

Ionenassistierte Deposition von Siliciumschichten

Von der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Lars Oberbeck
aus Heere

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen H. Werner
Mitberichter: Prof. Dr. phil. Erich Kasper

Tag der Einreichung: 17.11.2000
Tag der mündlichen Prüfung: 12.02.2001

Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart
2001

ZUSAMMENFASSUNG.....	3
SUMMARY	5
KAPITEL 1: EINLEITUNG	7
KAPITEL 2: NIEDERTEMPERATUREPITAXIE VON Si - GRUNDLAGEN, ANWEN- DUNGEN, METHODEN UND KRITISCHE, EPITAKTISCHE SCHICHTDICKE	10
2.1 Grundlagen und Anwendungen.....	10
2.2 Vergleich von Depositionsmethoden zur Niedertemperaturepitaxie von Si.....	12
2.2.1 Chemische Gasphasenabscheidung.....	14
2.2.2 Physikalische Gasphasenabscheidung	14
2.2.3 Flüssigphasenepitaxie	15
2.2.4 Festphasenepitaxie.....	16
2.2.5 Physikalisch motivierte Unterscheidung der Depositionsmethoden.....	16
2.3 Kritische, epitaktische Schichtdicke.....	18
2.3.1 Si-Homoepitaxie	19
2.3.2 Ge-Homo- und Heteroepitaxie sowie GaAs-Homoepitaxie.....	21
2.3.3 Erklärungsmodelle für das Phänomen der epitaktischen Schichtdicke h_{epi}	22
KAPITEL 3: HERSTELLUNG EPITAKTISCHER Si-SCHICHTEN MITTELS IONEN- ASSISTIERTER DEPOSITION	25
3.1 Probenreinigung und Oxidentfernung	25
3.2 Depositionsanlage und Depositionsprozess.....	28
KAPITEL 4: METHODEN ZUR STRUKTURELLEN UND ELEKTRISCHEN CHA- RAKTERISIERUNG VON Si-SCHICHTEN.....	32
4.1 Defektätze.....	32
4.2 Positronenannihilation	33
4.3 Rasterkraftmikroskopie.....	34
4.4 Raumtemperatur-Halleffekt-Messungen	35
4.5 Strom-Spannungskennlinien-Messung an Solarzellen.....	36
4.6 Quantenausbeutemessung	38
4.7 Ortsaufgelöste Kurzschlußstrommessung	39
KAPITEL 5: OPTIMIERUNG DER SCHICHTEIGENSCHAFTEN MITTELS STA- TISTISCHER VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	41
5.1 Versuchsplan	41
5.2 Ergebnisse der Parameteroptimierung.....	43

KAPITEL 6: EIGENSCHAFTEN MONOKRISTALLINER EPITAXIESCHICHTEN....	46
6.1 Einfluß der Probenvorbehandlung auf die Schichteigenschaften	46
6.2 Kritische, epitaktische Schichtdicke	50
6.3 Strukturelle Eigenschaften.....	55
6.3.1 <i>Punktdefekte und Punktdefektcluster</i>	55
6.3.2 <i>Abhängigkeit der Versetzungsdichte von Beschleunigungsspannung und Schichtdicke</i>	61
6.3.3 <i>Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von Depositionsrate und -temperatur</i>	62
6.4 Elektrische Eigenschaften	63
6.4.1 <i>Majoritätsträgereigenschaften</i>	64
6.4.2 <i>Minoritätsträgerdiffusionslänge</i>	66
6.5 Solarzellenergebnisse	77
6.6 Epitaxie in Wasserstoffatmosphäre.....	80
KAPITEL 7: EIGENSCHAFTEN POLYKRISTALLINER EPITAXIESCHICHTEN	83
7.1 Epitaxie auf unterschiedlichen Substratorientierungen	83
7.2 Defektdichte und elektrische Eigenschaften polykristalliner Epitaxieschichten	84
7.3 Versuche zu polykristallinen Silicium-Dünnschichtsolarzellen auf Glas	87
KAPITEL 8: MODELL DES IONENASSISTIERTEN WACHSTUMS VON Si-EPITAXIESCHICHTEN	93
8.1 Modell des ionenassistierten, epitaktischen Wachstums von Si	93
8.2 Einfluß verschiedener Depositionsparameter auf die Schichteigenschaften	107
8.2.1 <i>Depositionsrate und Depositionstemperatur</i>	107
8.2.2 <i>Beschleunigungsspannung</i>	109
8.2.3 <i>Substratorientierung</i>	110
8.3 Übersicht über kritische Temperaturbereiche bei der Niedertemperaturepitaxie	112
AUSBLICK	113
ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	115
Abkürzungen.....	115
Symbole	116
VERÖFFENTLICHUNGEN.....	119
LITERATUR	120
DANKSAGUNG	128
LEBENS LAUF.....	130

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Wachstumsvorgänge sowie die strukturellen und elektrischen Eigenschaften von Si-Epitaxieschichten aus der *ionenassistierten Deposition* (IAD) und zeigt, daß die IAD sehr hohe Depositionsraten von $0,8 \mu\text{m}/\text{min}$ bei Depositionstemperaturen unterhalb von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ermöglicht.

Bei der IAD werden Si-Atome durch einen Elektronenstrahlverdampfer bereitgestellt und in der Gasphase durch Elektronenemission aus einem Glühdraht teilweise ionisiert; der Ionisationsgrad beträgt ca. 1 %. Eine angelegte Spannung beschleunigt diese Si^+ -Ionen zum Substrat hin. Die Ko-Evaporation von Bor bzw. Phosphor ermöglicht die in-situ Dotierung der Epitaxieschichten zur Herstellung von pn-Übergängen.

In (100)-orientierten Epitaxieschichten ist die *Majoritätsträgerbeweglichkeit*, mittels Hall-effekt gemessen, relativ unempfindlich gegenüber Änderungen der Depositionsparameter: Oberhalb einer Depositionstemperatur von $540 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht die Beweglichkeit den Werten, die von Si-Volumenmaterial her bekannt sind. Mit abnehmender Depositionstemperatur verringert sich die Beweglichkeit, vermutlich aufgrund der Streuung von Ladungsträgern an Defekten, deren Dichte mit abnehmender Depositionstemperatur zunimmt.

Die Anwendung der Methode der *statistischen Versuchsdurchführung* zeigt, daß die Leerlaufspannung von beleuchteten Testdioden, ein Maß für die Minoritätsträgerdiffusionslänge, mit zunehmender Depositionstemperatur und sinkender Temperatur des Glühdrahtes steigt: Eine Erhöhung der Adatommobilität auf der Wachstumsoberfläche und eine geringere Kontamination der Epitaxieschichten mit metallischen Verunreinigungen aus dem Glühdraht in der Ionisationsstufe sind wahrscheinlich für die höhere Minoritätsträgerdiffusionslänge verantwortlich.

Die *Minoritätsträgerdiffusionslänge* L , die aus Quantenausbeutemessungen bestimmt wird, zeigt bei Depositionstemperaturen von $T_{dep} = 460$ und $510 \text{ }^\circ\text{C}$ in (100)-orientierten Epitaxieschichten ein Maximum in Abhängigkeit von der *Depositionsrate* bei $r_{dep} \approx 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$: Die Verunreinigungskonzentration in der Epitaxieschicht verringert sich mit steigender Depositionsrate und führt zu einem Maximum bei $L = 10,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$, bevor sich mit weiter steigender Depositionsrate die Dichte von strukturellen Defekten erhöht und L wieder abnimmt. Rekombination an tiefen Störstellen, deren Dichte mit L korreliert, begrenzt in diesem Temperaturbereich die Minoritätsträgerdiffusionslänge L . Bei höheren Depositionstemperaturen von $T_{dep} = 550$ und $650 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt L mit r_{dep} an und sättigt oberhalb von $r_{dep} \approx 0,2 \dots 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$: Die Störstellendichte ist hier deutlich geringer, die Diffusionslänge wird weniger durch Rekombination an Punktdefekten als durch Oberflächenrekombination und Rekombination an der Grenzfläche zwischen Substrat und Epitaxieschicht begrenzt und erreicht $L = 40 \pm 10 \mu\text{m}$ bei $T_{dep} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die epitaktische Abscheidung von Si mittels IAD ist auf beliebigen Substratorientierungen möglich. Die Defektdichte und die Minoritätsträgerdiffusionslänge L hängen aber stark von der *Substratorientierung* und der *Beschleunigungsspannung* V_{acc} ab: Während bei $V_{acc} = 0 \text{ V}$ die

Diffusionslänge von (100)-, (111)-, (110)- und (113)-orientierten Schichten $L \approx 5 \mu\text{m}$ beträgt, steigt L in (100)-orientierten Schichten bei höheren Beschleunigungsspannungen $V_{acc} = 8 \dots 20 \text{ V}$ deutlich an. Die Diffusionslänge in den defektreicheren, (111)-, (110)- und (113)-orientierten Epitaxieschichten fällt jedoch bei diesen höheren Werten von V_{acc} deutlich ab. Diese Ergebnisse sind auf Unterschiede in der Oberflächenrekonstruktion und in den Aktivierungsenergien für atomare Diffusionsprozesse zurückzuführen.

Der Wirkungsgrad *polykristalliner Si-Dünnschichtsolarzellen auf vorbekeimtem Glassubstrat* wird von der hohen Dichte ausgedehnter Defekte in der Epitaxieschicht auf laserkristallisierter Saatschicht begrenzt und hat bisher Werte von 1 % nicht überschritten. Zum Erreichen höherer Wirkungsgrade sind neben einer deutlich höheren Korngröße eine (100)-texturierte Saatschicht und eine effiziente Wasserstoffpassivierung notwendig. Dagegen erreicht eine *Dünnschichtsolarzelle* aus einer (100)-orientierten, $20 \mu\text{m}$ dicken Epitaxieschicht einen Wirkungsgrad von $\eta = 13,1 \%$. Dieses Ergebnis demonstriert das hohe Potential von Si-Epitaxieschichten aus der IAD für Solarzellenanwendungen.

Das *epitaktische Wachstum* bricht bei der IAD unterhalb von $T_{dep} = 435 \text{ }^\circ\text{C}$ nach der Deposition einer Schicht mit einer *epitaktischen Schichtdicke* h_{epi} ab. Aus der Temperaturabhängigkeit von h_{epi} auf (100)-orientiertem Si ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_{akt} = 0,64 \pm 0,10 \text{ eV}$. Für unterschiedliche Substratorientierungen gilt $h_{epi}(100) \gg h_{epi}(113) > h_{epi}(110) \approx h_{epi}(111)$. Eine Aufrauung der Oberfläche unter Ausbildung von (111)-orientierten Facetten mit anschließender Stapelfehlerbildung erzeugt eine hohe Defektdichte, durch die das epitaktische Wachstum abbricht.

Bei der Betrachtung der *Wachstumsmechanismen bei der IAD* müssen zwei Temperaturbereiche unterschieden werden: Bei $T_{dep} < 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Beweglichkeit interstitieller Atome in der Schicht größer als die von Adatomen, bei $T_{dep} > 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Adatommobilität höher. Im Temperaturbereich $T_{dep} < 400 \text{ }^\circ\text{C}$ unterstützen also interstitielle Atome das epitaktische Wachstum, bei höheren Temperaturen dominiert die direkte Erhöhung der Adatommobilität durch Ionenbeschuss der Wachstumsoberfläche: Die Ionen brechen vorzugsweise atomare Bindungen von nicht-epitaktisch gebundenen Oberflächenatomen auf und verringern damit die Dichte intrinsischer, struktureller Defekte. Die optimale Ionenenergie, so zeigen eigene Experimente, liegt im Bereich $8 \dots 20 \text{ eV}$ für (100)-orientierte Epitaxieschichten. Da die Adatomdiffusion thermisch aktiviert ist, werden mit steigender Depositionstemperatur geringere Defektdichten und höhere Minoritätsträgerdiffusionslängen erreicht.

Diese Arbeit vertieft wesentlich das Verständnis der Wachstumsvorgänge bei der ionenassiierten Deposition von Si-Epitaxieschichten bei Depositionstemperaturen unterhalb von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ und bietet erstmals eine grundlegende Evaluierung des Potentials von Si-Niedertemperaturepitaxieschichten. Eine umfassende Untersuchung struktureller und elektrischer Eigenschaften der Epitaxieschichten hat zur Herstellung von Schichten mit sehr guten Majoritäts- und Minoritätsträgereigenschaften bei einer Rekord-Depositionsrate von $0,8 \mu\text{m}/\text{min}$ geführt.

Summary

This work investigates growth mechanisms as well as structural and electrical properties of epitaxial Si layers deposited by *ion-assisted deposition* (IAD) and shows that this technique enables very high deposition rates of 0.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ at deposition temperatures below 650 $^{\circ}\text{C}$.

Ion-assisted deposition uses Si atoms supplied by an electron beam evaporator and ionized in the gas phase by electron bombardment from a hot tungsten wire; the fraction of ionized atoms is on the order of 1 %. A voltage applied between ionization stage and substrate accelerates these Si^+ ions towards the substrate. Co-evaporation of boron and phosphorous enables in-situ doping of epitaxial layers for fabrication of pn-junctions.

Majority carrier mobility in (100)-oriented layers determined by Hall-effect measurements is fairly insensitive with respect to variations of deposition temperature and rate: At deposition temperatures above 540 $^{\circ}\text{C}$, majority carrier mobility equals values published for bulk Si. Below 540 $^{\circ}\text{C}$, mobility decreases with deposition temperature presumably due to scattering of majority carriers at defects. Defect density increases with decreasing deposition temperature.

The application of the *design of experiments* approach to IAD shows that the open circuit voltage, which is a measure of the minority carrier diffusion length, rises with increasing deposition temperature and decreasing temperature of the hot tungsten wire: The enhancement of adatom mobility on the growth surface and a smaller concentration of contaminants in the epitaxial layer are probably responsible for the increased minority carrier diffusion length.

At deposition temperatures $T_{dep} = 460$ und 510 $^{\circ}\text{C}$, the *minority carrier diffusion length* L determined by quantum efficiency measurements shows a maximum in (100)-oriented layers in dependence on the *deposition rate* at $r_{dep} \approx 0.3$ $\mu\text{m}/\text{min}$: With increasing deposition rate, the concentration of contaminants in the epitaxial layer decreases and the minority carrier diffusion length peaks at $L = 10.2 \pm 0.5$ μm before decreasing again due to enhanced generation of structural defects. Recombination at deep level defects with a density that correlates with L limits the minority carrier diffusion length L in this temperature regime. At higher deposition temperatures of $T_{dep} = 550$ and 650 $^{\circ}\text{C}$, L increases with r_{dep} and saturates at $r_{dep} \approx 0.2 \dots 0.3$ $\mu\text{m}/\text{min}$. In this temperature regime, the defect density of deep levels is much lower and L is more limited by recombination at the surface and at the interface between substrate and epitaxial layer than by recombination at deep level defects. At $T_{dep} = 650$ $^{\circ}\text{C}$, L reaches a value of 40 ± 10 μm .

Silicon deposited by IAD grows epitaxially on various substrate orientations. However, defect density and minority carrier diffusion length strongly depend on *substrate orientation* and *acceleration voltage* V_{acc} : While L is about 5 μm for $V_{acc} = 0$ V in (100)-, (111)-, (110)- and

(113)-oriented layers, L significantly rises in (100)-oriented layers for $V_{acc} = 8 \dots 20$ V. The minority carrier diffusion length in more defective (111)-, (110)- and (113)-oriented layers significantly reduces with rising V_{acc} . These results are attributed to differences in surface reconstruction and activation energies for atomic diffusion processes.

The efficiency of *polycrystalline Si thin film solar cells on seeded glass substrates* is limited by a high density of extended defects in the epitaxial layer on laser-crystallized seeding layer and does not exceed a value of 1 % up to now. Significantly larger grain size and (100)-textured seed layers as well as an efficient hydrogen passivation are needed to reach higher efficiencies. In contrast, a thin film solar cell on a (100)-oriented, 20 μm thick epitaxial layer shows an efficiency of 13.1 %. This result demonstrates the high potential of Si epitaxial layers deposited by IAD for solar cell applications.

At deposition temperatures below 435 $^{\circ}\text{C}$, *epitaxial growth* of Si layers by IAD terminates after deposition of an epitaxial layer with a thickness h_{epi} . In the case of (100)-oriented Si, the temperature dependence of h_{epi} shows an activation energy of 0.64 ± 0.10 eV. Deposition on different substrate orientations reveals different epitaxial thicknesses at equal deposition temperatures following the order: $h_{epi}(100) \gg h_{epi}(113) > h_{epi}(110) \approx h_{epi}(111)$. The roughening of the growth surface during deposition leads to formation of (111)-oriented facets with a high density of stacking faults which cause the breakdown of epitaxy.

Investigating the *growth mechanisms* in IAD, two regimes have to be distinguished: At $T_{dep} < 400$ $^{\circ}\text{C}$, the mobility of interstitial atoms in the Si bulk is higher than the mobility of adatoms on the Si surface, while at $T_{dep} > 400$ $^{\circ}\text{C}$ adatom mobility is higher. Thus, in the temperature range $T_{dep} < 400$ $^{\circ}\text{C}$ interstitial atoms support epitaxial growth. At $T_{dep} > 400$ $^{\circ}\text{C}$, direct enhancement of adatom mobility by ion bombardment dominates: Ions preferably break non-epitaxial bonds of Si surface atoms and thus reduce the density of intrinsic, structural defects. Own experiments show that the optimal ion energy is in the range of 8 ... 20 eV for (100)-oriented epitaxial layers. Since adatom diffusion is thermally activated, higher deposition temperatures result in lower defect densities and higher minority carrier diffusion lengths.

This work significantly enhances the understanding of growth processes operative during ion-assisted deposition of epitaxial Si layers at deposition temperatures below 650 $^{\circ}\text{C}$ and for the first time offers a basic evaluation of the potential of epitaxial Si layers deposited at low temperatures. A comprehensive investigation of structural and electrical properties of epitaxial layers resulted in the deposition of layers with very good majority and minority carrier properties at a record deposition rate of 0.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ for low temperature Si epitaxial growth.

Kapitel 1

Einleitung

Die Halbleitertechnologie wird beherrscht von einem Trend zur Miniaturisierung der Halbleiterbauelemente. Treibende Kräfte der Miniaturisierung sind die Leistungssteigerung der Bauelemente, so z. B. die Erhöhung der Rechenleistung von Prozessoren in Computern, und die Senkung der Herstellungskosten. Für eine weitere Verringerung der Transistorgröße ist jedoch die Realisierung möglichst abrupter Dotierübergänge wichtig. Aufgrund der zunehmenden Diffusion von Dotierstoffen mit steigender Prozeßtemperatur sind abrupte Dotierübergänge nur bei niedrigen Temperaturen zu verwirklichen. Eine Schlüsseltechnologie für die Herstellung solcher abrupten Dotierübergänge ist die Niedertemperaturepitaxie von Silicium, also die Deposition von Nano- bis Mikrometer dünnen Si-Schichten bei Temperaturen unterhalb von 650 °C mit einer kristallographischen Orientierung, die vom Si-Substrat vorgegeben wird. Die epitaktische Abscheidung dotierter Si-Schichten bei niedrigen Temperaturen ist eine Alternative zur üblichen Methode der Ionenimplantation, die eine Ausheilung von ioneninduzierten Defekten bei hohen Temperaturen erfordert und damit die Abruptheit von Dotierübergängen verringert.

Steht bei Transistoren die Miniaturisierung im Vordergrund, so dominiert bei der Solarzellenherstellung ein Trend zur Kostensenkung durch Verwendung dünner Si-Schichten auf kostengünstigen Trägermaterialien wie z. B. Glas anstelle des Einsatzes von Si-Wafern. Diese kostengünstigen Substrate begrenzen aufgrund ihrer geringen thermischen Belastbarkeit die Depositionstemperaturen bei der Si-Abscheidung auf den Bereich von ca. 450 ... 650 °C. Die niedrigen Depositionsraten gebräuchlicher Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung zur Si-Epitaxie im Temperaturbereich ≤ 650 °C schränken jedoch die Möglichkeiten zur industriellen Anwendung dieser Verfahren stark ein. Mit der ionenassistierten Deposition (IAD), einem vor ungefähr 10 Jahren entwickelten, der Molekularstrahlepitaxie ähnlichen Verfahren, haben Oelting et al. dagegen vergleichsweise hohe Depositionsraten bei der Si-Niedertemperaturepitaxie verwirklicht [1].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von Si-Epitaxieschichten, die mit Hilfe der ionenassistierten Deposition auf mono- und polykristalline Si-Substrate abgeschieden

werden, und der Untersuchung ihrer strukturellen und elektrischen Eigenschaften. Dabei wird, ausgehend von den Besonderheiten des Wachstumsprozesses unter Einsatz von Ionen, der Einfluß der für die Si-Niedertemperaturepitaxie fundamentalen Parameter wie Depositionstemperatur, -rate, Beschleunigungsspannung und Oberflächenorientierung des Substrates aufgezeigt.

Kapitel 2 beschäftigt sich mit den Grundlagen und Anwendungen der Si-Niedertemperaturepitaxie. Der Vergleich verschiedener Methoden der chemischen und physikalischen Gasphasenabscheidung sowie der Flüssigphasenepitaxie bzgl. ihrer Wachstumseigenschaften ermöglicht eine Beurteilung der jeweiligen technologischen Relevanz der Methode. Ein wesentliches Merkmal der Niedertemperaturepitaxie, der Abbruch der Epitaxie durch einen Übergang zu polykristallinem oder amorphem Wachstum nach Erreichen einer temperaturabhängigen, epitaktischen Schichtdicke, wird diskutiert.

Kapitel 3 berichtet über das in dieser Arbeit eingesetzte Verfahren zur Niedertemperaturepitaxie, die ionenassistierte Deposition. Unabdingbare Voraussetzung für die epitaktische Abscheidung von Si-Schichten ist eine geeignete Konditionierung der Si-Substratoberfläche und die Entfernung des natürlichen oder naßchemisch gewachsenen Oxids von der Probenoberfläche. Das Kapitel vergleicht daher verschiedene Verfahren zur Probenreinigung und Oxidentfernung hinsichtlich ihrer Eignung für die Niedertemperaturepitaxie. Eine Beschreibung des Depositionsprozesses der IAD sowie des Depositionsreaktors beschließt dieses Kapitel.

Kapitel 4 erläutert die wichtigsten, hier verwendeten Methoden zur strukturellen und elektrischen Charakterisierung von Si-Epitaxieschichten. Das chemische Defektätzen erlaubt die Bestimmung der Dichte ausgedehnter struktureller Defekte wie Versetzungen und Stapelfehler. Positronenannihilationsmessungen untersuchen die Leerstellendichte in Si und die Rasterkraftmikroskopie detektiert die Oberflächenrauigkeit der Epitaxieschichten. Halleffekt-Messungen bei Raumtemperatur charakterisieren die Majoritätsträgerbeweglichkeit und Quantenausbeutemessungen die Minoritätsträgerdiffusionslänge. Ein Abschnitt über Strom-Spannungskennlinien-Messungen an Solarzellen führt in die Charakterisierung von Solarzellen ein, die als Testbauelemente zur Evaluierung der Minoritätsträgereigenschaften dienen. Die ortsabhängige Kurzschlußstrommessung an Testsolarzellen schließlich detektiert lokale Inhomogenitäten in den elektrischen Eigenschaften von polykristallinen Epitaxieschichten.

Kapitel 5 beschreibt die Anwendung der Methode der statistischen Versuchsdurchführung auf die Optimierung der Minoritätsträgereigenschaften in Epitaxieschichten aus der IAD. Die bei der ionenassistierten Deposition wichtigen Parameter Depositionstemperatur, Filamentstrom, Beschleunigungsspannung und Depositionsrate werden im Rahmen eines fraktionellen, faktoriellen Versuchsplanes variiert und ihr Einfluß auf die Schichteigenschaften wird diskutiert. Die Ergebnisse der statistischen Versuchsdurchführung in dem betrachteten Parameterraum zeigen, daß die Schichtqualität mit zunehmender Depositionstemperatur und geringerem Filamentstrom steigt.

Kapitel 6 stellt die strukturellen und elektrischen Eigenschaften monokristalliner Si-Epitaxieschichten dar. Dabei wird der Einfluß der Probenvorbehandlung vor der Epitaxie deutlich: Die thermische Desorption des naßchemisch gewachsenen Oxides von RCA-gereinigten Proben führt zu höherer Qualität der nachfolgend abgeschiedenen Epitaxieschicht als die Oxidentfernung mittels eines HF-Ätzschrittes oder die Kombination dieser beiden Methoden. Oberhalb einer Depositionstemperatur von 435 °C ist die epitaktische Abscheidung von mehreren µm dicken Schichten mittels IAD möglich. Die Beweglichkeit der Majoritätsträger in den Epitaxieschichten steigt mit der Depositionstemperatur und erreicht die Werte von Volumensilicium oberhalb von 540 °C. Die Minoritätsträgerdiffusionslänge hängt stark von der Depositionstemperatur, der Depositionsrate, der Beschleunigungsspannung und der Substratorientierung ab: Die größte hier gemessene Minoritätsträgerdiffusionslänge, die geringste Störstellendichte und damit die höchste Schichtqualität haben (100)-orientierte Epitaxieschichten, die bei einer Depositionstemperatur von 650 °C, einer Beschleunigungsspannung von 20 V und einer Depositionsrate oberhalb von 0,2 µm/min hergestellt wurden. Eine Solarzelle auf einer solchen Epitaxieschicht erreicht einen Wirkungsgrad von 13,1 % und demonstriert das Potential der Schichten aus der IAD für die Photovoltaik. Die Untersuchung des Wachstums monokristalliner Schichten auf verschiedenen Substratorientierungen trägt zum Verständnis der Eigenschaften polykristalliner Epitaxieschichten bei.

Kapitel 7 zeigt die lokale Inhomogenität in den Eigenschaften von polykristallinen Epitaxieschichten und diskutiert die Verwendung solcher Schichten für Si-Dünnschicht-Solarzellen auf Glas. Während eine epitaktische Deposition auf beliebigen Substratorientierungen möglich ist, führen Unterschiede in der Dichte ausgedehnter Defekte in der Epitaxieschicht auf verschiedenen orientierten Körnern des Substrates zu inhomogenen elektrischen Eigenschaften. Der Wirkungsgrad von polykristallinen Si-Dünnschicht-Solarzellen auf laserkristallisierter Saatschicht auf Glas wird von einer hohen Defektdichte in der Epitaxieschicht begrenzt und hat bisher Werte von 1 % in wasserstoffpassivierten Solarzellen nicht überschritten.

Kapitel 8 schließlich entwickelt ein Modell des ionenassistierten Wachstums. Die vorliegende Analyse geht dabei von den Grenzfällen der Molekularstrahlepitaxie und der Ionenstrahldeposition aus und beschreibt in den Temperaturbereichen unterhalb und oberhalb von 400 °C unterschiedliche Einflüsse der Ionen auf das epitaktische Wachstum. Ein Unterkapitel diskutiert den Einfluß der Parameter Depositionstemperatur, Depositionsrate und Beschleunigungsspannung sowie der Substratorientierung auf die Eigenschaften der epitaktischen Schichten. Eine Übersicht über die verschiedenen Temperaturbereiche bei der Niedertemperaturepitaxie von Si mittels ionenassistierter Deposition beschließt das Kapitel.

Kapitel 2

Niedertemperaturepitaxie von Si - Grundlagen, Anwendungen, Methoden und kritische, epitaktische Schichtdicke

In diesem Kapitel werden die physikalischen und technologischen Besonderheiten der Niedertemperaturepitaxie von Silicium erläutert. Der Begriff Niedertemperaturepitaxie wird in dieser Arbeit für epitaktische Abscheidungen bei Depositionstemperaturen von $T_{dep} \leq 650$ °C verwendet. Das erste Unterkapitel beschäftigt sich mit Grundlagen und Anwendungen der Niedertemperaturepitaxie von Si, während die darauf folgenden Unterkapitel die verschiedenen Depositionsmethoden erläutern und das Phänomen der kritischen epitaktischen Schichtdicke beschreiben.

2.1 Grundlagen und Anwendungen

Abbildung 2.1 zeigt eine vereinfachte Darstellung der Oberflächenvorgänge bei der Epitaxie von Si-Schichten: Si-Atome aus der Gasphase treffen auf dem Si-Substrat auf. Ein Teil der auftreffenden Atome wird adsorbiert und diffundiert thermisch angeregt über die Substratoberfläche. Diese Atome bezeichnet man als Adatome. Bei den am häufigsten verwendeten Substraten mit (100)- bzw. (111)-Orientierung (im folgenden auch kurz Si(100) bzw. Si(111) genannt) besteht die Oberfläche aufgrund einer leichten Fehlorientierung aus Terrassen und atomaren Stufen. Sofern das Adatom nicht desorbiert, wird es an einer atomaren Stufe oder einem Wachstumskeim in das Kristallgitter eingebaut. Diese das Si-Wachstum bestimmenden Vorgänge der Adsorption, Desorption und Oberflächendiffusion sind thermisch aktiviert und erklären damit die große Bedeutung der Depositionstemperatur für die Si-Epitaxie. Eine ausführliche Beschreibung des epitaktischen Wachstums von Si findet sich in Ref. [2].

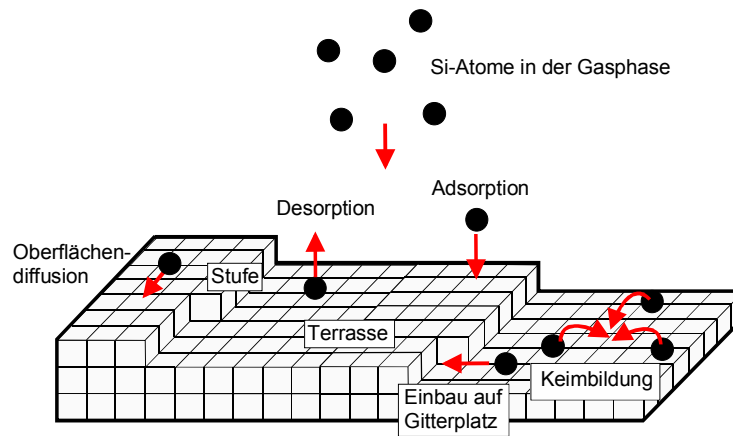


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Oberflächenvorgänge bei der Si-Epitaxie. Die Quader symbolisieren Gitteratome, die Kreise die Si-Atome in der Gasphase bzw. die beweglichen Adatome.

Neben der Oberflächendiffusion von Adatomen sind auch die Löslichkeit und Segregation von Dotieratomen thermisch aktiviert. Mit steigender Substrattemperatur nimmt die Volumendiffusion der Dotierstoffe ebenso wie die Segregation an der Wachstumsoberfläche [3] zu. Die Löslichkeit zeigt z. B. im Falle des wichtigsten Dotierstoffes für p-Typ Si, Bor, ein Minimum bei einer Substrattemperatur von 700 °C mit einem starken Anstieg zu niedrigeren Temperaturen hin und einem geringeren Anstieg zu höheren Temperaturen [4]. Die Volumendiffusion von Dotieratomen führt zu einer Verbreiterung des Dotierprofils und verhindert die Erzeugung schmaler Dotierbereiche und abrupter Dotierübergänge, wie sie für viele Bauelemente erforderlich sind. Ein wesentlicher Vorteil von niedrigen Epitaxietemperaturen besteht darin, daß diese unerwünschten, thermisch aktivierten Prozesse wie Diffusion, niedrige Löslichkeit und hohe Segregation von Dotierstoffen in Si [5, 3, 4] und die Interdiffusion in Mehrschichtsystemen z. B. bei der Si/Ge-Heteroepitaxie [6] weitgehend unterbunden sind.

Während die Dotierprofile bei der Molekularstrahlepitaxie bei Depositionstemperaturen von 750 °C im Falle von Antimon durch Diffusion bis zu 0,1 µm verbreitert sind [7], ermöglicht die Abscheidung bei 250 °C eine Tiefe des Dotierstoffprofils von nur 10 Å bei einer Sb- bzw. B-Dotierung von $N_{D/A} = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und vollständiger Aktivierung des Dotierstoffes [8]. Die Begrenzung in der epitaktischen Schichtdicke h_{epi} (siehe Kapitel 2.3) bei diesen Abscheidetemperaturen läßt sich durch wiederholtes Tempern bei 500 °C derart umgehen, daß jedes Tempern den ursprünglichen Zustand der Probenoberfläche wiederherstellt und damit eine erneute epitaktische

Schicht der Dicke h_{epi} deponiert werden kann. Auf diese Weise lassen sich deutlich abruptere Dotierprofile verwirklichen als bei einer Abscheidung bei 500 °C: Die Diffusion der in das Kristallgitter eingebauten Dotierstoffe beeinflusst bei einem Tempern bei 500 °C das Dotierprofil kaum, die Segregation der Dotierstoffe bei einer Abscheidung bei dieser Temperatur verbreitert das Dotierprofil jedoch deutlich.

In der weitgehenden Unterbindung der thermisch aktivierten Prozesse liegt jedoch auch das Hauptproblem der Niedertemperaturepitaxie: Die geringe Adatommobilität bei niedrigen Substrattemperaturen verursacht i. allg. eine geringere strukturelle und damit meist auch elektrische Qualität der Epitaxieschichten.

Ein Vorteil der Si-Niedertemperaturepitaxie in technologischer Hinsicht besteht in der Möglichkeit, kostengünstige Fremdsubstrate wie z. B. Glas oder Kunststoff einzusetzen, die in der Photovoltaik für die Herstellung von Solarzellen mit reduzierten Material- und Prozeßkosten von großer Bedeutung sind [9, 10]. Ein Konzept für die Verwendung von Si-Niedertemperaturepitaxie mittels ionenassistierter Deposition zur Herstellung von kristallinen Si-Dünnschicht solarzellen zeigt Kapitel 7.3. Die Temperaturbelastbarkeit dieser Niedertemperatursubstrate im Vergleich zu Si-Wafern zieht jedoch Einschränkungen in der Oberflächenvorbehandlung zur Reinigung und Oxidentfernung der auf den Substraten aufgetragenen Si-Schicht nach sich. Das Entfernen von Kohlenstoff von der Si-Oberfläche bei Temperaturen um 1200 °C ist in der Regel ebensowenig möglich wie die thermische Oxidentfernung (siehe Kapitel 3.1) bei Temperaturen um 800 °C. Alternative Methoden zur Oberflächenvorbehandlung werden in Kapitel 3.1 vorgestellt.

Anwendungen der Niedertemperaturepitaxie von Si finden sich außer auf dem Gebiet der Photovoltaik bei Quanteneffekt-Bauelementen wie z. B. dem high electron mobility transistor (HEMT) oder der resonant tunneling-Diode [3], deren Schichtsysteme in vertikaler Richtung Nanometer-Dimension haben. Silicium/Germanium-Heteroepitaxie bei niedrigen Temperaturen ermöglicht die Herstellung von Bauelementen wie z. B. dem Heterobipolartransistor (HBT) [11, 12]. Eine Übersicht über Anwendungen von Si-Niedertemperaturepitaxieschichten, insbesondere von $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten, findet sich in Ref. [6].

2.2 Vergleich von Depositionsmethoden zur Niedertemperaturepitaxie von Si

Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Übersicht über Verfahren zur Homoepitaxie von Si im Niedertemperaturbereich ≤ 650 °C. Folgende Methoden lassen sich unterscheiden: (i) chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD), (ii) physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition, PVD), (iii) Flüssigphasenepitaxie (liquid phase epitaxy, LPE)

und (iv) Festphasenepitaxie (solid phase epitaxy, SPE). Aus physikalischer Sicht unterscheiden sich diese Verfahren durch ihre Nähe zum thermodynamischen Gleichgewicht und den die Depositionsrate begrenzenden Mechanismen. Im folgenden soll zunächst ein Überblick über die verschiedenen Depositionsverfahren gegeben und dann deren physikalische Grundlagen herausgearbeitet werden.

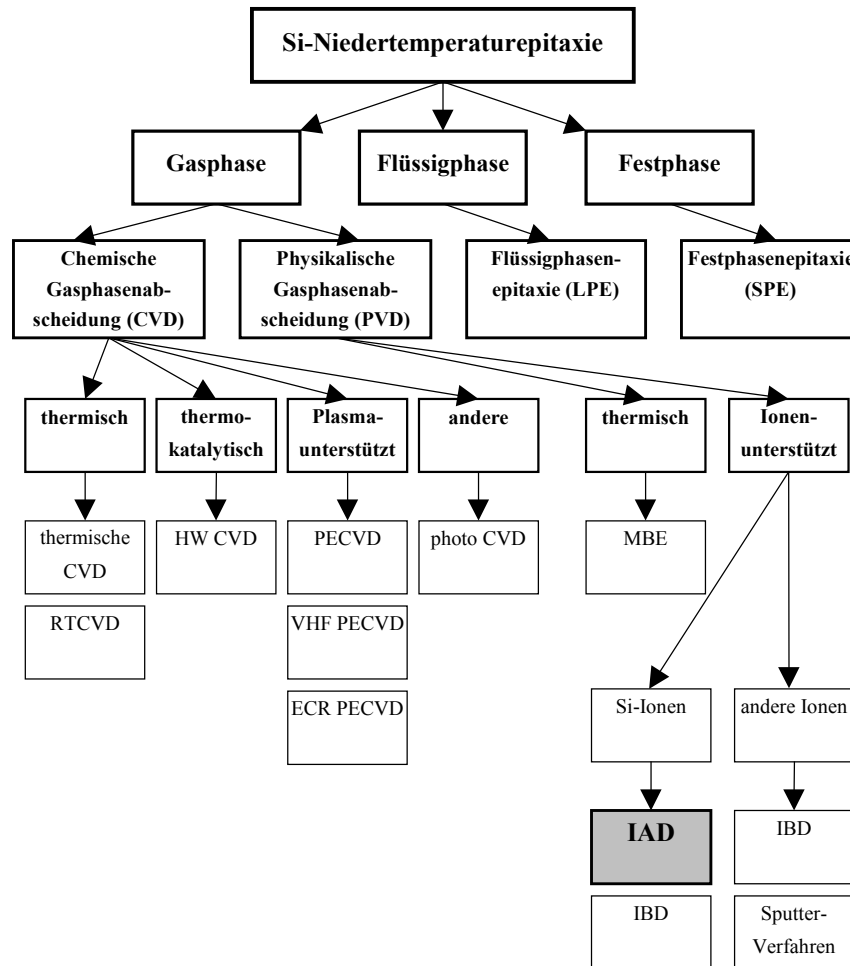


Abbildung 2.2: Übersicht über verschiedene Verfahren zur Niedertemperaturepitaxie von Si.

2.2.1 Chemische Gasphasenabscheidung

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung werden Silicium- und Dotierstoff-haltige Gase (z. B. Silan SiH_4 oder Disilan Si_2H_6 zur Si-Abscheidung, Phosphin PH_3 und Diboran B_2H_6 zur P- bzw. B-Dotierung) zu Radikalen zersetzt. Diese Radikale können an der Si-Substratoberfläche adsorbieren und nachfolgend unter Abgabe der verbliebenen Wasserstoffatome gebunden werden. Die Ursache der Zersetzung ist unterschiedlich bei den verschiedenen CVD-Verfahren: Bei der thermischen CVD [13, 14] und der schnellen thermischen CVD (rapid thermal CVD, RT CVD) [15] erfolgt die Zersetzung thermisch am geheizten Substrat, bei Plasma-unterstützten Verfahren (plasma enhanced CVD, PECVD) [16, 17, 18] werden Si- und Dotierstoffradikale in einem Plasma gebildet, das auch bei sehr hohen Frequenzen (very high frequency PECVD, VHF PECVD) [19] oder durch Mikrowellenanregung in einem Magnetfeld (electron cyclotron resonance PECVD, ECR PECVD) [20, 21, 22, 23, 24] erzeugt werden kann. Die lichtunterstützte CVD (photo CVD) [25, 26] nutzt die Anregung eines dem Reaktionsgasgemisch zugesetzten Gases durch Einstrahlung elektromagnetischer Wellen, bei der Heißdraht-CVD (hot-wire CVD) [27] zersetzt ein glühender W- oder Ta-Draht die Reaktionsgase thermokatalytisch [28].

2.2.2 Physikalische Gasphasenabscheidung

Im Gegensatz zur CVD werden bei der physikalischen Gasphasenabscheidung Si und Dotierstoffe der Wachstumsoberfläche in elementarer Form als Atome oder Moleküle angeboten. Man unterscheidet zwischen thermischer und ionenunterstützter Abscheidung. Bei der thermischen Abscheidung von Si, der Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy, MBE), gelangen die Si-Atome mit einer kinetischen Energie von ca. 0,2 eV zum Substrat, die ihrer thermischen Energie aufgrund der Verdampfung entspricht. Die Diffusion von adsorbierten Atomen auf der Si-Oberfläche führt bei geeigneten Prozeßbedingungen zu epitaktischem Wachstum. Eine Einführung in die Molekularstrahlepitaxie gibt Ref. [2], eine Übersicht über Depositionsverfahren bietet Ref. [29].

Im folgenden soll kurz die Entwicklung ionenunterstützter Verfahren zur Niedertemperatur-epitaxie von Si beschrieben werden. Der Vorteil dieser Verfahren liegt in der erhöhten Prozeßkontrolle durch gezielte Einstellung der Ionenenergie, die als wichtiger Depositionsparameter Vorgänge wie Oberflächendiffusion, Erzeugung von Defekten und Implantation mitbestimmt (siehe dazu auch Kapitel 8).

Verfahren zur Siliciumepitaxie unter Einsatz von Si-Ionen sind Anfang der 70er Jahre von japanischen [30, 31] und sowjetischen Gruppen [32, 33] entwickelt worden. Verschiedene, von den einzelnen Gruppen für ihr jeweiliges Verfahren eingeführte Bezeichnungen wie partially ionized vapor deposition (PIVD), ion-molecular beam (IMB) deposition, ion beam deposition (IBD) und ion-assisted deposition (IAD) beschreiben dabei alle die Si-Abscheidung

unter Verwendung beschleunigter Si-Ionen bei verschiedenen Ionisierungsgraden des Siliciums in der Gasphase.

Zunächst wurden hochenergetische Si-Ionen mit kinetischen Energien ≤ 15 keV benutzt, um die Verunreinigungskonzentrationen an der Grenzfläche Substrat - Epitaxieschicht zu verringern [30] und die „effektive“ Substrattemperatur durch Ionenbeschuß zu erhöhen [31]. Die Autoren berichten von Ionisierungsgraden der Si-Atome von 1 % [30] über 10 % [34] bis hin zu 25 % [31] bei Depositionsraten von 18 nm/min [30]. In diesen frühen Untersuchungen wurden eine Verringerung der epitaktischen Wachstumstemperatur [31] und eine drastische Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration bei Sb-Dotierung [34] und Ga-Dotierung [35] im Vergleich zur MBE festgestellt. Aufgrund der hohen Ionenenergien waren die abgeschiedenen Schichten jedoch trotz Temperung bei 900 °C sehr defektreich [31]. In den nachfolgenden Jahren ist ein Trend zur Verwendung geringerer Ionenenergien festzustellen. So berichten Narusawa et al. [36] über die Herstellung epitaktischer Si-Schichten bei einer Ionenenergie von 100 eV und Zalm et al. [37] bei 50 eV. In den 80er Jahren beschäftigten sich einige Gruppen [38, 39, 40, 41] mit grundlegenden Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Ionen und Festkörpern bei ionenassistierten Verfahren. Seit dieser Zeit wurden auch numerische Simulationen des Depositionsprozesses durchgeführt [42, 43], die nachfolgend die Entwicklung von Modellen zur Beschreibung des Wachstums bei Ionenunterstützung erlaubten [44, 45, 46]. Neue Anwendungsgebiete wie z. B. die Erhöhung der Dotierstoffkonzentration durch Sekundärimplantation von Sb mit Si-Ionen [47] wurden erschlossen. Die Depositionsverfahren in den 90er Jahren verwenden überwiegend Ionenenergien von deutlich unter 100 eV bei zunehmender Kontrolle über die Prozeßparameter durch massenseparierte Si-Ionenstrahlen [48, 49].

Neben den bisher erwähnten Methoden, die Si-Ionen verwenden, kommen zur ionenunterstützten Si-Epitaxie auch Fremdionen wie z. B. Ar-Ionen bei Sputterverfahren [50, 51, 52, 53] zum Einsatz.

2.2.3 Flüssigphasenepitaxie

Bei der Flüssigphasenepitaxie (liquid phase epitaxy, LPE) erfolgt die Si-Abscheidung aus einer mit Si übersättigten metallischen Lösung, in die das Substrat eingetaucht wird. Atome des Lösungsmetalls, die ebenfalls in die Epitaxieschicht eingebaut werden, dienen gleichzeitig der Dotierung der Si-Schicht. Der für die LPE gewählte Temperaturbereich bestimmt neben der Art der metallischen Lösung auch die Dotierstoff-Konzentration [54]. Für den hier betrachteten Niedertemperaturbereich bietet sich Ga als Lösungsmetall an [55].

2.2.4 Festphasenepitaxie

Amorphes Si ist thermodynamisch nicht stabil und läßt sich durch Temperaturanwendung in die stabile, kristalline Phase überführen. Festphasenepitaxie (solid phase epitaxy, SPE) bezeichnet die epitaktische Umordnung von amorphem Si auf einem kristallinen Substrat bei Temperaturanwendung. Das epitaktische Wachstum erfolgt durch Umordnung von Si-Atomen an der Grenzfläche kristallines – amorphes Si. Die orientierungsabhängige Wachstumsrate ist thermisch aktiviert und kann durch Zugabe von Dotierstoffen erhöht werden, metallische Verunreinigungen hingegen verringern i. d. R. die Wachstumsrate. Eine Übersicht über die Festphasenepitaxie findet sich in Ref. [56]. Da es sich bei der Festphasenepitaxie nicht um ein Depositionsverfahren im eigentlichen Sinne handelt, werden im folgenden nur die epitaktischen Depositionen aus der Gas- und Flüssigphase dargestellt.

2.2.5 Physikalisch motivierte Unterscheidung der Depositionsmethoden

Im folgenden sollen die physikalischen Unterschiede der oben genannten Depositionsmethoden herausgearbeitet werden. Zunächst wird die Nähe der einzelnen Methoden zum thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt.

Die Flüssigphasenepitaxie arbeitet mit einer mit Si übersättigten Metallösung und damit nahe am thermodynamischen Gleichgewicht. Ein mit einer gesättigten Lösung bedecktes Si-Substrat gibt im Mittel genauso viele Si-Atome an die Lösung ab, wie sich aus der Lösung abscheiden. Eine Übersättigung und damit eine Netto-Abscheidung von Si auf das Si-Substrat erfolgt durch Abkühlen der gesättigten Lösung, wodurch die Sättigungskonzentration von Si abnimmt und damit die Zahl der vom Substrat an die Lösung abgegebenen Atome. Die Übersättigung der Lösung, die durch weiteres Abkühlen aufrecht erhalten wird, ist die treibende Kraft für das Wachstum. Anfangsübersättigung und Kühlrate bestimmen damit die Depositionsrate von Si. Die Depositionsrate ist begrenzt durch Bildung von Si-Keimen in der Lösung bei einer zu hohen Anfangsübersättigung der Lösung oder einer zu hohen Kühlrate. Diese Keimbildung in der Lösung konkurriert mit dem Substrat als Senke für Si-Atome und verhindert eine kontrollierte Abscheidung. Die relative Übersättigung ist daher in der Praxis bei der LPE auf ca. 20 % beschränkt [55].

Sowohl die Verfahren der physikalischen als auch die der chemischen Gasphasenabscheidung arbeiten mit einer durch die Höhe des Si-Partialdruckes über einen weiten Bereich einstellbaren Übersättigung in der Regel fern vom thermodynamischen Gleichgewicht. Bei der MBE und der IAD ergibt sich die Übersättigung als Verhältnis des Si-Partialdruckes, der vom Si-Fluß zum Substrat und damit von der Depositionsrate bestimmt wird, zum von der Substrattemperatur abhängigen Gleichgewichtsdruck. Unterhalb von 800 °C ist die Desorption von Si von einem Si-Substrat praktisch vernachlässigbar [57], in diesem Temperaturbereich ist daher die Übersätti-

gung bei der Si-Abscheidung in der Regel $> 300\%$ [55]. Bei der MBE ist die Depositionsrate in der Regel technologisch begrenzt durch die Leistung des Elektronenstrahlverdampfers. Ein fundamentaler Unterschied zur chemischen Gasphasenabscheidung besteht in der Aktivierungsenergie für die Chemisorption der Si-Atome: Während diese bei der MBE vernachlässigbar gering ist, sind bei der CVD Chemisorption und Desorption von Reaktionsprodukten thermisch aktivierte Prozesse, die die Depositionsrate begrenzen können.

Für die Begrenzung der Depositionsrate bei CVD-Verfahren sind je nach Temperatur- und Druckbereich und Art der CVD-Abscheidung unterschiedliche Mechanismen verantwortlich, die sich in Gas- bzw. Plasmaprozesse und Oberflächenprozesse einteilen lassen. Folgende Prozesse beeinflussen die epitaktische Depositionsrate (als Beispiel diene hier Silan als Prozeßgas): (i) Die Erzeugungsrate und die Art der Silan-Radikale, (ii) der Fluß von Silan-Radikalen zum Substrat (nicht bei thermischer CVD), (iii) die Adsorptions- und Desorptionsrate der Silan-Radikale [58], (iv) der Ionenbeschuß des Substrates aus dem Plasma (bei PECVD) [59], (v) die Bedeckung des Substrates mit adsorbierten H-Atomen und (vi) die H-Desorptionsrate von der Substratoberfläche [58]. Eine allgemeine Einführung in CVD-Abscheidetechniken findet sich in Ref. [60], Ref. [61] vergleicht das Nukleationsverhalten bei MBE und CVD.

Abbildung 2.3 vergleicht die epitaktischen Depositionsraten der oben erwähnten CVD-Verfahren sowie der IAD und LPE. Bei CVD-Verfahren resultiert aus den oben beschriebenen Prozessen insgesamt eine näherungsweise exponentielle Abhängigkeit der Depositionsrate von der Substrattemperatur. Während die Abscheideraten der CVD-Verfahren $r_{dep} \leq 0,1 \mu\text{m}/\text{min}$ betragen, liefert die LPE eine Rate von $r_{dep} = 0,4 \mu\text{m}/\text{min}$ bei 670°C [62] und die MBE von $r_{dep} = 0,33 \mu\text{m}/\text{min}$ bei 500°C [63]. Die ionenassistierte Deposition hingegen ermöglicht epitaktische Depositionsraten von $r_{dep} = 0,8 \mu\text{m}/\text{min}$ bei 550°C . Die Bedeutung einer hohen Abscheiderate liegt in der schnellen und damit kostengünstigen Durchführung des Epitaxieprozesses.

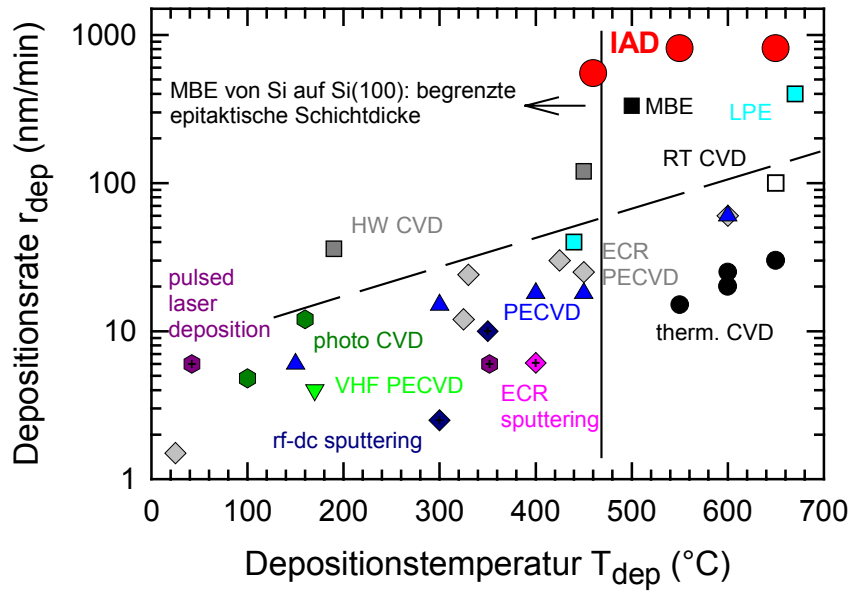


Abbildung 2.3: Vergleich epitaktischer Depositionsraten (Zitate siehe Text) von verschiedenen CVD- und PVD-Verfahren zur Niedertemperaturepitaxie sowie von der LPE und der in dieser Arbeit verwendeten IAD. Die Depositionsrate der CVD-Verfahren steigt ungefähr exponentiell mit der Depositionstemperatur an (gestrichelte Linie), bleibt jedoch ungefähr ≤ 100 nm/min. Die IAD ermöglicht dagegen sehr hohe epitaktische Depositionsraten von 800 nm/min bei 550 °C. Die durchgezogene Linie gibt den Temperaturbereich an, in dem die epitaktische Schichtdicke begrenzt ist [64], siehe Kapitel 2.3.

2.3 Kritische, epitaktische Schichtdicke

Im Gegensatz zur Si-Epitaxie bei hohen Temperaturen wird bei Abscheidungen bei niedrigen Substrattemperaturen ein Abbruch der Epitaxie nach einer epitaktischen Schichtdicke h_{epi} durch einen Übergang zu polykristallinem oder amorphem Wachstum beobachtet. Die Höhe der epitaktischen Schichtdicke h_{epi} und die Grenztemperatur, die für unbeschränktes epitaktisches Wachstum notwendig ist, hängen vom Materialsystem, dem Depositionsverfahren und den Depositionsparametern ab. Der Abbruch der Epitaxie ist für verschiedene Depositionsverfahren und Materialsysteme dokumentiert, scheint jedoch nur bei Halbleitern und nicht bei Metallen aufzutreten [64]. Es wird vermutet, daß die deutlich niedrigeren Abscheidetemperaturen und das Fehlen einer stabilen amorphen Phase bei vielen Metallen dafür verantwortlich ist. Im folgenden werde

ich auf das Phänomen der epitaktischen Schichtdicke bei Si-Homoepitaxie, Ge-Homo- und Heteroepitaxie sowie GaAs-Homoepitaxie eingehen. Eine weitere Einteilung erfolgt nach den Depositionsverfahren: MBE, CVD und Sputterverfahren werden für die Niedertemperaturepitaxie verwendet. Der Schwerpunkt der Betrachtungen zur epitaktischen Schichtdicke liegt auf der Molekularstrahlepitaxie von Si.

2.3.1 Si-Homoepitaxie

Für den Fall der Molekularstrahlepitaxie auf (100)-orientierten Si-Oberflächen haben Eaglesham et al. [65] zum ersten Mal die Existenz einer epitaktischen Schichtdicke h_{epi} bei konstanter Depositionstemperatur während der Abscheidung gezeigt und h_{epi} in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur und der Depositionsrate untersucht [64]. Zuvor hatten bereits Jorke et al. den Abbruch der Epitaxie bei kontinuierlicher Senkung der Substrattemperatur während der Deposition untersucht [66].

Die Temperaturabhängigkeit der epitaktischen Schichtdicke bei der Si-Epitaxie auf (100)-orientiertem Si (Kurzschreibweise: Si/Si(100)) ergibt sich nach Eaglesham zu

$$h_{epi} = h_0 \exp\left(-E_{akt}/k_B T_{dep}\right) \quad \text{Gleichung 2.1}$$

mit dem Vorfaktor h_0 , der ratenunabhängigen Aktivierungsenergie $E_{akt} = 0,45 \pm 0,10$ eV bzw. $0,50 \pm 0,15$ eV für Si/Si(100), siehe Tabelle 2.1, der Boltzmannkonstanten k_B und der Depositionstemperatur T_{dep} . Diese Werte von E_{akt} sind etwas niedriger als die Aktivierungsenergie $E_{akt} = 0,67$ eV für die Diffusion von Si-Atomen auf (100)-orientierten Terrassen.

Der Vorfaktor h_0 weist eine geringe Ratenabhängigkeit auf: Mit zunehmender Depositionsrate r_{dep} verringert sich h_{epi} . Eaglesham et al. bestimmten für Si/Si(100) die Ratenabhängigkeit von h_0 aus einer Anpassung der experimentellen Daten mit dem Vorfaktor h_r :

$$h_0 = h_r r_{dep}^{-0,22}. \quad \text{Gleichung 2.2}$$

Aufgrund der geringen Abhängigkeit von h_0 von der Depositionsrate r_{dep} lassen die vorhandenen Daten mehrere Interpretationsmöglichkeiten zu, Gleichung 2.2 ist daher nur als Näherung zu betrachten.

Eaglesham et al. fanden keine Änderung von h_{epi} bei Benutzung einer Knudsen-Zelle anstelle eines Elektronenstrahlverdampfers zur Si-Verdampfung. Temperschnitte bei $T \geq 500$ °C jeweils nach Deposition einer Epitaxieschicht der Dicke $d < h_{epi}$ erlauben die Abscheidung einer weiteren Epitaxieschicht mit $d < h_{epi}$. Tempern bei $T < 500$ °C dagegen ändert die epitaktische

Schichtdicke bei weiteren Abscheidungen nicht. Eine Unterbrechung des Wachstums, also ein Tempern bei Depositionstemperatur, hat ebenfalls keinen Einfluß auf h_{epi} .

Die bisher getroffenen Aussagen gelten für die Epitaxie auf rekonstruierten Oberflächen (siehe auch Kapitel 6.4.2), die sich nach der thermischen Oxiddesorption im Ultrahochvakuum ausbilden. Die Molekularstrahlepitaxie auf H-terminierten Oberflächen, die nach einem HF-Ätzschritt zur Oxidentfernung entstehen und bei denen freie Si-Bindungen an der Oberfläche mit H abgesättigt sind, zeigt andere Ergebnisse: Eine bei 200 °C abgeschiedene Si-Schicht ist amorph, bei 300 °C wird lokal auf dem Substrat Epitaxie erreicht, bei Depositionstemperaturen über 350 °C ist das epitaktische Wachstum identisch mit dem Wachstum auf nicht mit Wasserstoff terminierten Oberflächen. Demgegenüber ist epitaktisches Wachstum auf H-terminierten Oberflächen nach Ionenbestrahlung, im Gegensatz zur rein thermischen Abscheidung, schon ab Temperaturen von 150 °C möglich, wenn auch mit einer geringeren epitaktischen Schichtdicke h_{epi} .

Murty et al. verglichen epitaktische Schichtdicken von Si-Schichten auf (100)-orientierten Si-Substraten, die mittels MBE mit bzw. ohne Bestrahlung des Substrates mit Ar^+ -Ionen während des Wachstums erzielt werden [67]. Sie stellten fest, daß bei Temperaturen oberhalb von 300 °C die epitaktische Schichtdicke unter Zuhilfenahme von Ar^+ -Ionenbestrahlung höher ist als ohne Ionenbestrahlung und mit Ionen einer Energie $E_{kin} = 50$ eV eine höhere epitaktische Schichtdicke erreicht wird als bei $E_{kin} = 70$ eV.

Eine begrenzte epitaktische Schichtdicke ist auch bei anderen Depositionsverfahren bekannt. Eine Zusammenstellung der Literaturergebnisse zeigt Abbildung 2.4. Die aus der graphischen Darstellung der experimentellen Ergebnisse verschiedener Autoren ermittelte Aktivierungsenergie für die Temperaturabhängigkeit der epitaktischen Schichtdicke liegt im Bereich $E_{akt} = 0,1$ eV [68] ... 0,8 eV [69]. Varhue et al. [70] berichten über Epitaxieexperimente mittels ECR PECVD auf (100)-orientiertem Silicium. Die Autoren finden eine ähnliche Abhängigkeit von h_{epi} von der Depositionstemperatur wie Eaglesham [64] und Murty et al. [67]. Sie stellen fest, daß sich die epitaktische Schichtdicke mit zunehmendem Ionenfluß bei einer Ionenenergie von 13 eV und einem Verhältnis von mind. 135 Ionen pro Adatom verringert. Torres et al. beobachten bei VHF PECVD eine epitaktische Schichtdicke von $h_{epi} = 375$ Å bei einer Depositionstemperatur von $T_{dep} = 170$ °C [19]. Lee et al. [69] untersuchten die epitaktische Schichtdicke im System Si/Si(100) mittels Ionenstrahlputtern (ion-beam sputter (IBS) deposition). Die auf dem Substrat auftreffenden Si-Atome haben hier eine durchschnittliche kinetische Energie von $E_{kin} = 18$ eV. Im Vergleich zu den Ergebnissen von Eaglesham [64] werden höhere epitaktische Schichtdicken h_{epi} erreicht. Taylor et al. [68] untersuchten die epitaktische Schichtdicke im Falle der gepulsten Laser-Deposition (pulsed laser deposition). Sie fanden eine geringere epitaktische Schichtdicke h_{epi} als andere Autoren bei Depositionen mittels MBE oder Sputtern, die Energieverteilung der von ihnen eingesetzten Ionen erstreckt sich jedoch auch bis 135 eV. Eine neue Depositionsme-

thode für die Niedertemperaturepitaxie von Si ist die HWCVD [27]. Auch bei diesem Verfahren wird eine begrenzte epitaktische Schichtdicke festgestellt, genauere Untersuchungen zur Abhängigkeit von der Depositionstemperatur stehen jedoch noch aus [71].

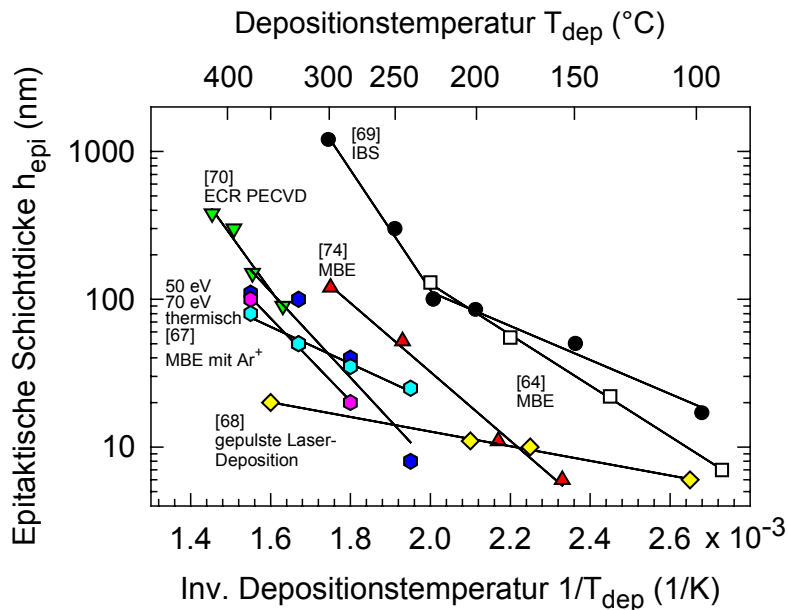


Abbildung 2.4: Ergebnisse verschiedener Autoren zur epitaktischen Schichtdicke bei Si-Homoepitaxie. Unterschiedliche, im Text diskutierte Depositionsverfahren liefern bei gleicher Depositionstemperatur und teilweise ähnlichen Aktivierungsenergien verschieden hohe Werte für h_{epi} .

Die Epitaxie auf Si(111) weist deutliche Unterschiede zu allen anderen Systemen auf: Die Grenzfläche ist sehr rauh, die Stapelfehlerdichte hoch und die für vergleichbare h_{epi} notwendigen Depositionstemperaturen sind höher als bei Si(100). Die Rauigkeit des Überganges epitaktisch/amorph ist deutlich unterschiedlich in den verschiedenen Systemen: Für Si/Si(111) beträgt die Rauigkeit ca. $h_{epi}/2$, für Si/Si(100) ca. $h_{epi}/3$. Für {311}-facettierte Oberflächen gilt $h_{epi}(311) < h_{epi}(100)$ bei einer leicht höheren Aktivierungsenergie.

2.3.2 Ge-Homo- und Heteroepitaxie sowie GaAs-Homoepitaxie

Eaglesham et al. untersuchten ebenso die epitaktische Schichtdicke h_{epi} bei Heteroepitaxie von Ge/Si(100) [8] und GaAs/GaAs(100) [64] und fanden ähnliche Temperatur- und Ratenabhängigkeiten und ähnliche Aktivierungsenergien wie für das System Si/Si(100). Im System

Ge/Si(100) entstehen bei heteroepitaktischem Wachstum unabhängig vom Phänomen der epitaktischen Schichtdicke h_{epi} Defekte aufgrund der Gitterfehlpassung. Liliental-Weber et al. [72] demonstrierten ebenfalls den Abbruch der Epitaxie bei der Homoepitaxie von GaAs auf GaAs(100): Nach epitaktischer Deposition der Schichtdicke h_{epi} geht das Wachstum aus einem defektreichen, {111}-orientierten Bereich in polykristallines, säulenartiges Wachstum über, die Rauigkeit des Überganges epitaktisch/amorph beträgt ca. $h_{epi}/4$.

Die epitaktische Schichtdicke h_{epi} bei Homoepitaxie von Ge auf Ge(001) ist thermisch aktiviert und steigt mit sinkender Depositionsrate [73]. Die Ge-Schicht besteht aus drei Zonen: Die erste Zone wächst defektfrei, die zweite enthält Stapelfehler und Mikrozwillinge auf {111}-orientierten Si-Ebenen und geht schließlich in die dritte, amorphe Zone über.

Tabelle 2.1 zeigt die Aktivierungsenergien, die aus der Temperaturabhängigkeit der epitaktischen Schichtdicke gewonnen wurden, und die minimalen Temperaturen T_{dep}^* für unbegrenztes epitaktisches Wachstum für verschiedene Materialsysteme.

Tabelle 2.1: Aktivierungsenergie E_{akt} für die Temperaturabhängigkeit der epitaktischen Schichtdicke und minimale Temperatur T_{dep}^* für unbegrenztes, epitaktisches Wachstum für verschiedene Materialsysteme.

Materialsystem	Aktivierungsenergie E_{akt} (eV) für h_{epi}	T_{dep}^* (°C)	Referenz
Si/Si(100)	$0,45 \pm 0,10$	470	[64]
	$0,50 \pm 0,15$		[74]
Si/Si(311)	$0,5 \pm 0,1$?	[64]
Ge/Si(100)	$0,5 \pm 0,1$	170	[64]
GaAs/GaAs(100)	$0,7 \pm 0,2$	240	[64]
Ge/Ge(001)	$0,47 \pm 0,10$ (gesamte kristalline Schicht)	?	[73]
	$0,58 \pm 0,10$ (defektfreie Schicht)		

2.3.3 Erklärungsmodelle für das Phänomen der epitaktischen Schichtdicke h_{epi}

Es werden unterschiedliche Modelle diskutiert, um den Abbruch der Epitaxie bei niedrigen Temperaturen zu erklären. Bei allen Materialsystemen außer Si/Si(111) kann ein Entstehen der amorphen Phase durch hohe Defektdichten in der kristallinen Phase ausgeschlossen werden: Sowohl die dazu notwendigen Dichten von ausgedehnten Defekten von $> 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ als auch die von Punktdefekten von $> 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ wurden nicht beobachtet [64]. Auch eine kontinuierliche

Zunahme der Defektdichte kann nach Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen als Ursache ausgeschlossen werden.

Es gibt jedoch deutliche Hinweise darauf, daß eine Aufrauung der Wachstumsoberfläche zur Bildung von $\{111\}$ -orientierten Facetten führt. $\{111\}$ -orientierte Oberflächen besitzen die niedrigste Oberflächenenergie im Vergleich zu $\{100\}$ -, $\{110\}$ - und $\{113\}$ -orientierten Oberflächen und sind daher thermodynamisch am stabilsten [75]. Die Bildung eines Zwillings auf einer solchen Facette hat nur eine geringe Aktivierungsenergie, und bei einer hohen Zwillingsdichte kann amorphes Wachstum energetisch günstiger sein als kristallines und somit zum Abbruch der Epitaxie führen. Verschiedene Mechanismen können für die Aufrauung der Oberfläche verantwortlich sein: Die bei niedrigen Temperaturen ohnehin geringe Adatomdiffusionslänge wird durch Adsorbate wie z. B. Wasserstoff weiter verringert, Diffusionsbarrieren an Stufen können einen Nettofluß von Adatomen in eine Richtung verursachen und damit die Rauigkeit erhöhen. Die epitaktische Schichtdicke verringert sich logarithmisch mit steigendem H-Partialdruck in der Depositionskammer, der aber nach Eaglesham nicht für den Abbruch der Epitaxie verantwortlich ist. Der direkte Einfluß von Wasserstoff auf den Abbruch der Epitaxie scheint auch wenig wahrscheinlich, da sich die H-Partialdrücke bei den verwendeten Depositionsverfahren MBE und ECR PECVD um ca. sechs Größenordnungen unterscheiden, die epitaktischen Schichtdicken jedoch ähnlich sind. Das Tempverhalten der epitaktischen Schichten deutet darauf hin, daß Verunreinigungen wie z. B. Sauerstoff und Kohlenstoff keine dominierende Rolle bei dem Abbruch der Epitaxie spielen.

Murty und Atwater schlagen die Bildung von $\{111\}$ -Facetten auf der (100) -orientierten Wachstumsoberfläche mit nachfolgender Zwillingskorngrenzbildung als Mechanismus für den Abbruch der Epitaxie vor [76]. Bei sehr niedrigen Temperaturen $T_{dep} < 150$ °C führt dies zum sofortigen Übergang zu amorphem Wachstum, bei Temperaturen im Bereich 150 °C $< T_{dep} < 450$ °C zunächst zu polykristallinem Wachstum und bei sehr hoher Defektdichte anschließend zum amorphen Wachstum.

Bei der Homoepitaxie auf Si(111) zeigen TEM-Aufnahmen jedoch sehr hohe Defektdichten, die möglicherweise die oben angegebenen Grenzwerte überschreiten können. In diesem Fall ist amorphes Wachstum energetisch günstiger als kristallines mit hohen Defektdichten. Bei der Heteroepitaxie von Ge/Si(100) scheinen trotz der Gitterfehlpassung und der daraus resultierenden Defekte die gleichen Mechanismen für den Abbruch der Epitaxie verantwortlich zu sein wie bei der Homoepitaxie auf Si(100).

Szeles et al. bestätigen in Positronenannihilations-Untersuchungen [77] die erstmals von Perovic et al. [78] beschriebene Beobachtung, daß in einer anfänglich defektfreien Schicht die Dichte von Leerstellen-Clustern mit der Schichtdicke wächst und bezeichnen das Auftreten dieser Leerstellencluster als Vorstufe für den Abbruch der Epitaxie.

Die Erhöhung der epitaktischen Schichtdicke bei Bestrahlung der Wachstumsoberfläche mit Ar^+ -Ionen wird weniger auf das Sputtern von Wasserstoff zurückgeführt als vielmehr auf den Effekt der Verringerung der Oberflächenrauigkeit: Durch Stöße mit energiereichen Si-Atomen aus der Gasphase werden die durch zweidimensionales Inselwachstum bei niedrigen Substrattemperaturen entstehenden Gräben zwischen den Inseln epitaktisch mit Adatomen besetzt. Dies verzögert die Ausbildung der amorphen Phase. Murty et al. schlagen das „subplantation“ Modell (siehe Kapitel 8.1) als Erklärung für das beobachtete epitaktische Wachstum auf H-terminierten Oberflächen bei Einsatz niederenergetischer Ionen vor [43]: Niederenergetische Si-Ionen durchdringen die Si-Oberfläche, der Kristall wächst „von innen heraus“ unter Beibehaltung der H-terminierten Oberfläche. Siliciumatome dagegen mit ihrer geringeren kinetischen Energie dringen nicht in das Substrat ein, ihre Mobilität auf der Oberfläche wird durch adsorbierten Wasserstoff verringert, die Oberflächenrauigkeit steigt damit und nachfolgend bricht die Epitaxie ab.

Fazit

Epitaktisches Wachstum von Si, Ge und GaAs bei niedrigen Depositionstemperaturen bricht nach einer epitaktischen Schichtdicke h_{epi} ab und geht in polykristallines oder amorphes Wachstum über. Die epitaktische Schichtdicke ist thermisch aktiviert und verringert sich mit steigender Depositionsrate und höherem H-Partialdruck. Die Grenztemperatur, oberhalb derer unbegrenztes epitaktisches Wachstum möglich ist, hängt vom Materialsystem ab. Ionenunterstützte Verfahren können höhere epitaktische Schichtdicken h_{epi} ermöglichen als die MBE [69]. Die Ursache oder die Kombination von Ursachen für den Zusammenbruch des epitaktischen Wachstums sind noch nicht abschließend geklärt. Es gibt jedoch starke Hinweise darauf, daß eine Aufrauung der Wachstumsoberfläche zur Bildung von $\{111\}$ -orientierten Facetten führt. Eine hohe Zwillingsdichte auf einer solchen Facette kann amorphes Wachstum energetisch favorisieren und somit zum Abbruch der Epitaxie führen. Verschiedene Mechanismen wie die geringe Adatomdiffusionslänge bei niedrigen Temperaturen, die weitere Verringerung der Mobilität durch Adsorbate wie z. B. Wasserstoff, oder Diffusionsbarrieren an atomaren Stufen auf der Wachstumsoberfläche können für die Aufrauung der Oberfläche verantwortlich sein. Neben Wasserstoff können auch Verunreinigungen wie Kohlenstoff und Sauerstoff eine Rolle spielen. Da diese Verunreinigungen anlagen- bzw. prozeßspezifisch sind, wird eine Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Studien erschwert. Die größte Fehlerquelle bei einem Vergleich der Daten für h_{epi} besteht jedoch vermutlich in unterschiedlichen Temperaturkalibrierungen, deren Abweichungen voneinander mehrere 10 °C betragen können. So beträgt der Fehler bei der Aktivierungsenergie $\Delta E_{akt} \approx 0,1$ eV bei einer Temperaturabweichung von 40 °C.

Kapitel 3

Herstellung epitaktischer Si-Schichten mittels ionenassistierter Deposition

Nachdem in vorangegangenen Kapiteln verschiedene Methoden zur Niedertemperaturepitaxie von Silicium vorgestellt wurden, wird hier nun ein Überblick über Methoden der Probenreinigung und Oxidentfernung zur Vorbereitung der Epitaxie gegeben sowie das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Verfahren der ionenassistierten Deposition erläutert.

3.1 Probenreinigung und Oxidentfernung

Die Probenvorbehandlung vor der Epitaxie ist einer der wichtigsten Schritte beim Epitaxieprozeß überhaupt. Die strukturelle Qualität der Si-Oberfläche vor Beginn der Epitaxie hat entscheidenden Einfluß auf die Schichtqualität.

Grundsätzlich lassen sich Oberflächenvorbehandlungen in *ex-situ* und *in-situ* (= außerhalb bzw. innerhalb der Depositionskammer) Vorbehandlungen trennen. Ex-situ Prozesse bestehen in der Regel aus naßchemischen Reinigungsschritten, die zumeist gleichzeitig eine Oxidation der Si-Oberfläche und einen nachfolgenden Oxid-Ätzschritt beinhalten. In-situ Probenvorbehandlungen umfassen z. B. Sputtern, H-Plasma-Behandlung und thermische Oxiddesorption im Epitaxiereaktor selbst.

Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über verschiedene ex-situ und in-situ Methoden zur Probenreinigung und Oxidentfernung. Besondere Beachtung verdienen dabei die Veröffentlichungen, in denen die Qualität der Probenvorbehandlung vor der Epitaxie durch Untersuchung einer nachfolgend abgeschiedenen Epitaxieschicht nachgewiesen wurde, z. B. durch Bestimmung der Ätzgrubendichte.

Tabelle 3.1: Übersicht über verschiedene *ex-situ* und *in-situ* Methoden der Probenreinigung und Oxidentfernung vor der Epitaxie (SC = standard cleaning).

Methoden	Prozeß	Referenz
<i>ex-situ Probenreinigung:</i>		
RCA-Reinigung	SC 1: NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O, SC 2: HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O	[79]
Shiraki	Alkohol, HNO ₃ , NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O, HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O	[80]
Piranha	H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ = 3:1	[81]
UV Ozon-Reinigung	nach naßchem. Reinigung und HF-Dip UV-Bestrahlung in gefilterter Luft, Oxid- und C-Entfernung bei 820 ... 900 °C für 5 min	[82]
<i>ex-situ Oxidentfernung:</i>		
verdünnte HF (DHF)	H ₂ O:HF = 10:1	[83]
	H ₂ O:HF = 19:1, 15 s	[84]
	H ₂ O:HF = 98,5:1,5, DI 20 °C bzw. 100 °C	[85]
	HF/Ethanol	[86]
	HF:HCl = 1:19	[87]
	fünfstufiger Entfettungsprozeß, elfstufiger Ätzprozeß (HNO ₃ , H ₂ O:NH ₄ F:HF = 12:7:1) mit HF-Dip als letztem Schritt, Probentransport zur Anlage in Vaku- umgefäß, 500 °C, 15 min, ZnS-Epitaxieschichten auf Si(100)	[88]
gepufferte HF (BHF)	pH = 5 ... 7,8; Dauer 3 min, 10 s DI spülen	[89]
	NH ₄ F/HF + NH ₄ OH oder + HCl, pH = 0 ... 12	[90]
HF-Dampf	HF-Dampf von H ₂ O:HF = 9 ... 3:1 für mehr als 1 min	[91]
<i>in-situ Probenreinigung:</i>		
Ar ⁺ -Ionen	E_{kin} = wenige eV	[92]
H ₂ -Plasma	nach <i>ex-situ</i> RCA-Reinigung	[93]
<i>in-situ Oxidentfernung:</i>		
thermische Oxid-desorption	760 °C, 3 s	[12]
	850 ... 900 °C, 15 min, natürliches Oxid	[94]
	660 °C in H ₂ -Fluß nach HF-Dip 10 % für 20 ... 30 s	[95]
	800 °C, 2 min, gleichzeitige Si-Verdampfung mit Rate 0,6 Å/s	[96]
	Ozon-Reinigung, 780 °C	[97]
	800 °C, 15 min, gleichzeitige Ga-Verdampfung mit Rate 0,1 ML/s	[98]
Ar ⁺ -Sputtern	< 800 °C, Vorspannung 50 V	[99]
H ₂ -Plasma	500 °C, 60 min	[100]
	Ar/H-Plasma, keine naßchemische Reinigung	[101]

Die wohl am häufigsten verwendete naßchemische Reinigungsprozedur für Si ist die RCA-Reinigung [79], die in einem ersten Schritt (SC 1 = standard clean 1) in einer Lösung aus $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ organische Verunreinigungen von der Si-Oberfläche entfernt und ein dünnes Oxid an der Oberfläche bildet. Nach einem kurzen Ätzschritt (Dip) in verdünnter HF zur Oxidentfernung wird die Probenoberfläche in einer $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (SC 2) von metallischen Verunreinigungen gesäubert und nochmals oxidiert. Das naßchemisch erzeugte Oxid kann nun ex-situ in verdünnter HF (diluted HF, DHF), in gepufferter HF (buffered HF, BHF) oder mit HF-Dampf entfernt werden. In diesen Fällen ist die Oberfläche mit Wasserstoff terminiert und bleibt für eine Zeitdauer von mindestens zehn Minuten oxidfrei bei Lagerung an Atmosphäre [83]. Naßchemische Verfahren werden in der Regel angewandt, wenn Proben Temperaturen von ca. $800\text{ }^\circ\text{C}$ zur in-situ Oxidation nicht anwendbar sind. Verschiedene Autoren berichten von niedrigen Verunreinigungskonzentrationen von $[\text{C}] = 0,03\text{ ML}$ [88] an der gereinigten Oberfläche und sehr niedrigen Defektdichten von 10^3 cm^{-2} in den nachfolgend abgeschiedenen Epitaxieschichten [96, 82].

Nach einem HF-Dip ist die Si-Oberfläche mit Wasserstoff terminiert. Dieser Wasserstoff desorbiert je nach Konfiguration bei unterschiedlichen Temperaturen während der Aufheizphase der Probe im Epitaxiereaktor: Mono-, Di- bzw. Trihydride desorbieren bei ca. $550, 400, \text{ bzw. } 200\text{ }^\circ\text{C}$ [102]. Eine H-terminierte Oberfläche ermöglicht epitaktisches Wachstum im Temperaturbereich von $425 \dots 650\text{ }^\circ\text{C}$ und oberhalb von $750\text{ }^\circ\text{C}$ [83]. Im dazwischenliegenden Temperaturbereich leidet die Qualität der Epitaxieschicht unter der Adsorption von Fremdatomen an der Oberfläche nach Desorption des Wasserstoffs.

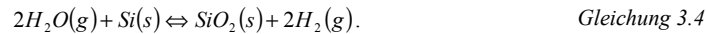
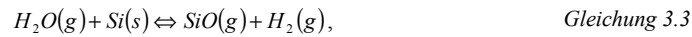
Eine andere Möglichkeit der Oxidentfernung besteht in der Anwendung von in-situ Verfahren im Depositionsreaktor selbst, so daß, ohne das Vakuum zu brechen, im direkten Anschluß an die Oxidentfernung die epitaktische Abscheidung beginnt. Hier verläuft die thermische Desorption des Siliciumoxids bei Temperaturen um $800\text{ }^\circ\text{C}$ nach der Reaktionsgleichung



mit (s) = solid = fest und (g) = gasförmig.

Je nach Proben temperatur, Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck im Reaktor verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht: Eine zunehmende Proben temperatur bewirkt eine Verschiebung in Richtung Oxidation, ein höherer Sauerstoff- bzw. Wasserdampfpartialdruck in Richtung Oxidation der Si-Oberfläche [103, 104]:





Zur Desorption von Kohlenstoff von der Si-Oberfläche sind Temperaturen von ca. 1200 °C notwendig [105]. Daher kann dem Schritt der Oxidentfernung ein kurzzeitiges Erhitzen der Probe auf ca. 1200 °C folgen.

Verschiedene Autoren haben Prozessschritte entwickelt, die eine Oxiddesorption bei Temperaturen < 800 °C bzw. mit deutlich geringerem thermischen Budget ermöglichen. So wird eine Oxiddesorption schon bei 500 °C und einer Dauer von 15 min nach einer aufwendigen naßchemischen Reinigung berichtet, die als wesentlichen Ätzschritt eine Behandlung in H₂O:NH₄F:HF beinhaltet [88]. Die Kombination von DHF-Ätzschritt und thermischer Oxiddesorption kann zur Oxidentfernung bei 800 °C schon nach 3 s führen [84] und damit das thermische Budget wesentlich verringern. Dies sind interessante Ansätze gerade für die Niedertemperaturepitaxie, bei der die Verwendung von Fremdsubstraten in der Regel die Prozeßtemperatur begrenzt.

Bei den Abscheidungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit hat sich die naßchemische Probenreinigung mittels RCA-Reinigung mit anschließendem trocken blasen mit Stickstoff und in-situ Oxiddesorption für 10 min bei 810 °C bewährt. Zu den Ergebnissen dieser und anderer Probenvorbehandlungen vor der Epitaxie siehe Kapitel 6.1.

3.2 Depositionsanlage und Depositionsprozess

Die Abbildungen 3.1 (a) und (b) zeigen eine schematische Darstellung bzw. ein Photo der Anlage zur ionenassistierten Deposition, Abbildung 3.2 stellt ein vereinfachtes, vakuumtechnisches Schemabild dar. Die Depositionsanlage besteht aus einem Ultrahochvakuum (UHV)-System Uni 107 P der Firma Riber und einer Ladekammer. Die Depositionskammer setzt sich aus einem unteren und einem oberen Teilstück zusammen. Das doppelwandige, wassergekühlte obere Teilstück läßt sich mit einem pneumatischen Lift zu Wartungs- und Installationszwecken anheben. Im unteren Teilstück befinden sich der über ein Schiebeventil abtrennbare Pumpensumpf mit Ionengerter- und Titansublimationspumpe sowie einer Flüssigstickstoff-Kühlfalle. Bei Abscheidungen in H₂-Atmosphäre (siehe Kapitel 6.6) kann zusätzlich eine Turbopumpe zugeschaltet werden. Ein Viton-Dichtring verbindet beide Teilstücke, dies begrenzt den Basisdruck der Anlage auf ca. 10⁻⁷ Pa. Die Siliciumverdampfung erfolgt mit einem Elektronenstrahlverdampfer der Firma AP&T, die Si-Schichten können in-situ mit Bor und Phosphor aus Effusionszellen der Firma MBE-Komponenten dotiert werden. Der Dotierstoff Bor wird dabei in elementarer Form bei Temperaturen von ca. 1700 ... 1950 °C sublimiert, Phosphor entsteht durch Dekomposition

von GaP bei Temperaturen von ca. 760 ... 820 °C. Die Substrate befinden sich ca. 30 cm oberhalb von Elektronenstrahlverdampfer und Dotierquellen und werden von vier Halogenlampen auf bis zu ca. 820 °C geheizt. Der Probenhalter und die Lampenhalterung sowie andere temperaturbelastete Bauteile bestehen aus Mo-Blechen, so daß Temperaturstabilität und Minimierung von Kontaminationen in der Anlage gewährleistet sind.

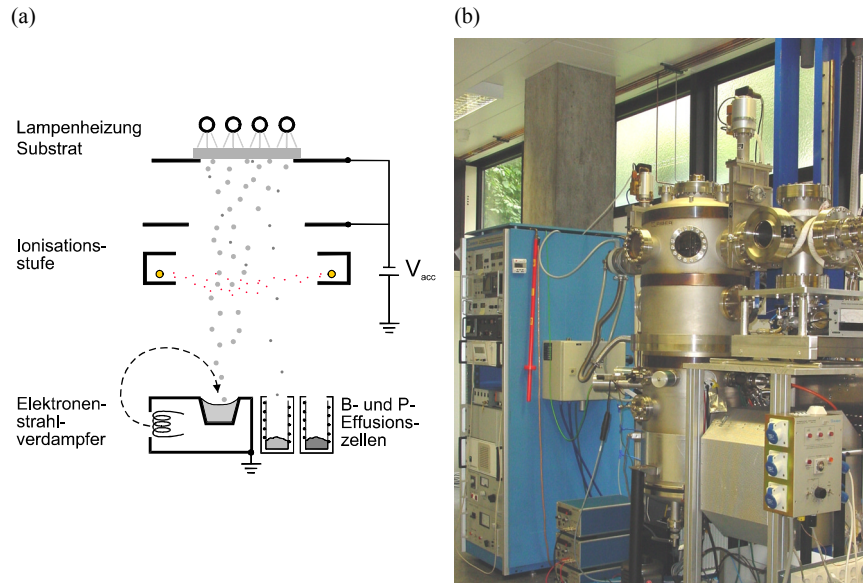


Abbildung 3.1: (a) Schematische Darstellung des Depositionsreaktors zur ionenassistierten Deposition. Silicium wird mittels eines Elektronenstrahlverdampfers verdampft und in-situ durch Sublimation von Bor bzw. Phosphor dotiert. Eine Ionisationsstufe ionisiert ca. 1 % der hindurchtretenden Si-Atome durch Elektronenbeschuß aus einem glühenden W-Draht. Eine Spannung von $V_{acc} = 20 \text{ V}$ beschleunigt die Si-Ionen zum Substrat hin, das mittels Halogenlampen geheizt wird. (b) Photo der IAD-Anlage. Im Vordergrund sind Schleusenkammer und Iongetterpumpe zu sehen, dahinter die Depositionskammer, links befindet sich der Elektronikschrank.

Der entscheidende Unterschied zu einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage besteht in der ringförmigen Ionisationsstufe, die aus einem widerstandsgeheizten W-Draht und verschiedenen Mo-Elektroden und -Abschirmblechen besteht und sich zwischen Elektronenstrahlverdampfer und Substrat befindet. Die durch thermische Emission aus dem glühenden W-Draht erzeugten Elektronen werden durch eine Ionisationsspannung von $V_{ion} = 100 \text{ V}$ beschleunigt und ionisieren einen Bruchteil von ca. 1 % der durch die ringförmige Ionisatoranordnung hindurchtretenden Si-

Atome. Eine Saugspannung von $V_{lens} = 100$ V fokussiert im Bereich der Ionisationsstufe die Si^+ -Ionen in Richtung des Substrates. Die an die Beschleunigungselektrode und das Substrat angelegte Beschleunigungsspannung V_{acc} bestimmt die Energie der Si^+ -Ionen und kann im Bereich 0 ... 1250 V variiert werden.

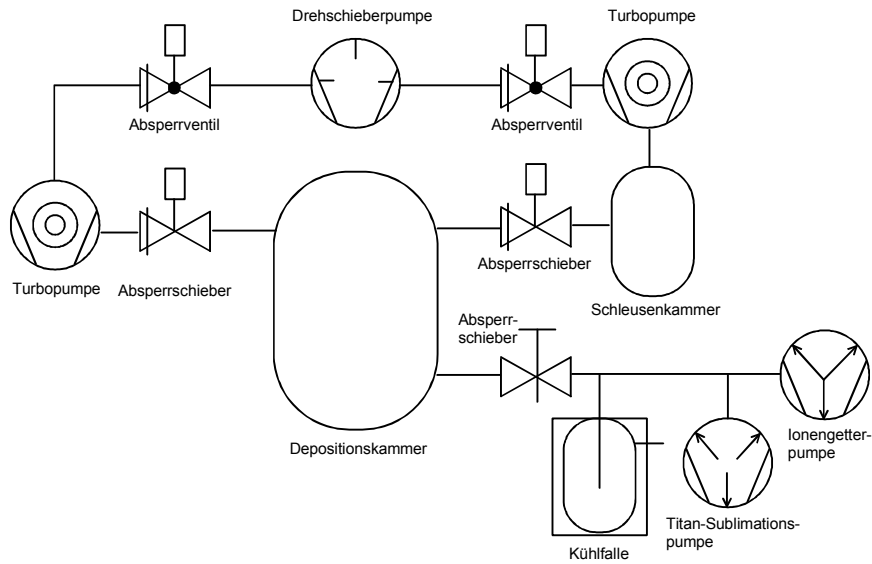


Abbildung 3.2: Vereinfachtes vakuumtechnisches Schemabild der Anlage zur ionenassistierten Deposition.

Der Restgasdruck während einer Deposition beträgt ca. 5×10^{-6} ... 5×10^{-5} Pa und wird von H_2 dominiert, wie Messungen mit einem Balzers QMS 422 Massenspektrometer zeigen. Während jeder Deposition werden die relevanten Partialdrücke aufgezeichnet. Zugleich dient das Massenspektrometer zur Regelung der Si-Depositionsrates. Dazu wird das Masse 14-Signal (Si^{++} -Ion) detektiert und in ein analoges Ausgangssignal gewandelt, das invertiert als Eingangssignal am Steuergerät des Elektronenstrahlverdampfers anliegt.

Die Geometrie Elektronenstrahlverdampfer – Dotierquellen – Substrat ist bezüglich der Homogenität der Abscheidung für ein rotierendes Substrat optimiert. Da sich der Rotationsmechanismus im Laufe der Arbeit jedoch als unzuverlässig erwies und nicht mit vernünftigem Aufwand verbessert werden konnte, werden die Depositionen mit nicht-rotierendem Substrat

durchgeführt. Die Schichtdickeninhomogenität und die Dotierstoffinhomogenität bei Phosphordotierung betragen dabei auf einer Fläche von ca. $9 \times 9 \text{ cm}^2$ weniger als 20 %.

Der Depositionsprozess beginnt mit dem Einschleusen der Substrate in die Depositionskammer. Es folgt eine Temperaturbehandlung bei $290 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min, die der Desorption von H_2O - und CH -Adsorbaten von der Probenoberfläche dient. Nach Einleiten des Flüssigstickstoffs in die Kühlfalle wird das naßchemische Oxid von der Probenoberfläche bei $810 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem zehnmütigen Heizschritt entfernt. Die Siliciumabscheidung beginnt unmittelbar im Anschluß an die Oxidentfernung, die Temperatur wird während der Abscheidung des p^+ -Typ „back surface field“ (BSF) auf die gewünschte Depositionstemperatur verringert. Wurde das Oxid naßchemisch mittels HF-Ätzschritt vor dem Einschleusen der Proben entfernt, so startet die Deposition unter Weglassen des Heizschrittes bei $810 \text{ }^\circ\text{C}$ direkt nach Erreichen der Depositionstemperatur. Bei Abscheidung einer $\text{p}^+/\text{p}/\text{n}^+$ -Schichtfolge erfolgt der Übergang vom p^+ -Typ BSF zur p -Typ Schicht durch Verringerung der Borquellentemperatur, die n^+ -Typ Schicht wird durch Wechsel der Dotierung von Bor auf Phosphor hergestellt. Der Übergang vom p - zum n^+ -Typ Bereich geschieht durch Überkompensation der Bordotierung.

Kapitel 4

Methoden zur strukturellen und elektrischen Charakterisierung von Si-Schichten

In diesem Kapitel werden verschiedene Methoden zur strukturellen und elektrischen Charakterisierung von Si-Epitaxieschichten beschrieben. Die Messungen werden teilweise an den Epitaxieschichten selbst durchgeführt, zum Teil werden die aus den Epitaxieschichten hergestellten Bauelemente charakterisiert. Die Beschreibung der Meßmethoden ist auf das Funktionsprinzip beschränkt, weitere Informationen zu den Charakterisierungsmethoden finden sich in der angegebenen Literatur.

4.1 Defektätze

Das chemische Defektätzen ist eine wichtige Methode zur strukturellen Charakterisierung von Epitaxieschichten, da sie ohne aufwendige Probenpräparation schnell quantitative Ergebnisse liefert. Der Ätzangriff einer solchen Ätzlösung ist anisotrop mit einer erhöhten Ätzrate an Kristallinhomogenitäten, die an der Si-Oberfläche von ausgedehnten Defekten in der Epitaxieschicht verursacht werden. Die in dieser Arbeit verwendete Secco-Ätzlösung [106] aus $K_2Cr_2O_7(aq)$ und HF ist für verschiedene Oberflächenorientierungen wie z. B. (100)- und (111)-Orientierungen und für einen weiten Dotierungsbereich geeignet. Die Durchstoßpunkte von ausgedehnten Defekten wie Versetzungen und Stapelfehler durch die Probenoberfläche werden von der Secco-Ätzlösung in charakteristischer Weise angeätzt und sind somit einer Auswertung mittels lichtoptischer Methoden zugänglich. So erscheinen z. B. Versetzungen auf einer (100)-orientierten Oberfläche als ovale Ätzgruben im Lichtmikroskopbild. Die Verwendung eines Nomarski Differential Interferenzkontrast-Zusatzes [107] am Lichtmikroskop ermöglicht die Detektion atomarer Höhenunterschiede auf der Probenoberfläche [108] und ist somit zur Betrachtung der Ätzgruben besonders gut geeignet.

Die zu untersuchenden Proben werden mittels SC1 [79] gereinigt, um organische Verunreinigungen von der Probenoberfläche zu entfernen, die durch Maskierung der Si-Oberfläche die Ätzgrubenauswertung beeinflussen können. Die Ätzdauer beträgt zwischen 30 und 240 s, wobei das Ätzen sukzessive mit jeweils nachfolgender Betrachtung der Probenoberfläche im Lichtmikroskop erfolgt. Mit einer CCD-Kamera werden Aufnahmen der Probenoberfläche digital gespeichert, die Dichte von Versetzungen und Stapelfehlern wird durch Auszählen der angeätzten Defekte mit Hilfe des Software-Paketes Image Tool [109] bei bekannter Fläche des Bildes ermittelt.

4.2 Positronenannihilation

Die Methode der Positronenannihilation erlaubt die Bestimmung der Dichte und Art von Punktdefekten und wird bei Si insbesondere zur Untersuchung von Leerstellen und Leerstellenkomplexen eingesetzt. Abbildung 4.1 (a) illustriert die Meßmethode: Positronen werden in die zu untersuchende Probe implantiert und thermalisieren. Nach Diffusion durch die Probe werden die Positronen teilweise von Leerstellen eingefangen und annihilieren anschließend mit Elektronen unter Aussendung von zwei γ -Quanten einer Energie von je 511 keV. Die Lebensdauer τ bzw. die Diffusionslänge der Positronen erlaubt einen Rückschluß auf Defekte in der Probe. Die Doppler-Verbreiterung der Annihilations- γ -Quanten hängt von der Impulsverteilung des beteiligten Elektrons ab und unterscheidet sich für Annihilationen im perfekten Kristall und an Leerstellen. Der S_{shape} -Parameter berechnet sich zu

$$S_{shape} = \frac{A_s}{A_0} \quad \text{mit} \quad A_s = \int_{E_0 - E_s}^{E_0 + E_s} dE f_\gamma(E). \quad \text{Gleichung 4.1}$$

Dabei ist $f_\gamma(E)$ das Doppler-verbreiterte Spektrum der γ -Quanten, $E_0 = 511$ keV die Energie der Annihilations- γ -Quanten, $E_s = 0,8$ keV und A_0 die Gesamtzahl der registrierten Ereignisse unter der Kurve, siehe Abbildung 4.1 (b). Der Wert von E_s ist so gewählt, daß für eine defektfreie Probe $S_{shape} = 0,5$ gilt. Hohe S_{shape} -Werte deuten auf Annihilationen an Leerstellendefekten hin. Eine Übersicht über Positronen-Annihilationsmessungen gibt Ref. [110].

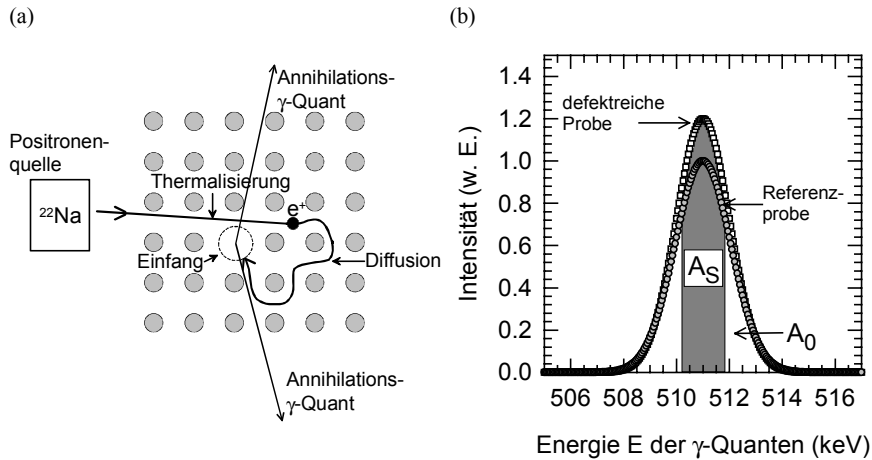


Abbildung 4.1: (a) Schemabild der Vorgänge bei der Positronenannihilation. (b) Das Spektrum der Annihilations- γ -Quanten ist durch den Impuls des an der Annihilation beteiligten Elektrons Doppler-verteilt. Der S_{Shape} -Parameter, der relativ zu einer defektarmen Referenzprobe betrachtet wird, ist definiert als das Verhältnis der in dem Energiefenster von $511 \pm 0,8$ keV registrierten Ereignisse A_S zur Gesamtzahl A_0 der Ereignisse des Annihilationspeaks.

4.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) [111] eignet sich als lokal hochauflösende Methode zur Untersuchung der Oberflächentopographie. Für diese Arbeit steht ein Gerät der Firma Burleigh mit Meßspitzen von Orion und Ansterelektronik von RHK zur Verfügung, das Messungen an Atmosphäre mit einem maximalen Scanbereich von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ erlaubt. Bei der AFM-Messung, siehe Abbildung 4.2, setzt eine Si-Meßspitze mit einer Kraft von wenigen nN auf der Probe auf, die von Piezoelementen in x-, y- und z-Richtung bewegt wird. Die Position eines von der Meßspitze reflektierten Laserstrahls auf einem Vierquadranten-Detektor wird über einen Regelkreis durch Nachführen der Probe in z-Richtung während eines xy-Scans konstant gehalten. Die Länge des Nachführweges in Abhängigkeit von der lateralen Position der Probe ergibt die lokale Probenhöhe, die Gesamtheit der (x,y,z)-Datenpunkte die Oberflächentopographie.

Die Auswertung der AFM-Aufnahmen ermöglicht die Bestimmung der RMS (= root mean square, mittlere Quadratwurzel)-Rauigkeit. Die Höhengauflösung des AFM beträgt bei den genannten Einsatzbedingungen einige Å.

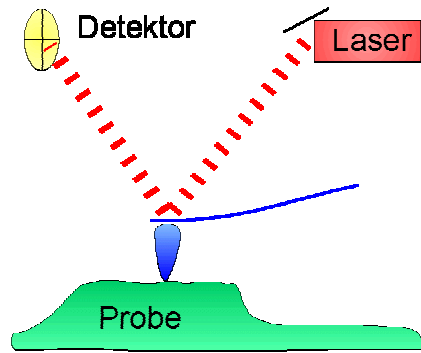


Abbildung 4.2: Prinzipskizze der Signaldetektion beim Rasterkraftmikroskop. Ein Laserstrahl wird von der AFM-Spitze auf einen Vierquadrantendetektor reflektiert, der Auslenkungen der AFM-Spitze detektiert (Abbildung erstellt von T. Friedlmaier).

4.4 Raumtemperatur-Halleffekt-Messungen

Halleffekt-Messungen bei Raumtemperatur ermöglichen die Bestimmung des spezifischen Widerstandes der Epitaxieschicht sowie der Majoritätsladungsträgerkonzentration n_h bzw. n_e und -beweglichkeit μ_h bzw. μ_e [112]. In einer stromdurchflossenen Probe entsteht durch Ablenkung der Ladungsträger in einem senkrecht zum Stromfluß angelegten magnetischen Feld eine Spannung. Der Betrag des hieraus ermittelten Hall-Koeffizienten R_H ist ein Maß für die Majoritätsladungsträgerkonzentration, das Vorzeichen von R_H gibt die Art der Majoritätsladungsträger an. Für die Messung werden näherungsweise quadratische Proben mit aufgedampften, ungetemperten Pd/Al-Kontakten in van der Pauw-Struktur [113] benutzt, siehe Abbildung 4.3. Die Verwendung von hochohmigen ($\rho > 10 \text{ k}\Omega\text{cm}$, bordotiert) Substratwafern für die Epitaxieschichten schließt eine Beeinflussung des Meßergebnisses durch Ladungsträger aus dem Substrat bei den in dieser Arbeit gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen $n_{h/e} > 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ aus.

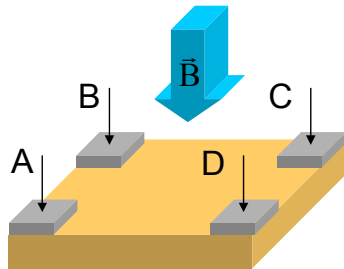


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung einer Halleffekt-Messung mit van der Pauw-Probengeometrie. Bei einem Stromfluß zwischen C und D erfolgt die Spannungsmessung zwischen A und B, entsprechendes gilt für den Stromfluß zwischen D und A. Aus diesen Meßwerten läßt sich der spezifische Widerstand ρ der Epitaxieschicht bestimmen. In einem Magnetfeld \vec{B} erfolgt die Messung der Hallspannung zwischen A und C bei einem Stromfluß von B nach D und entsprechend in Richtung der anderen Diagonalen (Abbildung erstellt von R. Dassow).

4.5 Strom-Spannungskennlinien-Messung an Solarzellen

Durch Absorption von Licht mit einer Energie größer als die der Bandlücke E_g von 1,12 eV werden in Silicium Elektron-Loch-Paare generiert. Das elektrische Feld in der Raumladungszone (RLZ) eines ladungstrennenden Überganges trennt die Elektron-Loch-Paare und stellt sie einem äußeren Stromkreis zur Verfügung: Die Elektronen im n^+ -Typ Emitter durchlaufen den äußeren Stromkreis und rekombinieren abschließend am Basiskontakt an der Rückseite der Solarzellen. Der ladungstrennende Übergang besteht bei den in dieser Arbeit verwendeten Solarzellenproben aus einem epitaktisch abgeschiedenen pn-Übergang. Abbildung 4.4 (a) zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Solarzellen mit epitaktischem Absorber und Emitter. Abbildung 4.4 (b) zeigt die Solarzelle im Ein-Diodenmodell-Ersatzschaltbild. Der lichtgenerierte Strom I_{ph} fließt sowohl durch die Diode (den pn-Übergang), als auch durch den Parallelwiderstand R_p , der parasitäre Leckströme durch den Emitter und am Solarzellenrand darstellt. Ein Serienwiderstand R_s faßt die ohmschen Widerstände der Solarzelle wie Schichtwiderstand, Kontaktwiderstand und ohmschen Widerstand der Leiterbahnen zusammen.

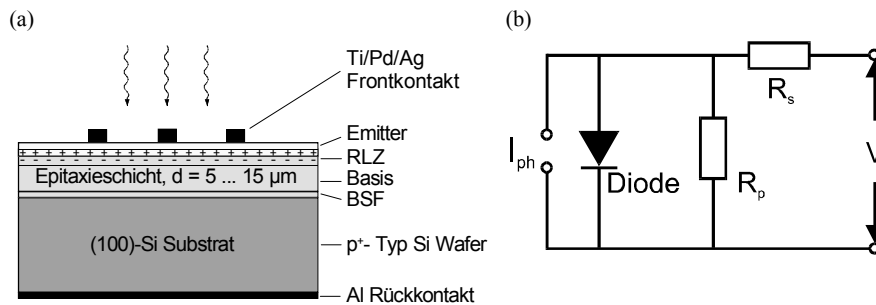


Abbildung 4.4: (a) Schemabild der in dieser Arbeit verwendeten Testsolarzellen. Auf ein monokristallines Si-Substrat wird eine 5 ... 15 μm dicke, in-situ dotierte Epitaxieschicht abgeschieden: Auf die p^+ -Typ, als back surface field (BSF) wirkende Schicht der Dicke 1,5 μm und die p -Typ Basis folgt der ca. 0,5 μm dicke, n^+ -Typ Emitter. Zwischen Emitter und Basis bildet sich in der Raumladungszone (RLZ) ein ladungstrennendes elektrisches Feld aus. Ein ganzflächiger Al-Rückkontakt und ein Ti/Pd/Ag-Fingerkontakt auf der Vorderseite dienen der Stromabnahme. (b) Ein-Dioden-Ersatzschaltbild der Solarzelle. Erklärung siehe Text.

Die Messung der Strom-Spannungskennlinie (I-V-Kennlinie) unter Beleuchtung (Hellkennlinie) ist die grundlegende und wichtigste Methode zur Charakterisierung von Solarzellen [114]. Sie erlaubt die Bestimmung des Wirkungsgrades η , der Leerlaufspannung V_{oc} , der Kurzschluß-

stromdichte J_{sc} und des Füllfaktors FF der Solarzelle. Die I-V-Kennlinie der Solarzelle unter Beleuchtung ist die um den Photostrom verschobene Kennlinie ohne Beleuchtung (Dunkelkennlinie)

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad \text{Gleichung 4.2}$$

mit dem Sättigungssperrstrom $I_0 = Aqn_i^2 \left(\frac{D_b}{N_A L_b} + \frac{D_e}{N_D L_e} \right)$. Gleichung 4.3

In den Sättigungssperrstrom I_0 gehen die Fläche A der Probe, die Elementarladung q , die intrinsische Ladungsträgerkonzentration n_i , die Diffusionskonstante D und Diffusionslänge L in Basis (Index b) und Emitter (Index e), sowie die Akzeptor- und Donatorkonzentration N_A bzw. N_D ein. Dieser Ausdruck gilt nur für eine Probendicke $d \gg L$, also bei zu vernachlässigender Oberflächenrekombination. Für $L > d/2$ erhält man eine effektive Minoritätsträger-Diffusionslänge, in die die Probengeometrie und die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit eingehen, siehe Gleichung 4.7.

Der Wirkungsgrad η einer Solarzelle ist das Verhältnis von erzeugter elektrischer Leistung P_{elektr} zu einfallender Lichtleistung P_{Licht} :

$$\eta = \frac{P_{elektr}}{P_{Licht}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{Licht}}. \quad \text{Gleichung 4.4}$$

Der Füllfaktor FF ist das Verhältnis von maximaler Leistung der Solarzelle zur Größe $I_{sc} V_{oc}$. Abbildung 4.5 zeigt die Hell- und Dunkelkennlinie einer Solarzelle sowie die Bedeutung von V_{oc} und I_{sc} .

Zur Aufnahme der Hell- und Dunkelkennlinien von Solarzellen steht ein Meßplatz zur Verfügung, dessen Lichtquelle näherungsweise ein AM 1,5 Spektrum [115] aufweist. Nach einer Kalibrierungsmessung mit einer Solarzelle mit bekannter Kurzschlußstromdichte wird die Strom-Spannungskennlinie der Probe mit Hilfe von Vierquadrantenquellen der Firmen Advantest (Hellkennlinie) und Hewlett-Packard (Dunkelkennlinie) aufgenommen und hinsichtlich der oben erwähnten Solarzellenparameter ausgewertet. Der Serienwiderstand R_s der Solarzellenproben unter Beleuchtung kann aus der Messung der $I_{sc} - V_{oc} -$ Kurve als Funktion der Beleuchtungsintensität ermittelt werden [116].

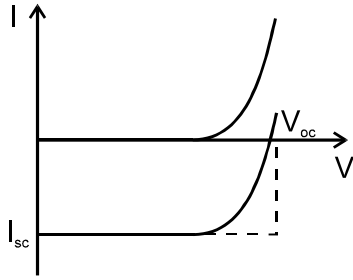


Abbildung 4.5: Die Hellkennlinie einer Solarzelle ist die um den Kurzschlußstrom I_{sc} in den vierten Quadranten verschobene Dunkelkennlinie. Die Leerlaufspannung V_{oc} liegt an der Solarzelle an, wenn kein Strom entnommen wird, bei kurzgeschlossenen Kontakten fließt der Kurzschlußstrom I_{sc} .

4.6 Quantenausbeutemessung

Die Messung der Quantenausbeute von Solarzellen dient im Rahmen dieser Arbeit der Ermittlung der Minoritätsträgerdiffusionslänge L in den Epitaxieschichten [117]. Die Quantenausbeute ist das Verhältnis zwischen in der Solarzelle durch Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge λ erzeugtem Kurzschlußstrom I_{sc} und dem einfallenden Photonenfluß $\Phi_{ph}(\lambda)$. Man unterscheidet zwischen externer Quantenausbeute $EQE(\lambda)$, die die Gesamtzahl der auf die Solarzellenoberfläche auftreffenden Photonen berücksichtigt, und interner Quantenausbeute $IQE(\lambda)$, die um die Reflexion $R(\lambda)$ der Solarzellenoberfläche korrigiert ist:

$$EQE(\lambda) = \frac{I_{sc}(\lambda)}{q\Phi_{ph}(\lambda)}, \quad \text{Gleichung 4.5}$$

$$IQE(\lambda) = EQE(\lambda) \frac{1}{1 - R(\lambda)}. \quad \text{Gleichung 4.6}$$

Für Messungen der externen Quantenausbeute $EQE(\lambda)$ und der Reflexion $R(\lambda)$ im Wellenlängenbereich von 400 bis 1150 nm steht ein Spektrophotometer der Firma Varian mit Ulbricht-Kugel zur Verfügung. Aus den Meßwerten werden die interne Quantenausbeute $IQE(\lambda)$ und daraus die Minoritätsträger-Diffusionslänge L [118] mit Hilfe der Software IQE 1D [119] nach Messung einer Kalibrierprobe mit bekannter Quantenausbeute berechnet. Abbildung 4.6 zeigt schematisch den Aufbau den Quantenausbeute-Meßplatzes. Bei einer Epitaxieschichtdicke d entspricht die errechnete Diffusionslänge L für $L < d/2$ der Basisdiffusionslänge L_b , für $L > d/2$ der effektiven Diffusionslänge L_{eff} , in die noch die Rekombination von Ladungsträgern an Ober-

und Grenzflächen mit der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S und der Diffusionskonstante D eingeht:

$$L_{\text{eff}} = L \frac{\frac{SL}{D} \sinh\left(\frac{d}{L}\right) + \cosh\left(\frac{d}{L}\right)}{\frac{SL}{D} \cosh\left(\frac{d}{L}\right) + \sinh\left(\frac{d}{L}\right)} \quad \text{Gleichung 4.7}$$

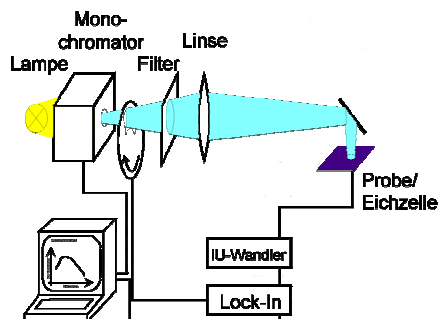


Abbildung 4.6: Aufbau des Meßplatzes zur Bestimmung der internen Quantenausbeute von Solarzellen nach Ref. [118]. Nach einer Kalibrierungsmessung mit einer Eichzelle mit bekannter Quantenausbeute wird die Probe mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $\lambda = 400 \dots 1150 \text{ nm}$ beleuchtet. Der in der Probe erzeugte Strom wird in ein Spannungssignal umgewandelt, das am Eingang des Lock-In-Verstärkers anliegt, der das detektierte Meßsignal an einen Rechner weiterleitet.

4.7 Ortsaufgelöste Kurzschlußstrommessung

Bei der ortsaufgelösten Kurzschlußstrommessung (Light Beam Induced Current (LBIC)-Messung) [120] wird ein Laserstrahl der Wellenlänge 780 nm mit einer Absorptionslänge von 9,8 μm in Si über die Solarzellenprobe geführt und zu jedem Ort (x,y) auf der Probe der generierte Kurzschlußstrom gemessen. Ausgedehnte Defekte wie z. B. Versetzungen und Korngrenzen in Epitaxieschichten verringern, sofern sie elektrisch aktiv sind, den in ihrer Umgebung generierten Kurzschlußstrom. Die zweidimensionale Auftragung der Stromwerte zeigt bei einer Ortsauflösung von 4 μm räumliche Inhomogenitäten in der Stromausbeute und erlaubt eine qualitative Aussage über die Rekombinationsaktivität von Defekten in der Epitaxieschicht. Diese Meßmethode ist daher besonders wichtig für Epitaxieschichten auf multikristallinem Substrat, bei denen die elektrische Aktivität von Korngrenzen und die Rekombinationsaktivität im Volumen einzelner Körner qualitativ untersucht werden können. Abbildung 4.7 zeigt schematisch den Aufbau des LBIC-Meßplatzes.

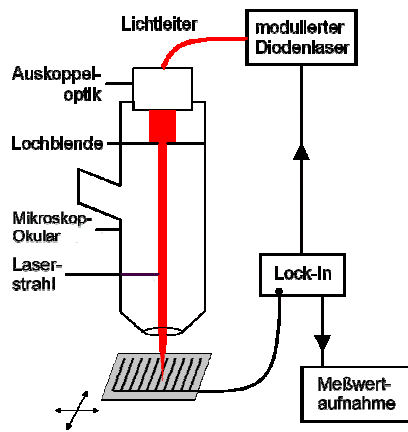


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des LBIC-Meßplatzes nach Ref. [120]. Ein Laserstrahl, den ein Lock-In-Verstärkersignal moduliert, wird durch eine Lochblende und ein Okular auf die Probenoberfläche fokussiert, die schrittweise in x- und y-Richtung bewegt wird. Ein Lock-In-Verstärker detektiert den orts aufgelöst gemessenen Kurzschlußstrom und leitet das Signal an einen Rechner zur Meßwertaufnahme und Meßplatzsteuerung weiter.

Kapitel 5

Optimierung der Schichteigenschaften mittels statistischer Versuchsdurchführung

Erste Versuche zur ionenassistierten Deposition von Si-Epitaxieschichten zeigten eine deutliche Abhängigkeit der Schichteigenschaften, insbesondere der Minoritätsträgerdiffusionslänge, von den Depositionsparametern. Zur Optimierung der Schichteigenschaften müssen daher die Depositionsparameter in einem geeigneten Parameterraum optimiert werden.

Die Methode der statistischen Versuchsdurchführung (design of experiments, DOE) ermöglicht es, einen gegebenen Parameterraum mit einer minimalen Anzahl von Versuchen zu untersuchen und gleichzeitig zwischen zufälligen und signifikanten Änderungen der Versuchsergebnisse zu unterscheiden. Eine Einführung in diese Methode vermittelt Ref. [121]. Eine praktische Anleitung und konkrete Versuchspläne, die auch in dieser Arbeit verwendet wurden, finden sich in Ref. [122]. Im folgenden werden die Ergebnisse aus der statistischen Versuchsdurchführung zur Abscheidung epitaktischer Schichten mittels IAD dargestellt.

5.1 Versuchsplan

Die Einflüsse der wichtigsten vier Depositionsparameter Depositionstemperatur T_{dep} , Filamentstrom I_{fil} , Beschleunigungsspannung V_{acc} und Depositionsrate r_{dep} auf die Leerlaufspannung V_{oc} von Testsolarzellen sollen untersucht werden. Ein *vollständiger, faktorieller Versuchsplan* erfordert dabei bei zwei Faktorstufen (= zwei verschiedene Parameterwerte) $2^4 = 16$ Einzelversuche, zusammen mit einer zweiten Realisierung also 32 Versuche. Ein solcher Versuchsplan ermöglicht die Auswertung der *Effekte* (= Einflüsse auf die Zielgröße) nicht nur der einzelnen *Faktoren* (= Parameter), sondern auch der *Faktorwechselwirkungen FWW* von zwei (2FWW) und drei (3FWW) Faktoren. Der Versuchsaufwand von 16 Versuchen pro Versuchsblock erweist sich jedoch als zu hoch, da die Anlage zur ionenassistierten Deposition i. d. R. eine kürzere

Standzeit aufweist. Da ein Öffnen der Anlage innerhalb eines Versuchsblockes die Schichtqualität beeinflussen kann, muß die Parametervariation mit weniger Versuchen abgedeckt werden.

Unter Berücksichtigung dieser experimentellen Rahmenbedingungen erweist sich ein *fraktioneller, faktorieller 2^{4-1} – Plan* [122] als geeignet für den abzudeckenden Parameterraum. Dieser Versuchsplan variiert die vier *Faktoren* Depositionstemperatur T_{dep} , Filamentstrom I_{fil} , Beschleunigungsspannung V_{acc} und Depositionsrate r_{dep} auf zwei *Faktorstufen* mit acht Versuchen. Als Nachteil ergibt sich dabei, daß die 2FWW miteinander verknüpft sind und ihre *Effekte* nicht mehr unterschieden werden können. Die Faktoren selbst sind jeweils mit einer 3FWW verknüpft, die aber in der Regel vernachlässigt werden kann, so daß der *Effekt* der einzelnen *Faktoren* dennoch eindeutig ist.

Zusätzlich zu den acht Versuchen eines Versuchsblockes wird durch einen neunten Versuch der *Zentralpunkt* definiert, dessen Parameterwerte jeweils in der Mitte zwischen der oberen und unteren Parameterstufe der vier Parameter liegen (siehe Tabelle 5.1 und Abbildung 5.1). Die Ergebnisse des Zentralpunktes zeigen, ob innerhalb des Parameterraumes lokale Minima oder Maxima vorliegen. Die *Zielgröße*, d. h. die Meßgröße, anhand derer die Versuche ausgewertet werden, ist die Leerlaufspannung V_{oc} als Maß für die Minoritätsträgerdiffusionslänge. Zwischen den Depositionen des ersten und zweiten Versuchsblockes wurde die Depositionsanlage zu Wartungszwecken geöffnet. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Versuche unterscheiden sich die Versuchsreihenfolgen in beiden Blöcken. Jeweils drei (100)-orientierte Si-Proben in jedem Versuch dienen der nachfolgenden elektrischen Charakterisierung.

Tabelle 5.1: Übersicht über die bei der statistischen Versuchsdurchführung verwendeten Parameterwerte.

Versuch	T_{dep} (°C)	I_{fil} (A)	V_{acc} (V)	r_{dep} (µm/h)
0 (Zentralpunkt)	670	23	35	6.75
1	623	22	20	4.5
2	710	24	20	4.5
3	623	24	50	4.5
4	710	22	50	4.5
5	623	24	20	9
6	710	22	20	9
7	623	22	50	9
8	710	24	50	9

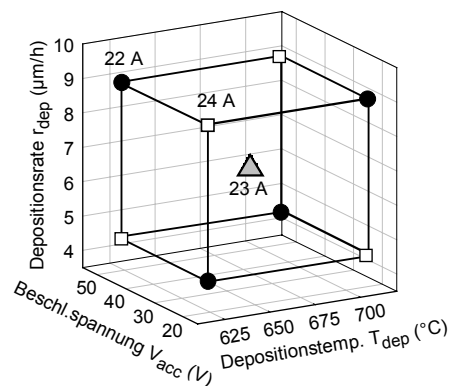


Abbildung 5.1: Graphische Darstellung zur Verdeutlichung des 4-dimensionalen Parameterraumes der Parameterwerte aus Tabelle 5.1. Die verschiedenen Symbole kennzeichnen den Wert des vierten Parameters Filamentstrom I_{fil} . Die Parameter der acht Versuche umschließen als Eckpunkte eines Würfels die des Zentralpunktes.

5.2 Ergebnisse der Parameteroptimierung

Die elektrischen Schichteigenschaften werden durch I - V -Kennlinienmessungen an Testsolarzellenstrukturen (siehe Abbildung 4.4 (a)) bestimmt. Der Bereich der gemessenen Leerlaufspannungen V_{oc} und Kurzschlußstromdichten J_{sc} reicht dabei von $V_{oc} = 360$ mV bis 570 mV bzw. $J_{sc} = 3,5$ mA/cm² bis 16 mA/cm². Da das Verhalten der Kurzschlußstromdichte J_{sc} weitgehend mit dem der Leerlaufspannung V_{oc} übereinstimmt, wird hier im folgenden nur die Leerlaufspannung betrachtet. Tabelle 5.2 gibt die Mittelwerte der Leerlaufspannungen V_{oc} der drei Proben jedes Versuches sowie die relativen Abweichungen innerhalb eines Versuches und zwischen den beiden Versuchen mit identischen Parametern aus den verschiedenen Versuchsblöcken wieder.

Die relative Abweichung der Leerlaufspannung V_{oc} bei den drei Proben einer Abscheidung ist ≤ 3 %, bei zwei der 18 Versuche $\leq 6,5$ %. Die Reproduzierbarkeit der Abscheidungen ist erwartungsgemäß schlechter als die Homogenität bei einer einzelnen Abscheidung: Die relativen Abweichungen der Leerlaufspannungen sind $\leq 8,5$ %, bei zwei der 9 verschiedenen Versuche auch ca. 12 bzw. 22 %. Auffällig ist, daß mit einer Ausnahme alle Proben der Versuche aus dem zweiten Versuchsblock gleiche bzw. höhere Leerlaufspannungen aufweisen als die Vergleichsproben aus dem ersten Versuchsblock. Die Partialdrücke von C, H₂O und CO₂ waren bei den Abscheidungen des zweiten Blocks im Mittel um 25, 13 bzw. 12 % niedriger als bei denen des ersten Blocks. Dies verdeutlicht den langfristigen Trend zu niedrigeren Restgas-Partialdrücken in der IAD-Anlage nach der vorausgegangenen Aufbauphase der Anlage. Der Vergleich der genannten Partialdrücke für einzelne, äquivalente Abscheidungen zeigt jedoch nicht in allen Fällen eine Korrelation zwischen Leerlaufspannung und Partialdrücken.

Tabelle 5.2: Mittelwerte der Leerlaufspannung V_{oc} aus den DOE-Versuchen mit den relativen Abweichungen über die drei Proben innerhalb eines Versuches (Homogenität) und zwischen zwei Versuchen mit identischen Parametern (Reproduzierbarkeit).

Versuch	Mittelwert V_{oc} 1. Versuchs- block (mV)	rel. Abwei- chung Block 1 (%)	Mittelwert V_{oc} 2. Versuchs- block (mV)	rel. Abwei- chung Block 2 (%)	rel. Abwei- chung Blöcke 1 und 2 (%)
0 (Zentralpunkt)	478	0,3	476	1,5	0,4
1	362	6,5	443	6,2	22,4
2	390	1,7	399	2,8	2,3
3	436	0,6	473	0,2	8,5
4	528	3,0	551	1,4	4,4
5	415	0,8	429	3,0	3,4
6	507	0,8	570	0,1	12,4
7	426	1,1	460	0,5	8,0
8	489	0,8	462	1,6	5,5

Die Auswertung des Versuchsplanes zeigt, daß sowohl die Depositionstemperatur T_{dep} als auch der Filamentstrom I_{fil} einen signifikanten Einfluß auf V_{oc} haben. Die Leerlaufspannung V_{oc} steigt mit zunehmender Depositionstemperatur und abnehmendem Filamentstrom in dem hier untersuchten Parameterbereich. Abbildung 5.2 zeigt die Abhängigkeit der Leerlaufspannung V_{oc} vom Filamentstrom I_{fil} und der Depositionstemperatur T_{dep} . Es ist ein deutlicher Anstieg der Leerlaufspannung zu kleinerem I_{fil} und höherer T_{dep} zu erkennen. Die höchsten Leerlaufspannungswerte von $V_{oc} = 570$ mV werden bei einer Substrattemperatur von 710 °C und einem Filamentstrom von $I_{fil} = 22$ A erreicht. Im Gegensatz dazu ist der Einfluß der Beschleunigungsspannung V_{acc} und der Depositionsrate r_{dep} auf V_{oc} im hier untersuchten Parameterbereich nicht signifikant. Die Ergebnisse der statistischen Versuchsdurchführung werden in Kapitel 8 im Rahmen der Wachstumstheorie für die ionenassistierte Deposition diskutiert.

Der Filamentstrom I_{fil} bestimmt die Temperatur des Ionisatorrahtes und damit die Elektronenemission aus dem Wolframdraht. Ein Filamentstrom von 24 A bewirkt eine Drahttemperatur von ca. 1925 °C. Die Anzahl der Si^+ -Ionen ist proportional zur Anzahl der aus dem Ionisatorraht emittierten Elektronen. Eine Erhöhung von I_{fil} bewirkt also einen höheren Ionisierungsgrad der Si-Atome, damit einen höheren Energieeintrag auf die Wachstumsfläche und somit eine Verbesserung der Schichteigenschaften, siehe Kapitel 8.1. Andererseits führt eine höhere Drahttemperatur zu verstärkter W-Verdampfung. Aus HWCVD-Experimenten [28] ist bekannt, daß eine W-Drahttemperatur von 1950 °C zu einer W-Konzentration von 4×10^{18} cm⁻³ in der abgeschie-

denen Si-Schicht führte. Sekundärionen-Massenspektrometrie-Messungen an den hier vorgestellten Epitaxieschichten zeigen eine W-Konzentration unterhalb der Detektionsgrenze von $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Auch DLTS-Messungen an anderen Epitaxieschichten haben bisher keinen Hinweis auf W in den Schichten gegeben. Davis et al. [123] wiesen nach, daß jedoch bereits eine W-Konzentration von 10^{13} cm^{-3} in Si-Solarzellen den Wirkungsgrad der Zellen signifikant verschlechtert. Daher ist der verstärkte Einbau von W oder anderen metallischen Verunreinigungen aus dem Draht in die Epitaxieschicht und damit die Erhöhung der Konzentration tiefer Störstellen eine mögliche Erklärung für die Verringerung der Leerlaufspannungen bei Erhöhung des Filamentstromes.

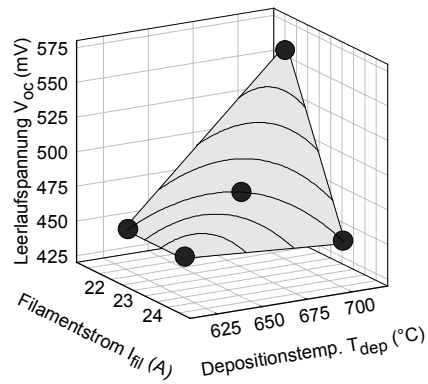


Abbildung 5.2: Ergebnis der statistischen Versuchsdurchführung: Die Leerlaufspannung V_{oc} von Testsolarzellen zeigt ein deutliches Maximum bei niedrigem Filamentstrom I_{fil} und hoher Depositionstemperatur T_{dep} . Darstellung der Mittelwerte der Versuchsergebnisse mit $V_{acc} = 20 \text{ V}$ bzw. 50 V und $r_{dep} = 4,5 \mu\text{m/h}$ bzw. $9 \mu\text{m/h}$ und der Mittelwerte der Versuche zum Zentralpunkt.

Kapitel 6

Eigenschaften monokristalliner Epitaxieschichten

Dieses Kapitel stellt die strukturellen und elektrischen Eigenschaften von monokristallinen Epitaxieschichten dar, die mit der ionenassistierten Deposition abgeschieden wurden. Zunächst werden der Einfluß der Probenvorbehandlung auf die Schichteigenschaften und die Temperatur- und Orientierungsabhängigkeit der epitaktischen Schichtdicke beschrieben. Weitere Unterkapitel beschäftigen sich mit null- und eindimensionalen Defekten sowie Punktdefektclustern in den Epitaxieschichten und den Majoritäts- und Minoritätsladungsträgereigenschaften.

6.1 Einfluß der Probenvorbehandlung auf die Schichteigenschaften

Drei verschiedene Methoden zur Oxidentfernung von der Substratoberfläche wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht: (i) Naßchemische Oxidentfernung mittels HF-Ätzschritt. Bei dieser Methode wird die Probe zu keinem Zeitpunkt Temperaturen $> T_{dep}$ ausgesetzt. (ii) Thermische Oxidentfernung bei 810 °C im Depositionsreaktor und (iii) eine Kombination beider Methoden bestehend aus naßchemischer Oxidentfernung mittels HF-Ätzschritt und anschließender thermischer Probenvorbehandlung im Depositionsreaktor.

(i) Nach einer RCA-Reinigung wurden die Proben in verdünnter HF mit Konzentrationen von 1 %, 2,5 % bzw. 5 % HF für 60, 45 bzw. 30 s geätzt und anschließend 5 s lang in DI-Wasser gespült. Vor Beginn der Abscheidung bei einer Depositionstemperatur von $T_{dep} = 500$ °C desorbiert während eines zehnminütigen Heizschrittes bei 125 °C Wasserdampf von der Probenoberfläche. Typische Ergebnisse einer Secco-Ätzung an diesen Proben zeigt Abbildung 6.1. Im linken Bild ist deutlich die Inhomogenität der Ätzgrubendichte auf der Probenoberfläche zu sehen: Die dunklen Bereiche entsprechen einer hohen Ätzgrubendichte, die hellen einer niedrigen, wie durch die Ausschnittvergrößerungen rechts im Detail dargestellt wird. Die Ätzgrubendichte reicht bei dieser Probe von $n_{ep} < 10^4$ cm⁻² bis $n_{ep} > 10^7$ cm⁻². Das linke Bild macht auch deutlich, daß die Ätzgruben keine Artefakte des Secco-Ätzschrittes darstellen: Die schlierenförmigen Bereiche mit hoher Ätzgrubendichte zeigen auf beiden Teilstücken, die getrennt voneinander geätzt

wurden, einen einander entsprechenden Verlauf. Die schlierenförmigen Verläufe der Gebiete mit hoher Ätzgrubendichte deuten darauf hin, daß es sich um das Ergebnis eines naßchemischen Prozesseschrittes wie RCA-Reinigung oder HF-Dip selbst handelt. Die hohen Defektdichten können durch lokale Verunreinigungen der Probenoberfläche entstehen. Ursache der Verunreinigungen kann entweder eine ungenügende Reinigung des Substrates durch die RCA-Reinigung oder eine unzureichende H-Terminierung der Probenoberfläche nach dem HF-Dip sein. Da die RCA-Reinigung ein etabliertes Verfahren in der Halbleiterindustrie ist und niedrige Defektdichten im Fall der thermischen Oxiddesorption liefert, ist die zweite Möglichkeit die wahrscheinlichere.

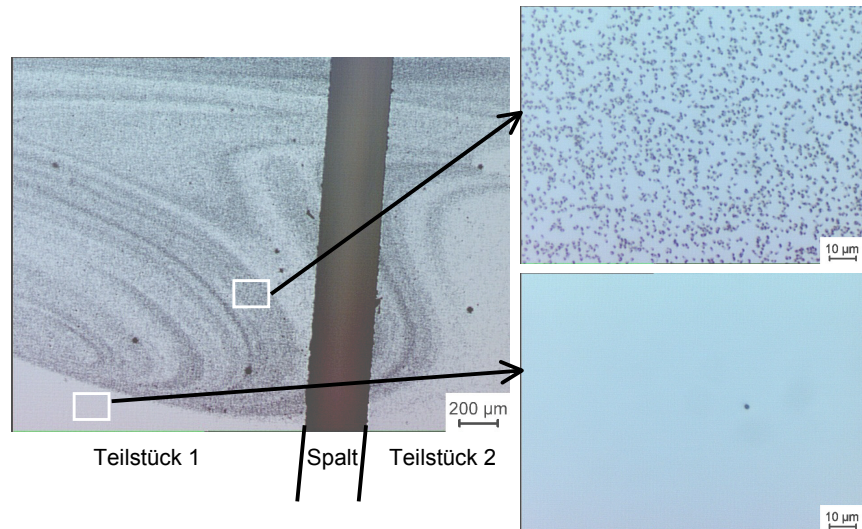


Abbildung 6.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen von der Oberfläche einer in Secco-Lösung geätzten Epitaxieschicht. Links sind zwei Teilstücke einer Probe dargestellt, die durch einen Spalt voneinander getrennt auf dem Mikroskoptisch liegen. Die beiden Aufnahmen rechts zeigen vergrößerte Ausschnitte des linken Bildes: Das obige Bild zeigt eine sehr hohe Ätzgrubendichte $n_{ep} > 10^7 \text{ cm}^{-2}$, auf dem unteren Bild befindet sich nur eine Ätzgrube entsprechend $n_{ep} < 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

(ii) Nach der RCA-Reinigung werden die Proben direkt in den Probenhalter eingebaut und anschließend in die Depositionskammer transferiert. Das durch Oxidation der Si-Oberfläche mit H_2O_2 erzeugte Si-Oxid wird bei einer Temperatur von $810 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min nach einem Heizschritt bei $290 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Wasserdampfentfernung desorbiert. In Secco-Lösung geätzte Proben zeigen eine wesentlich geringere Inhomogenität der Ätzgrubendichte als die mit einem HF-Ätzschritt behandelten Proben. Mit diesem Verfahren sind Ätzgrubendichten $n_{ep} \leq 10^4 \text{ cm}^{-2}$ erreichbar.

(iii) Beide Methoden zur Oxidentfernung, die naßchemische und die thermische, können auch kombiniert werden. Nach der RCA-Reinigung und einem HF-Ätzschritt in 5 %iger HF für 30 s ohne DI-Wasserspülung werden die Proben zusätzlich noch der thermischen Behandlung bei 810 °C für 10 min in der Depositionsanlage unterzogen.

Die Abbildungen 6.2 (a) und (b) zeigen XTEM-Aufnahmen zweier Epitaxieschichten, die nach unterschiedlicher Vorbehandlung in derselben Abscheidung hergestellt wurden. Wird das naßchemisch gewachsene Oxid an der Probenoberfläche ausschließlich im Depositionsreaktor thermisch entfernt (Fall (ii)), dann ist in der XTEM-Aufnahme in Abbildung 6.2 (a) keine Grenzfläche zwischen Substrat und Epitaxieschicht sichtbar. Wird das Oxid jedoch mittels HF-Ätzschritt entfernt und erfolgt danach noch ein Heizschritt bei 810 °C im Reaktor (Fall (iii)), so entsteht eine in der XTEM-Aufnahme Abbildung 6.2 (b) sichtbare Grenzfläche. Die XTEM-Aufnahmen deuten also auf eine Verunreinigung der Grenzfläche bei Verwendung eines HF-Ätzschrittes nach der RCA-Reinigung hin. Die Art der Verunreinigung konnte nicht bestimmt werden. Es besteht jedoch die begründete Vermutung, daß es sich hierbei um Kohlenstoff handelt: Messungen mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) zeigen eine maximale Kohlenstoffkonzentration an der Grenzschicht Substrat – Epitaxieschicht von $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ für Proben, die mit HF-Dip prozessiert wurden, und $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für Proben, bei denen das Oxid nur thermisch entfernt wurde. Die Probe ist sowohl im DI-Wasser als auch in der Atmosphäre bzw. im Depositionsreaktor Kohlenstoff in Form von CO und CO₂ ausgesetzt. Weiterhin ist bekannt, daß Kohlenstoff erst bei sehr hohen Temperaturen von ca. 1200 °C (siehe Kapitel 3.1) von der Probenoberfläche desorbiert. Ferner ist die H-terminierte Probenoberfläche nach dem HF-Ätzschritt wesentlich reaktiver als die oxidierte Si-Oberfläche, und Verunreinigungen werden teilweise bei der thermischen Oxiddesorption mit entfernt.

Jorke et al. [66] fanden in TEM-Aufnahmen ebenfalls eine sichtbare Grenzfläche zwischen Substrat und Epitaxieschicht und haben dies auf C-Verunreinigungen nach einem HF-Ätzschritt zurückgeführt. Andere Autoren beobachten die Erhöhung der Dichte ausgedehnter struktureller Defekte mit steigender Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche Substrat – Epitaxieschicht: Während bei einer Sauerstoffkonzentration von $[O] = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ eine Ätzgrubendichte von $n_{ep} < 10^3 \text{ cm}^{-2}$ festgestellt wird, beträgt $n_{ep} = 10^6 \text{ cm}^{-2}$ bei $[O] = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Als ursächlich für die Entstehung von Versetzungen werden Sauerstoffinseln auf der Grenzfläche Substrat – Epitaxieschicht angesehen, die die Kristallstruktur der epitaktischen Schicht stören [124].

Eine verunreinigte Grenzfläche zwischen Substrat und Epitaxieschicht kann durch Erhöhung der Rekombination von Elektron-Loch-Paaren an dieser Grenzfläche und durch Erhöhung der Dichte von ausgedehnten Versetzungen, die ihren Ursprung an der Grenzfläche haben (siehe Abbildung 6.11), die elektrischen und strukturellen Schichteigenschaften verschlechtern. Die Solarzellen, die aus den in Abbildungen 6.2 (a) und (b) gezeigten Proben hergestellt wurden, wei-

sen eine Leerlaufspannung von $V_{oc} = 553$ mV (a) bzw. $V_{oc} = 422$ mV (b) auf. Dies zeigt den Einfluß der unterschiedlich kontaminierten Grenzfläche auf die elektrischen Schichteigenschaften.

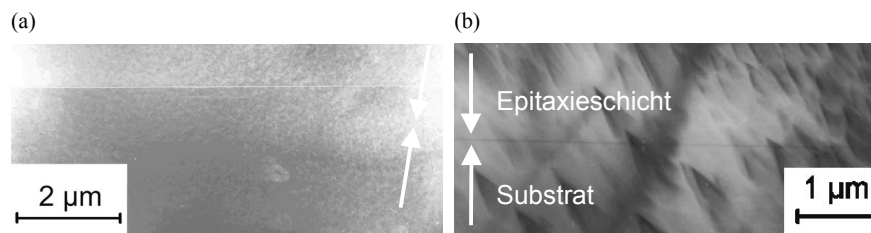


Abbildung 6.2: XTEM-Aufnahmen zweier Proben, die nach unterschiedlicher Probenvorbereitung in derselben Abscheidung beschichtet wurden: (a) Kein HF-Ätzschritt nach der RCA-Reinigung, es ist keine Grenzfläche zwischen Substrat und Epitaxieschicht zu sehen (Pfeile). Die Abbildung ist aus zwei Teilen zusammengesetzt, daher befindet sich eine waagerechte, helle Linie im Bild. Die diffusen Konturen stellen Beugekontraste dar. (b) HF-Ätzschritt in 5 %iger HF für 30 s nach der RCA-Reinigung, die Pfeile zeigen auf die parallel zur unteren Bildkante verlaufende sichtbare Grenzfläche. Die dreieckigen Strukturen und die schräg verlaufenden dunklen Linien sind Präparationsartefakte. Bei beiden Proben erfolgte ein Heizschritt bei 810 °C zur Oxidentfernung im Depositionsreaktor.

Fazit

Die Untersuchungen zur Probenvorbereitung zeigen, daß die besten Ergebnisse bezüglich Ätzgrubendichte und Verunreinigung der Grenzfläche Substrat – Epitaxieschicht mit der Methode der thermischen Desorption des naßchemisch erzeugten Oxides erreicht werden. Die Verwendung eines HF-Ätzschrittes ohne Heizschritt kann zu einer stark inhomogenen, teilweise sehr hohen Ätzgrubendichte $n_{ep} > 10^7$ cm⁻² führen. Ein HF-Ätzschritt mit zusätzlichem Desorptionsschritt erhöht die Verunreinigungskonzentrationen an der Grenzfläche zwischen Substrat und Epitaxieschicht, wahrscheinlich hauptsächlich aufgrund von Kohlenstoffverunreinigungen, und verringert die Leerlaufspannung V_{oc} von Testsolarzellen und damit die Minoritätsträgerdiffusionslänge L in der Epitaxieschicht.

Für eine vollständige Niedertemperaturprozessierung, bei der der thermische Oxid-Desorptionsschritt bei 810 °C nicht angewandt werden kann, erscheint die hier verwendete Probenvorbereitung aufgrund der Inhomogenitäten in der Ätzgrubendichte nicht geeignet. Als Alternativen empfehlen sich in-situ Niedertemperaturreinigungen der Probenoberfläche wie z. B. Ar⁺-Sputtern und H₂-Plasma Behandlung. Im Rahmen dieser Arbeit konnten diese Verfahren jedoch nicht bezüglich ihrer Eignung für die Probenvorbereitung vor der ionenassistierten Deposition

beurteilt werden, da die notwendige apparative Ausrüstung nicht zur Verfügung stand. Die von Wirthl et al. [88] angewandte Methode zur Oxidentfernung, die aus einem fünfstufigen Entfettungs- und elfstufigen Ätzprozeß des (100)-orientierten Si-Substrates mit einem Temperschritt bei 500 °C für 15 min zur Wasserstoffdesorption beruht, beinhaltet Ätzschritte in HF-Lösungen mit einer Gesamtdauer von 6 min und erscheint daher zwar für Si-Substrate, nicht jedoch für Si-Saatschichten auf Glassubstraten (siehe Kapitel 7.3) geeignet. Die Abscheidung von ZnS-Epitaxieschichten erfolgte in einem Temperaturfenster von (340 ± 10) °C mit deutlicher Verschlechterung der strukturellen Schichteigenschaften bei höheren und niedrigeren Depositionstemperaturen. Daher ist nicht zu erwarten, daß die von Wirthl et al. vorgeschlagene Methode für die hier angewandten Depositionstemperaturen von $T_{dep} = 460 \dots 650$ °C ebenfalls zu geringen Defektdichten in der Epitaxieschicht führt. Außerdem benutzten die Autoren ein Vakuumgefäß für den Probentransport von der Stickstoff-gefluteten Flowbox zur Schleusenkammer, um eine Oxidation der Probenoberfläche zu vermeiden, mithin ein sehr aufwendiges Präparationsverfahren.

6.2 Kritische, epitaktische Schichtdicke

Zur Untersuchung der kritischen, epitaktischen Schichtdicke h_{epi} bei der ionenassistenten Deposition wurden Si-Schichten bei Depositionstemperaturen von $T_{dep} = 185 \dots 355$ °C und einer Beschleunigungsspannung von $V_{acc} = 20$ V auf (100)-, (111)-, (110)- und (113)-orientierten Substraten abgeschieden. Mit h_{epi} wird im folgenden die Dicke der defektarmen, epitaktischen Schicht angegeben. Zusätzlich wird die Dicke der sich anschließenden, defektreichen, epitaktischen Schicht genannt. Dagegen bezeichnet Eaglesham [64] den Abstand von der Grenzfläche Substrat – Epitaxieschicht bis zur Mitte des Übergangsbereiches kristallin – amorph als h_{epi} , einen größeren Bereich also. Ein Depositionsversuch ohne Ionenunterstützung, also unter MBE-Bedingungen, ermöglicht den Vergleich der Depositionsmethoden IAD und MBE bzgl. der kritischen epitaktischen Schichtdicke h_{epi} in der in dieser Arbeit verwendeten Anlage zur ionenassistenten Deposition. Die Depositionsrate betrug bei allen Abscheidungen $r_{dep} \approx 0,3$ µm/min.

Die Abbildungen 6.3 (a) bis (d) zeigen XTEM-Aufnahmen der bei $T_{dep} = 185 \dots 355$ °C abgeschiedenen Si-Schichten auf (100)-orientierten Si-Substraten. Die epitaktische Schicht in Abbildung 6.3 (a) ist nicht zu erkennen, die epitaktische Schichtdicke von $h_{epi} = 3$ nm wurde in Hochauflösungsaufnahmen bestimmt (nicht dargestellt). Die Abbildungen 6.3 (b) bis (d) zeigen die Schichtfolge Substrat, defektarme Epitaxieschicht mit der Schichtdicke h_{epi} , defektreiche Epitaxieschicht, amorphe Schicht mit Nanokristalliten bzw. polykristalline Schicht bei $T_{dep} = 355$ °C (d). Die Schichtdickenabhängigkeit von defektarmer und -reicher Epitaxieschicht ist thermisch aktiviert, siehe Abbildung 6.5 (a). Die säulenförmigen Defekte in der defektarmen Epitaxie-

schicht stellen Stapelfehler dar, die vermutlich an Verunreinigungen an der Grenzfläche Substrat – Epitaxieschicht entstehen.

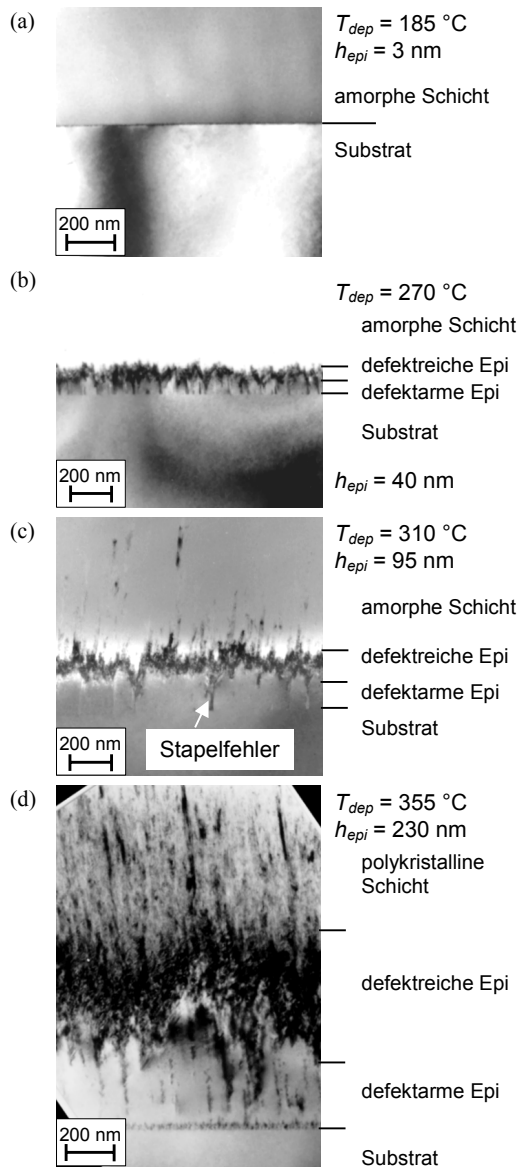


Abbildung 6.3: (a) bis (d) Querschnitts-TEM-Aufnahmen der bei $T_{dep} = 185 \dots 355 \text{ }^\circ\text{C}$ und $r_{dep} = 0,3 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$ abgeschiedenen Si-Schichten auf (100)-orientierten Si-Substraten. Schichtfolge: Substrat, defektarme Epitaxieschicht (Schichtdicke h_{epi}), defektreiche Epitaxieschicht, amorphe Schicht mit Nanokristalliten bzw. polykristalline Schicht bei $T_{dep} = 355 \text{ }^\circ\text{C}$. Die epitaktische Schichtdicke h_{epi} ist thermisch aktiviert. Bei den säulenartigen Strukturen in der defektarmen Schicht handelt es sich um Stapelfehler.

Abbildung 6.4 zeigt eine HRTEM-Aufnahme einer bei $T_{dep} = 270$ °C abgeschiedenen Schicht, die den Mechanismus der Defektentstehung in der epitaktischen Schicht verdeutlicht: Auf den sich ausbildenden (111)-orientierten Facetten der anfangs defektarmen, (100)-orientierten Epitaxieschicht bilden sich Stapelfehler aus. In dieser defektreichen, kristallinen Schicht bricht die Epitaxie ab, nachfolgend bildet sich eine amorphe Schicht aus, die Nanokristallite enthält.

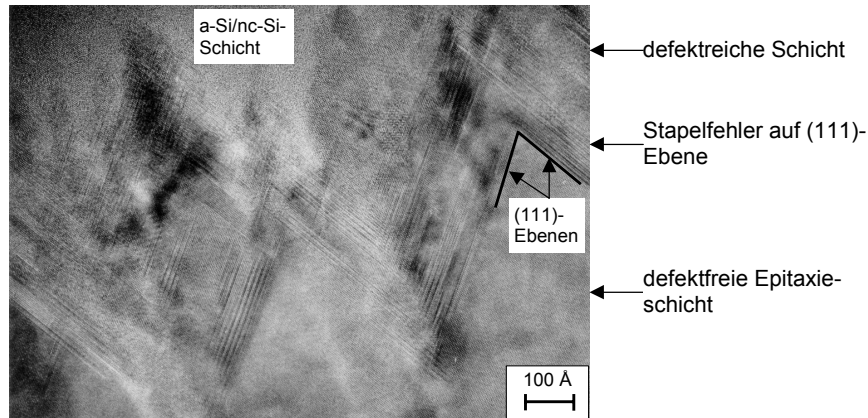


Abbildung 6.4: Hochauflösungs-TEM-Aufnahme einer bei $T_{dep} = 270$ °C abgeschiedenen Si-Schicht, siehe auch Abbildung 6.3 (b). Durch Stapelfehlerbildung auf (111)-orientierten Facetten geht die defektarme, (100)-orientierte Epitaxieschicht in eine defektreiche Epitaxieschicht über. Anschließend bricht das epitaktische Wachstum unter Ausbildung einer Nanokristallite enthaltenden, amorphen Schicht ab.

Abbildung 6.5 (a) zeigt die exponentielle Abhängigkeit der epitaktischen Schichtdicke h_{epi} , die aus TEM-Aufnahmen bestimmt wurde, von der inversen Depositionstemperatur $1/T_{dep}$. Die Aktivierungsenergien E_{akt} nach Gleichung 2.1 wurden sowohl für den Fall der Dicke der defektarmen als auch der defektreichen Epitaxieschicht bestimmt: $E_{akt} = 0,64 \pm 0,10$ eV für die defektarme Schicht und $E_{akt} = 0,55 \pm 0,10$ eV für die Gesamtdicke von defektarmer und defektreicher Schicht. Die von Eaglesham gemessenen Werte von h_{epi} [64] sind bei Depositionstemperaturen $T_{dep} > 250$ °C etwas niedriger als die mittels IAD erzielten epitaktischen Schichtdicken, wenn das unterschiedliche Bemessungsverfahren berücksichtigt wird.

Abbildung 6.5 (b) vergleicht die epitaktischen Schichtdicken h_{epi} von defektarmen Epitaxieschichten auf verschiedenen Substratorientierungen und bei unterschiedlichen Depositionsverfahren. Für die epitaktische Schichtdicke bei verschiedenen Substratorientierungen gilt: $h_{epi}(100)$

$\gg h_{epi}(113) > h_{epi}(110) \approx h_{epi}(111)$, für die unterschiedlichen Depositionsverfahren zeigt sich im Rahmen der Meßfehler $h_{epi}(IAD) \approx h_{epi}(MBE)$.

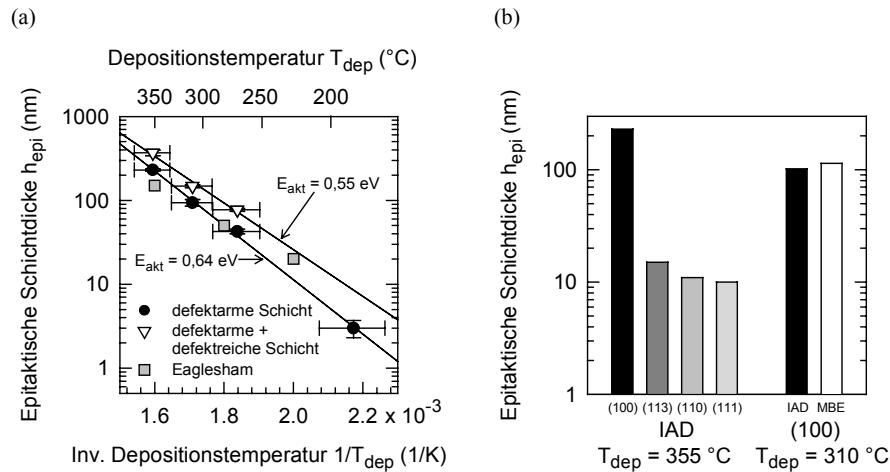


Abbildung 6.5: (a) Die epitaktischen Schichtdicken h_{epi} der defektarmen und der defektreichen, (100)-orientierten Epitaxieschichten sind thermisch aktiviert. Die Anpassung einer Geraden an die experimentellen Daten ergibt eine Aktivierungsenergie von $E_{akt} = 0,64 \pm 0,10 \text{ eV}$ für die defektarmen Schichtbereiche und $E_{akt} = 0,55 \pm 0,10 \text{ eV}$ für die Gesamtdicke von defektarmer und defektreicher Schicht. Geschlossene bzw. offene Symbole stellen die Dicke der defektarmen bzw. defektreichen, epitaktischen Schicht dar, graue Symbole zeigen Vergleichswerte von Eaglesham [64]. Die Depositionsrate betrug $r_{dep} \approx 0,3 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$. (b) Orientierungsabhängigkeit der epitaktischen Schichtdicke h_{epi} : Die größten epitaktischen Schichtdicken werden auf (100)-orientierten Substraten erzielt. Die Unterschiede in h_{epi} bei (113)-, (110)- und (111)-orientierten Substraten sind gering. Die epitaktischen Schichtdicken, die mit den Depositionsverfahren IAD und MBE bei 310 °C auf (100)-orientierten Substraten erzielt werden, zeigen keinen signifikanten Unterschied.

Fazit

Die epitaktische Schichtdicke h_{epi} der mittels ionenassistierter Deposition abgeschiedenen Schichten ist im Temperaturbereich $T_{dep} = 185 \dots 355 \text{ °C}$ begrenzt und thermisch aktiviert. Die Aktivierungsenergie beträgt $E_{akt} = 0,64 \pm 0,10 \text{ eV}$, für Epitaxie auf verschiedenen Substratorientierungen gilt: $h_{epi}(100) \gg h_{epi}(113) > h_{epi}(110) \approx h_{epi}(111)$. Die epitaktische Schichtdicke ist unabhängig vom Einsatz von Ionen in der ionenassistierten Deposition: $h_{epi}(IAD) \approx h_{epi}(MBE)$.

Im Vergleich zu den von Eaglesham berichteten Daten aus der Molekularstrahlepitaxie [64] bei identischer Depositionsrate $r_{dep} = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$ sind die hier erzielten Werte von h_{epi} etwas größer. Die Aktivierungsenergien für h_{epi} von $E_{akt} = 0,64 \pm 0,10 \text{ eV}$ und $E_{akt} = 0,55 \pm 0,10 \text{ eV}$ für die defektarme bzw. defektreiche Epitaxieschicht sind etwas höher als der von Eaglesham angegebene Wert von $E_{akt} = 0,45 \pm 0,10 \text{ eV}$, stimmen aber gut mit dem Wert von $E_{akt} = 0,67 \text{ eV}$ für die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Si-Adatomen auf (100)-orientierten Si-Terrassen überein [125].

Der für den Abbruch der Epitaxie bei der ionenassistierten Deposition verantwortliche Mechanismus scheint den in Kapitel 2.3 angegebenen Beobachtungen von Eaglesham [64] und Murty et al. [76] zu entsprechen: Während des epitaktischen Wachstums bilden sich {111}-orientierte Facetten, auf denen eine hohe Stapelfehlerdichte den Abbruch der Epitaxie unterstützt. Die Schichtfolge bei Proben aus der IAD unterscheidet sich von den Beobachtungen von Eaglesham und Murty et al.: Während Eaglesham den Abbruch der Epitaxie durch Übergang zu einer amorphen Schicht berichtet, beobachten Murty et al. im hier untersuchten Temperaturbereich den Übergang zu einer polykristallinen Schicht. Bei der IAD erfolgt der Übergang zu einer polykristallinen Schicht nur bei der höchsten hier betrachteten Depositionstemperatur von $T_{dep} = 355 \text{ }^\circ\text{C}$, ein Übergang zur amorphen Phase wird bis zu einer Schichtdicke von $3 \mu\text{m}$ nicht beobachtet. Die bei niedrigeren Depositionstemperaturen abgeschiedenen Schichten zeigen nach Abbruch der Epitaxie eine Fortsetzung des Wachstums in einer amorphen Phase, die nanokristalline Anteile enthält. Diese Beobachtung ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Das Vorhandensein dieser Nanokristallite läßt sich möglicherweise auf den Einfluß der Si-Ionen zurückführen: Lokal könnten die Ionen mit einer Energie von 20 eV ausreichend Energie zur Verfügung stellen, um ein Aufbrechen von Si-Si-Bindungen, eine Umordnung von Si-Atomen und damit lokal ein kristallines Wachstum zu ermöglichen.

Marton et al. [46] sagen unbeschränktes epitaktisches Wachstum bei der Ionenstrahldeposition bereits ab $T_{dep} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ vorher, und Rabalais et al. [126] erreichen ohne Hinweis auf einen Abbruch der Epitaxie schon bei $T_{dep} = 290 \text{ }^\circ\text{C}$ eine epitaktische Schichtdicke von $h_{epi} = 350 \text{ nm}$. Im Gegensatz dazu ist bei der ionenassistierten Deposition die epitaktische Schichtdicke h_{epi} in diesem Temperaturbereich wie bei der MBE noch begrenzt. Dies deutet darauf hin, daß die IAD, die eine Kombination aus MBE und IBD darstellt, bzgl. des Phänomens der epitaktischen Schichtdicke mehr Gemeinsamkeiten mit der thermischen als mit der ionenstrahlgestützten Deposition besitzt. Kapitel 6.4.1 zeigt, daß epitaktisches Wachstum von mehreren μm -dicken Schichten mittels IAD bei $T_{dep} \geq 435 \text{ }^\circ\text{C}$ möglich ist.

6.3 Strukturelle Eigenschaften

Im folgenden werden intrinsische und extrinsische Punktdefekte und Punktdefektcluster sowie Versetzungen und Stapelfehler mittels TEM, Positronenannihilation, Photolumineszenz- und DLTS-Messungen sowie chemischen Defektätzens untersucht. Rasterkraftmikroskopie-Messungen dienen zur Ermittlung der Oberflächenrauigkeit der Epitaxieschichten.

6.3.1 Punktdefekte und Punktdefektcluster

Die HRTEM-Aufnahme in Abbildung 6.6 (a) zeigt einen sog. „rod-like defect“ oder auch „{113}-Defekt“ auf einer {113}-Ebene in einer ionenassiiert abgeschiedenen Epitaxieschicht. Für die Bildung solcher Defekte werden in der Literatur mehrere mögliche Ursachen genannt. So machen z. B. Salisbury und Loretto [127] die Elektronenbestrahlung von interstitiellen Si-Atomen in einer Si-Probe während der Untersuchung in einem Elektronenmikroskop für die Bildung von Defekten auf {113}-Ebenen verantwortlich. Eine schematische Darstellung dieses Prozesses zeigt Abbildung 6.6 (b). Tan [128] schlug als mögliche Struktur des rod-like defects eine sich wiederholende Einheit von fünf- und siebenatomigen Ringen bestehend aus interstitiellen Si-Atomen auf {113}-Ebenen vor. Diese Art von ausgedehnten Defekten in Si ist verantwortlich für die unerwünschte Diffusion von Dotieratomen, der sog. „transient enhanced diffusion“ [129], während des Ausheilprozesses nach einer Dotierstoff-Implantation. Zwar wurde die Struktur der rod-like defects von mehreren Gruppen untersucht [128, 130, 131], die elektronische Rekombinationsaktivität des Defektes scheint jedoch wenig bekannt. Für die vorliegende Arbeit haben rod-like defects eine wichtige Bedeutung, da sie einen Hinweis auf eine hohe Dichte von interstitiellen Si-Atomen in den Epitaxieschichten darstellen. Die Dichte der interstitiellen Atome in den Epitaxieschichten konnte jedoch bisher in TEM-Untersuchungen nicht bestimmt werden, da der quantitative Zusammenhang zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit der rod-like defects unter Elektronenbestrahlung und der Dichte interstitieller Atome nicht bekannt ist.

In der Literatur wird berichtet, daß Punktdefekte, deren Konzentration die Gleichgewichtskonzentration übersteigt, zu Punktdefektclustern, Stapelfehlern und Versetzungsringen kondensieren können [128, 132]. Eine Übersicht über die elektrische Aktivität von Punktdefekten und Punktdefektverbindungen in Si findet sich in Ref. [132]. Es muß davon ausgegangen werden, daß eine hohe Dichte von interstitiellen Si-Atomen und auch Leerstellen durch Erzeugung tiefer Störstellen die Minoritätsträgerdiffusionslänge in den Epitaxieschichten reduziert.

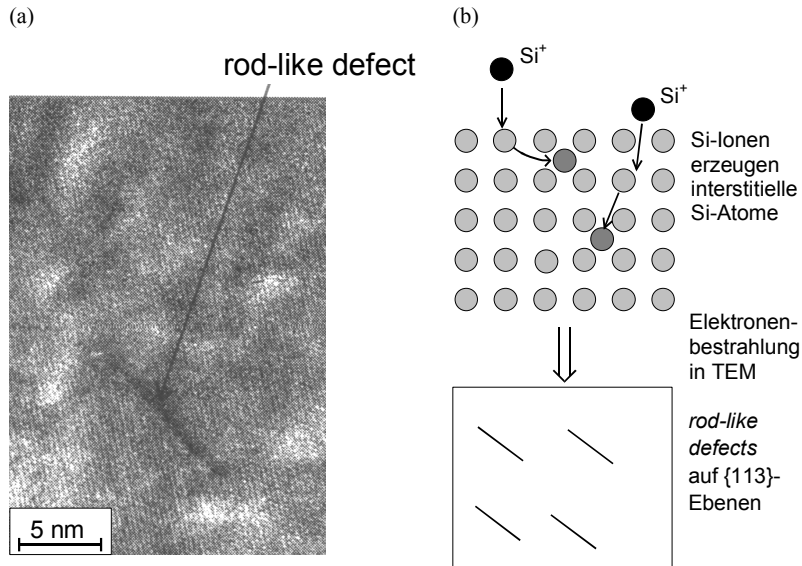


Abbildung 6.6: (a) HRTEM-Aufnahme eines „rod-like defect“ in einer {113}-Ebene einer monokristallinen Si-Epitaxieschicht. (b) Modell zur Entstehung von „rod-like defects“: Si-Ionen erzeugen eine hohe Dichte interstitieller Si-Atome, die sich unter der Elektronenbestrahlung im TEM zu „rod-like defects“ auf {113}-Ebenen anordnen [127].

Die Leerstellendichte in den Si-Epitaxieschichten wurde mit Hilfe der Positronenannihilation untersucht. Abbildung 6.7 zeigt die Abhängigkeit des S_{shape} -Parameters von der Positronenenergie für ungetemperte und getemperte Epitaxieschichten, die bei einer Beschleunigungsspannung von $V_{acc} = 1000$ V, einer Depositionstemperatur von $T_{dep} = 540$ °C und einer Depositionsrate von $r_{dep} = 0,18$ $\mu\text{m}/\text{min}$ abgeschieden wurden. Nach der Deposition erfolgte eine Temperung bei 810 °C für 60 min. Die ungetemperte Probe besitzt eine deutlich höhere Defektdichte als die Referenzprobe und die getemperte Probe. Die Anpassung von Modelldaten an die experimentellen Werte (hier nicht gezeigt) liefert eine Positronen-Diffusionslänge in der ungetemperten Epitaxieschicht von ca. 45 nm, entsprechend einer Leerstellendichte von $c_{vac} = 10^{17} \dots 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [133]. Diese Probe zeigt eine Minoritätsträgerdiffusionslänge von $L = 0,53 \pm 0,05$ μm , bei der getemperten Probe beträgt $L = 1,71 \pm 0,20$ μm . Die getemperte Epitaxieschicht, die bei $V_{acc} = 1000$ V abgeschieden wurde, und die getemperte und ungetemperte Probe, die bei $V_{acc} = 20$ V hergestellt wurden (nicht dargestellt), weisen mit ca. 135 nm eine gegenüber der Referenzprobe mit 177 nm nur leicht verringerte Positronen-Diffusionslänge auf. Die Leerstellendichte in diesen Proben ist

damit $c_{vac} \leq 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, möglicherweise auch identisch mit der Leerstellendichte in der Si-Referenzprobe [133]. Die unterschiedlichen Startpunkte der Kurven in Abbildung 6.7 sind auf leichte Unterschiede in den Oberflächendefekten (natürliches Oxid und Kontaminationen, der S_{shape} -Parameter ist für SiO_2 niedriger als für Si) zurückzuführen und für die Auswertung der Daten nicht relevant. In der Literatur wird für FZ-Si eine Leerstellendichte von $c_{vac} = 1 \dots 4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ berichtet, in Cz-Si ist die Leerstellendichte niedriger als die Detektionsgrenze der Positronenannihilation von 10^{14} cm^{-3} [134]. Niedertemperaturepitaxieschichten aus der MBE können bei $T_{dep} = 220 \text{ °C}$ Punktdefektdichten im Bereich $c_{vac} = 10^{17} \dots 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ aufweisen, bei höheren Depositionstemperaturen von $T_{dep} > 475 \text{ °C}$ oder einem periodischen Annealing bei $T > 450 \text{ °C}$ von Schichten, die bei $T_{dep} = 220 \text{ °C}$ abgeschieden wurden, konnten bei einer Detektionsgrenze von $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ keine Leerstellen festgestellt werden [135].

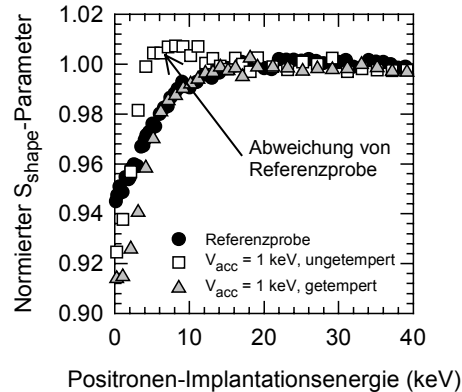


Abbildung 6.7: Positronenannihilationsmessungen an getemperten bzw. ungetemperten Epitaxieschichten, die bei $V_{acc} = 1000 \text{ V}$, $T_{dep} = 540 \text{ °C}$ und $r_{dep} = 0,18 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$ hergestellt wurden, sowie einer Si-Referenzprobe. Die ungetemperte Probe weist eine deutliche Abweichung von der Referenzprobe auf, aus der eine wesentlich höhere Leerstellendichte $c_{vac} = 10^{17} \dots 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ im Vergleich zur Referenzprobe mit $c_{vac} = 1 \dots 4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt werden kann.

Während Positronenannihilationsmessungen eine Bestimmung der Leerstellendichte in den Epitaxieschichten ermöglichen, erlauben *Photolumineszenzuntersuchungen* eine Aussage über defektbedingte Rekombinationsvorgänge in Si, die unter Emission eines Photons stattfinden. Abbildung 6.8 zeigt Photolumineszenzspektren (PL-Spektren) von (100)-orientierten Si-Schichten, die bei einer Rate von $r_{dep} \approx 0,3 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$ bei Depositionstemperaturen von $T_{dep} = 460, 510$ bzw. 650 °C abgeschieden wurden. Zwei Bereiche sind in den Spektren zu unterscheiden: Die Intensität der Bandkantenlumineszenz bei Photonenenergien $E_{ph} > 1 \text{ eV}$ steigt mit zunehmender Depositionstemperatur T_{dep} der Epitaxieschichten, eine Lumineszenz bei $E_{ph} < 0,85 \text{ eV}$ aufgrund von tiefen Störstellen in der Bandlücke ist nur bei der bei $T_{dep} = 460 \text{ °C}$ abgeschiedenen Probe zu beobachten. Das breite Maximum bei $E_{ph} < 0,85 \text{ eV}$ kann auf D-Band-Lumineszenz von Versetzungen zurückgeführt werden [136]. Für die PL-Spektren gilt: Je höher die Intensität der Bandkantenlumineszenz, desto geringer ist die Rekombination über tiefe Störstellen. Die Spek-

tren demonstrieren, daß die Dichte tiefer Störstellen und damit die Dichte rekombinationsaktiver Punktdefekte mit steigender Depositionstemperatur der Epitaxieschichten abnimmt.

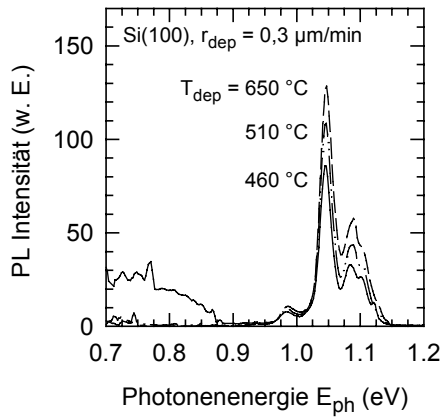


Abbildung 6.8: Photolumineszenzspektren der bei einer Rate von $r_{dep} \approx 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$ bei $T_{dep} = 460, 510$ bzw. 650 °C hergestellten Epitaxieschichten. Die Bandkantenlumineszenz bei Photonenenergien $E_{ph} > 1$ eV steigt mit T_{dep} , während das breite Maximum unterhalb von $0,85$ eV auf tiefe Störstellen in der bei $T_{dep} = 460$ °C abgeschiedenen Probe hindeutet. Die Messungen wurden mit einem Ar^+ -Ionenlaser ($\lambda = 488$ nm, 10 W/cm²) bei einer Probentemperatur von 12 K durchgeführt, der relative Fehler der PL-Intensität beträgt 15 %.

Eine weitere Methode zur Charakterisierung von Defekten in Si stellt die *deep level transient spectroscopy* (DLTS) dar [137]. Sie ermittelt die energetische Lage und Dichte von tiefen Störstellen. Abbildung 6.9 (a) stellt die DLTS-Spektren einer bei $T_{dep} = 460$ °C mit $r_{dep} = 0,1 \mu\text{m}/\text{min}$ abgeschiedenen, (100)-orientierten Probe bei verschiedenen Frequenzen $f = 0,5 \dots 2,5$ kHz dar. Die beiden Pfeile deuten die auswertbaren Minima dieser Messungen an. Die große Halbwertsbreite der beiden Minima kann durch Überlagerung von mehreren Minima zustande kommen, die jedoch nicht weiter aufgelöst werden können. Die Energieniveaus der tiefen Störstellen erstrecken sich deshalb auch über Bereiche von $0,19 \pm 0,02$ eV bzw. $0,23 \pm 0,01$ eV oberhalb der Valenzbandkante. Die angegebenen Fehler beziehen sich auf die Unsicherheit bei der Anpassung einer Geraden an die Meßdaten in der Arrheniusdarstellung. Aufgrund der großen Halbwertsbreite der Minima im DLTS-Spektrum liegt in der Probe vermutlich ein Defektband vor, das sich über einen energetischen Bereich von $0,21 \pm 0,03$ eV erstreckt.

Abbildung 6.9 (b) zeigt ein Minimum der Störstellendichte von $N_T = 1,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ für tiefe Störstellen im Energiebereich $0,19 \pm 0,02$ eV oberhalb der Valenzbandkante in Epitaxieschichten, die bei $T_{dep} = 460$ °C und $r_{dep} = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$ deponiert wurden. Die Messungen an Proben, die bei $T_{dep} \geq 510$ °C abgeschieden wurden, weisen kein auswertbares DLTS-Signal auf, die Defektdichte ist damit $N_T < 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Die Einfangquerschnitte σ der verschiedenen Störstellen weisen einen Fehler von ca. einer Größenordnung auf, der aufgrund der großen Halbwertsbreite der Minima zustande kommt. Eine Aussage über die Rekombinationsaktivität der Störstellen bei

verschiedenen Depositionsraten ist aufgrund dieses großen Fehlers nur für eine Störstellenart gültig und läßt keinen Vergleich zwischen verschiedenen Störstellenarten zu. Man beachte, daß das Minimum der Störstellendichte bei $r_{dep} = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$ mit dem Maximum der Diffusionslänge in den Epitaxieschichten bei $T_{dep} = 460 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abbildung 6.18 (a) korreliert.

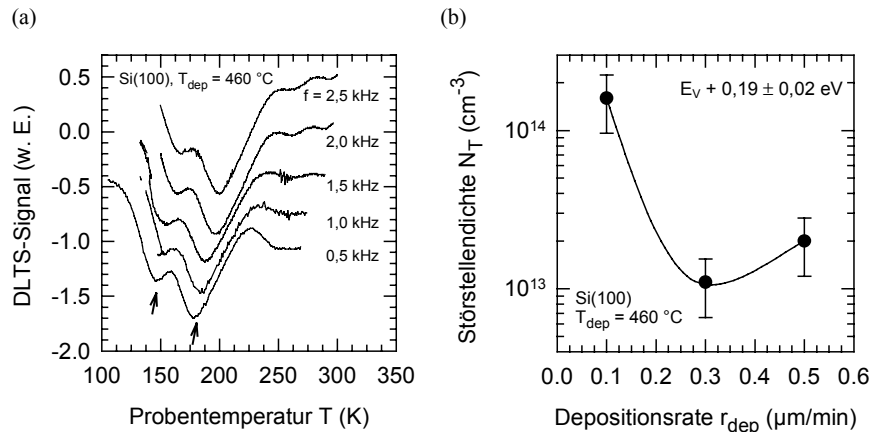


Abbildung 6.9: (a) Spektren einer DLTS-Messung bei den Frequenzen $f = 0,5 \dots 2,5 \text{ kHz}$ an Epitaxieschichten, die bei $T_{dep} = 460 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Rate von $r_{dep} = 0,1 \mu\text{m}/\text{min}$ abgeschieden wurden. Die Pfeile deuten die Lage der beiden auswertbaren Minima an. (b) Störstellendichte N_T in den bei $T_{dep} = 460 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Epitaxieschichten in Abhängigkeit von der Depositionsrate r_{dep} . Bei der mittleren Depositionsrate $r_{dep} = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$ ergibt sich eine minimale Störstellendichte von $N_T = 1,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Tabelle 6.1 faßt die Ergebnisse von DLTS- und Admittanzmessungen [138] an ionenassiiert abgeschiedenen Epitaxieschichten zusammen. Bei der (111)-orientierten Epitaxieschicht, die bei $T_{dep} = 460 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde, war eine DLTS-Messung nicht möglich, daher wurde die Methode der Admittanzmessung zur Bestimmung der Punktdefektdichte gewählt. Bei gleicher Depositionstemperatur weisen (100)-orientierte Epitaxieschichten deutlich niedrigere Punktdefektdichten auf als (111)-orientierte Schichten. Mit sinkender Depositionstemperatur steigt die Punktdefektdichte bei (111)-orientierten Epitaxieschichten deutlich stärker als bei (100)-orientierten Schichten. Dies deutet darauf hin, daß (i) intrinsische Punktdefekte wie Leerstellen oder Zwischengitteratome an den hier bestimmten Störstellendichten vermutlich in Form von Defekt-komplexen beteiligt sind und daß (ii) beim epitaktischen Wachstum auf (111)-orientiertem Si mit einer höheren Dichte von ausgedehnten Defekten im Vergleich zu (100)-orientiertem Si auch eine deutlich höhere Störstellendichte einhergeht.

Tabelle 6.1: Maximale Punktdefektdichten in (100)- und (111)-orientierten Epitaxieschichten, die bei $T_{dep} = 460$ bzw. 650 °C bei verschiedenen Depositionsraten r_{dep} abgeschieden wurden. Die Punktdefektdichten resultieren aus DLTS- bzw. im Fall der bei $T_{dep} = 460$ °C hergestellten, (111)-orientierten Probe aus der ähnlichen Meßmethode der Admittanzmessung [138, 139].

Orientierung	Punktdefektdichte (cm^{-3})			
	$T_{dep} = 460$ °C		$T_{dep} = 650$ °C	
(100)	$1,6 \times 10^{14}$	$r_{dep} = 0,1 \mu\text{m}/\text{min}$	$< 1 \times 10^{13}$	$0,1 \mu\text{m}/\text{min}$
	$1,1 \times 10^{13}$	$0,3 \mu\text{m}/\text{min}$		
	$2,0 \times 10^{13}$	$0,5 \mu\text{m}/\text{min}$		
(111)	$2,0 \times 10^{18}$	$0,5 \mu\text{m}/\text{min}$ (Admittanz)	$7,0 \times 10^{13}$	$0,3 \mu\text{m}/\text{min}$

Die Zuordnung der gemessenen Störstellenniveaus zu in der Literatur dargestellten Defekten ist nicht eindeutig. Es besteht die Möglichkeit, daß mit Cu dekorierte Versetzungen für die beobachteten DLTS-Signale verantwortlich sind [140]. Diese Vermutung wird durch SIMS-Messungen unterstützt, die bei älteren Proben an der Grenzfläche zwischen Epitaxieschicht und Substrat ein Cu-Signal leicht oberhalb des Signalrauschens gezeigt haben. Das Cu wurde bei diesen Proben vermutlich von den Cu-Stromzuführungen des Elektronenstrahlverdampfers während des Depositionsprozesses abgetragen. Nach einem Umbau der Depositionsanlage können SIMS-Messungen bei einer Nachweisgrenze von $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ keine Cu-Kontamination der Epitaxieschichten mehr nachweisen. Da die DLTS-Nachweisgrenze von tiefen Störstellen bei den hier untersuchten Proben jedoch mit $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ wesentlich niedriger ist als die Nachweisgrenze für Cu bei SIMS-Messungen, kann weiterhin Cu für die beobachteten Defekte verantwortlich sein.

Fazit

Epitaktisches Wachstum von Si mittels IAD führt mit zunehmender Ionenenergie zur Erhöhung der Dichte von Leerstellen in der epitaktischen Schicht. Bei einer Ionenenergie von 1 keV beträgt die Leerstellendichte bei einer Depositionstemperatur von $T_{dep} = 540$ °C $c_{vac} = 10^{17} \dots 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, die Minoritätsträgerdiffusionslänge ist $L = 0,53 \pm 0,05 \mu\text{m}$. Das Tempern der Probe bei 810 °C für 60 min verringert die Leerstellendichte auf $c_{vac} < 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und erhöht die Diffusionslänge auf $L = 1,71 \pm 0,20 \mu\text{m}$. Eine Korrelation zwischen Leerstellendichte und Minoritätsträgerdiffusionslänge ist nur bedingt möglich, da die Meßmethode der Positronenannihilation bei Proben, die höhere Diffusionslängen $L > 1,7 \mu\text{m}$ aufweisen, nicht sensitiv genug ist.

Interstitielle Atome werden über die Bildung von rod-like defects bei Elektronenbestrahlung im TEM indirekt nachgewiesen, die Dichte konnte aber bisher nicht quantifiziert werden.

Die Zunahme der Bandkantenlumineszenz mit steigender Depositionstemperatur der Epitaxieschichten ist ein Hinweis darauf, daß die Dichte rekombinationsaktiver Defekte in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus DLTS-Messungen abnimmt. Bei einer Depositionstemperatur von $T_{dep} = 460$ °C zeigt die Störstellendichte ein Minimum in Abhängigkeit von der Depositionsrate bei $r_{dep} = 0,3$ $\mu\text{m}/\text{min}$, das mit dem Maximum der Minoritätsträgerdiffusionslänge in Abbildung 6.18 (a) korreliert. Mit steigender Depositionsrate sind vermutlich eine abnehmende Dichte von Fremdatomen, die aus der Gasphase während der Abscheidung in die Epitaxieschicht gelangen, und eine zunehmende Dichte von intrinsischen Defekten für das Verhalten der Störstellendichte und der Diffusionslänge verantwortlich.

Die Zuordnung der gemessenen Störstellenniveaus zu in der Literatur dargestellten Defekten ist nicht eindeutig. Es besteht die Möglichkeit, daß mit Cu dekorierte Versetzungen für die beobachteten DLTS-Signale verantwortlich sind [140]. Die große Halbwertsbreite der Minima im DLTS-Spektrum, die auf eine Überlagerung mehrerer Minima und somit auf das Vorhandensein von Defektbändern hindeutet, erschwert die Zuordnung.

6.3.2 Abhängigkeit der Versetzungsdichte von Beschleunigungsspannung und Schichtdicke

Abbildung 6.10 zeigt ein Minimum in der Ätzgrubendichte n_{ep} in (100)-orientierten Epitaxieschichten bei einer Beschleunigungsspannung von $V_{acc} = 20$ V und einen deutlichen Anstieg von n_{ep} zu höheren Beschleunigungsspannungen hin. Der Anstieg zu höheren Beschleunigungsspannungen hin läßt sich mit einer Erhöhung der Punktdefektdichte durch den Ionenbeschuß der Wachstumsoberfläche erklären [126]: Aus der Literatur ist bekannt, daß Punktdefekte kondensieren und Versetzungen bilden können [128]. Der leichte Anstieg von n_{ep} von $V_{acc} = 20$ V zu $V_{acc} = 10$ V liegt noch im Fehlerbereich der Auswertung der Ätzgrubendichte und ist somit wenig signifikant. Beschleunigungsspannungen von $V_{acc} = 10 \dots 20$ V erzeugen also die niedrigsten hier gemessenen Versetzungsdichten $n_{ep} < 10^5 \text{ cm}^{-2}$.

Abbildung 6.11 zeigt, daß die Ätzgrubendichte n_{ep} sich nicht mit der Schichtdicke ändert. Dies deutet darauf hin, daß sich Versetzungen überwiegend oder sogar ausschließlich an der Grenzfläche Substrat – Epitaxieschicht bilden und nicht kontinuierlich während des Schichtwachstums erzeugt werden. Bei diesen Depositionsbedingungen ($T_{dep} = 470$ °C, $r_{dep} = 0,2$ $\mu\text{m}/\text{min}$, $V_{acc} = 20$ V) werden also während des Schichtwachstums keine ausgedehnten Defekte erzeugt.

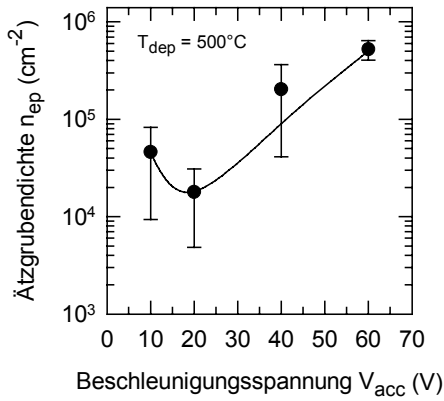


Abbildung 6.10: Die Ätzgrubendichte n_{ep} weist ein Minimum bei einer Beschleunigungsspannung $V_{acc} = 20$ V auf. Zu höheren und niedrigeren Werten von V_{acc} hin steigt n_{ep} an. Die Depositionstemperatur beträgt $T_{dep} = 500$ °C, die Depositionsrate $r_{dep} = 0,15 \dots 0,18$ $\mu\text{m}/\text{min}$.

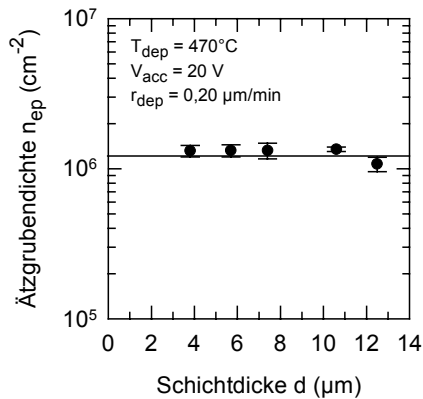


Abbildung 6.11: Die Ätzgrubendichte n_{ep} zeigt einen konstanten Verlauf über die Schichtdicke hinweg bei der hier betrachteten Epitaxieschicht der Dicke $d \approx 12$ μm . Die Depositionstemperatur beträgt $T_{dep} = 470$ °C, die Probe wurde sukzessiv durch Polier-Ätzen in einer $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung gedünnt.

6.3.3 Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von Depositionsrate und -temperatur

Abbildung 6.12 zeigt die RMS (= root mean square, mittlere Quadratwurzel)-Oberflächenrauigkeiten der untersuchten (100)-orientierten Proben in Abhängigkeit von der Depositionsrate. Die bei $T_{dep} = 650$ °C abgeschiedenen Proben weisen die geringste Rauigkeit von ca. 1,2 nm bei der Depositionsrate $r_{dep} = 0,52$ $\mu\text{m}/\text{min}$ auf. Dieser Wert entspricht nahezu der Rauigkeit des Substrates: Die gestrichelte Linie gibt die gemessene Rauigkeit eines RCA-gereinigten Substratwafers an. Die Rauigkeit steigt deutlich zu niedrigeren und höheren Depositionsraten hin an. Auch die bei Temperaturen von $T_{dep} = 550$ und 460 °C und einer Depositionsrate von $r_{dep} = 0,33$ bzw. $0,55$ $\mu\text{m}/\text{min}$ abgeschiedenen Schichten besitzen eine Rauigkeit von ca. 1,5 nm. Die großen Fehler resultieren aus den teilweise sehr großen Inhomogenitäten in der Rauigkeit an verschiedenen Stellen einer Probe.

Bei epitaktischem Wachstum von Si führt eine geringere Mobilität der Adatome auf der Wachstumsoberfläche durch Begünstigung des Inselwachstums zu einer höheren Oberflächenrauigkeit. Die Adatommobilität ist thermisch aktiviert und nimmt daher zum einen mit der Depositionstemperatur ab, wird zum anderen aber auch durch Verunreinigungen auf der Wachstumsoberfläche und eine Erhöhung der Depositionsrate verringert. So erwarten Zhang und Lagally eine Oberflächenrauigkeit proportional zur Wurzel aus der Depositionsrate [141]. Die Verringerung der Verunreinigungskonzentration mit der Erhöhung der Depositionsrate könnte daher das beobachtete Minimum in der Oberflächenrauigkeit von Epitaxieschichten verursachen, die bei $T_{dep} = 650$ °C bei einer Depositionsrate von $r_{dep} = 0,52$ $\mu\text{m}/\text{min}$ abgeschieden wurden. Die hier gemessenen Oberflächenrauigkeiten sind offensichtlich bei Depositionstemperaturen von $T_{dep} = 460 \dots 650$ °C und Depositionsraten $r_{dep} = 0,33 \dots 0,55$ $\mu\text{m}/\text{min}$ weitgehend unabhängig von T_{dep} und r_{dep} . Die Interpretation der Ergebnisse zur Oberflächenrauigkeit von Epitaxieschichten wird jedoch durch Inhomogenitäten der Oberflächenrauigkeit an verschiedenen Stellen auf ein- und derselben Probe erschwert. Bei der Prozessierung von Bauelementen ist eine geringe Oberflächenrauigkeit wünschenswert, daher erscheinen die bei einer mittleren Depositionsrate hergestellten Schichten für Bauelementanwendungen besonders geeignet.

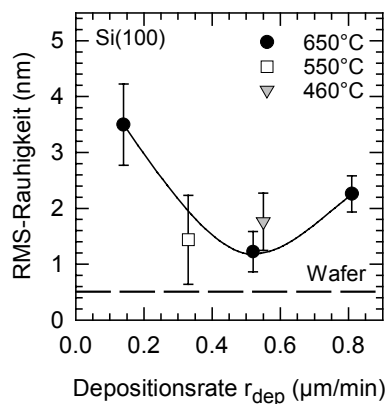


Abbildung 6.12: Abhängigkeit der RMS-Rauigkeit von Epitaxieschichten von der Depositionsrate r_{dep} bei Depositionstemperaturen $T_{dep} = 460, 550$ und 650 °C. Die Rauigkeit von Proben, die bei 650 °C hergestellt wurden, weist ein Minimum bei $r_{dep} = 0,52$ $\mu\text{m}/\text{min}$ auf.

6.4 Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften der monokristallinen Epitaxieschichten sind entscheidend für die Verwendung der Schichten für Bauelemente. Hohe Majoritätsträgerbeweglichkeiten sind wichtig für Majoritätsträgerbauelemente wie MOS-Transistoren, hohe Minoritätsträgerdiffusionslängen sind Voraussetzung für die Herstellung von Minoritätsträgerbauelementen wie z. B. Solarzellen.

6.4.1 Majoritätsträgereigenschaften

Aktivierung der Dotierstoffe Bor und Phosphor

Abbildung 6.13 (a) zeigt die sehr gute Übereinstimmung zwischen der mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) gemessenen Dotierstoffkonzentration $N_{A/D}$ in bor- bzw. phosphordotierten Epitaxieschichten und der mit Halleffekt-Messungen bestimmten elektrisch aktiven Löcher- bzw. Elektronenkonzentration $n_{h/e}$. In dem gezeigten Dotierungsbereich sind Bor und Phosphor vollständig elektrisch aktiv mit Ausnahme von Borkonzentrationen $N_A < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Hier ist N_A wahrscheinlich aufgrund parasitärer n-Dotierung aus dem Restgas deutlich größer als die Löcherkonzentration n_h . Aus der Literatur sind thermische und Neue Donatoren bekannt, die mit Sauerstoff in Verbindung gebracht werden [142, 143, 144]. Die Sauerstoffkonzentration [O] in den Epitaxieschichten ist nach SIMS-Messungen niedriger als die Detektionsgrenze von $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [145], daher können diese Messungen keinen weiteren Aufschluß über [O] in den Epitaxieschichten geben.

Majoritätsträgerbeweglichkeit

Abbildung 6.13 (b) zeigt die Hall-Beweglichkeit $\mu_{h/e}$ von Löchern bzw. Elektronen in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration $n_{h/e}$. Über den dargestellten Dotierbereich erreicht die Majoritätsträgerbeweglichkeit die Werte, die für Si-Wafer veröffentlicht wurden mit Ausnahme von Löcherkonzentrationen $n_h < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Die Verringerung der Löcherbeweglichkeit μ_h in diesem Bereich kann, wie bereits oben angemerkt, auf eine teilweise Kompensation der Löcher durch parasitäre n-Dotierung zurückgeführt werden.

In früheren Untersuchungen an Ga-dotierten Schichten [146] wurde gezeigt, daß die Löcherbeweglichkeit μ_h sowohl von der Depositionstemperatur T_{dep} im Bereich $525 \text{ °C} \leq T_{dep} \leq 650 \text{ °C}$ als auch von der Depositionsrate r_{dep} im Bereich $0,07 \leq r_{dep} \leq 0,3 \text{ µm/min}$ unabhängig ist. Diese Studie zeigte auch, daß die Ladungsträgerbeweglichkeit nicht signifikant von der Probenvorbehandlung abhängt: Proben, bei denen das Oxid ausschließlich durch einen HF-Ätzschritt vor der Epitaxie entfernt wurde, wiesen die gleichen Beweglichkeiten auf wie Proben, bei denen das Oxid thermisch entfernt wurde. Die Majoritätsträgerbeweglichkeit erweist sich also als unempfindlich sowohl gegenüber Änderungen in der Depositionstemperatur T_{dep} und der Depositionsrate r_{dep} in den hier betrachteten Parameterbereichen als auch gegenüber der Probenvorbehandlung.

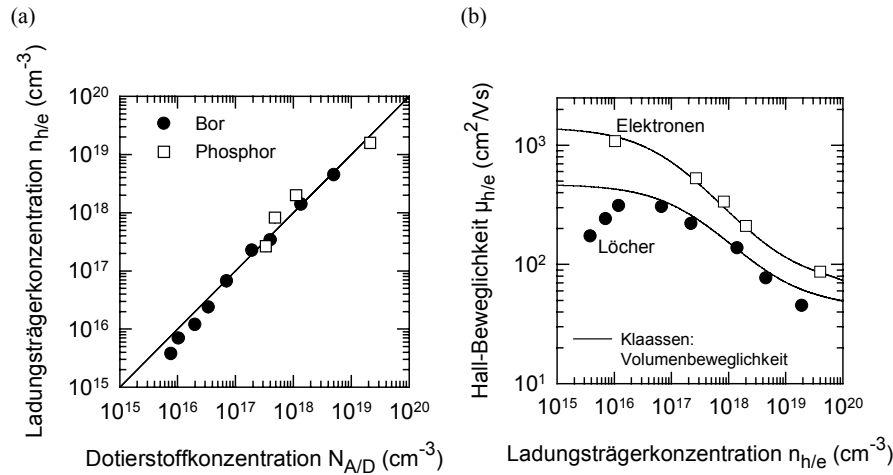


Abbildung 6.13: (a) Vergleich der mittels SIMS bestimmten Dotierstoffkonzentrationen $N_{A/D}$ von Akzeptoren bzw. Donatoren und der Majoritätsträgerkonzentrationen $n_{h/e}$ von Löchern bzw. Elektronen in p- bzw. n-Typ Epitaxieschichten aus Raumtemperatur-Halleffekt Messungen. Bor und Phosphor sind vollständig elektrisch aktiv in dem hier betrachteten Dotierbereich mit Ausnahme von Bor mit einer Konzentration von $N_A < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ aufgrund von Kompensation durch parasitäre n-Typ Dotierung aus dem Restgas. (b) Die Hall-Beweglichkeit von Löchern bzw. Elektronen in p- bzw. n-Typ (100)-orientierten Epitaxieschichten entspricht über einen weiten Dotierbereich der Majoritätsträgerbeweglichkeit im Si-Volumen. Die Verringerung der Löcherbeweglichkeit μ_h bei $n_h < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ wird wahrscheinlich von parasitärer n-Typ Dotierung aus dem Restgas verursacht. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Werte für das Si-Volumen aus Ref. [147]. Die Depositionstemperatur beträgt $T_{dep} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$, die Depositionsrates liegt im Bereich $r_{dep} = 0,06 \dots 0,16 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$.

Abhängigkeit der Majoritätsträgerbeweglichkeit von der Substrattemperatur

Abbildung 6.14 demonstriert, daß die Hall-Beweglichkeit μ_h von Löchern in bordotierten Epitaxieschichten mit einer Löcherkonzentration von $n_h = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ unterhalb einer Depositionstemperatur $T_{dep} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich abnimmt. Röntgendiffraktometrie (XRD)-Messungen weisen nach, daß unterhalb von $T_{dep} = 435 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschiedene Si-Schichten polykristallin sind. Die Streuung von Majoritätsträgern an ausgedehnten Defekten und Punktdefekten, deren Dichte mit sinkender Depositionstemperatur zunimmt (siehe Kapitel 6.3.1), ist aller Wahrscheinlichkeit nach für die Verringerung der Majoritätsträgerbeweglichkeit verantwortlich.

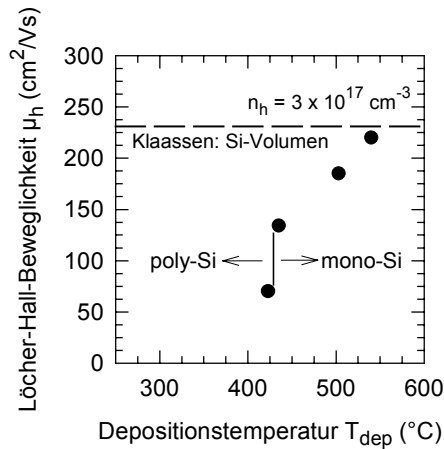


Abbildung 6.14: Halleffekt-Beweglichkeit μ_h von bordotierten, (100)-orientierten Epitaxieschichten in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur T_{dep} . Die Ladungsträgerkonzentration jeder Probe beträgt $n_h = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, die Schichtdicke ist $10 \mu\text{m}$. Die Hall-Beweglichkeit der Löcher μ_h nimmt mit der Depositionstemperatur T_{dep} ab. Bei Depositionstemperaturen $T_{dep} < 435 \text{ }^\circ\text{C}$ sind die abgeschiedenen Schichten polykristallin. Die gestrichelte Linie zeigt die Löcherbeweglichkeit im Si-Volumen.

6.4.2 Minoritätsträgerdiffusionslänge

In diesem Abschnitt wird der Einfluß der Parameter Depositionsrate r_{dep} , Temperatur T_{dep} und Beschleunigungsspannung V_{acc} sowie der Oberflächenorientierung auf die Minoritätsträgerdiffusionslänge dargestellt.

Abbildung 6.15 demonstriert die Abhängigkeit der Minoritätsträgerdiffusionslänge L von der Ätzgrubendichte n_{ep} und damit der Versetzungsdichte in Epitaxieschichten, die bei unterschiedlichen Depositionsparametern T_{dep} und r_{dep} hergestellt wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Depositionsparameter sind zwei Bereiche zu unterscheiden: (i) Für $n_{ep} > 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ist $L < 2 \mu\text{m}$, (ii) für $n_{ep} < 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ nimmt L Werte zwischen 2 und $22 \mu\text{m}$ unabhängig von n_{ep} an. Dieses Ergebnis läßt schließen, daß eine Versetzungsdichte $> 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ die Diffusionslänge L begrenzt, eine Versetzungsdichte $< 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ jedoch nicht: In diesem Bereich bestimmen andere Schichteigenschaften wie z. B. die Dichte von Punktdefekten oder Punktdefektkomplexen die Diffusionslänge (siehe Kapitel 6.3.1). Diese Schlußfolgerung wird von geometrischen Überlegungen unterstützt: Bei einer Ätzgrubendichte $n_{ep} = 10^4 \text{ cm}^{-2}$ beträgt bei einer angenommenen, homogenen Verteilung der Defekte der mittlere Abstand l zwischen zwei Versetzungen $100 \mu\text{m}$, bei $n_{ep} = 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ist $l \approx 20 \mu\text{m}$. Dies ist ungefähr der doppelte Wert der Schichtdicke von $d = 5 \dots 9 \mu\text{m}$. Wenn bei zunehmender Ätzgrubendichte n_{ep} der Abstand zwischen zwei Versetzungen sich der Größe der Schichtdicke nähert, so bestimmt die Rekombination an Versetzungen die Diffusionslänge L der Minoritätsladungsträger.

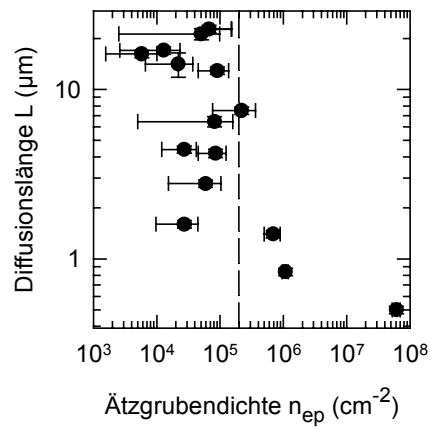


Abbildung 6.15: Die Abhängigkeit der Diffusionslänge L von der Ätzgrubendichte n_{ep} der Epitaxieschichten zeigt zwei unterschiedliche Bereiche, die durch die gestrichelte Linie getrennt werden: Für $n_{ep} > 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ wird L von n_{ep} begrenzt, für $n_{ep} < 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ nimmt L Werte zwischen 2 und 22 μm unabhängig von n_{ep} an. Die mit Secco-Ätze behandelten Epitaxieschichten sind 5 ... 9 μm dick.

Variation der Beschleunigungsspannung bei verschiedenen Substratorientierungen

Kapitel 5 berichtet über die Variation der Beschleunigungsspannung V_{acc} im Rahmen der statistischen Versuchsdurchführung. Dort wurde kein signifikanter Unterschied in der Leerlaufspannung V_{oc} von (100)-orientierten Testsolarzellen bei Beschleunigungsspannungen $V_{acc} = 20$ bzw. 50 V festgestellt. Hier soll nun der Einfluß von niedrigeren Werten von V_{acc} bis hin zu 0 V (entsprechend einer MBE-Abscheidung) auf V_{oc} für (100)-, (111)-, (110)- und (113)-orientierte Epitaxieschichten untersucht werden. Tabelle 6.2 nennt die Oberflächenenergien der hier betrachteten Oberflächenorientierungen. Die (111)-orientierte Oberfläche ist die thermisch stabilste der vier aufgeführten Si-Oberflächenorientierungen. In diesen Experimenten wird erstmals ein Vergleich der epitaktischen Schichtqualität auf den niederindizierten Oberflächenorientierungen sowie der ebenfalls für Bauelemente interessanten, (113)-orientierten Oberfläche durchgeführt [148]. Die Untersuchung der strukturellen und elektrischen Eigenschaften der Epitaxieschichten auf diesen unterschiedlich orientierten Si-Substraten ist bedeutend für das Si-Wachstum auf polykristallinen Substraten. Die Schichtqualität der monokristallinen Schichten kann als obere Grenze für die Qualität von polykristallinen Schichten angesehen werden, die sich aus Körnern mit den untersuchten Orientierungen zusammensetzen.

Die (110)-orientierten Substrate sind deutlich niedriger dotiert als die übrigen Proben ($N_A = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ Bor). Die Simulation der Solarzellenstruktur mittels PC-1D [149] zeigt jedoch, daß bei den hier beobachteten Diffusionslängen der Einfluß der Substratdotierung auf die Leerlaufspannung vernachlässigbar ist.

Tabelle 6.2: Oberflächenenergien der drei niedrigindizierten Oberflächenorientierungen sowie der (113)-Orientierung [75]. Die (111)-orientierte Oberfläche ist die thermisch stabilste unter den betrachteten Oberflächenorientierungen.

Oberflächenorientierung	Oberflächenenergie (Jm^{-2})
(100)	1,36
(111)	1,23
(110)	1,43
(113)	1,38

Im folgenden sollen kurz die Unterschiede zwischen den atomaren Strukturen der hier betrachteten Oberflächenorientierungen qualitativ und quantitativ dargestellt werden, da sie das epitaktische Wachstum entscheidend beeinflussen. Die untersuchten Oberflächen mit verschiedenen Orientierungen besitzen unterschiedliche Atomdichten und -positionen, Ebenenabstände und Oberflächenrekonstruktionen. Die Rekonstruktion einer Oberfläche ergibt sich aus einer Minimierung der Oberflächenenergie durch Absättigung offener atomarer Bindungen bei gleichzeitig minimaler Energieerhöhung durch veränderte Bindungslängen und -winkel. Tabelle 6.3 nennt die Rekonstruktionen der (100)-, (111)-, (110)- und (113)-orientierten Oberflächen.

Die (7×7) -Oberflächenrekonstruktion der (111)-orientierten Oberfläche ist bei einer Si-Ab-scheidung bei Raumtemperatur im Gegensatz zur (2×1) -Rekonstruktion der (100)-orientierten Oberfläche stabil, die abgeschiedenen Atome ordnen sich nicht epitaktisch an [150]. Diese unterschiedliche Stabilität der Oberflächenrekonstruktion machen Gossmann und Feldman für die schlechtere strukturelle Qualität der (111)-orientierten Epitaxieschichten verantwortlich. Die (110)-orientierte Oberfläche besitzt eine (16×2) -Oberflächenrekonstruktion [151], auf der (113)-orientierten Oberfläche wird eine stark temperaturabhängige Rekonstruktion beobachtet: Bei Raumtemperatur ist die Oberfläche (3×2) - [152], zwischen 450 °C und 600 °C (3×1) - und oberhalb von 600 °C (1×1) -rekonstruiert [153]. Eine umfassende Übersicht über die atomare Struktur von (100)- bis hin zu (111)-orientierten Oberflächen findet sich in Ref. [154].

Neben der Oberflächenrekonstruktion ist die Fehlorientierung der Oberfläche, die bei kommerziell erhältlichen Wafern bis zu $0,5\text{ °}$ beträgt, von Bedeutung für das epitaktische Wachstum. Bei fehlorientierten (100)-, (111)- und (110)-Oberflächen bilden sich Stufen aus [155], die bevorzugte Anlagerungspunkte für Adatome darstellen, bei einer (113)-orientierten Oberfläche hingegen sog. Mesofacetten, die, je nach Grad der Fehlorientierung, $50 \dots 100\text{ nm}$ breit und $1 \dots 2\text{ nm}$ hoch sind und eine „Sägezahnstruktur“ bilden. Eine Seite der Facette ist (113)-orientiert, die andere, je nach Richtung der Fehlorientierung, (114)- oder näherungsweise $(5\ 5\ 12)$ -orientiert

[154]. Über das Verhalten von Adatomen auf einer solchen Oberfläche ist experimentell wenig bekannt.

Tabelle 6.3: Oberflächenrekonstruktionen der drei niedrigindizierten Oberflächen sowie der (113)-orientierten Oberfläche. Die (7 × 7)-Rekonstruktion ist im Gegensatz zur (2 × 1)-Rekonstruktion stabil bei einer Si-Abscheidung bei Raumtemperatur [150]. Entsprechende experimentelle Daten für (110)- und (113)-orientierte Oberflächen fehlen.

Orien- tierung	Oberflächenrekonstruktion	Stabilität der Oberflächenrekonstruktion bei Si-Abscheidung bei Raumtemperatur
(100)	(2 × 1)	instabil
(111)	(7 × 7)	stabil
(110)	(16 × 2)	Stabilität nicht bekannt
(113)	(3 × 2), (3 × 1)	Stabilität nicht bekannt

Die bei der Epitaxie wichtige Diffusion von Adatomen ist durch Experiment und Simulation quantitativ im Fall der (100)-orientierten Oberfläche sehr gut beschrieben: Für die Diffusion eines *Adatoms* auf einer (100)-orientierten Terrasse wird eine experimentell beobachtete Aktivierungsenergie von $E_{akt} = 0,67$ eV [125] angegeben. Simulationen ergeben $E_{akt} = 0,67$ bzw. $0,76$ eV für die Diffusion entlang bzw. senkrecht zu den Dimer-Reihen der rekonstruierten Oberfläche [156]. Das Herauslösen eines *Atoms* aus einer Stufe erfordert eine Energie von $E_{akt} = 1,3$ eV [157]. Tromp und Mankos bestimmten die Energie, die für die Bildung eines *Dimers* aus einer Stufe heraus notwendig ist, zu $E_{akt} = 0,35$ eV [158]. Die Diffusion eines *Dimers* benötigt dagegen mit $E_{akt} = 0,94$ eV [159] eine höhere Aktivierungsenergie als die eines Adatoms. Tabelle 6.4 zeigt, daß für die Diffusion von Adatomen auf (111)-orientierten Terrassen mit einer Aktivierungsenergie von $E_{akt} = 0,66$ eV [160] und für das Herauslösen von Atomen aus Stufen mit einer Aktivierungsenergie von $E_{akt} \approx 1,5$ eV [161] Werte angegeben werden, die mit den entsprechenden Werten von (100)-orientierten Oberflächen gut übereinstimmen.

Über entsprechende Oberflächenvorgänge auf anderen Oberflächenorientierungen ist quantitativ wenig bekannt: In der Literatur wird in Simulation und Experiment das Wachstum auf (113)- und (110)-orientierten Oberflächen als defektreich beschrieben [162, 151].

Eigene experimentelle Daten demonstrieren in Abbildung 6.16 die Abhängigkeit der Minoritätsträgerdiffusionslänge L von der Beschleunigungsspannung V_{acc} im Bereich $V_{acc} = 0 \dots 20$ V für Epitaxieschichten auf unterschiedlich orientierten Substraten. Für $V_{acc} = 0$ V, entsprechend den Bedingungen einer MBE-Abscheidung, ist L nahezu unabhängig von der Oberflächenorientierung der Epitaxieschichten. Mit steigender Beschleunigungsspannung V_{acc} nimmt L bei (100)-

orientierten Schichten zu, bei (111)-, (110)- und (113)-orientierten Epitaxieschichten hingegen ab. Die hier erhaltenen Diffusionslängen sind maximal bei (100)-orientierten Schichten und $V_{acc} = 8$ bzw. 20 V.

Tabelle 6.4: Aktivierungsenergien für die Diffusion von Adatomen und Addimeren auf (100)- und (111)-orientierten Oberflächen sowie für das Herauslösen von Atomen und Dimeren aus atomaren Stufen. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den entsprechenden Werten für (100)- und (111)-orientierte Oberflächen.

Orientierung	E_{akt} Adatom-diffusion (eV)	E_{akt} Addimer-diffusion (eV)	E_{akt} Herauslösen Atom aus Stufe (eV)	E_{akt} Herauslösen Dimer aus Stufe (eV)
(100)	0,67 Dimerreihe [125, 156], 0,76 \perp Dimerreihe [156]	0,94 [159]	1,3 [157]	0,35 [158]
(111)	0,66 [160]	?	1,5 [161]	?

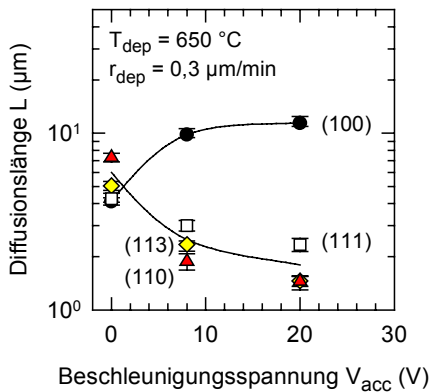


Abbildung 6.16: Abhängigkeit der Minoritätsträgerdiffusionslänge L von unterschiedlich orientierten Epitaxieschichten von der Beschleunigungsspannung V_{acc} . Bei $V_{acc} = 8$ bzw. 20 V ist L von (100)-orientierten Epitaxieschichten deutlich größer als L von (111)-, (110)- und (113)-orientierten Schichten. Bei $V_{acc} = 0$ V, entsprechend den Bedingungen einer MBE-Deposition, ist L nahezu orientierungsunabhängig.

Untersuchungen zur Versetzungs- und Stapelfehlerdichte zeigen, daß die Versetzungsdichten in (100)-orientierten Epitaxieschichten mit wenigen 10^5 cm^{-2} deutlich niedriger sind als in den Epitaxieschichten auf den anderen untersuchten Substratorientierungen. Vermutlich begrenzen höhere Störstellendichten in den (110)-, (113)- und (111)-orientierten Epitaxieschichten, die mit den hohen Versetzungs- und Stapelfehlerdichten von $n_{ep} = 10^6 \dots 10^7 \text{ cm}^{-2}$ einhergehen, die Diffusionslänge L in diesen Schichten. Zum Vergleich der Störstellendichten von (111)- und (100)-orientierten Epitaxieschichten siehe Kapitel 6.3.1.

Mit dieser Untersuchung ist die Verbesserung in der Minoritätsträgerdiffusionslänge der ionenassistent abgedichteten (100)-orientierten Epitaxieschichten gegenüber den mittels Molekularstrahlepitaxie in der gleichen Depositionsanlage hergestellten Proben erstmals in einem direkten Vergleich gezeigt worden. Zur Diskussion der Orientierungsabhängigkeit des ionenassistenten Wachstums siehe auch Kapitel 8.2.3.

Eine (100)-orientierte epitaktische Schicht ermöglicht offensichtlich die höchsten Solarzellenwirkungsgrade im Vergleich zu anderen Substratorientierungen. Für die Herstellung von *Solarzellen auf polykristallinen Substraten* (siehe Kapitel 7) bedeutet dies, daß jede polykristalline Epitaxieschicht, bei Vernachlässigung der Rekombination an Korngrenzen, schlechtere Solarzeleigenschaften zeigen wird als eine (100)-orientierte Epitaxieschicht. In einer Simulation werden hierzu im Solarzellen-Ersatzschaltbild, siehe Abbildung 6.17 (a), zwei Dioden mit experimentell bestimmten Kennlinien unter Variation ihrer Flächenanteile parallel geschaltet. Die Diode mit Flächenanteil $1 - x$ repräsentiert die Solarzelle auf (100)-orientiertem Si, die Kennlinie der Diode mit Flächenanteil x bildet die Summe der gemessenen Kennlinien der (110)-, (113)- und (111)-orientierten Epitaxieschicht-Solarzellen

$$I(V)_{gesamt} = (1 - x) I(V)_{Diode\ Si(100)} + x I(V)_{Diode\ Si(110),Si(113),Si(111)}. \quad \text{Gleichung 6.1}$$

Abbildung 6.17 (b) demonstriert den Einfluß, den das Hinzufügen von (110)-, (113)- und (111)-orientierten Bereichen zu einer monokristallinen Solarzelle auf Si(100) auf den Wirkungsgrad η besitzen würde. Schon bei einem Flächenanteil der nicht-(100)-orientierten Bereiche von 20 % sinkt der Wirkungsgrad um ein Viertel. Eine zu gleichen Teilen ausschließlich aus (110)-, (113)- und (111)-orientierten Bereichen bestehende Solarzelle zeigt nur ca. 30 % des Wirkungsgrades η einer Solarzelle auf einer (100)-orientierten Epitaxieschicht. Eine noch stärkere Abnahme von V_{oc} und η mit abnehmendem Flächenanteil der (100)-Orientierung würde sich bei oberflächenpassivierten Solarzellen zeigen, da aufgrund ihrer höheren Diffusionslänge die Solarzelle auf (100)-orientiertem Si nach einer Oberflächenpassivierung eine deutlich stärkere Erhöhung von V_{oc} und η zeigen würde als die Solarzellen auf (111)-, (113)- und (110)-orientierten Epitaxieschichten. Diese drastischeren Unterschiede zeigt auch eine Simulation einer Solarzelle bestehend aus einem Korn mit hoher und einem mit niedriger Diffusionslänge mit ideal passivierten Oberflächen in Ref. [163].

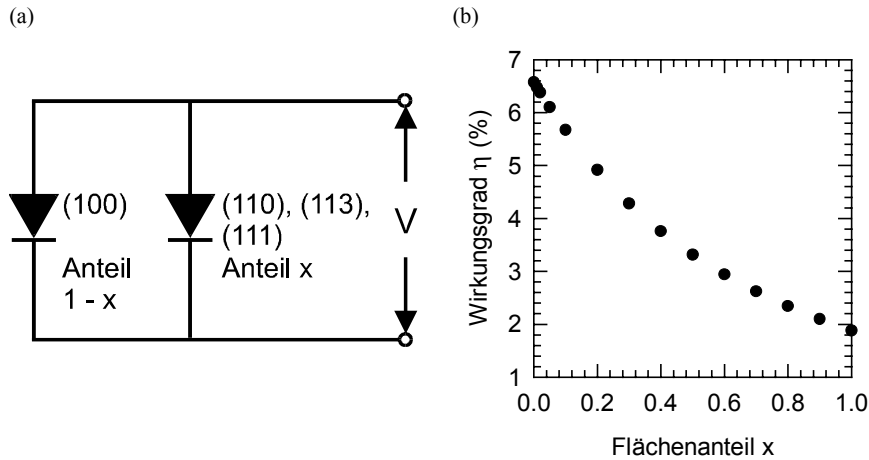


Abbildung 6.17: (a) Schemabild der simulierten Parallelschaltung von Solarzellen auf unterschiedlich orientierten Epitaxieschichten. Die Hellkennlinien der Einzelzellen wurden experimentell bestimmt. Der Flächenanteil der (110)-, (113)- und (111)-orientierten Bereiche zueinander ist 1:1:1. (b) Simulation des Wirkungsgrades η einer Solarzelle mit verschiedenen Flächenanteilen x von (110)-, (113)- und (111)-orientierten Bereichen und $1-x$ der (100)-orientierten Oberfläche.

Variation von Substrattemperatur und Depositionsrates

Abbildung 6.18 (a) stellt die Diffusionslänge L in (100)-orientierten Epitaxieschichten in Abhängigkeit von r_{dep} bei $T_{dep} = 460, 510, 550$ und 650 °C dar. Zwei Bereiche können in der Graphik unterschieden werden: (i) Für $T_{dep} \leq 510$ °C weist L ein Maximum bei $r_{dep} = 0,3$ $\mu\text{m}/\text{min}$ auf. (ii) Für $T_{dep} \geq 550$ °C ist L für $r_{dep} > 0,2$ $\mu\text{m}/\text{min}$ nahezu unabhängig von der Depositionsrates. Man beachte, daß die Lage des Maximums der Diffusionslänge L bei $T_{dep} = 460$ °C mit der des Minimums der Störstellendichte in den Epitaxieschichten in Abbildung 6.9 (b) korreliert. Abbildung 6.18 (b) zeigt die Leerlaufspannungen der entsprechenden Proben, die sich in Abhängigkeit von T_{dep} und r_{dep} ebenso verhalten wie die Diffusionslängen in Abbildung 6.18 (a). Die Ätzgrubendichte beträgt nach Abbildung 6.18 (c) bei den hier ausgewerteten Proben $n_{ep} \leq 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ und begrenzt daher die Diffusionslänge nicht. In Bereich (i) bei $T_{dep} \leq 510$ °C begrenzt also Rekombination an Punktdefekten bzw. Punktdefektkomplexen die Diffusionslänge L . Die niedrigen Diffusionslängen für $r_{dep} < 0,2$ $\mu\text{m}/\text{min}$ sind wahrscheinlich durch Verunreinigungen aus dem Restgas verursacht, die während der Abscheidung in die Epitaxieschicht eingebaut werden: Bei einem konstanten Restgasdruck ist die Verunreinigungskonzentration in

der Si-Schicht proportional zu $1/r_{dep}$. Die Diffusionslänge steigt somit mit der Depositionsrate. Diese Beobachtung wird auch in Ref. [164] gemacht. Mit steigender Depositionsrate verringert sich jedoch die Adatommobilität auf der Wachstumsoberfläche, und die Erzeugungsrate von Punktdefekten wird höher als die Ausheilrate. Damit sinkt die Diffusionslänge wieder. In Bereich (ii) für $T_{dep} \geq 550$ °C gibt es zwei die Diffusionslänge begrenzende Mechanismen: Rekombination im Volumen an Punktdefekten bzw. Punktdefektkomplexen und an der Oberfläche bzw. der Grenzfläche zwischen Epitaxieschicht und Substrat. Photolumineszenzmessungen (siehe Kapitel 6.3.1) zeigen, daß die Dichte rekombinationsaktiver, extrinsischer und intrinsischer Defekte im Volumen in den bei $T_{dep} = 650$ °C hergestellten Proben noch geringer ist als in den bei 550 °C abgeschiedenen Epitaxieschichten. Letztere Proben weisen signifikant niedrigere Diffusionslängen auf. Dies deutet darauf hin, daß Punktdefekte oder Punktdefektcluster die Diffusionslänge beeinflussen.

Eine numerische Simulation der Diodenstruktur mit Hilfe des Programms PC-1D [149] ergibt eine Rekombinationsgeschwindigkeit von $S \leq 10^4$ cm/s für die Rekombination an der Grenzfläche Substrat – Epitaxieschicht. Diese Grenzflächenrekombination, die die Diffusionslänge L beeinflusst, scheint kaum vermeidbar, da die Substratoberfläche bei der Epitaxie stets die höchste Verunreinigungskonzentration aufweist. Die Abscheidung eines hochdotierten, sog. „back surface fields“ (BSF) kann jedoch die Rekombination verringern.

Auffällig ist im Temperaturbereich von $T_{dep} = 550 \dots 650$ °C, daß auch bei der hohen Depositionsrate von $r_{dep} = 0,8$ µm/min die Diffusionslänge noch nicht wieder abnimmt, so daß die Qualität der Epitaxieschichten von der geringeren Verunreinigungskonzentration profitiert. Bei einer Depositionstemperatur von $T_{dep} = 650$ °C ergibt sich eine Minoritätsträgerdiffusionslänge von $L = 40$ µm bei der höchsten für diese Temperatur publizierten Depositionsrate von $r_{dep} = 0,8$ µm/min. Sekundärionen-Massenspektrometrie-Messungen zeigen, daß die Konzentrationen von metallischen Verunreinigungen ebenso wie die Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentration sowohl in der bei $T_{dep} = 460$ °C und $r_{dep} = 0,1$ µm/min als auch in der bei $T_{dep} = 650$ °C und $r_{dep} = 0,8$ µm/min abgeschiedenen Epitaxieschicht unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Lediglich an der Grenzfläche zwischen Substrat und Epitaxieschicht und im Bereich des BSF ist eine Kohlenstoffkonzentration von ca. 1×10^{18} cm⁻³ bzw. 5×10^{17} cm⁻³ festzustellen. Für die bei höherer Rate abgeschiedene Schicht bedeuten diese Ergebnisse bei Annahme einer zur Si-Depositionsrate invers proportionalen Verunreinigungskonzentration, daß die Kohlenstoffkonzentration $[C] < 4 \times 10^{16}$ cm⁻³ und die Sauerstoffkonzentration $[O] < 2 \times 10^{17}$ cm⁻³ betragen.

Die in Abbildung 6.18 (b) dargestellten Leerlaufspannungen V_{oc} weisen in Abhängigkeit von Depositionsrate r_{dep} und -temperatur T_{dep} den gleichen Verlauf auf wie die Diffusionslängen in Abbildung 6.18 (a), wie es aufgrund der Abhängigkeit von V_{oc} von L auch zu erwarten ist. Die

Leerlaufspannungen mit Werten von $V_{oc} \approx 600$ mV bei $T_{dep} = 650$ °C und unpassivierter Vorderseite sind ein Indiz für eine sehr gute elektrische Schichtqualität.

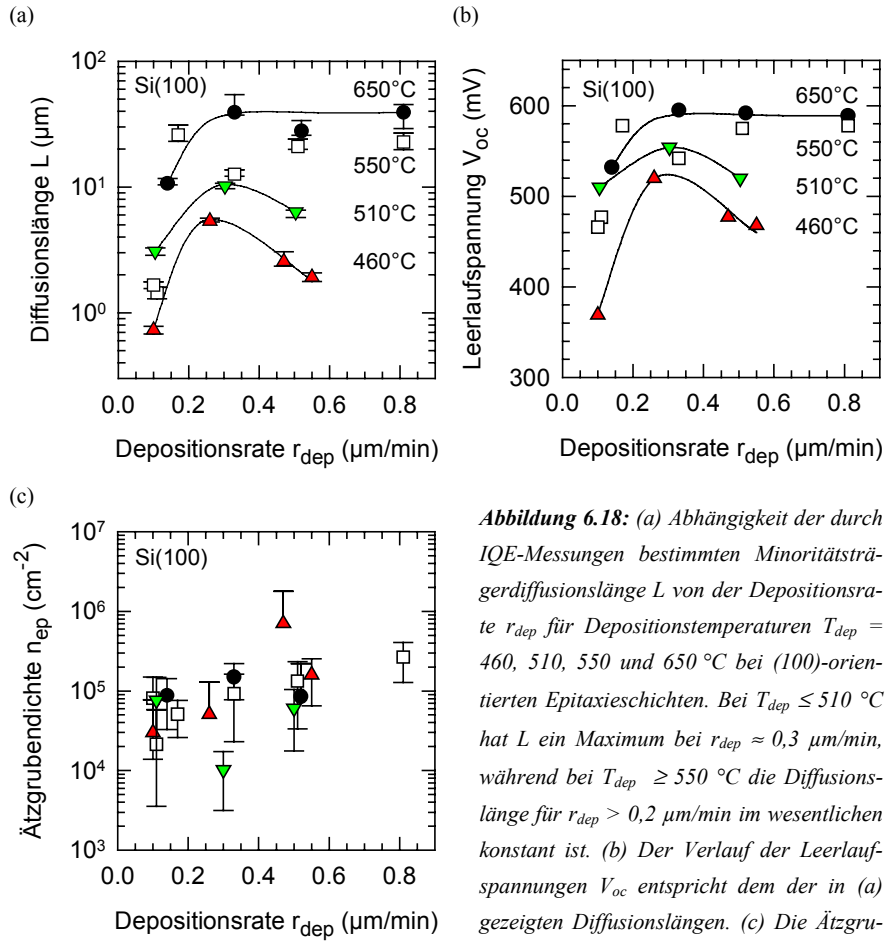


Abbildung 6.18: (a) Abhängigkeit der durch IQE-Messungen bestimmten Minoritätsträgerdiffusionslänge L von der Depositionsrates r_{dep} für Depositionstemperaturen $T_{dep} = 460, 510, 550$ und 650 °C bei (100)-orientierten Epitaxieschichten. Bei $T_{dep} \leq 510$ °C hat L ein Maximum bei $r_{dep} \approx 0,3$ $\mu\text{m}/\text{min}$, während bei $T_{dep} \geq 550$ °C die Diffusionslänge für $r_{dep} > 0,2$ $\mu\text{m}/\text{min}$ im wesentlichen konstant ist. (b) Der Verlauf der Leerlaufspannungen V_{oc} entspricht dem der in (a) gezeigten Diffusionslängen. (c) Die Ätzgrubendichte n_{ep} zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von r_{dep} und T_{dep} .

Abbildung 6.19 (a) zeigt die Minoritätsträgerdiffusionslänge L in (111)-orientierten Si-Schichten als Funktion von r_{dep} und T_{dep} . Auffällig sind die deutlich niedrigeren Diffusionslängen im Vergleich zu (100)-orientierten Epitaxieschichten sowie der Verlauf von L in Abhängigkeit von r_{dep} und T_{dep} : Lediglich die bei $T_{dep} = 650$ °C abgeschiedenen Epitaxieschichten zeigen

ein Maximum von L bei $r_{dep} = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$. Die Diffusionslängen aller bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Proben sind kleiner als $1 \mu\text{m}$. Eine eindeutige Abhängigkeit von r_{dep} ist in diesem Temperaturbereich nicht zu erkennen, man sieht jedoch einen Anstieg von L mit T_{dep} . Die Messung der Quantenausbeute und die Auswertung sind problematisch bei Proben mit Diffusionslängen $L < 1 \mu\text{m}$, der Fehler von L ist hier relativ groß.

Eine eindeutige Aussage über die Abhängigkeit der Minoritätsträgerdiffusionslänge L von r_{dep} und T_{dep} zeigen die in Abbildung 6.19 (b) dargestellten Leerlaufspannungen V_{oc} dieser Proben: Für $T_{dep} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ weist V_{oc} ein von der Diffusionslänge her erwartetes Maximum bei $r_{dep} = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$ auf. Abbildung 6.19 (c) demonstriert, daß diese Probe auch die geringste Defektdichte mit $n_{ep} \approx 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ besitzt, die anderen bei $T_{dep} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Proben zeigen höhere Defektdichten. Für $T_{dep} \leq 550 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt V_{oc} mit zunehmender Depositionsrate und sinkender Temperatur ab. Die Defektdichte der bei $r_{dep} = 0,8 \mu\text{m}/\text{min}$ und $T_{dep} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Probe ist ebenso wie die der bei niedrigeren Depositionstemperaturen abgeschiedenen Epitaxieschichten nicht auswertbar, d. h. $n_{ep} \gg 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Dies läßt darauf schließen, daß die Diffusionslänge L in (111)-orientierten Proben im Gegensatz zu den (100)-orientierten Epitaxieschichten durch Rekombination an ausgedehnten Defekten begrenzt wird. Die bei $T_{dep} = 460 \text{ }^\circ\text{C}$ und $r_{dep} \geq 0,47 \mu\text{m}/\text{min}$ abgeschiedenen Schichten sind polykristallin.

Das Verhalten der Diffusionslänge L in (111)-orientierten Si-Epitaxieschichten läßt sich mit den für den Fall der (100)-orientierten Proben in Bereich (i) diskutierten Mechanismen erklären. Dafür muß jedoch für (111)-orientierte Proben eine höhere Depositionstemperatur T_{dep} für das Erreichen einer mit (100)-orientierten Proben vergleichbaren Diffusionslänge angenommen werden: Das Maximum von L bzgl. r_{dep} bei $T_{dep} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ in (111)-orientierten Epitaxieschichten entspricht dem Verhalten von L bei $T_{dep} = 460$ und $510 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer (100)-orientierten Schicht. Aus den Diffusionslängenmessungen folgt, daß auf (111)-orientierten Si-Substraten im Vergleich zu (100)-orientierten Si-Substraten eine um $\Delta T_{dep} \approx 140 \text{ }^\circ\text{C}$ höhere Depositionstemperatur notwendig ist, um eine vergleichbare Diffusionslänge zu erzielen. Diese Temperaturdifferenz entspricht nach der Beziehung $\Delta E = k_B \Delta T$ einer energetischen Differenz von $\Delta E = 0,01 \text{ eV}$. Diese Energiedifferenz ist geringer als der Meßfehler bei Untersuchungen der Diffusionsvorgänge auf Oberflächen und daher experimentell nicht verifizierbar. Dennoch ist zu vermuten, daß geringe Unterschiede in den Aktivierungsenergien für Oberflächenvorgänge auf (100)- und (111)-orientierten Oberflächen für die beobachteten Unterschiede in den Diffusionslängen verantwortlich sind. In der Literatur ist ebenso bekannt, daß für Epitaxie auf (111)-orientierten Si-Substraten höhere Temperaturen für eine vergleichbare Schichtqualität notwendig sind als für Epitaxie auf (100)-orientiertem Si: Gossman und Feldman nennen aufgrund der Unterschiede in der Oberflächenrekonstruktion einen Temperaturunterschied von $220 \text{ }^\circ\text{C}$ [150].

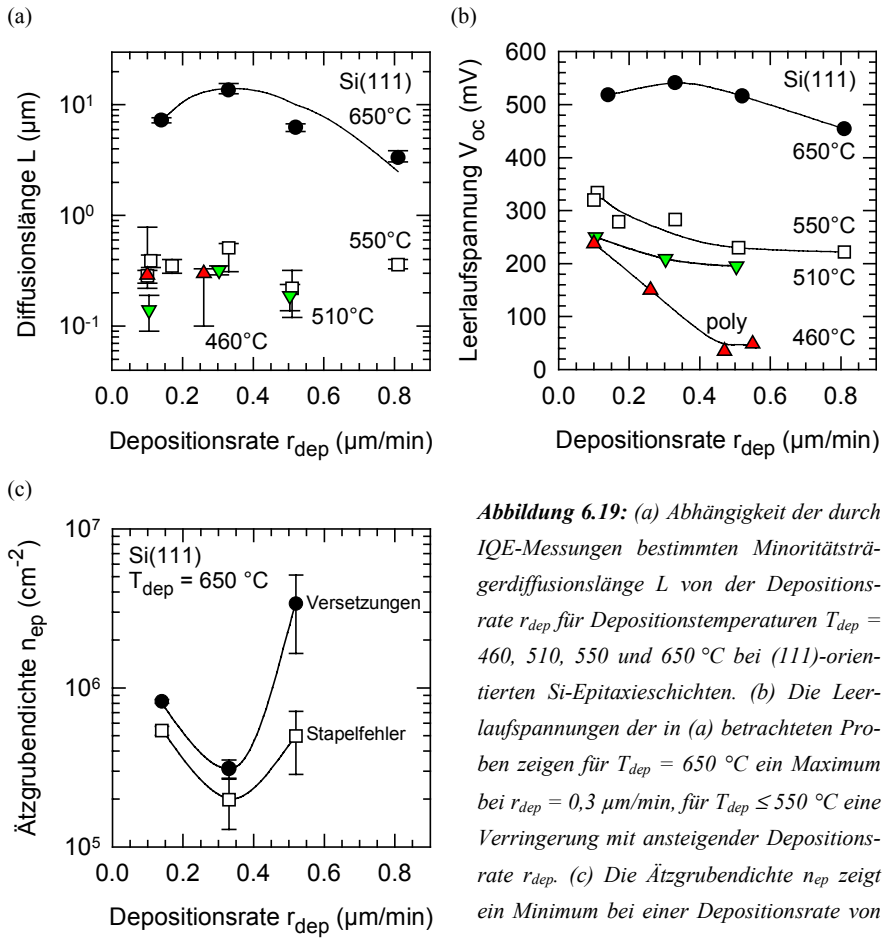


Abbildung 6.19: (a) Abhängigkeit der durch IQE-Messungen bestimmten Minoritätsträgerdiffusionslänge L von der Depositionsrate r_{dep} für Depositionstemperaturen $T_{\text{dep}} = 460, 510, 550$ und 650°C bei (111)-orientierten Si-Epitaxieschichten. (b) Die Leerlaufspannungen der in (a) betrachteten Proben zeigen für $T_{\text{dep}} = 650^\circ\text{C}$ ein Maximum bei $r_{\text{dep}} = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$, für $T_{\text{dep}} \leq 550^\circ\text{C}$ eine Verringerung mit ansteigender Depositionsrate r_{dep} . (c) Die Ätzgrubendichte n_{ep} zeigt ein Minimum bei einer Depositionsrate von $r_{\text{dep}} = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$ bei $T_{\text{dep}} = 650^\circ\text{C}$.

Fazit

Die Diffusionslänge L steigt mit zunehmender Depositionstemperatur T_{dep} und weist ein Maximum bzgl. der Depositionsrate r_{dep} auf. Die Lage dieses Maximums bzgl. r_{dep} hängt von T_{dep} und der Substratorientierung ab: Mit steigender Depositionstemperatur verschiebt sich das Maximum zu höheren Raten hin, bei (111)-orientierten Proben ist das Maximum im Vergleich zu (100)-orientierten zu niedrigeren Raten hin verschoben.

Dieses Verhalten läßt sich zurückführen auf die mit zunehmender Depositionstemperatur T_{dep} steigende Adatommobilität von Si-Adatomen auf der Wachstumsfläche. Damit nimmt die

Dichte intrinsischer struktureller Defekte ab. Der Haftkoeffizient von Verunreinigungen auf der Wachstumsoberfläche sinkt, damit verringert sich auch die Dichte extrinsischer Defekte. Das Ergebnis ist eine mit T_{dep} ansteigende Diffusionslänge L . Mit steigender Si-Depositionsrate r_{dep} nimmt die Konzentration von Verunreinigungen in der Epitaxieschicht ab, die Dichte extrinsischer Defekte sinkt, die Diffusionslänge steigt. Gleichzeitig nimmt die Adatommobilität auf der Substratoberfläche ab, die Dichte intrinsischer Defekte steigt, die Diffusionslänge L verringert sich. Die beiden gegenläufigen Effekte bewirken ein Maximum von L als Funktion der Depositionsrate. Die Dichte der intrinsischen Defekte und deren Abhängigkeit von T_{dep} und r_{dep} hängt von der atomaren Struktur der Wachstumsoberfläche ab und ist daher für (100)- und (111)-orientierte Proben verschieden.

6.5 Solarzellenergebnisse

Einfache Solarzellenstrukturen dienen in den vorangegangenen Kapiteln der elektrischen Charakterisierung der Epitaxieschichten. Da eine mögliche Anwendung der ionenassistent abgedehnten Schichten auch im Bereich der Photovoltaik liegt, wurden zur Evaluierung der Solarzelleneigenschaften Si-Dünnschicht-Solarzellen aus (100)-orientierten Epitaxieschichten mit einem einfachen Photolithographieprozeß hergestellt. Dazu werden auf einer ganzflächig abgedehnten SiN-Schicht, die der Oberflächenpassivierung und gleichzeitig der Antireflexbeschichtung dient, Kontaktfenster geöffnet und Ti/Pd/Ag-Frontkontakte mit einem Lift-off Prozeß hergestellt. Der Rückseitenkontakt wird durch ganzflächige Bedampfung des p⁺-Typ Substratwafers realisiert. In einem zweiten Photolithographieschritt wird der aktive Bereich der Solarzelle begrenzt: Ein nach einem Ätzschritt in Mesa-Ätze entstehender Graben trennt den Probenrand elektrisch vom aktiven Solarzellenbereich.

Abbildung 6.20 zeigt die Hellkennlinie einer Si-Dünnschicht-Solarzelle auf einer (100)-orientierten Epitaxieschicht der Dicke $d = 20 \mu\text{m}$. Die Schicht wurde bei $T_{dep} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Rate von $r_{dep} = 0,8 \mu\text{m}/\text{min}$ deponiert. Diese Solarzelle erreicht mit einem epitaktisch abgedehnten Emitter und einer SiN-Antireflex- und Passivierschicht eine Leerlaufspannung von $V_{oc} = 621 \text{ mV}$ und eine Kurzschlußstromdichte von $J_{sc} = 27,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Bei einem Füllfaktor von $FF = 0,766$ ergibt sich ein Wirkungsgrad von $\eta = 13,1 \%$ (unbestätigt). Als Vergleich zur Einordnung der Solarzellendaten dient eine Solarzelle auf einer Si-Epitaxieschicht, die vor Beginn dieser Arbeit mittels ionenassistierter Deposition abgedehnt wurde: Diese Solarzelle erreicht ebenfalls mit einem epitaktisch abgedehnten Emitter und einer SiN-Antireflex- und Passivierschicht eine Leerlaufspannung von $V_{oc} = 540 \text{ mV}$ und eine Kurzschlußstromdichte von $J_{sc} = 26,8 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Bei einem Füllfaktor von $FF = 0,71$ ergibt sich ein Wirkungsgrad von $\eta = 10,2 \%$ (unbestätigt).

Die Epitaxieschicht mit einer Dicke von $d = 16,8 \mu\text{m}$ wurde bei $T_{dep} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Depositionsrate von $r_{dep} = 0,09 \mu\text{m}/\text{min}$ hergestellt.

Die gemessene Kurzschlußstromdichte von $J_{sc} = 27,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ wird durch Quantenausbeutemessungen bestätigt: Aus der EQE folgt eine Kurzschlußstromdichte $J_{sc,EQE} = 26,2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, die IQE-Daten ergeben $J_{sc,IQE} = 28,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Die maximale Prozeßtemperatur beträgt $810 \text{ }^\circ\text{C}$ während der zehnmütigen Oxiddesorption unmittelbar vor Beginn der Epitaxie. Die Deposition selbst und die wenigen nachfolgenden Prozeßschritte finden bei Temperaturen $\leq 650 \text{ }^\circ\text{C}$ statt. Bei diesem Solarzellenprozeß sind weder Diffusion noch Oxidation bei hohen Temperaturen im Bereich $800 \dots 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ erforderlich.

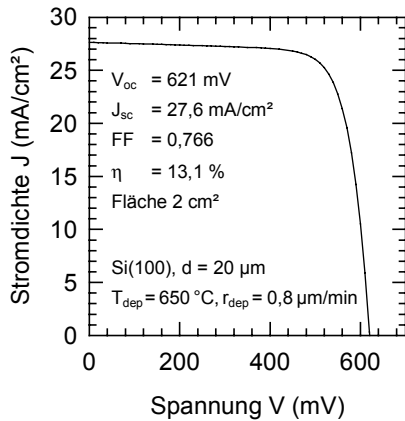


Abbildung 6.20: Hellkennlinie einer monokristallinen Si-Dünnschichtsolarzelle, die aus einer bei $T_{dep} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $r_{dep} = 0,8 \mu\text{m}/\text{min}$ abgeschiedenen Epitaxieschicht mit in-situ Emittier hergestellt wurde. Der Wirkungsgrad von $\eta = 13,1 \%$ (unbestätigt) wird mit photolithographisch strukturiertem Frontkontakt und SiN-Antireflex- und Passivierschicht erreicht. Nach der Schichtabscheidung werden Prozeßtemperaturen von maximal ca. $420 \text{ }^\circ\text{C}$ für Nitridabscheidung und Kontakttemperatur angewandt.

Abbildung 6.21 zeigt einen Vergleich von Quantenausbeutemessungen an Proben mit unterschiedlich behandelte Oberfläche und ansonsten identischen Herstellungsbedingungen. Während die Probe mit unpassivierter Oberfläche eine niedrige Quantenausbeute im Bereich kurzer und mittlerer Wellenlängen aufweist, erhöht eine nachträgliche SiN-Beschichtung der mit Metallkontakt versehenen Si-Oberfläche die IQE in diesem Bereich merklich. Die höchste Quantenausbeute und damit die größte Leerlaufspannung und Kurzschlußstromdichte erreicht die Probe, bei der die SiN-Schicht direkt auf die RCA-gereinigte Si-Oberfläche abgeschieden und der Frontkontakt anschließend photolithographisch hergestellt wurde. Die im Vergleich zu Hocheffizienz-Siliciumsolarzellen noch immer niedrige IQE im kurzwelligen Bereich kann vermutlich durch weitere Optimierung des Dotierprofils des Emitters noch verbessert werden.

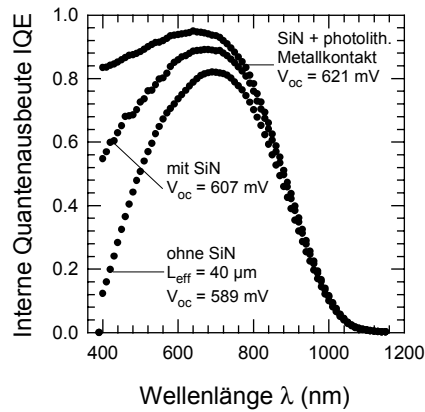


Abbildung 6.21: Einfluß der Oberflächenbehandlung auf die IQE: Die Probe mit unpassivierter Oberfläche zeigt eine schlechte Quantenausbeute im Spektralbereich $\lambda < 600$ nm, die beste Quantenausbeute und damit die höchste Leerlaufspannung und Kurzschlußstromdichte weist die SiN-beschichtete Probe mit photolithographisch hergestelltem Frontkontakt auf. Die schlechte IQE im roten Spektralbereich ist durch Rekombinationsverluste im hochdotierten Substrat bedingt.

Eine Simulation der Solarzellenstruktur mit Hilfe des Computerprogramms PC-1D [149] mit den in Tabelle 6.5 genannten Parametern ergibt die in Abbildung 6.20 gezeigte Solarzellenkennlinie. Die Rekombinationsgeschwindigkeiten von $S = 5000$ cm/s für die Vorderseite und $S = 1000$ cm/s für die Grenzfläche zwischen Substrat und Epitaxieschicht ergeben sich als Anpassungsparameter aus der Simulation.

Tabelle 6.5: Simulationsparameter zur Darstellung der in Abbildung 6.20 gezeigten Solarzellenkennlinie mittels PC-1D. Dicke und Dotierung von Emitter, Basis und BSF wurden durch SIMS-Messungen bestimmt.

	Dicke (μm)	Dotierung (cm^{-3})	Anpassungsparameter
Emitter	0,45	$N_D = 1,9 \times 10^{19}$	Vorderseite $S = 5000$ cm/s
Basis	17,95	$N_A = 9,0 \times 10^{16}$	$L_b = 60$ μm
BSF	1,60	$N_A = 4,2 \times 10^{17}$	Grenzfläche Substrat – Epi $S = 1000$ cm/s
Wafer	525	$N_A = 1,0 \times 10^{19}$	$R_p = 250$ Ω

Kapitel 6.1 hat bereits über die Auswirkungen der Probenvorbehandlung, insbesondere der Oxidentfernung, auf die strukturellen und elektrischen Schichteigenschaften berichtet. Im folgenden werden die Solarzeleigenschaften von Proben miteinander verglichen, bei denen das Oxid vor der Epitaxie thermisch bzw. durch einen HF-Ätzschritt entfernt wurde. Wie Tabelle 6.6 darstellt, zeigen Niedertemperatur-Dünnschicht-Solarzellen auf (100)-orientierten Epitaxieschichten, bei denen das Oxid mittels eines HF-Ätzschrittes anstelle der thermischen Oxiddesorption entfernt wurde, momentan noch schlechtere Solarzeleigenschaften im Vergleich zu Proben,

bei denen das Oxid thermisch entfernt wurde. Die äußerst geringen Füllfaktoren sind wahrscheinlich von der Probenprozessierung verursacht, bei der im Siliciumnitrid Kontaktfenster geöffnet werden müssen. Falls das Siliciumnitrid nicht vollständig entfernt wird, so behindert die verbleibende Schicht den Stromtransport zwischen Frontkontakt und Emitter und verursacht die geringen Füllfaktoren. Die für die elektrische Schichtqualität entscheidenden Minoritätsträgerdiffusionslängen betragen $L_{eff} = 15,0 \mu\text{m}$ bzw. $L_b = 6,9 \mu\text{m}$ für die (100)- bzw. (111)-orientierte Schicht. Die Probe auf (100)-orientiertem Si weist damit eine deutlich niedrigere Diffusionslänge auf als die vergleichbare Probe mit $L = 27,8 \mu\text{m}$, bei der das Oxid thermisch entfernt wurde. Diese Ergebnisse entsprechen den Aussagen aus Kapitel 6.1 und werden dort auf die erhöhten Verunreinigungskonzentrationen an der Grenzfläche zum Substrat bei der Probenpräparation mit HF-Dip zur Oxidentfernung zurückgeführt. Der Unterschied in den Diffusionslängen in (100)- und (111)-orientiertem Material wurde im vorangegangenen Kapitel diskutiert. Die Diffusionslängen der (111)-orientierten Epitaxieschichten unterscheiden sich trotz unterschiedlicher Methode zur Oxidentfernung nicht signifikant auf niedrigem Niveau. Bei beiden Proben ist offenbar eine hohe Dichte von ausgedehnten Defekten für die niedrigen Diffusionslängen verantwortlich.

Tabelle 6.6: Solarzellendaten und Diffusionslängen von Proben, bei denen das naßchemisch gewachsene Oxid vor der Epitaxie thermisch bzw. mittels HF-Dip entfernt wurde (* = mit SiN-Antireflexschicht).

Präparation	T_{dep} (°C)	Orient.	d (μm)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	L (μm)
th. Oxidentfernung	650	(100)	15,1	592	15,7	0,774	7,2	27,8
		(111)	15,1	516	12,3	0,735	4,7	6,3
HF-Dip	650	(100)	16,2	576	18,4*	0,198	2,1	15,0
		(111)	16,2	544	22,3*	0,250	3,0	6,9

6.6 Epitaxie in Wasserstoffatmosphäre

Epitaktische Abscheidungen von Silicium mittels MBE werden i. d. R. unter UHV-Bedingungen zur Minimierung der Verunreinigungskonzentrationen in der Epitaxieschicht durchgeführt. Der vakuumtechnische Aufwand für das Erreichen eines Ultrahochvakuums ist in einem kostengünstigen, industriellen Prozeß nicht durchführbar. Alternativ ermöglicht die Zugabe von hochreinem Wasserstoff, daß niedrige Verunreinigungskonzentrationen auch in einer Wasserstoffatmosphäre im Hochvakuum bei z. B. 10^{-4} Pa erreicht werden. In sog. „pump and purge“-Prozessen lassen sich durch Spülen mit gereinigtem Wasserstoff und anschließendem Evakuieren

die Partialdrücke von dominierenden Verunreinigungen wie CO, CO₂, O₂ und H₂O auf ein Niveau verringern, das UHV-Bedingungen entspricht. Eine obere Grenze für den Druck im Depositionsreaktor wird von der mittleren freien Weglänge der Si- und Dotierstoffatome in der Gasphase vorgegeben, die für eine gerichtete Abscheidung deutlich größer sein sollte als der Abstand der Si-Quelle zum Substrat von ca. 30 cm in der Anlage zur ionenassistenten Deposition. Bei einem maximalen H₂-Partialdruck von 10⁻² Pa beträgt die mittlere freie Weglänge ca. 1 m. Ein Elektronenstrahlverdampfer schränkt den zulässigen Depositionsdruck noch weiter ein: Zur Vermeidung von Hochspannungsüberschlägen ist hier ein Druck unterhalb von 5 × 10⁻³ Pa erforderlich.

Zur Demonstration der epitaktischen Abscheidung in Wasserstoffatmosphäre wurden mittels ionenassistierter Deposition Si-Epitaxieschichten bei Substrattemperaturen von $T_{dep} = 540, 650$ und 750 °C bei H₂-Partialdrücken von $1,5 \times 10^{-4}$, 1×10^{-3} bzw. 4×10^{-3} Pa abgeschieden. Wasserstoff von der Reinheit 6 N erhält durch einen Gasreiniger vom Typ Gatekeeper der Fa. Aeronex die Reinheit 9 N. Wie Tabelle 6.7 darstellt, ergeben sich die höchsten Leerlaufspannungen von Testsolarzellen, die jedoch noch etwas niedriger sind als die Vergleichswerte von Schichten, die im UHV abgeschieden wurden, bei hoher Depositionstemperatur von $T_{dep} = 650$ bzw. 750 °C und einem niedrigen H₂-Partialdruck von $1,5 \times 10^{-4}$ Pa. Bei $T_{dep} = 540$ °C und höherem H₂-Partialdruck von $1 \dots 4 \times 10^{-3}$ Pa ist V_{oc} deutlich niedriger. Die Minoritätsträgerdiffusionslänge der bei $T_{dep} = 650$ °C, $r_{dep} = 0,36$ µm/min und einem H₂-Partialdruck von $1,5 \times 10^{-4}$ Pa abgeschiedenen Epitaxieschicht ist mit $L = 32$ µm nahezu so hoch wie die von Epitaxieschichten mit $L = 40$ µm, die bei ansonsten identischen Depositionsparametern im UHV abgeschieden wurden.

Tabelle 6.7: Leerlaufspannung V_{oc} von Testsolarzellen auf Epitaxieschichten, die in Wasserstoffatmosphäre bzw. im UHV abgeschieden wurden.

H ₂ -Partialdruck (Pa)	Depositionstemperatur T_{dep} (°C)	Leerlaufspannung V_{oc} (mV)
40×10^{-4}	540	329
10×10^{-4}	540	439
UHV	550	560
$1,5 \times 10^{-4}$	650	524
UHV	650	570
$1,5 \times 10^{-4}$	750	530
UHV	710	570

Fazit

Die Leerlaufspannung von Testsolarzellen auf Epitaxieschichten, die in Wasserstoff-Atmosphäre abgeschieden wurden, steigt mit abnehmendem H_2 -Partialdruck. Die epitaktische Abscheidung in Wasserstoff-Atmosphäre bei einer Temperatur von $T_{dep} = 650$ °C und einem H_2 -Partialdruck von 10^{-4} Pa ermöglicht mit $L = 32$ μm eine nahezu ebenso hohe Diffusionslänge wie eine Abscheidung unter ansonsten identischen Depositionsbedingungen im UHV. Wesentlich niedrigere Depositionstemperaturen von $T_{dep} = 540$ °C und höhere H_2 -Partialdrücke von 10^{-3} Pa sind ungeeignet, da sie die Schichtqualität deutlich verschlechtern.

Die Verschlechterung der Schichtqualität bei epitaktischer Abscheidung in Wasserstoff-Atmosphäre ist auch aus der Literatur bekannt: Wolff et al. finden in ihren Untersuchungen zur Epitaxie in Wasserstoff-Atmosphäre, daß bei Depositionstemperaturen $T_{dep} > 550$ °C, also oberhalb der maximalen Desorptionstemperatur von Wasserstoff von der Si-Oberfläche, die Eigenschaften der epitaktischen Schicht nicht durch die Wasserstoff-Atmosphäre beeinflusst werden [165]. Bei niedrigeren Temperaturen stellen die Autoren eine Verringerung der Schichtqualität fest. Ferner ist bekannt, daß auf der Si-Oberfläche adsorbierter Wasserstoff die Oberflächenrekonstruktion ändert, Adsorptionsplätze für Si-Adatome besetzt und die Oberflächendiffusion von Si-Adatomen verringert. Die daraus resultierende erhöhte Dichte von strukturellen Defekten kann die beobachtete Verringerung der Leerlaufspannung von $V_{oc} = 570$ mV im UHV auf $V_{oc} < 450$ mV bei niedriger Depositionstemperatur von $T_{dep} = 540$ °C und hohem Wasserstoff-Partialdruck von $1 \dots 4 \times 10^{-3}$ Pa erklären.

Kapitel 7

Eigenschaften polykristalliner Epitaxieschichten

Kapitel 6 hat sich mit monokristallinen, epitaktischen Schichten beschäftigt. In diesem Kapitel werden die Eigenschaften epitaktischer Schichten auf polykristallinen Substraten dargestellt. Die Korngrößen der Si-Substrate betragen dabei im Fall von SILSO-Substraten mehrere mm, polykristalline Saatschichten weisen Körner im μm -Bereich auf. Epitaktisches Wachstum auf polykristallinen Saatschichten bildet die Grundlage für die Herstellung von kristallinen Dünnschicht-Siliciumsolarzellen auf Glas.

7.1 Epitaxie auf unterschiedlichen Substratorientierungen

In Kapitel 6 wurden epitaktische Schichten auf monokristallinen, (100)-, (111)-, (110)- und (113)-orientierten Substraten behandelt. Im Hinblick auf die Abscheidung von Si-Schichten auf polykristallinen Substraten mit beliebigen Kornorientierungen stellt sich die Frage, ob Epitaxie auf diesen beliebigen Orientierungen erreicht wird und ob es kritische Orientierungen gibt, auf denen eine epitaktische Si-Abscheidung mittels ionenassistierter Deposition nicht möglich ist.

Als Testsubstrat für den Nachweis der Epitaxie auf beliebigen Orientierungen dient ein polykristalliner SILSO-Wafer [166] mit Korngrößen im mm- bis cm-Bereich, siehe Abbildung 7.1 (a). Aufgrund dieser Korngröße ist die Kornstruktur und -orientierung auf Vorder- und Rückseite des Wafers identisch. Bei einer Depositionstemperatur von $T_{dep} = 550\text{ °C}$ wurde mit einer Rate von $r_{dep} = 0,13\ \mu\text{m}/\text{min}$ eine $10\ \mu\text{m}$ dicke Epitaxieschicht abgeschieden und mittels der Methode der sog. selected area channeling pattern (SACP) [167] untersucht. Diese Methode der Elektronenbeugung erlaubt durch Auswertung sog. Pseudo-Kikuchi-Linien [167] eine Orientierungsbestimmung von einzelnen Körnern. Diese Orientierungsbestimmung erfolgte für mehrere Körner bei der Epitaxieschicht auf der Vorderseite des SILSO-Wafers und bei den identischen Körnern auf der Rückseite des Wafers. In allen Fällen stimmt die Orientierung des Korns in der Epitaxieschicht mit der des entsprechenden Korns im Wafer überein, d. h. alle untersuchten Körner sind

epitaktisch gewachsen. Abbildung 7.1 (b) zeigt einige der ermittelten Orientierungen im Standarddreieck [168].

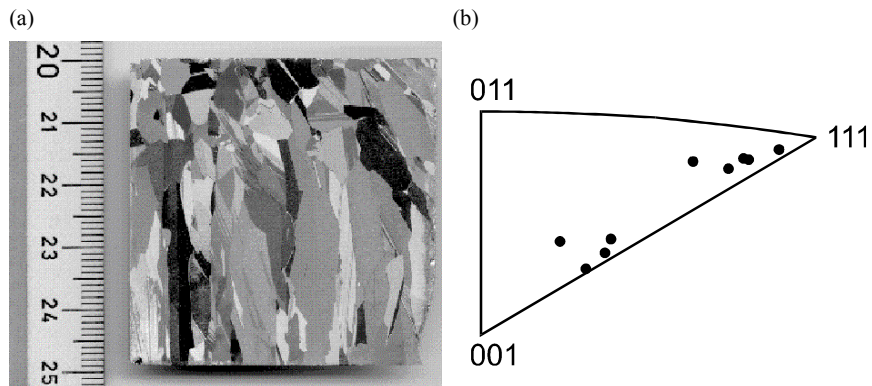


Abbildung 7.1: (a) Photo eines polykristallinen SILSO-Wafers mit Korngrößen im mm- bis cm-Bereich. (b) Die Punkte im Standarddreieck symbolisieren die mittels SACP gemessenen Orientierungen von Körnern des SILSO-Wafers, auf denen eine epitaktische Schicht abgeschieden wurde. Die Epitaxie wurde durch Vergleich der Orientierungen der Epitaxieschicht auf der Vorderseite des SILSO-Wafers mit den Orientierungen der entsprechenden Körner auf der Rückseite nachgewiesen.

7.2 Defektdichte und elektrische Eigenschaften polykristalliner Epitaxieschichten

Die vorhergehende Untersuchung zeigt, daß die epitaktische Abscheidung von Si-Schichten mittels IAD auf unterschiedlichen Orientierungen funktioniert, sie sagt aber noch nichts über die Höhe der Defektdichten in der Epitaxieschicht und die elektronische Qualität der Schichten bei verschiedenen Kornorientierungen aus.

Abbildung 7.2 (a) zeigt das Ergebnis einer orts aufgelösten Kurzschlußstrommessung (light beam induced current, LBIC) an einer Solarzelle bestehend aus einer 10 μm dicken, bei $T_{dep} = 710\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Rate von $r_{dep} = 0,16\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ abgeschiedenen epitaktischen Absorber- und Emitterschicht auf einem polykristallinen SILSO-Substrat. Es ist deutlich zu erkennen, daß die einzelnen Körner unterschiedliche Kurzschlußstromdichten liefern, wobei sich die Korngrenzen nicht durch erhöhte Rekombinationsaktivität auszeichnen. Die unterschiedlichen Farben in der Abbildung demonstrieren, daß die Kurzschlußstromdichte J_{sc} um einen Faktor drei variiert. Eine

Erklärung für die Inhomogenität von J_{sc} liefert Abbildung 7.2 (b): Die Lichtmikroskop-Aufnahme der Secco-geätzten Oberfläche der polykristallinen Epitaxieschicht zeigt zwei Körner, die eine stark unterschiedliche Dichte von epitaktischen Stapelfehlern aufweisen. Die inhomogenen Defektdichten in den Körnern sind für die inhomogenen elektrischen Eigenschaften der Solarzelle verantwortlich. Die Leerlaufspannungen von Epitaxieschicht-Solarzellen auf SILSO-Substraten sind bisher auf $V_{oc} < 450$ mV beschränkt (zum Vergleich siehe Kapitel 6.5: Mit (100)-orientierten Epitaxieschichten werden ca. 600 mV erreicht).

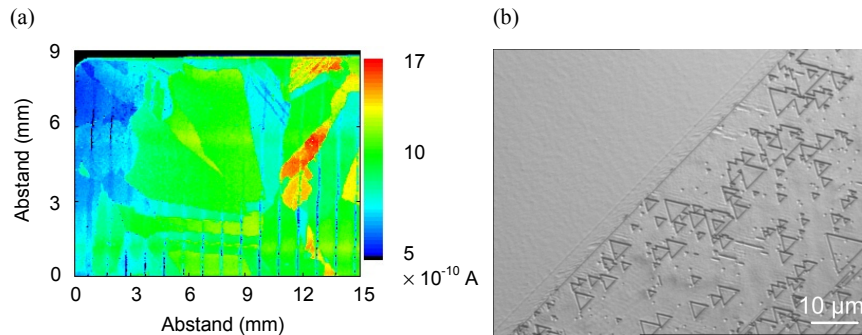


Abbildung 7.2: (a) Ortsaufgelöste Kurzschlußstrommessung an einer polykristallinen Epitaxie-solarzelle auf einem SILSO-Substrat. Die Farben kennzeichnen die Höhe des Kurzschlußstromes I_{sc} , der dem jeweiligen Bereich entnommen wird. Die lokale Inhomogenität der Stromausbeute beträgt mehr als einen Faktor drei. Die teilweise erkennbaren, senkrecht verlaufenden, dunklen Linien stellen die Kontaktfinger der Solarzelle dar, der dunkle Bereich am oberen Bildrand zeigt den elektrisch nicht aktiven Solarzellenrand. (b) Lichtmikroskop-Aufnahme eines Ausschnittes der Secco-geätzten, polykristallinen Epitaxieschicht auf dem SILSO-Substrat. Es sind zwei Körner mit unterschiedlicher Defektdichte erkennbar: Das Korn im linken, oberen Teilbereich des Bildes weist keine Defekte auf, während das Korn im rechten, unteren Teilbereich eine hohe Dichte $n_{ep} > 10^6 \text{ cm}^{-2}$ von epitaktischen Stapelfehlern zeigt.

Abbildung 7.3 vergleicht die Versetzungsdichten in acht Körnern in Epitaxieschicht und SILSO-Substrat. Für jedes der untersuchten Körner ist die Defektdichte in der Epitaxieschicht höher als im Substrat, die Defektdichte im Substrat bildet jedoch einen signifikanten Anteil von bis zu 50 % der Versetzungsdichte in der Epitaxieschicht.

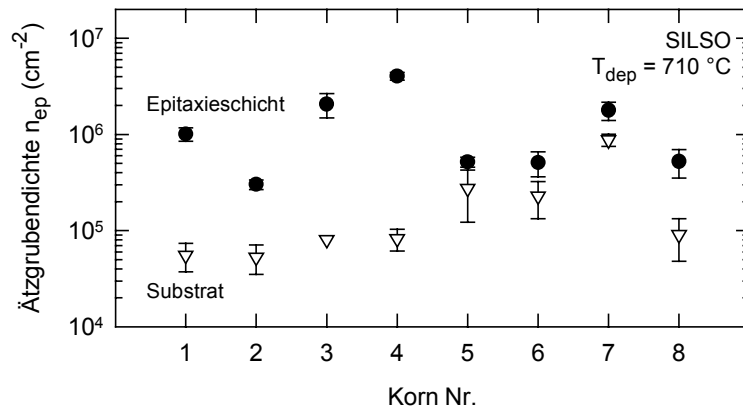


Abbildung 7.3: Vergleich der Versetzungsdichten in acht Körnern des polykristallinen SILSO-Substrates und der darauf abgeschiedenen Epitaxieschicht. Die Dichte ausgedehnter Defekte im Substrat bildet einen signifikanten Anteil an der Defektdichte in der Epitaxieschicht, die bei $T_{dep} = 710 \text{ °C}$ abgeschieden wurde. Secco-geätzte Probe, Ätzdauer 90 s.

Eine weitere Methode zur räumlich aufgelösten Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von Epitaxieschichten ist die *ortsaufgelöste Photolumineszenzmessung*. Abbildung 7.4 (a) zeigt schematisch die Probenstruktur auf einem polykristallinen SILSO-Substrat. Die Gesamtprobe besteht aus einer Solarzelle mit einer aktiven Fläche von 1 cm^2 (im Schemabild links), zwei Solarzellen mit einer Fläche von je $0,24 \text{ cm}^2$ (rechts oben) sowie sechs Metallkontakten für DLTS-Messungen (rechts unten). Abbildung 7.4 (b) zeigt die Inhomogenität der Intensität der Bandkanten-Photolumineszenz bei einer Photonenenergie von $1,1 \text{ eV}$, Abbildung 7.4 (c) die der „Defektband“-PL bei $0,77 \text{ eV}$ [169]. Eine hohe Bandkanten-PL (rot dargestellte Bereiche) deutet eine gute Materialqualität an und korrespondiert i. d. R. mit einer hohen Minoritätsträgerdiffusionslänge und einer niedrigen Defektband-PL, wie die umrandeten Bereiche in Abbildungen 7.4 (b) und (c) andeuten. Die Defektband-PL ist bei dieser Probe schwach ausgeprägt, aber sichtbar. In Ref. [169] wird eine solche Lumineszenz auf Verunreinigungen an strukturellen Defekten wie z. B. Sauerstoff an Versetzungen zurückgeführt.

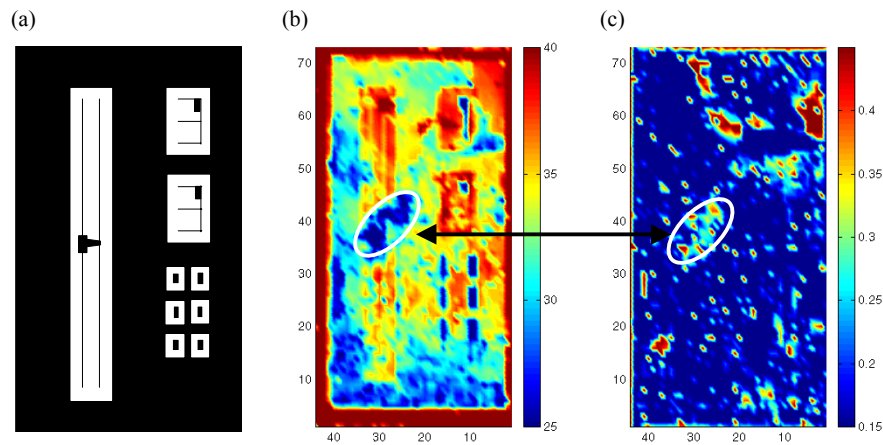


Abbildung 7.4: Ortsaufgelöste Photolumineszenzmessung an einer polykristallinen Epitaxieschicht auf einem SILSO-Substrat: (a) Das Schemabild der Metallisierungsmaske zeigt die Probenstruktur: Die Probe besteht aus drei einzelnen Solarzellen (im Schemabild links und rechts oben, der weiße Bereich gibt die aktive Fläche der Solarzelle an) sowie aus sechs Metallkontakten zur elektrischen Charakterisierung (rechts unten), (b) Intensität der Bandkanten-PL, rot dargestellte Bereiche kennzeichnen gute Materialqualität, (c) Intensität der „Defektband“-PL [169]. Die gekennzeichneten Bereiche zeigen deutlich, daß eine niedrige Bandkanten-PL mit einer hohen „Defektband“-PL korrespondiert. Man beachte, daß nur die aktiven Solarzellenbereiche der Probe relevant sind, nicht die gesamte Probenfläche.

7.3 Versuche zu polykristallinen Silicium-Dünnschichtsolarzellen auf Glas

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Leerlaufspannung V_{oc} bzw. des Wirkungsgrades η von Solarzellen von der Korngröße g der Absorberschicht zeigen, daß entweder $g \approx 10^{-2} \mu\text{m}$ oder $g \geq 10^2 \mu\text{m}$ nötig ist, um einen Solarzellenwirkungsgrad $\eta > 10\%$ zu erreichen [10]. Die Herstellung effizienter Si-Solarzellen aus amorphem oder nanokristallinem Material scheint nur mit Methoden der chemischen Gasphasenabscheidung aufgrund des hohen Wasserstoffanteils in den Schichten möglich zu sein [170]. Die direkte Abscheidung von Si mittels IAD auf metallbeschichtetem Glas als einem kostengünstigen Substrat führt zu Korngrößen im Bereich $g \ll 1 \mu\text{m}$ und Leerlaufspannungen von $V_{oc} < 100 \text{ mV}$ [1]. Größere Körner sind nur durch die Verwendung sog. Saatschichten möglich. Eine Möglichkeit zur Erzeugung einer solchen Saatschicht ist die Laserkristallisation einer wenige hundert nm dicken, amorphen Si-Schicht. Je nach verwendeter

Kristallisationsmethode betragen die Korngrößen mehrere $10\ \mu\text{m}$ in der Länge und wenige μm in der Breite [171, 172] bis hin zu Größen von ca. $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$ [173]. Diese Kornstruktur setzt sich in der epitaktischen Schicht fort. Abbildung 7.5 (a) illustriert, daß die unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener Kornorientierungen eine Änderung der Textur der Epitaxieschicht gegenüber der Textur der Saatschicht verursachen kann, wenn die Kristallitgröße ungefähr der Schichtdicke entspricht. Sind die Kristallite wesentlich größer als die Schichtdicke, siehe Abbildung 7.5 (b), so sind die Texturen von Saat- und Epitaxieschicht identisch. Die Wachstumsgeschwindigkeiten auf Si-Oberflächen nehmen in der Reihenfolge (111)-, (110)-, (113)- und (100)-Oberflächenorientierung zu [174].

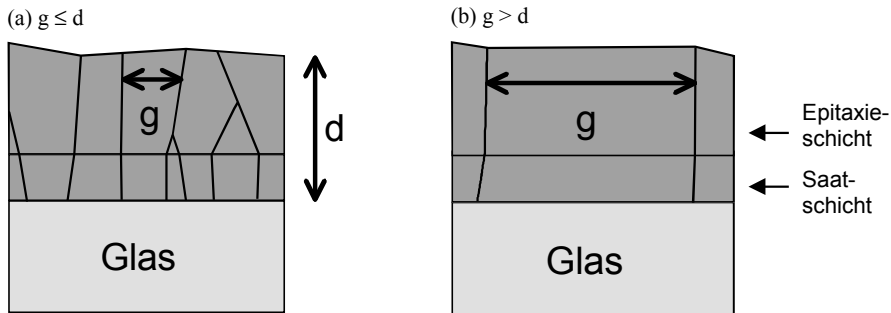


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung polykristalliner Si-Epitaxieschichten auf Saatschicht. (a) Kristallitgröße $g \leq$ Schichtdicke d , aufgrund anisotroper Wachstumsgeschwindigkeit sind die Texturen von Saat- und Epitaxieschicht verschieden. (b) Kristallitgröße $g >$ Schichtdicke d , die Texturen von Saat- und Epitaxieschicht sind identisch.

Die Abbildungen 7.6 (a) und (b) zeigen XTEM-Aufnahmen von polykristallinen Epitaxieschichten auf (111)-texturierten, laserkristallisierten Saatschichten mit unterschiedlichen Defektdichten. Während Abbildung 7.6 (a) ein defektarmes Korn darstellt, sind die Kristallite in Abbildung 7.6 (b) sehr defektreich mit Defektdichten $n_{ep} > 10^8\ \text{cm}^{-2}$. Wie in Kapitel 6.4.2 beschrieben, können unterschiedliche Orientierungen des Substrates, in diesem Fall der Kristallite in der Saatschicht, zu unterschiedlichen Defektdichten in der Epitaxieschicht führen. Die Korngrößen der Saatschicht betragen mehrere $10\ \mu\text{m}$ in der Länge und ca. $1\ \mu\text{m}$ in der Breite. Da aufgrund der geringen thermischen Belastbarkeit des Substratglases das Oxid von der Probenoberfläche nicht thermisch entfernt werden kann, ist ein HF-Ätzschritt vor dem Einschleusen der Proben zur Oxidentfernung notwendig. Dabei wird auch das Glassubstrat angeätzt mit der Folge, daß Verunreinigungen vom Glassubstrat zur Si-Oberfläche gelangen können. In XTEM-Aufnahmen (hier nicht dargestellt) sind vereinzelt Ausscheidungen an der

Grenzfläche zwischen Epitaxieschicht und Substrat erkennbar, von denen aus sich Versetzungen und Stapelfehler in die Epitaxieschicht hinein erstrecken.

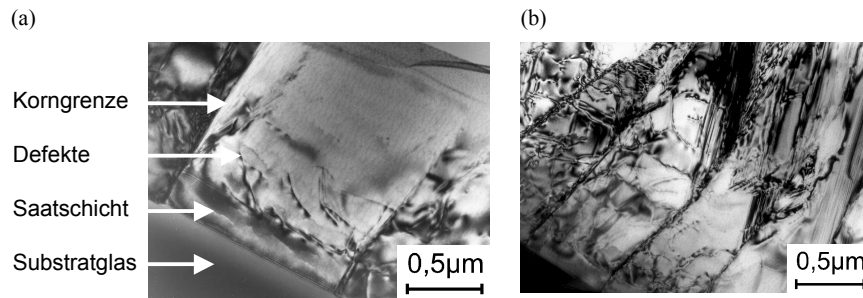


Abbildung 7.6: XTEM-Aufnahmen von Epitaxieschichten auf laserkristallisierter Saatschicht. (a) Defektarmes Korn, (b) defektreiche Körner.

Die Abbildungen 7.7 (a) und (b) stellen schematisch die untersuchten Strukturen von polykristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen auf Glas dar. Beide Solarzellentypen verwenden eine epitaktische Absorberschicht auf einer laserkristallisierten Saatschicht auf einem Glassubstrat. Der Solarzellentyp aus Abbildung 7.7 (a) verwendet einen n^+ -Typ a-Si:H Heteroemitter [175] und eine Indium-Zinn-Oxid (indium tin oxide, ITO)-Schicht zur Verbesserung der Leitfähigkeit und als Antireflexbeschichtung. Typ (b) weist einen epitaktisch abgeschiedenen Emitter und eine SiN-Antireflex- und Passivierschicht auf. Frontkontakte aus Ti/Pd/Ag und umlaufende Al-Rückkontakte erlauben die Stromabnahme.

Tabelle 7.1 stellt die Solarzellendaten von polykristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen mit epitaktisch gewachsenem Emitter bzw. mit Heteroemitter vor der H-Passivierung dar. Es ist folgende Tendenz bei den Proben mit epitaktisch abgeschiedenem Emitter erkennbar: Mit höherer Substrattemperatur und niedrigeren Dotierkonzentrationen in Basis und Emitter unter Verwendung einer pin-Struktur werden höhere Wirkungsgrade auf insgesamt jedoch sehr niedrigem Niveau erzielt. Heteroemitter-Solarzellen weisen höhere Leerlaufspannungen, jedoch niedrigere Kurzschlußstromdichten auf im Vergleich zu Proben mit kristallinem Emitter.

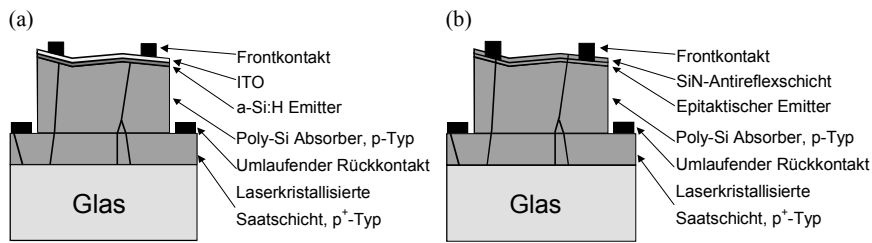


Abbildung 7.7: Schematischer Querschnitt von polykristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen auf Glassubstraten. (a) Heteroemitter-Solarzelle: Auf einer ca. 200 nm dicken, laserkristallisierten, p^+ -Typ Saatschicht mit Korngrößen von ca. $2 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ wird eine mehrere μm dicke, p -Typ Absorberschicht epitaktisch abgeschieden. Emitterherstellung durch Deposition von n^+ -Typ $a\text{-Si:H}$, die ITO-Antireflexschicht gewährleistet gleichzeitig ausreichende, laterale elektrische Leitfähigkeit. Fingerkontakte und umlaufender Rückkontakt ermöglichen die Stromentnahme. (b) Solarzelle mit epitaktischem Emitter: Epitaktische Emitterabscheidung erfolgt in einem Prozessschritt mit der Abscheidung der Absorberschicht durch Wechsel des Dotierstoffes von Bor auf Phosphor. Eine SiN-Schicht dient als Antireflexschicht. Bei beiden Konzepten kann eine pin-Struktur durch Abscheidung einer $i\text{-a-Si:H}$ -Schicht bzw. einer epitaktischen i -Typ Schicht realisiert werden.

Tabelle 7.1: Solarzellendaten von unpassivierten, polykristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen mit epitaktisch gewachsenem Emitter bzw. mit Heteroemitter. Ergebnisse der H-Passivierung siehe Tabelle 7.2. Die Schichtdicke d der Proben beträgt ca. 10 ... 15 μm bzw. 4 μm für Proben mit epitaktisch abgeschiedenem Emitter bzw. Heteroemitter. Grau hinterlegte Bereiche: Gleiche Proben wie in Tabelle 7.2.

Struktur	T_{dep} ($^{\circ}\text{C}$)	Basisdotierung (cm^{-3})	Emitterdotierung (cm^{-3})	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)
pn	520	1×10^{17}	1×10^{19}	14	1,40	0,194	0,004
pn	680	1×10^{17}	1×10^{19}	54	2,25	0,256	0,031
pn	680	5×10^{16}	1×10^{19}	53	2,81	0,257	0,038
pn	680	5×10^{16}	1×10^{18}	101	2,79	0,288	0,081
pin	680	5×10^{16}	1×10^{18}	120	4,20	0,302	0,150
hetero, pin	630	1×10^{17}	1×10^{19}	295	1,40	0,421	0,180
hetero, pin	630	1×10^{17}	1×10^{19}	381	1,60	0,322	0,190

Wie in Abbildung 7.6 (b) gezeigt, enthalten die mittels IAD auf polykristallinen Saatschichten abgeschiedenen Epitaxieschichten eine hohe Dichte an ausgedehnten Defekten, die die Minoritätsträgerdiffusionslänge stark verringern und damit zu den in Tabelle 7.1 aufgeführten, niedrigen Leerlaufspannungen und Kurzschlußstromdichten führen. Eine Segregation der Dotierstoffe an ausgedehnten Defekten wie Versetzungen und Korngrenzen, die sich durch Basis und Emitter erstrecken, kann leitende Strompfade verursachen und die Solarzelle kurzschließen. Eine Verringerung der Dotierstoffkonzentrationen und die Einführung einer niedrigdotierten, nahezu intrinsischen Schicht, führt bei Solarzellen mit epitaktisch abgeschiedenem Emitter offensichtlich zu verbesserten Solarzelleneigenschaften, vermutlich durch die Verringerung der Segregation an den ausgedehnten Defekten. Bei der pin-Struktur der Heteroemitter-Solarzellen unterliegt nur der Dotierstoff Bor in der Basis einer Segregation, nicht das Phosphor im amorphen Emitter, der durch eine intrinsische a-Si:H-Schicht von der Basis getrennt ist. Somit verringert sich die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen im aktiven Zellbereich, und dieser Solarzellentyp zeigt etwas höhere Leerlaufspannungen im Vergleich zur Solarzelle mit epitaktisch abgeschiedenem Emitter.

Wasserstoffpassivierung

Das Einbringen von Wasserstoff in Si zur Passivierung elektrisch aktiver Defekte ist ein gängiges Verfahren. Im Rahmen dieser Arbeit diente die Methode der thermokatalytischen Anregung von Wasserstoff in der HWCVD der Passivierung von polykristallinen Dünnschicht-Siliciumsolarzellen auf Saatschicht mit Heteroemitter und epitaktisch abgeschiedenem Emitter [176, 177]. Tabelle 7.2 stellt dar, daß Heteroemitter-Solarzellen nach der Wasserstoffbehandlung eine höhere Kurzschlußstromdichte zeigen, jedoch eine verringerte Leerlaufspannung, so daß sich der Wirkungsgrad η nicht wesentlich erhöht. Die höhere Stromausbeute läßt sich auf eine Erhöhung der Minoritätsträgerdiffusionslänge L durch Passivierung elektrisch aktiver Defekte zurückführen. Die Degradation von V_{oc} ist möglicherweise durch den Einfluß der Wasserstoffpassivierung auf die Grenzfläche zwischen Epitaxieschicht und Heteroemitter bedingt, der erst nach der H-Passivierung abgeschieden wird. Ein Ätzangriff des Wasserstoffs auf diese Grenzfläche oder eine Kontamination während des Gasphasenprozesses können die Rekombination an der Grenzfläche erhöhen. Dagegen zeigt Tabelle 7.2, daß Solarzellen mit epitaktisch abgeschiedenem Emitter deutlich von der H-Passivierung profitieren: Sowohl Leerlaufspannung als auch Kurzschlußstromdichte steigen nach der Passivierung deutlich an, so daß sich der Solarzellenwirkungsgrad vervierfacht. Da bei diesem Solarzellentyp die Emitterherstellung vor der H-Passivierung erfolgt, ist eine Verunreinigung oder ein Ätzangriff des Wasserstoffs auf die Grenzfläche zwischen Basis und Emitter auszuschließen.

Tabelle 7.2: Typische Solarzellendaten von polykristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen mit Heteroemitter bzw. epitaktisch abgeschiedenem, kristallinem Emitter mit und ohne Wasserstoffpassivierung. Der direkte Vergleich der Eigenschaften einer Solarzelle mit Heteroemitter vor und nach der H-Passivierung ist im Gegensatz zur Solarzelle mit kristallinem Emitter aufgrund des Herstellungsprozesses nicht möglich, da die H-Passivierung vor der Deposition des Heteroemitters erfolgt. Es sind daher die Daten zweier Heteroemitter-Solarzellen dargestellt. Grau hinterlegte Bereiche: Gleiche Proben wie in Tabelle 7.1.

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
Heteroemitter, unpassiviert	381	1,6	0,322	0,2
Heteroemitter, H-passiviert	248	3,0	0,491	0,4
krist. Emitter, unpassiviert	120	4,2	0,302	0,2
krist. Emitter, H-passiviert	198	10,6	0,374	0,8

Fazit

Die epitaktische Abscheidung von Si-Schichten mittels ionenassistierter Deposition ist auf beliebigen Substratorientierungen möglich. Die resultierende Defektdichte in den epitaktisch gewachsenen Körnern ist deutlich unterschiedlich und führt zu sehr inhomogenen elektrischen Eigenschaften in verschiedenen orientierten Kristalliten und insgesamt im Vergleich zu monokristallinen Schichten zu niedrigen Leerlaufspannungen. Die elektrische Qualität polykristalliner Epitaxieschichten auf Saatschicht leidet unter einer hohen Dichte von ausgedehnten Defekten. Dünnschichtsolarzellen auf polykristallinen Epitaxieschichten sowohl mit epitaktisch abgeschiedenem als auch mit Heteroemitter zeigen daher bisher schlechte Solarzelleneigenschaften. Eine Wasserstoffpassivierung der Solarzellen mit Heteroemitter erhöht zwar die Kurzschlußstromdichte, jedoch nicht die Leerlaufspannung, die z. T. sogar abnimmt. Polykristalline Dünnschicht-Solarzellen mit epitaktischem Emitter profitieren dagegen deutlich von der H-Passivierung und zeigen signifikant höhere Leerlaufspannungen und Kurzschlußstromdichten, allerdings ebenfalls bei einem Solarzellenwirkungsgrad von unter 1 %.

Da nach den Ergebnissen von Kapitel 6 die strukturellen und elektrischen Eigenschaften von (100)-orientierten Epitaxieschichten deutlich besser sind als die von (111)-orientierten bei identischen Depositionsparametern, erscheint derzeit eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung defektarmer, polykristalliner Epitaxieschichten neben einer möglichst großen Korngröße von mind. $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ die Kristallisation einer (100)-texturierten Saatschicht. Die Herstellung effizienter, polykristalliner Si-Dünnschichtsolarzellen wird neben der Verwendung möglichst großer, defektarmer Kristallite desweiteren eine effiziente H-Passivierung erfordern.

Kapitel 8

Modell des ionenassistierten Wachstums von Si-Epitaxieschichten

Dieses Kapitel erklärt die Mechanismen des ionenassistierten Wachstums als Kombination der Wachstumsmechanismen bei der Molekularstrahlepitaxie und der Ionenstrahldeposition. Aus den experimentellen Ergebnissen der vorangegangenen Abschnitte wird in diesem Kapitel ein Modell hergeleitet, aus dem heraus die Abhängigkeit der Schichteigenschaften von den Parametern Depositionstemperatur T_{dep} , Depositionsrate r_{dep} , Beschleunigungsspannung V_{acc} sowie der Substratorientierung erläutert wird.

8.1 Modell des ionenassistierten, epitaktischen Wachstums von Si

Die Wachstumsvorgänge verschiedener, physikalischer Gasphasenabscheidungsprozesse werden im folgenden anhand von Abbildungen 8.1 (a) bis (g) diskutiert. Bei der *Molekularstrahlepitaxie*, siehe Abbildungen 8.1 (a) und (b), beträgt bei Einsatz eines Elektronenstrahlverdampfers der Anteil der Si-Ionen an der Gesamtzahl der verdampften Si-Atome ca. 0,1 %. Die Ionen werden in einem Plasma über der Si-Schmelze durch Stöße mit Elektronen erzeugt. Der Ionisationsgrad hängt von den Bedingungen der Elektronenstrahlverdampfung (z. B. Fokussierung des Elektronenstrahls und Geometrie von Verdampfer und Substrat) und vom Typ des Elektronenstrahlverdampfers ab. Das Substrat befindet sich üblicherweise auf Massepotential, es wird also keine Beschleunigungsspannung eingesetzt. Die typische Depositionsrate bei der MBE beträgt $1 \text{ \AA/s} = 6 \times 10^{-3} \text{ \mu m/min}$. Die MBE ist jedoch nicht auf diese niedrigen Depositionsraten beschränkt, in der Literatur wird beispielsweise auch ein Wert von $r_{dep} = 0,3 \text{ \mu m/min}$ genannt [64]. Das epitaktische Wachstum bei der Molekularstrahlepitaxie mit Si-Atomen erfolgt bei Temperaturen von 450 °C oder höher nach dem Frank-van der Merwe Wachstumsmodus (layer-by-layer) [178, 179]. Bei niedrigeren Temperaturen und damit geringerer Adatommobilität herrscht Inselwachstum vor. Das Wachstum von Si mittels MBE läßt sich wie folgt beschreiben: Das auf

die Substratoberfläche auftreffende Si-Atom wird entweder sofort wieder desorbieren oder unter Energieabgabe von $k_B(T_i - T_{dep}) \approx 0,1$ eV (T_i = Quelltemperatur) auf dem Substrat adsorbieren. Das Si-Atom thermalisiert dabei unter Phononenanregung, siehe Abbildung 8.1 (a). Der Haftkoeffizient s beschreibt das Verhältnis von auf der Oberfläche verbleibenden zu ankommenden Atomen. Bei Si ist der Haftkoeffizient bei Substrattemperaturen $T_{dep} < 800$ °C nahezu 1. Ein Si-Adatom, das im chemisorbierten Zustand elektronische Bindungen mit freien Bindungen der Oberflächenatome eingeht, ist auf der Oberfläche beweglich. Die Diffusion von Adatomen bei der Molekularstrahlepitaxie ist ein thermisch aktivierter Vorgang, der von der Aktivierungsenergie E_{akt} , der Depositionstemperatur T_{dep} und dem Abstand zweier Gitterplätze abhängt. Gelangt das Adatom an eine atomare Stufe, so wird es dort fest gebunden. Die insgesamt bei der Kondensation frei werdende Energie beträgt ca. 4 eV (b). Die auf die Si-Oberfläche auftreffenden Si-Atome besitzen nicht genügend Energie, um in den Kristall einzudringen. Alle Wachstumsvorgänge bei der MBE sind daher Oberflächenvorgänge.

Die Wechselwirkungen *niederenergetischer Ionen* (ca. 5 ... 500 eV) mit der Si-Oberfläche, siehe Abbildungen 8.1 (c) bis (g), lassen sich in *inelastische* und *elastische* Stoßprozesse unterteilen und sind sehr komplex und bisher nur unvollständig verstanden. Molekulardynamische (molecular dynamics, MD)-Simulationen von Stoßprozessen [180] helfen beim Verständnis, sind aber aufgrund verschiedener Einschränkungen eher von qualitativer als von quantitativer Aussagekraft.

Zu den *inelastischen* Stoßprozessen gehören u. a. der Ladungstransfer zwischen Substrat und Ion, die Anregung von Phononen und Plasmonen im Substrat sowie das Sputtern von durch Ionen angeregten Atomen von der Oberfläche (chemical sputtering). Zu den *elastischen* Stoßprozessen zählen die Versetzung von Oberflächen- und Volumenatomen, die Niederenergieimplantation von Si in oberflächennahe Schichten („subplantation“, siehe unten), das physikalische Sputtern und die Erhöhung der Adatommobilität. Eine Übersicht über diese Wechselwirkungen findet sich in [181].

Ein Modell für das Wachstum von dünnen Schichten mit Ionen haben Lifshitz et al. 1989 mit dem sog. *Subplantationsmodell* (subplantation model) aufgestellt [44, 182] und 1994 experimentell erhärtet [183]. Dieses Modell geht von folgenden Schritten beim epitaktischen Wachstum mit Ionenunterstützung aus: (i) Eindringen der Ionen in oberflächennahe Schichten; die Eindringtiefe hängt von Substrat, Ionenenergie und -masse ab, (ii) Energieverlust der Ionen im Substrat durch folgende Mechanismen: Erzeugung atomarer Versetzungen sowie Phonon- und Elektronanregungen („thermal spike“ [184]), (iii) Besetzung eines Gitterplatzes („mold effect“), (iv) Kristallwachstum von einer inneren Oberfläche heraus, wobei die eigentliche Kristalloberfläche oberhalb der vergrabenen Wachstumsoberfläche bleibt, (v) Sputtern von Substratomen von der Substratoberfläche. Die Oberflächeneigenschaften der Schichten und die Wachstumsrate hängen

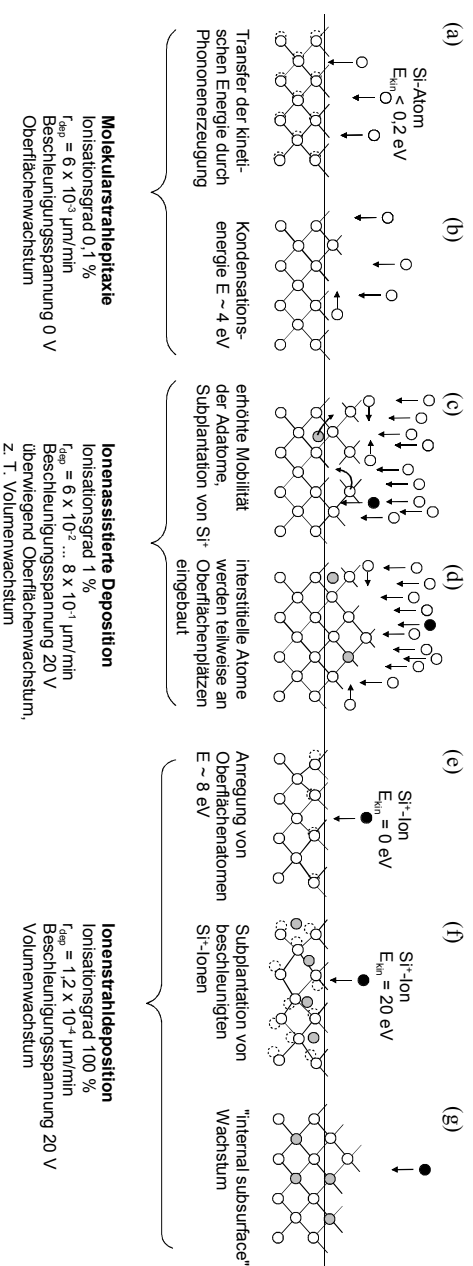


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung des epitaktischen Wachstums bei verschiedenen Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung. (a), (b) Molekularstrahldeposition: Si-Atome regen bei der Thermalisierung auf der Substratoberfläche Phononen an. Adsorbierte Si-Atome diffundieren über die Substratoberfläche und lagern sich an atomaren Stufen oder Wachstumskeimen an. Insgesamt bei der Kondensation eines Si-Atoms freiwerdende Energie: ca. 4 eV. (c), (d) Ionenassistierte Deposition: Si⁺-Ionen brechen atomare Bindungen auf, erhöhen die Adatomobilität und werden subplantiert. Entstehung von Leerstellen und interstitiellen Atomen, die teilweise miteinander rekombinieren. Interstitielle Atome diffundieren teilweise an die Oberfläche und werden dort an Gitterplätzen eingebaut. (e) bis (g) Ionenstrahldeposition: Die bei Elektronenaufnahme eines Si⁺-Ions freiwerdende Energie von ca. 8 eV regt Oberflächenatome an, beschleunigte Si⁺-Ionen dringen in den Kristall ein, regen Gitteratome an und werden im Volumen oder nach Diffusion an die Oberfläche an Gitterplätzen eingebaut. Der Kristall wächst „von innen heraus“. Depositionsmethoden unterscheiden sich durch Ionenleistungsgrad, Depositionsrate und Beschleunigungsspannung. Die IAD ist eine Kombination von Molekularstrahldeposition und Ionenstrahldeposition. Bedeutung der Symbole: Si-Atome ○, angeregte Si-Atome ⊙, Si⁺-Ionen ●, subplantierte Si⁺-Ionen ⊙, Si-Oberfläche _____.

von der Höhe des Sputtereffektes ab.

Orman-Rossiter et al. [48] halten dagegen den Wachstumsmechanismus bei der Si-Epitaxie mit Ionenunterstützung für einen stärker oberflächenorientierten Vorgang: Si-Ionen mit einer Energie von 10 eV dringen bei Si(111) höchstens eine Doppellage tief ein und diffundieren anschließend als mobile Zwischengitteratome an die Oberfläche.

Nach Rabalais et al. [126] sind folgende Energien bei der ionenassistenten Deposition relevant: Die kinetische Energie der Si-Atome von ca. 0,1 eV wird am Auftreffpunkt an das Gitter abgegeben, bei der Kondensation der Si-Atome wird eine Kondensationsenergie von ca. 4 eV frei. Ein sich der Oberfläche näherndes Si-Ion wird kurz vor dem Auftreffen neutralisiert und gibt dabei eine Energie von der Größe des Ionisationspotentials von Si, also 8,15 eV, ab. Die Oberflächenatome am Wechselwirkungsort werden elektronisch angeregt. Dies verringert die Bindungskräfte zu Nachbaratomen und erhöht die Mobilität dieser Atome. Wird die kinetische Energie der Si-Ionen durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung über einen Wert von ca. 5 ... 10 eV erhöht, so können die oben genannten Wechselwirkungsprozesse stattfinden: Si-Ionen mit einer kinetischen Energie von 10 eV dringen im Mittel 0,5 Å tief in den Kristall ein, also zwischen erste und zweite Atomlage. Bei einer Energie von 50 eV beträgt die mittlere Eindringtiefe ca. 1,6 Å, also maximal bis zur dritten Atomlage. Die dabei verursachten Stoßprozesse bewirken eine Umordnung von Si-Gitteratomen, die eine Versetzungsenergie von $E_{db} \approx 15$ eV im Volumen und von $E_{ds} \approx E_{db}/2$ [181] an der Oberfläche haben. An der Oberfläche brechen Atombindungen auf und bieten damit Anlagerungsplätze für Adatome. Lokal begrenzte Gebiete an der Substratoberfläche erhalten durch die erzeugten Punktdefekte eine höhere Energie als es der Substrattemperatur entspricht. Diese zusätzliche Energie ermöglicht epitaktisches Wachstum bei niedrigeren Temperaturen im Vergleich zur rein thermischen Abscheidung wie der MBE. Im Volumen entstehen Komplexe von Leerstellen und interstitiellen Atomen. Mit zunehmender Ionenenergie werden die Abstände zwischen Leerstelle und interstitiellem Atom größer. Dies erschwert die Rekombination dieser Frenkel-Defekte und erzeugt permanente Punktdefekte. Die Substrattemperatur bestimmt die Ausheilrate der verschiedenen Klassen von Punktdefekten. Molekulardynamische Simulationen [185] zeigen, daß die Erhöhung der Ionenenergie von 10 auf 50 eV die Anzahl permanenter Volumendefekte gegenüber der Anzahl epitaktischer Ereignisse um den Faktor drei erhöht.

Ein in der Literatur kontrovers diskutierter Zusammenhang ist die Erhöhung der Adatommobilität durch Verwendung von Ionen beim Wachstum. Murty et al. [180] berichten von MD-Simulationen, in denen sich Si-Gitteratome nach einem Stoß mit einem Ion im Mittel nur ein bis zwei Gitterplätze weit bewegen und nennen daher als wichtigsten Einfluß der Ionen die Erzeugung einzelner Adatome aus bestehenden Bindungen heraus. Zu dem gleichen Schluß kommen auch Vögeli et al. [52] bei der Interpretation ihrer Ergebnisse der Si-Epitaxie mittels Magnetron-

Sputtern. Für die Epitaxie bedeutet dies eine potentielle Verringerung der Defektdichte, da Adatome mehr als nur einmal die Möglichkeit haben, einen Gitterplatz anstelle eines Zwischengitterplatzes zu besetzen.

Dagegen berichten Eltoukhy et al. [186], daß der Diffusionskoeffizient von Atomen an einem InSb/GaSb-Heteroübergang durch Ionenbeschuß um mehrere Größenordnungen höher ist als der thermische Diffusionskoeffizient. Ditchfield et al. [187] zeigten durch direkte Messungen der Diffusionskinetik, daß Niederenergie-Ionenbeschuß einer (111)-orientierten Si-Oberfläche die Diffusion der Adatome im Temperaturbereich bis ca. 830 °C signifikant erhöht. Als ursächlich dafür wird eine Anregung der Adatome durch Stoß mit Ionen angegeben, so daß die Adatome anschließend aufgrund thermischer Anregung diffundieren können.

Der optimale Ionenenergiebereich für Si-Epitaxie bei Temperaturen von $T_{dep} \geq 160$ °C liegt bei 20 ± 10 eV [126]. Oberhalb einer Ionenenergie von 65 eV dominiert die zunehmende Erzeugung permanenter Defekte über die Erhöhung der Adatommobilität [41]. Orrman-Rossiter et al. [48] geben als kritische Ionenenergie 20 ... 40 eV mit einem optimalen Wert von 20 eV bei der Deutung ihrer Experimente mittels Ionenstrahldeposition an. Sputtereffekte spielen bei Ionenenergien ≤ 50 eV keine Rolle.

Die *Ionenstrahldeposition* (ion-beam deposition, IBD), siehe Abbildungen 8.1 (e) bis (g), arbeitet im Gegensatz zur MBE mit einem Si^+ -Ionenstrahl, besitzt also einen Ionisationsgrad von 100 %. Die Depositionsrate ist mit ca. $1,2 \times 10^{-4}$ $\mu\text{m}/\text{min}$ [126] äußerst gering, sie wird vermutlich technologisch durch die Si-Ionenquelle und die Massenseparierung begrenzt. Bei der IBD wird durch die Elektronenaufnahme des Si^+ -Ions unmittelbar vor Erreichen der Oberfläche eine Energie von ca. 8 eV frei, die zur elektronischen Anregung von Oberflächenatomen führt (e). Die kinetische Energie von typischerweise $E_{kin} = 20$ eV der beschleunigten Ionen erlaubt ein Eindringen in den Kristall bis ungefähr zur zweiten Monolage. Dieser Vorgang wird als „*Subplantation*“ bezeichnet (f). Die subplantierten Si-Atome besetzen entweder Gitterplätze, indem sie Gitteratome auf interstitielle Plätze verdrängen, oder nehmen selbst interstitielle Plätze ein. Die interstitiellen Atome wandern teilweise an die Oberfläche, wodurch eine Energie von ca. 3,5 eV frei wird [46] und lagern sich dort an Gitterplätzen an. Auf diese Weise wächst der Si-Kristall „von innen heraus“ (g). Die Dichte von verbleibenden interstitiellen Atomen hängt von den Depositionsbedingungen ab, sowohl bei steigender Depositionsrate als auch bei abnehmender Depositionstemperatur ist eine Zunahme der Dichte von interstitiellen Atomen zu erwarten. Das epitaktische Wachstum bei der IBD erfolgt im Gegensatz zum Si-Wachstum mittels MBE durch Volumenvorgänge.

Zwischen den beiden oben genannten Extremfällen der Molekularstrahlepitaxie und der Ionenstrahldeposition bewegt sich die in dieser Arbeit diskutierte *ionenassistierte Deposition*, siehe Abbildungen 8.1 (c) und (d). Diese Methode verwendet einen Ionisationsgrad von ca. 1 %

der Si-Atome bei einer hohen Depositionsrate von $r_{dep} = 0,06 \dots 0,81 \mu\text{m}/\text{min}$. Die Depositionsrate bei der IAD wird derzeit von den geometrischen Abmessungen des Tiegels des eingesetzten Elektronenstrahlverdampfers begrenzt. Die Ionenenergie beträgt wie bei der IBD typischerweise ebenfalls 20 eV, die Eindringtiefe der Si-Ionen reicht damit maximal bis zur zweiten Monolage. Die Verwendung eines geringen Anteiles von Ionen bei mehrheitlich vorhandenen Si-Atomen bedingt, daß Volumenvorgänge in deutlich geringerer Anzahl im Vergleich zu Oberflächenvorgängen stattfinden. Der geringe Ionenanteil bewirkt, daß Bindungen von Si-Atomen an der Oberfläche aufgebrochen werden, so daß diese Atome thermisch angeregt auf der Oberfläche diffundieren können (c). Der Einsatz von Ionen bei der IAD erhöht also die Adatommobilität. Ferner werden subplantierte Si-Atome in das Kristallgitter entweder im Si-Volumen oder an der Oberfläche eingebaut (d). Die IAD ist somit eine Kombination von Ionenstrahldeposition und Molekularstrahlepitaxie.

Die Abbildungen 8.2 (a) und (b) stellen den Vergleich der Diffusion von Adatomen auf der Si-Oberfläche und interstitiellen Atomen im Si-Volumen schematisch dar. Bei niedrigen Depositionstemperaturen $T_{dep} < 400 \text{ }^\circ\text{C}$, siehe Abbildung 8.2 (a), ist die Beweglichkeit von interstitiellen Atomen größer als die der Adatome. Die Subplantation von Si-Ionen, die nachfolgend als interstitielle Atome an die Oberfläche diffundieren und dort Gitterplätze besetzen, verringert damit bei der IBD die Defektdichte beim epitaktischen Wachstum gegenüber der MBE. Bei Temperaturen $T_{dep} > 400 \text{ }^\circ\text{C}$, siehe Abbildung 8.2 (b), haben Adatome eine größere Mobilität als interstitielle Atome. In diesem Temperaturbereich verringert sich mit zunehmender Temperatur der Einfluß von interstitiellen Atomen auf das epitaktische Wachstum.

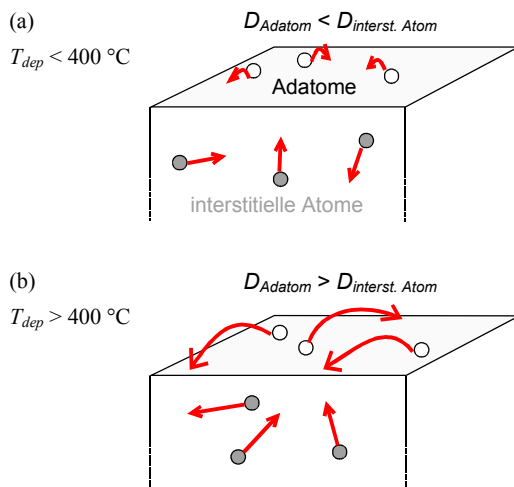


Abbildung 8.2: Schematischer Vergleich der Diffusion von Adatomen und interstitiellen Atomen in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur T_{dep} . (a) Während bei niedrigen Temperaturen $T_{dep} < 400 \text{ }^\circ\text{C}$ die Mobilität von interstitiellen Atomen höher ist als die der Adatome, sind (b) die Adatome bei Temperaturen $T_{dep} > 400 \text{ }^\circ\text{C}$ beweglicher. Die Länge der Pfeile ist ein Maß für die Größe des Diffusionskoeffizienten D .

Abbildung 8.3 zeigt Diffusionskoeffizienten D sowohl für Adatome auf Si(100)-Oberflächen als auch für interstitielle Si-Atome i und Leerstellen v im Si-Volumen. Für alle drei Teilchensorten gilt für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D = D_0 \exp(-E_{akt}/k_B T)$ mit dem jeweiligen Vorfaktor D_0 und der jeweiligen Aktivierungsenergie E_{akt} . Bei der Diffusion eines Adatoms muß zwischen der Bewegung auf einer Terrasse mit einer Aktivierungsenergie von $E_{akt} = 0,67$ eV [125] und zwischen der Bewegung über einen größeren Bereich der Si-Oberfläche, also über mehrere Terrassen und Stufen hinweg, mit einer Aktivierungsenergie von $E_{akt} = 2,3$ eV [188] unterschieden werden. Es ist deutlich zu erkennen, daß im Temperaturbereich $T_{dep} < 400$ °C interstitielle Atome beweglicher sind als Adatome auf einer (100)-orientierten Terrasse. Bei $T_{dep} > 400$ °C dagegen dominiert die Adatombeweglichkeit. Die Bewegung von Adatomen über Stufen hinweg und die Mobilität von Leerstellen gewinnen erst bei Temperaturen von $T_{dep} > 600$ °C an Bedeutung.

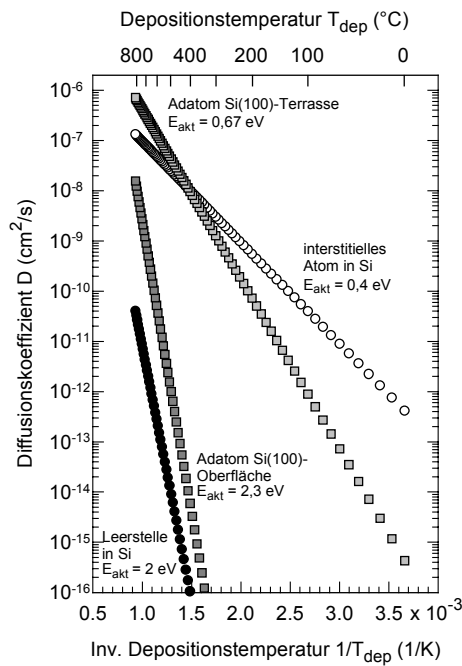


Abbildung 8.3: Diffusionskoeffizienten D für die Diffusion von Adatomen auf (100)-orientierten Terrassen (Symbol \square) [125], Adatomen auf (100)-orientierter Oberfläche (Symbol \blacksquare), d. h. über Stufen hinweg [188], sowie von interstitiellen Atomen in Si (Symbol \circ) und Leerstellen in Si (Symbol \bullet) [189].

Abbildung 8.3 läßt einen für das ionenunterstützte, epitaktische Wachstum wichtigen Schluß zu: Das ionenunterstützte Wachstum bei der IBD mit Hilfe von interstitiellen Atomen weist bei niedrigen Depositionstemperaturen $T_{dep} < 400$ °C Vorteile gegenüber der MBE aufgrund der wesentlich höheren Beweglichkeit der interstitiellen Atome gegenüber den Adatomen auf. Die

nachfolgenden Betrachtungen werden zeigen, daß die IBD epitaktische Abscheidungen mit niedrigerer Defektdichte und daher höherer Depositionsrates im Vergleich zur MBE ermöglicht. Bei höheren Depositionstemperaturen $T_{dep} > 400$ °C und damit höherer Adatombeweglichkeit treten die Oberflächendiffusionsvorgänge in Konkurrenz zum Volumenwachstum durch interstitielle Atome. In diesem Temperaturbereich sind nicht mehr bewegliche, interstitielle Atome ein Vorteil des ionenunterstützten Wachstums gegenüber der MBE, sondern die direkte Erhöhung der Adatombeweglichkeit durch Herauslösen von Oberflächenatomen aus atomaren Bindungen, wie unten weiter diskutiert wird.

Eine semiquantitative Betrachtung des Wachstums bei der IAD kann mit Hilfe der Darstellungen von Boyd et al. und Marton et al. erfolgen [190, 191, 46]. Die Autoren betrachten für das Depositionsverfahren der IBD die Dichte von

epitaktisch angeordneten Atomen (X),

nicht-epitaktisch angeordneten Atomen (N),

interstitiellen Atomen (i) und

Leerstellen (v) und beschreiben deren zeitliche Entwicklung.

Wichtigster Bestandteil dieser Gleichungen sind die Koeffizienten η_{mj} , die den Bruchteil der epitaktisch angeordneten Atome bei Abscheidung auf die Oberfläche (Index $m = 1$) bzw. bei Eindringen in das Volumen und anschließender Diffusion als interstitielles Atom an die Oberfläche (Index $m = 2$) angeben. Ferner wird unterschieden, ob das Si^+ -Ion auf einen Bereich auftrifft, in dem die Atome nicht auf Gitterplätzen angeordnet sind (amorphe Struktur oder gestörte Kristallstruktur, Index $j = 1$), oder auf einen kristallinen Bereich (Index $j = 2$). Grundlegende Annahmen des Modells sind, daß (i) die in das Volumen eindringenden Ionen nach der Thermalisierung als interstitielle Atome eine höhere Beweglichkeit besitzen als Si-Adatome auf der Oberfläche und (ii) die auf kristalline Bereiche des Substrates abgeschiedenen Atome sich mit höherer Wahrscheinlichkeit epitaktisch anordnen als die auf nicht-kristalline Bereiche auftreffenden Atome/Ionen, d. h. $\eta_{22} > \eta_{12} \gg \eta_{21} > \eta_{11}$.

Die Erhöhung der Adatombeweglichkeit durch Ionenbeschuß ist im Modell von Boyd et al. nur implizit in den Koeffizienten η_{mj} enthalten: Einer höheren Adatombeweglichkeit entsprechen größere Koeffizienten η_{mj} . Es bleibt also festzuhalten, daß obige Annahme (i) einer höheren Beweglichkeit von interstitiellen Atomen gegenüber Adatomen nur für den Temperaturbereich $T_{dep} < 400$ °C gilt. Dem Autoren dieser Arbeit sind keine experimentellen Ergebnisse oder Argumente bekannt, die Annahme (ii), nämlich die höhere Wahrscheinlichkeit einer epitaktischen Anordnung der auf kristalline Bereiche abgeschiedenen Si-Atome gegenüber der auf amorphe Bereiche abgeschiedenen Si-Atome, infrage stellen.

Boyd et al. verwenden einfache Annahmen über das Eindringen von Si^+ -Ionen in den Kristall und die Erzeugung von Frenkel-Paaren (Leerstelle – interstitielles Atom): Die Eindringrate eines Si^+ -Ions $G_p(E)$ beträgt

$$G_p(E) = \alpha \ln(E/E_p) \quad \text{Gleichung 8.1}$$

mit E : Ionenenergie,
 α : Eindringungskoeffizient,
 E_p : Schwellenenergie für das Eindringen von Si-Ionen in den Kristall.

Die Erzeugungsrate von Frenkel-Paaren (= Leerstelle und interstitielles Atom) $G_f(E)$ berechnet sich zu

$$G_f(E) = \beta(E - E_d)/E_d \quad \text{Gleichung 8.2}$$

mit β : Erzeugungskoeffizient für Frenkel-Paare,
 E_d : Schwellenenergie für Defekterzeugung.

Abbildung 8.4 stellt die Abhängigkeit von G_p und G_f von der Ionenenergie aufbauend auf den Ergebnissen von Boyd et al. graphisch dar. Die hier angenommenen Schwellenenergien für das Eindringen von Si-Ionen in das Si-Volumen bzw. für die Erzeugung von Frenkel-Paaren betragen $E_p = 8 \text{ eV}$ bzw. $E_d = 20 \text{ eV}$ [191]. Bei $E < E_p$ dringen keine Ionen in den Kristall ein, bei $E < E_d$ werden keine Leerstellen bzw. Frenkel-Paare erzeugt.

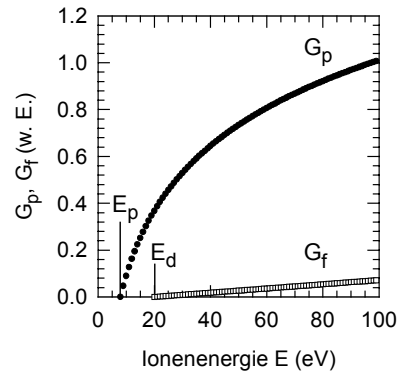


Abbildung 8.4: Eindringrate G_p von Si-Ionen in den Si-Kristall und Erzeugungsrate G_f von Frenkel-Paaren in Abhängigkeit von der Ionenenergie E . Die zugehörigen Schwellenenergien betragen $E_p = 8 \text{ eV}$ und $E_d = 20 \text{ eV}$.

Im folgenden wird das System gekoppelter Differentialgleichungen aufgeführt, das Boyd et al. für die IBD entwickelt haben. Die Lösung dieses Gleichungssystems dient anschließend dem Nachweis, daß die IBD in dem Temperaturbereich $T_{dep} < 400 \text{ °C}$ eine geringere Defektdichte in der epitaktischen Schicht erzeugt als die MBE und daß damit bei der IBD die maximale Depositionsrate, bei der noch epitaktische Deposition möglich ist, höher ist als bei der MBE.

Die zeitliche Änderung dX/dt der Dichte epitaktisch angeordneter Atome ergibt sich aus der Summe folgender Einflußgrößen: (i) Anteil der sich bei Deposition auf den nicht-kristallinen Teil der Oberfläche epitaktisch anordnenden Atome, (ii) Anteil der sich bei Deposition auf den kristallinen Teil der Oberfläche epitaktisch anordnenden Atome, (iii) Anteil der Atome, der sich nach Eindringen in den nicht-kristallinen Teil des Volumens an der Oberfläche epitaktisch anordnet, (iv) Anteil der Atome, der sich nach Eindringen in den kristallinen Teil des Volumens und Diffusion als interstitielle Atome an der Oberfläche epitaktisch anordnet und (v) Verringerung der Dichte epitaktischer Atome durch Wachstum des Kristalls. Die mathematische Beschreibung lautet wie folgt:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} = & \eta_{11}(1-G_p)N \frac{\Phi}{\rho_a r + i - v} + \eta_{12}(1-G_p)X \frac{\Phi}{\rho_a r + i - v} \\ & + \eta_{21}\xi i \frac{N}{\rho_a r + i - v} + \eta_{22}\xi i \frac{X}{\rho_a r + i - v} - \frac{\Phi}{\rho_a r + i - v} X. \end{aligned} \quad \text{Gleichung 8.3}$$

Die Summanden bezeichnen der Reihe nach die oben unter (i) bis (v) genannten Mechanismen. Die zeitliche Änderung dN/dt der nicht-epitaktisch angeordneten Atome ergibt sich analog zu Gleichung 8.3:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} = & \hat{\eta}_{11}(1-G_p)N \frac{\Phi}{\rho_a r + i - v} + \hat{\eta}_{12}(1-G_p)X \frac{\Phi}{\rho_a r + i - v} \\ & + \hat{\eta}_{21}\xi i \frac{N}{\rho_a r + i - v} + \hat{\eta}_{22}\xi i \frac{X}{\rho_a r + i - v} - \frac{\Phi}{\rho_a r + i - v} N. \end{aligned} \quad \text{Gleichung 8.4}$$

Die zeitliche Änderung di/dt der Dichte interstitieller Atome setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen: (i) Bildung interstitieller Atome durch Eindringen von Si^+ -Ionen in den Kristall, (ii) Bildung interstitieller Atome durch Erzeugung von Frenkel-Paaren, (iii) Vernichtung interstitieller Atome durch Diffusion an die Oberfläche, (iv) Vernichtung interstitieller Atome durch Rekombination mit Leerstellen und (v) Verringerung der Dichte interstitieller Atome durch Wachstum des Kristalls. Die mathematische Beschreibung lautet:

$$\frac{di}{dt} = G_p \Phi + G_f \Phi - \xi i - \kappa v - \frac{\Phi}{\rho_a r + i - v} i. \quad \text{Gleichung 8.5}$$

Die zeitliche Änderung dv/dt der Dichte von Leerstellen ergibt sich aus nachstehenden Einzelbeiträgen: (i) Bildung von Leerstellen durch Erzeugung von Frenkel-Paaren, (ii) Vernichtung von Leerstellen durch Rekombination mit interstitiellen Atomen und (iii) Verringerung der Dichte von Leerstellen durch Wachstum des Kristalls und läßt sich wie folgt beschreiben:

$$\frac{dv}{dt} = G_f \Phi - \kappa v - \frac{\Phi}{\rho_a r + i - v} v. \quad \text{Gleichung 8.6}$$

Es bedeuten

η_{mj} : Bruchteil der epitaktisch angeordneten Atome,

Index $m = 1$ bzw. 2: auf Oberfläche abgeschiedenes bzw. aus dem Volumen an die Oberfläche diffundierendes Atom/Ion,

Index $j = 1$ bzw. 2: auf amorphen bzw. kristallinen Bereich abgeschiedenes Atom/Ion,

$$\hat{\eta}_{mj} = 1 - \eta_{mj},$$

Φ : Teilchenfluß,

ρ_a : Flächendichte der Si-Atome im Kristall,

r : Dicke der wachsenden Schicht,

ξ : Diffusionsrate von interstitiellen Atomen an die Oberfläche,

κ : Rekombinationsrate von Frenkel-Paaren.

Folgende Vereinfachungen in dem oben dargestellten System von Differentialgleichungen (Gleichung 8.3 bis Gleichung 8.6) sind nach Boyd et al. sinnvoll: Die Rekombination von Frenkel-Paaren wird vernachlässigt ($\kappa = 0$), die Differenz von interstitiellen Atomen und Leerstellen ist klein gegenüber der Anzahl der Si-Atome in der Schicht ($i - v \ll \rho_a r$), und es wird nicht zwischen amorphen und kristallinen Bereichen des Substrates unterschieden ($\eta_{11} = \eta_{12} = \eta_1$ und $\eta_{21} = \eta_{22} = \eta_2$). Die Anfangsbedingungen gelten für ein kristallographisch perfektes Substrat: $i(0) = 0$, $v(0) = 0$, $N(0) = 0$, $X(0) = \rho_a r$. Damit ergeben sich als Lösungen [191]:

$$X(t) = \eta_1 \rho_a r (1 - G_p) + \frac{\eta_2 \xi \rho_a r (G_p + G_f)}{\xi + \frac{\Phi}{\rho_a r}} + \frac{\eta_2 \Phi (G_p + G_f)}{\xi + \frac{\Phi}{\rho_a r}} \exp \left[- \left(\xi + \frac{\Phi}{\rho_a r} \right) t \right] \\ + \rho_a r [1 - \eta_1 (1 - G_p) - \eta_2 (G_p + G_f)] \exp \left(- \frac{\Phi}{\rho_a r} t \right), \quad \text{Gleichung 8.7}$$

$$N(t) = \hat{\eta}_1 \rho_a r (1 - G_p) + \frac{\hat{\eta}_2 \xi \rho_a r (G_p + G_f)}{\xi + \frac{\Phi}{\rho_a r}} + \frac{\hat{\eta}_2 \Phi (G_p + G_f)}{\xi + \frac{\Phi}{\rho_a r}} \exp \left[- \left(\xi + \frac{\Phi}{\rho_a r} \right) t \right] \\ - \rho_a r [\hat{\eta}_1 (1 - G_p) + \hat{\eta}_2 (G_p + G_f)] \exp \left(- \frac{\Phi}{\rho_a r} t \right), \quad \text{Gleichung 8.8}$$

$$i(t) = \frac{\Phi(G_p + G_f)}{\xi + \frac{\Phi}{\rho_a r}} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\xi + \frac{\Phi}{\rho_a r} \right) t \right] \right\}, \quad \text{Gleichung 8.9}$$

$$v(t) = G_f \rho_a r \left[1 - \exp \left(- \frac{\Phi}{\rho_a r} t \right) \right]. \quad \text{Gleichung 8.10}$$

Mit Hilfe der in Gleichung 8.8 gezeigten impliziten Abhängigkeit der Dichte nicht-epitaktisch angeordneter Atome N von der Ionenenergie E (über $G_p(E)$ und $G_f(E)$) und der in Gleichung 8.10 dargestellten impliziten Abhängigkeit der Leerstellendichte v von der Ionenenergie E (über $G_f(E)$) läßt sich nachweisen, daß (i) in dem Temperaturbereich $T_{dep} < 400$ °C die Anzahl von nicht-epitaktisch angeordneten Atomen N bei der IBD niedriger ist als bei der MBE und daß (ii) die IBD eine höhere kritische Abscheiderate ermöglicht, oberhalb derer die Epitaxie aufgrund sehr hoher Defektdichten abbricht: Abbildung 8.5 demonstriert, daß die Summe der Dichte der nicht-epitaktisch angeordneten Atome N und der Leerstellendichte v für Ionenenergien $E < 8$ eV, bei denen die Ionen noch nicht in den Kristall eindringen, einen von der Ionenenergie unabhängigen Wert besitzt. Für höhere Ionenenergien durchläuft $N + v$ ein Minimum: Zunächst unterstützen die beweglichen interstitiellen Atome das epitaktische Wachstum, bevor oberhalb der Schwellenenergie E_d Frenkel-Paare im Si-Volumen erzeugt werden und damit N und v zunehmen. Die Leerstellendichte v steigt linear mit der Ionenenergie E oberhalb der Schwellenenergie E_d . Für die Schwellenenergie E_d sind Werte zwischen 15 und 23 eV angenommen. Man beachte, daß die Erzeugung von Leerstellen aufgrund des um Größenordnungen geringeren Diffusionskoeffizienten der Leerstellen gegenüber den interstitiellen Atomen eher zur Bildung permanenter Defekte führt als die Erzeugung von interstitiellen Atomen.

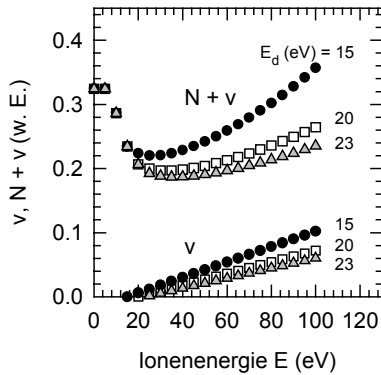


Abbildung 8.5: Die Summe der Dichte nicht-epitaktisch angeordneter Atome N und der Leerstellendichte v durchläuft ein Minimum in Abhängigkeit von der Ionenenergie. Die Dichte der erzeugten Leerstellen v nimmt linear zu. Darstellung von $N + v$ und v für die Schwellenenergien $E_d = 15, 20$ und 23 eV.

Eigene Ergebnisse zur Abhängigkeit der Minoritätsträgerdiffusionslänge L von der Ionenenergie in Abbildung 6.16 zeigen, daß bei (100)-orientierten, epitaktischen Schichten Ionenenergien im Bereich von $E = 8 \dots 20$ eV zu einer besseren Schichtqualität, also größeren Diffusionslängen, führen als eine Ionenenergie von $E = 0$ eV, die MBE-Bedingungen entspricht.

Epitaktisches Wachstum bricht ab, wenn die Dichte von ausgedehnten Defekten oder Punktdefekten einen kritischen Wert übersteigt und amorphes Wachstum energetisch günstiger wird: Als kritische Versetzungsdichte nennt Eaglesham 10^{14} cm^{-2} , als kritische Punktdefektdichte ca. $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [64]. Unter der Annahme einer kritischen Dichte n_c von nicht-epitaktisch angeordneten Atomen und v_c von Leerstellen läßt sich eine kritische Depositionsrate r_{dep}^{krit} bestimmen, oberhalb derer die Epitaxie bei MBE und IBD abbricht [191]:

$$\text{MBE:} \quad r_{dep}^{krit}(N) \propto \ln \frac{\hat{\eta}_1}{\hat{\eta}_1 - n_c}, \quad \text{Gleichung 8.11}$$

$$\text{IBD:} \quad r_{dep}^{krit}(N) \propto \ln \frac{\hat{\eta}_1 + (\hat{\eta}_2 - \hat{\eta}_1)(G_p + G_f)}{\hat{\eta}_1 + (\hat{\eta}_2 - \hat{\eta}_1)(G_p + G_f) - n_c}, \quad \text{Gleichung 8.12}$$

$$r_{dep}^{krit}(v) \propto \ln \frac{G_f}{G_f - v_c}. \quad \text{Gleichung 8.13}$$

Abbildung 8.6 zeigt die graphische Darstellung der kritischen Depositionsraten unter der Annahme $\hat{\eta}_2 < \hat{\eta}_1$, die bei Depositionstemperaturen $T_{dep} < 400$ °C erfüllt ist. Bei höheren Depositionstemperaturen gilt aufgrund der höheren Mobilität der Adatome im Vergleich zu den interstitiellen Atomen $\hat{\eta}_2 \approx \hat{\eta}_1$. Man beachte, daß dann nach Gleichung 8.11 und Gleichung 8.12 folgt: $r_{dep}^{krit}(N)$ (MBE) $\approx r_{dep}^{krit}(N)$ (IBD), d. h. das epitaktische Wachstum durch interstitielle Atome bei der IBD ermöglicht dann keine signifikant höhere maximale Depositionsrate mehr. Im Bereich der Schwellenenergie für die Erzeugung von Frenkelpaaren E_d weist r_{dep}^{krit} ein Maximum auf. Für $E < E_d$ wird r_{dep}^{krit} durch Erzeugung von interstitiellen Atomen begrenzt, für $E > E_d$ durch Leerstellenerzeugung. Bei einer Ionenenergie von $E = 20$ eV ermöglicht die IBD also deutlich höhere Depositionsraten als die MBE. Aufgrund des um Größenordnungen geringeren Diffusionskoeffizienten D tragen Leerstellen stärker zur Dichte permanent erzeugter Defekte bei als interstitielle Atome, die zur Oberfläche gelangen können. Daher ist die kritische Depositionsrate r_{dep}^{krit} bei Erzeugung von Leerstellen niedriger als bei Erzeugung einer gleichen Anzahl von interstitiellen Atomen.

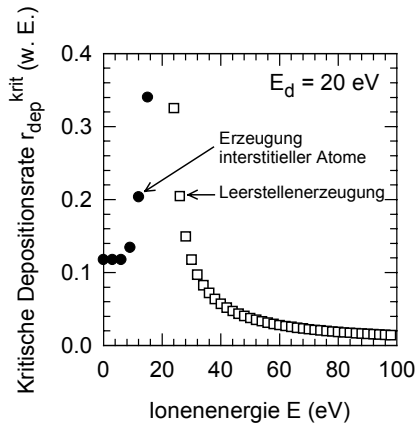


Abbildung 8.6: Die kritische Depositionsrates r_{dep}^{krit} weist ein Maximum im Bereich der Schwellenenergie für die Erzeugung von Frenkelpaaren mit einer Bildungsenergie von $E_d = 20$ eV auf. Für $E < E_d$ wird r_{dep}^{krit} durch Erzeugung von interstitiellen Atomen begrenzt, für $E > E_d$ durch Leerstellenerzeugung.

Die *ionenassistierte Deposition* erfolgt in dieser Arbeit bei Depositionstemperaturen von $T_{dep} = 460 \dots 650$ °C. Aufgrund der in diesem Temperaturbereich höheren Beweglichkeit der Adatome gegenüber den interstitiellen Atomen (siehe Abbildung 8.3) und dem im Vergleich zur IBD geringeren Ionisierungsgrad von ca. 1 % wird für die Bruchteile η_1 und η_2 der Atome, die sich auf der Oberfläche epitaktisch anordnen bzw. aus dem Volumen heraus als interstitielles Atom zu einem Gitterplatz diffundieren, $\eta_1 \approx \eta_2 \approx 1$ gelten. Wird ausschließlich der Wachstumsmechanismus über interstitielle Atome bei IBD als Unterschied zur MBE angesehen, so ist zu erwarten, daß mit zunehmender Depositionstemperatur die Anzahl nicht-epitaktisch angeordneter Atome N und die kritische Depositionsrates r_{dep}^{krit} bei MBE und IBD einander angleichen.

Ditchfield und Seebauer haben jedoch in dem Temperaturbereich um 650 °C eine Erhöhung der Adatommobilität $D = D_0 \exp(-E_{akt}/k_B T)$ mit dem Vorfaktor D_0 durch Ionenbeschuss festgestellt [187]: Der Diffusionskoeffizient von Ge-Adatomen auf Si(111) steigt bei Beschuss der Oberfläche mit Ar^+ -Ionen an. Bei einer Ionenenergie von $E = 20$ eV steigt D_0 auf das 1,6 fache des Wertes der thermischen Beweglichkeit. Über die Beziehung

$$\lambda_s = \sqrt{D \tau_{des}} \quad \text{Gleichung 8.14}$$

mit λ_s : Diffusionslänge,

τ_{des} : Desorptionszeit

erhöht sich die Diffusionslänge um das $\sqrt{1,6} \approx 1,3$ fache und mithin auch die Wahrscheinlichkeit, einen epitaktischen Gitterplatz zu erreichen. Dieser Mechanismus der *Erhöhung der Adatomdiffusionslänge* durch Herauslösen von Oberflächenatomen aus bestehenden Bindungen mit nachfolgender, thermisch bestimmter Diffusion der Adatome über die Oberfläche führt zu einer

Verringerung der strukturellen Defekte bei ionenassistiertem Wachstum gegenüber der Molekularstrahlepitaxie.

Ferner beobachteten Ditchfield und Seebauer bei einem Ar⁺-Fluß von 3×10^{12} Ionen/(cm²s), der sich um einen Faktor drei variieren ließ, eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_{akt} und von $\log(D_0)$ vom Ionenfluß. Eine Übertragung dieser Ergebnisse auf die IAD, bei der der Ionenfluß bei einer Depositionsrate $r_{dep} = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$ ca. $2,5 \times 10^{14}$ Ionen/(cm²s) beträgt und damit ca. zwei Größenordnungen höher ist als der Ar⁺-Ionenfluß in den Experimenten von Ditchfield und Seebauer, bedeutet eine exponentielle Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom *Ionisationsgrad*. Diese Abhängigkeit gilt sicher nicht über den gesamten Variationsbereich des Ionisationsgrades von 0 ... 100 %, zeigt jedoch deutlich den Einfluß der Ionen auf die Adatommobilität bei der IAD.

Fazit

Der Einsatz von Ionen mit einer Ionenenergie von 20 eV bei der Si-Epitaxie bewirkt bei niedrigen Depositionstemperaturen $T_{dep} \leq 400$ °C eine Verringerung der Dichte nicht-epitaktisch angeordneter Atome durch die hohe Beweglichkeit von interstitiellen Atomen im Vergleich zu Adatomen. Die geringere Defektdichte gegenüber der MBE ermöglicht die Verwendung höherer Depositionsraten. Für Depositionstemperaturen $T_{dep} > 400$ °C sind Adatome auf (100)-orientierten Terrassen beweglicher als interstitielle Atome, das Wachstum über interstitielle Atome bietet keine Vorteile mehr gegenüber der MBE. In diesem Temperaturbereich wird die Adatomdiffusionslänge durch Ionenbeschuß erhöht und ermöglicht damit wiederum ein defektärmeres Wachstum bei ionenunterstützter Deposition im Vergleich zur MBE. Bei der IAD beruht das epitaktische Wachstum aufgrund des Ionisationsgrades von 1 % stärker auf Oberflächen- als auf Volumenwachstum durch „subplantierte“ Si-Atome. Daher ist die Erhöhung von Adatommobilität und -diffusionslänge, die mit dem Ionisationsgrad zunimmt, bei Temperaturen von $T_{dep} = 460 \dots 650$ °C durch den Ionenbeschuß der entscheidende Vorteil gegenüber der MBE. Die höhere Adatommobilität führt zu einem defektärmeren, epitaktischen Wachstum von (100)-orientierten Si-Epitaxieschichten.

8.2 Einfluß verschiedener Depositionsparameter auf die Schichteigenschaften

8.2.1 Depositionsrate und Depositionstemperatur

Die *Depositionsrate* r_{dep} bestimmt die Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auf der Si-Oberfläche auftreffenden Si-Atome und -Ionen. Mit steigender Depositionsrate nimmt die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes zwischen Si-Adatomen zu, die Beweglichkeit der Adatome

nimmt ab. Auf den Terrassenflächen bilden sich Inseln, wenn die Adatome nicht mehr die Stufenkanten erreichen, bevor sie in das Kristallgitter eingebaut werden. Das Wachstum des Si-Kristalls geht vom Stufenwachstum zum Inselwachstum über. Die Wahrscheinlichkeit des Einbaus von intrinsischen Defekten, z. B. Leerstellen durch nicht besetzte Gitterplätze, steigt. Dieser Effekt ist in den Betrachtungen zur epitaktischen Schichtdicke h_{epi} in Kapitel 2.3 deutlich zu erkennen: Mit steigender Depositionsrate verringert sich h_{epi} durch früher einsetzende Aufrauung der Wachstumsoberfläche unter Ausbildung von $\{111\}$ -orientierten Facetten mit hoher Stapelfehlerdichte. Ferner wird an ionenassistent abgeschiedenen Proben eine Abnahme der Dichte ausgedehnter, struktureller Defekte mit zunehmender Depositionsrate beobachtet, wie Abbildung 8.7 demonstriert.

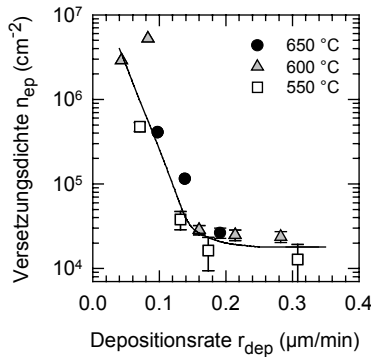


Abbildung 8.7: Die Ätzgrubendichte n_{ep} sinkt mit steigender Depositionsrate r_{dep} und erreicht eine Sättigung bei $n_{ep} < 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ für $r_{dep} > 0,15 \mu\text{m}/\text{min}$. Bestimmung der Ätzgrubendichte nach ein- bis dreiminütiger Secco-Ätzung [54].

Unter der Annahme eines von der Si-Depositionsrate unabhängigen Flusses von Fremdatomen auf die Si-Oberfläche sinkt die Konzentration extrinsischer Punktdefekte und Punktdefektkomplexe mit steigender Depositionsrate. Dieser Effekt gewinnt mit zunehmendem Restgasdruck vor und während der Deposition an Bedeutung. Eine abnehmende Dichte von Punktdefekten und Punktdefektkomplexen bedeutet i. d. R. auch eine Verringerung der Dichte von rekombinationsaktiven Störstellen, also eine Verbesserung der elektrischen Schichtqualität, insbesondere der Minoritätsträgerdiffusionslänge. Insgesamt ist also mit steigender Depositionsrate ein Maximum in der Minoritätsträgerdiffusionslänge zu erwarten.

Die Erhöhung der *Depositionstemperatur* T_{dep} erhöht (i) die thermisch aktivierte Mobilität der Adatome auf der Wachstumsoberfläche des Siliciums. Diese können sich daher bevorzugt an Stufenkanten anlagern. Dadurch verringert sich die Dichte der strukturellen Defekte in der Epitaxieschicht [192]. (ii) Der Haftkoeffizient von Verunreinigungen aus der Gasphase ist bei höheren Temperaturen geringer, dies führt zu einer niedrigeren Verunreinigungskonzentration in den Epitaxieschichten. Da Fremdatome auf der Wachstumsoberfläche die Mobilität von Si-Adatomen

verringern können, führt eine Abnahme der Verunreinigungskonzentration auf der Oberfläche ebenfalls zu einer Erhöhung der Adatommobilität. (iii) Eine hohe Substrattemperatur begünstigt das Ausheilen von Punktdefekten in Si. Diese drei Effekte führen insgesamt zu einer Verringerung der Dichte extrinsischer und intrinsischer Defekte in den Si-Epitaxieschichten bei steigender Substrattemperatur und somit zur Abnahme der Dichte rekombinationsaktiver Störstellen. Mit steigender Depositionstemperatur erhöht sich somit die Minoritätsträgerdiffusionslänge.

Abbildung 8.8 zeigt schematisch die Einflüsse von Depositionsrate r_{dep} und -temperatur T_{dep} auf die Minoritätsträgerdiffusionslänge L in ionenassistiert abgeschiedenen Epitaxieschichten. Eine zunehmende Depositionstemperatur bewirkt durch die Erhöhung der Adatommobilität eine Verschiebung des bei Änderung von r_{dep} auftretenden Maximums zu höheren Depositionsraten hin bei gleichzeitiger Verbreiterung des Maximums.

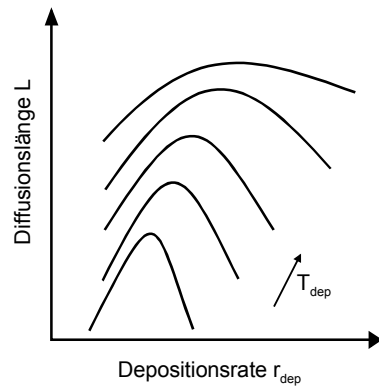


Abbildung 8.8: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Minoritätsträgerdiffusionslänge L von der Depositionsrate r_{dep} mit der Depositionstemperatur T_{dep} als Parameter. Zum Vergleich mit experimentellen Ergebnissen siehe Abbildung 6.18 (a) und Abbildung 6.19 (a), Diskussion siehe Text.

8.2.2 Beschleunigungsspannung

Die Beschleunigungsspannung V_{acc} bestimmt die Energie der Si-Ionen. Oberhalb einer Energie von $E_{kin} \approx 8$ eV können diese in den Si-Kristall eindringen und dort bei Energien $E_{kin} > E_{db} = 15 \dots 23$ eV, der Versetzungsenergie von Si-Atomen im Volumen, Si-Atome von ihren Gitterplätzen entfernen [126]. Die Versetzungsenergie für Si-Atome an der Oberfläche wird häufig mit $E_{ds} = E_{db}/2$ angenommen. Bei Energien $E_{ds} < E_{kin} < E_{db}$ können Si-Ionen vorzugsweise gestörte Atombindungen von Oberflächenatomen aufbrechen und somit die thermisch aktivierte Adatommobilität erhöhen. Während die bei niedrigen Energien $E_{kin} > E_{db}$ gebildeten interstitiellen Si-Atome an die Oberfläche diffundieren und dort einen Gitterplatz einnehmen können oder mit Leerstellen rekombinieren, nimmt mit steigender Energie die Bildungsrate von permanenten Defekten wie Leerstellen, interstitiellen Atomen und Defektkomplexen zu. Die Kondensation von intrinsischen Punktdefekten kann auch zur Ausbildung von ausgedehnten Defekten wie z. B.

Versetzungen oder sog. rod-like defects, siehe Kapitel 6.3.1, führen [127]. Für Beschleunigungsspannungen $V_{acc} \approx 8 \dots 20$ V ist also durch Erhöhung der Adatommobilität eine Verbesserung der strukturellen Qualität und damit auch der elektrischen Eigenschaften der Epitaxieschichten, z. B. eine Erhöhung der Minoritätsträgerdiffusionslänge, zu erwarten. Bei niedrigeren Energien tritt keine Erhöhung der Adatommobilität auf, bei deutlich höheren Energien dominiert die Defekterzeugung.

8.2.3 Substratorientierung

Die Substratorientierung hat entscheidenden Einfluß auf das epitaktische Wachstum von Si-Schichten, da die Aktivierungsenergien z. B. für die Oberflächendiffusion aufgrund der unterschiedlichen atomaren Strukturen der Oberflächen orientierungsabhängig sind (siehe auch Kapitel 6.4.2 und 7.2). Abbildung 8.9 zeigt eine schematische Darstellung einer terrassierten (100)-orientierten Si-Oberfläche mit den Aktivierungsenergien für die Diffusion von Adatomen und Dimeren. Während die Aktivierungsenergie für Adatom-Diffusion deutlich niedriger ist als für Addimere, so erfordert das Herauslösen eines einzelnen Atoms aus einer Stufe wesentlich mehr Energie als das eines Dimers. Angegeben sind die niedrigsten Aktivierungsenergien für die Diffusion entlang von Dimer-Reihen, die Diffusion senkrecht dazu erfordert höhere Energien. Auch für die Adatom-Diffusion auf (111)-orientierten Terrassen wurde eine Aktivierungsenergie von $E_{akt} = 0,66$ eV gemessen [160], ein Wert, der ebenso wie die Aktivierungsenergie von $E_{akt} \approx 1,5$ eV [161] für das Herauslösen von Atomen aus einer Stufe trotz der unterschiedlichen Oberflächenstruktur sehr gut mit den für (100)-orientierte Oberflächen bestimmten Daten übereinstimmt. Für (110)- und (113)-orientierte Oberflächen scheinen diese Oberflächenvorgänge bisher nicht quantitativ bestimmt worden zu sein.

Ein Einfluß der Ionen auf das epitaktische Wachstum von Si besteht in der Erhöhung der Adatommobilität durch Herauslösen von Atomen aus den Bindungen, so daß die Adatome anschließend erneut thermisch aktiviert über die Oberfläche diffundieren können. Si-Ionen mit der kinetischen Energie $E_{kin} = 20$ eV können die für das Herauslösen von Atomen aus Stufen erforderliche Energie von 1,3 eV im Fall von Si(100) und auch die Energie zum Aufbrechen von Si-Si-Bindungen von ca. 2,15 eV [160] zur Verfügung stellen. Ferner können diese Ionen offensichtlich auch stärker gebundene Atome aus ihren Bindungen herauslösen. Die Energien für das Herauslösen von Atomen und Dimeren aus Stufen bei (111)- und (110)-orientierten Oberflächen scheinen nicht bekannt zu sein. Bei der (113)-orientierten Oberfläche, die bei Fehlorientierung nicht eine Abfolge von Stufen, sondern Mesofacetten zeigt [154], kann ebenfalls keine quantitative Aussage über das Herauslösen von Atomen oder Dimeren aus Oberflächenstrukturen getroffen werden. Daher können die Wechselwirkungen der niederenergetischen Ionen mit diesen unterschiedlich orientierten Si-Oberflächen derzeit nicht quantitativ verglichen werden.

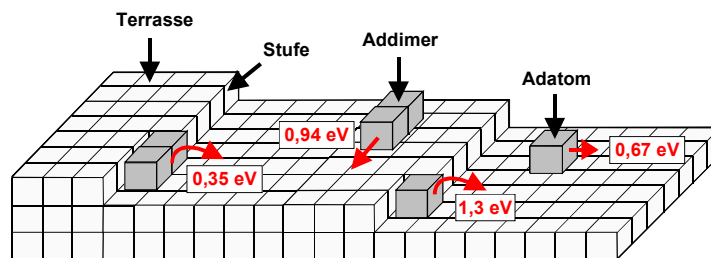


Abbildung 8.9: Minimale Aktivierungsenergien für die Diffusion von Si-Adatomen [125] und Addimeren [159] auf Si(100)-Terrassen entlang der Dimer-Reihen sowie Energien für das Herauslösen von Atomen [157] und Dimeren [158] aus einer Stufe.

Von epitaktischem Wachstum auf (111)-orientierten Oberflächen ist bekannt, daß gegenüber Si(100) höhere Depositionstemperaturen für eine vergleichbare epitaktische Qualität notwendig sind. Für diesen Effekt wird die energetisch stabilere (7×7)-Rekonstruktion der (111)-orientierten Oberfläche verantwortlich gemacht [150]. Hinzu kommt, daß die Energie für Stapelfehlerbildung auf Si(111) im Vergleich zur Bildung von Versetzungen relativ niedrig ist [64], so daß (i) in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Epitaxieschichten die Stapelfehlerdichten in (111)-orientierten Schichten i. d. R. um mehrere Größenordnungen höher sind als in (100)-orientierten Schichten und (ii) die Schichtqualität mit steigender Ionenenergie aufgrund der Erzeugung struktureller Defekte abnimmt. Hohe Stapelfehlerdichten wurden auch von Krinke et al. auf (111)-orientiertem Si beobachtet [192].

Untersuchungen zur strukturellen und elektrischen Qualität von (110)- und (113)-orientierten, μm -dicken Si-Epitaxieschichten sind aus der Literatur nicht bekannt. Wachstumsexperimente und Simulationen zeigen für beide Orientierungen, daß die Oberflächenrekonstruktion bei Abscheidung von Si aufgebrochen wird [193, 162]. Ein direkter Vergleich zum epitaktischen Wachstum auf Si(100) und Si(111), z. B. zu den Experimenten von Gossman und Feldman [150], fehlt jedoch. Ferner wird in diesen Simulationen auf das Vorhandensein intrinsischer Defekte aufgrund der Oberflächenrekonstruktion hingewiesen [162]. Somit erscheint die (100)-orientierte Substratoberfläche als diejenige, die die geringsten Defektdichten und damit höchsten Minoritätsträgerdiffusionslängen in Epitaxieschichten ermöglicht.

Weitere Untersuchungen des Wachstumsverhaltens von Si auf (110)- und (113)-orientierten Substraten, die die Aktivierungsenergien für thermisch aktivierte Wachstumsvorgänge bestimmen und einen Vergleich zu den Ergebnissen von Gossman und Feldman [150] ermöglichen, sind für einen tiefergehenden Vergleich des Wachstums auf verschiedenen Substratorientierungen notwendig.

8.3 Übersicht über kritische Temperaturbereiche bei der Niedertemperatur-epitaxie

Abbildung 8.10 nimmt eine Einteilung der Temperaturbereiche bei der Niedertemperatur-epitaxie von Si anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse vor. Die epitaktische Schichtdicke ist bei Depositionstemperaturen $T_{dep} < 435$ °C begrenzt. Die Dichte struktureller Defekte, insbesondere von Punktdefekten oder Punktdefektkomplexen, nimmt mit steigender Substrattemperatur ab. Die Beweglichkeit der Majoritätsträger $\mu_{h/e}$ nimmt zunächst oberhalb der Grenztemperatur von $T_{dep} = 435$ °C zu und erreicht die Majoritätsträgerbeweglichkeit des Si-Volumens bei Temperaturen $T_{dep} > 540$ °C. Die Minoritätsträgerdiffusionslänge L steigt mit der Depositionstemperatur bei abnehmender Defektdichte an und erreicht Werte von $L = 50$ µm bei einer Dotierung von $N_A = 9 \times 10^{16}$ cm⁻³ bei $T_{dep} = 650$ °C und $r_{dep} = 0,8$ µm/min.

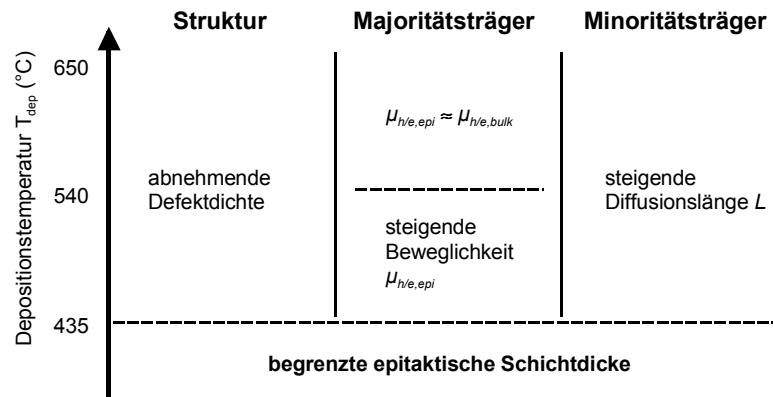


Abbildung 8.10: Schematische Darstellung von Temperaturbereichen bei der Niedertemperatur-epitaxie von Si mittels ionenassistierter Deposition. Zur Erklärung siehe Text.

Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß mit dem Verfahren der ionenassistierten Deposition epitaktische Si-Schichten von hoher struktureller und elektrischer Qualität bei niedrigen Depositionstemperaturen von $T_{dep} \leq 650$ °C und hohen Depositionsraten von $r_{dep} = 0,8$ µm/min auf (100)-orientierten Substraten abgeschieden werden können. Auf anderen Substratorientierungen wie (111)-, (113)- und (110)-orientiertem Si und damit auch auf polykristallinen Si-Substraten dagegen ist die epitaktische Schichtqualität deutlich schlechter. In künftigen Untersuchungen sollte daher im Hinblick auf die Verwendung von polykristallinen Substraten das Wachstum auf den nicht-(100)-orientierten Substraten optimiert werden.

Die Ergebnisse zur kritischen, epitaktischen Schichtdicke h_{epi} zeigen, daß das epitaktische Wachstum mittels ionenassistierter Deposition oberhalb einer Depositionstemperatur von $T_{dep} = 435$ °C anscheinend mit unbegrenzter Dicke möglich ist. Für einige Anwendungen kann es jedoch interessant sein, µm-dicke, monokristalline Schichten bei noch niedrigeren Temperaturen abzuscheiden. Ein Wachstumsprozeß, der nach Deposition einer epitaktischen Schicht der Dicke $d < h_{epi}$ durch ein Tempern bei 500 °C unterbrochen wird, ermöglicht bei Wiederholung dieser Prozeßschritte die Deposition solcher µm-dicken Schichten. Kann die Temperung z. B. aus Gründen der thermischen Stabilität des Substrates nicht durchgeführt werden, so erhöht eine Verringerung der Depositionsrate und des Restgasdruckes die epitaktische Schichtdicke bei gegebener Depositionstemperatur. Zur Verringerung des Restgasdruckes im IAD-Reaktor sollte der Viton-Dichtring, der den oberen und unteren Bereich der Vakuumanlage miteinander verbindet, durch einen Cu-Dichtring ersetzt werden. Eine Erhöhung des Ionisationsgrades wird die Wachstumseigenschaften weiter verbessern: Dies ist vermutlich durch eine Modifizierung der Ionisationsstufe möglich.

Das am *ipe* entwickelte Konzept der polykristallinen Si-Dünnschichtsolarzelle auf Glassubstraten erfordert die epitaktische Abscheidung auf einer polykristallinen Saatschicht. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß diese Saatschicht bei möglichst hoher Korngröße eine (100)-Texturierung besitzen sollte. Dieser Solarzellenprozeß erfordert Prozeßtemperaturen unterhalb von 550 ... 650 °C. Die bisher verwendete Niedertemperaturmethode zur Oxidentfernung vor der Epitaxie, das naßchemische Ätzen des Siliciumoxids, führt zu einer hohen Dichte ausgedehnter, struktureller Defekte in der Epitaxieschicht. Daher muß ein Niedertemperaturverfahren zur Oxidentfernung etabliert werden, das die Defektdichte deutlich reduziert. In der Literatur sind z. B. in-situ Sputterverfahren beschrieben, die eine nachfolgende Abscheidung von Epitaxieschichten mit niedrigen Defektdichten ermöglichen.

Die in dieser Arbeit verwendete Schichtfolge für Testsolarzellen auf einem p^+ -Typ Substrat besteht aus einer $p^+/p/n^+$ -Struktur. Eine interessante Variation ist eine $n^+/n/p^+$ -Schichtfolge auf einem n^+ -Typ mono- oder polykristallinen Substrat. Die Dotierung mit Phosphor anstelle von Bor in der Absorberschicht kann einen Einfluß auf die Art der erzeugten Punktdefekte besitzen. Insbesondere kann die Bildung von Bor-Sauerstoffkomplexen vermieden werden, die in Cz-Si für die Materialdegradation verantwortlich gemacht werden [194].

Die ionenassistierte Deposition nutzt einen glühenden Wolframdraht zur Elektronenemission und nachfolgenden Ionisierung von Si-Atomen. In Verbindung mit dem Prozeßgas Wasserstoff bietet sich die Möglichkeit, Epitaxieschichten in-situ mit Wasserstoff zu passivieren. Diese Möglichkeit ist insbesondere interessant für polykristalline Epitaxieschichten, in denen gleichzeitig Korngrenzen passiviert werden können.

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AFM	atomic force microscopy, Rasterkraftmikroskopie
BHF	buffered HF, gepufferte HF
CVD	chemical vapor deposition, chemische Gasphasenabscheidung
DHF	diluted HF, verdünnte HF (1 ... 5 %)
DI	deionized (water), deionisiertes (Wasser)
DLTS	deep level transient spectroscopy
DOE	design of experiments, statistische Versuchsdurchführung
ECR PECVD	electron cyclotron resonance PECVD, Elektron-Zyklotron-Resonanz PECVD
EQE	external quantum efficiency, externe Quantenausbeute
FWW	interaction effects, Faktorwechselwirkungen
HBT	heterojunction bipolar transistor, Heterobipolartransistor
HEMT	high electron mobility transistor
HRTEM	high resolution TEM, Hochauflösungs-TEM
HWCVD	hot-wire CVD, Heißdraht CVD
IAD	ion-assisted deposition, ionenassistierte Deposition
IBD	ion-beam deposition, Ionenstrahldeposition
IBS	ion-beam sputter (deposition), (Abscheidung durch) Sputtern mittels Ionenstrahl
IMB	ion-molecular beam, Ionen-Molekularstrahl
IQE	internal quantum efficiency, interne Quantenausbeute
ITO	indium tin oxide, Indium-Zinn-Oxid
LBIC	light beam induced current, orts aufgelöste Kurzschlußstrommessung
LPE	liquid phase epitaxy, Flüssigphasenepitaxie
MBE	molecular beam epitaxy, Molekularstrahlepitaxie
MOS	metal oxide semiconductor (transistor), Metall-Oxid-Halbleiter (Transistor)
PECVD	plasma enhanced CVD, Plasma-unterstützte CVD
photo CVD	photo CVD, Licht-unterstützte CVD
PIVD	partially ionized vapor deposition, Gasphasenabscheidung mit teilweise ionisiertem Si-Dampf
PL	photoluminescence, Photolumineszenz
PVD	physical vapor deposition, Physikalische Gasphasenabscheidung
RLZ	engl. scr = space charge region, Raumladungszone
RMS	root mean square, mittlere Quadratwurzel (Rauigkeitsbestimmung bei AFM)
RTCVD	rapid thermal CVD, schnelle thermische CVD
SACP	selected area channeling pattern, Pseudo-Kikuchi Beugungsdiagramme
SIMS	secondary ion mass spectrometry, Sekundärionen-Massenspektrometrie

SPE	solid phase epitaxy, Festphasenepitaxie
TEM	transmission electron microscopy, Transmissions-Elektronenmikroskopie
VHF PECVD	very high frequency PECVD, PECVD bei sehr hohen Anregungsfrequenzen
XRD	x-ray diffraction, Röntgendiffraktometrie
XTEM	cross-section TEM, Querschnitts-TEM

Symbole

α	efficiency factor, Eindringungskoeffizient
β	coefficient for damage production, Erzeugungskoeffizient für Frenkel-Paare
η	conversion efficiency, Wirkungsgrad
η_{mj}	fraction of atoms which register epitaxially, Bruchteil der epitaktisch angeordneten Atome (Index $m = 1$: auf Oberfläche abgeschiedenes Atom, Index $m = 2$: aus dem Volumen an die Oberfläche diffundierendes Atom, Index $j = 1$ bzw. 2: auf amorphen bzw. kristallinen Bereich der Oberfläche abgeschiedenes Atom)
$\hat{\eta}_{mj}$	$= 1 - \eta_{mj}$, fraction of atoms which register non-epitaxially, Bruchteil der nicht-epitaktisch angeordneten Atome
κ	rate coefficient for vacancy – interstitial recombination, Ratenkoeffizient für Rekombination von Frenkel-Paaren
λ	wavelength, Lichtwellenlänge
λ_s	adatom diffusion length, Adatomdiffusionslänge
$\mu_{h/e}$	hole/electron mobility, Löcher-/Elektronenbeweglichkeit
ξ	migration rate of interstitials to the surface, Diffusionsrate von interstitiellen Atomen an die Oberfläche
ρ	specific resistance, spezifischer Widerstand
ρ_a	areal density of the Si film, Flächendichte der Si-Atome im Kristall
σ	capture cross section, Einfangquerschnitt
τ_{des}	desorption time, Desorptionszeit eines Adatoms
Φ	particle flux, Teilchenfluß
Φ_{ph}	photon flux, Photonenfluß
A	area, Fläche
A_0	integral of the 511 keV annihilation line, Gesamtzahl der Ereignisse des Annihilationspeaks
A_S	integral of the annihilation line in the 511 ± 0.8 keV region, in dem Energiefenster von $511 \pm 0,8$ keV registrierte Ereignisse des Annihilationspeaks
\vec{B}	magnetic field, Magnetfeld
c_{vac}	density of vacancies, Leerstellendichte
D	diffusion constant, Diffusionskonstante
d	film thickness, Schichtdicke
D_0	prefactor for adatom diffusivity, Vorfaktor bei Temperaturabhängigkeit der Adatom-

	diffusion
$D_{b/e}$	base/emitter diffusion coefficient, Basis/Emitter-Diffusionskonstante
E	ion energy, Ionenenergie
E_0	= 511 keV, energy of annihilation γ -quanta, Energie der Annihilations- γ -Quanten
E_{akt}	activation energy, Aktivierungsenergie
E_d	displacement threshold, Schwellenenergie für Defekterzeugung
E_{db}	bulk dislocation energy, Versetzungsenergie für ein Si-Atom vom Volumen-Gitterplatz
E_{ds}	surface dislocation energy, Versetzungsenergie für ein Si-Atom vom Oberflächen-Gitterplatz
E_g	energy gap, Bandlückenenergie
E_{kin}	kinetic energy, kinetische Energie
E_p	penetration threshold, Schwellenenergie für das Eindringen von Si-Ionen in den Kristall
E_{ph}	photon energy, Photonenenergie
E_s	= 0,8 keV, energy limit for determination of S_{shape} , Energiebereich zur Bestimmung von S_{shape}
f	frequency, Frequenz (bei der DLTS-Messung)
$f_\gamma(E)$	Doppler-broadening spectrum of annihilation γ -quanta, Doppler-verbreitertes Spektrum der Annihilations- γ -Quanten
FF	fill factor, Füllfaktor
g	grain size, Korngröße
G_f	defect production rate, Erzeugungsrate von Frenkel-Paaren
G_p	penetration rate, Eindringungsrate der Atome
h_0 / h_r	prefactor for temperature/rate dependence of critical thickness, Vorfaktor bei der Temperatur-/Ratenabhängigkeit der epitaktischen Schichtdicke
h_{epi}	critical epitaxial thickness, kritische epitaktische Schichtdicke
I	current, Strom
i	density of interstitials, Dichte von interstitiellen Atomen
I_0	saturation current, Sättigungssperrstrom
I_{fil}	filament current, Filamentstrom der Ionisationsstufe in der IAD-Anlage
I_{ph}	photo-generated current, lichtgenerierter Strom
I_{sc}	short circuit current, Kurzschlußstrom
J	current density, Stromdichte
J_{sc}	short circuit current density, Kurzschlußstromdichte
$J_{sc,EQE}$	short circuit current density determined by EQE measurements, aus der EQE bestimmte Kurzschlußstromdichte
$J_{sc,IQE}$	short circuit current density determined by IQE measurements, aus der IQE bestimmte Kurzschlußstromdichte
k_B	Boltzmann's constant, Boltzmann-Konstante
L	diffusion length, Diffusionslänge
l	mittlerer Abstand zwischen zwei Versetzungen

$L_{b/e}$	base/emitter diffusion length, Basis/Emitter-Diffusionslänge
L_{eff}	effective diffusion length, effektive Diffusionslänge
N	density of nonregistered atoms, Dichte nicht-epitaktisch angeordneter Atome
$N_{A/D}$	acceptor/donor concentration, Akzeptor-/Donatorkonzentration
n_c	critical density of non-registered atoms, kritische Dichte von nicht-epitaktisch angeordneten Atomen
n_{ep}	etch-pit density, Ätzgrubendichte
$n_{h/e}$	hole/electron concentration, Löcher-/Elektronenkonzentration
n_i	intrinsic carrier concentration, intrinsische Ladungsträgerkonzentration
N_T	trap density, Störstellendichte
P_{elektr}	electrical power, elektrische Leistung
P_{Licht}	light power, Lichtleistung
q	electronic charge, Elementarladung
R	reflection, Reflexion
r	thickness of the evolving surface layer, Dicke der wachsenden Schicht
r_{dep}	deposition rate, Depositionsrate
r_{dep}^{krit}	critical deposition rate, kritische Depositionsrate
R_H	Hall coefficient, Hall-Koeffizient
R_p	engl. R_{sh} = shunt resistance, Parallelwiderstand
R_s	series resistance, Serienwiderstand
S	surface/interface recombination velocity, Oberflächen-/Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit
s	sticking coefficient, Haftkoeffizient
S_{shape}	shape parameter, shape-Parameter (Positronenannihilation)
T	temperature, Temperatur
T_{dep}	deposition temperature, Depositionstemperatur
T_{dep}^*	minimum deposition temperature for unlimited epitaxial growth, minimale Depositionstemperatur für unbegrenztes, epitaktisches Wachstum
V	voltage, Spannung
v	density of vacancies, Leerstellendichte
V_{acc}	acceleration voltage, Beschleunigungsspannung
v_c	critical density of vacancies, kritische Leerstellendichte
V_{ion}	ionization voltage, Ionisationsspannung
V_{lens}	lens voltage, Saugspannung
V_{oc}	open circuit voltage, Leerlaufspannung
X	density of epitaxial atoms, Dichte epitaktisch angeordneter Atome
x	part of (110)-, (113)- und (111)-oriented areas in a simulated polycrystalline solar cell, Flächenanteil von (110)-, (113)- und (111)-orientierten Bereichen an einer simulierten, polykristallinen Solarzelle

Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

- 1 R. B. Bergmann, R. M. Hausner, N. Jensen, M. Grauvogl, L. Oberbeck, T. Rinke, M. B. Schubert, Ch. Zaczek, R. Dassow, J. R. Köhler, U. Rau, S. Oelting, J. Krinke, H. P. Strunk, and J. H. Werner, *High rate, low-temperature deposition of crystalline silicon films for thin film solar cells on glass*, in *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Editoren: J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, E. D. Dunlop (European Commission, Ispra, 1998), S. 1260.
- 2 L. Oberbeck, R. B. Bergmann, N. Jensen, S. Oelting, and J. H. Werner, *Low-temperature silicon-epitaxy by ion-assisted deposition*, *Solid State Phenomena* **67-68**, 459 (1999).
- 3 R. B. Bergmann, T. J. Rinke, L. Oberbeck, and R. Dassow, *Low-temperature processing of crystalline Si films on glass for electronic applications*, in *Perspectives, Science and Technology for Novel Silicon on Insulator Devices*, Editoren: P. L. F. Hemment, V. S. Lysenko und A. N. Nazarov. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on the Perspectives, Science and Technologies for Novel Silicon on Insulator Devices, Kiev, Ukraine, 12. bis 15. Oktober 1998 (Kluwer Academic Publishers, 2000), S. 109.
- 4 L. Oberbeck, T. A. Wagner, and R. B. Bergmann, *Ion-Assisted Deposition of Silicon Epitaxial Films with High Deposition Rate Using Low Energy Silicon Ions*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **609**, xxx (2000), im Druck.
- 5 N. Jensen, U. Rau, R. M. Hausner, S. Uppal, L. Oberbeck, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, *Recombination Mechanisms in Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells*, *J. Appl. Phys.* **87**, 2639 (2000).
- 6 L. Oberbeck and R. B. Bergmann, *Electronic properties of silicon epitaxial layers deposited by ion-assisted deposition at low temperatures*, *J. Appl. Phys.* **88**, 3015 (2000).
- 7 R. B. Bergmann, L. Oberbeck, and T. A. Wagner, *High-quality, low-temperature epitaxial Si films deposited at very high deposition rate*, in *American Conference on Crystal Growth (ACCG-12)*, Vail, Colorado, Aug. 2000, *J. Cryst. Growth*, im Druck.
- 8 L. Oberbeck and R. B. Bergmann, *Ions allow silicon growth to keep its cool*, *Vacuum Solutions* **18**, 31 (2000).
- 9 T. A. Wagner, L. Oberbeck, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, *Intra-grain defects – limiting factor for polycrystalline silicon solar cells on glass?*, in *6th International Conference on Polycrystalline Semiconductors (POLYSE 2000)*, Saint-Malo, Sept. 2000, zur Veröffentlichung angenommen in *Solid State Phenomena*.

Literatur

- [1] S. Oelting, D. Martini, and D. Bonnet, in *Proc. 11th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Editoren: L. Guimaraes, W. Palz, C. Dereyff, H. Kiess, P. Helm (Harwood Academic Publishers, Chur, 1992), S. 491.
- [2] M. A. Herman, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1996).
- [3] E. Kasper and M. Oehme, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3573 (2000).
- [4] C. P. Parry, R. A. Kubiak, S. M. Newstead, T. E. Whall, and E. H. C. Parker, *J. Appl. Phys.* **71**, 118 (1992).
- [5] A. Strass, W. Hansch, F. Kaesen, G. Fehlaue, P. Bieringer, A. Fischer, and I. Eisele, *Thin Solid Films* **321**, 261 (1998).
- [6] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy* (Springer, Berlin, 1996), Kapitel 7.1.
- [7] R. J. Bennett and C. Parish, *Solid State Electron.* **18**, 833 (1975).
- [8] D. J. Eaglesham, H.-J. Gossmann, M. Cerullo, L. N. Pfeiffer, and K. W. West, *J. Cryst. Growth* **111**, 833 (1991).
- [9] R. B. Bergmann, J. Köhler, R. Dassow, C. Zaczek and J. H. Werner, *phys. stat. sol. (a)* **166**, 587 (1998).
- [10] R. B. Bergmann, *Appl. Phys. A* **69**, 187 (1999).
- [11] G. L. Patton, S. S. Iyer, S. L. Delage, S. Tiwari, and J. M. C. Stork, *IEEE EDL* **9**, 165 (1988).
- [12] D. Wolansky, B. Tillack, K. Blum, K. D. Bolze, K. D. Glowatzki, K. Köpke, D. Krüger, R. Kurps, G. Ritter, and P. Schley, *Electrochemical Society Proceedings* **98-1**, 812 (1998).
- [13] J. H. Comfort and R. Reif, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 2386 (1989).
- [14] T. O. Sedgwick and P. D. Agnello, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 1913 (1992).
- [15] M. K. Sanganeria, K. E. Violette, and M. C. Öztürk, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 285 (1995).
- [16] K. Fujimoto, F. Nakabeppu, Y. Sogawa, Y. Okayasu, and K. Kumagai, in *Proc. 23rd IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE, New York, 1993), S. 83.
- [17] C.-H. Chen and T.-R. Yew, *J. Crystal Growth* **147**, 305 (1995).
- [18] C. Rosenblad, H. R. Deller, M. Döbeli, E. Müller, and H. von Känel, *Thin Solid Films* **318**, 11 (1998).
- [19] P. Torres, R. Flückiger, J. Meier, H. Keppner, U. Kroll, V. Shklover, and A. Shah, in *Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Editoren: W. Freiesleben, W. Palz, H. A. Ossenbrink, P. Helm (H. S. Stephens, Bedford, 1995), S. 1638.

- [20] K. Fukuda, J. Murota, S. Ono, T. Matsuura, H. Uetake, and T. Ohmi, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2853 (1991).
- [21] S. J. DeBoer, V. L. Dalal, G. Chumanov, and R. Bartels, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2528 (1995).
- [22] H.-S. Tae, S.-H. Hwang, S.-J. Park, E. Yoon, and K.-W. Whang, *J. Appl. Phys.* **78**, 4112 (1995).
- [23] E. Conrad, L. Elstner, W. Fuhs, W. Henrion, P. Müller, J. Poortmans, B. Selle, and U. Zeimer, in *Proc. 14th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Editoren: H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann (Stephens & Assoc., Bedford, 1997), S. 1411.
- [24] J. Platen, B. Selle, I. Sieber, U. Zeimer, and W. Fuhs, *Mat. Res. Soc.* **570**, 91 (1999).
- [25] T. Oshima, M. Sano, A. Yamada, M. Konagai, and K. Takahashi, *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, 215 (1994).
- [26] T. Oshima, K. Abe, A. Yamada, and M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1425 (1995).
- [27] J. Thiesen, E. Iwaniczko, K. M. Jones, A. Mahan, and R. Crandall, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 992 (1999).
- [28] R. Zedlitz, F. Kessler and M. Heintze, *J. Non-Cryst. Sol.* **164-166**, 83 (1993).
- [29] D. L. Smith, *Thin-film deposition* (McGraw-Hill, New York, 1995).
- [30] T. Itoh and T. Nakamura, *Radiat. Eff.* **9**, 1 (1971).
- [31] T. Itoh, T. Nakamura, M. Muromachi, and T. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 553 (1977).
- [32] L. N. Aleksandrov, A. S. Lutovich, and E. D. Belorusets, *phys. stat. sol. (a)* **54**, 463 (1979).
- [33] A. S. Lyutovich, *Ionenaktivierte Filmkristallisation* (Taschkent, 1982), Deutsche Auszugsübersetzung aus dem Russischen, Übersetzungsstelle der Universitätsbibliothek Stuttgart, Nr. Ü/529, Ü/530, Ü/537 bis Ü/544.
- [34] T. Itoh, T. Nakamura, M. Muromachi, and T. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 1145 (1976).
- [35] S. Shimizu and S. Komiya, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 765 (1981).
- [36] T. Narusawa, S. Shimizu, and S. Komiya, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 366 (1979).
- [37] P. C. Zalm and L. J. Beckers, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 167 (1982).
- [38] N. Herbots, B. R. Appleton, T. S. Noggle, R. A. Zuhr, and S. J. Pennycook, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **13**, 250 (1986).
- [39] J. E. Greene, T. Motooka, J.-E. Sundgren, S. Gorbatkin, and S. A. Barnett, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **27**, 226 (1987).
- [40] T. S. Pugacheva, M. S. Saidov, and A. S. Lutovich, *Radiat. Eff.* **105**, 117 (1987).
- [41] R. A. Zuhr, S. J. Pennycook, T. S. Noggle, N. Herbots, T. E. Haynes, and B. R. Appleton, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **37/38**, 16 (1989).

- [42] J. Y. Tsao, E. Chason, K. M. Horn, D. K. Brice, and S. T. Picraux, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **39**, 72 (1989).
- [43] M. V. R. Murty and H. A. Atwater, Surf. Sci. **374**, 283 (1997).
- [44] Y. Lifshitz, S. R. Kasi, and J. W. Rabalais, Phys. Rev. Lett. **62**, 1290 (1989).
- [45] I. Petrov, F. Adibi, J. E. Greene, L. Hultman, and J.-E. Sundgren, Appl. Phys. Lett. **63**, 36 (1993).
- [46] D. Marton, K. J. Boyd, and J. W. Rabalais, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1321 (1998).
- [47] H. Jorke and H. Kibbel, J. Electrochem. Soc. **133**, 774 (1986).
- [48] K. G. Orrman-Rossiter, A. H. Al-Bayati, D. G. Armour, and S. E. Donnelly, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **59**, 197 (1991).
- [49] A. H. Al-Bayati, K. J. Boyd, D. Marton, S. S. Todorov, J. W. Rabalais, Z. H. Zhang, and W. K. Chu, J. Appl. Phys. **76**, 4383 (1994).
- [50] T. Ohmi, K. Hashimoto, M. Morita, and T. Shibata, J. Appl. Phys. **69**, 2062 (1991).
- [51] H. Kunami, W. Shindo, K. Ino, and T. Ohmi, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3268 (1998).
- [52] B. Vögeli, S. Zimmermann, and H. von Känel, Thin Solid Films **318**, 29 (1998).
- [53] J. Gao, H. Nakashima, J. Wang, K. Iwanaga, D. Gao, K. Furukawa, and K. Muraoka, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L 1293 (1999).
- [54] R. B. Bergmann, *Kristallisation von Silicium auf Glas: Schlüsseltechnologie für die Photovoltaik*, Habilitation, Universität Freiburg, 1997.
- [55] J. Kühnle, *Wachstum und Eigenschaften polykristalliner Siliziumschichten auf Glas*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1997.
- [56] G. L. Olson and J. A. Roth, Materials Science Reports **3**, 1 (1988).
- [57] J. L. Souchière and Vu Thien Binh, Surf. Sci. **168**, 52 (1986).
- [58] M. Tao and L. P. Hunt, J. Electrochem. Soc. **144**, 2221 (1997).
- [59] S. Vepřek, F.-A. Sarrott, S. Rambert, and E. Taglauer, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2614 (1989).
- [60] H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition* (Noyes, Park Ridge, 1992).
- [61] L. Andersohn, T. Berke, U. Köhler, and B. Voigtländer, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 312 (1996).
- [62] H. Ogawa, Q. Guo, and K. Ohta, J. Crystal Growth **155**, 193 (1995).
- [63] J. C. Bean and E. A. Sadowski, J. Vac. Sci. Technol. **20**, 137 (1982).
- [64] D. J. Eaglesham, J. Appl. Phys. **77**, 3597 (1995).
- [65] D. J. Eaglesham, H.-J. Gossmann, and M. Cerullo, Phys. Rev. Lett. **65**, 1227 (1990).
- [66] H. Jorke, H.-J. Herzog, and H. Kibbel, Phys. Rev. B **40**, 2005 (1989).
- [67] M. V. R. Murty, H. A. Atwater, A. J. Kellock, and J. E. E. Baglin, Appl. Phys. Lett. **62**, 2566 (1993).
- [68] M. E. Taylor, H. A. Atwater, and M. V. R. Murty, Thin Solid Films **324**, 85 (1998).

- [69] N.-E. Lee, G. A. Tomasch, and J. E. Greene, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3236 (1994).
- [70] W. J. Varhue, J. L. Rogers, and P. S. Andry, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 349 (1996).
- [71] H. Seitz, Universität Kaiserslautern, persönliche Mitteilung.
- [72] Z. Liliental-Weber, W. Swider, K. M. Yu, J. Kortright, F. W. Smith, and A. R. Calawa, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2153 (1991).
- [73] G. Xue, H. Z. Xiao, M.-A. Hasan, J. E. Greene, and H. K. Birnbaum, *J. Appl. Phys.* **74**, 2512 (1993).
- [74] A. I. Nikiforov, B. Z. Kanter, and O. P. Pchelyakov, *Thin Solid Films* **336**, 179 (1998).
- [75] D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, and D. C. Jacobson, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1643 (1993).
- [76] M. V. R. Murty and H. A. Atwater, *Phys. Rev. B* **49**, 8483 (1994).
- [77] C. Szeles, P. Asoka-Kumar, K. G. Lynn, H.-J. Gossmann, F. C. Unterwald, and T. Boone, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2855 (1995).
- [78] D. D. Perovic, G. C. Weatherly, P. J. Simpson, P. J. Schultz, T. E. Jackman, G. C. Aers, J.-P. Noël, and D. C. Houghton, *Phys. Rev. B* **43**, 14257 (1991).
- [79] W. Kern and D. A. Puotinen, *RCA Rev.* **6**, 187 (1970).
- [80] A. Ishizaka and Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 666 (1986).
- [81] H. H. Busta and C. H. Tang, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1195 (1986).
- [82] M. Tabe, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1073 (1984).
- [83] B. S. Meyerson, F. J. Himpfel, and K. J. Uram, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1034 (1990).
- [84] S. M. Celik and M. C. Öztürk, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 1557 (1999).
- [85] S. Watanabe, N. Nakayama, and T. Ito, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1458 (1991).
- [86] P. J. Grunthaner, F. J. Grunthaner, R. W. Fathauer, T. L. Lin, M. H. Hecht, L. D. Bell, W. J. Kaiser, F. D. Schowengerdt, and J. H. Mazur, *Thin Solid Films* **183**, 197 (1989).
- [87] Y. Morita and H. Tokumoto, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2654 (1995).
- [88] E. Wirthl, H. Sitter, and P. Bauer, *J. Cryst. Growth* **146**, 404 (1995).
- [89] P. Dumas, Y. J. Chabal, and P. Jakob, *Surf. Sci.* **269/270**, 867 (1992).
- [90] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 656 (1990).
- [91] S. S. Iyer, M. Arienzo, and E. de Frésart, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 893 (1990).
- [92] T. Ohmi, T. Ichikawa, T. Shibata, K. Matsudo, and H. Iwabuchi, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 45 (1988).
- [93] B. Anthony, L. Breaux, T. Hsu, S. Banerjee, and A. Tasch, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 621 (1989).
- [94] E. Kasper, M. Bauer, and M. Oehme, *Thin Solid Films* **321**, 148 (1998).
- [95] H.-w. Kim and R. Reif, *Thin Solid Films* **305**, 280 (1997).
- [96] K. Kugimiya, Y. Hirofuji, and N. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 564 (1985).

- [97] T. Tatsumi, N. Aizaki, and H. Tsuya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L227 (1985).
- [98] S. Wright and H. Kroemer, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 210 (1980).
- [99] J. H. Comfort, L. M. Garverick, and R. Reif, *J. Appl. Phys.* **62**, 3388 (1987).
- [100] Q. Z. Gao, T. Hariu, and S. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1576 (1987).
- [101] J. Ramm, E. Beck, A. Dommann, I. Eisele, and D. Krüger, *Thin Solid Films* **246**, 158 (1994).
- [102] G. J. Pietsch, *Appl. Phys. A* **60**, 347 (1995).
- [103] F. W. Smith and G. Ghidini, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1300 (1982).
- [104] G. Ghidini and F. W. Smith, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2924 (1984).
- [105] Y. Ota, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1795 (1977).
- [106] F. Secco d'Aragona, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 948 (1972).
- [107] D. C. Miller and G. A. Rozgonyi, in *Handbook on Semiconductors*, Vol. 3, Editor: S. P. Keller (North-Holland Publishing Company, 1980), S. 217.
- [108] E. Bauser, in *Handbook of Crystal Growth* Vol. 3, Editor: D. T. J. Hurle (Elsevier, Amsterdam, 1994), S. 880 ff.
- [109] <http://macorb.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>.
- [110] R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner, *Positron Annihilation in Semiconductors* (Springer, Berlin, 1999).
- [111] E. Meyer et al., in *Procedures in Scanning Probe Microscopies*, Editoren: R. J. Colton, A. Engel, J. E. Frommer, H. E. Gaub, A. A. Gewirth, R. Guckenberger, J. Rabe, W. M. Heckl, und B. Parkinson (Wiley, Chichester, 1998), S. 1.3.0.1.
- [112] P. Blood and J. W. Orton, *The Electrical Characterisation of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States* (Academic Press, New York, 1992), S. 93 ff.
- [113] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Repts.* **13**, 1 (1958).
- [114] M. A. Green, *Solar Cells* (The University of New South Wales, Kensington, 1986), S. 72 ff.
- [115] M. A. Green, *Solar Cells* (The University of New South Wales, Kensington, 1986), S. 4.
- [116] A. G. Aberle, S. R. Wenham, and M. A. Green, in *Proc. 23rd IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (IEEE, New York, 1993), S. 133.
- [117] R. Brendel, M. Hirsch, R. Plieninger, and J. H. Werner, *IEEE Trans. Electron Devices* **43**, 1104 (1996).
- [118] R. Plieninger, *Rekristallisierte Siliciumschichten für Solarzellenanwendungen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1998, S. 14 ff, S. 23 ff.
- [119] R. Brendel and R. Plieninger, *Technical Digest 9th International Photovoltaic Science and Engineering Conference* (Arisumi Printing, Japan, 1996), S. 223.
- [120] R. Plieninger, *Rekristallisierte Siliciumschichten für Solarzellenanwendungen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1998, S. 18 ff.

- [121] G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, *Statistics for experimenters* (John Wiley, New York, 1978).
- [122] W. Kleppmann, *Taschenbuch Versuchsplanung* (Carl Hanser Verlag, München, 1998).
- [123] J. R. Davis, A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCormick, and H. C. Mollenkopf, *IEEE Trans. Electron Devices* **27**, 677 (1980).
- [124] M. J. Tejwani and P. A. Ronsheim, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **259**, 467 (1992).
- [125] Y.-W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1998 (1991).
- [126] J. W. Rabalais, A. H. Al-Bayati, K. J. Boyd, and D. Marton, J. Kulik, Z. Zhang, and W. K. Chu, *Phys. Rev. B* **53**, 10781 (1996).
- [127] I. G. Salisbury and M. H. Loretto, *Phil. Mag. A* **39**, 317 (1979).
- [128] T. Y. Tan, *Phil. Mag. A* **44**, 101 (1981).
- [129] D. J. Eaglesham, A. Agarwal, T. E. Haynes, H.-J. Gossmann, D. C. Jacobson, and J. M. Poate, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **120**, 1 (1996).
- [130] M. M. De Souza, C. K. Ngw, M. Shishkin, and E. M. Sankara Narayanan, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1799 (1999).
- [131] J. Kim, J. W. Wilkins, F. S. Khan, and A. Canning, *Phys. Rev. B* **55**, 16186 (1997).
- [132] *Properties of Silicon*, emis Datareview Series No. 4 (INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London and New York, 1988).
- [133] R. Krause-Rehberg, persönliche Mitteilung.
- [134] J. Gebauer, F. Rudolf, A. Polity, R. Krause-Rehberg, J. Martin, and P. Becker, *Appl. Phys. A* **68**, 411 (1999).
- [135] P. Asoka-Kumar, H.-J. Gossmann, F. C. Unterwald, L. C. Feldman, T. C. Leung, H. L. Au, V. Talyanski, B. Nielsen, and K. G. Lynn, *Phys. Rev. B* **48**, 5345 (1993).
- [136] E. A. Steinman and H. G. Grimmeiss, *Semicond. Sci. Technol.* **13**, 124 (1998).
- [137] D. V. Lang, *J. Appl. Phys.* **45**, 3023 (1974).
- [138] T. Walter, R. Herberholz, C. Müller, and H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* **80**, 4411 (1996).
- [139] T. A. Wagner, L. Oberbeck, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, in *6th International Conference on Polycrystalline Semiconductors (POLYSE 2000)*, Saint-Malo, Sept. 2000, eingereicht zur Veröffentlichung in *Solid State Phenomena*.
- [140] W. Staiger, G. Pfeiffer, K. Weronek, A. Höpner, and J. Weber, *Materials Science Forum* **143-147**, 1571 (1994).
- [141] Z. Zhang and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 693 (1994).
- [142] A. R. Bean and R. C. Newman, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 255 (1972).
- [143] L. C. Kimerling and J. L. Benton, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 410 (1981).
- [144] Y. Kamiura, F. Hashimoto, and M. Yoneta, *phys. stat. sol. (a)* **123**, 357 (1991).
- [145] K. Wittmaack, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **218**, 327 (1983).
- [146] R. B. Bergmann, C. Zaczek, N. Jensen, S. Oelting, and J. H. Werner, *Appl. Phys. Lett.*

- 72, 2996 (1998).
- [147] D. B. M. Klaassen, *Solid-State Electron.* **35**, 953 (1992).
- [148] V. Dorna, Z. Wang, and U. Köhler, *Surf. Sci.* **401**, L375 (1998).
- [149] D. A. Clugston and P. A. Basore, *26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Piscataway, 1997), S. 207.
- [150] H.-J. Gossmann and L. C. Feldman, *Phys. Rev. B* **32**, 6 (1985).
- [151] M. F. Crowley, D. Srivastava, and B. J. Garrison, *Surf. Sci.* **284**, 91 (1993).
- [152] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, *Surf. Sci.* **438**, 76 (1999).
- [153] J. Dabrowski and H.-J. Müssig, in *Proc. of the 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors*, Editoren: M. Scheffler, R. Zimmermann (World Scientific, Singapore, 1996), S. 795.
- [154] A. A. Baski, S. C. Erwin, and L. J. Whitman, *Surf. Sci.* **392**, 69 (1997).
- [155] N. Safta, J.-P. Lacharme, and C. A. Sébenne, *Surf. Sci.* **287/288**, 312 (1993).
- [156] C. Roland and G. H. Gilmer, *Phys. Rev. B* **46**, 13428 (1992).
- [157] B. S. Swartzentruber and M. Schacht, *Surf. Sci.* **322**, 83 (1995).
- [158] R. M. Tromp and M. Mankos, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1050 (1989).
- [159] B. S. Swartzentruber, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 459 (1996).
- [160] A. Fissel and W. Richter, *Materials Science and Engineering B* **73**, 163 (2000).
- [161] N. C. Bartelt, J. L. Goldberg, T. L. Einstein, E. D. Williams, J. C. Heyraud, and J. J. Métois, *Phys. Rev. B* **48**, 15453 (1994).
- [162] J. Dabrowski, H.-J. Müssig, and G. Wolff, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 1597 (1995).
- [163] H. Nagel, A. G. Aberle, and S. Narayanan, *Solid State Phenom.* **67-68**, 503 (1999).
- [164] W. R. Burger and R. Reif, *J. Appl. Phys.* **63**, 383 (1988).
- [165] S. H. Wolff, S. Wagner, J. C. Bean, R. Hull, and J. M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2017 (1989).
- [166] H. Watanabe, *MRS Bulletin* **18**, 29 (1993).
- [167] L. Reimer, *Scanning electron microscopy* (Springer, Berlin, 1998), S. 359 ff.
- [168] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie* (Springer, Berlin, 1997), S. 36.
- [169] Y. Koshka, S. Ostapenko, I. Tarasov, S. McHugo, and J. P. Kalejs, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1555 (1999).
- [170] J. Meier, S. Dubail, R. Platz, P. Torres, U. Kroll, J. A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, Ch. Hof, D. Fischer, H. Keppner, R. Flückiger, A. Shah, V. Shklover, and K.-D. Ufert, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49**, 35 (1997).
- [171] R. B. Bergmann, T. J. Rinke, L. Oberbeck, and R. Dassow, in „*Perspectives, Science and Technology for Novel Silicon on Insulator Devices*“, Editoren: P. L. F. Hemment, V. S. Lysenko, A. N. Nazarov. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on the Perspectives, Science and Technologies for Novel Silicon on Insulator Devices,

- Kiew, Ukraine, 12 bis 15 Oktober 1998 (Kluwer Academic Publishers, 2000), S. 109.
- [172] R. Dassow, J. R. Köhler, M. Nerding, H. P. Strunk, Y. Helen, K. Mourgues, O. Bonnaud, T. Mohammed-Brahim, and J. H. Werner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **621**, xxx (2000), im Druck.
- [173] G. Andrä, J. Bergmann, F. Falk, and E. Ose, *Appl. Surf. Science* **154-155**, 123 (2000).
- [174] C. H. J. van den Brekel, *J. Cryst. Growth* **23**, 259 (1974).
- [175] R. M. Hausner, N. Jensen, R. B. Bergmann, U. Rau, and J. H. Werner, *Solid State Phenom.* **67-68**, 571 (1999).
- [176] H. N. Wanka, *Ellipsometrie und Rasterkraftmikroskopie – Untersuchung der Nukleation und des Wachstums von Si-Dünnschichten*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1998, S. 129 ff.
- [177] R. Plieninger, H. N. Wanka, J. Kühnle, and J. H. Werner, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2169 (1997).
- [178] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbuecken, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399 (1984).
- [179] T. Doi and M. Ichikawa, *J. Cryst. Growth* **95**, 468 (1989).
- [180] M. V. R. Murty and H. A. Atwater, *Phys. Rev. B* **45**, 1507 (1992).
- [181] H. A. Atwater, *Solid State Phenom.* **27**, 67 (1992).
- [182] Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, and W. Eckstein, *Phys. Rev. B* **41**, 10468 (1990).
- [183] Y. Lifshitz, G. D. Lempert, and E. Grossman, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2753 (1994).
- [184] C. Weissmantel, in *Thin Films From Free Atoms and Particles*, Editor: K. J. Klabunde (Academic, Orlando, Florida, 1985), Kapitel 4.
- [185] M. Kitabatake, P. Fons, and J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3726 (1990).
- [186] A. H. Eltoukhy and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **51**, 4444 (1980).
- [187] R. Ditchfield and E. G. Seebauer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1185 (1999).
- [188] M. E. Keeffe, C. C. Umbach, and J. M. Blakely, *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 965 (1994).
- [189] T. Y. Tan and U. Gösele, *Appl. Phys. A* **37**, 1 (1985).
- [190] K. J. Boyd, D. Marton, J. W. Rabalais, S. Uhlmann, and Th. Frauenheim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 444 (1998).
- [191] K. J. Boyd, D. Marton, J. W. Rabalais, S. Uhlmann, and Th. Frauenheim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 463 (1998).
- [192] J. Krinke, G. Kuchler, R. Brendel, H. Artmann, W. Frey, S. Oelting, M. Schulz, H. P. Strunk, in *Technical Digest 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference* (Arisumi Printing, Japan, 1999), S. 757.
- [193] M. Menon, N. N. Lathiotakis, and A. N. Andriotis, *Phys. Rev. B* **56**, 1412 (1997).
- [194] J. Schmidt and A. Cuevas, *J. Appl. Phys.* **86**, 3175 (1999).

Danksagung

Eine Promotion ist nie nur das Ergebnis der Arbeit eines Einzelnen, sondern profitiert stets von der Mithilfe vieler Anderer. Daher geht mein Dank an ...

Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen H. Werner für die Vergabe des interessanten Themas, seine permanente Unterstützung und sein großes Interesse am Fortschritt dieser Arbeit,

Prof. Dr. phil. Erich Kasper für die freundliche Übernahme der Mitberichterstattung,

Dr. rer. nat. habil. Ralf B. Bergmann für die hervorragende Betreuung und fortwährende Unterstützung, zahlreiche Denkanstöße und seinen vorbildlichen Arbeitsstil und Optimismus,

Dr. rer. nat. Stefan Oelting (ANTEC GmbH) für die stets sehr angenehme Zusammenarbeit, zahlreiche IAD-Abscheidungen und den kompetenten Aufbau der IAD-Anlage,

Dr.-Ing. Markus Schubert für seine freundliche Hilfe bei allem, was im Zusammenhang mit dem Aufbau der HWCVD-Anlage und den Sondergasen steht,

Dr.-Ing. Gerhard Bilger für viele SIMS-Messungen und das Ausleihen von Vakuumbauteilen,

Dr. Karl Eberl (MPI FKF) für Diskussionen über Effusionszellen und MBE,

Prof. Dr. rer. nat. Jörg Weber und Dipl.-Phys. Steffen Knack für die Durchführung von DLTS-Messungen,

Prof. Dr. habil. Abraham Lyutovich für die interessanten Diskussionen über IAD und seine freundliche Hilfe bei der Übersetzung seiner Monographie „Ionenaktivierte Filmkristallisation“,

Dr. rer. nat. habil. Reinhard Krause-Rehberg (Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) für Positronen-Annihilationsmessungen,

Dr. Sergei Ostapenko (University of South Florida) für die freundliche Durchführung von PL-Messungen an IAD-Proben,

Herrn Wendel und Mitarbeiter (MPI FKF) für die Si-Bearbeitungen,

Dipl.-Übersetzerin Sören Ludwig und Dipl.-Übersetzer Ottmar Pertschi (Universitätsbibliothek Stuttgart, Übersetzungsstelle) für die engagierte Übersetzung der Monographie „Ionenaktivierte Filmkristallisation“ von A. Lyutovich,

Gregor Markewitz (MPI FKF) für die kompetente Konstruktion des Probenhalters für die HWCVD-Anlage und seine Beratung bei technischen Problemen,

Wolfgang Winter (MPI FKF) für das Ausleihen oder Überlassen von zahlreichen Kleinteilen,

Frank Huber und Wolfgang Steidle (MBE-Komponenten) für ihre stets schnelle und kompetente Hilfe bei diversen Problemen mit der Borquelle,

Dipl.-Phys. Melanie Nerding (Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg) für TEM-, EBIC- und AFM-Messungen, die sie stets vorbildlich durchgeführt hat,

Dipl.-Ing. Jörg Krinke (Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg) für TEM- und SACP-Messungen,
Dipl.-Ing. Georg Eifler (Institut für Halbleitertechnik, Universität Stuttgart) für das Ausleihen des Pyrometers und den nützlichen Erfahrungsaustausch bzgl. MBE,
Dr. rer. nat. Jutta Platen (Hahn-Meitner-Institut) für den Erfahrungsaustausch auf dem Gebiet der Si-Niedertemperaturepitaxie,
Marita Steinhoff, Dipl.-Phys. Henning Nagel und Dr. rer. nat. Axel Metz (Institut für Solarenergieforschung, Hameln/Emmerthal) für die großzügige Bereitstellung von Si-Substraten,
Inge Zaiser und Sylvia Kratsch für die stets freundliche und kompetente Hilfe bei allen Zweifelsfällen der bürokratischen Aspekte des Institutslebens,
Dr.-Ing. Fritz Pfisterer und Dr.-Ing. Jürgen Köhler für ihre Hilfe bei vielen nicht-wissenschaftlichen Problemen,
Dipl.-Phys. Christiane Köhler für die Durchführung von Raman- und Transmissionsmessungen,
Dipl.-Phys. Kai Brühne für die Diskussionen über HWCVD,
Anton Reiß, Michael Schwarz und Frank Scheuermann für ihre schnelle, kompetente und sorgfältige Bearbeitung von Werkstattaufträgen,
Klaus Brenner, Birgitt Winter und Jörg Schirmer für die zahlreichen Kontaktaufdampfungen und sonstige Hilfestellungen bei der täglichen Laborarbeit,
Dipl.-Phys. Nils Jensen für zahlreiche Diskussionen über Auswertungen diverser Meßdaten,
Dipl.-Phys. Ralf Dassow für die prompte Durchführung von Laserkristallisationen,
Dipl.-Math. Nils Rennebarth für die schnelle Behebung von Netzwerkproblemen,
die Gruppe Bildverarbeitung am *ipe* für die Hilfe beim Aufbau der Bildaufnahmestation,
Dipl.-Phys. Thomas Wagner für DLTS- und PL-Messungen sowie aufschlußreiche Diskussionen über Defekte in Si,
Dr. rer. nat. Jan Schmidt für die Abscheidung von SiN-Schichten und Diskussionen über Solarzellenherstellung,
Dipl.-Ing. Xinmin Cao für seine zahlreichen HWCVD-Abscheidungen,
Matthias Gerlach für die erfolgreiche Durchführung seiner Studienarbeit und seine zuverlässigen IQE- und AFM-Messungen,
Matthias Witt und Thomas Päsler für ihre Hilfe beim Anlagenaufbau,
alle Kollegen am *ipe* für das angenehme Arbeitsklima, insbesondere meine Bürokollegen Dipl.-Phys. Marion Schmidt und Dipl.-Ing. Titus Rinke für die überaus gute Büroatmosphäre,
Lou Reed, Bruce Springsteen, Roger Waters, and many others for words and music,
meine Eltern, meine Schwester und meine Freunde, ohne die diese Promotion sicherlich nicht möglich gewesen wäre. Danke!

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Geburtsdatum: 31. Mai 1971
Geburtsort: Salzgitter-Bad
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1977 - 1983 Grundschule Sehle und Groß Elbe, Orientierungsstufe Baddeckenstedt
1983 - 1990 Goethegymnasium Hildesheim, Abschluß: allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

1990 - 1991 Grundwehrdienst in Wolfenbüttel

Studium:

Oktober 1991 Beginn des Studiums der Physik an der Universität Hannover
Oktober 1993 Vordiplom
März 1997 Studienabschluß „Diplom-Physiker“, Diplomarbeit „Herstellung und Charakterisierung von schräg bedampften MIS-Kontakten für Solarzellen“ angefertigt am Institut für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal ISFH
April 1997 - wissenschaftliche Hilfskraft am ISFH
September 1997

Promotion:

seit 01.10.1997 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Elektronik *ipe* der Universität Stuttgart, Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik, Thema: „Ionenassistierte Deposition von Siliciumschichten“

Stuttgart, 13.11.2000