung ist umso ernüchternder, als dass die Masterarbeit 2012 am Departement *Photovoltaic Materials and Devices* der TU Delft, unter Vorsitz des namhaften Prof. Miro Zeman, angefertigt wurde.

Im Zusammenhang mit den Interfacedefekten muss auch der Einfluss des *ion scrubbing* (S. 32) in Betracht gezogen werden. Dessen Einsatz war wegen der besseren Schichthafung auf dem notwendigerweise im gleichen Durchlauf beschichteten Borosilikatsubstrat von Vorteil. Im Einzelfall könnte hierauf unter Umständen verzichtet werden. Wie weiterhin in Abschnitt 5.1.2 gezeigt werden wird, war bei allen Beschichtungen ein teilweise beträchtlicher Ionenbeschuss der wachsenden Schichten unvermeidlich. Von einem nachteiligen Effekt hierdurch ist ebenfalls auszugehen.

Nachdem in der vorliegenden Arbeit der Schwerpunkt darin bestand, mit vertretbarem Zeitaufwand ein möglichst weites Feld von Abscheidparametern abzudecken, könnten unter Umsetzung obiger Maßnahmen mit ausgewählten Parametersätzen einzelne Proben vertieft charakterisiert werden.

Rückwärtsbereich: Anhand einer hoch hydrogenisierten Probe (16 sccm), bei welcher also der zusätzliche Transport durch Tunneln (MTCE) weitgehend unterdrückt ist, wurde eine Analyse des Rückwärtsbereichs durchgeführt. Hierzu wurde ein auch von Schulze *et al.* genutztes, allgemeines Modell für die Rückwärtsstromdichte

$$j_r(U, T) = j_{0,r}(T)(U_{bi} - U)^b = j_{00,r} \exp\left(-\frac{E_{A,r}}{k_B T}\right) (U_{bi} - U)^b \quad (5.3)$$

angewendet [Schu10], welches eine Aktivierungsenergie $E_{A,r}$ und die Diffusionsspannung U_{bi} enthält (vgl. Abschn. 2.4.1). Der Exponent b beträgt 0,5 für den Fall, dass der Rückwärtsstrom durch Generation in der Raumladungszone verursacht wird (Gl. 2.17). Im Falle einer idealen Diode wäre die Rückwärtsstromdichte konstant und würde der, real unerreichbaren, Sättigungsstromdichte $j_{0,d}$ aus der Anpassung in Vorwärtsrichtung entsprechen. Dieser theoretische Grenzfall ist durch die gestrichelte Linie in Abbildung 5.16 links angedeutet. Der Verlauf der Kennlinien bei variiertem Temperatur wird, wie die rechte Bildhälfte verdeutlicht, zunächst gut durch eine Anpassung mit Gleichung 5.3 wiedergegeben (schwarze Kurven).

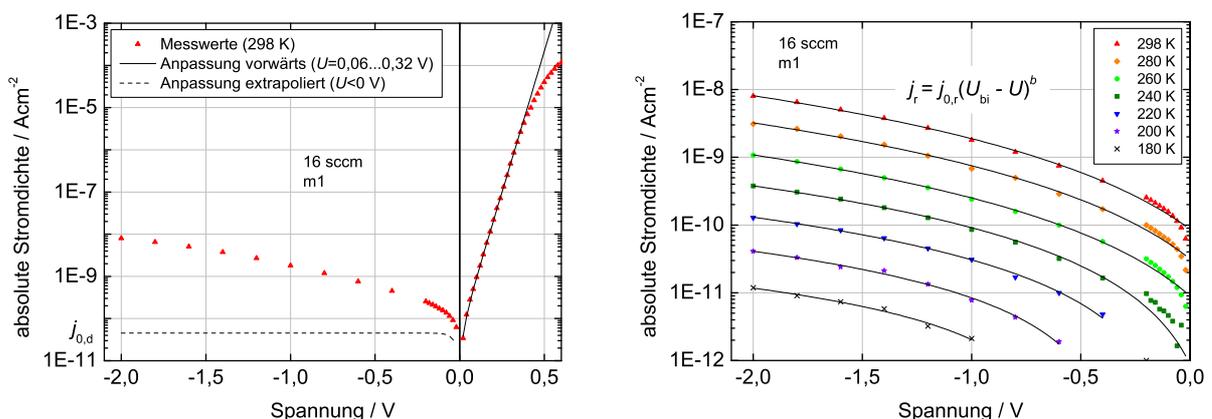


Abbildung 5.16: links: I - U -Kennlinie bei Raumtemperatur, durchgezogene Linie entspricht exponentieller Anpassung (vgl. Abb. 5.5), gestrichelte Linie markiert ideale Sättigungsstromdichte; rechts: Anpassung der I - U -Kennlinien bei variiertem Temperatur (Gl. 5.3, schwarze Kurven); Pn-Heterokontakt m1, $T_S = 150^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 16$ sccm, PLS 570

Die Darstellung des Exponenten b sowie der Diffusionsspannung U_{bi} in Abbildung 5.17 links weist jedoch eine systematische Temperaturabhängigkeit auf. Dies zeigt, dass das Modell nach Gleichung 5.3 die hiesige Rückwärtscharakteristik nicht adäquat beschreibt. Die der Vollständigkeit halber durchgeführte Arrhenius-Darstellung (Abb. 5.17 rechts) der Sättigungsstromdichten $j_{0,r}$ liefert Aktivierungsenergien $E_{A,r}$, die deutlich kleiner als die des Vorwärtsbereichs sind (Abb. 5.8: 0,43 und 0,44 eV). Die von Schulze *et al.* nach

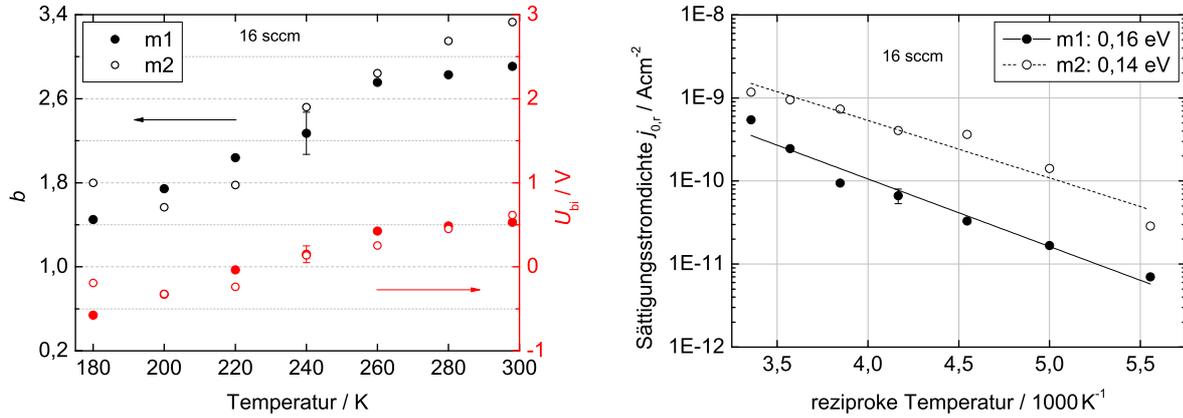


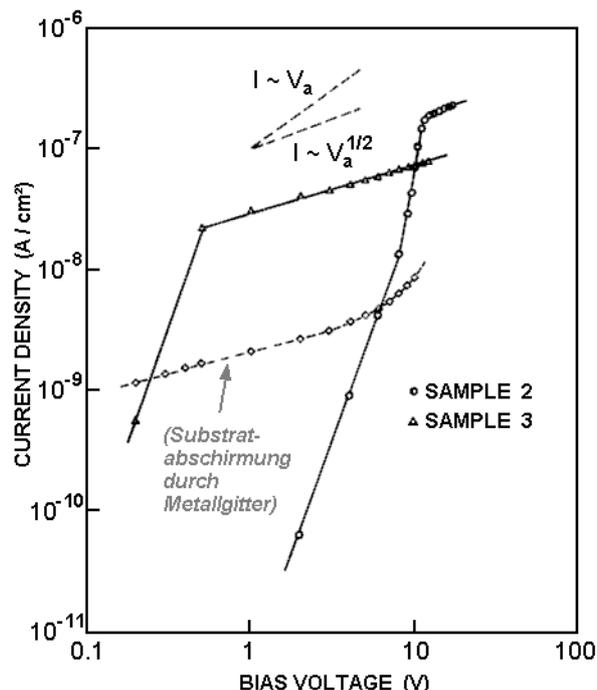
Abbildung 5.17: links: Exponenten b und Diffusionsspannungen U_{bi} , rechts: Sättigungsstromdichten $j_{0,r}$ zur Ermittlung der Aktivierungsenergien $E_{A,r}$ (jeweils beide Dioden der Probe); $T_S = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $F_{H_2} = 16\text{ sccm}$, PLS 570

der gleichen Methodik ermittelten Aktivierungsenergien liegen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung hingegen deutlich näher beieinander [Schu10]. Bei der hier untersuchten Probe liegen also noch unverstandene Leitungsmechanismen ($b > 0,5$), zugrunde. Auf eine Charakterisierung weiterer Proben wurde letztlich verzichtet.

Mimura *et al.* [Mimu87] finden bei ihrer Analyse der Rückwärts- I - U -Kennlinien ebenfalls Stromdichten, welche steiler als $j_r \sim U^{1/2}$, ja sogar steiler als $j_r \sim U$ anwachsen (Abb. 5.18). Wie bereits im Zusammenhang mit den QTS-Ergebnissen erwähnt, wird dies mit Defekten am Pn-Interface erklärt, denn die theoriekonformere wurzelförmige Abhängigkeit $j_r \sim U^{1/2}$ wird erzielt, wenn das c-Si-Substrat während der CVD-Beschichtung mit einem Gitter abgeschirmt wird, um einen Ionenbeschuss zu reduzieren. Es wird dort außerdem gezeigt, dass die Rückwärts- I - U -Charakteristik hauptsächlich von denjenigen Interface-defekten beeinflusst wird, welche, trotz vorhandener energetischer Verteilung, nahe der (c-Si-)Bandlückenmitte liegen. Das dadurch bedingte $E_A \approx 0,56\text{ eV}$ entspräche damit folgerichtig näherungsweise den von Lányi *et al.* gefundenen Aktivierungsenergien (0,3 und 0,5 eV, s.o.).

Da zweifellos Interfacedefekte durch Ionenbeschuss beim hiesigen PVD-Verfahren erst recht erwartet werden müssen, besteht die Möglichkeit, dass die in Abbildung 5.16 überproportional ansteigenden Rückwärtsströme durch derartige Defekte bedingt sind. Das anhand von QTS-Messungen [Schä12] nachgewiesene Defektniveau mit einer Aktivierungsenergie im Bereich von ca. 0,35...0,45 eV kann diesbezüglich mit experimentellen und theoretischen Literaturergebnissen in Einklang gebracht werden. Es ist naheliegend, dass diese Aktivierungsenergien mit dem gleichen Defektniveau korreliert sind, welches in Vorwärtsrichtung (HFB) für die dort bestimmten Aktivierungsenergien $E_{A,d} \approx 0,45...0,5\text{ eV}$

Abbildung 5.18: I - U -Kennlinien des Rückwärtsbereichs mit verschiedenen Abhängigkeiten der Stromdichte I von der angelegten (Rückwärts-)Spannung V_a ; SAMPLE 2/3: (p)a-Si:H-Schicht schwächer/stärker bordotiert, gestrichelte Linie: (n)c-Si-Substrat mit Metallgitter vor Ionenbeschuss abgeschirmt (Pn-Heterokontakte, CVD-Verfahren, bis auf Anmerkung übernommen aus [Mimu87])



verantwortlich ist. Wegen der zugehörigen Diodenidealitätsfaktoren $\eta \approx 1,2 \dots 1,4$ ist jedoch ein anteiliges Auftreten von Rekombination/Generation in der Raumladungszone gemäß dem Shockley-Read-Hall-Modell nicht auszuschließen.

5.1.2 Pulsparameter und Substratpotential

Durch die Variation von Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate konnten, in den hier betrachteten Grenzen, jenseits von Werten $T_S = 150^\circ\text{C}$ und $F_{\text{H}_2} = 10 \text{ sccm}$ nur noch marginale Verbesserungen der I - U -Charakteristika der Heterokontakte erzielt werden. Deshalb wurden bei diesem Parametersatz, in Verbindung mit den Standardabscheideparametern (Tab. 3.3, S. 34) einige Variationen der Pulsparameter der Entladung (Frequenz, *duty cycle*) sowie der Substratpotentialverhältnisse (geerdet, floatend) vorgenommen. Da die Siliziumsubstrate durch Silberleitlack thermisch und insbesondere elektrisch leitfähig mit dem Substrathalter kontaktiert wurden, kann, anders als bei Glassubstraten, diesbezüglich auch ein Einfluss erreicht werden.

Nach den einleitenden Ausführungen in Abschnitt 2.2.2 (S. 11 ff.) zum Ionenbeschuss der wachsenden a-Si:H-Schichten kommt diesbezüglich besondere Bedeutung dem Pulsende der Entladungsspannung zu. Dies ist der Moment, wo die An-Phase (t_{Puls}) der gepulsten DC-Entladung mehr oder weniger abrupt endet und in der Aus-Phase die Entladungsspannung von der Stromversorgung entweder auf null Volt gelegt wird (unipolarer Modus) oder auf eine Reversspannung von einigen zehn Volt (asymmetrisch bipolarer Modus). Durch die Pulsung entstehen im Plasma zeitlich und vor allem räumlich starke Inhomogenitäten des Plasmapotentials (vgl. Abb. 2.6, S. 10). Von Budtz-Jørgensen *et al.* wurde anhand von Simulationen gezeigt [Budt01], dass durch das Anheben des Kathodenpotentials am Ende des Pulses speziell in Kathodennähe das Plasmapotential ebenfalls kurzzeitig stark ansteigt (Abb. 5.19) und infolgedessen ein starker Ionenbeschuss

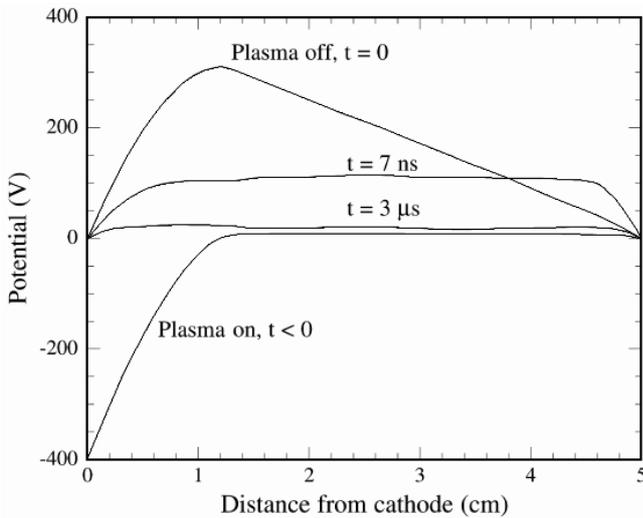


Abbildung 5.19: räumliche Verteilung des Plasmapotentials zu verschiedenen Zeitpunkten: das nach Pulsende („ $t = 0$ “) kurzzeitige Ansteigen des Plasmapotentials in Kathodennähe wird deutlich; Simulation [Budt01]

des Substrats zu erwarten ist. Diese lokale Überhöhung des Plasmapotentials in Kathodennähe (Kohlenstofftarget) wurde von Welzel *et al.* mittels emissiver Sondenmessungen experimentell nachgewiesen ([Welz08], Professur Physik fester Körper, TU Chemnitz). Der Effekt dieses Ionenbeschusses wird verstärkt durch ein Überschießen der Entladungsspannung bei Pulsende in mehr oder weniger stark positive Bereiche ([Brad02], vgl. dazu auch Abb. 2.8, S. 12).

PLS 570: Um Einflüsse diesbezüglich auf das I - U -Verhalten der Heterokontakte zu untersuchen, wurden an der Anlage PLS 570 Pn-Heterokontakte bei unterschiedlich erwartetem Ionenbeschuss hergestellt (Standardabscheideparameter nach Tab. 3.3, $T_S = 150^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 10\text{ sccm}$, Target #T2, Substrat #S3). An dieser Anlage wurde ausschließlich im asymmetrisch bipolaren Modus gearbeitet (Stromversorgung: Pinnacle Plus). Zum Einen wurde eine Frequenz von $f = 90\text{ kHz}$ bei einer Reverszeit von $t_{\text{rev}} = 5,0\ \mu\text{s}$ eingesetzt. Unter diesen Bedingungen liegt das Pulsende gerade bei der betragsmäßig kleinsten Entladungsspannung, d.h. nahe 0 V , wie im Oszillogramm in Abbildung 5.20 links zu sehen.¹ Diese Bedingung wird deswegen hier als „*soft off*“ bezeichnet. Das Substrat wurde dabei floatend belassen, da erwartet wurde, dass dieses einem eventuell ansteigenden Plasmapotential nachfolgen kann und somit der Ionenbeschuss geringstmöglich ausfällt. Zum Anderen wurde mit einer Frequenz von $f = 200\text{ kHz}$ bei einer Reverszeit von $t_{\text{rev}} = 2,5\ \mu\text{s}$ ein heftiges Überschießen der Entladungsspannung provoziert (rechtes Oszillogramm), wofür die Bezeichnung „*hard off*“ gewählt wurde. Das Nachfolgen des Substratpotentials sollte hier außerdem durch dessen Erdung verhindert werden.

Anhand der zugehörigen I - U -Kennlinien der Pn-Heterokontakte zeigt sich, dass sich die *hard off*-Bedingung leicht nachteilig auf die maximalen Rückwärtsstromdichten auswirkt, was zudem an einer reproduzierten Probe bestätigt wurde. Einschränkend sei erwähnt, dass durch die hohe Frequenz von 200 kHz die Abscheiderate und damit die Schichtdicke mit ca. 150 nm nahezu halbiert wurden. Im folgenden Abschnitt 5.1.3 werden diesbezüglich einige Ergebnisse aus Kontrollexperimenten gezeigt, wonach eine halbierte

¹aufgenommen mittels Oszilloskop Tektronix DPO 7104 (1 GHz), Spannungsteiler zur U -Messung, Stromzange zur I -Messung

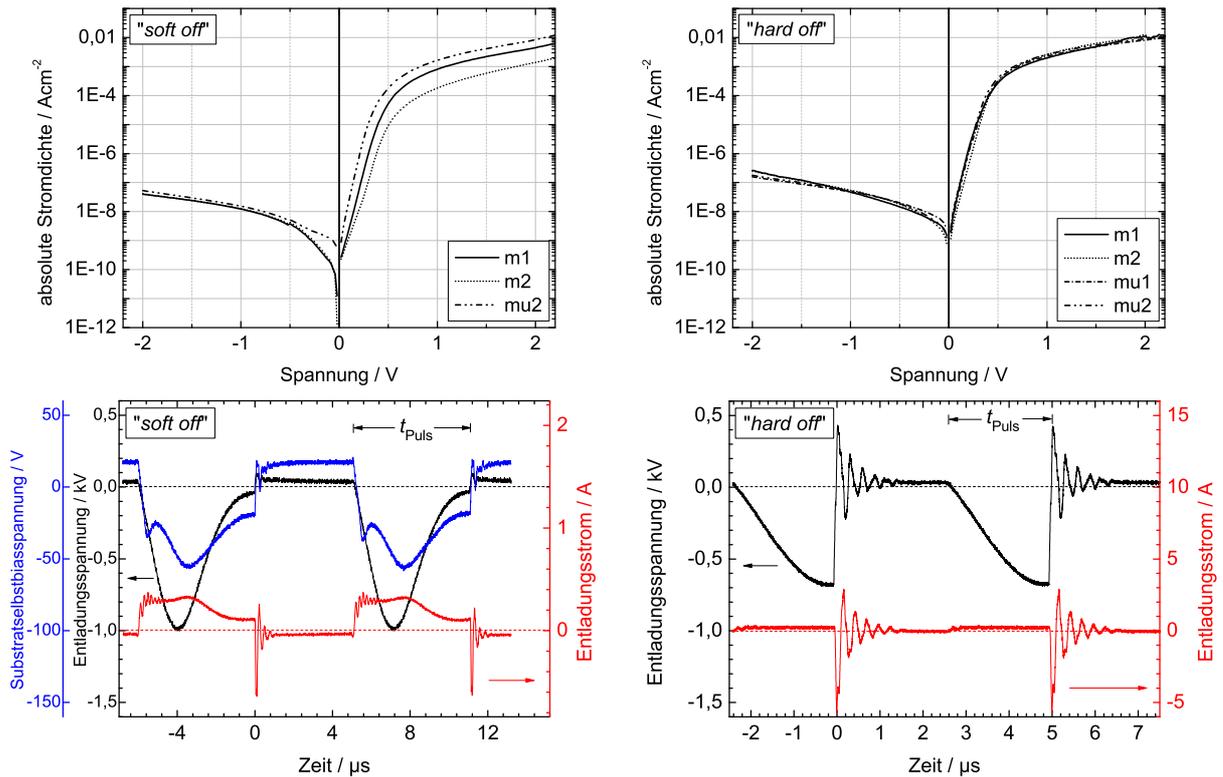


Abbildung 5.20: I - U -Kennlinien der bei „*soft off*“ (90 kHz, links) und „*hard off*“ (200 kHz, rechts) hergestellten Pn-Heterokontakte, darunter zugehörige Oszillogramme mit Entladungsspannung und -strom sowie Substratselbstbiasspannung; man beachte unterschiedliche Skalierung der Entladungsströme; $T_S = 150\text{ °C}$, $F_{H_2} = 10\text{ sccm}$, PLS 570

Schichtdicke bei der Standardfrequenz 60 kHz ebenfalls etwas schlechtere Resultate zeigte. Da weiterhin zu der *soft off*-Probe (90 kHz, links) keine Reproduktion existiert, kann hier als abschließende Wertung eine nachteilige Tendenz durch die *hard off*-Bedingung lediglich vermutet werden. Es wird sich außerdem zeigen, dass selbst unter *soft off*-Bedingungen noch Ionenenergien bis zu etwa 50 eV gemessen wurden, welche also jenseits des als vorteilhaft angesehenen Energiebereichs um $\approx 20\text{ eV}$ [Gerb07] liegen.

Die sich bei floatendem Substrat einstellende Selbstbiasspannung¹ (blaue Kurve im linken Oszillogramm) wird während der Pulspause durch das Plasmapotential ebenfalls mit angehoben; ein geerdetes Substrat (rechtes Oszillogramm) entspricht einer Linie bei 0 V. Bemerkenswert ist außerdem, dass bei dieser *hard off*-Bedingung Oszillationen mit beachtlichen Stromstärken auftreten. Dies lässt einen starken Ionenstrom auf das Substrat erwarten.

Bei den Standardparametern (Referenz gemäß Tab. 3.3), welche durch $f = 60\text{ kHz}$ und $t_{\text{rev}} = 2,5\text{ }\mu\text{s}$ zwischen den obigen *soft off*- und *hard off*-Bedingungen liegen, wurde ein Vergleich zwischen geerdetem und floatendem Substrat durchgeführt. Die I - U -Kennlinien sowie die zugehörigen Oszillogramme sind für die bei geerdetem (Referenz) bzw. floatendem Substrat hergestellten Pn-Heterokontakte in Abbildung 5.21 gezeigt. Bei diesen

¹entspricht dem *floating*-Potential U_H einer im Plasma befindlichen, nicht geerdeten Elektrode; vgl. Abb. 2.6, S. 10

5.1. Pn-Heterokontakte

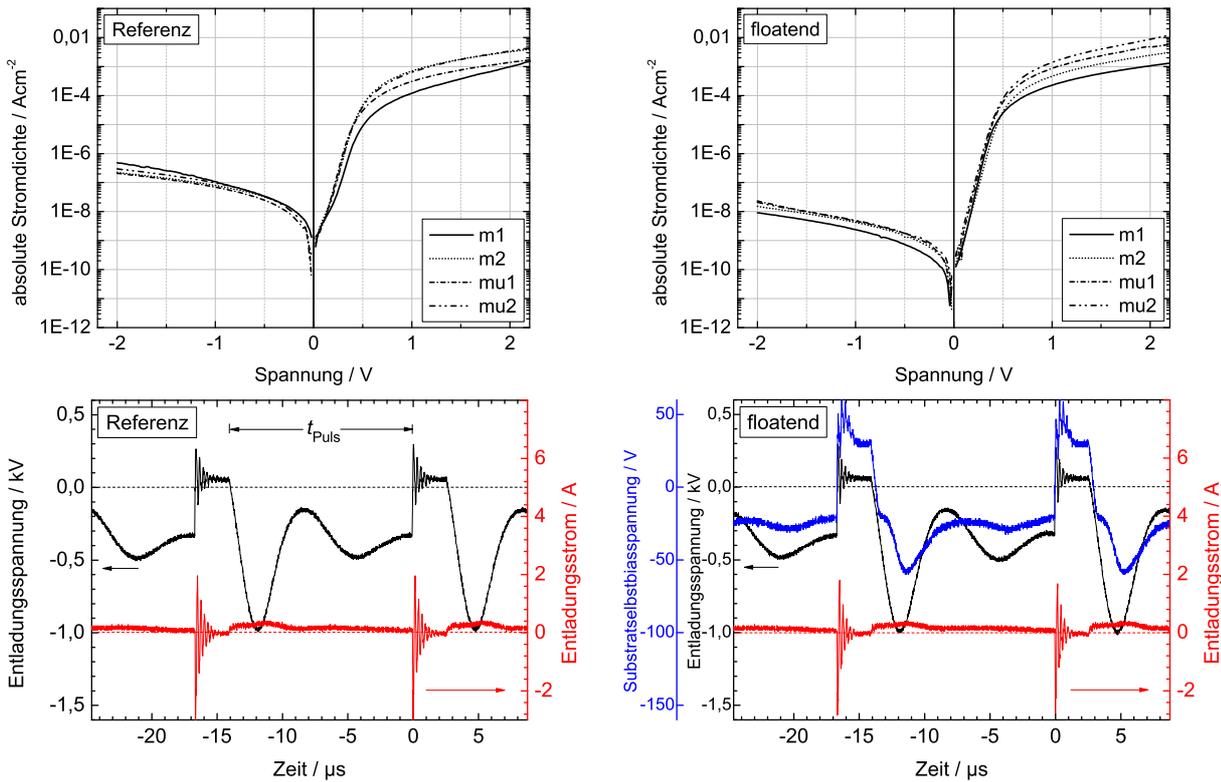


Abbildung 5.21: I - U -Kennlinien der bei geerdetem (links, Referenz) und floatendem (rechts) Substrat hergestellten Pn-Heterokontakte, darunter zugehörige Oszillogramme mit Entladungsspannung und -strom sowie Substratselbstbiasspannung; $T_S = 150^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 10 \text{ sccm}$, PLS 570

Pulsparametern tritt eine Ausschaltflanke in Verbindung mit einem merklichen Überschießen der Entladungsspannung auf. Dem dadurch ansteigenden Plasmapotential folgt ein floatendes Substrat instantan nach [Kark03] und deshalb sollte dessen Ionenbeschuss und damit Strukturdefekte geringer sein. Dies wird als naheliegendster Grund angenommen, dass die Rückwärtsstromdichten dieses Heterokontakts merklich kleiner sind. Eine als Reproduktion hergestellte Probe bestätigte dieses Ergebnis, sodass aus diesem Vergleich mit mehr Nachdruck auf einen positiven Effekt durch reduzierten Ionenbeschuss geschlossen werden kann.

S 400: In diesem Unterabschnitt werden ergänzende Ergebnisse präsentiert, welche zum Themenkomplex Pulsparameter und Substratpotentialverhältnisse an der Anlage S 400 erzielt wurden. Hierzu gehören ein Vergleich unipolarer/bipolarer(dualer) Modus (Abschn. 3.1.2), sowie ein Vergleich geerdetes/floatendes Substrat. Letzterer wurde auch anhand einer I - U -Messung bei variiertem Temperatur eines Heterokontakts geführt, welcher damit auch einen allgemeinen Bezug zu den entsprechenden Diodenkennwerten aus der Anlage PLS 570 herstellt. Es handelt sich durchgehend um Pn-Heterokontakte, abgegrenzt also vom bordotierten Target #T4 auf das phosphordotierte Substrat #S3 (S. 29 f.). Abschließend folgen einige wichtige Erkenntnisse aus plasmadiagnostischen Untersuchungen.

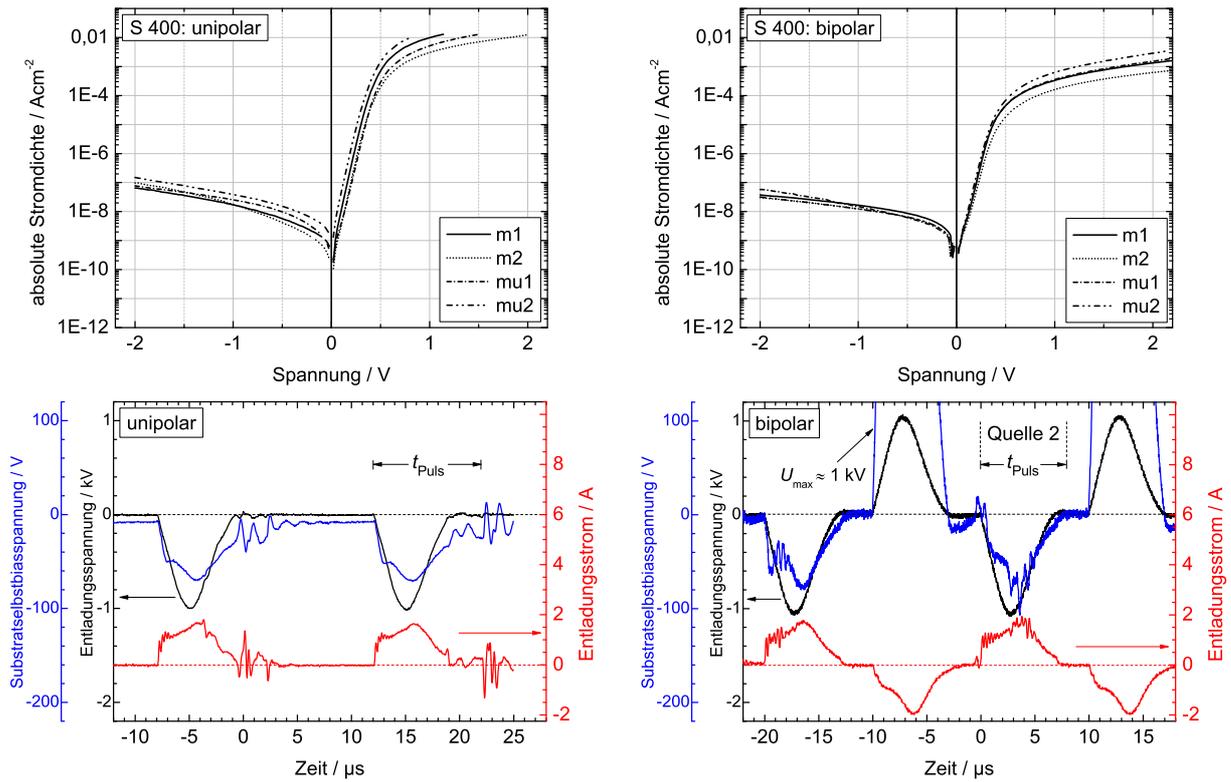


Abbildung 5.22: I - U -Kennlinien der bei unipolarer (links) und bipolarer Entladung (rechts) hergestellten Pn-Heterokontakte, darunter zugehörige Oszillogramme mit Entladungsspannung und -strom sowie Substratselbstbiasspannung; $T_S = 150^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 10\text{ sccm}$, S 400

Bei floatendem Substrat wurde unter Anwendung der Standardparameter nach Tabelle 3.3 (S. 34) sowie $T_S = 150^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 10\text{ sccm}$, $f = 50\text{ kHz}$, $duty\ cycle = 50\%$ eine Probe im unipolaren Modus hergestellt (Sputterquelle 2). Die gemessenen I - U -Kennlinien sind, zusammen mit den Oszillogrammen zum Entladungsverlauf, in Abbildung 5.22 links dargestellt. Bezugspunkt für die Spannungsmessungen ist die geerdete Anode von Quelle 2. Rechts daneben findet sich die zum Vergleich im bipolaren (dualen) Modus hergestellte Probe (bei leicht verkürztem $duty\ cycle = 40\%$). Dazu wurde entsprechend die Stromversorgung UBS-C2 an die Kathoden beider Sputterquellen angeschlossen und die Anoden blieben unbeschaltet. Abgeschieden wurde ebenfalls vor Quelle 2. Da die gesamte Quellenanordnung in diesem Modus keinen Bezug zum Massepotential hat, wurde für die Spannungsmessungen als Bezugspunkt die Kathode von Quelle 1 genutzt, da diese während des Sputterpulses bei Quelle 2 deren Anode darstellt. Die maximale Substratselbstbiasspannung $U_{\text{max}} \approx 1\text{ kV}$ (rechtes Oszillogramm) entspricht deswegen etwa der Kathodenspannung gegen das floatende Substrat während des Sputterpulses bei Quelle 1. Die Verläufe der Entladungsspannungen und -ströme im relevanten Zeitabschnitt (Quelle 2) unterscheiden sich für die beiden Modi offensichtlich kaum. Aus diesem Grund fallen auch die I - U -Kennlinien der jeweiligen Heterokontakte sehr ähnlich aus. Eine störende Eigenart der Stromversorgung UBS-C2 stellen die hochfrequenten Oszillationen zu unterschiedlichen Zeitpunkten dar, beispielsweise sichtbar bei bipolar, zwischen ca. 3...5 µs.

5.1. Pn-Heterokontakte

Die im unipolaren Modus hergestellte, eben beschriebene, Probe wurde weiterhin bei variierter Temperatur untersucht (Kryostat, Abschn. 3.3.1, S. 36), wodurch sich die Diodenidealitätsfaktoren η und Aktivierungsenergien $E_{A,d}$ der Pn-Heterokontakte gewinnen ließen. Neben dieser bei floatendem Substrat hergestellten Probe wurde zum Vergleich eine bei geerdetem Substrat hergestellte Probe analysiert. Von letzterer sind die Vorwärtsbereiche der beiden Diodenkennlinien (m1 und m2, vgl. Abb. 3.4, S. 31) zwischen 0...0,5 V in Abbildung 5.23 dargestellt. Die Kennlinienverläufe sind sehr ähnlich zu jenen aus einer

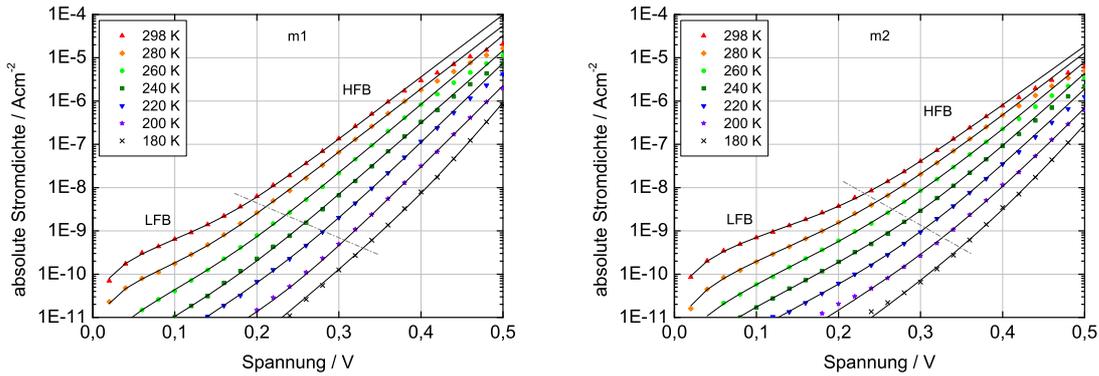


Abbildung 5.23: T -Abhängigkeit der I - U -Kennlinien der bei $T_S = 150^\circ\text{C}$ und $F_{\text{H}_2} = 10$ sccm an der S400 hergestellten Pn-Heterokontakte (Abb. 5.22 links, Dioden m1 und m2); durchgezogene Linien: biexponentielle Anpassung

Vergleichsprobe aus der Anlage PLS570 in Abbildung 5.5 (S. 63). Die biexponentielle Anpassung und anschließende Auswertung erfolgte mittels der bereits eingeführten Gleichung 5.1 und dem dort beschriebenen Vorgehen (S. 63 ff.). Aus einer jeweiligen Arrhenius-Darstellung (Abb. 5.24) der einzelnen Koeffizienten $A_d(T)$ sowie Sättigungsstromdichten $j_{0,d}(T)$ aus dem *high forward bias*-Bereich HFB wurden die Diodenidealitätsfaktoren η und Aktivierungsenergien $E_{A,d}$ ermittelt. Diese finden sich in Tabelle 5.3, zusammen mit den

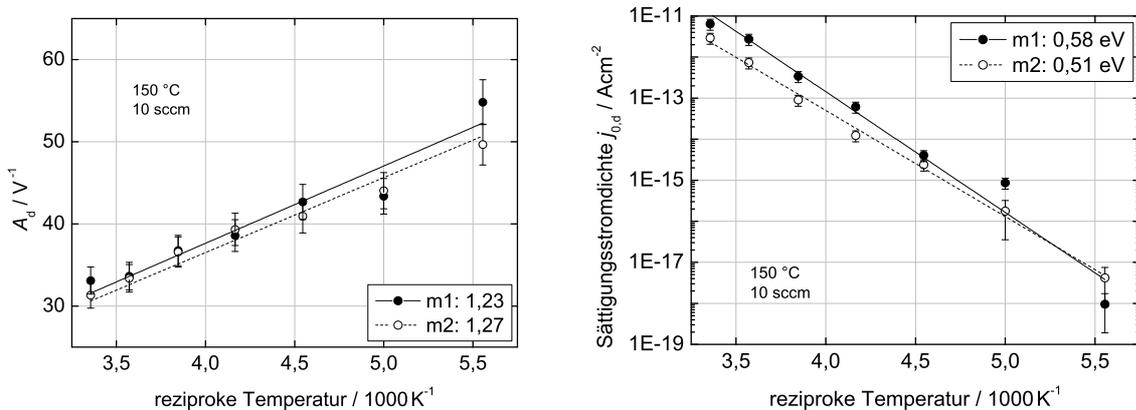


Abbildung 5.24: links: Koeffizienten $A_d(T)$ zur Ermittlung der Diodenidealitätsfaktoren η , rechts: Sättigungsstromdichten $j_{0,d}(T)$ zur Ermittlung der Aktivierungsenergien $E_{A,d}$, jeweils aus Arrhenius-Darstellung, angegeben für beide Dioden der Probe, $T_S = 150^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 10$ sccm, S400

Tabelle 5.3: Diodenidealitätsfaktoren η und Aktivierungsenergien $E_{A,d}$ für Diodenverhalten der bei $T_S = 150^\circ\text{C}$ und $F_{\text{H}_2} = 10\text{ sccm}$ an S 400 hergestellten Pn-Heterokontakte (Werte für jeweils beide Dioden aus Abb. 5.24 sowie zusätzlich Werte aus einer Abscheidung bei floatendem Substrat)

Substratpotential	HFB	
	η	$E_{A,d} / \text{eV}$
geerdet	1,23; 1,27	0,58; 0,51
floatend	1,23; 1,14	0,48; 0,58

maximale Fehler: $\Delta\eta \leq 3\%$, $\Delta E_A \leq 10\%$

Werten aus der mit geerdetem Substrat hergestellten Probe (hier nicht explizit ausgewertet). Es lässt sich kein systematischer Unterschied erkennen, was jedoch wegen fehlender Reproduktionen und der nahezu allgegenwärtigen Streuung der I - U -Kennlinien nur als ein erster Hinweis verstanden werden sollte. Aus einem Vergleich mit Werten aus der Anlage PLS 570 (Tab. 5.1, S. 71) ergeben sich sehr ähnliche Diodenkennwerte, was mit größter Wahrscheinlichkeit auf die Abscheidung bei gleichen Primärparametern $T_S = 150^\circ\text{C}$ und $F_{\text{H}_2} = 10\text{ sccm}$ zurückzuführen ist.

Im Rahmen der Diplomarbeit von J. Jossunek wurden an der Anlage S 400 zeitintegrale Energieverteilungen verschiedener Ionen unter Anderem in Abhängigkeit der Pulsparameter gemessen [Joss12]. Hierfür kam ein Plasmaprozessmonitor PPM 422 (Pfeiffer Vacuum) zum Einsatz, welcher aus einem Massenspektrometer mit vorgeschaltetem Energiefilter besteht. Für die Messungen wurde der PPM so montiert, dass dessen Eintrittsöffnung ($\varnothing = 100\ \mu\text{m}$) an der Stelle der sich sonst dort befindlichen Substrate, gegenüber von Quelle 1, positioniert ist. Um auch die asymmetrisch bipolare Entladung charakterisieren zu können, wurde zeitweilig die Stromversorgung Pinnacle Plus an der Anlage S 400 verwendet; mit der zu letzterer gehörenden Stromversorgung UBS-C2 ist nur der unipolare Betrieb (sowie ein symmetrisch bipolarer) möglich. Abbildung 5.25 zeigt eine Energieverteilung von $^{40}\text{Ar}^+$, welche an einer asymmetrisch bipolaren Entladung entsprechend dem gezeigten Oszillogramm gemessen wurde [Joss12]. Im Einklang mit Erkenntnissen von Bradley *et al.* [Brad02] wurden drei charakteristische Bereiche identifiziert. Das 1. Maximum stammt von Ionen während des Sputterpulses. Da das Plasmapotential während dieser Zeit wenige Volt über dem Anodenpotential (Bezugspotential) liegt, besitzen diese Ionen entsprechend mittlere Energien im Bereich einiger eV. Das 2. Maximum kann Ionen aus der Reverszeit zugeordnet werden, da die Ionen durch die positive Reversspannung von der Kathode weg beschleunigt werden. Der hochenergetische Schwanz entsteht durch die Ausschaltflanke bzw. die überschießende Entladungsspannung am Pulsende. Das Maskenpotential wurde an einer floatenden Metallplatte gemessen, welche in der Eintrittsebene des Plasmaprozessmonitors montiert wurde, um die Substratträgerplatte nachzubilden.

In Abbildung 5.26 sind weitere Energieverteilungen zu sehen, welche jedoch an unipolaren Entladungen gemessen wurden. Zudem wurde der *duty cycle* variiert. Die dort „Typ A“ genannte Entladung entspricht qualitativ der hiesigen *hard off*-Bedingung, „Typ B“ einem *soft off*. Durch die unipolare Entladung entfällt folgerichtig das 2. Maximum. Die wichtigste Erkenntnis ist jedoch die, dass durch die *soft off*-Bedingung (Typ B) die maximalen

5.1. Pn-Heterokontakte

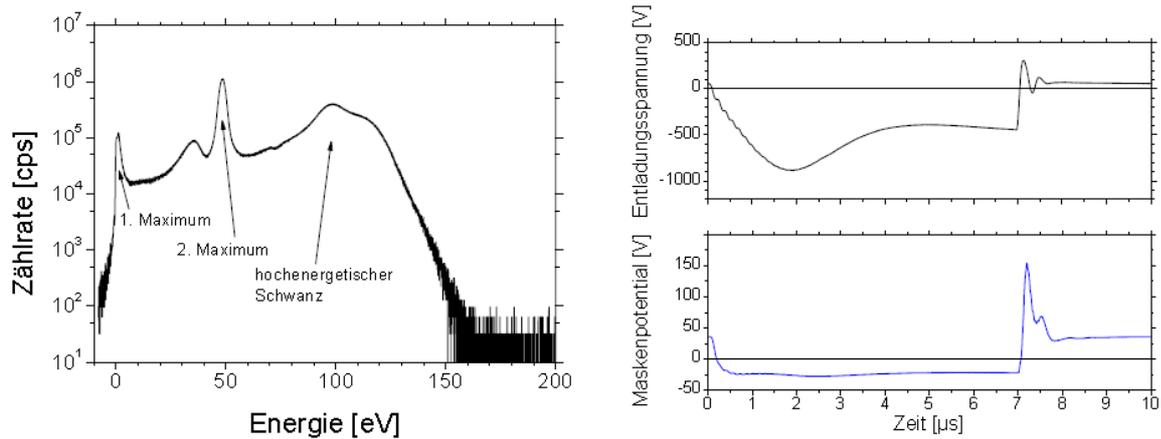


Abbildung 5.25: links: Energieverteilung der Ionen $^{40}\text{Ar}^+$, rechts: Oszillogramm der Entladung bei $f = 100 \text{ kHz}$, $\text{duty cycle} = 70 \%$, $P = 500 \text{ W}$; S 400, asymmetrisch bipolar (Stromversorgung Pinnacle Plus), [Joss12]

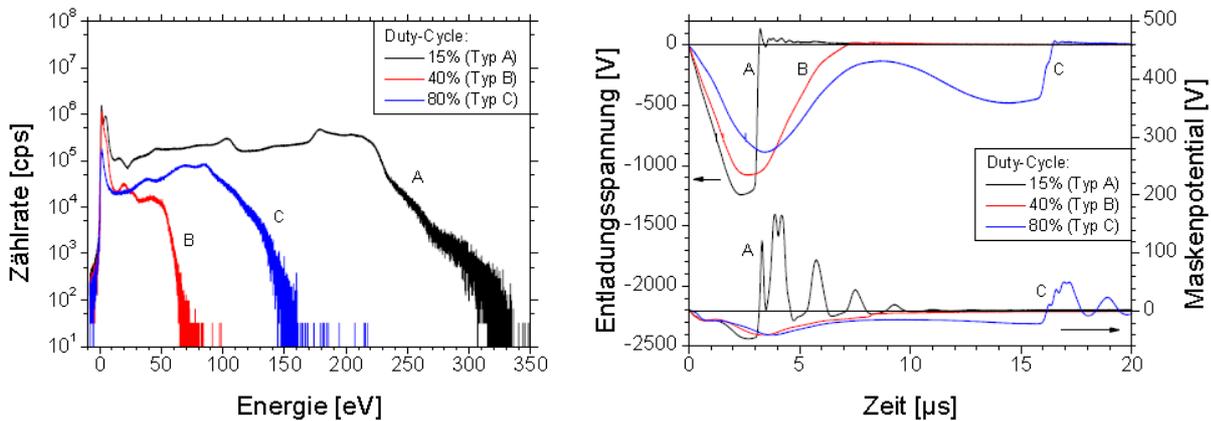


Abbildung 5.26: links: Energieverteilungen der Ionen $^{40}\text{Ar}^+$, rechts: Oszillogramme der Entladungen bei $f = 50 \text{ kHz}$, $P = 400 \text{ W}$; S 400, unipolar (Stromversorgung UBS-C2), [Joss12]

Ionenenergien drastisch reduziert werden konnten. Durch Variationen der Pulsparameter kann aber diesbezüglich offensichtlich keine weitere Reduzierung bewirkt werden.

Folgende Betrachtungen sollen für eine quantitative Abschätzung des auf das Substrat treffenden Ar-Ionenflusses dienen. Zunächst ergibt sich aus dem Abstand nächster Nachbarn für (kristallines) Si von $2,35 \text{ \AA}$ ([Stre91] S. 35) eine Belegungsdichte der wachsenden Schicht von ca. $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Aus der eingesetzten Abscheiderate von $10 \frac{\text{nm}}{\text{min}} \approx 1,7 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ folgt die Abscheidung von etwa einer Monolage pro Sekunde, was also einem Fluss von Si-Atomen im Bereich um $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ entspricht. Trifft ein einziges (hochenergetisches) Ar-Ion auf eine Fläche von $10 \cdot 10$ Si-Atomen, was einem Ionenfluss von $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ nahekommt, kann hierdurch bereits eine beträchtliche strukturelle Schadenswirkung angenommen werden. Aus der Ionenzählrate in Abbildung 5.26 links (Spektrum „A“) kann durch Integration über den hochenergetischen Teil ($\Delta\text{Energie} \approx 100 \text{ eV}$) und einer dort

als konstant gesetzten Zählrate von $1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ in diesem Energiebereich eine Zählrate von $1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden. Der Durchmesser der Eintrittsöffnung des PPM beträgt $100 \mu\text{m}$, was letztlich auf einen Ionenfluss mit Werten um zunächst $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ führt. Hier muss nun in Betracht gezogen werden, dass es sich um zeitintegrale PPM-Messungen handelt, die hochenergetischen Ionen aber nur in viel weniger als einem Zehntel der Pulsperiodendauer erzeugt werden (Zusammenbruch der Entladungsspannung „A“ in Abb. 5.26 rechts). Innerhalb dieses kurzen Zeitbereichs kann der Ionenfluss also schon zu mindestens $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ angenommen werden. Gemäß Abbildung 5.19 stammen diese Ionen außerdem aus dem targetnahen Bereich. Da die mittlere freie Weglänge bei Raumtemperatur und dem hiesigen Gasdruck von $0,4 \text{ Pa}$ etwa $2,5 \text{ cm}$ beträgt ($\lambda[\text{cm}] \approx (p[\text{Pa}])^{-1}$, [Hoff98] S. 17), finden auf dem Weg zum Substrat (10 cm) bzw. der Eintrittsöffnung des PPM einige Stöße statt, sodass davon auszugehen ist, dass ein Großteil der Ionen nicht mehr parallel zur Achse des PPM ankommt. Durch den sehr kleinen Akzeptanzwinkel des PPM (wenige Grad) werden diese Ionen dann auch nicht detektiert, wodurch wiederum der Ionenfluss auf Werte $> 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ korrigiert werden muss. Unter der betrachteten *hard off*-Bedingung (Typ A) ist also durchaus mit signifikanten Ionenflüssen der o.g. Größenordnung $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ zu rechnen. Inwieweit bei der *soft off*-Bedingung (Typ B), bei kleinerer Zählrate sowie Energiebereich, immer noch strukturelle Schäden mit nachteilig hoher Dichte zu befürchten sind, lässt sich hier allerdings nicht feststellen.

Als **Fazit** für die Variationen von **Pulsparametern** und **Substratpotential** lässt sich festhalten, dass bezüglich der *I-U*-Charakteristika der Pn-Heterokontakte ein leicht positiver Trend festzustellen war, nach welchem ein reduzierter Ionenbeschuss der wachsenden a-Si:H-Schichten vorteilhaft ist. So lieferten sowohl die *soft off*-Bedingung und, etwas deutlicher, ein floatendes Substrat reduzierte Rückwärtsstromdichten. Die Möglichkeiten einer weiteren Optimierung waren hier allerdings begrenzt, da nach Erkenntnissen aus der Plasmadiagnostik [Joss12] auch unter vorläufig günstigsten Bedingungen Ionenenergien von $\gtrsim 50 \text{ eV}$ detektiert wurden. Wie beispielsweise von Gerbi *et al.* ([Gerb03; Gerb07] und Referenzen darin) zusammengefasst, resultieren jenseits von etwa $40 \dots 50 \text{ eV}$ allgemein mehr strukturelle Defekte; es wird dort ein Ionenbeschuss mit $\approx 20 \text{ eV}$ als vorteilhaft angegeben. Wie in der Arbeit von Reinig angemerkt [Rein02], geht es darum, mit ausreichender Teilchenenergie eine erhöhte Beweglichkeit von Oberflächenatomen zu erreichen, jedoch ohne dabei Volumendefekte zu verursachen. In diesem Sinne wäre eine reine DC-Entladung sogar von Nachteil, da hier nur Ionenenergien ($^{40}\text{Ar}^+$, $^{28}\text{Si}^+$) von $\lesssim 5 \text{ eV}$ detektiert wurden [Joss12]. Eine Beschleunigung durch Anlegen einer negativen Substratbiasspannung ist im Hinblick auf praxisrelevante Glassubstrate (großflächige Photovoltaik) nicht zu realisieren. Die hier angewendete Pulsung mit den einhergehenden starken Schaltflanken stellt wahrscheinlich den bisher größten Nachteil dar, da dadurch Ionen auf zu hohe kinetische Energien beschleunigt werden. Durch gezieltes Abbremsen mit variablen Gegenspannungen (über ein Metallgitter zwischen Target und Substrat) könnte eine vorteilhafte Wirkung dieser ohnehin vorhandenen Ionen erzielt bzw. optimiert werden. Es ist schlussendlich auch zu vermuten, dass die im Zusammenhang mit den Heterokontakten erwähnten Interfacedefekte zwischen a-Si:H/c-Si (S. 70 ff.) in Verbindung stehen mit dem erheblichen Ionenbeschuss.

5.1.3 Abscheiderate und Schichtdicke

In diesem Abschnitt folgen Ergebnisse zu einigen Kontrollexperimenten die a-Si:H-Schichtdicke sowie die Abscheiderate betreffend. Abgeschlossen wurde an der Anlage PLS 570 vom Target #T2 auf das Substrat #S3 (S. 29), ausgehend von den Standardabscheideparametern (Tab. 3.3, S. 34, $T_S = 150^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 10 \text{ sccm}$).

Wie zu Beginn des vorigen Abschnitts festgestellt, halbierte sich durch die höhere Frequenz von 200 kHz (statt 60 kHz) die Abscheiderate und damit die Schichtdicke. Deshalb wurde ein weiterer Heterokontakt bei verdoppelter Abscheidedauer von 60 min hergestellt. Ein Vergleich von I - U -Kennlinien der Pn-Heterokontakte beider Schichtdicken ist im oberen Teil von Abbildung 5.27 zu sehen. Ergänzend dazu wurde dieser Vergleich auch bei der standardmäßig genutzten Frequenz von 60 kHz durchgeführt (unterer Teil von Abb. 5.27). Bei $f = 200 \text{ kHz}$ zeigt sich im Rahmen der Streuung kein Einfluss der Schichtdicke

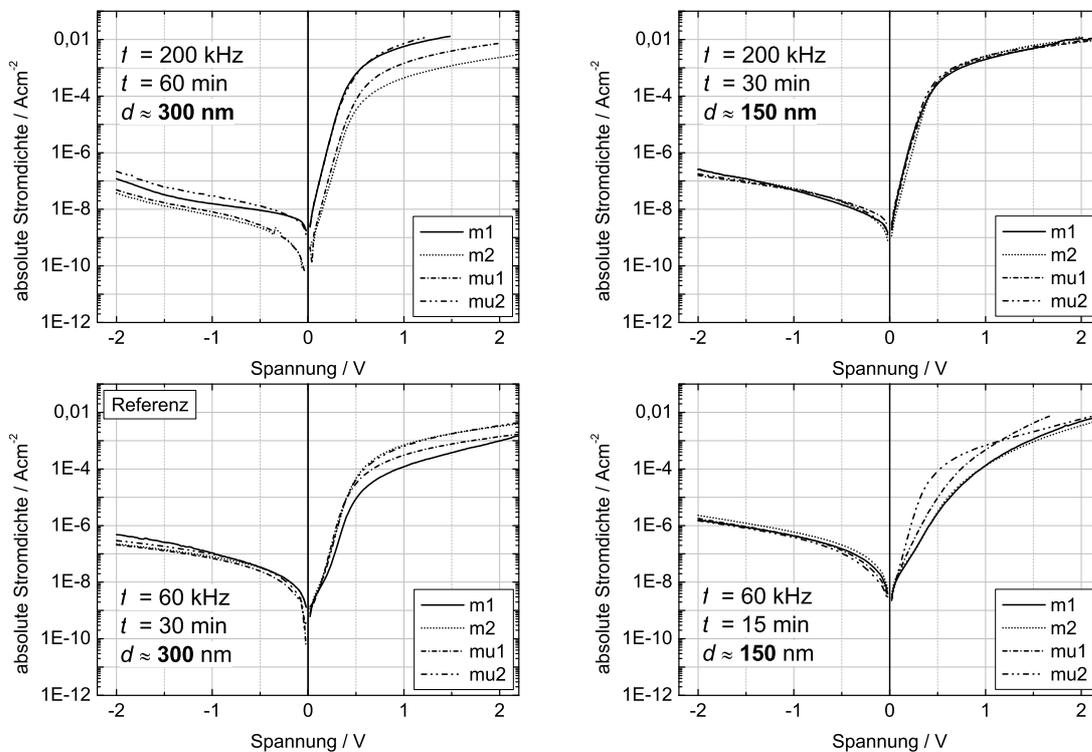


Abbildung 5.27: I - U -Kennlinien der Pn-Heterokontakte mit unterschiedlicher a-Si:H-Schichtdicke bei zwei unterschiedlichen Sputterfrequenzen $f = \{200; 60\} \text{ kHz}$ (oben/unten), jedoch gleicher Sputterleistung (90 W); links: 300 nm (Referenzprobe), rechts: 150 nm ($t = 15 \text{ min}$); $T_S = 150^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 10 \text{ sccm}$, PLS 570

bzw. Abscheidedauer. Hingegen ist bei $f = 60 \text{ kHz}$ der Heterokontakt mit der dünneren Schicht etwas schlechter, was innerhalb zweier als Reproduktionen hergestellten Proben im Mittel auch bestätigt wurde. Da nach den Ausführungen in Abschnitt 2.4.1 (S. 17) die Raumladungszone hauptsächlich im c-Si liegt, sollte ein Einfluss der a-Si:H-Schichtdicke eigentlich als gering erwartet werden.

Ein direkter Vergleich der Abscheiderate wurde bei $f = 60 \text{ kHz}$ durchgeführt. Dazu wurde die Leistung von 90 W auf 50 W abgesenkt. Die dadurch halbierte Abscheiderate

wurde durch Verdoppeln der -zeit kompensiert (60 min). Bei etwa gleicher Schichtdicke fallen hier die I - U -Kennlinien sehr ähnlich aus, wie Abbildung 5.28 verdeutlicht.

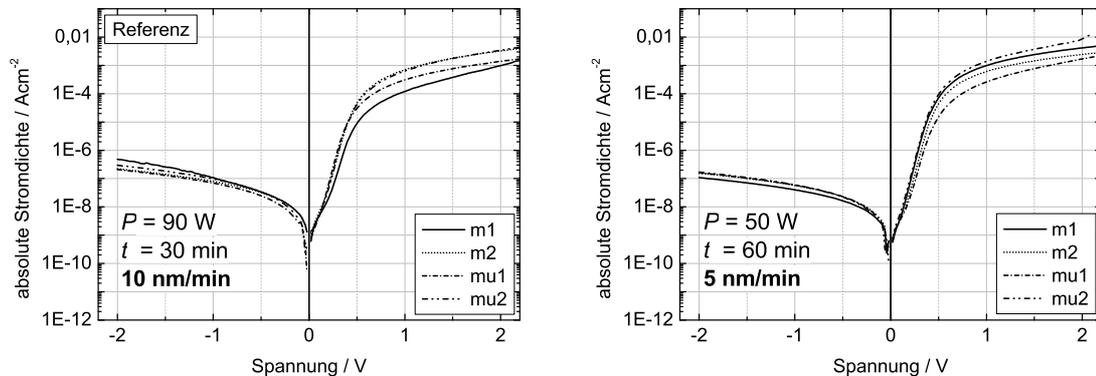


Abbildung 5.28: I - U -Kennlinien der Pn-Heterokontakte aus unterschiedlicher Abscheiderate bei nahezu gleicher Schichtdicke (300 nm); links: $\approx 10 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ (Referenzprobe), rechts: $\approx 5 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$; $T_S = 150^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 10 \text{ sccm}$, PLS 570

Es konnte hier nicht abschließend geklärt werden, welchen Einfluss die a-Si:H-Schichtdicke auf das Verhalten der Heterokontakte hat, zumal es für unterschiedliche Pulsfrequenzen auch uneinheitliche Tendenzen gibt. Dazu wären weitere Untersuchungen, gerade unter Nutzung der vorteilhafteren *soft off*-Pulsbedingung (sh. voriger Abschnitt), notwendig. Eine Halbierung der Abscheiderate bei ansonsten Standardabscheidebedingungen ließ weiterhin keine signifikante Verbesserung am untersuchten Heterokontakt erkennen.

Im Zusammenhang mit den ersten Ergebnissen zu Heterokontakten (Abschn. 5.1, S. 57) wurde auf eine Diskrepanz bezüglich der senkrecht bzw. planar durch die a-Si:H-Schicht fließenden Ströme hingewiesen. Der im Falle von Heterokontakten senkrechte Strom wurde dort einige Größenordnungen höher gemessen, als dies der spezifische Schichtwiderstand aus planarer Messung eigentlich zuließe. Zur näheren Untersuchung wurde mit den Referenzparametern ein Schichtsystem NiCr/a-Si:H/NiCr hergestellt, bei dem also statt des c-Si-Substrats ein vorher mit NiCr beschichtetes Borosilikatglas verwendet wurde (PLS 570, bordot. Target #T2, Standardparam. nach Tab. 3.3, $T_S = 150^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 10 \text{ sccm}$, vier obere NiCr-Kontakte wie bei Heterokontakten). Bei den I - U -Messungen senkrecht durch die Schicht ergaben sich auch hier beträchtlich höhere Stromdichten und damit deutlich niedrigere spezifische Schichtwiderstände. Diese waren trotz ohmschen Verhaltens pro Kontakt außerdem starken Streuungen unterworfen. Für die Messungen wurden sehr kleine Spannungen von 0,01...0,1 V angelegt, um keine höheren Feldstärken als bei der planaren Messung zu verursachen (Spannung dort in Größenordnung 100 V). Eine Gegenüberstellung von Werten zeigt Tabelle 5.4. Der Unterschied zwischen planarer und senkrechter Messung beträgt also ca. fünf Größenordnungen. Eine Anisotropie der Leitfähigkeit wurde bereits von Pollak und Hauser beschrieben [Poll73]. Die darin untersuchten a-Ge- und a-Si-Schichten sind unhydrogenisiert, also höchstwahrscheinlich ebenfalls defektreich. Eine Leitfähigkeitszunahme (senkrecht) wurde dort bei Schichtdicken unterhalb weniger hundert Nanometer beobachtet. Diese Anisotropie wurde für weitere theoretische Erörterungen von Nardone *et al.* wieder aufgegriffen ([Nard09], vgl. S. 15).

Tabelle 5.4: elektrische Feldstärke (und angelegte Messspannung), spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit der Messkonfiguration; Schichtdicke $d \approx 300$ nm

Stromfluss	E / Vm^{-1} ($U_{\text{mess}} / \text{V}$)	$\varrho_s / \Omega\text{cm}$ (Näherungen)	Verhalten
planar	$\approx 1 \cdot 10^5$ (GO 100)	$3 \cdot 10^{10}$	ohmisch
senkrecht	$(3 \dots 30) \cdot 10^4$ (0,01...0,1)	$\approx (1 \dots 10) \cdot 10^5$	ohmisch
senkrecht (Heterokontakt)	$3 \cdot 10^5; 1 \cdot 10^6; 3 \cdot 10^6$ (0,1; 0,5; 1,0)	$5 \cdot 10^{11}; 1 \cdot 10^8; 3 \cdot 10^7$	exponentiell

Die zitierten Arbeiten stellen aber lediglich einen ersten, möglichen Ansatz zur Erklärung der hier gefundenen Diskrepanzen dar.

Zum Vergleich wurden punktuell „spezifische Widerstände“ aus der Heterokontakt-kennlinie in Abbildung 5.1 (S. 58) für drei Messspannungen abgeschätzt, welche wiederum deutlich über jenem aus der senkrechten Messung liegen. Damit ist aber klar, dass die I - U -Charakteristik der Heterokontakte vom eigentlichen pn-Übergang bestimmt bzw. begrenzt wird und nicht vom *bulk*-Widerstand der a-Si:H-Schicht.

5.1.4 Target- und Substratdotierung

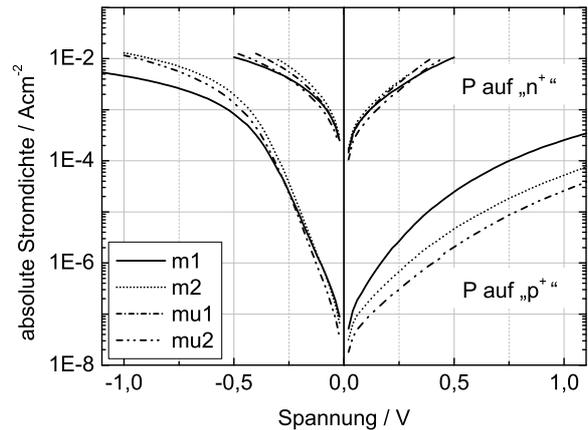
Nach den Ausführungen in Abschnitt 2.4.1 breitet sich die Raumladungszone am Pn-Heterokontakt durch die hohe Defektdichte im a-Si:H nahezu vollständig in das c-Si-Substrat aus. Dies setzt jedoch voraus, dass dessen Dotandenkonzentration deutlich niedriger ist als erwähnte Defektdichte. Wählt man ein Substrat mit einer sehr hohen Dotandenkonzentration, wird die Raumladungszone so schmal, dass die Ladungsträger hindurchtunneln können. Dadurch wird die gleichrichtende Wirkung des pn-Übergangs aufgehoben. In diesem Fall kann überprüft werden, ob das verwendete NiCr-Kontaktmaterial (vgl. Abb. 3.4, S. 31) mit dem a-Si:H einen unerwünschten Schottky-Kontakt ausbildet, der neben dem eigentlichen Pn-Heterokontakt die I - U -Charakteristik beeinflussen könnte.

Vom bisher verwendeten, bordotierten Target #T2 sowie unter Anwendung der Referenzabscheideparameter (Tab. 3.3, S. 34) mit $T_S = 150$ °C, $F_{\text{H}_2} = 10$ sccm wurden deshalb an der Anlage PLS 570 a-Si:H-Schichten (P) auf hoch n-leitendes Substrat (#S4: „n⁺“) sowie hoch p-leitendes Substrat (#S2: „p⁺“) abgeschieden¹ (für Substratparameter sh. Tab. 3.2, S. 30). Die resultierenden I - U -Kennlinien in Abbildung 5.29 lassen erwartungsgemäß keine Gleichrichterwirkung mehr erkennen. Hieraus kann geschlossen werden, dass die I - U -Charakteristik aller untersuchten Pn-Heterokontakte von deren eigentlichem pn-Übergang bestimmt wird und insbesondere in Rückwärtsrichtung nicht durch einen etwaigen Schottky-Kontakt zwischen NiCr und a-Si:H. Die höheren Stromdichten in Verbindung mit dem „n⁺“-Substrat in der Abbildung sind wahrscheinlich auf die höhere

¹Hinweis: Die in Anführungszeichen gesetzten Bezeichnungen p⁺ und n⁺ symbolisieren lediglich für diesen Abschnitt eine relativ zum Standardsubstrat #S3 erhöhte Dotandenkonzentration und entsprechen keiner Konvention.

Abbildung 5.29: I - U -Kennlinien von Heterokontakten, hergestellt mittels stärker dotierter Substrate¹:

„n⁺“ $\hat{=}$ hoch n-leitendes Substrat #S4,
 „p⁺“ $\hat{=}$ hoch p-leitendes Substrat #S2;
 (p)a-Si:H abgeschieden von Target #T2,
 $T_S = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $F_{H_2} = 10\text{ sccm}$, PLS 570



Beweglichkeit der Elektronen im Vergleich zu Löchern aus dem „p⁺“-Substrat zurückzuführen.

Ein bedeutend wichtigeres Teilerperiment bestand in einer Variation der Dotandenkonzentration in der a-Si:H-Schicht. Eine je nach verwendetem Target unterschiedliche Zahl von Boratomen wird nur dann Auswirkungen auf die I - U -Charakteristik der Pn-Heterokontakte haben, wenn das Bor als Akzeptor elektrisch aktiv und dafür entsprechend vierfach koordiniert ist. Durch das ungeordnetere, amorphe Netzwerk kann ein Teil des Bors entsprechend seiner natürlichen Dreiwertigkeit eingebaut werden, was eine schlechte Dotiereffizienz zur Folge hätte.

Bei unveränderten Abscheidparametern (s.o.) und unter Nutzung des schwach phosphordotierten (Referenz-)Substrats #S3 wurde statt des (Referenz-)Targets #T2 das schwächer bordotierte Target #T1 eingesetzt, wodurch reichlich eine Größenordnung weniger Boratome in der a-Si:H-Schicht sind. Der Vergleich beider Pn-Heterokontakte in Abbildung 5.30 lässt erkennen, dass bei schwächerer Bordotierung das Gleichrichtungsvermögen deutlich schlechter ist. Das Ergebnis konnte anhand dreier weiterer Proben von

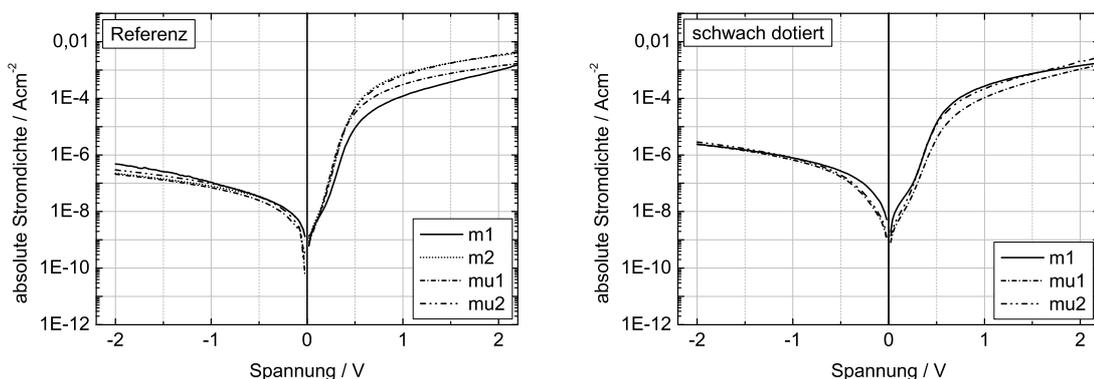


Abbildung 5.30: I - U -Kennlinien der Pn-Heterokontakte mit unterschiedlich stark bordotierter (p)a-Si:H-Schicht; links: Referenz (abgeschieden vom Target #T2, $17\text{ m}\Omega\text{cm}$), rechts: abgeschieden vom Target #T1 ($140\text{ m}\Omega\text{cm}$); $T_S = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $F_{H_2} = 10\text{ sccm}$, PLS 570; die um ca. eine Größenordnung reduzierte Rückwärtsstromdichte bei der höher dotierten Referenz-Schicht deutet auf elektrisch aktive Dotanden (Bor) hin

Target #T1 verifiziert werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die gesputterten Schichten auf die Dotierung ansprechen und Bor sehr wahrscheinlich als elektrisch aktiver Akzeptor fungiert. Dies steht zudem im Einklang mit den Messungen bzw. Ausführungen zum spezifischen Schichtwiderstand bei unterschiedlich starker Bordotierung (Abschn. 4.2.1, S. 47).

5.1.5 Thermische Schichtstabilität

An sehr schwach hydrogenisierten Proben ($F_{\text{H}_2} < 4 \text{ sccm}$), welche hauptsächlich in der Anfangsphase des Projekts charakterisiert wurden [Brey11], zeigte sich eine lagertemperaturabhängige Erhöhung der Schichtwiderstände. Dies steht möglicherweise mit Wasserdiffusion und strukturellen Veränderungen der zu schwach hydrogenisierten Schichten im Zusammenhang.

Um eine thermische Stabilität bzw. Lagerfähigkeit mindestens bei Raumtemperatur von höher/ausreichend hydrogenisierten Schichten sicherzustellen, wurden zwei Pn-Heterokontakte, hergestellt bei $F_{\text{H}_2} = \{4; 10\} \text{ sccm}$, für sieben Tage einer moderat erhöhten Temperatur von 40...45 °C ausgesetzt (Abscheidung in PLS 570 vom Target #T2 auf Substrat #S3 bei Standardparametern gem. Tab. 3.3 und $T_{\text{S}} = 150 \text{ °C}$).

Ein möglicher Effekt einer Schichtalterung wurde anhand der Diodenkenngrößen (z.B. Idealitätsfaktor, Aktivierungsenergien) überprüft, welche aus den bekannten I - U -Messungen bei variiertem Temperatur gewonnen wurden (Vorgehen ab S. 63). Die Kenngrößen vor und nach der Wärmebehandlung sind in Tabelle 5.5 zusammengestellt. Beide Proben

Tabelle 5.5: Koeffizienten A_t , Diodenidealitätsfaktoren η , Aktivierungsenergien für Diodenverhalten $E_{\text{A,d}}$ und Tunneln (MTCE) $E_{\text{A,t}}$ der bei $T_{\text{S}} = 150 \text{ °C}$ und $F_{\text{H}_2} = \{4; 10\} \text{ sccm}$ an PLS 570 hergestellten Pn-Heterokontakte; Werte vor bzw. nach Alterung für 7 Tage bei 40...45 °C

Zustand	$F_{\text{H}_2} / \text{sccm}$	LFB		HFB	
		A_t / V^{-1}	$E_{\text{A,t}} / \text{eV}$	η	$E_{\text{A,d}} / \text{eV}$
vorher	4	$\approx 2 \dots 5$	0,20; 0,20	1,56; 1,50	0,42; 0,52
nachher	4	$\approx 3 \dots 6$	0,20; 0,19	1,52; 1,48	0,41; 0,51
vorher	10	$\approx 8 \dots 25$	$\approx 0,16 \dots 0,48$	1,23; 1,28	0,52; 0,47
nachher	10	$\approx 7 \dots 31$	$\approx 0,11 \dots 0,53$	1,20; 1,23	0,57; 0,50

maximale Fehler: $\Delta\eta \leq 3\%$, $\Delta E_{\text{A}} \leq 8\%$

zeigen sich insgesamt thermisch stabil. Im *low forward bias*-Bereich (LFB), in welchem Tunneln (MTCE, vgl. Abb. 2.15) vorherrscht, zeigt die schwach hydrogenisierte Probe (4 sccm) so gut wie keine Veränderung; die höher hydrogenisierte Probe (10 sccm) war in diesem Bereich nach wie vor nicht eindeutig auswertbar (A_t und $E_{\text{A,t}}$ variieren stark). Im *high forward bias*-Bereich (HFB; Diodenverhalten) zeigt sich ebenfalls bei beiden Proben kaum eine Änderung. Für 10 sccm ist allenfalls eine minimale Tendenz zu kleineren Diodenidealitätsfaktoren η und höheren Aktivierungsenergien $E_{\text{A,d}}$ zu erahnen; beides ginge damit sogar in Richtung einer leichten Verbesserung der halbleiterphysikalischen Eigenschaften. Es wird somit geschlussfolgert, dass höher hydrogenisierte ($F_{\text{H}_2} \gtrsim 10 \text{ sccm}$), also

anwendungsrelevantere Proben bei Raumtemperatur thermisch stabil sind, was sehr vorteilhaft für weitere Analysen ist.

5.2 Np-Heterokontakte

In diesem Abschnitt werden einige Ergebnisse zu (n)a-Si:H/(p)c-Si-Heterokontakten (Np) präsentiert und diskutiert. Es zeigte sich im Verlauf der Arbeit, dass die an den Pn-Heterokontakten erzielten Ergebnisse bezüglich ihrer halbleiterphysikalischen Eigenschaften allgemein deutlich vielversprechender sind als die der Np-Heterokontakte. Aus diesem Grund enthält dieser Abschnitt lediglich einige wenige Resultate zu deren Strom-Spannung-Charakteristik, unter Variation von Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate sowie abschließend mit einem anderen Substrattyp.

5.2.1 Substrattemperatur und Wasserstoffflussrate

Strom-Spannung-Charakteristik bei Raumtemperatur

Eine Optimierung der primären Abscheideparameter T_S und F_{H_2} an der Anlage PLS 570 war auch das Ziel für Heterokontakte des Typs Np. Hierzu wurden vom phosphordotierten Target #T3 (Tab. 3.1, S. 29) a-Si:H-Schichten auf schwach bordotiertes Substrat #S1 (Tab. 3.2, S. 30) unter Anwendung der Abscheideparameter in Tabelle 3.3 (S. 34) abgeschieden.

Schon die erste Messreihe bei konstanter Wasserstoffflussrate $F_{H_2} = 10$ sccm und zunehmender Substrattemperatur $T_S = \{100; 150; 200; 230\}$ °C in Abbildung 5.31 zeigt, dass das Gleichrichtungsvermögen deutlich schlechter ist als das der Pn-Heterokontakte: die maximalen Rückwärtsstromdichten fallen hier etwa ein bis zwei Größenordnungen höher aus. Positive Spannungen kennzeichnen die Vorwärtsrichtung der Dioden, d.h. der Pluspol des Elektrometers liegt dann am bordotierten c-Si-Substrat bzw. dessen rückseitigem Kontakt.

Mit höherer Substrattemperatur ist eine graduelle und systematische Verschiebung der maximalen Rückwärtsströme zu höheren Werten hin zu beobachten. Das bedeutet, dass bei vergleichsweise niedriger Substrattemperatur von $T_S = 150$ °C eher bessere Diodeigenschaften erzielt werden. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass bei höheren Temperaturen mehr Phosphoratome in den dreifach koordinierten Zustand relaxieren und somit ihre Eigenschaft als Donator verlieren. Dass dreifach koordiniertes Phosphor im amorphen Siliziumnetzwerk der energetisch günstigste Zustand ist, wurde von Fedders theoretisch gezeigt [Fed98]. Für Bordotierung, also p-leitendes Silizium, gilt dies hingegen nicht [Fed97]. Dieser Argumentation folgend, wurde eine derartige Rückwärtsstromerhöhung bei Heterokontakten vom Typ Pn auch nicht beobachtet, in schwacher Tendenz eher das Gegenteil (Abb. 5.2, S. 59). Eine von 10 sccm auf 14 sccm erhöhte Wasserstoffflussrate bewirkte weiterhin keine Verbesserungen, wie anhand des Vergleichs in Abbildung 5.32 zu sehen ist.

Unter den für Pn-Heterokontakte geeigneten Abscheideparametern können also offenbar für Np keine ähnlich guten Anfangsergebnisse erzielt werden. Die im nachfolgenden

5.2. Np-Heterokontakte

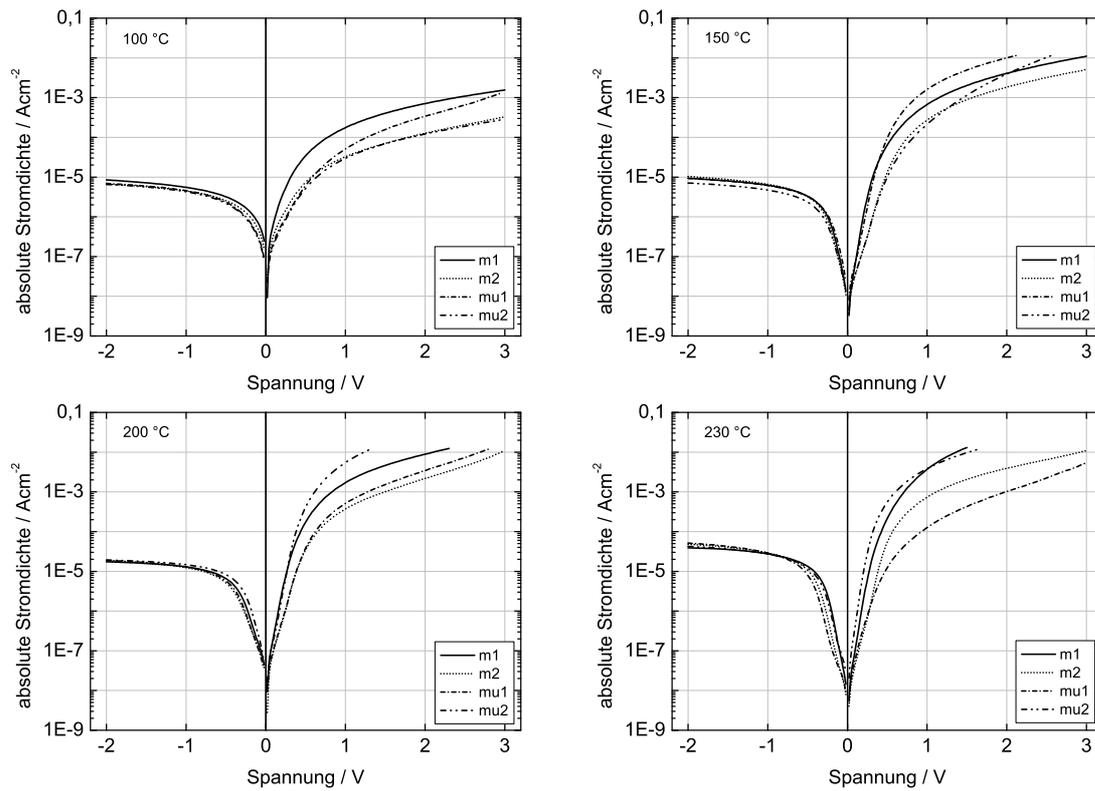


Abbildung 5.31: I - U -Kennlinien der bei konstanter Wasserstoffflussrate $F_{\text{H}_2} = 10$ sccm und zunehmender Substrattemperatur $T_S = \{100; 150; 200; 230\}$ °C an der PLS 570 hergestellten Np-Heterokontakte

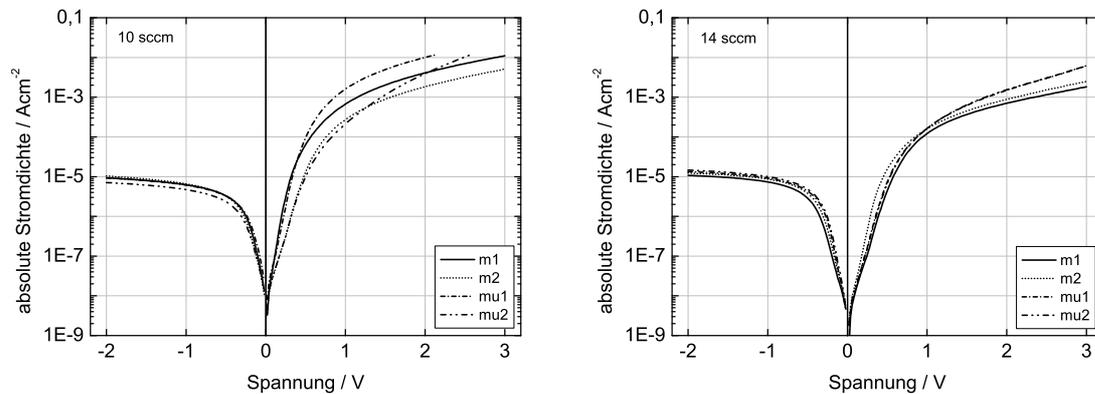


Abbildung 5.32: I - U -Kennlinien der bei konstanter Substrattemperatur $T_S = 150$ °C und zunehmender Wasserstoffflussrate $F_{\text{H}_2} = \{10; 14\}$ sccm an der PLS 570 hergestellten Np-Heterokontakte

Abschnitt gezeigten Ergebnisse aus einer I - U -Messung bei variiertem Temperatur sind zudem nicht eindeutig zu interpretieren. Von weiteren Optimierungsversuchen wurde deshalb abgesehen. Wegen der als vergleichsweise schlecht anzunehmenden Dotiereffizienz von Phosphor [Fedd98] besteht ein sinnvollerer Ansatz zur Untersuchung von Np-Heterokontakten möglicherweise darin, selbige zunächst bei sehr hohen Substrattemperaturen um

500 °C als c-Si abzuscheiden. Unter diesen Bedingungen wurden von Fenske *et al.* bereits gute Gleichrichtungseigenschaften, bei einer Dotiereffizienz von 9 %, berichtet ([Fens09] (Magnetronspütern, gepulste DC, ohne H₂). Davon ausgehend, sollte dann die Substrattemperatur zum Auffinden einer nutzbaren Untergrenze sukzessive verringert werden. Bei vergleichsweise niedriger Substrattemperatur von 275 °C wurde von Jagannathan *et al.* Np-Heterokontakte mit guten Gleichrichtungseigenschaften erzielt (Abb. 5.33, [Jaga97], eine der sehr wenigen Gruppen, welche Magnetronspütern für Heterokontakte eingesetzt haben). Dort kam zur Abscheidung eine reine DC-Entladung zur Anwendung, bei welcher also der Ionenbeschuss als minimal erwartet werden darf (vgl. Abschn. 5.1.2, S. 79). Diesbezüglich wird von Shindo *et al.* berichtet, dass bereits ein Ionenbeschuss oberhalb von etwa 13 eV dazu führen kann, dass Si-P-Bindungen aufgebrochen und damit Phosphor seine Donatorwirkung verliert [Shin96]. Nachdem also bei den hiesigen Pulsparametern Ionenenergien der Größenordnung 100 eV auftraten (Abb. 5.26, S. 86, Spektrum „C“), könnten diese einen möglichen Grund für die eher schlechten Resultate darstellen.

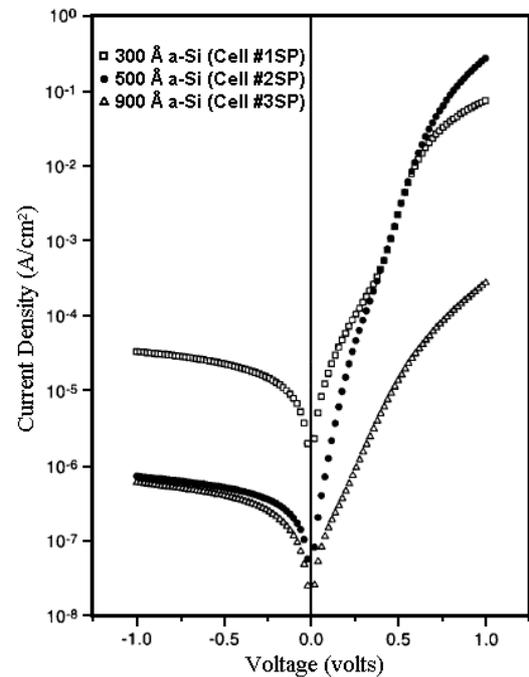


Abbildung 5.33: I - U -Kennlinien von Np-Heterokontakten bei variabler a-Si:H-Dicke [Jaga97]

Strom-Spannung-Charakteristik bei variiertem Temperatur

Der bei $T_S = 150$ °C und $F_{H_2} = 10$ sccm hergestellte Np-Heterokontakt (obige Abb. 5.32, links) wurde bei variiertem Temperatur vermessen, um Erkenntnisse bezüglich der Leitungsmechanismen zu gewinnen. Die I - U -Kennlinien der Diode m1 der Probe sind in Abbildung 5.34 gezeigt. Eine monoexponentielle Anpassung (vgl. Abschn. 2.4.3, S. 23) erfolgte nur im HFB-Bereich. Im LFB-Bereich bzw. am Übergang zum HFB-Bereich findet sich kein einheitliches Verhalten. Im oberen Temperaturbereich sind die Kurven dort konkav gekrümmt, bei den unteren Temperaturen konvex, was auf einen zusätzlichen T -abhängigen Prozess hindeutet. Die also aus dem HFB-Bereich extrahierten Koeffizienten $A_d(T)$ sowie Sättigungsstromdichten $j_{0,d}(T)$ wurden in einer Arrhenius-Darstellung aufgetragen (Abb. 5.35, beide Dioden der Probe). Die Diodenidealitätsfaktoren η lassen sich mit einer Ursprungsgerade ($A_d = \frac{e}{\eta k_B T}$) nicht optimal bestimmen. Das deutlich bessere Ergebnis mit je einer freien Gerade bestätigt aber das Vorhandensein eines zusätzlichen Prozesses. Einem eindeutigen Auftreten von Tunneln (MTCE, vgl. Abb. 2.15) kann allerdings dieser Prozess nicht zugeschrieben werden, da hierfür die parallel verlaufenden Kennlinien konstanten Anstiegs ($A = const.$) im LFB-Bereich nicht nachzuweisen sind.

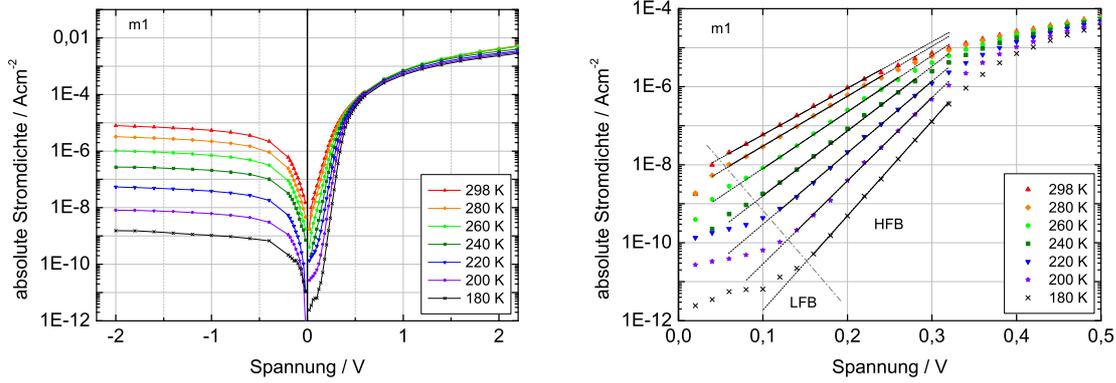


Abbildung 5.34: T -Abhängigkeit der I - U -Kennlinien eines bei $T_S = 150^\circ\text{C}$ und $F_{\text{H}_2} = 10$ sccm an der PLS 570 hergestellten Np-Heterokontakts (Diode m1); rechts: durchgezogene Linien: monoexponentielle Anpassung des HFB-Bereichs, gestrichelte Linien: optische Verlängerung der Anpassungsgeraden

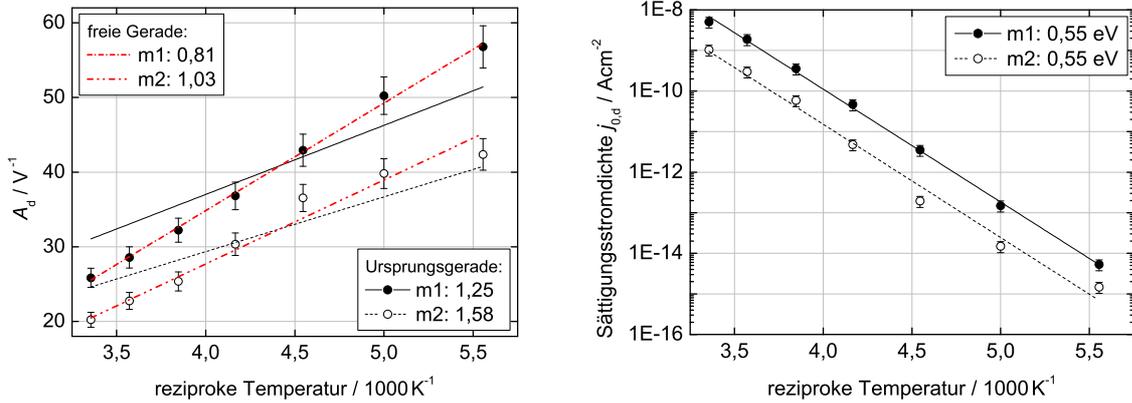


Abbildung 5.35: links: Koeffizienten $A_d(T)$ zur Ermittlung der Diodenidealfaktoren η , rechts: Sättigungsstromdichten $j_{0,d}(T)$ zur Ermittlung der Aktivierungsenergien $E_{A,d}$, jeweils aus Arrhenius-Darstellung, angegeben für beide Dioden der Probe, $T_S = 150^\circ\text{C}$, $F_{\text{H}_2} = 10$ sccm, PLS 570

Aus dem hingegen eindeutigen Arrhenius-Verhalten der Sättigungsstromdichten $j_{0,d}(T)$ wurden die Aktivierungsenergien $E_{A,d}$ bestimmt. Wegen der wahrscheinlichen Überlagerung mit einem nicht identifizierten Prozess kann über den Leitungsmechanismus nur spekuliert werden. Die hohe Valenzbanddiskontinuität $\Delta E_V \approx 0,4$ eV am Np-Heterokontakt sollte hier, in Verbindung mit $\eta = 1$, thermionische Emission erwarten lassen (S. 18 ff.). Dafür ist jedoch auch die ermittelte Aktivierungsenergie von 0,55 eV zu groß, welche dann bei reinem Löchertransport der Barrierehöhe ϕ_B entsprechen müsste (Gl. 2.16).

Der Rückwärtsbereich ließ sich weiterhin nicht durchgehend mit dem Potenzansatz $j_r(U) \sim (U_{bi} - U)^b$ (wie bei Pn, Gl. 5.3, S. 77) anpassen.

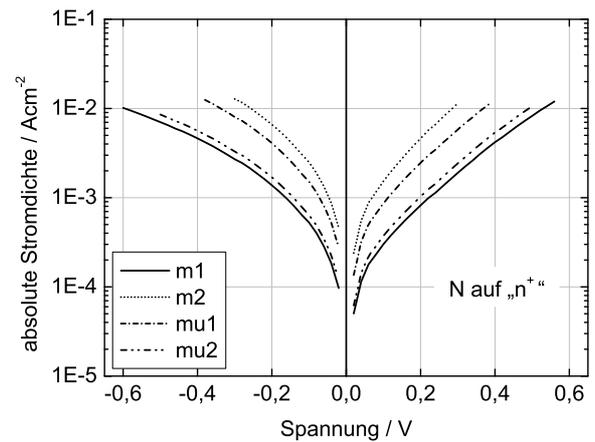
Die bezüglich Np-Heterokontakten allgemein geringen Erfolge lassen eine vertiefte Charakterisierung als nicht sinnvoll erscheinen.

5.2.2 Substratdotierung

Auch für np-Heterokontakte war wenigstens sicherzustellen, dass sich zwischen NiCr-Kontaktierung und a-Si:H-Schicht kein Schottky-Kontakt ausbildet, sondern die I - U -Charakteristik vielmehr vom eigentlichen pn-Übergang dominiert wird. Zu diesem Zweck wurde statt des schwach p-leitenden Substrats #S1 ein stark n-leitendes (#S4: „n⁺“) verwendet¹. Wie Abbildung 5.36 zeigt, fließen durch den nun fehlenden pn-Übergang schon bei kleinen Spannungen deutlich größere Ströme als in Abbildung 5.31. Außerdem ist keinerlei Gleichrichtung mehr zu erkennen.

Abbildung 5.36: I - U -Kennlinien von Heterokontakten, hergestellt mittels stärker dotiertem Substrat¹:

„n⁺“ $\hat{=}$ hoch n-leitendes Substrat #S4;
(n)a-Si:H abgeschieden von Target #T2,
 $T_S = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $F_{H_2} = 10\text{ sccm}$, PLS 570



¹Hinweis: Die in Anführungszeichen gesetzte Bezeichnung n⁺ symbolisiert lediglich für diesen Abschnitt eine relativ erhöhte Dotandenkonzentration und entspricht keiner Konvention.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden unterschiedlich dotierte a-Si:H-Schichten charakterisiert, welche mit der Methode des Magnetronsputterns bei Plasmaanregung mit gepulster Gleichspannung abgeschieden wurden. Im Vordergrund stand dabei erstens die Fragestellung, wie sich Schichteigenschaften durch die Abscheideparameter Substrattemperatur T_S und Wasserstoffflussrate F_{H_2} beeinflussen lassen, die durch das gewählte PVD-Verfahren außerdem getrennt voneinander untersucht werden können. Zweitens wurden Auswirkungen durch die gepulste Gleichspannung untersucht, welche großen Einfluss auf den Ionenbeschuss der wachsenden Schichten hat. Durch Abscheidung auf kristallines Silizium wurden weiterhin a-Si:H/c-Si-Heterokontakte (Dioden) hergestellt. Deren Eigenschaften (I - U -Kennlinien, Gleichrichtungsvermögen) wurden ausgiebig unter den obigen Aspekten charakterisiert. Ein Großteil der Ergebnisse wurde dabei an Heterokontakten der Dotierfolge (p)a-Si:H/(n)c-Si erzielt.

Die Schichten wurden hauptsächlich bei Substrattemperaturen $T_S = 150...230^\circ\text{C}$ abgeschieden, wodurch deren amorphe Struktur erhalten blieb. Durch Zugabe von Wasserstoff während der Abscheidung wurde, im Einklang mit etablierter Literatur, eine Defektreduzierung durch die Absättigung offener Si-Bindungen erreicht. Bei den a-Si:H-Schichten äußerte sich dies durch eine Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstands, bei den (p)a-Si:H/(n)c-Si-Heterokontakten durch eine verbesserte Gleichrichtung infolge einer Abnahme des Rückwärtsstroms. Bei $T_S = 150^\circ\text{C}$ und einer (zu) niedrigen Schichthydrogenisierung (Wasserstoffgehalt $c_H \approx 4\text{ at.}\%$, -flussrate $F_{H_2} = 4\text{ sccm}$) konnte ein Ladungstransportmechanismus nachgewiesen werden, welcher in der Literatur als *multi-tunneling capture-emission* MTCE bekannt ist. Dabei tunneln Ladungsträger aus dem c-Si in Defektzustände innerhalb der a-Si:H-Bandlücke. Konkret wurde hier, in Übereinstimmung mit Literaturangaben zu Heterokontakten aus CVD-Verfahren, ein Defektniveau bei ca. 0,2...0,3 eV unterhalb der Leitungsbandkante E_L des a-Si:H gefunden. Dieses Tunneln wurde zunehmend unterdrückt mit einer erhöhten Hydrogenisierung, bis es ab $c_H \approx 10\text{ at.}\%$ ($F_{H_2} = 14\text{ sccm}$) nicht mehr nachzuweisen war. Eine reine Erhöhung der Substrattemperatur auf bis zu 230°C bei etwas niedrigerem $F_{H_2} = 10\text{ sccm}$ war diesbezüglich nicht ausreichend. Diese separierte Beschreibung wurde insbesondere an gesputterten ((p)a-Si:H/(n)c-Si-)Heterokontakten in der Literatur so noch nicht gefunden. Der auch gemäß Literatur vorteilhafte Wasserstoffgehalt von etwa 10 at.% wurde hier unter einem Partialdruck von ca. 35 mPa erreicht.

Bei vergleichsweise niedriger Substrattemperatur, unter Anderem mit einem Parametersatz von $T_S = 150^\circ\text{C}/F_{H_2} = 14\text{ sccm}$, konnten (p)a-Si:H/(n)c-Si-Heterokontakte hergestellt werden, die sich gut mit dem Shockley-Read-Hall-Diodenmodell beschreiben lassen.

Es wurden Gleichrichtungsverhältnisse von ca. 10000:1 (bei $U = \pm 1$ V) erzielt, was vergleichbar gut ist wie die hier als Referenz betrachteten Ergebnisse aus CVD-Verfahren. Für die Diodenidealitätsfaktoren ergaben sich die kleinsten Werte um $\eta \approx 1,25 \dots 1,3$, was also in Vorwärtsrichtung der Diode neben dem idealen Diffusionsstrom auf einen anteiligen Rekombinationsstrom hindeutet. Die zugehörigen Aktivierungsenergien wurden zu etwa 0,45...0,5 eV ermittelt. Von anderer Seite durchgeführte Experimente mittels Ladungstransientenspektroskopie QTS ergaben ähnliche Werte im Bereich 0,35...0,45 eV und wurden mit einem Defektniveau am a-Si:H/c-Si-Interface assoziiert. Für diese Interfacedefekte kommen mehrere Ursachen infrage. Zum Einen besteht Potential für Verbesserungen bei der c-Si-Substratvorbehandlung (nasschemisch sowie *in-situ*). Zum Anderen ergeben sich aus den Parametern der gepulsten Entladung sehr unterschiedliche maximale Energien der Ionen aus dem Plasma. Von Auswirkungen sowohl auf die Interfacedefekte als auch generell die Defektdichte im aufwachsenden a-Si:H ist auszugehen. Insbesondere durch die Wahl bestimmter Pulsparameter (Frequenz, *duty cycle*), bei denen steile Ausschaltflanken in der Entladungsspannung vermieden werden, konnten die maximalen Ionenenergien ($^{40}\text{Ar}^+$) von über 200 eV auf ca. 50 eV reduziert werden. Dies ist jedoch immer noch deutlich mehr, als in der Literatur als vorteilhaft erachtet wird (≈ 20 eV). Die Plasmaanregung mit einer gepulsten Gleichspannung sorgt ohne weitere Gegenmaßnahmen offenbar für einen zu starken Ionenbeschuss, als dass die a-Si:H-Schichten vorbehaltlos für photovoltaische Zwecke nutzbar wären. Es sollte somit die Plasmaanregung mit einer Sinusspannung, ebenfalls im Mittelfrequenzbereich, erprobt werden. Des Weiteren könnte die Ionenenergie durch eine zusätzliche Elektrode (Metallgitter) mit daran angelegter Gegenspannung gezielt abgesenkt und damit dessen Einfluss optimiert werden, da ein moderater Ionenbeschuss eine Schlüsselrolle für defektarmes a-Si:H spielt.

Ein Vergleich von niedrig mit hoch bordotierten a-Si:H-Schichten ließ deutliche Unterschiede in deren elektrischen Eigenschaften erkennen; der positive Einfluss der erhöhten Dotierung ist im Falle der Heterokontakte wegen eines ca. eine Größenordnung höheren Gleichrichtungsverhältnisses evident. Unter den gegebenen Bedingungen wurde gerade die „natürliche“, leichte n-Leitung von undotiertem a-Si:H kompensiert und de facto intrinsisches Material erzielt. Dieses Ergebnis könnte als Ansatzpunkt für gesputterte i-Absorberschichten in p-i-n-Solarzellen dienen. Eine Borkonzentration von ca. $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ war letztlich für p-leitende Schichten noch nicht ausreichend.

Unter weitgehend identischen Abscheidebedingungen wurden an zwei verschiedenen Targetkonfigurationen (4-Zoll-Rundtargets, größere Rechtecktargets) bzw. Anlagen (p)a-Si:H/(n)c-Si-Heterokontakte mit sehr ähnlichen elektrischen Eigenschaften erzielt. Eine weitere Aufskalierbarkeit auf industrierelevante Maßstäbe ist also sehr wahrscheinlich.

Die vergleichsweise schlechten Ergebnisse an (n)a-Si:H/(p)c-Si-Heterokontakten (umgekehrte Dotierfolge) zeigten schlussendlich, dass unter gleichen Abscheidebedingungen wie für (p)a-Si:H/(n)c-Si nicht automatisch beispielsweise gleich gute Gleichrichtungsverhältnisse zu erzielen sind. Dies unterstreicht, dass die Dotanden Bor und Phosphor bezüglich ihres elektrisch aktiven Einbaus in a-Si:H völlig unterschiedlich zu betrachten sind.

Literaturverzeichnis

- [Abel93] J. R. Abelson: *Plasma Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon: Studies of the Growth Surface*, Appl. Phys. A 56 (1993) 493
- [Alla84] D. C. Allan, J. D. Joannopoulos: *Theory of Electronic Structure*, In: J. D. Joannopoulos, G. Luovsky: *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, Berlin u.a.: Springer-Verlag, 1984
- [Ande62] R. L. Anderson: *Experiments on Ge-GaAs Heterojunctions*, Solid State Electronics 5 (1962) 341
- [Ange12] H. Angermann, J. Rappich: *Wet-Chemical Conditioning of Silicon Substrates for a-Si:H/c-Si-Heterojunctions*, In: W. G. J. H. M. van Sark, L. Korte, F. Roca: *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012
- [Brad02] J. W. Bradley, H. Bäcker, Y. Aranda-Gonzalvo, P. J. Kelly, R. D. Arnell: *The distribution of ion energies at the substrate in an asymmetric bi-polar pulsed DC magnetron discharge*, Plasma Sources Sci. Technol. 11 (2002) 165
- [Brey11] E. T. Breyer: *Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften in dotierten, amorphen Siliziumschichten, hergestellt mittels gepulstem Magnetronspütern*, Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, 2011
- [Brod75] M. H. Brodsky, G. H. Döhler: *A new type of junction: Amorphous/Crystalline*, C R C Critical Reviews in Solid State Sci. 5 (1975) 591
- [Bruy80] J. C. Bruyère, A. Deneuve, A. Mini, J. Fontenille, R. Danielou: *Influence of hydrogen on optical properties of aSi:H*, J. Appl. Phys. 51 (1980) 2199
- [Budt01] C. V. Budtz-Jørgensen, J. Bøttiger, P. Kringhøj: *Energetic ion bombardment of the grounded anode in pulsed DC-glow discharges*, Surface and Coatings Technology 137 (2001) 104
- [Cecc90] J. L. Cecchi: *Introduction to Plasma Concepts and Discharge Configurations*, In: S. M. Rosnagel, J. J. Cuomo, W. D. Westwood: *Handbook of Plasma Processing Technology*, Park Ridge, Noyes Publications, 1990
- [Chan88] K. J. Chang, D. J. Chadi: *Theory of Hydrogen Passivation of Shallow-Level Dopants in Crystalline Silicon*, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1422

- [Cuni88] M. Cuniot, Y. Marfaing: *Energy band diagram of the a-Si:H/c-Si interface as determined by internal photoemission*, Philosophical Magazine B 57 (1988) 291
- [Dao11] V. A. Dao, Y. Lee, S. Kim, Y. Kim, N. Lakshminarayan, J. Yi: *Interface Characterization and Electrical Transport Mechanisms in a-Si:H/c-Si Heterojunction Solar Cells*, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) H312
- [Depl10] D. Depla, S. Mahieu, J. E. Greene: *Sputter Deposition Processes*, In: P. M. Martin: *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Amsterdam u.a.: Elsevier Inc., 3. Auflage, 2010
- [dVos76] A. de Vos: *Calculation of the maximum attainable efficiency of a single heterojunction solar cell*, Energy Conversion 16 (1976) 67
- [Farm82] J. W. Farmer, C. D. Lamp, J. M. Meese: *Charge transient spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 1063
- [Fedd97] P. A. Fedders, D. A. Drabold: *Theory of boron doping in a-Si:H*, Phys. Rev. B 56 (1997) 1864
- [Fedd98] P. A. Fedders: *Theory of phosphorus doping in a-Si:H*, Phys. Rev. B 58 (1998) 7020
- [Fens09] F. Fenske, W. Fuhs: *Properties of silicon homojunctions with pulse-magnetron sputtered crystalline n⁺-emitter layers*, J. Appl. Phys. 106 (2009) 044503
- [Fuka07] N. Fukata, S. Sato, H. Morihiro, K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Hisahita: *Dopant dependence on passivation and reactivation of carrier after hydrogenation*, J. Appl. Phys. 101 (2007) 046107
- [Gerb03] J. E. Gerbi, P. M. Voyles, M. M. J. Treacy, J. M. Gibson, J. R. Abelson: *Increasing medium-range order in amorphous silicon with low-energy ion bombardment*, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3665
- [Gerb07] J. E. Gerbi, J. R. Abelson: *Low temperature magnetron sputter deposition of polycrystalline silicon thin films using high flux ion bombardment*, J. Appl. Phys. 101 (2007) 063508
- [Hoff98] D. M. Hoffman, B. Singh, J. H. Thomas III: *Handbook of Vacuum Science and Technology*, San Diego u.a.: Academic Press, 1998
- [Hori90] K. Horio, H. Yanai: *Numerical Modeling of Heterojunctions Including the Thermionic Emission Mechanism at the Heterojunction Interface*, IEEE Transactions on Electron Devices 37 (1990) 1093
- [IFOS] Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik GmbH, Trippstadter Str. 120, D-67663 Kaiserslautern

- [Jaga97] B. Jagannathan, W. A. Anderson, J. Coleman: *Amorphous silicon/p-type crystalline silicon heterojunction solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells 46 (1997) 289
- [Jelli96] G. E. Jellison, F. A. Modine: *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 371
- [Joan84] J. D. Joannopoulos, G. Lucovsky: *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I + II*, Berlin u.a.: Springer-Verlag, 1984
- [Joss12] J. Jossunek: *Analyse von Teilchenenergien an Magnetronentladungen*, Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, 2012
- [Jous85] D. Jousse, J. Saïd, J. P. Stoquert: *Relationship between the physicochemical and electronic properties of sputtered hydrogenated amorphous silicon films: the effect of substrate temperature*, Thin Solid Films 124 (1985) 191
- [Jous86] D. Jousse, E. Bustarret, A. Deneuve, J. P. Stoquert: *rf-sputtered B-doped a-Si:H and a-Si-B-H alloys*, Phys. Rev. B 34 (1986) 7031
- [Kark03] S. K. Karkari, A. Vetushka, J. W. Bradley: *Measurement of the plasma potential adjacent to the substrate in a midfrequency bipolar pulsed magnetron*, J. Vac. Sci. Technol. A 21 (2003) L28
- [Klei12] J.-P. Kleider: *Band Lineup Theories and the Determination of Band Offsets from Electrical Measurements*, In: W. G. J. H. M. van Sark, L. Korte, F. Roca: *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012
- [Kort06] L. Korte: *Die elektronische Struktur des amorph-kristallinen Silizium-Heterostruktur-Kontakts*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2006
- [Kort12] L. Korte: *Electronic Properties of Ultrathin a-Si:H Layers and the a-Si:H/c-Si Interface*, In: W. G. J. H. M. van Sark, L. Korte, F. Roca: *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012
- [Kubo98] N. A. Kubota, D. J. Economou, S. J. Plimpton: *Molecular dynamics simulations of low-energy (25-200 eV) argon ion interactions with silicon surfaces: Sputter yields and product formation pathways*, J. Appl. Phys. 83 (1998) 4055
- [Lang92] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, N. Maley: *Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon*, Phys. Rev. B 45 (1992) 13367
- [Lány07] Š. Lányi, V. Nádaždy: *Analysis of defects in microcrystalline islands in amorphous silicon films with a Scanning Charge-Transient Microscope*, Ultramicroscopy 107 (2007) 963

- [Ley84] L. Ley: *Photoemission and Optical Properties*, In: J. D. Joannopoulos, G. Lucovsky: *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I*, Berlin u.a.: Springer-Verlag, 1984
- [Lund84] M. S. Lundstrom: *Boundary Conditions for $p - n$ Heterojunctions*, Solid State Electronics 27 (1984) 491
- [Mars96] L. F. Marsal, J. Pallarés, X. Correig, J. Calderer, R. Alcubilla: *Electrical model for amorphous/crystalline heterojunction silicon diodes (n a-Si:H/ p c-Si)*, Semicond. Sci. Technol. 11 (1996) 1209
- [Mart10] P. M. Martin: *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Amsterdam u.a.: Elsevier Inc., 3. Auflage, 2010
- [Mats84] H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi, K. Tanaka: *Electrical properties of n -amorphous/ p -crystalline silicon heterojunctions*, J. Appl. Phys. 55 (1984) 1012
- [Meer12] J. Meerwijk: *Analysis of electronic transport in HIT solar cells*, Masterarbeit, TU Delft, 2012
- [Mimu85] H. Mimura, Y. Hatanaka: *Electrical Properties of p -Type Hydrogenated Amorphous Silicon- n -Type Crystalline Gallium Arsenide Heterojunctions*, Japan. J. Appl. Phys. 24 (1985) L355
- [Mimu87] H. Mimura, Y. Hatanaka: *Reverse Current Characteristics of Hydrogenated Amorphous Silicon-Crystalline Silicon Heterojunctions*, Japan. J. Appl. Phys. 26 (1987) 60
- [Mimu92] H. Mimura, Y. Hatanaka: *Carrier transport mechanisms of p -type amorphous- n -type crystalline silicon heterojunctions*, J. Appl. Phys. 71 (1992) 2315
- [Mish11] T. Mishima, M. Taguchi, H. Sakata, E. Maruyama: *Development status of high-efficiency HIT solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 18
- [Mori91] A. Morimoto, M. Matsumoto, M. Yoshita, M. Kumeda, T. Shimizu: *Doping effect of oxygen or nitrogen impurity in hydrogenated amorphous silicon films*, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2130
- [Mott69] N. F. Mott: *Conduction in Non-crystalline Materials III. Localized States in a Pseudogap and Near Extremities of Conduction and Valence Bands*, Phil. Mag. 19 (1969) 835
- [Nard09] M. Nardone, V. G. Karpov, D. Shvydka, M. L. C. Attygalle: *Theory of electronic transport in noncrystalline junctions*, J. Appl. Phys. 106 (2009) 074503
- [Ohmu01] Y. Ohmura, M. Takahashi, M. Suzuki, N. Sakamoto, T. Meguro: *P -type doping of hydrogenated amorphous silicon films with boron by reactive radio-frequency co-sputtering*, Physica B 308 (2001) 257

- [Ohmu03] Y. Ohmura, M. Takahashi, M. Suzuki, A. Emura, N. Sakamoto, T. Meguro, Y. Yamamoto: *N-type (P, Sb) and p-type (B) doping of hydrogenated amorphous Si by reactive rf co-sputtering*, Phys. Stat. Sol. B 235 (2003) 111
- [Olib09] S. Olibet: *Properties of interfaces in amorphous/crystalline silicon heterojunctions*, Dissertation, Universität Neuchâtel, 2009
- [Pall97] J. Pallarés, L. F. Marsal, X. Correig, J. Calderer, R. Alcubilla: *Space charge recombination in p-n junctions with a discrete and continuous trap distribution*, Solid State Electronics 41 (1997) 17
- [Paul81] W. Paul, D. A. Anderson: *Properties of amorphous hydrogenated silicon, with special emphasis on preparation by sputtering*, Solar Energy Materials 5 (1981) 229
- [Perl64] S. S. Perlman, D. L. Feucht: *p-n Heterojunctions*, Solid State Electronics 7 (1964) 911
- [Poll73] M. Pollak, J. J. Hauser: *Note on the Anisotropy of the Conductivity in Thin Amorphous Films*, Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 1304
- [Poor06] J. Poortmans, V. Arkhipov: *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2006
- [Rath12] J. K. Rath: *Electrical Characterization of HIT Type Solar Cells*, In: W. G. J. H. M. van Sark, L. Korte, F. Roca: *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012
- [Rein02] P. Reinig: *Ionenassistierte Magnetron-Sputterdeposition von kristallinen Siliziumschichten für Dünnschichtszellensolarzellen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2002
- [Rose55] A. Rose: *Space-Charge-Limited Currents in Solids*, Phys. Rev. 97 (1955) 1538
- [Savv84] N. Savvides: *Effects of hydrogenation and doping on the conductivity and density of defect states in amorphous silicon*, J. Appl. Phys. 56 (1984) 2788
- [Schä12] P. Schäfer: *Spectroscopic Characterization of DC Pulsed Sputtered Amorphous Silicon*, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 2012
- [Schä] P. Schäfer: private Mitteilung
- [Sche09] R. Scheer: *Activation energy of heterojunction diode currents in the limit of interface recombination*, J. Appl. Phys. 105 (2009) 104505
- [Schr06] D. K. Schroder: *Semiconductor Material and Device Characterization*, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 3. Auflage, 2006
- [Schu10] T. F. Schulze, L. Korte, E. Conrad, M. Schmidt, B. Rech: *Electrical transport mechanisms in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells*, J. Appl. Phys. 107 (2010) 023711

- [Seif11] M. Seifert: *Untersuchungen zu strukturellen und elektrischen Eigenschaften von dotierten, magnetrongesputterten Siliziumdünnschichten im Bereich des Überganges von amorpher zu mikrokristalliner Struktur*, Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, 2011
- [Shin96] W. Shindo, T. Ohmi: *Ion energy, ion flux, and ion mass effects on low-temperature silicon epitaxy using low-energy ion bombardment process*, J. Appl. Phys. 79 (1996) 2347
- [Solar] URL: <http://www.solarfabrik2020.de>, Stand: Dezember 2012
- [Song00] Y. J. Song, M. R. Park, E. Guliants, W. A. Anderson: *Influence of defects and band offsets on carrier transport mechanisms in amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells 64 (2000) 225
- [Spea76] W. E. Spear, P. G. Le Comber: *Electronic properties of substitutionally doped amorphous Si and Ge*, Philosophical Magazine 33 (1976) 935
- [Stav88] M. Stavola, S. J. Pearton, J. Lopata, W. C. Dautremont-Smith: *Vibrational spectroscopy of acceptor-hydrogen complexes in silicon: Evidence for low-frequency excitations*, Phys. Rev. B 37 (1988) 8313
- [Stre91] R. A. Street: *Hydrogenated amorphous silicon*, New York u.a.: Cambridge University Press, 1991
- [Swan96] R. Swanepoel: *Optical functions of amorphous silicon*, In: T. Searle: *Properties of Amorphous Silicon and its Alloys*, London: INSPEC, 1998
- [SzNg07] S. M. Sze, K. K. Ng: *Physics of Semiconductor Devices*, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 3. Auflage, 2007
- [Taba08] A. Tabata, K. Fukaya, T. Mizutani: *Influence of substrate direct current bias voltage on microcrystalline silicon growth during radio-frequency magnetron sputtering*, Vacuum 82 (2008) 777
- [Thom84] M. J. Thompson: *Sputtered Material*, In: J. D. Joannopoulos, G. Lucovsky: *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I*, Berlin u.a.: Springer-Verlag, 1984
- [Tsai79] C. C. Tsai: *Characterization of amorphous semiconducting silicon-boron alloys prepared by plasma decomposition*, Phys. Rev. B 19 (1979) 2041
- [Unol00] T. Unold, M. Rösch, G. H. Bauer: *Defects and transport in a-Si:H/c-Si heterojunctions*, J. Non-Crystalline Solids 266 (2000) 1033
- [vSar12] W. G. J. H. M. van Sark, L. Korte, F. Roca: *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012

- [vRoe79] B. von Roedern, L. Ley, M. Cardona: *Spectroscopic Determination of the Position of the Fermi-Level in doped amorphous hydrogenated Silicon*, Solid State Communications 29 (1979) 415
- [Voyl01] P. M. Voyles, J. E. Gerbi, M. M. J. Treacy, J. M. Gibson, J. R. Abelson: *Absence of an Abrupt Phase Change from Polycrystalline to Amorphous in Silicon with Deposition Temperature*, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 5514
- [Welz08] T. Welzel, T. Dunger, B. Liebig, F. Richter: *Spatial and temporal development of the plasma potential in differently configured pulsed magnetron discharges*, New Journal of Physics 10 (2008) 123008
- [Woer08] J. Wördenweber, T. Merdzhanova, R. Schmitz, A. Mück, U. Zastrow, L. Niessen, A. Gordijn, R. Carius, W. Beyer, H. Stiebig, U. Rau: *Influence of base pressure and atmospheric contaminants on a-Si:H solar cell properties*, J. Appl. Phys. 104 (2008) 094507
- [Wron89] C. R. Wronski, S. Lee, M. Hicks, S. Kumar: *Internal Photoemission of Holes and the Mobility Gap of Hydrogenated Amorphous Silicon*, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1420
- [Zema06] M. Zeman: *Advanced Amorphous Silicon Solar Cell Technologies*, In: J. Poortmans, V. Arkhipov: *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2006
- [Zhan10] M. L. Zhang, D. A. Drabold: *Alternative Approach to Computing Transport Coefficients: Application to Conductivity and Hall Coefficient of Hydrogenated Amorphous Silicon*, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 186602

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst habe und dafür keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt wurden.

Chemnitz, 24. Januar 2013

Frank Nobis

Lebenslauf

Persönliche Daten

Titel: Diplom-Physiker
Name: Frank Nobis
Geburtstag: 22. Februar 1974
Geburtsort: Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)
Staatsangehörigkeit: deutsch

Werdegang

09/1980 - 09/1990 zehnklassige, allgemeinbildende, polytechnische Oberschule;
Abschluss mit Gesamtprädikat „gut“

09/1990 - 02/1994 Berufsausbildung zum Energieelektroniker (Anlagentechnik);
Ablegen der Facharbeiterprüfung mit Prädikat „gut“/„sehr gut“

03/1994 - 12/1995 Berufstätigkeit im Bereich Elektroinstallation/Elektromontage

01/1996 - 10/1996 Ableisten des Grundwehrdienstes als Funker

11/1996 - 07/2003 Berufstätigkeit in den Bereichen
Elektromontage/Datennetze/Schaltanlagenbau

08/2003 Ablegen der Hochschul-Zugangsprüfung; Note 1,8

09/2003 - 03/2009 Studium der Physik an der Technischen Universität Chemnitz;
Titel der Diplomarbeit: „Diagnostik an laserinduzierten Plasmen
mittels zeitaufgelöster Zweiwellenlängen-Kurzzeitinterferometrie“;
Abschluss als Diplomphysiker; Gesamtnote 1,5

04/2009 - 12/2012 wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotion an der
Technischen Universität Chemnitz, Professur Physik fester Körper

Danksagung

Mein erster Dank gebührt Prof. Frank Richter, welcher durch die Ausgabe des für mich äußerst spannenden und herausfordernden Promotionsthemas diese Arbeit überhaupt erst ermöglicht hat und weiterhin das Erstgutachten hierfür erstellte. In diesem Zusammenhang danke ich auch meinem Zweitgutachter Prof. Dietrich R. T. Zahn.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Hartmut Kupfer, mit welchem ich Sorgen und Probleme stets diskutieren konnte und der durch seine besonnene Art den notwendigen ruhenden Pol darstellte und schließlich auch das Korrekturlesen dieser Arbeit übernahm.

Den (ehemaligen) Diplomand(inn)en Dipl. Phys. Evelyn Tina Breyer, Dipl. Phys. Martin Seifert und Dipl. Phys. Johannes Jossunek gebührt großer Dank für die geleistete Arbeit und den damit verbundenen Beitrag zu dieser Arbeit. In diesem Zusammenhang sei weiterhin Fabian Schöppach für die Durchführung vieler Messungen im Rahmen einer HiWi-Tätigkeit gedankt.

Ohne die enge Zusammenarbeit mit meinem Teamkollegen Dipl. Phys. Philipp Schäfer von der Professur Halbleiterphysik HLPH wären essentielle Messungen zur Schichtcharakterisierung (FTIR, VASE, Raman-Spektroskopie, QTS) gar nicht zustande gekommen. Somit geht ein besonderer Dank an ihn.

Herrn Dr. Franke möchte ich danken für die Überlassung des Kryostaten, mit welchem ein Großteil der Messungen durchgeführt wurde.

A very personal thank goes to my roommate Dr. Zdeněk Strýhal, who not only became a friend during the time, but also enriched my work with hints and discussions.

Ohne wertende Reihenfolge danke ich abschließend unserem Labortechniker Thomas Weber für die stete Betreuung der technischen Anlagen und Lösungsfindung bei unzähligen Problem(ch)en, der Sekretärin Sylvia Nendel, welche meine zeitweilige Zerstreutheit zu verkraften hatte, Dr. Siegfried Peter für seine immerwährende Hilfsbereitschaft, Frank Sternkopf und seinem Werkstattteam für die Anfertigung technischer Ausrüstung, der Laborantin Evelin Straube, allen Mitarbeitern der Professur Physik fester Körper für das freundliche und angenehme Arbeitsumfeld, Dipl. Phys. Cornelius Krasselt und weiteren ehemaligen Kommilitonen und Mitarbeitern der Professuren OSMP und HLPH sowie schlussendlich Allen, die in jeglicher Form für das Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen lieben Eltern schulde ich immerwährenden Dank; ihr habt mir zu allen Zeiten den Rücken frei gehalten! Euch möchte ich diese Arbeit widmen.

Förderhinweis

Das Erstellen dieser Arbeit wurde gefördert von der Europäischen Union aus Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) sowie aus Landesmitteln des Freistaats Sachsen.



Gefördert aus Mitteln
der Europäischen Union

Europa fördert Sachsen.

