

# **Hot-Wire Gasphasenabscheidung von nanokristallinem Silicium und Silicium-Germanium**

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

Vorgelegt von

**Kai Brühne**

aus Krefeld

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. J.H. Werner

Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. M. Stutzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 24.01.2003

Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart

2003



<b>Formelzeichen und Abkürzungen</b>	<b>5</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>10</b>
<b>Summary</b>	<b>12</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>14</b>
<b>2 Die Materialien</b>	<b>16</b>
2.1 Nanokristallines Silicium	16
2.2 Nanokristallines Silicium-Germanium	17
<b>3 Die Abscheidung</b>	<b>19</b>
3.1 Hot-Wire-Verfahren	19
3.2 Hot-Wire Depositionsanlage	21
3.3 Analytische Bestimmung der wahren Substrattemperatur	23
<b>4 Die Charakterisierung</b>	<b>28</b>
4.1 Spektrale Transmission	28
4.2 Raman-Spektroskopie	28
4.3 Fourier-Transformations Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)	29
4.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)	30
4.5 Photolumineszenz-Spektroskopie (PL)	31
<b>5 Nanokristallines Silicium-Germanium</b>	<b>33</b>
5.1 Direkte Abscheidung nanokristallinen Silicium-Germaniums	33
5.2 Germaniumgehalt der Schichten	34
5.2.1 <i>Bestimmung des Germaniumgehalts aus der Röntgen-Beugung</i>	34
5.2.2 <i>Bestimmung des Germaniumgehalts aus der Raman-Spektroskopie</i>	36
5.2.3 <i>Bestimmung des Germaniumgehalts aus der Sekundärionen-</i> <i>Massenspektrometrie</i>	37
5.2.4 <i>Vergleich der Messverfahren</i>	38
5.2.5 <i>Diskussion des Germaniumgehaltes in den Schichten</i>	39
5.3 Thermoelektrische Eigenschaften	41
5.3.1 <i>Spezifischer Widerstand</i>	41
5.3.2 <i>Seebeck-Koeffizient</i>	43

<b>6</b>	<b>Nanokristallines Silicium</b>	<b>46</b>
6.1	Versuchsplanung mit Hilfe eines zentral zusammengesetzten Versuchsplans	46
6.2	Schichtwachstum	49
6.2.1	<i>Wachstumsgeschwindigkeit</i>	49
6.2.2	<i>Region nanokristallinen Wachstums</i>	51
6.3	Strukturelle Eigenschaften	52
6.3.1	<i>Textur</i>	52
6.3.2	<i>Kristallitgröße</i>	55
6.3.3	<i>Kristallinität</i>	56
6.4	Verunreinigungen in den Schichten	60
6.4.1	<i>Metallische Verunreinigungen</i>	60
6.4.2	<i>Sauerstoff in den Schichten</i>	60
6.4.3	<i>Auswirkungen auf die Leitfähigkeit</i>	65
6.5	Optoelektronische Eigenschaften	68
6.5.1	<i>Elektronische Eigenschaften</i>	68
6.5.2	<i>Photolumineszenz</i>	69
6.5.3	<i>Optische Absorption</i>	84
<b>7</b>	<b>Modellierung des Schichtwachstums</b>	<b>86</b>
7.1	Motivation	86
7.1.1	<i>Warum ist die Modellierung des Schichtwachstums wichtig?</i>	86
7.1.2	<i>Was ist über das Schichtwachstum und die Wachstumskinetik bekannt?</i>	86
7.2	Limitierende Prozesse während des Schichtwachstums	87
7.3	Charakterisierung der Molekularbewegung	88
7.4	Diffusionszone	89
7.5	Gaskinetik	90
7.6	Vergleich zwischen Modellierung und Experiment	91
<b>8</b>	<b>Schlussbemerkung</b>	<b>93</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>95</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>104</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>105</b>

# Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen		Einheit
$a$	Gitterkonstante	m
$b$	Proportionalitätskonstante (in Kap. 3.3)	$\text{W m}^{-1}$
$c$	spezifische Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c_{\text{H}}$	Wasserstoffgehalt	%
$d$	Schichtdicke	m
$d_{\text{F-F}}$	Abstand zweier Drähte	m
$d_{\text{F-S}}$	Abstand zwischen Draht und Substrat	m
$d_{\text{hkl}}$	Abstand der Netzebenen (hkl)	m
$e$	elektrische Elementarladung	$1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$
$h$	PLANCKSche Konstante	$6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$
$i$	Zählvariable	1
$j$	Gasstrom	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k$	BOLTZMANN-Konstante	$1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
$\bar{l}$	mittlere freie Weglänge	m
$m$	Proportionalitätsfaktor	1
$m_0$	Ruhemasse des Elektrons	$9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
$m_{n,\text{DOS}}^*$	Zustandsdichtemasse der Elektronen im Leitungsband	kg
$n$	Zustandsdichte der Bandausläufer	$\text{cm}^{-3}$
$p$	Gasdruck	Pa bzw. bar
$p_i$	Partialdruck der Gaskomponente $i$	Pa
$r$	Abstand eines Punktes zum Drahtmittelpunkt	m
$r_{\text{F}}$	Radius eines Drahtes	m
$r_{\text{H}}$	Wasserstoffverdünnung	%
$r_{\text{krit}}$	kritischer Radius	m
$s$	Konstante zur Beschreibung des Streumechanismus von Ladungsträgern	1
$t$	Zeit	s
$w_0$	lineare Gasgeschwindigkeit	$\text{ms}^{-1}$
$w_i$	Gewichtungsfaktor bei gewichteten Mittelwerten	1
$w_{\text{Ge}}, w_{\text{Si}}$	Koeffizient bei der Bestimmung der Germanium-Konzentration in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	1

$x$	Position auf dem Substrat	m
$x_{\text{XRD}}, x_{\text{Raman}}, x_{\text{SIMS}}$	Germaniumgehalt in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schichten, bestimmt durch XRD-, Raman- bzw. SIMS-Messungen	1
$y$	Anteil an $\text{GeH}_4$ in der Gasphase	1
$z$	ganze Zahl (Bragg-Bedingung)	1
$A_{\text{F}}$	Drahtoberfläche	$\text{m}^2$
$C_i$	Konzentration der Gasart $i$ im Gasfluss	$\text{mol m}^{-3}$
$D$	Diffusionskonstante	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$E$	Energie	eV
$E_{\text{act}}$	Aktivierungsenergie	eV
$E_{\text{G}}, E_{\text{G,opt}}$	Bandkante, Quasibandkante bzw. optischer Bandabstand	eV
$E_{\text{U}}$	Urbachenergie	eV
$G$	Ausgleichsfaktor bei der Bestimmung der Textur	1
$I$	Strom durch die Drähte	A
$I_{\text{c}}, I_{\text{a}}, I_{\text{gb}}$	integrale Intensität des kristallinen, des amorphen und des durch Korngrenzen verursachten Raman-Peaks	1
$K$	Formfaktor in der Scherrerformel	1
$Kn$	Knudsenzahl	1
$L$	Kristallitgröße	m
$L_{\text{c}}$	Charakteristische Länge im Strömungsfeld	m
$L_{\text{Cu,K}\alpha}$	Absorptionslänge der $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung in Silicium	m
$L_{\text{F}}$	Länge eines Drahtes	m
$L_{\alpha}$	Absorptionslänge allgemein	m
$M$	Molmasse	$\text{g mol}^{-1}$
$N, N_{\text{a}}, N_{\text{k}}$	Anzahl der benachbarten Zustände mit einer höheren Energie als der aktuell betrachtete (bei der Beschreibung der Photolumineszenzpeaks)	1
$N_{\text{C}}$	effektive Zustandsdichte des Leitungsbands	$\text{cm}^{-3}$
$N_{\text{ges}}, N_{\text{W}}$	Gesamtzahl bzw. Zahl der Versuche im Würfel bei der statistischen Versuchsplanung	1
$N_{\text{Drähte}}$	Zahl der Drähte	1
$R$	molare Gaskonstante	$8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$Re$	Reynoldszahl	1
$P$	Leistung	W

$P_{el}$	elektrische Leistung	W
$Pe$	Peklezahl	1
$R$	Mikrostrukturkoeffizient	1
$S$	Seebeck-Koeffizient	$\mu\text{V K}^{-1}$
$Sc$	Schmidtzahl	1
$T$	Temperatur allgemein	K bzw. $^{\circ}\text{C}$
$T_i$	Temperatureinfluss des i-ten Drahtes	K
$T_F$	Drahttemperatur	K bzw. $^{\circ}\text{C}$
$T_{F,0}$	minimale Drahttemperatur mit Schichtwachstum	K bzw. $^{\circ}\text{C}$
$T_K$	Kristallisationstemperatur	K bzw. $^{\circ}\text{C}$
$T_m$	Schmelzpunkt	K bzw. $^{\circ}\text{C}$
$T_S$	Substrattemperatur	K bzw. $^{\circ}\text{C}$
$\Delta T_S$	Temperaturerhöhung des Substrates durch die Drähte	K
$U$	Spannungsabfall an den Drähten	V
$W$	Wachstumsrate	$\text{\AA s}^{-1}$
$X_C$	kristalliner Volumenanteil	1
$Y$	Anzupassende Größe bei der statist. Versuchsplanung	1
$Z$	thermoelektrische Güte	$\text{K}^{-1}$
$\alpha$	Absorptionskoeffizient	$\text{cm}^{-1}$
$\alpha_i$	normierte Faktorstufe bei der statistischen Versuchsplanung	1
$\alpha_T$	Thermodiffusionskonstante	1
$\beta^0$	Reaktionsgleichgewichtskoeffizient	1
$\beta_0, \beta_1$	Temperaturkoeffizient des Gesamtemissionsvermögens 0-ter bzw. 1-ter Ordnung	1 bzw. $\text{K}^{-1}$
$\beta_{\text{HWB}}$	Halbwertsbreite des Röntgenbeugungsmaximums	rad
$\beta_i$	Regressionskoeffizient bei der statistischen Versuchsplanung	1
$\beta_L$	Steigung der Zustandsdichte in den Bandausläufern	$\text{eV}^{-1}$
$\delta_{\text{dyn}}, \delta_{\text{the}}, \delta_{\text{dif}}$	Dicke der dynamischen, thermischen Grenzschicht bzw. Diffusionsgrenzschicht	m
$\epsilon_L, \epsilon_{L,a}, \epsilon_{L,c}$	Parameter bei der Beschreibung von Photolumineszenzpeaks	eV
$\epsilon_{\tau}$	Gesamtemissionsvermögen	1
$\eta$	Wirkungsgrad	%

$\theta$	Winkel	rad bzw. °
$\kappa$	Temperaturleitwert	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\lambda$	Wellenlänge	m
$\lambda_{\text{in}}, \lambda_{\text{out}}$	Wellenlänge des einfallenden bzw. gestreuten Lichtes bei der Ramanspektroskopie	m
$\lambda_{\text{T}}$	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\mu$	Ladungsträgerbeweglichkeit	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\nu, \Delta\nu$	spektroskopische Wellenzahl	$\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{dyn}}$	dynamische Viskosität	Pa s
$\nu_{\text{kin}}$	kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand	$\Omega \text{ cm}$
$\rho_{\text{Si}}$	Dichte von Silicium	$\text{kg m}^{-3}$
$\sigma$	Stefan-Boltzmann-Konstante	$5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
$\sigma, \sigma_{\text{d}}, \sigma_{\text{p}}$	Leitfähigkeit, Dunkelleitfähigkeit, Photoleitfähigkeit	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\tau_0, \tau_1$	Koeffizienten bei der Drahttemperaturbestimmung	K bzw. $\text{K A}^{-1}$
$\Phi$	Anregungsintensität	$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

## Abkürzungen

a-Si:H	amorphes hydrogenisiertes Silicium
CCD	ladungsgekoppeltes Bauelement (Charge Coupled Device)
CPM	Methode des konstanten Photostromes (Constant Photocurrent Method)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition)
DOE	statistische Versuchsplanung (design-of-experiments)
FT-IR	Fourier-Transformations Infrarot-Spektroskopie
HWB	Halbwertsbreite
HW-CVD	thermokatalytische Gasphasenabscheidung (Hot-Wire Chemical Vapour Deposition)
MVS	Herstellerfirma der Depositionsanlage (MVSystems Inc., Golden, CO, USA)
NIR	nahe infrarote Strahlung (780 – 1000 nm)
nc-Si	nanokristallines Silicium
nc-SiGe	nanokristallines Silicium-Germanium
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie (Secondary Ion Mass Spectrometry)
PE-CVD	Plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)



---

PL	Photolumineszenz-Spektroskopie
poly-Si	polykristallines Silicium
TPC	transiente Photoleitung (Transient Photoconductivity)
UHV	Ultrahochvakuum
UV	ultraviolette Strahlung (<380 nm)
vhf	Hochfrequenz (very high frequency)
Vis	sichtbares Licht (380 – 780 nm)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction)
μc-Si	mikrokristallines Silicium

# Zusammenfassung

Die Anwendungsmöglichkeiten nanokristalliner Halbleitermaterialien für optische und thermoelektrische Sensoren, Dünnschichttransistoren und photovoltaische Bauelemente bewirken weltweit ein starkes Forschungsinteresse an der Entwicklung dieser Materialien. Aufgrund ihrer günstigen physikalischen Eigenschaften stehen dabei nanokristallines Silicium (nc-Si) und nanokristallines Silicium-Germanium (nc-SiGe) im Mittelpunkt des Interesses. Geeignete Herstellungsverfahren müssen eine schnelle Deposition von Dünnschichten hoher Schichtqualität zulassen. Die Hot-Wire Gasphasenabscheidung (HW-CVD) ist ein bekannter Kandidat für Abscheidungsverfahren mit hohen Wachstumsgeschwindigkeiten. Allerdings ist die elektronische Qualität der hergestellten Schichten bisher noch nicht mit Schichten vergleichbar, die mittels Plasma-unterstützter Gasphasenabscheidung (PE-CVD) hergestellt wurden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Abscheidung von nc-Si und nc-SiGe mit Hilfe von HW-CVD. Das Ziel ist ein besseres Verständnis der physikalischen Schichteigenschaften. Im Gegensatz zur Abscheidung von amorphem Silicium (a-Si:H) durch HW-CVD ist die Anwendung von HW-CVD bei der Herstellung der oben genannten Materialien nur wenig (nc-Si) bzw. bisher noch gar nicht (nc-SiGe) untersucht worden. Im Fall des nanokristallinen Siliciums sind neben der Frage nach dem Ursprung der hohen Sauerstoffkonzentrationen in den Schichten die Auswirkungen der Textur auf die opto-elektronischen Eigenschaften sowie die Interpretation des Photolumineszenzspektrums noch ungelöste Probleme. Die Möglichkeit der direkten Abscheidung von nc-SiGe bei akzeptablen Abscheidegeschwindigkeiten unter Einsparung des Prozessschritts der Kristallisation und die Eignung des so hergestellten Materials für thermoelektrische Zwecke ist bisher noch nicht gezeigt worden.

Diese Arbeit erzielt folgende wissenschaftliche Fortschritte:

- Die Wärmeabstrahlung der heißen Drähte führt zu einer Erhöhung der Substrattemperatur. Der Betrag hängt von der Substrattemperatur, der Drahttemperatur und den geometrischen Größen in der Reaktionskammer ab. Die in dieser Arbeit erstmalig durchgeführte algebraische Berechnung der Temperaturerhöhung zeigt, dass diese je nach Depositionsbedingung zwischen 40 und 140 K beträgt.
- Die Herstellung von nanokristallinem Silicium-Germanium erfolgt gewöhnlich durch eine PE-CVD Abscheidung einer amorphen SiGe-Dünnschicht und anschließende Kristallisation. Diese Arbeit stellt erstmalig die direkte Abscheidung von nc-SiGe mittels HW-CVD vor. Die direkte Abscheidung spart den Hochtemperaturschritt der Kristallisation ein und erweitert dadurch das Spektrum der einsetzbaren Substratmaterialien hinsichtlich ihrer Temperaturstabilität.

- Der Germaniumgehalt von nanokristallinem Silicium-Germanium kann nicht wie bei der amorphen Phase durch Ermittlung des optischen Bandabstandes bestimmt werden. Diese Arbeit stellt daher einen Vergleich der Bestimmung des Germanium-Gehalts mit Hilfe der Messmethoden Raman-Spektroskopie, Röntgenbeugung und Sekundärionen-Massenspektrometrie vor und liefert daraus eine bessere Messmethodik.
- Thermokraftmessungen zeigen, dass der Seebeck-Koeffizient der dotierten nc-SiGe-Schichten mit Größen zwischen 200 und 250  $\mu\text{V/K}$  den Literaturwerten entspricht und damit für thermoelektrische Anwendungen geeignet ist.
- Nanokristalline Siliciumproben zeigen gewöhnlich eine breite Photolumineszenz-Emissionslinie in der Region zwischen 0.9 und 1.0 eV. Die Ursache dieses Peaks ist in der Literatur bisher noch nicht geklärt. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass diese Photolumineszenz analog zu der von a-Si:H zwischen 1.2 und 1.4 eV durch Rekombination zwischen den Bandausläuferzuständen entsteht.
- Sauerstoff ist in kristallinen Siliciumschichten eine gefürchtete Verunreinigung, da dieser Korngrenzen elektrisch aktiviert und dadurch den elektrischen Ladungsträgertransport verschlechtert. In der Literatur beschriebene mit Hot-Wire CVD hergestellte, nanokristalline Siliciumschichten weisen hohe Sauerstoffkonzentrationen von  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  auf, deren Ursache bislang nicht geklärt ist. Mit Hilfe von Deckschichtexperimenten gelingt in dieser Arbeit der Nachweis, dass der Sauerstoff erst nach der Deposition in die Schicht eindiffundiert. Eine Abschätzung der Größenordnung der Diffusionskonstante zeigt, dass die Eindiffusion nur durch schnelle Diffusion in porösen Hohlräumen erfolgen kann.
- Die Textur nanokristalliner Dünnschichten bestimmt die Schichtqualität. So weisen Solarzellen mit einer  $\langle 110 \rangle$ -Textur die höchsten Wirkungsgrade auf. In dieser Arbeit konnten erstmals unter Verwendung neuartiger Graphit-Drähte anstelle der sonst verwendeten Tantal- oder Wolfram-Drähte Dünnschichten mit einer reinen  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung abgeschieden werden. Diese Schichten zeichnen sich durch eine Schichtstruktur aus, die die Eindiffusion von Sauerstoff nach der Deposition verhindert und daher, verglichen mit anderen nc-Si Schichten, zu geringen Sauerstoffkonzentrationen von  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  führt.
- Eine Modellierung des Schichtwachstums ermöglicht das nähere Verständnis der verschiedenen physikalischen und chemischen Vorgänge während der Abscheidung von Dünnschichten. Diese Arbeit stellt eine thermodynamische Modellierung der Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Substrattemperatur vor. Das Modell zeigt, dass die Diffusion der Precursor vom Draht zum Substrat den limitierenden Schritt der Schichtabscheidung darstellt.

# Summary

Nanocrystalline semiconductors may serve for optical and thermoelectric sensors, thin film transistors and solar cells. In order to test their potential for various applications, nanocrystalline silicon (nc-Si) and nanocrystalline silicon-germanium (nc-SiGe) recently attracted a lot of worldwide research interest. Since providing high deposition rates, hot-wire chemical vapour deposition (HW-CVD) is an interesting alternative to the commonly used plasma-enhanced chemical vapour deposition (PE-CVD) process for growing nanocrystalline semiconductors. The electronic quality of samples deposited by HW-CVD is, however, not yet comparable with PE-CVD samples.

This study investigates the deposition of nc-Si and nc-SiGe by HW-CVD. It is directed towards a better understanding of the physical properties of the deposited thin films, and of the correlation of these properties with varying deposition conditions. In contrast to HW-CVD of amorphous silicon, only little information is available on HW-CVD of nanocrystalline semiconductors. The origin of the high oxygen contaminations of HW-CVD nc-Si is not yet resolved. The effects of film morphology and texture on the optoelectronic properties as well as the interpretation of photoluminescence spectra are unsolved questions. In the case of nc-SiGe, both the possibility of a direct deposition at acceptable rates without a thermal crystallisation and the suitability for thermoelectric applications are not yet shown.

This work presents scientific progress in the following areas:

- The radiation of the wires leads to an increase in substrate temperature. The amount of this increase depends on the geometry of the deposition chamber, the filament temperature, and the substrate temperature itself. An analytical treatment shows that the substrate temperature rises by about 40 to 140 K, depending on the deposition conditions.
- Nanocrystalline silicon-germanium is usually produced by depositing an amorphous PE-CVD SiGe layer and a subsequent thermal crystallisation. This work for the first time presents the direct deposition of nc-SiGe by HW-CVD. Direct deposition can avoid the high temperature process of crystallisation, thereby extending the choice of substrate materials, and enabling integration with microelectronics' and microsystems' components.
- In contrast to amorphous SiGe, the germanium content of nc-SiGe cannot simply be derived by a determining the optical energy gap. Therefore this work compares the quantification of the germanium content by means of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and secondary ion mass spectrometry. Combining these three methods greatly improves the precision of the quantitative results.

- Thermopower measurements prove that Seebeck coefficients in the range of 200 to 250  $\mu\text{V/K}$  of doped nc-SiGe HW-CVD layers are similar to those of layers deposited by other methods.
- Nanocrystalline silicon layers generally exhibit a broad photoluminescence line between 0.9 and 1.0 eV. The origin of this peak is not yet resolved in literature. The results presented here strongly indicate that this photoluminescence line arises from recombination between band-tail states at the grain boundaries of the nanocrystals.
- In crystalline silicon, oxygen favours the formation and activation of electronic defects. Nanocrystalline silicon layers deposited by HW-CVD exhibit high oxygen concentrations of  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . This study reveals that oxygen quickly diffuses into the layers after deposition. An estimation of the diffusion constant supports the conclusion that a system of interconnected cavities enables the fast oxygen uptake.
- Growth morphology and texture strongly affect the quality of nanocrystalline semiconductors. Nanocrystalline Si solar cells reach highest efficiencies if a  $\langle 110 \rangle$ -texture is present. In this work, a new kind of graphite filaments instead of tantalum or tungsten wires produces nc-Si films with an exclusive  $\langle 110 \rangle$ -texture. In contrast to films grown from metal wires, no microvoids are present in these samples, favourably preventing oxygen uptake, and resulting in a greatly reduced oxygen content as compared with other nc-Si layers.
- Finally, this work presents a thermodynamic model of the growth rate in order to better understand the physical and chemical processes during HW-CVD. The model shows that the diffusion of precursors from the heated filament to the substrate is the limiting step of this deposition process.

# 1 Einleitung

Nanokristalline Werkstoffe haben aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften auf weiten Anwendungsgebieten zu innovativen Neuentwicklungen geführt. Sie sind daher ein Schwerpunkt des materialwissenschaftlichen Forschungsinteresses. Nanokristalline Materialien bestehen aus Kristallen, welche eine Kristallitgröße von wenigen bis ungefähr hundert Nanometern besitzen. Die kleinen Kristallitgrößen bedingen eine hohe Dichte an Korngrenzen innerhalb des Materials. Dadurch ist die Anzahl der Atome an den Korngrenzen nicht mehr gegenüber der Zahl der Atome innerhalb der Kristallite vernachlässigbar. Die besonderen mechanischen, optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften beruhen auf der Tatsache, dass sich nanokristalline Materialien nicht im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befinden.

Die folgende Zusammenstellung bietet einen Ausschnitt aus dem vielfältigen Anwendungsbereich nanokristalliner Materialien:

- Einsatzgebiete nanokristalliner Keramiken sind z.B. Gassensoren im Abgassystem von Automobilen. Die kleinen Kristallitgrößen ermöglichen geringere Schichtdicken bei den eingesetzten Verbundwerkstoffen und verringern dadurch die benötigten Sintertemperaturen. Dies ermöglicht eine gleichzeitige Sinterung mit gassensitiven Perowskiten [1].
- Bestimmte Hochtemperatursuperleiter besitzen eine nanokristalline Struktur [2].
- Nanokristalline Ferromagnete gelten als aussichtsreichste weichmagnetische Materialien für alle Anwendungen, in denen möglichst verlustarme und schnelle Ummagnetisierungen erfolgen sollen (z.B. in Transformatoren, Leseköpfen, Abschirmungen).
- Nanokristallines Silicium (nc-Si) eignet sich als photovoltaisches Material [3]. Im Gegensatz zu amorphem Silicium zeigt nc-Si keine lichtinduzierte Degradation des Wirkungsgrades (STAEBLER-WRONKI-Effekt [4]).
- Dotierte nanokristalline Silicium-Germanium Schichten eignen sich aufgrund hoher Thermokräfte, niedriger elektrischer Widerstände und Wärmeleitfähigkeiten als thermoelektrische Bauelemente [5].

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den beiden letztgenannten Themenkomplexen. Die dafür benötigten Schichten wurden sämtlich mittels der thermokatalytischen Abscheidung (Hot-Wire Chemical Vapour Deposition – HW-CVD) hergestellt. Dieses Verfahren besitzt im Vergleich zur sonst häufig verwendeten Plasma-unterstützten Chemischen Gasphasenabscheidung (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition – PE-CVD) den Vorteil hoher Abscheideraten, die maximal 50 Å/s betragen [6]. Ein weiterer Vorteil von mit HW-CVD hergestellten Schichten ist ihr geringer Wasserstoffgehalt [7].

Seit den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde viel Forschungsarbeit in die Entwicklung von HW-CVD investiert. Diese brachte insbesondere für die Abscheidung von amorphem Silicium (a-Si:H) viele neue Erkenntnisse, die in die Abscheidung einer gänzlich aus HW-CVD hergestellten amorphen Solarzelle mit dem Wirkungsgrad von 8.8% mündeten [8]. Das Verständnis der HW-CVD Abscheidung von nanokristallinem Silicium und nanokristallinem Silicium-Germanium ist hingegen noch ungenügend. Dort warten noch viele offene Fragen auf ihre Beantwortung. Unter anderen gibt es noch keine zufriedenstellenden Antworten auf folgende Fragen:

- Wie stark erhöht die Wärmeabstrahlung der Drähte die Substrattemperatur?
- Gibt es Alternativen zu den bisher verwendeten Drähten aus Wolfram und Tantal?
- Wie kann das Photolumineszenzspektrum von nc-Si interpretiert werden?
- Viele nc-Si HW-CVD Schichten weisen hohe Sauerstoffkonzentrationen in der Größenordnung  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  auf. Was sind die Ursachen und wie können die Sauerstoffkonzentrationen verringert werden?
- Welche Auswirkungen hat die Textur auf die Schichteigenschaften? Haben wie bei nc-Si aus PE-CVD auch Schichten aus HW-CVD mit  $\langle 110 \rangle$ -Textur höhere Schichtqualität?
- Wodurch wird die Wachstumsgeschwindigkeit bei der Abscheidung limitiert? Welchen Einfluss hat dabei die Diffusion der Precursor?
- Kann nanokristallines Silicium-Germanium direkt ohne den Zwischenschritt der Kristallisation abgeschieden werden?
- Welches Messverfahren eignet sich am besten zur Bestimmung des Germanium-Gehaltes in den Schichten?
- Eignet sich dieses Material für thermoelektrische Anwendungen?

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diese Fragen zu beantworten. Nach einem Überblick über die Materialeigenschaften von nanokristallinem Silicium und Silicium-Germanium (Kap. 2), dem verwendeten Herstellungsverfahren HW-CVD (Kap. 3) und die wichtigsten Charakterisierungsmethoden (Kap. 4) bietet das Kap. 5 eine Zusammenfassung der Untersuchungen an nanokristallinen Silicium-Germanium Schichten. Das Kap. 6 behandelt strukturelle und optoelektronische Eigenschaften von nanokristallinem Silicium aus HW-CVD. Das Kap. 7 stellt ein Modell zur Wachstumsmodellierung von HW-CVD Schichten vor

## 2 Die Materialien

### 2.1 Nanokristallines Silicium

Die strukturelle Eigenschaft Korngröße  $L$  beeinflusst die elektrischen und optischen Eigenschaften des Materials Silicium (chemische Ordnungszahl 14) sehr. Deshalb unterscheidet man neben den beiden Extrema einkristallines Silicium (c-Si,  $L = \infty$ ) und amorphes Silicium (a-Si,  $L = 0$ ) zwischen polykristallinem (poly-Si,  $L \approx 0.1 \dots 2 \text{ cm}$ ), mikrokristallinem ( $\mu\text{c-Si}$ ,  $L \approx 0.1 \dots 1000 \text{ }\mu\text{m}$ ) und nanokristallinem Silicium (nc-Si,  $L \approx 3 \dots 100 \text{ nm}$ ). Die genauen Abgrenzungen zwischen den letzteren drei sind fließend und werden in der Literatur leider zum Teil in unterschiedlicher Weise gebraucht. Zusätzlich existieren die Bezeichnungen proto-kristallines [9,10] oder nanomorphes [11] Silicium für nanokristalline Schichten mit einem geringen Anteil der kristallinen Phase.

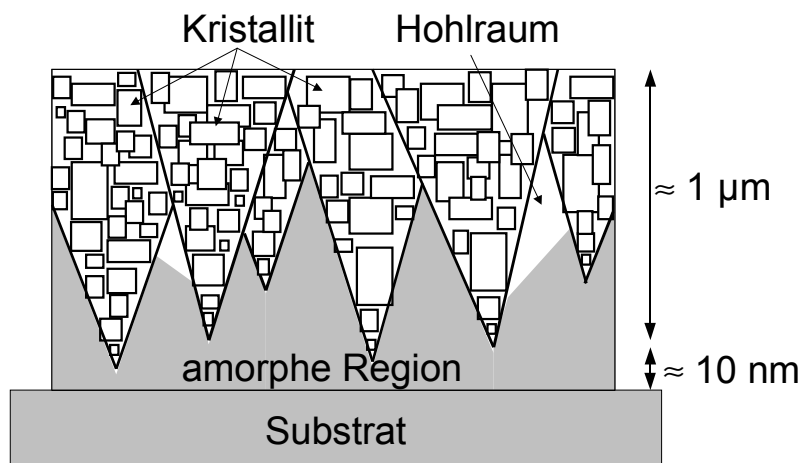


Abb. 1: Schemazeichnung des Querschnitts durch eine nanokristalline Schicht. Das Schichtwachstum beginnt mit einer dünnen amorphen Schicht, deren Dicke je nach Depositionsbedingungen wenige Nanometer beträgt. Beim weiteren Wachstum entstehen die ersten Kristallite, die in kolumnarer Anordnung wachsen. Insbesondere bei hohen Wachstumsraten entstehen zwischen den einzelnen Kolumnen Hohlräume, die schnelle Diffusionskanäle für Luftsauerstoff und Wasser bilden.

Nanokristallines Silicium wurde erstmals von VEPREK UND MARECEK im Jahr 1968 unter Verwendung des PE-CVD Verfahrens hergestellt [12]. Strukturelle Untersuchungen an nc-Si-Proben haben gezeigt, dass beim Schichtwachstum auf Glassubstraten zuerst eine wenige nm dicke amorphe Schicht wächst [13]. Die Dicke dieser Schicht ist im Wesentlichen von der Wasserstoffverdünnung abhängig. Steigender Wasserstoffgehalt im Prozessgas führt zu kleineren Dicken der Nukleationsschicht, da der Wasserstoff zu vermehrtem Ätzen von schwachen Bindungen führt [14]. Die Nukleationsschicht kann bei Wahl extrem hoher Wasserstoff-



verdünnung sogar ganz entfallen [15]. Erst im Anschluss bilden sich erste kristalline Keime. Eine steigende Wasserstoffverdünnung führt zwar zu einer Verminderung der Zahl der Keime, gleichzeitig aber auch zu einer Vergrößerung der durchschnittlichen Keimgröße. Die untere Grenze für die Keimgröße beträgt aus thermodynamischen Gründen ungefähr 1-2 nm [16]. Im Verlauf der Deposition wachsen die Keime nach und nach zusammen, so dass sich kolumnare Anordnungen von Kristalliten ausbilden. Diese kolumnaren Strukturen, deren Größe 0.2  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$  beträgt, wurden in früheren Veröffentlichungen oft irrtümlich als Kristallite bezeichnet [6,17,18], bestehen aber, wie die Schemazeichnung in Abb. 1 veranschaulicht, selbst aus einzelnen Kristalliten. Der kristalline Anteil  $X_C$  ist von der Dicke abhängig und steigt im Verlauf des Schichtwachstums an. Deshalb ist es wichtig, bei der Charakterisierung von Schichteigenschaften nur Schichten gleicher Dicke zu vergleichen. Die Schwierigkeit bei der Untersuchung von nc-Si liegt in der Tatsache begründet, dass es sich hierbei um ein 2-Phasen-System aus amorphem und kristallinem Silizium handelt.

## 2.2 Nanokristallines Silicium-Germanium

Das Halbleitersystem Silicium-Germanium (SiGe) wurde schon seit 1954 intensiv untersucht. Die Arbeiten erfolgten damals im Hinblick auf die Anwendung als thermoelektrisches Material [19]. Getrieben von einer Heizung aus Radioisotopen lieferten Peltierelemente über mehrere Jahre zuverlässig elektrischen Strom. Silicium-Germanium stellte auf diese Weise die Stromversorgung von künstlichen Satelliten im Weltraum sicher [20]. Aufgrund des geringen thermoelektrischen Wirkungsgrades von ungefähr 5% wurde die Energieversorgung im Weltraum jedoch durch Solarzellen auf Si- und GaAs-Basis abgelöst [21].

Die guten thermoelektrischen Eigenschaften von SiGe erlauben neben der Ausnutzung des Seebeck-Effekts (Umwandlung von Wärme in elektrischen Strom) auch die Ausnutzung des Peltier-Effekts (Umwandlung elektrischen Stroms in Wärme). Der Wirkungsgrad der thermoelektrischen Umwandlung von Wärme in elektrische Energie hängt neben den Temperaturen auf der warmen und kalten Seite nur von der thermoelektrischen Güte  $Z$  ab. Die Größe  $Z$  hängt von dem Seebeck-Koeffizienten  $S$ , dem spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho$  und der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_T$  ab und ist definiert als

$$Z = S^2 \rho^{-1} \lambda_T^{-1}. \quad (1)$$

Silicium-Germanium-Kristalle weisen bei ähnlichen Größen von  $S$  und  $\rho$  eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_T$  auf im Vergleich zu reinen Silicium- oder reinen Germanium-Kristallen und damit auch eine höhere thermoelektrische Güte  $Z$  [22]. Theoretische Untersuchungen von BHANDARI UND ROWE [21,23] zeigen, dass Korngrenzen in SiGe-Kristallen die thermische Leitfähigkeit  $\lambda_T$  weiter vermindern.

Neben dem Einsatz als thermoelektrisches Material wird seit wenigen Jahrzehnten SiGe als Material für aktive Halbleiterbauelemente eingesetzt. Silicium-Germanium besitzt deutlich höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten als reines Silicium und erlaubt daher schnellere Schaltzeiten und höhere Taktfrequenzen [24]. Zudem wird für die Herstellung von SiGe eine ähnliche Infrastruktur wie die schon vorhandene für reine Silicium-Bauelemente benötigt.

Auch in der Solarzellentechnik findet SiGe Verwendung. Tandem-Solarzellen (a-Si/a-SiGe) bzw. Triple-Solarzellen (a-Si/a-SiGe/a-SiGe) erreichen Wirkungsgrade von bis zu 12.4 % bzw. 13.0 % [25,26]. Ebenso gibt es Untersuchungen zur Verwendung von multikristallinem SiGe als Solarzellenmaterial [27].

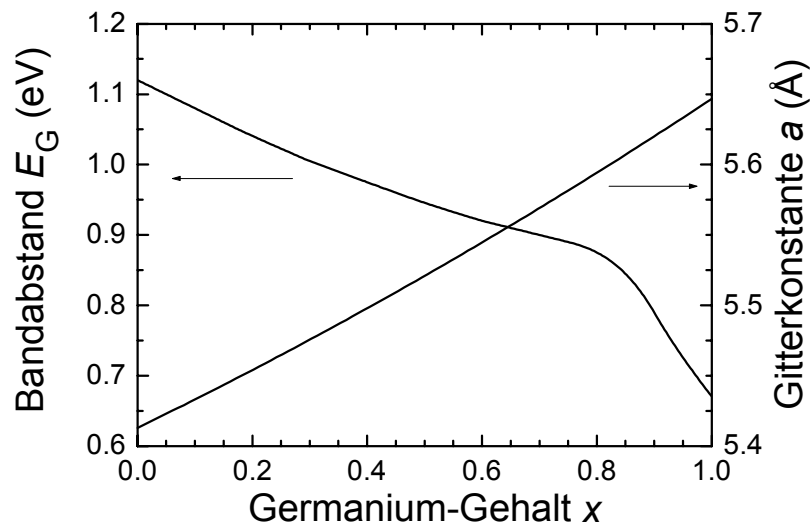


Abb. 2: Bandabstand  $E_G$  und Gitterkonstante  $a$  von  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Kristallen in Abhängigkeit des Germanium-Gehalts  $x$ . Daten aus Referenzen [28] und [29].

Das System SiGe ist physikalisch besonders interessant, da sich der Bandabstand in Abhängigkeit des Germaniumgehaltes  $x$  innerhalb der Grenzen von 0.67 eV (Bandabstand Ge) und 1.12 eV (Bandabstand Si) einstellen lässt (Abb. 2). Sowohl Silicium und Germanium als auch der Mischkristall SiGe kristallisieren in der Diamantstruktur. Allgemein geht man in der Literatur davon aus, dass sich die Silicium- und Germanium-Atome statistisch auf die Gitterplätze verteilen [30]. Die Gitterkonstante von Silicium beträgt 5.42 Å, die von Germanium 5.65 Å. Die Gitterkonstante des Mischkristalls ist nicht linear von der Zusammensetzung abhängig analog dem Gesetz von VEGARD [31], sondern weist eine leichte Kontraktion auf (Abb. 2) [29]. Die quadratische Näherung der Gitterkonstante  $a$  in Abhängigkeit des Germaniumgehaltes  $x$  lautet

$$a = \alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 \quad (2)$$

mit  $\alpha_0 = 5.413$  Å,  $\alpha_1 = 0.198$  Å und  $\alpha_2 = 0.036$  Å.

# 3 Die Abscheidung

## 3.1 Hot-Wire-Verfahren

Die Abb. 3 zeigt ein Prinzip-Bild der Abscheidung von nanokristallinem Silicium mittels HW-CVD. Das Prozessgas  $\text{SiH}_4$  und  $\text{H}_2$  dissoziieren an einem heißen Draht (Drahttemperatur  $T_F = 1400 - 2000^\circ\text{C}$ ) in atomaren Wasserstoff und  $\text{SiH}_x$ -Radikale. Diese Reaktionsprodukte sind – im Gegensatz zu den Ionen im Plasma der PE-CVD Abscheidung – elektrisch neutral, daher erfolgt der Materialtransport vom Draht zum Substrat (Substrattemperatur  $T_S = 150 - 500^\circ\text{C}$ ) durch Diffusion. Wolfram, Tantal und Graphit sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Drahtmaterialien. Der Schmelzpunkt der Drahtmaterialien muss deutlich höher sein als die verwendeten Drahttemperaturen. Zusätzlich müssen die Drähte eine Dissoziation des Ausgangsgases ermöglichen. ZEDLITZ ET AL. [32] und HEINTZE ET AL. [33] zeigten, dass der Dissoziation der Silan-Moleküle ein katalytischer Effekt zugrunde liegt. Sie ummantelten ihren Wolfram-Draht mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und stellten dabei fest, dass auch bei hohen Drahttemperaturen  $T_F$  kein Schichtwachstum stattfand. Erst nach der Beschichtung des Aluminiumoxid-Rohrs mit Molybdän konnten sie wieder Wachstum von a-Si:H feststellen. Aus der Verwendung von heißen Drähten (engl. „hot wire“) resultiert die Bezeichnung Hot-Wire CVD. Insbesondere die Arbeitsgruppe um MATSUMURA (z.B. 34,35,36,37) verwendet statt HW-CVD die Bezeichnung katalytische CVD (Cat-CVD), um den katalytischen Charakter der Dissoziationsreaktion zu unterstreichen.

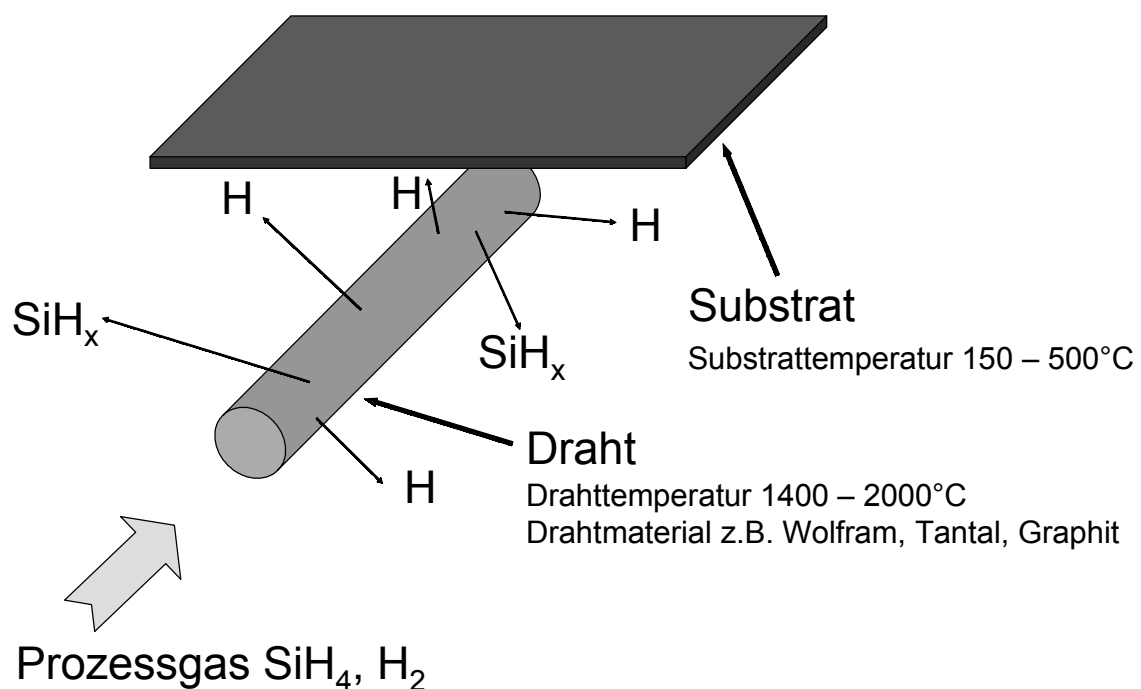


Abb. 3: Prinzip der HW-CVD Abscheidung von nc-Si.

Im Jahr 1978 berichteten JAIN ET AL. erstmalig über die Abscheidung von polykristallinem Silicium mittels HW-CVD [38]. Im darauffolgenden Jahr gelang WIESMANN ET AL. die Herstellung von a-Si:H mit diesem Verfahren [39]. Er benutzte eine auf 1400-1600°C aufgeheizte Wolframfolie als Katalysator. Aufgrund der Tatsache, dass die Qualität dieser Schichten nur unzureichend war, wurde die Abscheidung von a-Si:H durch Hot-Wire CVD erst in den späten achtziger Jahren von MATSUMURA [34,35,36] und DOYLE ET AL. [40] weiterverfolgt. MATSUMURA verwendete für seine Untersuchungen Wolfram-Drähte und arbeitete im Vergleich zu heutigen Arbeiten mit relativ hohen Gasdrücken und Drahtoberflächen. Er berichtet erstmalig über die Möglichkeit der Abscheidung von amorphem SiGe (a-SiGe) mittels HW-CVD [41].

MAHAN ET AL. gelang 1991 ein wichtiger Durchbruch in der Entwicklung des Hot-Wire-Verfahrens, indem er durch geeignete Wahl der Depositionsbedingungen im Parameterraum a-Si:H Schichten herstellte, deren Qualität gleichwertig mit entsprechenden Schichten aus der PE-CVD Abscheidung war [7]. Die Autoren stellten a-Si:H Dünnschichten mit einem Wasserstoffgehalt  $c_H < 1\%$  und einer Urbachenergie  $E_U = 50$  meV vor. Die Veröffentlichung eines solch geringen Wasserstoffgehalts, der bei a-Si:H durch PE-CVD nicht zu erzielen ist, bewirkte, dass weltweit einige Forschungsgruppen begannen, an der Entwicklung und dem Verständnis von HW-CVD zu arbeiten: PAPADOPULUS ET AL. [42] bauten erstmals eine intrinsische Absorberschicht aus HW-CVD in eine amorphe pin-Solarzelle ein und erreichten damit einen Anfangswirkungsgrad  $\eta = 4.3\%$ . Der maximale Anfangswirkungsgrad  $\eta$  einer amorphen Solarzelle mit einem Absorber aus HW-CVD beträgt zurzeit 10.2% [43].

Die ersten nc-Si Dünnschichten stellten MIDDYA ET AL. [6] und BROGUEIRA ET AL. [44] durch Erhöhung der Wasserstoffverdünnung  $r_H$  her. Auch bei der Herstellung von nanokristallinem Material liegen die Wachstumsraten  $W$  bei der Abscheidung mittels HW-CVD um eine Größenordnung höher als bei PE-CVD. Die bisher berichtete maximale Wachstumsrate von nc-Si aus HW-CVD beträgt 50 Å/s [6]. Diese hohen Wachstumsraten sind jedoch nur bei eingeschränkter Materialqualität erreichbar. Typische Wachstumsraten liegen vielmehr in der Region 5 bis 20 Å/s. Dadurch kann die Prozesszeit im Vergleich zu PE-CVD Schichten um den Faktor 10 verringert und entsprechend der Durchsatz einer industriellen Fertigung um denselben Faktor gesteigert werden.

Ein wichtiges Entwicklungsziel von nc-Si aus HW-CVD ist der Einsatz als Solarzelle mit geringem Bandabstand in gestapelten Solarzellenkonfigurationen. Hierbei konkurriert das Hot-Wire Verfahren mit dem PE-CVD Verfahren. Die beste Solarzelle mit einer intrinsischen nanokristallinen Schicht aus HW-CVD besitzt zurzeit einen Anfangswirkungsgrad von 9.1% [45]. Die Autoren erreichen dieses Ergebnis durch eine starke Reduzierung der Substrattemperatur.

Neben der Herstellung von a-Si:H und nc-Si eignet sich das HW-CVD Verfahren auch zur Herstellung von anderen Silicium-basierten Schichten. LILL UND SCHRÖDER [46] haben für eine Solarzelle mit einem a-SiGe Absorber aus HW-CVD einen maximalen Anfangswirkungsgrad von 6.4 % erreicht. Dieses Ergebnis gelang unter Verwendung eines gradierten Bandverlaufes, der sich durch Variation des Germaniumgehaltes leicht einstellen lässt. Untersuchungen zur direkten Abscheidung von nc-SiGe mittels HW-CVD sind in der Literatur bisher noch nicht bekannt.

Dagegen gibt es, insbesondere in Japan, viele Anstrengungen zur Verwendung von HW-CVD bei der Herstellung von Schichten aus  $\text{SiN}_x$ . Diese Schichten finden Verwendung als Isolatoren, Passivierungsschichten und Gate-Dielektrika in Halbleiterbauelementen wie integrierten Schaltkreisen aus GaAs. In diesem Anwendungsgebiet hat PE-CVD den Nachteil, dass das Plasma die darunterliegende Schicht beschädigen kann. Außerdem ist es wichtig, den Wasserstoffgehalt der  $\text{SiN}_x$ -Schichten niedrig zu halten, da die Diffusion von Wasserstoff in andere Schichten zu einer Degradation des Bauelements führt [47]. Als Ausgangsgas eignet sich eine Mischung aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{NH}_3$  [48], aus  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und  $\text{NH}_3$  [49] oder aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{N}_2\text{H}_4$  [50]. Die Schichten aus HW-CVD weisen ähnlich gute elektrische Eigenschaften auf wie solche aus PE-CVD. Zusätzlich ist ihr Wasserstoffgehalt deutlich geringer und sie weisen eine höhere Resistenz gegenüber Säuren auf [37].

Daneben gibt es Arbeiten, die sich mit dem Einsatz des HW-CVD Verfahrens bei der Herstellung von SiC [51,52],  $\text{SiO}_2$  [53] und organischen Siliciumverbindungen [54] beschäftigen. Außerdem bestehen umfangreiche Untersuchungen, nanokristalline Diamantschichten mittels HW-CVD (unter dem Namen „Hot-Filament CVD“) herzustellen [55,56].

### 3.2 Hot-Wire Depositionsanlage

Die in dieser Arbeit vorgestellten HW-CVD Dünnschichten sind in einer kommerziellen Ultrahochvakuum (UHV) Cluster CVD-Anlage der Firma MVSsystems Inc. (Golden, CO, USA) hergestellt. Der Basisdruck in den Depositionskammern liegt bei eingeschalteter Substratheizung in der Größenordnung  $1 \times 10^{-6}$  Pa. Die Anlage besteht aus einer Ladekammer, einer Transferkammer und vier Depositionskammern (eine HW-CVD Kammer, je eine PE-CVD Kammer für intrinsische und dotierte Schichten und eine Sputterkammer für ZnO). Der Probentransfer erfolgt computergesteuert mittels eines Transferarms. Die maximale Probengröße beträgt 6 Zoll  $\times$  6 Zoll (15.24 cm  $\times$  15.24 cm), für die Versuche wurden jedoch Corning 7059 Glassubstrate der Größe 5 cm  $\times$  5 cm sowie für FT-IR-Messungen Silicium-Wafer der Größe 2 cm  $\times$  2 cm beschichtet.

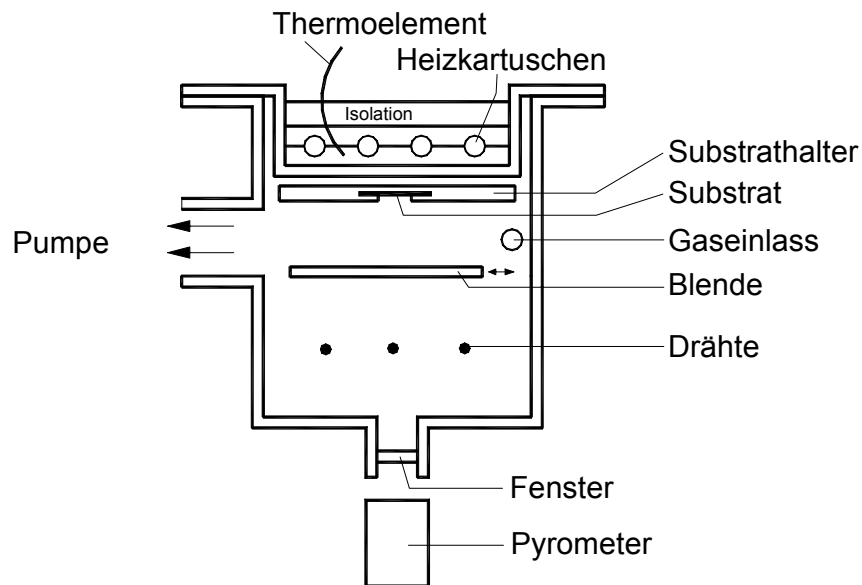


Abb. 4: Die Schemazeichnung zeigt einen Querschnitt durch die verwendete Depositionskammer für die HW-CVD Abscheidung.

Die Abb. 4 stellt eine Schemazeichnung der HW-CVD Kammer dar. Das Substrat führt zur Verbesserung der Schichthomogenität während der Deposition eine Oszillationsbewegung mit einer Amplitude von 3 cm senkrecht zu den Drähten aus. Die Hot-Wire-Kammer kann mit bis zu 14 parallel angeordneten Drähten, deren maximaler Durchmesser 1.5 mm betragen darf, betrieben werden. Die Verschaltung der Drähte erfolgt elektrisch parallel, seriell oder in einer Kombination von beiden. Als Drahtmaterialien wurden zum einen Drähte aus Tantal (Ta) mit dem Durchmesser 0.5 mm verwendet. Tantal (Schmelzpunkt  $T_m = 2996^\circ\text{C}$ ) hat gegenüber dem sonst häufig für HW-CVD verwendeten Wolfram ( $T_m = 3410^\circ\text{C}$ ) den Vorteil der geringeren Silicidbildung [57]. Dadurch erhöht sich die Lebensdauer des Filaments von maximal 10 h bei Wolfram-Drähten auf ungefähr 50 h.

Neben Tantal wurde ein neuer Drahttyp der Firma MVSystems Inc. (Golden, CO) für die Depositionen benutzt [58,59]. Dieser neue Drahttyp besteht größtenteils aus Graphit und ist mit einem Durchmesser von 1.5 mm deutlich dicker als die bisher verwendeten Ta-Drähte. Durch die größere Dicke und die dadurch bedingte Steifheit der Drähte hängen die Graphit-Drähte während der Deposition nicht durch. Somit bleibt während der Deposition der Abstand  $z$  zwischen Draht und Substrat konstant. Da dieser Abstand ein wichtiger Depositionsparameter ist, verbessert sich dadurch die Reproduzierbarkeit der Schichtabscheidung.

Ein weiterer Vorteil der Graphit-Drähte ist ihre hohe Lebensdauer, die der Hersteller mit mindestens 100 Depositionsstunden angibt. Diese Lebensdauer konnte eingehalten und auch größere Depositionsserien ohne Austausch der Drähte hergestellt werden. Damit ist die Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung gewährleistet.

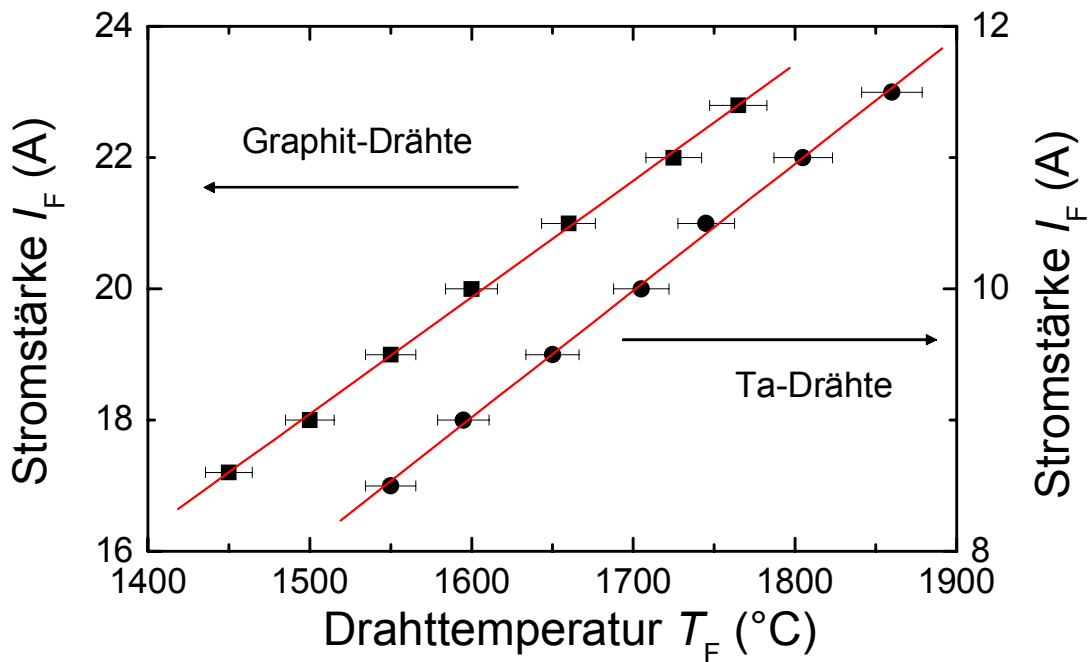


Abb. 5: Zusammenhang zwischen Drahttemperatur  $T_F$  und der elektrischen Stromstärke  $I_F$  für Tantal- und Graphit-Drähte.

Ein optisches Pyrometer bestimmt die Drahttemperatur  $T_F$ . Die Abb. 5 zeigt die Eichkurven zwischen eingestellter Stromstärke  $I_F$  und Drahttemperatur  $T_F$  für die verwendeten Tantal- und Graphit-Drähte. Der Zusammenhang zwischen Stromstärke  $I_F$  und der Drahttemperatur  $T_F$  ist in guter Näherung im untersuchten Temperaturbereich linear. Es gilt also

$$T_F = \tau_0 + \tau_1 I_F, \quad (3)$$

wobei die Temperaturkoeffizienten  $\tau_0(\text{Ta}) = 942 \text{ K}$ ,  $\tau_1(\text{Ta}) = 103 \text{ K/A}$ ,  $\tau_0(\text{Graphit}) = 759 \text{ K}$  und  $\tau_1(\text{Graphit}) = 56 \text{ K/A}$  betragen.

### 3.3 Analytische Bestimmung der wahren Substrattemperatur

Die Hot-Wire-Drähte bewirken durch ihre Wärmeabstrahlung eine Erhöhung der Substrattemperatur  $T_S$  um den Betrag  $\Delta T_S$ . Dieser Effekt ist zwar bekannt, wird aber in den meisten Veröffentlichungen über HW-CVD, bei denen die Substrattemperatur  $T_S$  angegeben wird, nicht berücksichtigt oder zumindest nicht erwähnt. FEENSTRA [60] simuliert die Temperaturerhöhung für den von ihm verwendeten Reaktor. Da die Berechnungen jedoch numerisch erfolgen, ist eine Übertragung dieser Ergebnisse auf andere Depositionsanlagen nicht ohne weiteres möglich. Deshalb stellt dieses Kapitel eine analytische Bestimmung der Temperaturerhöhung durch die Drähte unter Verwendung des STEFAN-BOLZMANN-Gesetzes vor und ermöglicht damit eine Übertragung auf verschiedene HW-CVD Reaktoren.

Die Erhöhung der Substrattemperatur  $\Delta T_S$  ist von den Parametern Drahttemperatur  $T_F$ , Zahl der Drähte  $N_F$ , Gesamtemissionsvermögen  $\epsilon_t$  des Drahtes, Radius des Drahtes  $r_F$ , Abstand zwischen Draht und Substrat  $d_{F-S}$ , Abstand zweier benachbarter Drähte  $d_{F-F}$ , der Substrattemperatur  $T_S$  und von der Position  $x$  auf der Substratoberfläche abhängig. Die Abb. 6 veranschaulicht die verwendeten geometrischen Größen.

Die folgende Berechnung der Temperaturerhöhung  $\Delta T_S$  gilt unter folgenden Annahmen:

- Die Temperaturerhöhung entsteht nur durch die elektromagnetische Strahlung, die die Drähte emittieren. Die Wärmeleitfähigkeit durch Stoßprozesse im Gas wird vernachlässigt. Aufgrund des geringen Druckes  $p \approx 10$  Pa (während der Deposition) in der Depositionskammer ist dies eine sinnvolle Annahme.
- Da die Drähte mit einer Länge von  $L_F = 16$  cm deutlich größere Abmessungen als das Substrat (quadratisch mit Kantenlänge 5 cm) besitzen, wird die Temperaturerhöhung parallel zu den Drähten als konstant angesehen. Nur die Position auf dem Substrat rechtwinklig zu den Drähten beeinflusst  $\Delta T_S$ .
- Chemische Reaktionen werden als Wärmequelle bzw. -senke vernachlässigt.
- Sämtliche Strahlungsleistung wird auf dem Substrat absorbiert, d.h. der Absorptionsgrad  $\alpha$  des Substrates ist gleich 1. Da  $\alpha$  in Wirklichkeit kleiner eins ist, gibt die Berechnung eine obere Abschätzung der Temperaturerhöhung an.

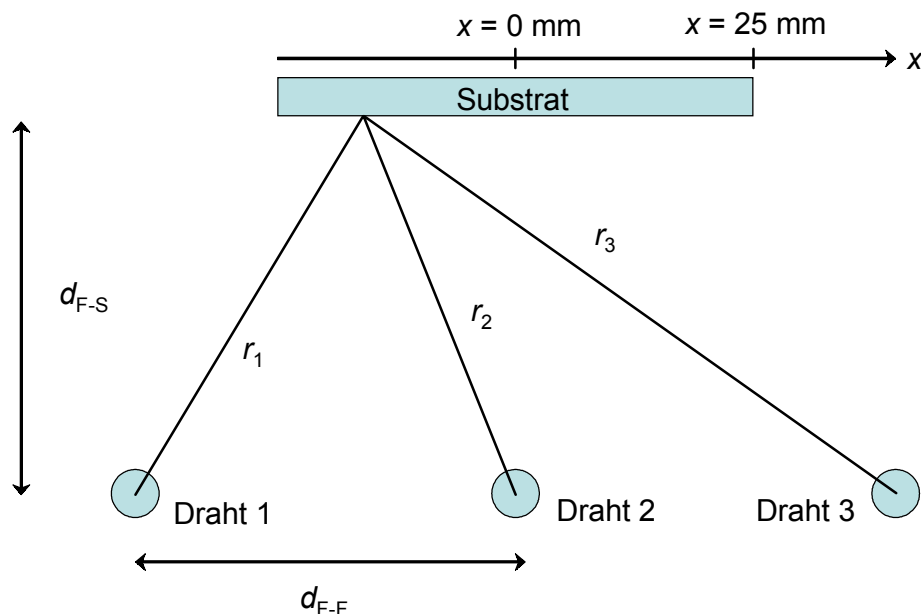


Abb. 6: Querschnitt senkrecht zu den Drähten und dem Substrat: Abstand zwischen Draht und Substrat  $d_{F-S}$ , Abstand zwischen zwei Drähten  $d_{F-F}$ , Position  $x$  auf dem Substrat, Abstände  $r_1$ ,  $r_2$  und  $r_3$  zwischen den Drähten und der Position  $x$  auf dem Substrat.



Die elektromagnetische Strahlungsleistung pro Drahtoberfläche  $P/A_F$  ist nach dem STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz proportional zum Gesamtemissionsvermögen  $\varepsilon_t$  und zur vierten Potenz der Drahttemperatur  $T_F$ . Es gilt

$$\frac{P}{A_F}(T_F) = \varepsilon_t(T_F)\sigma T_F^4. \quad (4)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\sigma$  ist hierbei die STEFAN-BOLTZMANN-Konstante ( $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ ). Die Materialkonstante  $\varepsilon_t$  ist ebenfalls eine Funktion der Drahttemperatur und ist für die betrachteten Ta-Drähte im relevanten Temperaturbereich von 1000 bis 2500°C in guter Näherung linear von der Temperatur abhängig. Es gilt

$$\varepsilon_t(T_F) = \beta_0 + \beta_1 T_F \quad (5)$$

mit  $\beta_0 = -8.49 \times 10^{-3}$  und  $\beta_1 = 1.3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [61].

Für eine typische Drahtkonfiguration (3 parallele Drähte mit einer Gesamtlänge von  $L = 50$  cm und einem Radius  $r_F = 0.25$  mm) ergibt sich bei einer Drahttemperatur  $T_F$  von 2073 K eine Strahlungsleistung von  $P = 214$  W. Dafür wird eine elektrische Leistung  $P_{el}$  von

$$P_{el} = UI_F \approx 23 \text{ V} \times 11 \text{ A} = 253 \text{ W} \quad (6)$$

benötigt. Nach Abzug der unvermeidbaren ohmschen Verluste an Leitungs- und Kontaktwiderständen stimmt die elektrische Leistung gut mit der Strahlungsleistung überein. Folglich ist die obige Annahme, dass der Wärmetransport durch das Gas vernachlässigt werden kann, bestätigt.

Aufgrund der großen Länge der Drähte erzeugt jeder Draht abgesehen von den Randbereichen ein zylindersymmetrisches Strahlungsfeld. Da die integrierte Strahlungsleistung über eine beliebige Zylinderfläche konstant und die Zylinderfläche proportional zum Abstand  $r$  vom Drahtmittelpunkt ist, zeigt die Strahlungsleistung pro Fläche eine Abhängigkeit proportional zu  $r^{-1}$

$$P/A = \alpha \sigma (T(r))^4 \propto r^{-1}. \quad (7)$$

Mit Hilfe der Proportionalitätskonstante  $b$  kann nun die Temperatur  $T(r)$  in der Entfernung  $r$  vom Drahtmittelpunkt bestimmt werden durch

$$T(r) = \sqrt[4]{b/\alpha r}, \quad (8)$$

wobei sich  $b$  aus

$$b = \frac{P}{A_F} r_F \quad (9)$$

ergibt. Bei der Verwendung von 3 parallelen Drähten, wie sie in unserem Aufbau vorliegt, berechnet sich, da sich die Strahlungsleistungen addieren, die Temperatur  $T(x)$  an der Position  $x$  folgendermaßen

$$T(\bar{x}) = \sqrt[4]{(T_1(r_1))^4 + (T_2(r_2))^4 + (T_3(r_3))^4 + (T_s)^4}, \quad (10)$$

wobei  $T_s$  die Temperatur am Ort  $\bar{x}$  ohne Einfluss der Drähte sowie die  $T_i$  den Temperatureinfluss des  $i$ -ten Drahtes darstellt. Da aufgrund geometrischer Betrachtungen

$$\begin{aligned} r_1 &= \sqrt{d_{S-F}^2 + (d_{D-D} + x)^2} \\ r_2 &= \sqrt{d_{S-F}^2 + x^2} \\ r_3 &= \sqrt{d_{S-F}^2 + (d_{D-D} - x)^2} \end{aligned} \quad (11)$$

gilt, folgt aus Gleichungen (8) und (10)

$$T(d_{S-F}, d_{F-F}, x) = \sqrt[4]{\frac{b}{\sqrt{d_{S-F}^2 + (d_{F-F} + x)^2}} + \frac{b}{\sqrt{d_{S-F}^2 + x^2}} + \frac{b}{\sqrt{d_{S-F}^2 + (d_{F-F} - x)^2}} + T_s^4}. \quad (12)$$

In Abb. 7 ist für typische Versuchsparameter der Temperaturverlauf in der Reaktionskammer zwischen den drei Drähten und dem Substrat dargestellt. Abb. 8 zeigt die Temperaturerhöhung  $\Delta T = T(d, x, z) - T_s$  am Substrat in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_s$  und der Drahttemperatur  $T_F$ . Im typischen Depositionsregime beträgt die Temperaturerhöhung zwischen 40 und 140 K. Für den interessanten Bereich der Niedertemperaturanwendungen findet man für  $T_s = 30$  K bei den typischen Drahttemperaturen von 1600 bis 1800°C bei der gegebenen Kammergeometrie Temperaturerhöhungen durch die Strahlung der Drähte von 170 bis 230 K. Diese relativ hohen Werte können jedoch durch eine Vergrößerung des Abstandes  $z$  zwischen Draht und Substrat verringert werden. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass größere Draht-Substratabstände auch zu kleineren Wachstumsraten  $W$  führen.

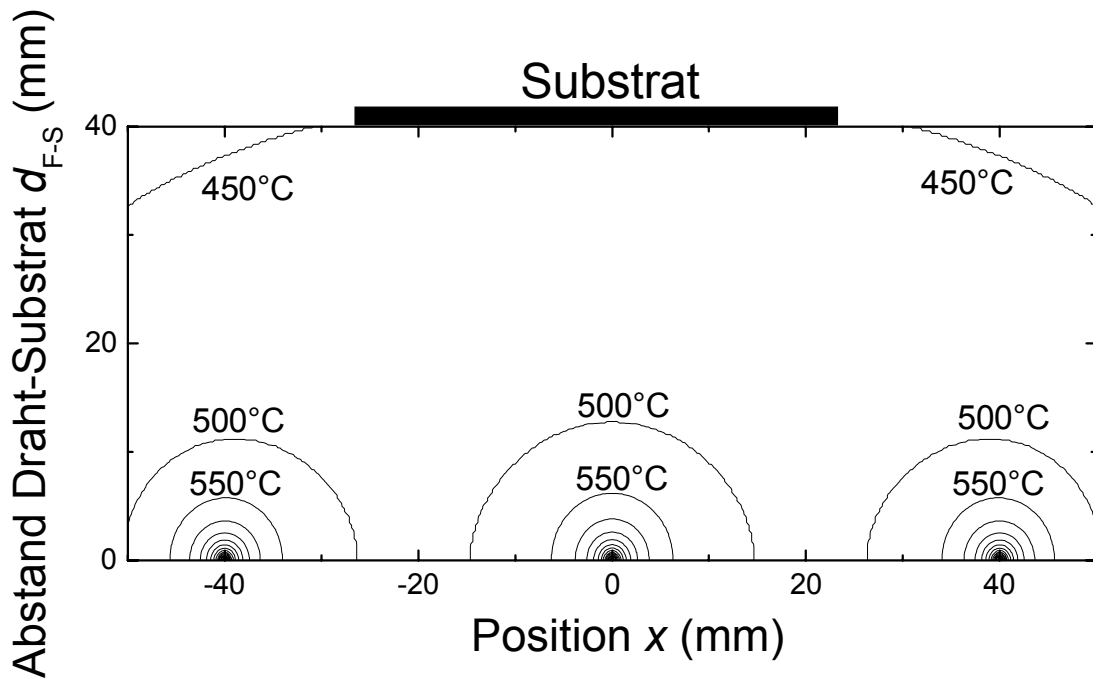


Abb. 7: Temperaturverlauf in der Depositionskammer bei typischen Versuchsparametern Substrattemperatur  $T_S = 400^\circ\text{C}$  und Drahttemperatur  $T_F = 1800^\circ\text{C}$ . Die Isothermen sind in 50 K Schritten dargestellt.

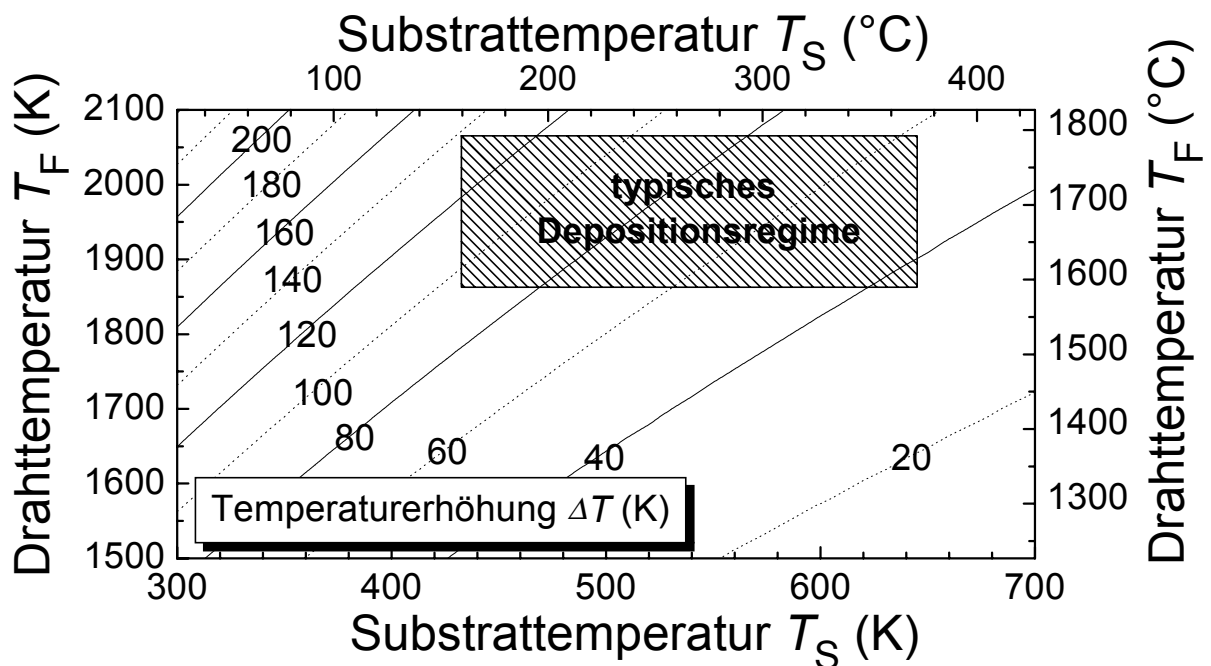


Abb. 8: Temperaturerhöhung  $\Delta T$  am Substrat in Abhängigkeit von der Substrattemperatur ohne Strahlungseinfluss  $T_S$  und der Drahttemperatur  $T_F$ . Im typischen Depositionsregime beträgt die Temperaturerhöhung 40 bis 140 K.

## 4 Die Charakterisierung

Dieses Kapitel stellt die wichtigsten Charakterisierungsmethoden vor, mit denen die in der HW-CVD Anlage hergestellten Si- und SiGe-Dünnschichten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften charakterisiert werden.

### 4.1 Spektrale Transmission

Bei der Messung der spektralen Transmission von Dünnschichten auf transparenten Substraten erhält man ein Interferenzmuster, das aufgrund der Brechung des Lichtes an den beiden Grenzschichten Luft-Schicht und Schicht-Substrat entsteht. Der Verlauf dieses Interferenzmusters ermöglicht bei nanokristallinen Proben die Bestimmung der Schichtdicke  $d$ , des Brechungsindex  $n$  und des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  im höherenergetischen Bereich. An amorphen Proben kann zusätzlich aus dem Verlauf des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  der optische Bandabstand  $E_{G,opt}$  berechnet werden. Die Ref. [62], [63] und [64] fassen die theoretischen Grundlagen hierfür zusammen. Die Messungen wurden an einem kommerziell erhältlichen UV-Vis-NIR Spektrometer (Cary 5E, Fa. Varian) im Wellenlängenbereich von 400 bis 2000 nm durchgeführt.

### 4.2 Raman-Spektroskopie

Photonen, die auf Moleküle treffen und dabei nicht absorbiert werden, werden an diesen gestreut. Diese Streuung kann entweder elastisch oder inelastisch sein. Bei der elastischen Streuung ändert sich der Schwingungszustand des Moleküls und damit auch die Frequenz des Photons nicht. Diese Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Bei der inelastischen Streuung tritt der Raman-Effekt auf, durch den das Photon einen Energiebetrag abgeben oder aufnehmen kann, der der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Molekülschwingung entspricht. Ein Molekül oder Festkörper kann einerseits Energie des Photons aufnehmen, dann wird das Streulicht rotverschoben. Die beobachtete Streulinie wird als Stokes-Linie bezeichnet. Wenn sich andererseits die Molekül- oder Gitterschwingung nicht im Grundzustand befindet, kann das Molekül bzw. Gitter Energie abgeben und das blauverschobene Streulicht bildet die Anti-Stokes-Linie. Dieser Effekt wurde erstmals durch RAMAN UND KRISHNAN in [65] nachgewiesen. Für diese Arbeit erhielt RAMAN im Jahr 1930 den Nobelpreis für Physik.

Anhand von Auswahlregeln lässt sich berechnen, welche Molekül- oder Gitterschwingungen Raman-aktiv sind. Das daraus resultierende Raman-Spektrum hilft, Aussagen über die Struktur des zu untersuchenden Stoffes zu machen. Die Auftragung des Raman-Spektrums erfolgt

üblicherweise gegen spektroskopische Wellenzahlen  $\Delta\nu = (\lambda_{\text{in}} - \lambda_{\text{out}})^{-1}$ . Hierbei ist  $\lambda_{\text{in}}$  die Wellenlänge des einfallenden und  $\lambda_{\text{out}}$  die des gestreuten Lichts.

Das transversal-optische (TO) Raman-Spektrum von c-Si besitzt einen scharfen Peak bei der Wellenzahl  $\Delta\nu = 520 \text{ cm}^{-1}$  mit der Halbwertsbreite (HWB)  $3.5 \text{ cm}^{-1}$  [66]. Das entsprechende Spektrum von a-Si hingegen weist einen breiten Peak bei  $480 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Halbwertsbreite von ungefähr  $65 \text{ cm}^{-1}$  auf [67]. Das Spektrum von nc-Si setzt sich aus drei Anteilen zusammen: der kristallinen Komponente bei  $520 \text{ cm}^{-1}$ , der amorphen Komponente bei  $480 \text{ cm}^{-1}$  sowie aus einer Komponente bei  $496 \text{ cm}^{-1}$ , die durch Streuung an den Kristallitoberflächen entsteht. In Abhängigkeit von der Kristallitgröße variiert die Lage des kristallinen Peaks. Bei kleinen Kristallitgrößen von  $5 \text{ \AA}$  verschiebt sich die Lage des kristallinen Peaks auf  $513.5 \text{ cm}^{-1}$  bei einer gleichzeitigen Verbreiterung der HWB auf  $14 \text{ cm}^{-1}$  [68].

Gleichung ( 13 ) bietet eine gute Abschätzung für den kristallinen Volumenanteil  $X_C$  von nc-Si

$$X_C = \frac{I_c + I_{\text{gb}}}{I_c + I_{\text{gb}} + y(L)I_a} \quad (13)$$

Hierbei sind  $I_c$ ,  $I_a$  und  $I_{\text{gb}}$  die integralen Intensitäten des kristallinen, des amorphen und des durch die Korngrenzen verursachten Peaks. Die Funktion  $y(L)$  gibt das Verhältnis der Streuquerschnitte zwischen der amorphen und kristallinen Phase an [69] und ist abhängig von der Kristallitgröße  $L$ . Es gilt

$$y(L) = 0.1 + \exp(-L/L_0), \quad (14)$$

mit  $L_0 = 25 \text{ nm}$  [70]. Es ist jedoch zu beachten, dass mechanische Spannungen sowohl die Lage als auch die Intensität der Raman-Peaks beeinflusst [71], so dass die Bestimmung von  $X_C$  nur näherungsweise möglich ist.

### 4.3 Fourier-Transformations Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Molekülschwingungen können nicht nur, wie bei der Raman-Spektroskopie ausgenutzt, durch Streuung von Photonen angeregt werden, sondern auch durch Absorption von infrarotem (IR) Licht. In Tab. 1 sind die wichtigsten IR-aktiven Schwingungsbanden für nanokristallines Silicium zusammengefasst.

Die Peak-Position der Si-O-Si Streckschwingung zeigt mit steigendem Sauerstoffgehalt  $c_O$  eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen [72]. Diese Bande teilt sich in zwei Teilbänder mit Maxima bei  $1050 \text{ cm}^{-1}$  und  $1140 \text{ cm}^{-1}$  auf [73, 74].

Die IR-Transmissionsmessungen wurden in einem Wellenzahlbereich von  $400 \text{ cm}^{-1}$  bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  mit Hilfe eines Fourier-Transformations- (FT) IR-Spektrometers (IFS 48, Fa. Bruker)

durchgeführt. Als Substrat dienen einseitig polierte, schwach p-dotierte kristalline Silicium-Wafer ( $\rho > 5000 \Omega\text{cm}$ ). Zur Eliminierung des Substrateinflusses wird die Transmission der Probe durch die anschließend gemessene Transmission des Referenzsubstrates geteilt.

Tab. 1: Wichtige Schwingungsbanden im Spektrum von nc-Si.

Wellenzahl $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Schwingung	Literatur
460	Si-O-Si	[74]
520	Si-Si	[74]
640	Si-H	[74,75,76,77,78,79]
706	O-Si-O	[74]
780	Si-H und Si-O-Si in gleicher Ebene	[78]
835	Si-H <sub>2</sub>	[74]
840-880	Si-H	[79]
870	Si-H <sub>2</sub>	[74]
935	Si-O-Si	[74]
980-1150	Si-O-Si	[72,74,75,78,80]
1620	O-H	[74]
2000	Si-H amorphe Phase	[75,76,77,78,79]
2100	(SiH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Polyhydride; SiH <sub>x</sub> (x≥2); Kluster von SiH an inneren Oberflächen	[75]
2200	O-Si-H	[74]
2250	H-SiO <sub>3</sub>	[74]
3400-3580	O-H	[74]

#### 4.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Bei der Bestrahlung eines Kristalls mit dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  durch monochromatisches Röntgenlicht der Wellenlänge  $\lambda$  unter einem Winkel  $\theta$  entsteht konstruktive Interferenz, falls die wohlbekannt BRAGG-Beziehung

$$2d_{hkl} \sin \theta = z\lambda \quad (15)$$

durch eine ganze Zahl  $z$  erfüllt ist. Durch die Aufnahme des Röntgenspektrums eines Materials können wichtige kristallographische Informationen wie Netzebenenabstand, Vorzugsrichtung und Kristallitgröße ermittelt werden.

Die Kristallitgröße  $L$  kann anhand der SCHERRER-Formel abgeschätzt werden

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{\text{HWB}} \cos \theta}, \quad (16)$$

wobei  $\beta_{\text{HWB}}$  die Halbwertsbreite in der Auftragung gegen  $2\theta$  und  $K$  ein Formfaktor ist, der je nach Kristallgestalt Werte zwischen 0.89 und 1.39 annehmen kann [81,82]. Neben der Kristallitgröße beeinflussen auch innere mechanische Spannungen, die spektrale Linienbreite des Röntgen-Lichts und geometrische Faktoren die Halbwertsbreite. Bei den kleinen Kristallitgrößen  $D$  der nanokristallinen Halbleiter können jedoch die Abweichungen aufgrund der spektralen Linienbreite und der geometrischen Faktoren vernachlässigt werden. Die maximale Korngröße, bis zu der die SCHERRER-Formel ein geeignetes Werkzeug darstellt, liegt bei ungefähr 100 bis 200 nm [83].

Neben der SCHERRER-Formel gibt es ein weiteres Analyseverfahren zur Bestimmung der Korngröße  $L$  nach WARREN UND AVERBACH [84]. Dieses verwendet eine Fourier-Analyse der Peak-Profile und berücksichtigt die inneren mechanischen Spannungen in den Schichten.

Die Vorzugsorientierung der Schichten kann durch Vergleich der Intensitäten der einzelnen Intensitätsmaxima bestimmt werden. Aufgrund der Tatsache, dass die Absorptionslänge der einfallenden  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung  $L_{\text{Cu,K}\alpha}$  mit ungefähr 71  $\mu\text{m}$  sehr viel größer ist als die Schichtdicke  $d$ , muss zum Vergleich der Intensitäten ein Ausgleichsfaktor  $G$  eingeführt werden [85]. Dieser Faktor berücksichtigt, dass der effektive Weg der Strahlung durch die Dünnschicht mit kleinen Winkeln  $\theta$  ansteigt. Er beträgt für dünne Filme (d.h.  $d \ll L_{\text{Cu,K}\alpha}$ )

$$G = \frac{2d}{L_{\text{Cu,K}\alpha} \sin \theta}. \quad (17)$$

Die Röntgenbeugungsmessungen dieser Arbeit wurden an einem Bruker AXS Spektrometer in der BRAGG-BRENTANO Anordnung durchgeführt. Die  $\text{K}\alpha$ -Linie einer Cu-Röntgenröhre diente als Strahlungsquelle.

## 4.5 Photolumineszenz-Spektroskopie (PL)

Photolumineszenz ist die optische Strahlung eines physikalischen Systems, die durch Anregung des Systems durch Photonen erzeugt wird [86]. Photolumineszenz tritt zusätzlich zur thermischen Schwarzkörperstrahlung auf, die jedes physikalische System der Temperatur  $T > 0$  K emittiert. Die Bestimmung des Photolumineszenzspektrums ermöglicht die Charakterisierung des Materials im Hinblick auf dessen Bandstruktur und elektronischer Defekte.

Der für die Aufnahme der Photolumineszenzspektren verwendete Aufbau erlaubt die Messung der Photolumineszenz im Energiebereich von 0.7 eV bis 2.5 eV. Ein Argonionenlaser (Fa. Spectra Physics) regt die zu messenden Proben, die in einem Closed-Cycle Helium-Kry-

ostaten auf  $T = 11$  K abgekühlt werden, mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 488$  nm ( $E = 2.54$  eV) an. Ein Chopper moduliert dieses Anregungslicht mit einer Frequenz von typischerweise 12 Hz. Die so erzeugte Photolumineszenz wird mittels einer Linse auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (Fa. Yves Jobin) abgebildet. Die Detektion des Lumineszenzlichtes erfolgt entweder mit einem Germaniumdetektor (für Energien  $E < 1.5$  eV) oder mit Hilfe einer CCD-Kamera ( $E > 1.1$  eV).

Ein Vergleich der Photolumineszenzspektren von Proben auf glatter und aufgerauter Substratoberfläche hat gezeigt, dass bei Substraten mit glatter Oberfläche Interferenzen an den Grenzflächen zwischen Substrat und Schicht sowie zwischen Schicht und Luft auftreten, die das Photolumineszenzspektrum verändern. Um diesen Einfluss zu vermeiden, wurden die Proben auf Substraten abgeschieden, die halbseitig mit Diamantpulver der Körnung 20 bis 40  $\mu\text{m}$  aufgeraut wurden.



## 5 Nanokristallines Silicium-Germanium

Dieses Kapitel beschreibt die erstmalige Herstellung von nanokristallinem Silicium-Germanium mit Hilfe der Hot-Wire Gasphasenabscheidung (HW-CVD). Nach der Vorstellung der für die nanokristalline Abscheidung notwendigen Depositionsparameter in Kap. 5.1 vergleicht Kap. 5.2 die Möglichkeiten der Bestimmung des Germaniumgehalts durch Röntgenbeugungsmessungen (XRD), Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und der Ramanspektroskopie. Abschließend behandelt das Kap. 5.3 die thermoelektrischen Eigenschaften spezifischer Widerstand, Seebeck-Koeffizient und thermoelektrische Güte der hergestellten Dünnschichten.

### 5.1 Direkte Abscheidung nanokristallinen Silicium-Germaniums

Der Einsatz des HW-CVD Verfahrens bei der Abscheidung von amorphem Silicium-Germanium (a-SiGe) ist in der Literatur wohlbekannt (vgl. MATSUMURA [41], LILL UND SCHRÖDER [46], NELSON ET AL. [87]). Keine Veröffentlichung beschäftigt sich jedoch bisher mit der Abscheidung von nanokristallinem Silicium-Germanium (nc-SiGe) durch HW-CVD. Da die mit Hilfe des PE-CVD Verfahrens erzielbaren Wachstumsraten  $W$  aufgrund der für die nanokristalline Abscheidung benötigten hohen Wasserstoffverdünnungen  $r_H$  sehr gering sind, beschäftigen sich bisher nur wenige Arbeiten mit der direkten Abscheidung von nc-SiGe mittels PE-CVD. GANGULY ET AL. [88] stellen ihre Abscheidebedingungen für die PE-CVD Abscheidung von nc-SiGe vor. Sie benötigen für die nanokristalline Abscheidung einen Wasserstoffverdünnung  $r_H = [H_2]/([SiH_4]+[GeH_4])$  zwischen  $r_H = 45$  und  $r_H = 272$  und erzielen damit lediglich Wachstumsraten  $W$  zwischen  $W = 0.08 \text{ \AA/s}$  und  $W = 0.36 \text{ \AA/s}$ . Diese Wachstumsgeschwindigkeiten sind für eine industrielle Anwendung deutlich zu niedrig, da die Abscheidung einer  $1 \text{ \mu m}$  dicken nc-SiGe Schicht damit zwischen 7 und 35 h dauert.

Als Alternative zur direkten Abscheidung von nc-SiGe gilt bisher die Abscheidung von a-SiGe mit einer anschließenden thermischen Kristallisation (z.B. Festphasenkristallisation) bei Kristallisationstemperaturen  $T_K > 620 \text{ °C}$ . Die direkte nanokristalline Abscheidung hingegen erspart den Hochtemperaturschritt der Kristallisation und erweitert dadurch das Spektrum der einsetzbaren Substratmaterialien hinsichtlich ihrer Temperaturstabilität.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig mittels HW-CVD nanokristalline Silicium-Germanium Dünnschichten abgeschieden. Die Tab. 2 gibt einen Überblick über die dafür notwendigen Depositionsparameter. Die minimal benötigte Wasserstoff-Verdünnung liegt mit  $r_H = 75$  deutlich über dem benötigten Wert bei der Abscheidung von nc-Si ( $r_{H,nc-Si} \geq 26$ ).

Die bisher erzielten Wachstumsraten liegen mit Werten zwischen 0.4 und 1.8 Å/s um knapp eine Größenordnung höher als bei der PE-CVD Abscheidung und ermöglichen damit sinnvolle industrielle Produktionsprozesse. Eine weitere Steigerung der Wachstumsraten ist durch eine Optimierung der Abscheideparameter und Anlagengeometrie (Abstand zwischen Draht und Substrat, Zahl der Drähte) möglich.

Tab. 2: Typische Versuchsparmeter zur Abscheidung nanokristalliner Silicium-Germanium Dünnschichten mittels HW-CVD.

Größe	Symbol	Wert	Einheit
GeH <sub>4</sub> -Fluss	[GeH <sub>4</sub> ]	0.25 bis 0.50	sccm
SiH <sub>4</sub> -Fluss	[SiH <sub>4</sub> ]	1.6 bis 2.5	sccm
PH <sub>3</sub> -Fluss	[PH <sub>3</sub> ]	0.0014 bis 0.05	sccm
H <sub>2</sub> -Fluss	[H <sub>2</sub> ]	200	sccm
Substrattemperatur	$T_S$	300 bis 550	°C
Drahttemperatur	$T_F$	1700 bis 1850	°C
Gasdruck	$p$	10 bis 20	Pa
Wachstumsrate	$W$	0.4 bis 1.8	Å s <sup>-1</sup>

## 5.2 Germaniumgehalt der Schichten

Der Germaniumgehalt  $x$  einer amorphen Silicium-Germanium Schicht ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ) kann leicht durch die Bestimmung des optischen Bandabstandes  $E_G$  ermittelt werden, denn dieser hängt linear von  $x$  ab [89]. Bei nanokristallinen Schichten eignet sich diese Methode nicht, da nanokristalline Schichten ein Zwei-Phasen-System von kristallinen Bereichen (Kristalliten) in einer amorphen Matrix darstellen. Daher muss der Germaniumgehalt von nc-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> durch andere Messmethoden bestimmt werden. Dazu bieten sich die Röntgenbeugung (XRD), die Ramanspektroskopie und die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) an. Die Bestimmung des Germaniumgehaltes mittels XRD nutzt die Veränderung der Bindungslänge, die Ramanspektroskopie die Veränderung der Molekülschwingungszustände, während bei SIMS-Messungen der Anteil an Germanium in der Schicht massenspektrometrisch bestimmt wird. Dieses Kapitel stellt einen Vergleich dieser drei Methoden vor.

### 5.2.1 Bestimmung des Germaniumgehalts aus der Röntgen-Beugung

Nach dem BRAGG-Kriterium ist der Beugungswinkel  $\theta$  vom Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  abhängig (siehe Gleichung ( 15 )). Da sich der Netzebenenabstand für kubische Kristallsysteme wie Silicium-Germanium aus

$$d_{hkl} = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2} \quad (18)$$

berechnet, wobei  $a$  die Gitterkonstante ist, erhält man konstruktive Interferenz an (220)-Ebenen, falls folgende Bedingung erfüllt ist

$$\frac{a}{\sqrt{2}} \sin \theta = n\lambda. \quad (19)$$

Die Gitterkonstante  $a$  hängt bei SiGe-Mischkristallen in guter Näherung quadratisch vom Germaniumgehalt  $x$  des Kristalls ab (Gleichung (2)). Daher gibt folgende Gleichung

$$\alpha_2 x^2 + \alpha_1 x + \alpha_0 - \frac{\sqrt{2}n\lambda}{\sin \theta} = 0 \quad (20)$$

den Zusammenhang zwischen dem Germaniumgehalt und der Lage des Beugungsmaximums an. Die Lösungen  $x_{1,2}$  dieser quadratischen Gleichung lauten

$$x_{1,2} = -\frac{\alpha_1}{2\alpha_2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_1}{2\alpha_2}\right)^2 + \frac{\sqrt{2}n\lambda}{\alpha_2 \sin \theta} - \frac{\alpha_0}{\alpha_2}}. \quad (21)$$

Während  $x_2$  keine physikalisch sinnvolle Lösung ist, da  $x_2 < 0$ , ist  $x_1$  gleich dem gesuchten Germaniumgehalt  $x_{\text{XRD}}$ . Die Abb. 9 veranschaulicht das Ergebnis. Der Fehler bei der Bestimmung von  $x_{\text{XRD}}$  liegt hauptsächlich in der Bestimmung von  $\theta$ . Aus einer Abschätzung  $\Delta\theta = 0.05^\circ$  folgt  $\Delta x_{\text{XRD}} \approx 0.05$ . Bei reinen Silicium-Schichten ( $x = 0$ ) liegt das Beugungsmaximum bei ungefähr  $2\vartheta = 47.3^\circ$ , steigender Germaniumgehalt führt zu einer Verringerung des Beugungswinkels. Reine Germaniumschichten ( $x = 1$ ) besitzen ein Beugungsmaximum an den (220)-Ebenen bei  $2\vartheta = 45.3^\circ$ .

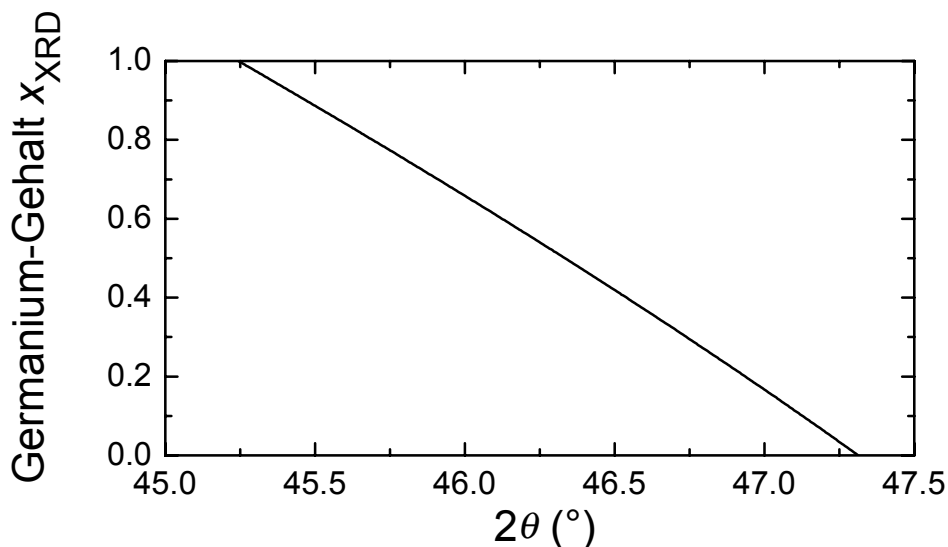


Abb. 9: Zusammenhang zwischen der Lage des (220)-Peaks des XRD-Spektrums und des Germanium-Gehalts  $x_{\text{XRD}}$  der Schicht nach Gleichung (21).

### 5.2.2 Bestimmung des Germaniumgehalts aus der Raman-Spektroskopie

Das Raman-Spektrum von nanokristallinem  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  zeigt drei Maxima, die bei  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  liegen (Abb. 10). Sie entstehen durch Streuung an Ge – Ge Schwingungen, Ge – Si Schwingungen beziehungsweise Si – Si Schwingungen [90,91,92]. Die genaue Lage der Peaks ist abhängig vom Germanium-Gehalt  $x$  der Schichten [93]. Da aber die Intensität der Ge-Ge Linie bei Germaniumkonzentrationen  $x < 0.5$  nur relativ gering und die Abhängigkeit der Lage der Si-Ge Linie von der Germaniumkonzentration nicht-monoton ist, eignet sich für die Bestimmung der Germaniumkonzentration  $x$  anhand des Raman-Spektrums nur die Si-Si Linie. Die Abb. 11 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen der Lage der Si-Si Raman Linie nach Daten von G. GANGULY ET AL. [88] und der daraus bestimmten Germanium-Konzentration  $x_{\text{Raman}}$ . Es gilt

$$x_{\text{Raman}} = \beta_0 + \beta_1 \nu_{\text{Si-Si}}, \quad (22)$$

wobei die Konstanten  $\beta_0 = 8.762$  und  $\beta_1 = 1.695 \times 10^{-2} \text{ cm}$  betragen. Der Messfehler  $\Delta x_{\text{Raman}}$  bei der Bestimmung der Germaniumkonzentration anhand der Lage der Si-Si Raman-Linie liegt in der Tatsache begründet, dass neben der Germaniumkonzentration auch mechanische Spannungen in der Schicht die Lage der Si-Si Raman-Linie beeinflusst. Daher ist eine Abschätzung  $\Delta \nu_{\text{Si-Si}} = 3 \text{ cm}^{-1}$  sinnvoll, so dass  $\Delta x_{\text{Raman}}$  ungefähr 0.05 beträgt.

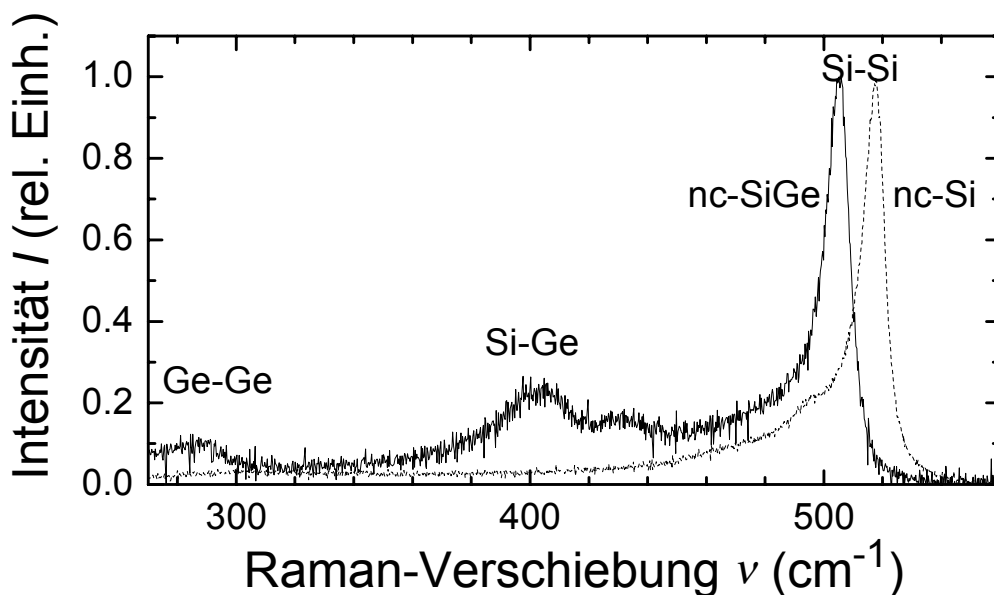


Abb. 10: Das Raman-Spektrum einer nc-SiGe Probe zeigt Streumaxima bei  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ . Die Maxima entstehen jeweils durch Streuung an Ge-Ge Schwingungen, Si-Ge Schwingungen und Si-Si Schwingungen. Die genaue Lage der Maxima ändert sich mit der Germanium-Konzentration der Schichten. Zum Vergleich ist das Raman-Spektrum einer nc-Si Probe gestrichelt eingezeichnet.

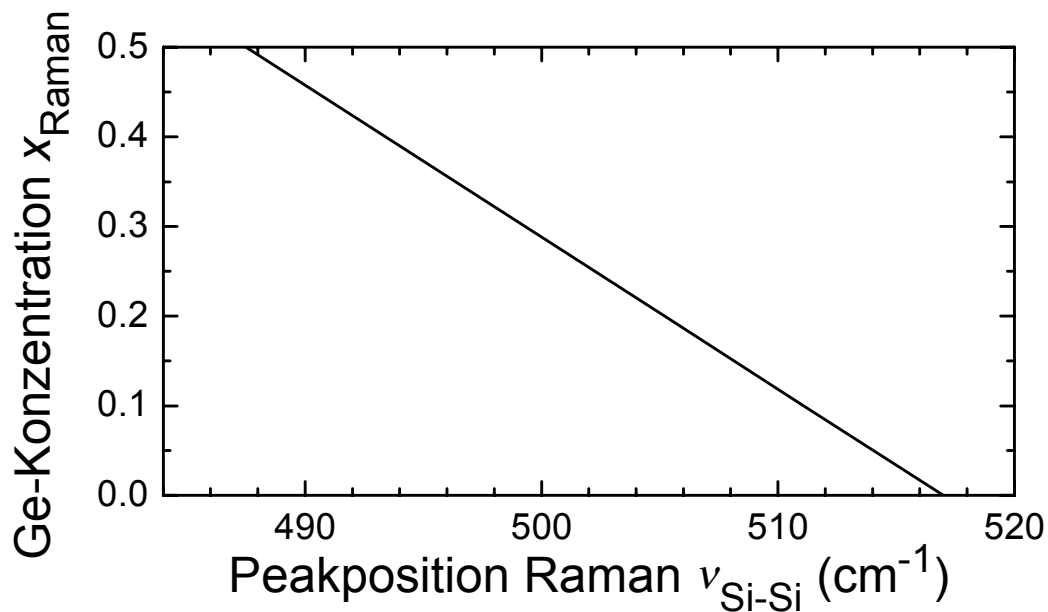


Abb. 11: Zusammenhang zwischen der Lage der Si-Si Ramanlinie in nanokristallinen  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Dünnschichten und der Germaniumkonzentration  $x_{\text{Raman}}$  nach Gleichung ( 22 ).

### 5.2.3 Bestimmung des Germaniumgehalts aus der Sekundärionen-Massenspektrometrie

Bei einer sekundärionen-massenspektrometrischen Messung erhält man als Resultat die Zählraten der untersuchten Massenzahlen. Aus dem Verhältnis der Germanium- zu Silicium-Zählraten kann jedoch nicht direkt auf die Germanium-Konzentration  $x$  geschlossen werden. Dazu ist eine Kalibrierung der jeweiligen SIMS-Messapparatur notwendig. Diese erfolgt durch Messung der Zählraten  $[^{28}\text{Si}]$  und  $[^{70}\text{Ge}]$  von Proben mit bekannter Germanium-Konzentration. Die Abb. 12 zeigt das Ergebnis der durchgeführten Kalibrierung. Die aus der SIMS-Messung bestimmte Germaniumkonzentration  $x_{\text{SIMS}}$  berechnet sich aus

$$x_{\text{SIMS}} = \gamma \frac{[^{70}\text{Ge}]}{[^{70}\text{Ge}] + [^{28}\text{Si}]}, \quad (23)$$

wobei der Kalibrierfaktor  $\gamma = 1.70 \pm 0.06$  beträgt. Der Fehler  $\Delta x_{\text{SIMS}}$  bestimmt sich aus dem Fehler des Korrekturfaktors  $\Delta \gamma$  sowie aus der Standardabweichung der Zählraten während der SIMS-Tiefenprofilmessung. Weiterführende Informationen über das Gebiet der SIMS-Messungen bieten Ref. [94] und [95].

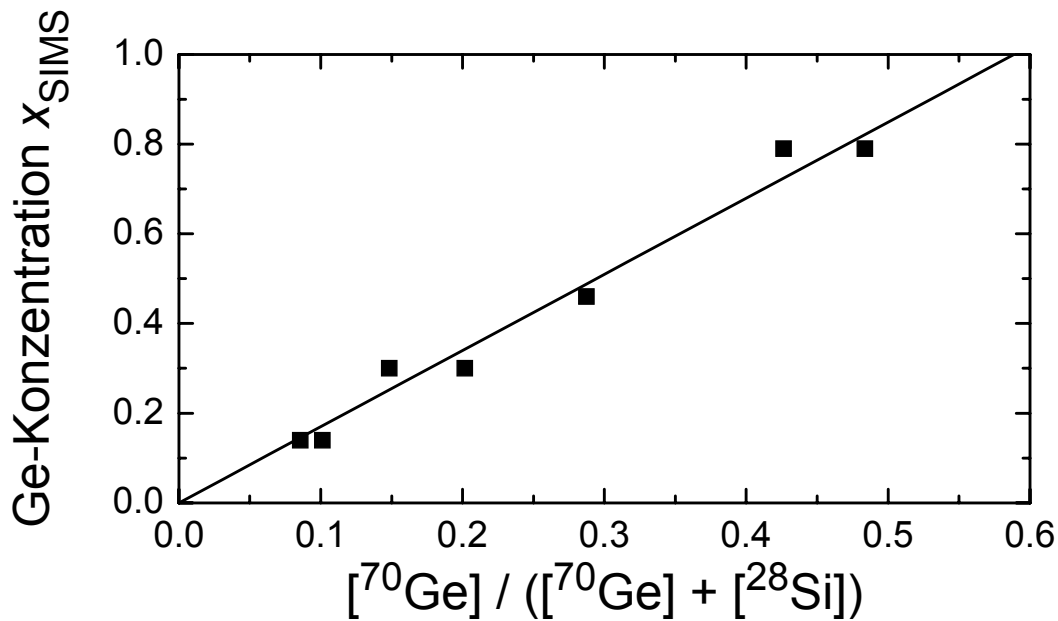


Abb. 12: Kalibrierung der Germanium-Konzentration  $x$  anhand des Quotienten der Zählraten von  $^{70}\text{Ge}$  und  $^{28}\text{Si}$  für das verwendete Sekundärionen-Massenspektrometer.

#### 5.2.4 Vergleich der Messverfahren

Die Tab. 3 stellt einen Vergleich der durch XRD, Raman-Spektroskopie und SIMS ermittelten Daten vor. Zusätzlich ist in dieser Tabelle der aus den drei Einzelmessungen gewichtete Mittelwert  $x$  angegeben. Diese Größe errechnet sich aus

$$x = \frac{\sum_i w_i x_i}{\sum_i w_i}, \quad (24)$$

wobei der Gewichtungsfaktor  $w_i$  definiert ist als

$$w_i = (\Delta x_i)^{-2}. \quad (25)$$

Für alle Proben stimmen die mit Hilfe der drei Messverfahren ermittelten Germanium-Konzentrationen innerhalb ihrer Fehlertoleranzen überein. Allerdings geben SIMS-Messungen in der Regel eine höhere Germanium-Konzentration an als XRD- bzw. Raman-Spektroskopie-Messungen. Die Ursache dafür ist, dass die vermessenen Proben geringe Konzentrationen an Kohlenstoff-Atomen beinhalten ( $c_C < 0.5\%$ ), die zu einer leichten Verringerung der Gitterkonstante und damit zu größeren Beugungswinkeln  $2\theta$  führen. Deshalb unterschätzt die XRD-Messung den Germaniumgehalt der Schichten. Ebenso zu einer Unterschätzung der Germanium-Konzentration führt die Tatsache, dass die verwendete Kalibrierkurve für den Zusammenhang zwischen  $v_{\text{Si-Si}}$  und  $x_{\text{Raman}}$  für reine Silicium-Schichten (d.h.  $x = 0$ ) die Lage der Ra-

man Si-Si-Linie bei  $\nu_{\text{Si-Si}} = 517 \text{ cm}^{-1}$  angibt. Unter vergleichbaren Depositionsbedingungen hergestellte nc-Si Schichten hingegen zeigen alle ein Maximum dieser Linie bei  $\nu_{\text{Si-Si}} = 519 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Kap. 6.3.3). Schon eine Verschiebung der Kalibrierkurve um  $2 \text{ cm}^{-1}$  führt bei der Raman-Spektroskopie zu einer Steigerung der Germaniumkonzentration um 0.035 und damit zu einer deutlich besseren Übereinstimmung der Ergebnisse.

Tab. 3: Vergleich der mittels XRD, Raman-Spektroskopie und SIMS ermittelten Germaniumkonzentration  $x_{\text{XRD}}$ ,  $x_{\text{Raman}}$  und  $x_{\text{SIMS}}$  sowie gewichteter Mittelwert  $x$  aus den drei Messverfahren.

#	$x_{\text{XRD}}$	$x_{\text{Raman}}$	$x_{\text{SIMS}}$	$x$
1	$0.27 \pm 0.05$	$0.31 \pm 0.05$	$0.33 \pm 0.02$	$0.32 \pm 0.02$
2	$0.17 \pm 0.05$	$0.16 \pm 0.05$	$0.22 \pm 0.02$	$0.21 \pm 0.02$
3	$0.15 \pm 0.05$	$0.17 \pm 0.05$	$0.20 \pm 0.02$	$0.20 \pm 0.01$
4	$0.31 \pm 0.05$	$0.28 \pm 0.05$	$0.30 \pm 0.02$	$0.30 \pm 0.01$
5	$0.13 \pm 0.05$	$0.14 \pm 0.05$	$0.18 \pm 0.02$	$0.17 \pm 0.02$

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die drei Messverfahren, welche anhand verschiedener Schichteigenschaften die Germanium-Konzentration von nc-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> Dünnschichten bestimmen, miteinander konsistente Ergebnisse liefern. Die Messgenauigkeit ist bei der SIMS-Messung am höchsten. Zudem bietet dieses Verfahren die Möglichkeit der Erstellung eines Tiefenprofils. Allerdings ist die SIMS-Analyse im Gegensatz zur Röntgenbeugung und zur Raman-Spektroskopie ein zeitaufwendiges Messverfahren, das zudem nicht zerstörungsfrei ist. Die gleichzeitige Anwendung aller drei Messverfahren liefert unter Anwendung des gewichteten Mittelwertes sicherlich die zuverlässigsten Daten in Verbindung mit einer Verminderung der Fehlerintervalle.

### 5.2.5 Diskussion des Germaniumgehaltes in den Schichten

Für alle Herstellungsverfahren von a-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> und nc-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> gilt, dass der Germaniumgehalt in der Schicht  $x$  abhängig ist von dem Germaniumgehalt in der Gasphase  $y$ . Die Größen  $x$  und  $y$  sind hierbei definiert als

$$x = [\text{Ge}]/([\text{Ge}] + [\text{Si}]) \text{ und} \quad (26)$$

$$y = [\text{GeH}_4]/([\text{GeH}_4] + [\text{SiH}_4]). \quad (27)$$

Der Germaniumgehalt in der Schicht berechnet sich aus als

$$x = \frac{w_{\text{Ge}}y}{w_{\text{Si}}(1-y) + w_{\text{Ge}}y}, \quad (28)$$

wobei die Koeffizienten  $w_{\text{Ge}}$  und  $w_{\text{Si}}$  die Wahrscheinlichkeit angeben, dass ein  $\text{GeH}_4$ - bzw.  $\text{SiH}_4$ -Molekül des Ausgangsgases zum Schichtwachstum beiträgt. Bei Annahme einer weitgehenden Dissoziation der Ausgangsgase  $\text{GeH}_4$  und  $\text{SiH}_4$  beinhalten  $w_{\text{Ge}}$  und  $w_{\text{Si}}$  im Wesentlichen die Haftungskoeffizienten von Ge und Si auf der Schichtoberfläche [96,97]. Definiert man den Quotienten  $m$  als

$$m = w_{\text{Ge}} / w_{\text{Si}}, \quad (29)$$

dann erhält man aus Gleichung (28) durch algebraische Umformungen

$$m = \frac{x/(1-x)}{y/(1-y)}. \quad (30)$$

Agrund der Reaktionskinetik in der Gasphase und auf der Schichtoberfläche wird Germanium bevorzugt in die Schicht eingebaut, so dass in der Regel  $m > 1$  gilt. Dieser Quotient ist konstant für gleiche Herstellungsverfahren und gleiche Depositionsbedingungen. Die Abb. 13 veranschaulicht das Ergebnis der Bestimmung des Quotienten  $m$  bei einer Depositionsserie. Der Betrag von  $m$  liegt mit  $m = 2.2$  deutlich niedriger als bei PE-CVD Abscheidungen von a-SiGe bei vergleichbar hohen Substrattemperaturen. Dort nimmt  $m$  Werte bis zu 12 an [98]. Dies hat zur Folge, dass die reproduzierbare Abscheidung von Schichten mit einem geringen Germaniumgehalt  $x$  mittels PE-CVD schwierig wird, da kleine Änderungen der  $\text{GeH}_4$ -Konzentration in der Gasphase zu großen Änderungen der Germanium-Konzentration in der Schicht führen.

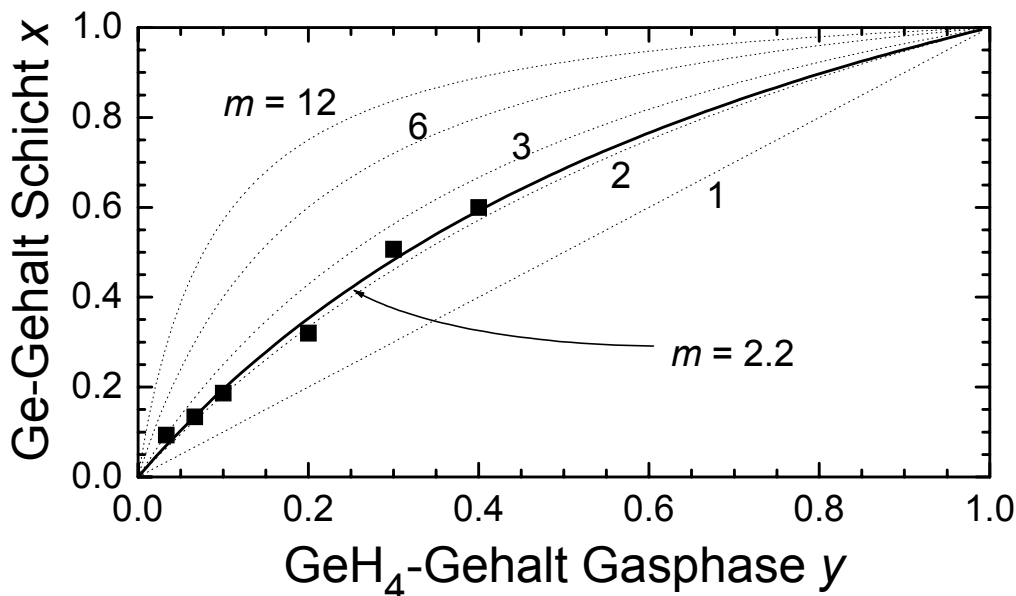


Abb. 13: Germanium-Gehalt in der Schicht  $x$  in Abhängigkeit des Germanwasserstoff-Gehalts in der Gasphase  $y$  einer Schichtserie mit ansonsten gleichen Depositionsparametern.



## 5.3 Thermoelektrische Eigenschaften

Zur Herstellung guter thermoelektrischer Bauelemente ist die Optimierung der thermoelektrischen Güte  $Z$  notwendig (Def. siehe Kap. 2.2). Der Betrag von  $Z$  wird groß bei Schichten, die einen hohen Seebeck-Koeffizienten  $S$  bei gleichzeitig kleinem spezifischem elektrischem Widerstand  $\rho$  und kleinem Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten  $\lambda$  aufweisen. Die Optimierung von  $Z$  ist deswegen schwierig, da gute elektrische Leiter in der Regel auch gute Wärmeleiter sind.

### 5.3.1 Spezifischer Widerstand

Die Methode der statistischen Versuchsplanung (design-of-experiments, DOE) ermöglicht es, mit einer minimalen Anzahl von Versuchen einen guten Überblick über einen Parameterraum zu erhalten. Im Gegensatz zu der Methode, bei der alle Eingangsparameter (in der Sprache der statistischen Versuchsplanung: *Faktoren*) außer einem konstant gehalten werden, bietet die statistische Versuchsplanung den Vorteil, dass zwischen signifikanten und zufälligen Abhängigkeiten unterschieden werden kann. In diesem Kapitel soll nun mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung untersucht werden, welche Depositionsparameter signifikante Auswirkungen auf den spezifischen Widerstand  $\rho$  der Schichten haben. Weiterführende Literatur zum Thema Versuchspläne befindet sich in Ref. [99], [100], [101] und [102].

Die hier vorliegende Aufgabe ist es also, den Einfluss der 6 Depositionsparameter Wasserstoff-Konzentration, German-Konzentration, Phosphin-Konzentration, Drahttemperatur, Substrattemperatur und Gasdruck auf den spezifischen Widerstand zu bestimmen. Depositionsparameter heißen in der Sprache der statistischen Versuchsplanung „Faktoren“ und werden üblicherweise mit Großbuchstaben A, B, C, ... abgekürzt. Ein vollständiger Versuchsplan mit sechs Faktoren erfordert bei zwei Faktorstufen (= zwei verschiedene Parameterwerte) insgesamt  $2^6 = 64$  Versuche. Dieser hohe Versuchsaufwand kann jedoch durch die Wahl eines fraktionellen faktoriellen Versuchsplans vermindert werden. Den Vorteil der geringeren Zahl der Versuche erkaufte man sich hierbei mit dem Nachteil, dass Wechselwirkungen zwischen mehreren Versuchen nicht mehr eindeutig zugeordnet werden können. Bei der Fragestellung, welche Depositionsparameter einen signifikanten Einfluss auf den spezifischen Widerstand haben, ist dieser Nachteil jedoch nicht von großer Bedeutung. Die Tab. 4 fasst die wichtigsten Daten des durchgeführten fraktionellen faktoriellen Versuchsplans mit  $2^{6-2} = 16$  Versuchen zusammen.

Tab. 4: Faktoren und Werte des Versuchsplans zur Optimierung der Leitfähigkeit.

Faktor	Bezeichnung	Formel	Faktorstufe 1	Faktorstufe 2
A	Wasserstoff	$[H_2]/([SiH_4]+[GeH_4]+[PH_3])$	75	100
B	German	$[GeH_4]/([SiH_4]+[PH_3])$	0.15	0.2
C	Phosphin	$[PH_3]/([SiH_4]+[PH_3])$	0.5	1
D	Drahttemperatur	$T_F$	1690°C	1750°C
E	Substrattemperatur	$T_S$	380°C	480°C
F	Gasdruck	$p$	10 Pa	20 Pa

Die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes erfolgte mit Hilfe der 4-Spitzen-Messung [103]. Sämtliche im Rahmen des Versuchsplanes hergestellten  $Si_{1-x}Ge_x$ -Dünnschichten weisen spezifische Widerstände zwischen 110 und 940  $m\Omega\text{ cm}$  bei einem durchschnittlichen Wert von 340  $m\Omega\text{ cm}$  auf.

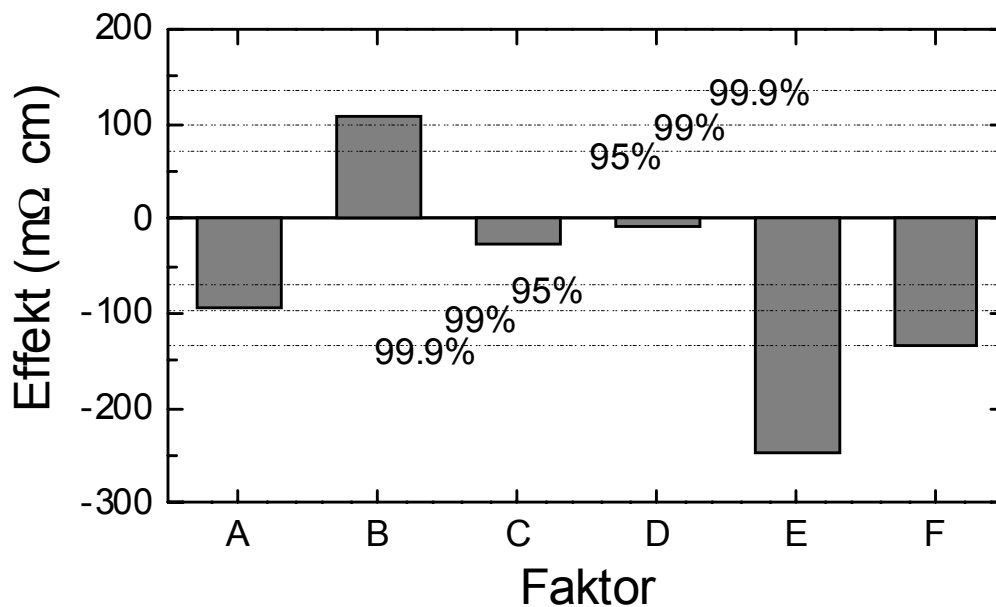


Abb. 14: Die Faktoren E,F,B und A besitzen einen signifikanten Effekt auf den spezifischen Widerstand  $\rho$ , während der Effekt der Faktoren C und D deutlich unter unterhalb des 95%-Vertrauensbereichs liegt. Für die Zuordnung der Faktoren zu den Depositionsparametern siehe Tab. 4.

Die Abb. 14 stellt die Auswirkungen („Effekte“) der sechs Faktoren dar. Der Effekt eines Faktors ist definiert als Differenz der Mittelwerte der Versuche mit dem entsprechenden Faktor auf Faktorstufe 1 einerseits und Faktorstufe 2 andererseits. Die Abbildung bewertet zusätzlich die Signifikanz der Effekte durch Angabe der Vertrauensbereiche. Die Ermittlung der Größe der zufälligen Effekte (hier Faktoren C und D) und der höheren Wechselwirkungen gibt eine Abschätzung der Zufallsstreuung und damit der Vertrauensbereiche. Das 95%-

(99%- bzw. 99.9%-) Signifikanzniveau liegt bei  $\pm 71 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  ( $\pm 98 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  bzw.  $\pm 135 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ).

Der spezifische Widerstand  $\rho$  hängt, wie Abb. 14 zeigt, signifikant von den Faktoren E, F, B und A ab. Schichten hoher elektrischer Leitfähigkeit erhält man also bei hoher Wasserstoffverdünnung, hohem Gasdruck, geringer German-Verdünnung und hoher Drahttemperatur.

Auf den ersten Blick ist es verwunderlich, dass die Konzentration des Dotiergases und damit der Ladungsträgerkonzentration keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben soll. Die Abb. 15 stellt daher eine Messserie der spezifische Leitfähigkeit  $\rho$  in Abhängigkeit der Phosphin-Konzentration im Ausgangsgas dar. Deutlich erkennbar ist, dass die Leitfähigkeit bei steigender Phosphin-Konzentration zunächst deutlich sinkt, bei einem Verhältnis  $[\text{PH}_3]/([\text{PH}_3]+[\text{SiH}_4]) \geq 0.3$  jedoch in Sättigung geht. Da sich die für den Versuchsplan gewählten Stufenwerte mit 0.5 und 1 innerhalb der Sättigungszone befinden, lautet das Ergebnis des Versuchsplans also auch, dass für den untersuchten Ausschnitt des Parameterraumes die Leitfähigkeit unabhängig von der Phosphin-Konzentration im Ausgangsgas ist.

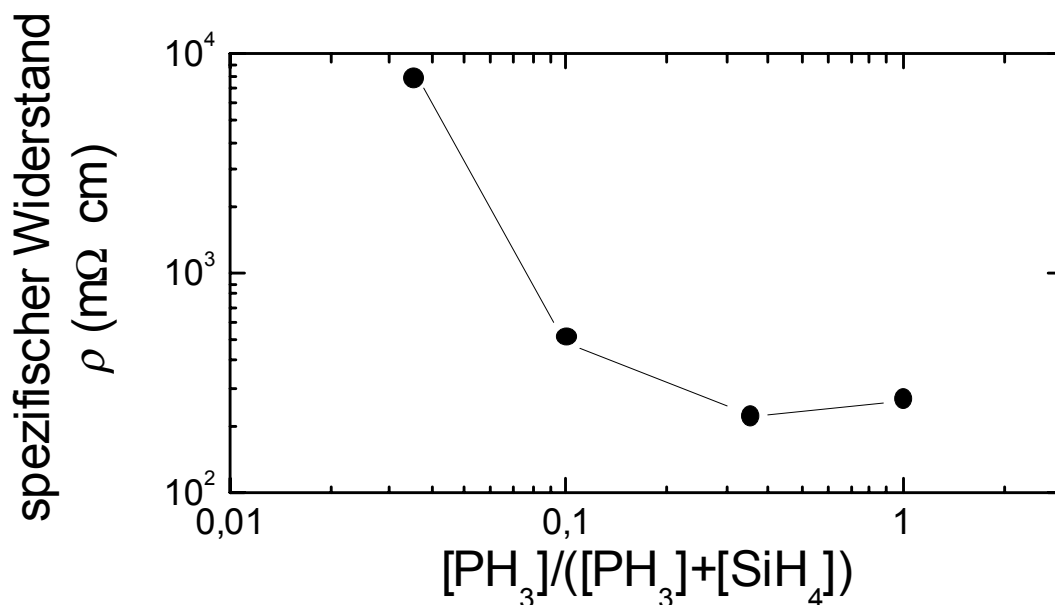


Abb. 15: Spezifischer Widerstand  $\rho$  in Abhängigkeit der Phosphin-Konzentration im Gasfluss.

### 5.3.2 Seebeck-Koeffizient

Ein Teil der hergestellten nanokristallinen  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Proben wurde auf ihren Seebeck-Koeffizienten  $S$  untersucht. Der Seebeck-Koeffizient  $S_{AB}$  an der Grenzfläche zweier Materialien A und B ist gegeben durch

$$S_{AB} = U_T / \Delta T, \quad (31)$$

wobei  $U_T$  die auftretende Thermospannung bei der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen diesen Materialien ist. Die Angabe eines Seebeck-Koeffizienten  $S$  eines Materials bezieht sich in der Regel gegenüber einer Referenzelektrode aus Kupfer.

Die Seebeck-Koeffizienten der in Kap. 5.1 beschriebenen  $nc\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Dünnschichten wurden an einem Messplatz des Fraunhofer-Instituts für Physikalische Messtechnik in Freiburg sowie am institutseigenen Messplatz des *ipe* bestimmt. Die ermittelten Seebeck-Koeffizienten  $S$  betragen zwischen  $-180$  und  $-240 \mu\text{V/K}$ . Die Abb. 16 veranschaulicht den Anstieg des Seebeck-Koeffizienten  $S$  mit steigendem elektrischem Widerstand  $\rho$ .

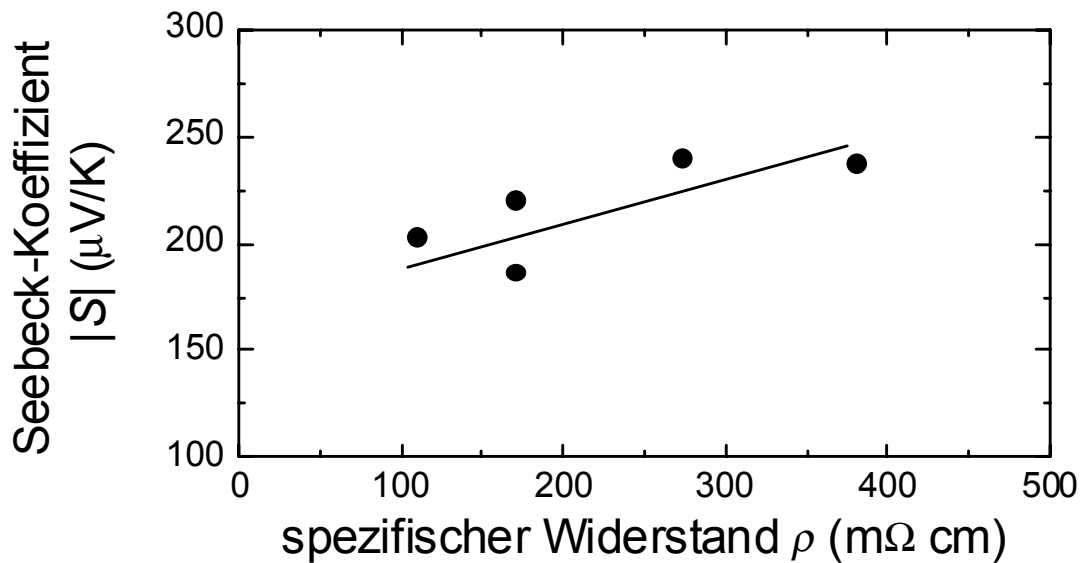


Abb. 16: Betrag des Seebeck-Koeffizienten  $S$  in Abhängigkeit des spezifischen Widerstands  $\rho$  der  $nc\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Dünnschicht. Die Absolutwerte sind aufgrund der  $n$ -Dotierung negativ.

Die folgenden beiden Abschnitte schätzen die Beweglichkeit  $\mu$  (Abschnitt a) und der thermoelektrischen Güte  $Z$  (Abschnitt b) mit Hilfe des Seebeck-Koeffizienten ab.

#### a) Abschätzung der Beweglichkeit $\mu$ aus dem Seebeck-Koeffizienten

Folgende Gleichungen geben für  $n$ -Typ-Halbleiter den Zusammenhang zwischen Seebeck-Koeffizienten  $S$  und der Ladungsträgerkonzentration  $n$  an

$$S = -\frac{k}{e} \left( \frac{5}{2} - s + \ln \frac{N_C}{n} \right) \quad \text{bzw.} \quad n = N_C \exp \frac{-eS}{k} \exp \frac{5}{2} + s \quad (32)$$

Hierbei sind  $k$  die BOLTZMANN-Konstante,  $e$  die elektrische Elementarladung,  $s$  eine Konstante und  $N_C$  die effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes. Die Konstante  $s$  beträgt  $s = 1/2$  für den Fall, dass die Ladungsträger an akustischen Phononen, und  $s = -3/2$  für den Fall, dass sie an Verunreinigungen gestreut werden. Die effektive Zustandsdichte  $N_C$  bestimmt sich aus

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m_{n,DOS}^* kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (33)$$

wobei  $m_{n,DOS}^*$  die Zustandsdichtemasse der Elektronen im Leitungsband,  $T$  die Temperatur und  $h$  die PLANCK-Konstante ist. Da für Germanium-Konzentrationen  $x < 0.5$  die Größe  $m_{n,DOS}^*$  ungefähr gleich der Elektronen-Ruhemasse  $m_0$  ist [104], folgt  $N_C(T=300 \text{ K}) = 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Anhand Gleichung (32) folgt für einen Seebeck-Koeffizienten  $S = -240 \text{ } \mu\text{V/K}$  eine Zustandsdichte  $n(s=-3/2) = 3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  für Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen bzw.  $n(s=1/2) = 2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  für Streuung an Verunreinigungen. Da in der Regel die Streuung der Ladungsträger durch eine Kombination beider Streumechanismen erfolgt, liegt der wirkliche Wert für die Zustandsdichte zwischen diesen beiden Werten. Aus

$$\mu = 1/(e\rho n) \quad (34)$$

folgt mit einem spezifischen Widerstand  $\rho = 120 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  eine Beweglichkeit  $\mu$  zwischen  $\mu = 1.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für  $s = 1/2$  und  $\mu = 14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für  $s = -3/2$ .

#### a) Abschätzung der thermoelektrischen Güte $Z$ aus dem Seebeck-Koeffizienten

Die Abschätzung der thermoelektrischen Güte  $Z$  (Gleichung (1)) benötigt den Betrag der Wärmeleitfähigkeit. Einkristalline  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ -Schichten besitzen eine Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_T \approx 8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [105], polykristalline SiGe-Dünnschichten weisen aufgrund der Streuung von Phononen an Korngrenzen mit  $\lambda_T \approx 3.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  einen deutlich höheren thermischen Widerstand auf [106]. Dieser Wert kann als obere Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit verwendet werden, da nc-SiGe aufgrund der kleineren Kristallite eine größere Dichte an Korngrenzen aufweisen als polykristalline SiGe-Dünnschichten. Daraus folgt eine thermoelektrische Güte  $Z$  der hergestellten HW-CVD nc-SiGe Schichten von mindestens  $Z = 2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Diese für thermoelektrische Anwendungen wichtige Kennzahl liegt damit nur wenig niedriger als bei vergleichbaren SiGe-Dünnschichten anderer Herstellungsverfahren. VAN GERWEN ET AL. berichten in [107] von polykristallinen  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  Schichten aus ULPCVD (Ultra-low-Pressure Chemical Vapour Deposition – Chemische Gasphasenabscheidung mit sehr niedrigem Druck) mit einer thermoelektrischen Güte  $Z \approx 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Diese Schichten besitzen zwar mit  $S = 75 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$  einen deutlich niedrigeren Seebeck-Koeffizienten, gleichen dies aber mit einem deutlich niedrigerem spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho = 2.3 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  wieder aus. Dieser Vergleich zeigt, dass das Ziel einer weiteren Verbesserung der thermoelektrischen Güte  $Z$  nur durch eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit auf Grundlage der in Kap. 5.3.1 vorgestellten Untersuchungen erreichbar ist.

## 6 Nanokristallines Silicium

Dieses Kapitel behandelt die Abscheidung von nanokristallinem Silicium (nc-Si) durch HW-CVD. Ein wichtiger Schwerpunkt der Untersuchungen im gesamten Kapitel sind die unterschiedlichen Eigenschaften von Proben, die eine ausschließliche  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung haben im Gegensatz zu solchen, deren Kristallite unterschiedliche Orientierungen aufweisen. Nach einem Überblick über die für Teile der Untersuchungen angewendete statistische Versuchsplanung (Kap. 6.1) wird in Kap. 6.2 der Einfluss der Depositionsparameter auf die Wachstumsrate der Schichten dargelegt. Das Kap. 6.3 untersucht die Struktur der hergestellten Proben. Ein wichtiges Ergebnis dieses Kapitels ist die ausschließliche  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Kristallite bei Verwendung der Graphit-Drähte während der Abscheidung. Die Ursachen und Auswirkungen der Verunreinigungen in den Schichten sind Thema des Kap. 6.4. Insbesondere wird gezeigt, dass bei Schichten mit einer hohen Sauerstoffkonzentration von  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  dieser erst nach der Deposition durch schnelle Diffusionskanäle (poröse Struktur) in die Schichten gelangt. Dünnschichten mit ausschließlicher  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung hingegen weisen niedrige Sauerstoffkonzentrationen vergleichbar mit vhf PE-CVD Material auf. Das Kap. 6.5 behandelt die opto-elektronischen Eigenschaften der Schichten, schwerpunktmäßig hierbei die Ergebnisse der Photolumineszenz (PL) - Messungen. Der PL-Peak bei 0.95 eV, dessen Herkunft bisher noch nicht geklärt war, wird mit der Rekombination von Ladungsträgern zwischen Bandausläuferzuständen erklärt. Schichten mit einer ausschließlichen  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung weisen aufgrund des Kippkorngrenzcharakters der Korngrenzen keinen PL-Peak bei 0.95 eV auf.

### 6.1 Versuchsplanung mit Hilfe eines zentral zusammengesetzten Versuchsplans

Im Rahmen der statistischen Versuchsplanung werden gewöhnlich Versuchspläne eingesetzt, bei denen jeder Faktor zwei Werte (*Faktorstufen*) annehmen kann (vgl. Versuchsplan in Kap. 5.3). Diese zweistufigen Versuchspläne können jedoch nur lineare Trends aufzeigen, nicht jedoch das Vorhandensein eines Minimums oder Maximums. Um einen Parameterraum auf solche nichtlinearen Zusammenhänge zu untersuchen, eignen sich zentral zusammengesetzte Versuchspläne. Diese bestehen aus einem vollständigen oder fraktionellen Versuchsplan mit zwei Faktorstufen („Würfel“), dem ein „Stern“ und ein „Zentralpunkt“ hinzugefügt wird. Die Abb. 17 zeigt als Beispiel einen zentral zusammengesetzten Versuchsplan mit 3 Faktoren.

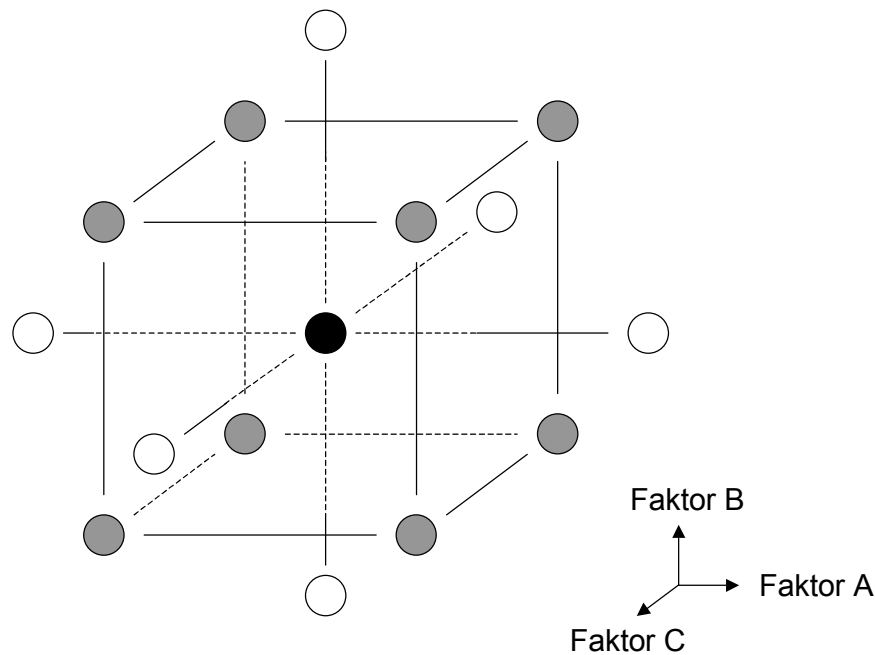


Abb. 17: Schematische Darstellung eines zentral zusammengesetzten Versuchsplans mit drei Faktoren. Dieser besteht aus einem Versuch im "Zentralpunkt" (schwarz), acht Versuchen im "Würfel" (grau) und sechs Versuchen im "Stern" (weiss). Der "Würfel" besteht aus einem faktoriellen Versuchsplan mit zwei Faktorstufen.

Zur Minimierung des Fehlers ist es sinnvoll, einen orthogonalen Versuchsplan zu wählen. Ein Plan ist orthogonal, wenn

$$\alpha^2 = \frac{1}{2} \left( \sqrt{N_{\text{ges}} N_{\text{w}}} - N_{\text{w}} \right) \quad (35)$$

erfüllt ist, wobei  $\alpha$  die normierte Faktorstufe für den Sternwert,  $N_{\text{ges}}$  die Gesamtzahl der Versuche und  $N_{\text{w}}$  die Zahl der Versuche im Würfel sind. Weiterführende Informationen zur statistischen Versuchsplanung befinden sich in Ref. [99], [100] und [101].

Ziel des Versuchsplans ist es hier, Schichteigenschaften in Abhängigkeit der Drahttemperatur  $T_{\text{F}}$ , der Substrattemperatur  $T_{\text{S}}$ , der Wasserstoffverdünnung  $r_{\text{H}}$  und des Gasdrucks  $p$  zu untersuchen. Die Parameter des Zentralpunkts sind so gewählt, dass die Schicht nanokristallin wird. Da gewöhnlich die Qualität der Schichten in der Grenzregion zwischen amorphem und nanokristallinem Silicium am besten ist, sollen einige Schichten des Würfels bzw. des Sterns amorph wachsen. Da also durch den zu untersuchenden Parameterraum die Grenze zwischen amorphem und nanokristallinem Wachstum verläuft, ist es nicht sinnvoll, die lineare Näherung eines faktoriellen Versuchsplans mit zwei Faktorstufen zu wählen. Geeigneter erscheint ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan. Die Tab. 5 gibt die verwendeten Faktorstufenkombinationen an, Tab. 6 ordnet die Faktorstufen den verwendeten Versuchsparametern zu. Die Reihenfolge der durchgeführten Depositionen entspricht nicht der systematischen Num-

mer aus Tab. 5, sondern wurde zufällig gewählt, um zu verhindern, dass Trends von systematischen Fehlern die Ergebnisse verfälschen.

Tab. 5: Faktorstufenkombination des verwendeten zentral zusammengesetzten Versuchsplans bestehend aus acht Proben eines fraktionellen, faktoriellen Versuchsplans, acht Proben des Sterns und zwei Proben des Zentralpunktes.

syst. Nr.	Faktorstufe $T_S$	Faktorstufe $T_F$	Faktorstufe $r_H$	Faktorstufe $p$	Erläuterung
1	-1	-1	-1	+1	Würfel
2	+1	-1	-1	-1	
3	-1	+1	-1	-1	
4	+1	+1	-1	+1	
5	-1	-1	+1	-1	
6	+1	-1	+1	+1	
7	-1	+1	+1	+1	
8	+1	+1	+1	-1	
9	$+\sqrt{2}$	0	0	0	Stern
10	$-\sqrt{2}$	0	0	0	
11	0	$+\sqrt{2}$	0	0	
12	0	$-\sqrt{2}$	0	0	
13	0	0	$+\sqrt{2}$	0	
14	0	0	$-\sqrt{2}$	0	
15	0	0	0	$+\sqrt{2}$	Zentralpunkt
16	0	0	0	$-\sqrt{2}$	
17, 18	0	0	0	0	

Die Ergebnisse der Probencharakterisierung werden an ein Polynom 2ter-Ordnung angepasst

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i \alpha_i + \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 \beta_{ij} \alpha_i \alpha_j . \quad (36)$$

Hierbei ist  $Y$  die anzupassende Größe,  $\alpha_i$  sind die normierten Faktorstufen und  $\beta_i$  die Regressionskoeffizienten.



Tab. 6: Zuordnung der Faktorstufen zu den Depositionsparametern Drahttemperatur  $T_F$ , Substrattemperatur  $T_S$ , Wasserstoffverdünnung  $r_H$  und Gasdruck  $p$ .

Faktorstufe	$T_F$ (°C)	$T_S$ (°C)	$r_H$	$p$ (Pa)
$-\sqrt{2}$	1445	149	18.1	1.9
-1	1490	200	20.0	3.3
0	1600	325	26.7	13.3
+1	1710	450	40.0	53.3
$+\sqrt{2}$	1755	501	50.3	92.1

## 6.2 Schichtwachstum

### 6.2.1 Wachstumsgeschwindigkeit

Die Abb. 18 zeigt die Abhängigkeit der Wachstumsraten bei der Verwendung von Graphitdrähten von den vier während der statistischen Versuchsplanung variierten Faktoren (siehe Kap. 6.1). Dargestellt ist das Ergebnis der durchgeführten Anpassung mit Hilfe von Gleichung ( 36 ). Die Standardabweichung beträgt hierbei  $\pm 0.6 \text{ \AA/s}$ . Deutlich erkennbar ist der starke Einfluss des Gasdrucks  $p$  und der Drahttemperatur  $T_F$  auf die Wachstumsrate, der erwartungsgemäß bei steigendem Druck und Drahttemperatur zu einer steigenden Wachstumsrate  $W$  führt.

Die experimentelle Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Parameter Substrattemperatur  $T_S$ , Drahttemperatur  $T_F$  und Gasdruck  $p$  gibt Aufschluss über die limitierenden Prozesse während der Schichtabscheidung. Diese Daten werden für die Modellierung des Schichtwachstums in Kap. 7 benötigt. Die Analyse der Daten bei Verwendung der Ta-Drähte zeigt folgende Ergebnisse:

- (1) Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit  $W$  von der inversen Substrattemperatur  $(T_S)^{-1}$  hat Arrheniuscharakter. Die dazugehörige Aktivierungsenergie  $E_{\text{act}}$  ist mit  $-0.02 \text{ eV}$  bzw.  $-1.8 \text{ kJ/mol}$  sehr klein (Abb. 19).
- (2) Die Wachstumsgeschwindigkeit  $W$  ist proportional zu  $T_F - T_{F,0}$ , wobei  $T_{F,0}$  die Temperatur des Drahtes ist, bei der gerade kein Schichtwachstum erfolgt (Abb. 20).  $T_{F,0}$  beträgt für die verwendeten Tantal-Drähte ungefähr  $1050^\circ\text{C}$ .
- (3) Die Größe  $G$  ist proportional zu  $p^n$  mit  $n \leq 1$  (Abb. 21).

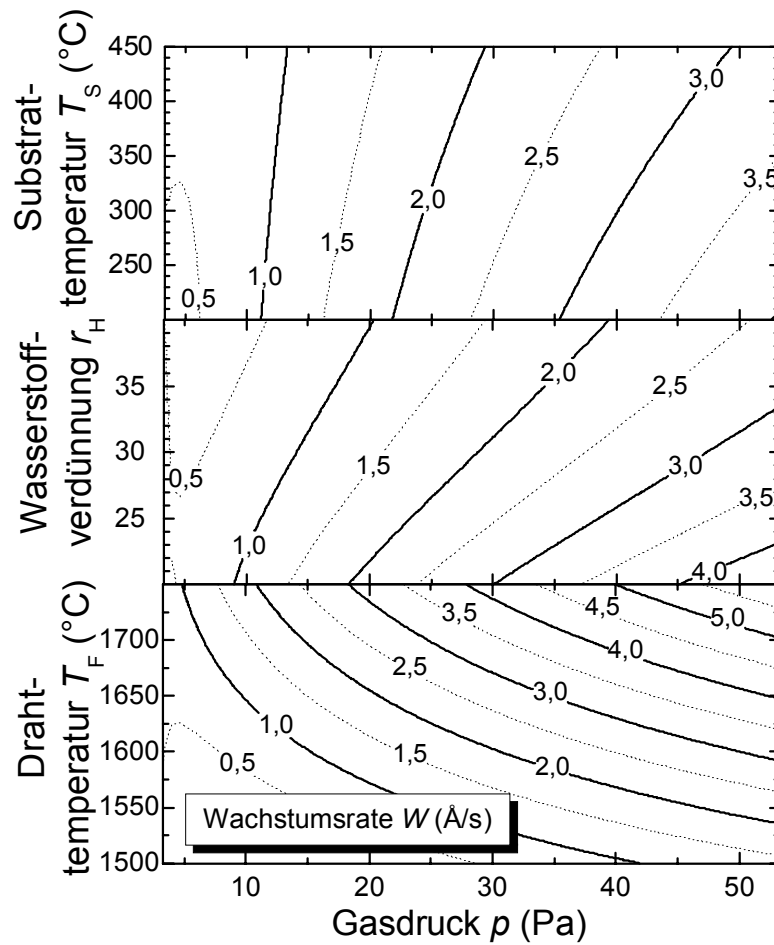


Abb. 18: Die Querschnitte durch den Parameterraum amorphen und nanokristallinen Wachstums zeigen die Abhängigkeit der Wachstumsrate  $W$  von dem Gasdruck  $p$ , der Drahttemperatur  $T_F$ , der Wasserstoffverdünnung  $r_H$  und der Substrattemperatur  $T_S$ .

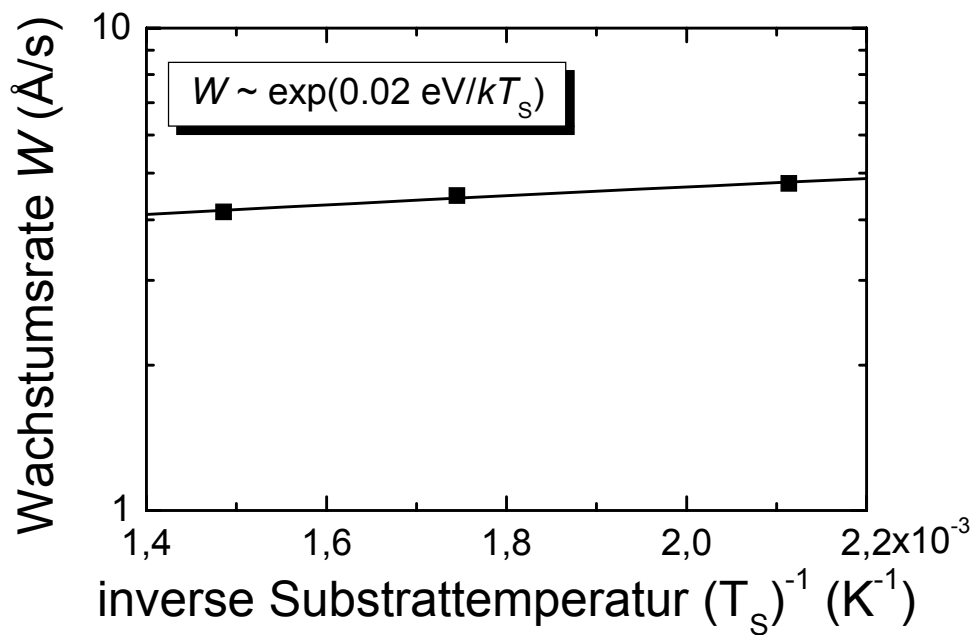


Abb. 19: Die Wachstumsrate  $W$  zeigt ein Arrheniusverhalten bei der Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_S$ .

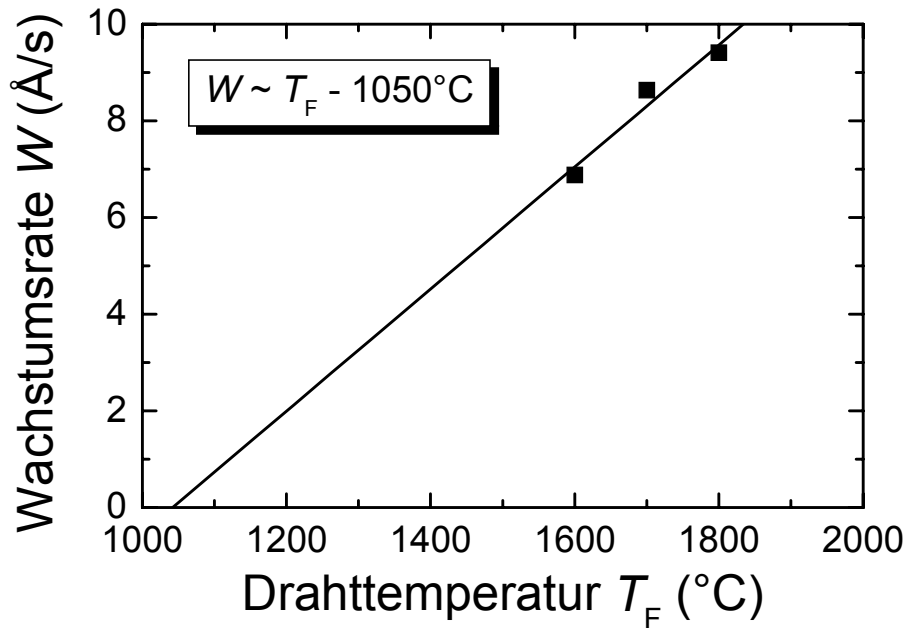


Abb. 20: Die Wachstumsrate  $W$  ist linear abhängig von der Drahttemperatur  $T_F$ .

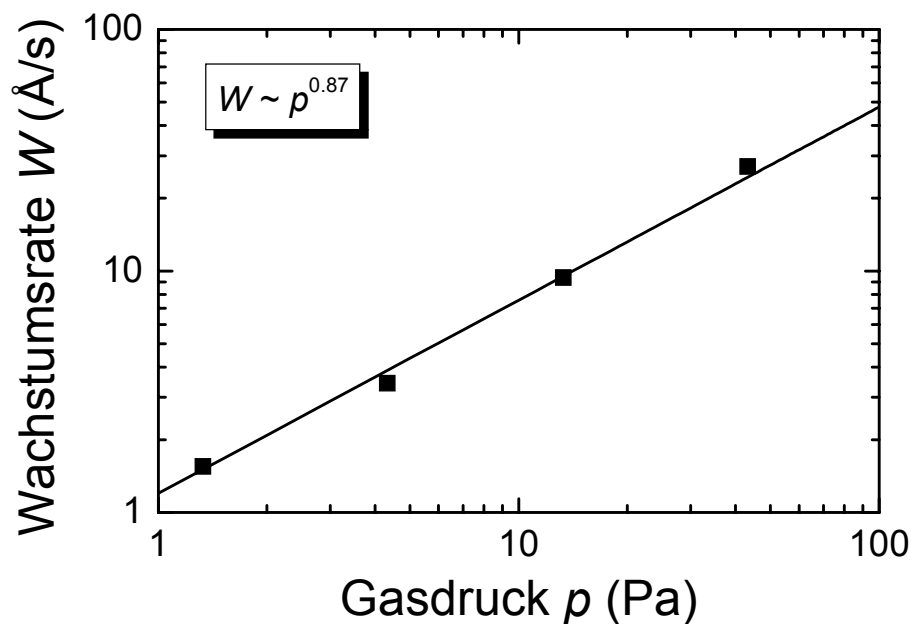


Abb. 21: Die Wachstumsrate  $W$  ist proportional zu der Potenz 0.87 des Gasdruckes  $p$ .

### 6.2.2 Region nanokristallinen Wachstums

In Abb. 22 ist für die Parameter Drahttemperatur  $T_F$  und Wasserstoffverdünnung  $r_H$  der Teilraum im Parameterraum dargestellt, in dem die Proben nanokristallines Wachstum bei Verwendung der Drahttypen Wolfram (W), Tantal (Ta) und Graphit aufweisen. Deutlich erkennbar ist, dass die Wasserstoffverdünnung zur Erzielung von nanokristallinem Wachstum bei Ta-Drähten höher eingestellt werden muss als bei W-Drähten, bei Graphit-Drähten wiederum höher als bei Ta-Drähten. Dieses Verhalten begründet auch die unterschiedlichen Wachstums-

raten von nc-Si, die bei den W-Drähten am höchsten, gefolgt von den Ta-Drähten, während die mit den Graphit-Drähten hergestellten Schichten die kleinsten Wachstumsraten aufweisen. Dieses Ergebnis ist eine weitere Bestätigung für die Forschungsarbeiten von HEINTZE ET AL. [14], die besagen, dass es sich bei der Abscheidung um einen thermo-katalytischen Effekt handelt. Denn bei einem rein thermischen Effekt sollten die Dissoziationsraten der Ausgangsgase  $\text{SiH}_4$  und  $\text{H}_2$  an den heißen Drähten sowie die chemischen Reaktionen in der Depositionskammer unabhängig vom Drahttyp sein. Damit müsste die Region nanokristallinen Wachstums auch bei Auftragung im Parameterraum Wasserstoffverdünnung  $r_H$  gegen Drahttemperatur  $T_F$  unabhängig vom Drahttyp sein.

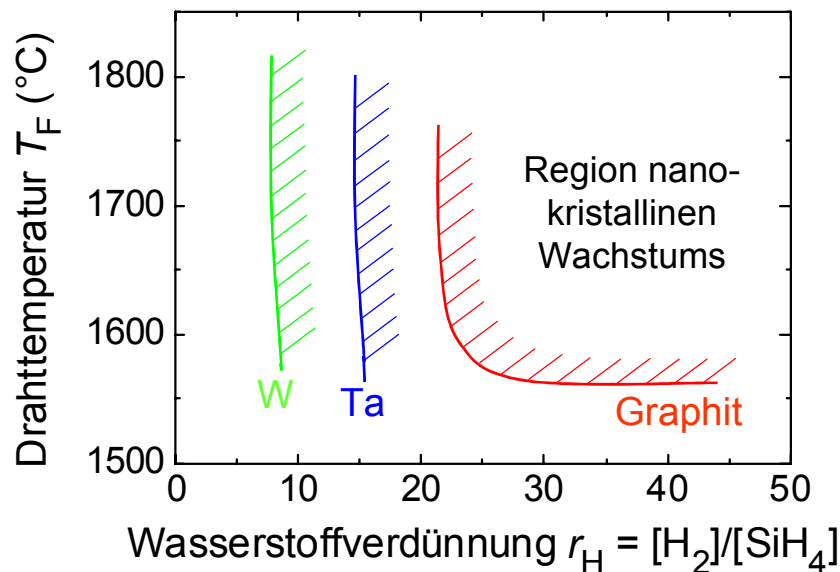


Abb. 22: Region nanokristallinen Wachstums unter Verwendung von Wolfram-, Tantal- und Graphit-Drähten.

## 6.3 Strukturelle Eigenschaften

### 6.3.1 Textur

Die Textur bzw. die Vorzugsorientierung der Kristallite ist eine wichtige strukturelle Eigenschaft von nc-Si Schichten, die andere Eigenschaften (z.B. opto-elektronische) stark beeinflusst. Eine generelle Systematik der Abhängigkeit der Textur von den Depositionsbedingungen wurde bisher noch nicht festgestellt, lediglich MATSUDA ET AL. haben in [108] (für PECVD Schichten) gezeigt, dass eine Steigerung der Substrattemperatur  $T_S$  einhergeht mit einem Wechsel von  $\langle 111 \rangle$ - zu  $\langle 220 \rangle$ -Vorzugsorientierung. Die genauen Ursachen für das Auftreten einer bestimmten Vorzugsorientierung von nc-Si sind in der Literatur noch nicht geklärt. Allerdings wird angenommen, dass die Ebenen, die am schnellsten geätzt werden, auch gleichzeitig am schnellsten wachsen [109].

Die Abb. 23 zeigt das Verhältnis der Intensitäten der  $\{111\}$ - und  $\{220\}$ -Beugungsmaxima des XRD-Spektrums in Abhängigkeit der Drahttemperatur  $T_F$  und des Gasdrucks  $p$  bei Schichten, die mit Hilfe der Ta-Drähte hergestellt wurden. Dieses Verhältnis wurde mit Hilfe von Gleichung ( 17 ) wegen der endlichen Schichtdicke um den Korrekturfaktor  $G$  berichtigt. Bei einem Verhältnis von 0.55 liegt eine Gleichverteilung der Kristallorientierungen vor, bei einem Verhältnis kleiner (größer) als 0.55 eine Vorzugsorientierung in  $\langle 111 \rangle$ - ( $\langle 110 \rangle$ -) Richtung. Proben mit den Abscheidebedingungen mittlerer Gasdruck  $p$  und hohe Drahttemperaturen  $T_F$  weisen zufällig orientierte Kristallite auf, während hingegen sämtliche andere verwendete Depositionsbedingungen zu einer  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Kristallite führen.

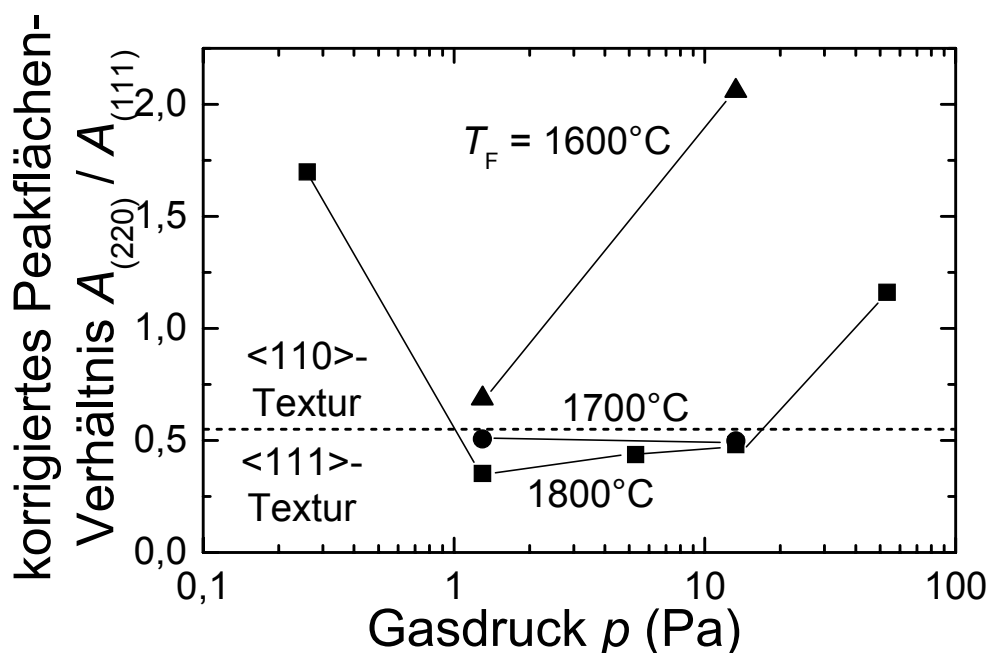


Abb. 23: Korrigiertes Peakflächenverhältnis  $A_{(220)} / A_{(111)}$  ermittelt aus XRD-Messungen in Abhängigkeit des Gasdrucks  $p$  und der Drahttemperatur  $T_F$ .

Die Auswirkungen von  $\langle 110 \rangle$ -Korngrenzen auf die elektronischen Eigenschaften von nanokristallinem Silicium sind im Gegensatz zu kristallinem Silicium noch nicht genau untersucht. WERNER bemerkt in [110], dass Solarzellen aus nc-Si mit hohen Wirkungsgraden oft eine  $\langle 110 \rangle$ -Textur aufweisen. Daher stellt er in dieser Veröffentlichung folgende Hypothese auf:

Agrund der  $\langle 110 \rangle$ -Textur sollten viele Korngrenzen  $\langle 110 \rangle$ -Kippkorngrenzcharakter besitzen. Die Abb. 24a und Abb. 24b zeigen eine hochauflösende TEM-Aufnahme einer Korngrenze zwischen zwei  $\langle 110 \rangle$ -orientierten Körnern. Computersimulationen der Bandstruktur von Kippkorngrenzen in Si und Ge haben gezeigt, dass Kippkorngrenzen in diesen beiden Halbleitern keine Zustände innerhalb der verbotenen Zone erzeugen [110,111,112,113] und damit elektrisch inaktiv sind. In allen Fällen konnte gezeigt werden,

dass jedes Atom vier Nachbarn besitzt und keine gebrochenen Bindungen („dangling bonds“) entstehen [114]. Dies gilt jedoch nur, solange die Korngrenzen keine weiteren strukturellen Defekte besitzen, die den Kippkorngrenzcharakter stören. Ebenso können Verunreinigungen (z.B. Sauerstoff) Zustände innerhalb der verbotenen Zone erzeugen und damit die Korngrenze elektrisch aktivieren [115,116].

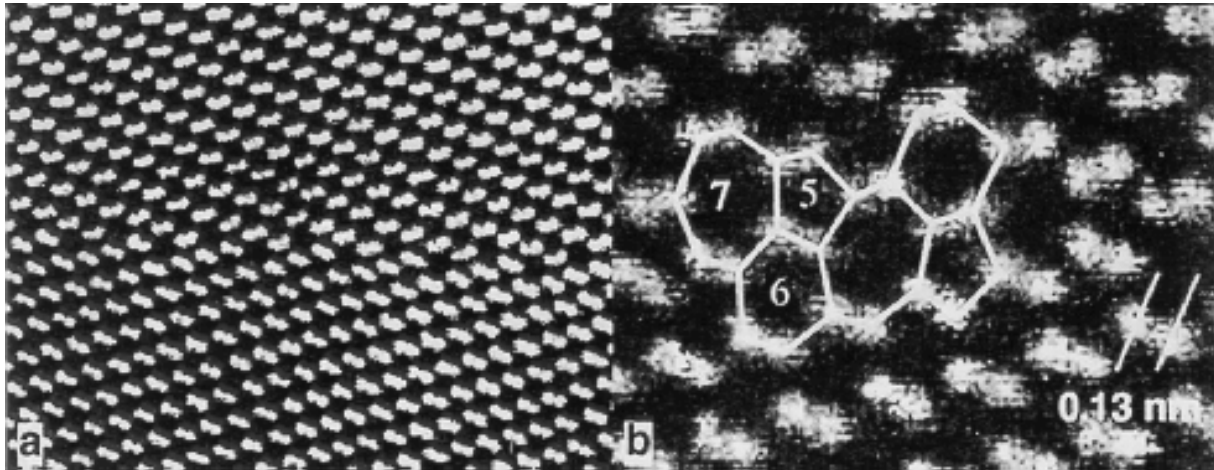


Abb. 24: (a) Transmissions-Elektronenmikroskop-Aufnahme einer  $\langle 110 \rangle$ -Silicium-Kippkorngrenze. Die hellen Punkte bezeichnen die Position der Atome. Der Kippwinkel der Korngrenze beträgt  $39^\circ$ . (b) Die höhere Auflösung (Abstand der parallelen Striche 0.13 nm) zeigt, dass die Korngrenze aus 5- bzw. 7-eckigen Ringstrukturen anstelle der 6-eckigen Ringstruktur des perfekten Diamant-Gitters besteht. Dadurch können Korngrenzen ohne gebrochene Bindungen entstehen. Abbildung entnommen aus [116].

Die Abb. 25 zeigt einen Vergleich der XRD-Spektren zweier Proben, die mittels Ta- bzw. Graphit-Drähten abgeschieden wurden. Im Gegensatz zu den mit Ta-Drähten abgeschiedenen Proben, deren Spektrum sowohl einen Peak in  $\langle 111 \rangle$ - als auch in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung zeigt, weisen sämtliche mit Hilfe der Graphit-Drähte hergestellte Proben ausschließlich Interferenzen an  $\{220\}$ -Ebenen auf. Mit Hilfe von Graphit-Drähten hergestellte Proben besitzen also eine ausschließliche  $\langle 110 \rangle$ -Textur. Der  $\{220\}$ -Peak dieser Proben ist zu größeren Winkeln verschoben. Eine kleinere Bindungslänge des Gitters, hervorgerufen durch eine Kohlenstoff-Konzentration im Promillebereich, erklärt diese Verschiebung.

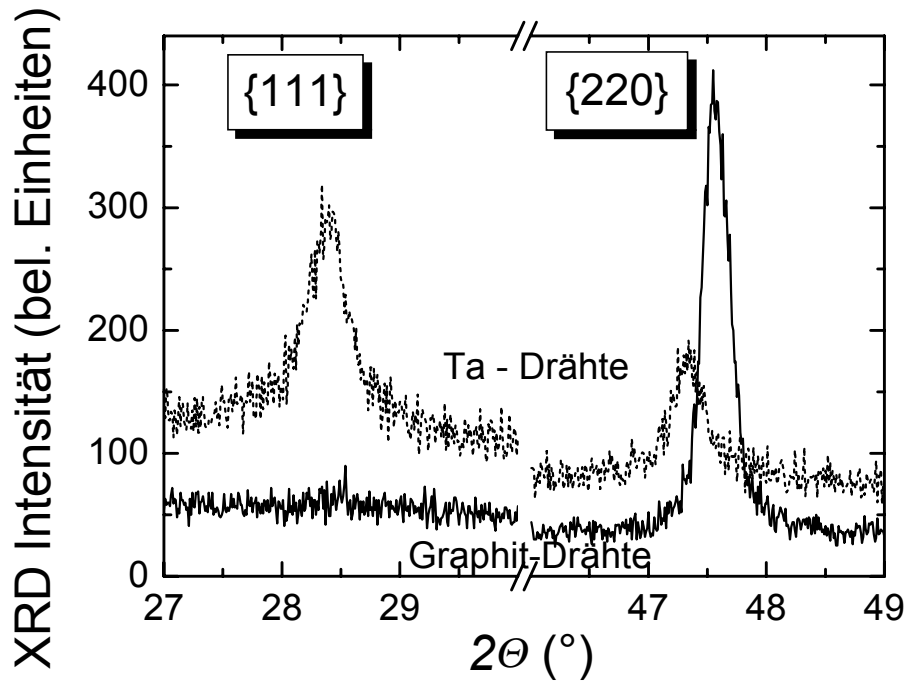


Abb. 25: Vergleich der XRD-Spektren von nc-Si Proben, die mit Ta-Drähten und Graphit-Drähten hergestellt wurden. Im Gegensatz zu den mit Ta-Drähten hergestellten Proben zeigen alle mit den Graphit-Drähten eine ausschließliche Orientierung der Kristallite in  $\langle 220 \rangle$ -Richtung.

### 6.3.2 Kristallitgröße

Der Vergleich zwischen der Bestimmung der Kristallitgröße (vgl. Kap. 4.4) nach SCHERRER einerseits und WAREN-AVERBACH andererseits bei einer Auswahl von Proben ergibt keine signifikanten Unterschiede. Dieses Ergebnis zeigt, dass der Einfluss der inneren mechanischen Spannungen der HW-CVD Proben auf die Form der XRD-Spektren zu vernachlässigen ist. Dies steht im Gegensatz zu den Untersuchungen von VEPREK ET AL. [117], deren mittels PE-CVD hergestellte nc-Si Schichten erhebliche Unterschiede zwischen beiden Auswerteverfahren zeigen.

Die Kristallitgröße  $L$  sämtlicher mit Ta-Drähten hergestellter HW-CVD Proben beträgt zwischen 12 und 30 nm. Die mit Graphit-Drähten deponierten Proben besitzen eine Korngröße zwischen 45 und 55 nm. Die Korngröße weist bei Benutzung beider Drahttypen keine signifikanten Trends in Abhängigkeit der Depositionsparameter mit Ausnahme der Substrattemperatur  $T_S$  auf. Wie Abb. 26 zeigt, nimmt die Kristallitgröße mit steigender Substrattemperatur  $T_S$  zunächst zu, bei Temperaturen oberhalb  $T_S = 300^\circ\text{C}$  tritt eine Sättigung der Kristallitgröße ein. Dieses Verhalten steht in Analogie zu der Substrattemperaturabhängigkeit der Kristallitgröße bei PE-CVD-Schichten [118]. Der Grund dafür ist, dass beide Herstellungsverfahren bei niedrigen Substrattemperaturen eine hohe Ätzrate aufweisen [119,120], die zu

kleinen Kristallitgrößen führt. Eine weitere Steigerung der Kristallitgröße ist erst bei der Kristallisationstemperatur von ungefähr  $800^{\circ}\text{C}$  zu erwarten [121].

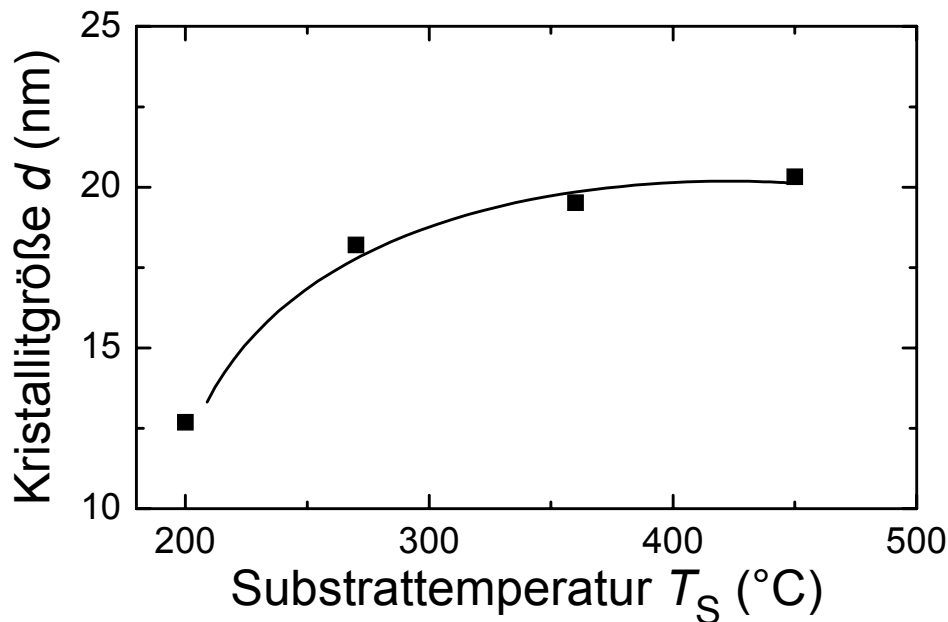


Abb. 26: Die Kristallitgröße  $L$  nimmt bei einer Erhöhung der Substrattemperatur  $T_S$  zuerst deutlich zu, ab einer Temperatur von  $T_S = 300^{\circ}\text{C}$  tritt eine Sättigung auf.

### 6.3.3 Kristallinität

Die Messung des Raman-Spektrums gibt Aufschluss über den kristallinen Volumenanteil der Proben. Die Abb. 27 zeigt ein typisches Raman-Spektrum einer aus Ta-Drähten hergestellten nc-Si Probe aus HW-CVD. Neben dem gemessenen Spektrum ist die numerische Anpassung der drei Streumaxima bei  $\sim 480\text{ cm}^{-1}$  (amorphe Phase),  $\sim 495\text{ cm}^{-1}$  (Korngrenzen) und  $\sim 520\text{ cm}^{-1}$  (kristalline Phase) eingezeichnet (siehe Kap. 4.2). Nach Gleichung ( 13 ) ergibt sich für diese Probe ein kristalliner Anteil  $X_C = 84\%$ . Die Lage des kristallinen Streumaximums ist im Gegensatz zu c-Si, dessen Streumaximum bei  $520\text{ cm}^{-1}$  liegt, auf  $516.7\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben. Diese Rotverschiebung entsteht durch die endliche Kristallitgröße (hier  $D = 30\text{ nm}$ ) [68] sowie durch mechanischen Spannungen in der Schicht [122]. Diese beiden Effekte begründen ebenfalls die im Vergleich zu c-Si erhöhte Halbwertsbreite des Streumaximums (gemessen  $9\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu  $3.5\text{ cm}^{-1}$  bei c-Si [66]).



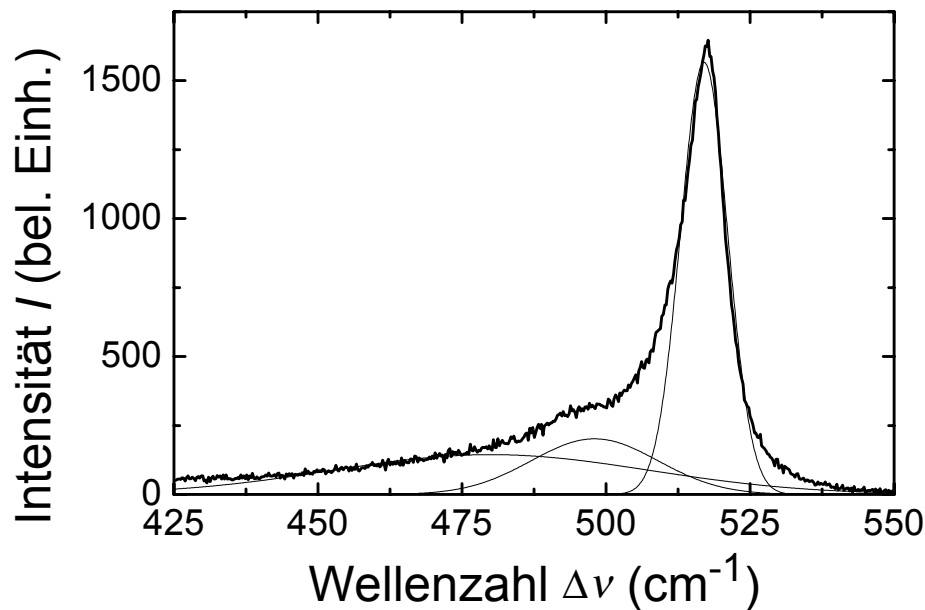


Abb. 27: Raman-Spektrum einer typischen nc-Si-Probe aus HW-CVD. Neben dem gemessenen Spektrum sind die drei Streumaxima bei  $480\text{ cm}^{-1}$ ,  $495\text{ cm}^{-1}$  und  $520\text{ cm}^{-1}$  dargestellt.

Die Abb. 28 zeigt das Ergebnis der Raman-Messungen an verschiedenen Silicium-Dünnschichten, bei denen während der Herstellung der Präparationsdruck und die Drahttemperatur variiert wurden. Alle Schichten entstammen aus Depositionen mittels Ta-Drähten und besitzen eine konstante Wasserstoffverdünnung  $r_{\text{H}} = 5/80$  und eine konstante Substrattemperatur  $T_{\text{S}} = 320^{\circ}\text{C}$ . Die bei einem mittleren Präparationsdruck von 1 bis 10 Pa hergestellten Schichten weisen den größten kristallinen Anteil auf. Bei höherem Präparationsdruck nimmt der kristalline Anteil stark ab, insbesondere bei gleichzeitiger Absenkung der Drahttemperatur. Dieses Verhalten ist dadurch begründet, dass bei steigendem Präparationsdruck die Schichtwachstumsrate bis auf Werte von 10 bis 15 Å/s stark ansteigt. Bei diesen schnellen Wachstumsraten hat die oberste Monolage nicht ausreichend Zeit, sich in einem kristallinen Netzwerk anzuordnen. KONDO ET AL. [123] beobachten bei der Abscheidung von nc-Si mittels PE-CVD ebenfalls dieses Verhalten. Bei niedrigen Drahttemperaturen  $T_{\text{F}} = 1600^{\circ}\text{C}$  und einem Druck  $p = 53\text{ Pa}$  ist aufgrund der hohen Wachstumsrate einerseits und der niedrigen Substrateheizung durch den Draht andererseits sogar kein kristallines Wachstum mehr möglich. Beim Übergang zu kleinen Präparationsdrücken  $p$  stellt man einen leichten Rückgang des kristallinen Anteils fest, der jedoch noch innerhalb des Signifikanzbereiches der Bestimmung des kristallinen Anteils liegt.

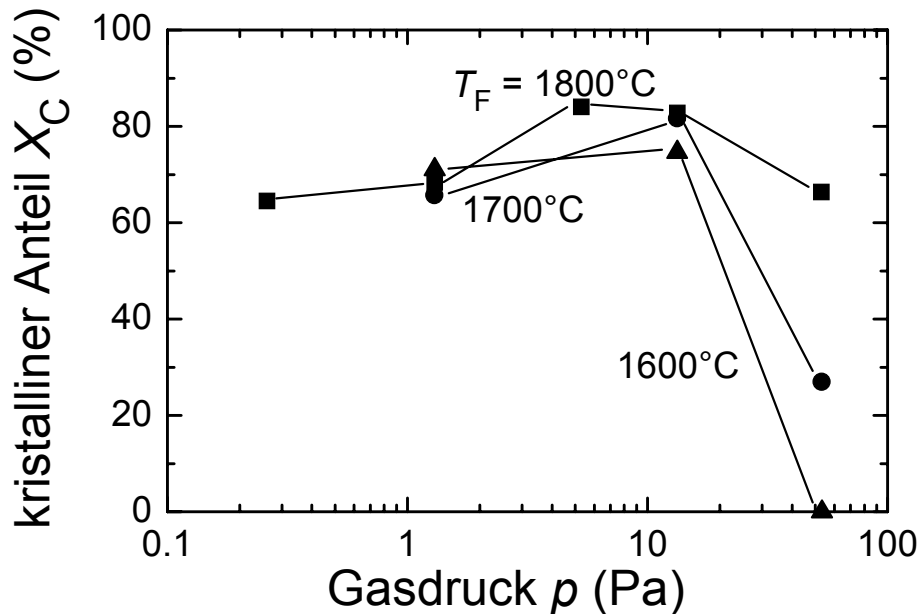


Abb. 28: Kristalliner Anteil  $X_C$  der Schichten aus Ramanmessungen bei Variation der Drahttemperatur  $T_F$  und des Gasdrucks  $p$ . Schichten mit höchstem kristallinem Anteil erhält man bei mittleren Präparationsdrücken sowie bei hohen Drahttemperaturen.

Die Position und die Halbwertsbreite (HWB) des kristallinen Streumaximums hängen nicht nur wie oben erwähnt vom mechanischen Spannungen in den Schichten und der Kristallitgröße, sondern auch vom kristallinen Anteil  $X_C$  der Schicht ab. Die Abb. 29 zeigt die Lage des Maximums und die HWB des kristallinen Peaks von Proben mit ähnlicher Kristallitgröße. Mit steigendem kristallinem Anteil  $X_C$  nimmt dabei die Lage des kristallinen Streumaximums von  $515\text{ cm}^{-1}$  auf  $517\text{ cm}^{-1}$  zu bei einer gleichzeitiger Abnahme der HWB von  $10.5\text{ cm}^{-1}$  auf  $9\text{ cm}^{-1}$ .

Die Abb. 30 veranschaulicht den transversal-optischen (TO) Raman-Peak einer mit Graphit-Drähten und einer mit Ta-Drähten hergestellten Probe. Bei beiden Proben ist das Maximum gegenüber der Lage dieses Peaks im einkristallinen Silicium aufgrund von mechanischen Spannungen und der endlichen Kristallitgröße zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dieser Effekt ist jedoch infolge der  $\langle 110 \rangle$ -Textur und der größeren Kristallitgröße bei sämtlichen mit Graphit-Drähten hergestellten Proben geringer.

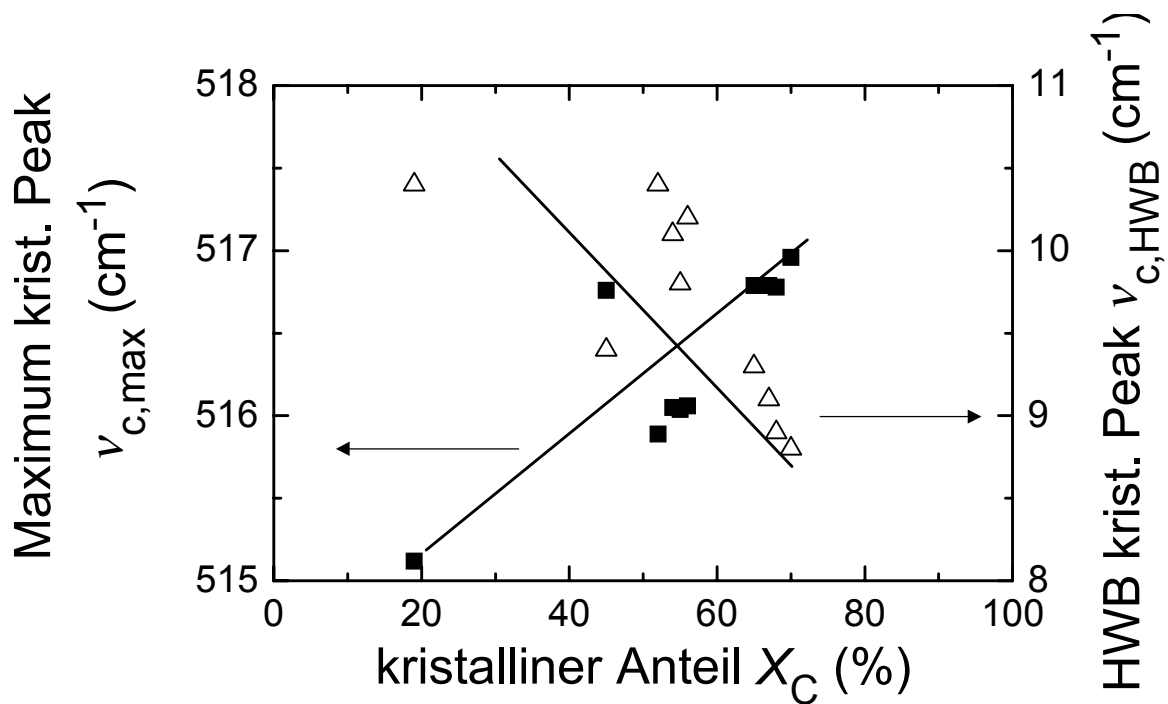


Abb. 29: Lage  $v_{c,max}$  und Halbwertsbreite (HWB)  $v_{c,HWB}$  des kristallinen Streumaximums in Abhängigkeit des kristallinen Anteils  $X_C$  der Proben. Steigendes  $X_C$  bewirkt eine Verringerung sowohl der Rotverschiebung der Lage des kristallinen Peaks im Vergleich zu  $c$ -Si ( $520\text{ cm}^{-1}$ ) als auch der Halbwertsbreite des Peaks.

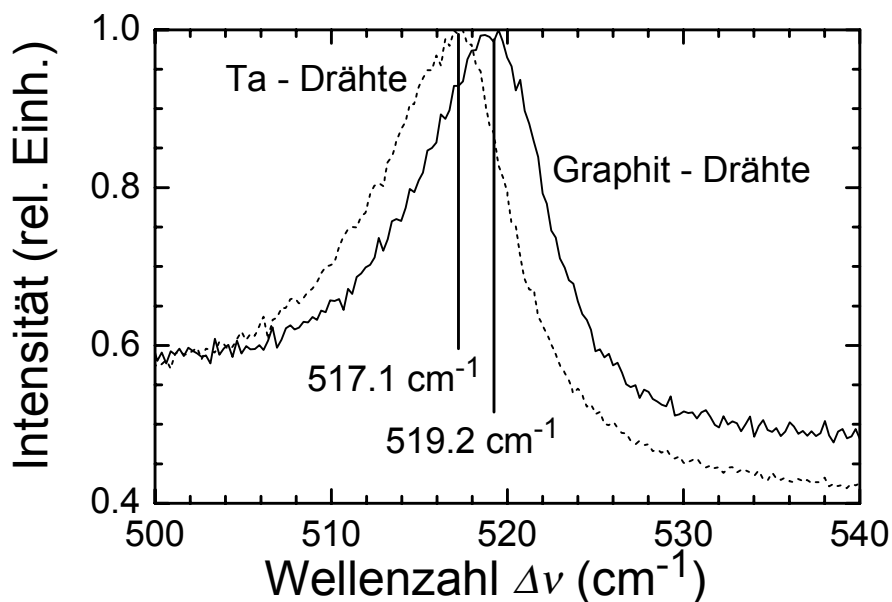


Abb. 30: Die Position der TO-Line des Raman-Spektrums ist bei  $nc$ -Si relativ gesehen zu  $c$ -Si aufgrund von Korngrößeneffekten und inneren mechanischen Spannungen zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Diese Verschiebung ist bei den mit Graphit-Drähten hergestellten Proben aufgrund der vorherrschenden  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung deutlich geringer als bei den mit Ta-Drähten hergestellten.

## 6.4 Verunreinigungen in den Schichten

In der Halbleitertechnik sind Verunreinigungen in den Schichten (außer den beabsichtigten „Verunreinigungen“ in Form von Dotierung) im Allgemeinen unerwünscht. Denn sie verringern die Ladungsträgerlebensdauer, sofern sie Energieniveaus innerhalb der Bandlücke erzeugen. Bei Silicium als Halbleitermaterial führen daher viele Metalle (insbesondere Eisen, Kupfer) [124,125,126] und Sauerstoff [127] zu einer Verminderung der elektronischen Qualität.

### 6.4.1 Metallische Verunreinigungen

Eine wichtige Fragestellung bei der Entwicklung von HW-CVD ist die Untersuchung, ob das Drahtmaterial zu einer Verunreinigung der Schichten beiträgt. Arbeiten mit Hilfe von SIMS-Messungen zeigen, dass erst bei sehr hohen Substrattemperaturen von  $T_S > 2000^\circ\text{C}$  Wolfram in den Schichten nachgewiesen werden kann [32,33,128]. Die Nachweisgrenze von Wolfram liegt bei ungefähr  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [129], so dass bei typischen Substrattemperaturen hergestellte Schichten nur sehr geringe Wolfram-Konzentrationen aufweisen.

Um eine entsprechende Aussage für mit Tantal-Drähten hergestellte Schichten treffen zu können, wurde bei den SIMS-Untersuchungen der mit Ta-Drähten hergestellten Schichten auch die Ta-Konzentration bestimmt. Selbst die Schichten mit der höchsten verwendeten Substrattemperatur ( $T_S = 1850^\circ\text{C}$ ) besitzen eine Ta-Konzentration, die niedriger als die Nachweisgrenze liegt. Diese liegt bei ungefähr  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [130]. Damit ist also gewährleistet, dass bei Verwendung einer Substrattemperatur im Bereich von  $T_S = 1600$  bis  $1800^\circ\text{C}$  metallische Verunreinigungen die Schichtqualität nicht beeinflussen.

### 6.4.2 Sauerstoff in den Schichten

Die Abb. 31 zeigt die Infrarot-Transmissionsspektren von drei Proben einer Drahttemperaturserie. Gut erkennbar sind die durch den in den Schichten enthaltenen Wasserstoff ( $625 \text{ cm}^{-1}$ ,  $870 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2090 \text{ cm}^{-1}$ ) und Sauerstoff ( $1050 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1140 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2250 \text{ cm}^{-1}$ ) verursachten Absorptionsbanden. Die Sauerstoff-Doppelbande bei  $1050 \text{ cm}^{-1}$  und  $1140 \text{ cm}^{-1}$  entsteht durch Absorption an Si – O – Si Bindungen, die Bande bei  $2250 \text{ cm}^{-1}$  durch Absorption an H – SiO<sub>3</sub> Bindungen (siehe auch Tab. 1). Sowohl die Intensität der Doppelbande bei  $1050 \text{ cm}^{-1}$  und  $1140 \text{ cm}^{-1}$  als auch der Bande bei  $2250 \text{ cm}^{-1}$  nimmt mit steigendem  $T_F$  deutlich zu.

Die Intensität der Absorptionsbanden, die proportional zur Sauerstoffkonzentration in der Schicht ist [131], nimmt bei sinkender Drahttemperatur deutlich ab, bei  $T_F = 1600^\circ\text{C}$  sind die Banden sogar kaum noch sichtbar. Der Sauerstoffgehalt nimmt nicht nur bei sinkender Drahttemperatur, sondern auch bei steigendem Gasdruck  $p$  ab (Abb. 32).

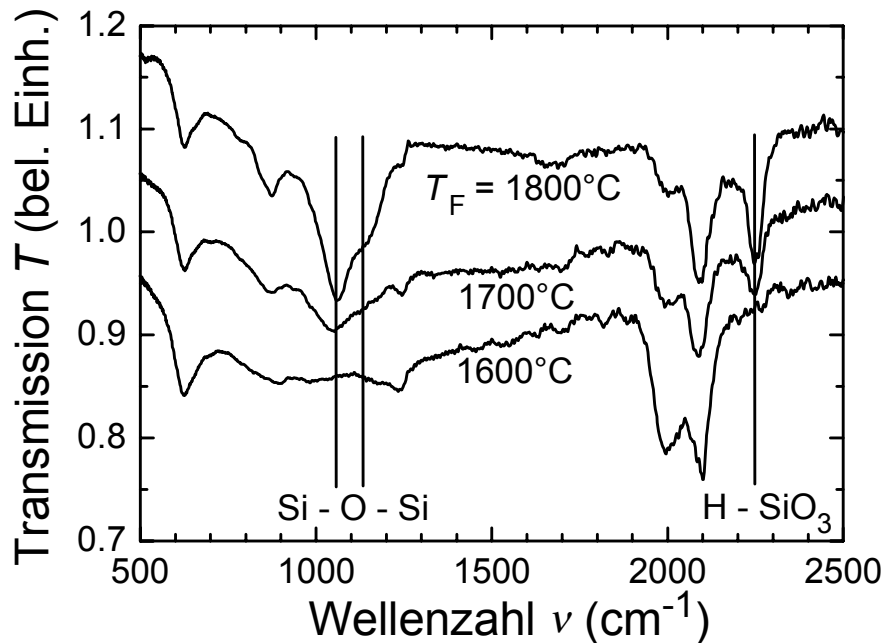


Abb. 31: Durch FT-IR ermittelte Transmissionsspektren einer Probenserie mit Variation der Drahttemperatur  $T_F$ .

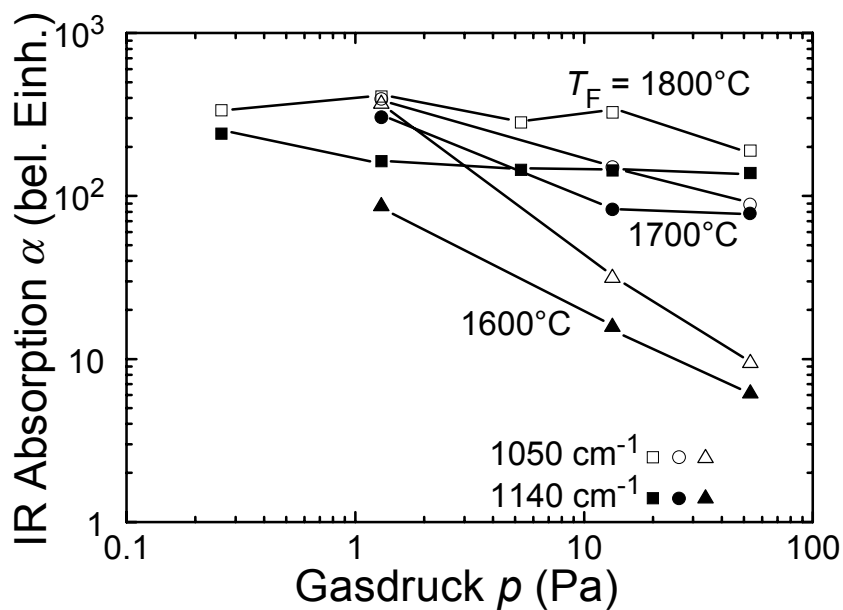


Abb. 32: Integrierte Intensität der Sauerstoff-bedingten Absorptionsbanden bei 1050  $\text{cm}^{-1}$  und 1140  $\text{cm}^{-1}$ . Die Intensität beider Banden nimmt sowohl bei steigender Drahttemperatur  $T_F$  als auch bei sinkendem Gasdruck  $p$  zu.

Der Sauerstoffgehalt in nanokristallinem Silicium ist nicht nur bei mittels HW-CVD hergestellten Schichten, sondern auch bei solchen aus PE-CVD eine kritische Größe. Nominell intrinsische Schichten besitzen bei Verunreinigung mit Sauerstoff nämlich n-Typ-Charakter [132]. In der Literatur gibt es Berichte, nach denen gezieltes Dotieren mit Bor (p-Typ) („microdoping“), also eine weitere Verunreinigung des Materials, die Folgen des Sauerstoffs in den Schichten kompensiert [133,134,135]. Der Erfolg dieser Methode bei der Herstellung

von Solarzellen zeigt, dass für Solarzellen im Wesentlichen nicht die Konzentration der Verunreinigungen, sondern die Lage des Fermi-Niveaus in der Mitte der Bandlücke entscheidend ist. Diese Methode zur Reduzierung der Auswirkungen der Verunreinigungen durch Sauerstoff hat sich jedoch technologisch als schwer kontrollierbar herausgestellt. Insbesondere die Reproduzierbarkeit ist nicht in gewünschtem Maße gegeben [136]. Daher muss das primäre Ziel darin liegen, die Sauerstoffkonzentration zu vermindern. Dies setzt wiederum die Kenntnis voraus, wie der Sauerstoff in die Schicht gelangt: Wird er während der Deposition durch Verunreinigungen im Ausgangsgas oder durch Lecks der Depositionskammer direkt in die Schicht eingebaut? Oder gelangt er erst nach der Deposition durch Diffusion von Luftsauerstoff in die Schicht? In der Literatur wird diese Frage kontrovers diskutiert. Einerseits wird über Vorteile von Gasreinigern berichtet, die den Sauerstoffgehalt des Ausgangsgases reduzieren [134,137,138,139], andererseits berichten verschiedene Arbeitsgruppen, dass die Sauerstoffkonzentration in den Schichten bei Lagerung der Proben an der Luft im Laufe der Zeit deutlich zunimmt [139,140,141].

Um der Frage nachzugehen, ob die relativ hohen Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte der nanokristallinen HW-Schichten schon während der Deposition eingebaut werden, oder ob diese Verunreinigungen erst nach der Abscheidung durch Diffusion in die Schichten gelangen, wurden verschiedene intrinsische, nanokristalline Schichten aus HW-CVD der Dicke 1  $\mu\text{m}$  mit und ohne Deckschichten hergestellt und auf ihre atomare Zusammensetzung untersucht. Die Deckschichten bestehen aus a-Si, das entweder in der HW-CVD Kammer oder in der PE-CVD für intrinsische Schichten derselben Cluster-Tool-Anlage hergestellt wurde. Somit ist gewährleistet, dass die Probe zwischen der Herstellung der nanokristallinen Schicht und der Deckschicht nicht in Kontakt mit der Umgebungsluft gerät. Nach der Deposition kommen die Proben nur in den circa 15 Minuten mit der Umgebungsluft in Berührung, die zwischen dem Ausbau der Proben aus der Depositionsanlage, dem Zuschneiden und dem Einbau in die SIMS-Messapparatur vergehen. Die Tiefenprofile der Sauerstoffkonzentration zeigt Abb. 33.

Bei der Probe ohne Deckschicht beträgt die Sauerstoff-Konzentration ungefähr  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Eine 100 nm dicke amorphe Deckschicht aus HW-CVD ändert die Konzentration an Sauerstoff in der nanokristallinen Schicht nicht. Lediglich die amorphe Deckschicht weist eine geringere Sauerstoffkonzentration als der Rest der Schicht auf. Auch eine Änderung der Deckschichtdicke auf 300 nm ändert den Gehalt an Sauerstoff in der nanokristallinen Schicht nicht (ohne Abbildung). Wenn jedoch die Deckschicht aus einer 100 nm dicken amorphen PE-CVD Schicht besteht, verringert sich die O-Konzentration in der nanokristallinen Schicht auf  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Die Tatsache der deutlich geringeren Sauerstoff-Konzentration bei der Probe mit der amorphen PE-CVD Deckschicht deutet darauf hin, dass der größte Teil der Verunreini-

gungen erst nach der Deposition in die Schicht gelangt. Eine 100 nm dicke amorphe PE-CVD Schicht stellt hierfür eine gute Diffusionsbarriere dar.

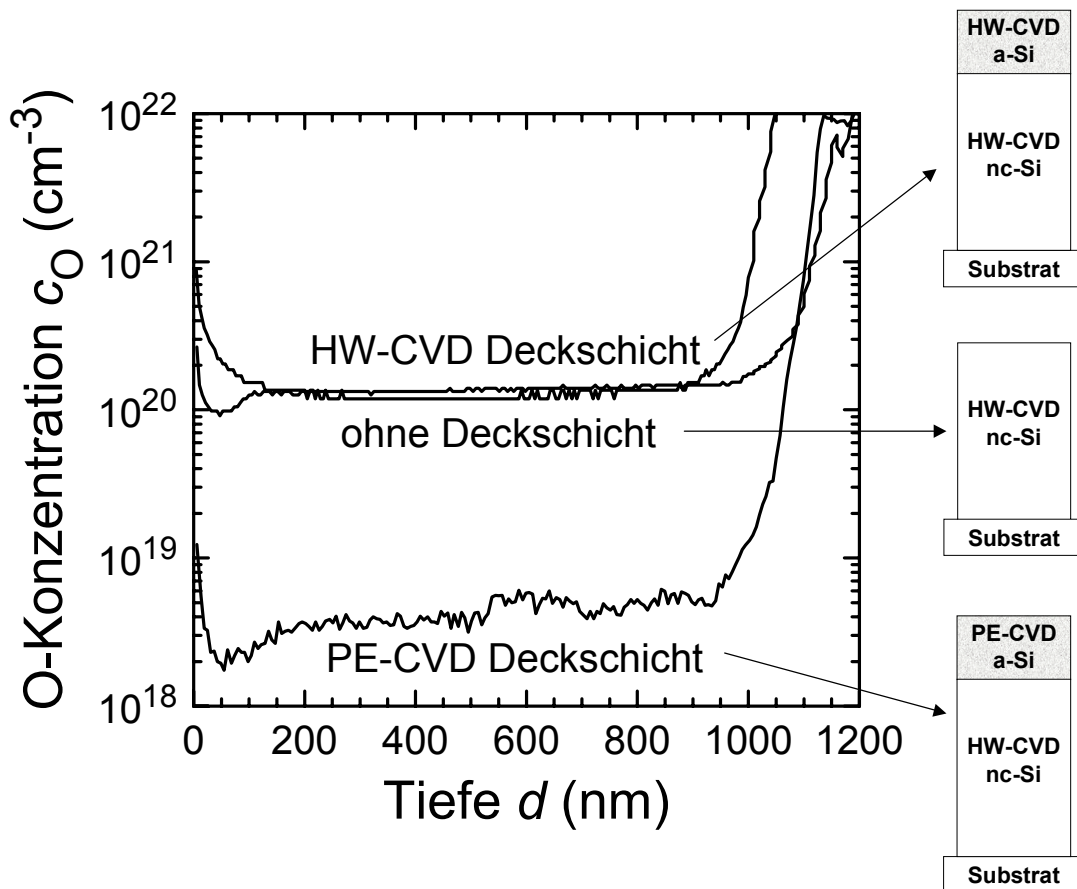


Abb. 33: Sauerstoff-Tiefenprofile aus SIMS-Messungen einer Referenzprobe aus nc-Si, einer Probe mit zusätzlicher amorpher Deckschicht aus PE-CVD und einer Probe mit einer Deckschicht aus HW-CVD.

Das Sauerstoff-Tiefenprofil ist flach trotz der oben gezeigten Tatsache, dass der Sauerstoff erst nach der Deposition in die Schicht gelangt. Zu erwarten wäre, dass die Sauerstoffkonzentration aufgrund des Diffusionsprozesses mit der Schichttiefe abnimmt. Im Folgenden soll der Diffusionskoeffizient abgeschätzt werden, der benötigt wird, um solche flachen Tiefenprofile zu erhalten. Dazu werden folgende Annahmen gemacht:

- (1) Die Proben sind für  $t = 1000 \text{ s}$  ( $\approx \frac{1}{4} \text{ h}$ ) in Kontakt mit Luft.
- (2) Die Luft stellt ein unendliches Reservoir an Sauerstoffteilchen dar, welches die oberste Lage der Schicht auf ein konstantes Sauerstoff-Konzentrationsniveau  $c_0$  bringt.
- (3) Nach der Zeit  $t$  beträgt die Sauerstoff-Konzentration  $c$  an der Grenzfläche Substrat-Schicht 90% des Wertes an der Schichtoberfläche.

Die Gleichung

$$c(d, t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{d}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (37)$$

ist die Lösung der Diffusionsgleichung (2. FICKSches Gesetz)

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial d^2} = 0 \quad (38)$$

für die Randbedingung, dass im linken Halbraum (d.h. für  $d < 0$ ) ein Teilchenreservoir konstanter Konzentration vorliegt. Hierbei ist  $D$  die Diffusionskonstante,  $d$  die Tiefe und  $\operatorname{erfc}$  die komplementäre Fehlerfunktion. Für  $d = 1$  mm und  $t = 1000$  s hat die Gleichung

$$c(d, t) = 0.9c_0 \quad (39)$$

die Lösung  $D = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Diffusionskoeffizient ist deutlich höher als für Sauerstoff in kristallinem Silicium bei Raumtemperatur ( $D \approx 10^{-44} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [142]. Durch das kristalline Volumenmaterial ist eine solche Diffusion also keineswegs möglich. Auch eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten durch die Anwesenheit von Wasserstoff in den Schichten, wie sie NEWMAN ET AL. [143] experimentell gefunden und ESTREICHER [144] erklärt haben, kann nicht die Ursache für einen Diffusionskoeffizienten in der gemessenen Größenordnung sein. Da hier keine normale Diffusion durch den Festkörper vorliegen kann, muss die Diffusion also durch schnelle Diffusionskanäle, wie z.B. poröse Strukturen und Hohlräume innerhalb der Schichten erfolgen. Die Existenz von Mikroporen in untexturiertem HW-CVD Material ist durch MARTINS ET AL. [145] bestätigt.

Im Gegensatz zu den Proben, die mit den Ta-Drähten deponiert wurden, zeigen sämtliche Proben, die mit Hilfe der neuartigen Graphit-Drähte hergestellt wurden, eine Sauerstoff-Konzentration, die mit  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  nur unwesentlich höher liegt als die Nachweisgrenze von Sauerstoff durch SIMS-Messungen (Abb. 34). Das SIMS-Tiefenprofil zeigt außerdem eine Zunahme der Sauerstoff-Konzentration mit wachsender Schichttiefe. Der in diesen Schichten enthaltene Sauerstoff stammt also nicht aus der Eindiffusion von Luftsauerstoff, sondern wird während der Deposition aus dem Restgas in die Schichten eingebaut. Die Schichtstruktur dieser Schichten ( $\langle 110 \rangle$ -Textur, siehe Kap. 6.3.1) ist also kompakter als bei den mit Tantal-Drähten hergestellten Schichten.



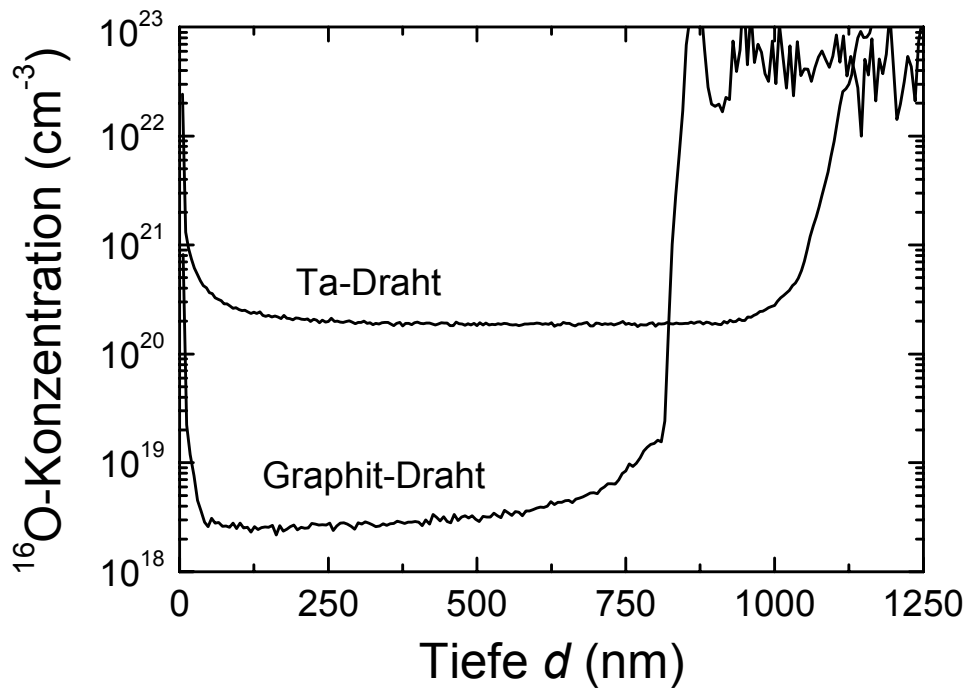


Abb. 34: Sauerstoff-Tiefenprofile einer mit Ta-Drähten hergestellten nc-Si Probe im Vergleich mit einer mit Graphit-Drähten hergestellten Probe. Die mit Graphit-Drähten hergestellte Probe weist mit  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  eine um knapp 2 Größenordnungen niedrigere Sauerstoffkonzentration auf als die mit Ta-Drähten hergestellte Probe.

Diese niedrigen Sauerstoffkonzentrationen liegen in derselben Größenordnung wie bei nc-Si, das mit Hilfe von vhf PE-CVD abgeschieden wurde. Dort werden minimale Sauerstoffkonzentrationen – jedoch nur durch den Einsatz eines Gasreinigers – von  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [138] bzw.  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [139] erreicht. Unter Verzicht des Einsatzes eines Gasreinigers liegen die Sauerstoffkonzentrationen mit ungefähr  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  sogar fast eine Größenordnung höher. Für nc-Si aus HW-CVD liegen die bisher niedrigsten berichteten Sauerstoffkonzentrationen bei  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [146].

Damit liegt die Sauerstoffkonzentration der im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Graphit-Drähte hergestellten Schichten niedriger als bisher für HW-CVD und vhf PE-CVD (ohne Verwendung eines Gasreinigers) veröffentlicht [147]. Nur die Verwendung eines Gasreinigers bei vhf PE-CVD führt zu noch geringeren Sauerstoffkonzentrationen. Aufgrund dieser Ergebnisse erscheint eine weitere Reduzierung der Sauerstoffkonzentration mit Hilfe eines Gasreinigers bei Verwendung der Graphit-Drähte aussichtsreich.

### 6.4.3 Auswirkungen auf die Leitfähigkeit

Die poröse Struktur und die Eindiffusion von Sauerstoff haben Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  der Proben. Einige Aspekte dieses Verhaltens wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen in der Literatur behandelt [118,141]. Die Abb. 35 zeigt in der

Arrheniusdarstellung die Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_d$  in Abhängigkeit von der Temperatur einer typischen untexturierten Probe mit hohem Sauerstoffgehalt. Diese Temperaturbehandlung erfolgte im Vakuum. Die Probe erreicht nach dem Ausheizen eine um knapp zwei Größenordnungen höhere Leitfähigkeit im Vergleich zum Zustand vor dem Ausheizen. Solange die Probe im Vakuum verbleibt, bleibt auch  $\sigma_d$  auf dem hohen Niveau. Bei einem erneuten Aufheizen verläuft die Temperatur-Leitfähigkeits-Kennlinie sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen entlang der ersten Abkühlkurve. Sobald die Probe wieder in Kontakt mit Luft kommt, sinkt  $\sigma_d$  wieder auf den ursprünglichen Wert vor der Temperaturbehandlung zurück (Abb. 36).

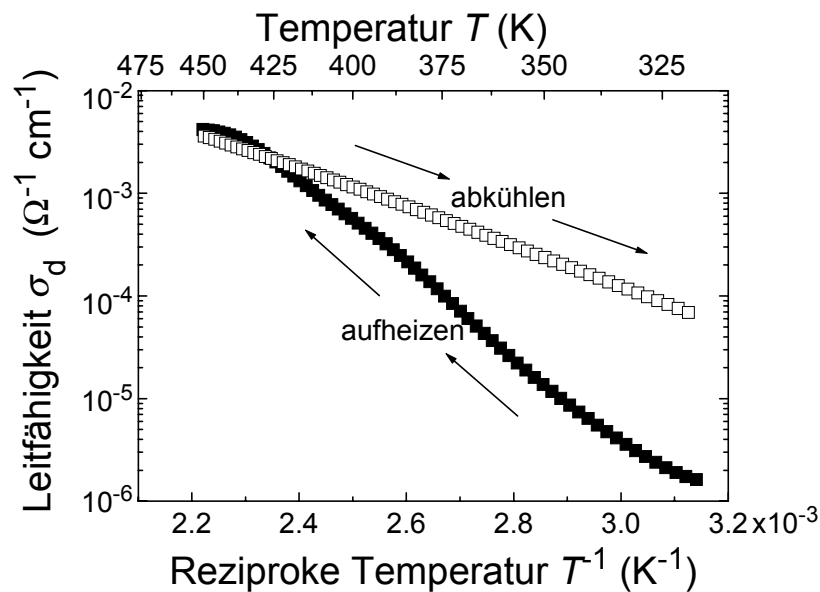


Abb. 35: Arrheniusdarstellung der Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_d$ . Die Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_d$  verändert sich durch das Ausheizen der Proben im Vakuum.

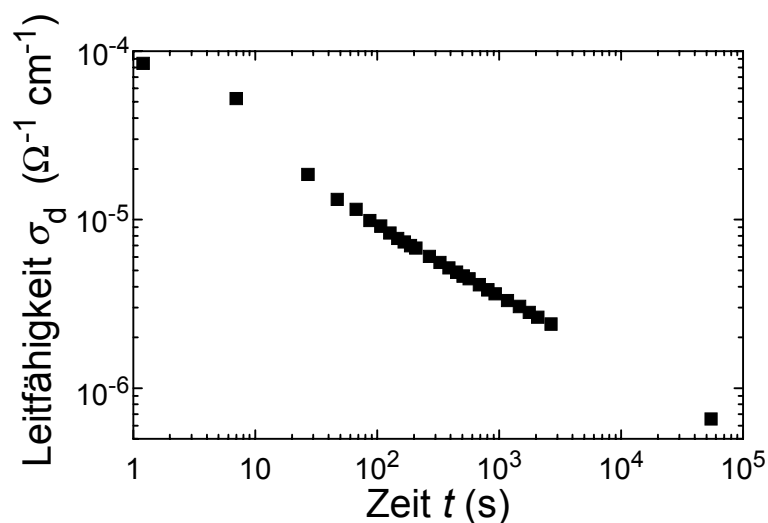


Abb. 36: Nach Herausnahme der Probe aus dem Vakuum sinkt die erhöhte Leitfähigkeit nach der Temperaturbehandlung wieder auf ihren ursprünglichen Wert ab.

Neben den oben beschriebenen Effekten bei Temperaturbehandlung der Proben treten weitere Effekte bei ihrer Lagerung an Luft auf. Die Abb. 37 zeigt, dass im Laufe von 50 Tagen sowohl die Dunkel- als auch die Photoleitfähigkeit ( $\sigma_d$  bzw.  $\sigma_p$ ) um den Faktor 5 ansteigen. Das Verhältnis  $\sigma_p/\sigma_d$  bleibt hingegen fast konstant. Dieses Langzeitverhalten weisen sämtliche Proben mit einem hohen Sauerstoffgehalt in der Schicht auf.

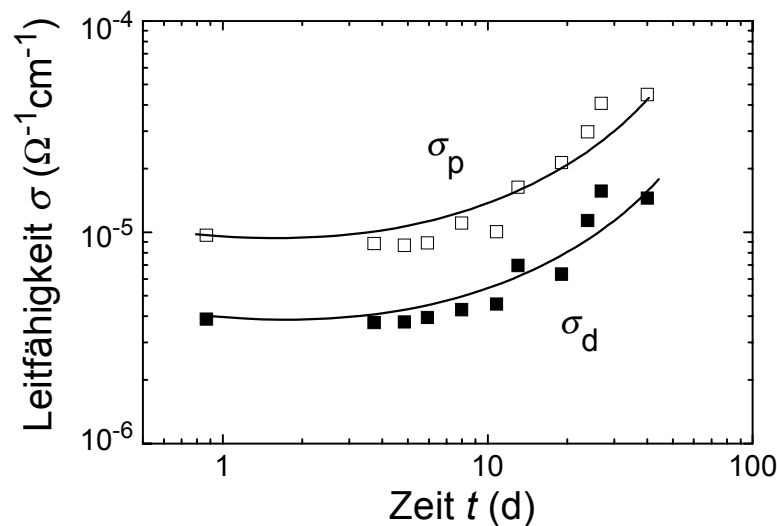


Abb. 37: Variation der Photo- und Dunkelleitfähigkeit ( $\sigma_p$  bzw.  $\sigma_d$ ) bei Lagerung der Proben an Luft. Sowohl  $\sigma_p$  als auch  $\sigma_d$  nehmen im Laufe der Zeit zu. Das Verhältnis  $\sigma_p/\sigma_d$  bleibt hingegen konstant.

Schichten mit niedrigem Sauerstoffgehalt, also die Schichten mit einer ausschließlichen  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Kristallite, weisen hingegen keine der oben geschilderten Effekte auf. Sowohl durch Temperung als auch durch Lagerung an Luft ändert sich die Leitfähigkeit nicht. Was aber sind die Ursachen für die beobachteten Effekte? Die Beantwortung dieser Frage konnte wegen der Komplexität des Problems bisher nur ansatzweise erfolgen. Zudem ist das Hauptziel nicht die Erklärung, sondern die Vermeidung dieser „Dreckeffekte“. Diese Arbeit erreicht das Hauptziel durch die Herstellung von Schichten mit einer sehr geringen Sauerstoffkonzentration. Dennoch sind folgende Ergebnisse beachtenswert:

- Atmosphärische Gase können in Proben, welche eine poröse Struktur besitzen, eindringen, diese aber auch wieder verlassen.
- Eine Lagerung der Proben an Luft führt zu einem allmählichen Anstieg der Leitfähigkeit. Ausheizen unter Vakuum führt zu einer Verringerung der Sauerstoffkonzentration, jedoch ebenfalls auch zu einem Anstieg der Leitfähigkeit. Die Kombination dieser beiden Aspekte führt zu dem Ergebnis, dass nicht allein die Ein- und Ausdiffusion von Sauerstoff die Leitfähigkeit bestimmt, sondern dass zusätzlich chemische Reaktionen erhebliche Auswirkungen auf die Leitfähigkeit haben.

- Aufgrund des starken Einflusses des Sauerstoffs auf die Leitfähigkeit haben frühe Untersuchungen den Einsatz poröser nc-Si Schichten als Sauerstoff-Sensor vorgeschlagen [148,149,150]. Wegen der immer noch nicht vollständig geklärten physikalisch-chemischen Grundlagen dieses Prozesses wurde die Entwicklung eines Sauerstoffsensors aus porösem nc-Si jedoch bislang noch nicht weiterverfolgt.

## 6.5 Optoelektronische Eigenschaften

### 6.5.1 Elektronische Eigenschaften

Die Tab. 7 zeigt einen Vergleich zwischen den elektrischen Eigenschaften von mittels Ta-Drähten und Graphit-Drähten hergestellten nc-Si Dünnschichten. Dargestellt sind jeweils die Daten der Schichten mit den besten elektrischen Eigenschaften.

*Tab. 7: Elektronische und strukturelle Parameter der jeweils besten mit dem jeweiligen Drahttyp (Tantal- bzw. Graphit-Draht) hergestellten nc-Si Proben. Hierbei sind  $\sigma_d$  bzw.  $\sigma_p$  die Dunkel- bzw. Photoleitung und  $\mu\tau$  das durch CPM-Messungen (Constant Photocurrent Measurement – Methode des konstanten Photostroms [151,152,153]) bestimmte Beweglichkeits-Lebensdauer-Produkt. Der kristalline Volumenanteil  $X_C$  beträgt zwischen 65 und 85 %.*

Draht	$\sigma_d$ (S cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_p/\sigma_d$	$\mu\tau$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> )
Ta	$3 \times 10^{-7}$	1.5	$7 \times 10^{-9}$
Graphit	$7 \times 10^{-9}$	100	$1 \times 10^{-8}$

Die Dunkelleitfähigkeit von Proben aus Depositionen mit Graphit-Drähten erreicht mit bis zu  $7 \times 10^{-9}$  S cm<sup>-1</sup> um 1½ Größenordnungen niedrigere Werte als vergleichbare Proben aus der Abscheidung mit Ta-Drähten. Da die Dunkelleitfähigkeit von den Verunreinigungen in den Schichten abhängt, erklärt die geringere Sauerstoff-Konzentration in den mittels Graphit-Drähten hergestellten Schichten diesen Unterschied.

Die elektrische Leitfähigkeit von nc-Si ist nach dem Modell von CARIUS ET AL. für einen kristallinen Volumenanteil  $X_C$  zwischen 50 und 100 % um den Faktor 1 bis 10 kleiner als die entsprechende Leitfähigkeit von kristallinem Silicium [154],[155]. Nach diesem Modell, bei dem die Verteilung der amorphen und kristallinen Region als gleichverteilt über die gesamte Probe angenommen wird, nimmt der Stromfluss vorzugsweise den Weg über die kristallinen Regionen. Die bei der Verwendung von Graphitdrähten gemessene elektrische Leitfähigkeit liegt jedoch mit  $7 \times 10^{-9}$  S cm<sup>-1</sup> deutlich niedriger als der durch das Modell vorhergesagte Wert. Dieser Widerspruch verdeutlicht, dass der elektrische Transport im Zwei-Phasen-System nc-

Si in der Literatur noch nicht vollständig verstanden ist. Insbesondere die Annahme der zufälligen Verteilung der amorphen und kristallinen Regionen in der Dünnschicht führt bei der Berechnung zu hohen Werten für die Leitfähigkeit, da diese Annahme den Anteil des Stromflusses durch amorphe Regionen unterschätzt.

Das Verhältnis zwischen Hell- und Dunkelleitfähigkeit, das mit Werten von bis zu 100 bei mittels Graphit-Drähten deutlich größer ist als bei mittels Ta-Drähten hergestellten Schichten, erreicht damit Werte, die einen Einbau in Solarzellen sinnvoll erscheinen lassen [156]. Dies spiegelt sich auch in einem mit  $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$  deutlich größerem Mobilitäts-Lebensdauer-Produkt bei mittels Graphit-Drähten wider.

### 6.5.2 Photolumineszenz

Dieses Kapitel zeigt, dass die Rekombination zwischen Bandausläuferzuständen den Photolumineszenz-Peak bei 0.95 eV hervorruft. Abschnitt a) stellt die dazugehörigen theoretischen Überlegungen vor, die Abschnitte b) bis e) vergleichen die experimentellen Ergebnisse in Abhängigkeit der Messbedingungen (Anregungsintensität, Messtemperatur und Einstrahlungsbedingung) und der Depositionsbedingungen (Gasdruck, Substrattemperatur und Drahttemperatur) mit den theoretischen Vorhersagen. Abschnitt f) behandelt die Photolumineszenz bei Schichten mit  $\langle 110 \rangle$ -Textur, Abschnitt g) fasst die Ergebnisse zusammen.

#### a) Theoretische Überlegungen

Die Photolumineszenz-Spektren von nanokristallinem Silicium bei  $T < 100 \text{ K}$  zeigen im Allgemeinen drei Peaks bei Energien von 0.72 eV, 0.95 eV und 1.3 eV. Der Peak bei 1.3 eV rührt von Übergängen zwischen Bandausläuferzuständen („Band-Tails“) der amorphen Phase her [157], während der Peak bei 0.72 eV durch Rekombination zwischen Leitungsbandzuständen und tiefen Störstellen innerhalb der verbotenen Zone entsteht [158,159]. Die Herkunft des Peaks bei 0.95 eV ist noch nicht abschließend geklärt. Ältere Literaturzitate ordnen diesem Peak Defektlumineszenz in der amorphen (Kristallbaufehler [160] bzw. Einfluss von Sauerstoff [158,161,162]) oder kristallinen [163] Phase zu. In einem alternativen Erklärungsversuch ist die Ursache des Photolumineszenz-Peaks bei 0.95 eV die Rekombination an Defekten analog zu der Photolumineszenz von kristallinem Silicium [164]. Dort erzeugen Defekte vier PL-Peaks (D1-D4) bei Energien von 0.8 eV (D1), 0.84 eV (D2), 0.92 eV (D3) und 0.95 eV (D4). Interne Spannungen innerhalb der Schicht können die Peaks deutlich verbreitern, so dass die Lumineszenz von nc-Si als Superposition dieser Bänder vorstellbar wäre.

Neuere Untersuchungen von YOU ET AL. [165,166] und MEISTER ET AL. [167] legen jedoch den Schluss nahe, dass die Region der Korngrenzen des nanokristallinen Silicium für die Photolumineszenz in der Region um 0.95 eV verantwortlich ist. Aufgrund des nicht-exponen-

tiellen Abklingens der Photoleitung bei der Messung der transienten Photoleitung (TPC) schließen FORSH ET AL. [168] auch bei nanokristallinem Silicium auf das Vorhandensein von Bandausläuferzuständen der kristallinen Phase bei Energien unterhalb der kristallinen Bandkante von  $E_G = 1.12$  eV. Aufgrund dieser Ergebnisse soll im Folgenden gezeigt werden, dass strahlende Rekombination zwischen Zuständen an den Bandausläufern die Photolumineszenz von nc-Si in der Region um 0.95 eV verursacht.

Die Annahme, dass die Lumineszenz durch strahlende Übergänge zwischen Zuständen in den Bandausläufern entsteht, wird durch die Ergebnisse von SAVCHOUK ET AL. [169] unterstützt, die entsprechende Untersuchungen an polykristallinem Silicium (poly-Si) durchgeführt haben. Denn auch die Korngrenzen von poly-Si verursachen einen exponentiellen Verlauf der Band-Tails. Dies haben SOUKOULIS ET AL. in [170] für sämtliche zufällig angeordnete Materialien (sowohl bezüglich der Struktur als auch der Zusammensetzung) theoretisch vorhergesagt und WERNER UND PEISL experimentell in [171] für poly-Si gezeigt.

Nach BOULITROP ET AL. [172] gilt für die Form des amorphen Photolumineszenz-Peaks, der durch exponentielle Bandausläufer hervorgerufen wird, folgende Gleichung

$$I_{\text{PL}}(E) \propto \exp\left(-\frac{E_G - E}{\varepsilon_L}\right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{E_G - E}{\varepsilon_L}\right) \right\}^N. \quad (40)$$

Dabei ist  $E$  die Energie des emittierten Lichtes,  $E_G$  die Energie der Bandlücke und der Parameter  $\varepsilon_L$  ist der Kehrwert der Steigung  $\beta_L$  der Zustandsdichte in den Bandausläufern. Der Exponent  $N$  gibt an, wie viele der benachbarten unbesetzten lokalisierten Zustände innerhalb des kritischen Radius  $r_{\text{krit}}$  eine höhere Energie haben als der gerade betrachtete. Der kritische Radius  $r_{\text{krit}}$  bezeichnet hierbei den maximalen räumlichen Abstand zweier Bandausläuferzustände, zwischen denen strahlende Rekombination möglich ist. Die Halbwertsbreite des Peaks beträgt ungefähr  $2\varepsilon_L$  und ist damit unabhängig von den anderen Parametern. Der Abstand des Peaks von der Energie der Bandlücke ist proportional zu  $\varepsilon_L$  und  $\log(N)$  [173]. Die Größe  $N$  ist über den kritischen Radius  $r_k$  linear mit der Zustandsdichte  $n$  der Bandausläufer wie folgt korreliert

$$n = \frac{3}{4\pi} \frac{N}{r_{\text{krit}}^3}. \quad (41)$$

Unter der Annahme eines kritischen Radius  $r_{\text{krit}}$  von 100 Å [172] erhält man bei einem typischen Wert von  $N = 20$  eine Zustandsdichte der Bandausläufer von  $n \approx 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Dieser Wert deckt sich mit den Ergebnissen von JACKSON ET AL [174], der für die Zustandsdichte im Valenzband von nc-Si der Korngröße 30 bis 50 nm einen Wert von ungefähr  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  angibt. STREET [158] sieht für a-Si:H eine Zustandsdichte von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  sogar als minimalen Wert für

das Auftreten von Lumineszenz an. Dies würde einem minimalen  $N$  von ungefähr 4 entsprechen.

Nach der oben aufgestellten These, dass auch bei nc-Si strahlende Rekombination zwischen zwei Band-Tail-Zuständen für die Photolumineszenz in der Region um 0.95 eV verantwortlich ist, muss dieser Peak (im Folgenden „kristalliner Peak“ genannt) auch an Gleichung (40) angepasst werden können. Der Peak muss also ebenfalls eine nicht-symmetrische Form mit einer steilen Flanke an der hochenergetischen und einer flacheren Flanke an der niederenergetischen Seite aufweisen. Die Abb. 38 zeigt, dass Gleichung (40) sowohl die Form des amorphen Peaks bei 1.3 eV als auch die des kristallinen Peaks bei 0.95 eV gut beschreibt. Zur Berechnung wurde für den kristallinen Peak der Bandabstand von c-Si bei 12 K von 1.17 eV verwendet [175], für den amorphen Peak ein Bandabstand von 1.7 eV. Die Anpassung der theoretischen Kurve an die Messkurve ergibt  $N_a = 26$ ,  $\epsilon_{L,a} = 148$  meV,  $N_k = 24.4$  und  $\epsilon_{L,k} = 64$  meV, wobei die Indizes „a“ den amorphen und „k“ den kristallinen Peak bezeichnen.

Während der Wert für  $\epsilon_{L,a}$  mit dem von rein amorphen Proben übereinstimmt, beträgt  $N_a$  nur die Hälfte des typischen Wertes [172] von a-Si:H Dünnschichten. Daraus folgt, dass unter der Annahme einer konstanten Zustandsdichte innerhalb des kritischen Radius  $r_{krit}$  die amorphe Phase nur ungefähr die Hälfte des Volumens bildet.

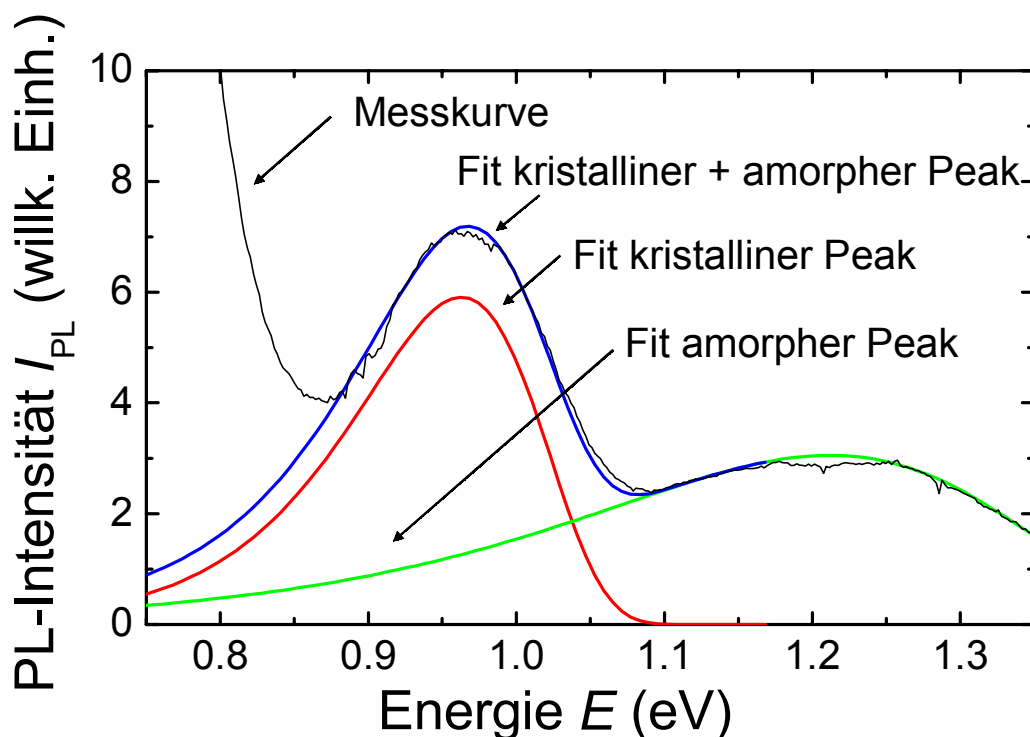


Abb. 38: Vergleich des gemessenen PL-Spektrums mit der theoretischen Form des kristallinen und des amorphen Peaks unter Annahme einer exponentiellen Zustandsdichte der Bandausläufer.

### b) Abhängigkeit von der Anregungsintensität

In der Abb. 39 sind die PL-Spektren einer mit Ta-Drähten hergestellten Probe bei verschiedenen Anregungsintensitäten  $\Phi$  dargestellt. Die Intensität des kristallinen Peaks zeigt mit  $I_{PL} \propto \Phi^{0.7}$  ein sublineares Verhalten in Abhängigkeit der Anregungsintensität  $\Phi$  (Abb. 40), das durch Auger-Rekombinationen erklärt werden kann: Eine steigende Anzahl von Auger-Rekombinationen vermindert bei steigender Anregungsintensität die Lebensdauer der Ladungsträger [176]. Dadurch wächst die PL-Intensität nicht linear mit der Anregungsintensität.

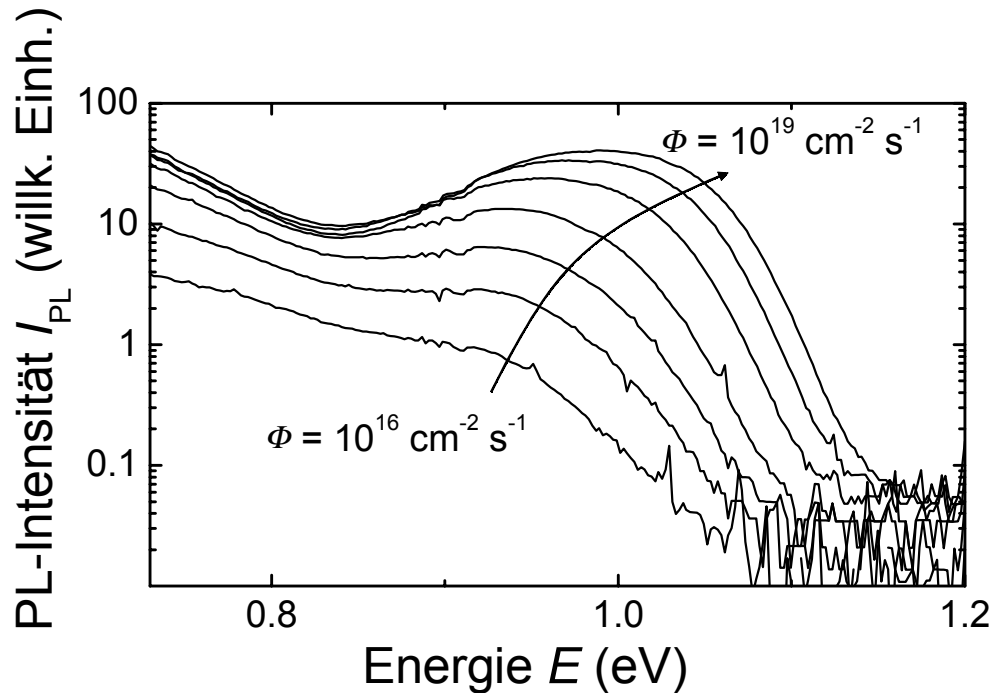


Abb. 39: Photolumineszenzspektren einer Probe in Abhängigkeit der Anregungsintensität  $\Phi$ . Mit steigendem  $\Phi$  erhöht sich die Intensität der Lumineszenz und der Peak erfährt eine Blauverschiebung.



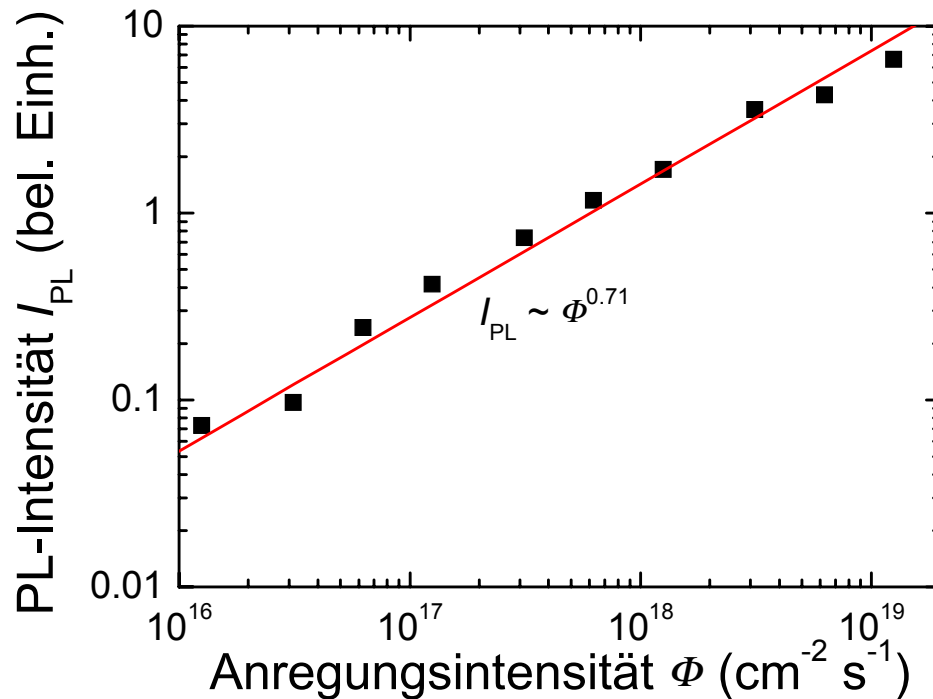


Abb. 40: Die integrierte PL-Intensität des kristallinen Peaks zeigt im untersuchten Anregungsintensitätsbereich  $\Phi = 10^{16}$  bis  $10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  eine sublineare Abhängigkeit von  $\Phi$ . Der Proportionalitätsfaktor beträgt dabei ungefähr 0.7.

Eine steigende Anregungsintensität bewirkt eine höhere Besetzungsdichte der Elektronen in den Bandausläufern des Leitungsbandes. Dies führt zu einem kleineren Wert des Parameters  $N$  aus Gleichung ( 40 ) für steigende Anregungsintensitäten. Dieses Verhalten konnte experimentell bestätigt werden (Abb. 41). Der Wert von  $\varepsilon_L$  ist hingegen unabhängig von  $\Phi$ , da die Anregungsintensität keinen Einfluss auf die Steigung der Bandausläufer des Leitungs- und Valenzbandes hat. Das mit steigender Anregungsintensität  $\Phi$  kleiner werdende  $N$  führt bei konstantem  $\varepsilon_L$  zu einer Blauverschiebung des Photolumineszenz-Peaks, die in Abb. 39 gut erkennbar ist. Dieses Verhalten ist äquivalent zu dem des Band-Tail-Peaks von amorphem Silicium [177]. Die Größenordnung von  $\varepsilon_L$  stimmt gut mit anderen Messergebnissen überein. So wurde durch Admittanzspektroskopie an poly-Si eine inverse Steigung von 49 meV für das Leitungsband und von 69 meV für das Valenzband gemessen [171].

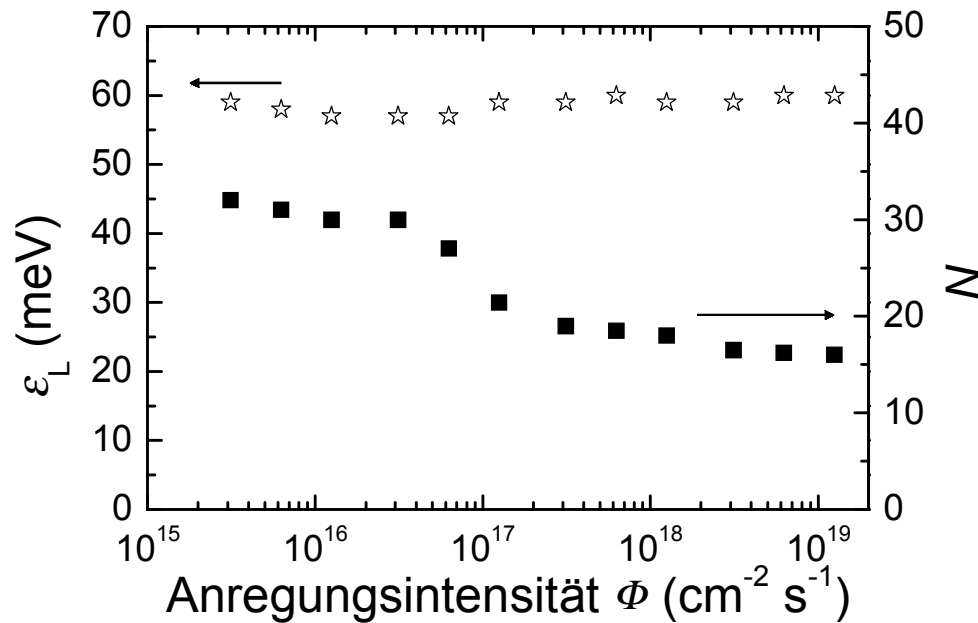


Abb. 41: Fitparameter  $\varepsilon_L$  und  $N$  aus Gleichung (40) in Abhängigkeit der Anregungsintensität  $\Phi$ . Während  $\varepsilon_L$  unabhängig von  $\Phi$  ist, führt ein steigendes  $\Phi$  zu einem deutlich kleineren  $N$ .

### c) Abhängigkeit von der Messtemperatur

In Abb. 42 sind die PL-Spektren einer nc-Si-Probe aus der HW-CVD Abscheidung unter Verwendung von Ta-Drähten mit deutlichem amorphem Anteil bei unterschiedlichen Messtemperaturen  $T$  dargestellt. Die Intensität des kristallinen Peaks nimmt bei Temperaturen  $T > 40$  K deutlich ab, die des amorphen bei  $T > 60$  K. Eine Verringerung der Temperatur auf kleinere Werte hat hingegen keinen Einfluss auf die Intensität der Photolumineszenz (Abb. 43).

Die Ursache für die Verringerung der PL-Intensität bei steigender Messtemperatur ist die Tatsache, dass sich die mittlere kinetische Energie der Elektronen proportional mit der Temperatur erhöht. Dadurch werden mehr Ladungsträger aus den lokalisierten Zuständen der Bandausläufer thermisch in das Leitungsband angeregt und können von dort nicht-strahlend rekombinieren.

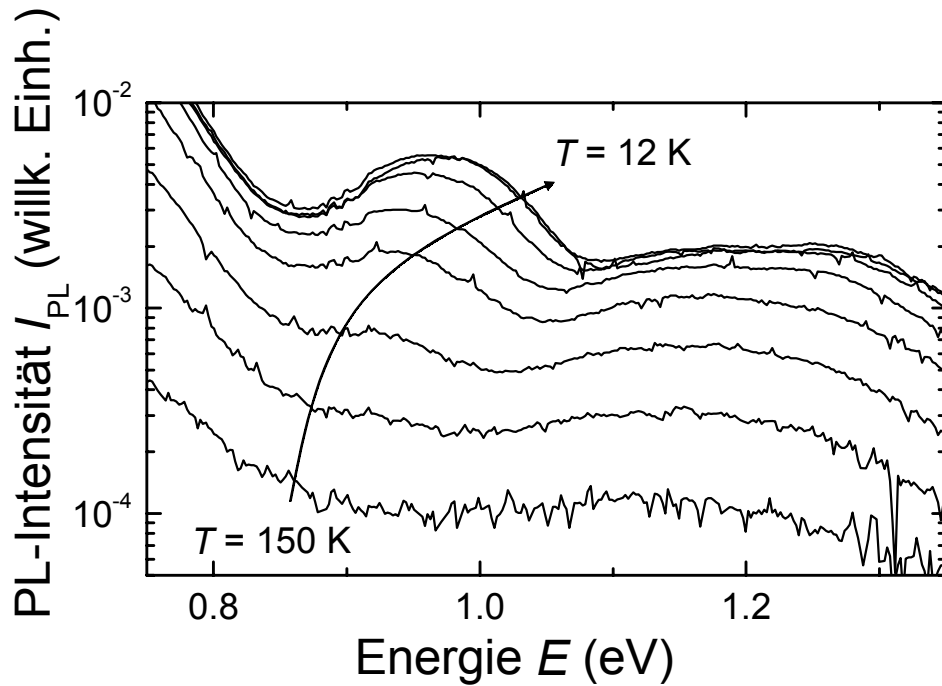


Abb. 42: Photolumineszenzspektren einer Probe bei unterschiedlichen Temperaturen  $T$  gemessen. Mit steigendem  $T$  wird sowohl die Intensität des amorphen als auch des kristallinen Peaks geringer. Zusätzlich erkennt man eine Rotverschiebung beider Peaks mit steigender Temperatur.

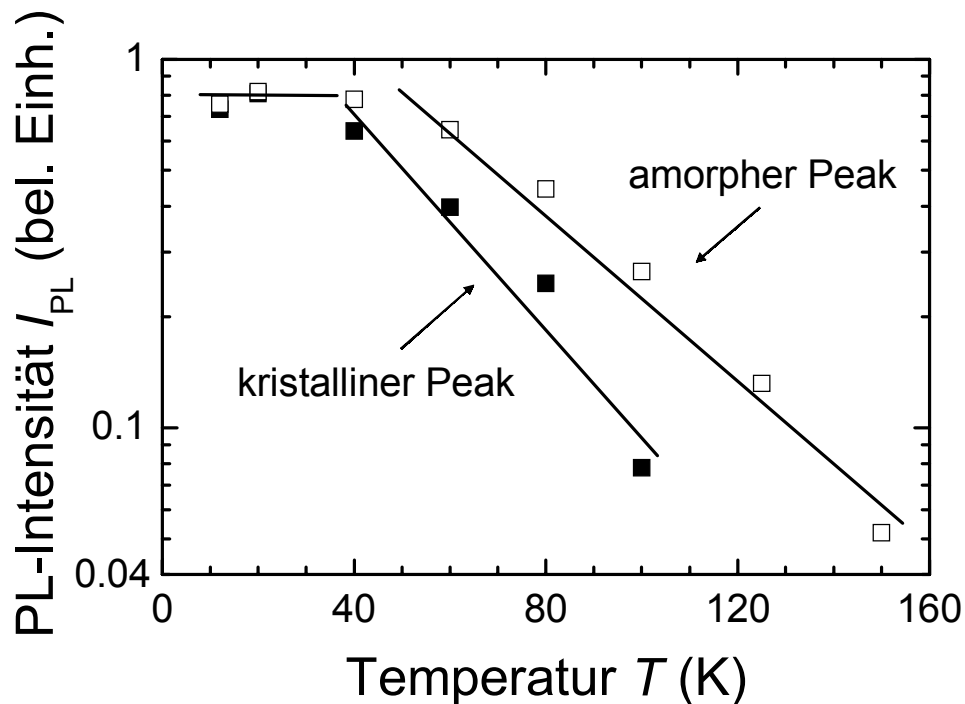


Abb. 43: Integrierte PL-Intensität einer Probe in Abhängigkeit der Messtemperatur  $T$ . Die Intensität ist bei Temperaturen kleiner 40 K konstant. Bei höheren Temperaturen nimmt die Intensität ungefähr exponentiell mit der Temperatur ab. Die Abnahme der Intensität des kristallinen Peaks ist dabei stärker als beim amorphen Peak.

Weiterhin stellt man eine Rotverschiebung des kristallinen Peaks fest. Diese beträgt im betrachteten Temperaturbereich von 12 K bis 150 K ungefähr  $-0.8 \text{ meV K}^{-1}$ . Dieser Wert deckt sich gut mit Daten aus der Literatur, wo MEISTER ET AL. [167] für  $\mu\text{-Si}$  zwischen 4.2 K und 25 K einen Temperaturkoeffizienten von ungefähr  $-1 \text{ meV K}^{-1}$  ermitteln. Die Ursache dieser Rotverschiebung ist dadurch begründet, dass mit steigender Temperatur Elektronen und Löcher aus immer weiter vom Leitungs- bzw. Valenzband entfernten Zuständen die nötige thermische Energie erhalten, um in nicht-lokalisierte Zustände des Leitungs- und Valenzbandes zu gelangen und dort nicht-strahlend zu rekombinieren. Dadurch verringert sich der Schwerpunkt der verbleibenden strahlenden Rekombinationen zu tieferen Energien. Da mit steigender Temperatur  $T$  die Zahl der freien Zustände der Bandausläufer zunimmt, muss also auch der Wert  $N$  entsprechend dem Modell zunehmen. Die Abb. 44 zeigt, dass zwischen 12 K und 100 K der Betrag von  $N$  von ungefähr 25 auf 50 steigt, die Zahl der freien Zustände  $n$  sich also verdoppelt.

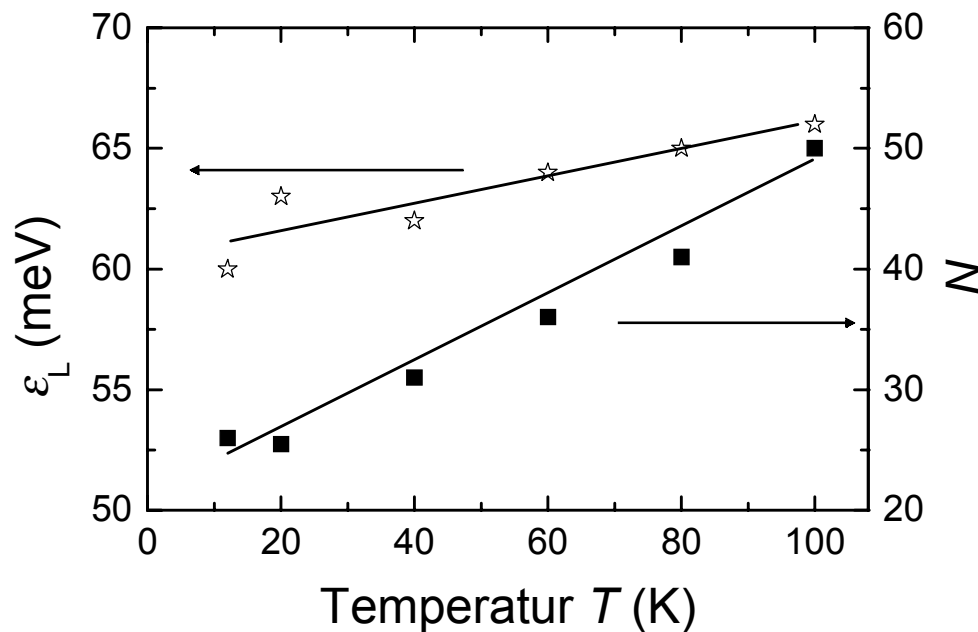


Abb. 44: Abhängigkeit der Fitparameter  $\epsilon_L$  und  $N$  aus Gleichung (40) von der Temperatur  $T$  während der Messung des PL-Spektrums. Der Parameter  $N$  nimmt mit steigender Temperatur stark zu, die Zunahme von  $\epsilon_L$  ist deutlich geringer.

#### d) Anregung durch das Substrat

Nach der im Kap. 2.1 vorgestellten Struktur von nc-Si auf amorphen Oberflächen entsteht bei der Schichtherstellung zuerst eine wenige nm dicke amorphe Schicht, bis sich die ersten Wachstumskeime bilden. Dadurch steigt der kristalline Anteil im Laufe des Wachstums an. Da das verwendete Anregungslicht ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) eine Absorptionslänge  $L_\alpha$  in nc-Si von ungefähr 200 nm besitzt, werden dicke Proben nicht gleichmäßig durchleuchtet, sondern die Zahl der erzeugten Elektronen-Loch-Paare sinkt exponentiell, so dass die Intensität am hinteren

Rand einer 1  $\mu\text{m}$  dicken Schicht auf nur noch  $1/e^5 \approx 6.7 \times 10^{-3}$  absinkt. Daher muss das PL-Spektrum deutlich variieren, je nachdem die Beleuchtung der Schicht von der Schichtoberfläche oder durch das Substrat von der Unterseite her erfolgt. Voruntersuchungen haben ergeben, dass der Einfluss des Glassubstrates vernachlässigt werden kann, weil Glas nur marginal zur Photolumineszenz im untersuchten Energiebereich beiträgt [178]. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber analogen Versuchen [179] mittels Raman-Spektroskopie, da das Raman-Signal von a-Si:H um  $480 \text{ cm}^{-1}$  sich mit dem Raman-Spektrum von  $\text{SiO}_2$  überdeckt.

Die

Abb. 45 zeigt das Ergebnis des Vergleichs zwischen beiden Einstrahlungsbedingungen. Es ist deutlich erkennbar, dass bei der Einstrahlung von der Substratseite der amorphe Peak, bei Einstrahlung von der Schichtseite hingegen der kristalline Peak überwiegt. Dieses Resultat bestätigt die Modellverstellung des strukturellen Aufbaus von nc-Si (vgl. Abb. 1).

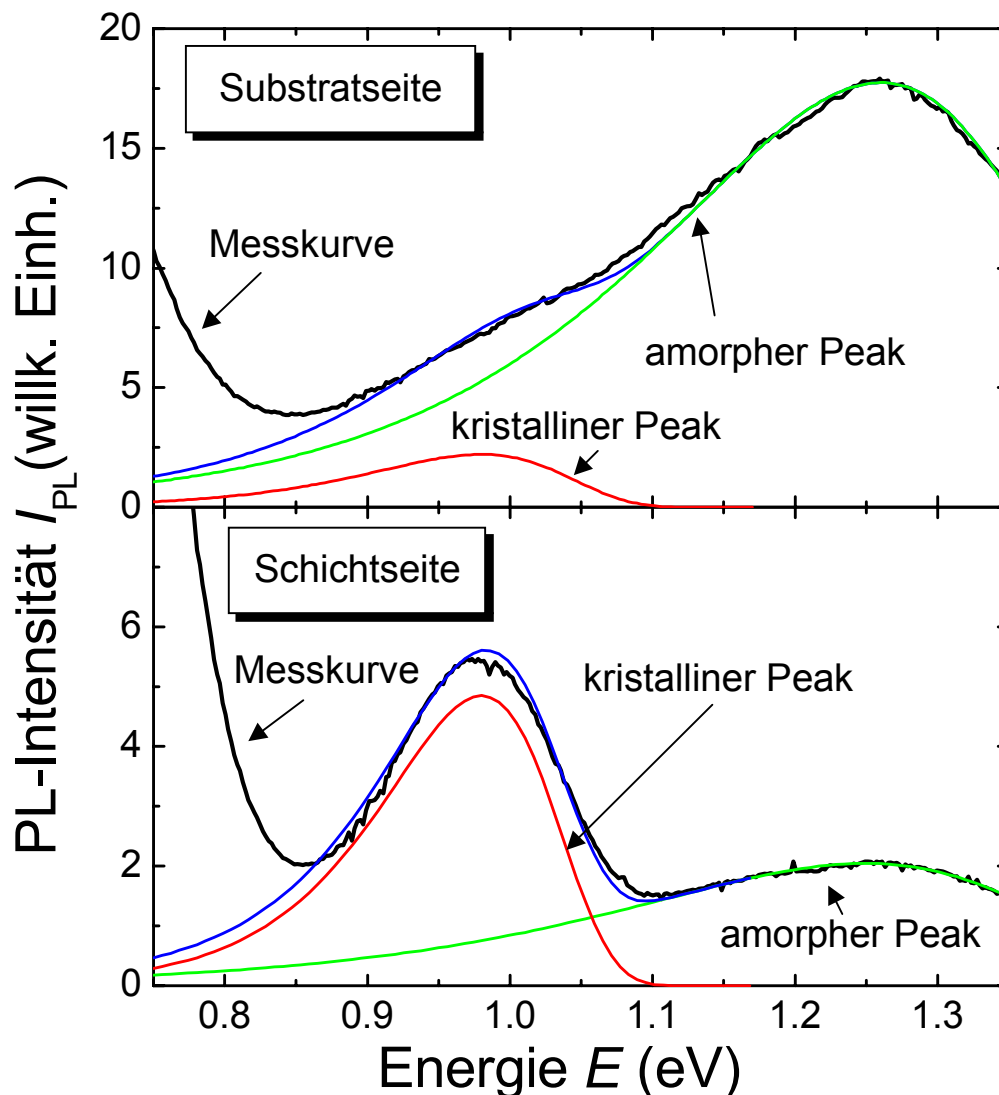


Abb. 45: Vergleich der Photolumineszenzspektren einer Probe bei Beleuchtung von der Substratseite (oberes Bild) und von der Schichtseite (unteres Bild).

Die Auswirkung der beiden Bestrahlungsrichtungen auf die Form und Lage des kristallinen und des amorphen Peaks zeigt Tab. 8. Der Wert von  $N$  ist für den kristallinen Peak bei der Beleuchtung durch das Substrat deutlich kleiner als bei Beleuchtung von der Schichtseite her. Die geringere Zahl der freien Zustände folgt aus dem geringeren kristallinen Anteil zu Beginn des Schichtwachstums. Dieser Effekt überwiegt den Einfluss der geringeren Kristallitgröße zu Beginn des Wachstums, der aufgrund des daraus folgenden größeren Korngrenzen- zu Volumenverhältnis eine höhere Zustandsdichte der Bandausläufer pro kristalline Volumeneinheit erwarten lässt. Die kleineren Kristallite bewirken jedoch einen flacheren Verlauf der Bandausläufer, also weiter in die Bandlücke hineinreichende Zustände. Daraus resultiert die Tatsache, dass die Halbwertsbreite  $2\varepsilon_L$  des kristallinen Lumineszenzpeaks bei Anregung durch das Substrat größer ist als bei Anregung von der Schichtseite. Analog zu den obigen Betrachtungen sind die Verhältnisse bei dem amorphen Peak umgekehrt. Dieser weist aufgrund des höheren amorphen Anteils zu Beginn des Wachstums einen geringeren Wert  $N$  und damit eine geringere Zustandsdichte  $n$  der Bandausläufer im Vergleich zu der Schichtoberfläche auf. Die Halbwertsbreite des amorphen Peaks ist dafür bei Bestrahlung von der Schichtseite größer als bei Bestrahlung durch das Substrat.

Tab. 8: Vergleich der Parameter  $N$  und  $\varepsilon_L$  aus Gleichung ( 40 ) sowie der integrierten Peakintensität  $I$  des kristallinen und des amorphen Peaks in Abhängigkeit der beiden Einstrahlungsbedingungen durch die Substrat- bzw. durch die Schichtseite.

Anregung durch	kristalliner Peak			amorpher Peak		
	$N$	$\varepsilon_L$ (meV)	$I$ (w. E.)	$N$	$\varepsilon_L$ (meV)	$I$ (w. E.)
Substratseite	13	72	0.42	25	135	6.38
Schichtseite	21.5	61	0.79	20	148	0.80

### e) Variation der Abscheidebedingungen

Die Abb. 46 zeigt in logarithmischer Darstellung die PL-Spektren einer mit Ta-Drähten hergestellten Probenreihe, bei der der Präparationsdruck variiert wurde. Der amorphe Peak ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Raman-Spektroskopie (Kap. 6.3.3) nur bei der Probe mit dem Präparationsdruck  $p = 53$  Pa deutlich ausgeprägt. Die Intensität des kristallinen Peaks nimmt mit sinkendem Präparationsdruck stark ab und verschwindet bei Präparationsdrücken  $p < 1.5$  Pa sogar ganz. Zusätzlich stellt man eine Rotverschiebung des kristallinen Peaks bei sinkendem Präparationsdruck fest.

Diese Ergebnisse spiegeln sich bei der Modellierung des kristallinen Peaks wider (Abb. 47). Während die Halbwertsbreite  $\varepsilon_L$  des kristallinen Peaks und damit auch die Steigung  $\beta_L$  der

Zustandsdichte der Bandausläufer unabhängig vom Gasdruck ist, nimmt  $N$  und damit die Zustandsdichte  $n$  der Band-Tails mit sinkendem Gasdruck  $p$  stark zu. Diese Zunahme von  $n$  und die Abnahme der Intensität der PL-Peaks gehen einher mit steigendem Sauerstoffgehalt in den Schichten (siehe FT-IR-Messungen in Kap. 6.4.2).

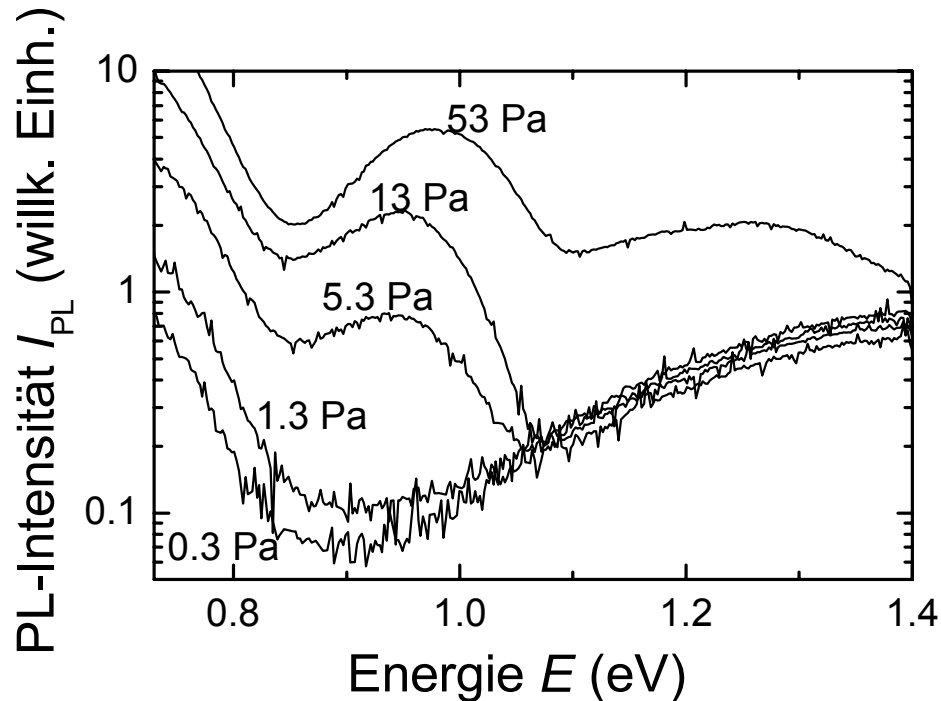


Abb. 46: Photolumineszenzspektren einer mit Ta-Drähten hergestellten Probenserie bei Variation des Präparationsdrucks.

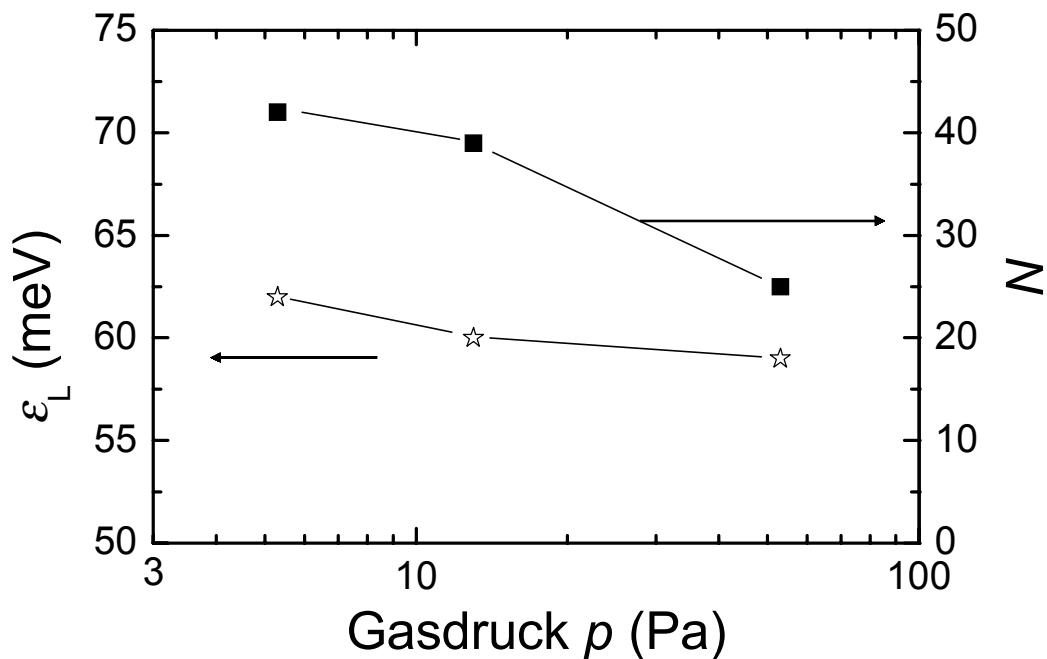


Abb. 47: Parameter  $\varepsilon_L$  und  $N$  bei Variation des Gasdrucks  $p$ .

In Abb. 48 sind die PL-Spektren einer Probenserie bei Variation der Substrattemperatur  $T_S$  dargestellt. Die Intensität des kristallinen Peaks nimmt bei Steigerung von  $T_S = 200^\circ\text{C}$  auf  $300^\circ\text{C}$  deutlich zu. Gleichzeitig verschwindet der amorphe Peak. Eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur auf  $500^\circ\text{C}$  steigert die Intensität der Lumineszenz nur noch kaum. Diese Änderungen der Intensität gehen einher mit einem von  $200^\circ\text{C}$  auf  $300^\circ\text{C}$  deutlich steigenden, anschließend bis auf  $500^\circ\text{C}$  nur noch schwach steigenden kristallinen Anteil  $X_C$  in den Proben (vgl. Kap. 6.3.3).

Die Peakposition ist in guter Näherung unabhängig von  $T_S$ . Deshalb äußert sich die mit wachsender Substrattemperatur steigende Halbwertsbreite des Peaks sowohl in einem Anstieg von  $\varepsilon_L$  als auch in einem kleiner werdenden  $N$  (Abb. 49). Der Wasserstoffgehalt der Schichten verursacht das mit der Substrattemperatur  $T_S$  wachsende  $\varepsilon_L$ . Dieser sinkt mit steigendem  $T_S$ , da höhere Substrattemperaturen zu einer thermisch aktivierten Wasserstoffdesorption führen [180,181]. Die erhöhte Desorption von Wasserstoff wiederum führt zu einer größeren Zahl nichtabgesättigter „dangling-bonds“, die Bandausläuferzustände bilden. Eigentlich erwartet man, dass dadurch nicht nur  $\varepsilon_L$ , sondern auch  $N$  bzw. die Zustandsdichte  $n$  ansteigt. Gleichzeitig nimmt jedoch mit der Substrattemperatur  $T_S$  die Kristallitgröße zu, die im Temperaturbereich zwischen  $300^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  ihr Maximum besitzt (siehe Kap. 6.3.2). Damit ist bei diesen Temperaturen die Fläche der Korngrenzen pro Volumeneinheit minimal. Die Verringerung der Zahl der Korngrenzen durch größere Kristallite überwiegt über die Steigerung der Zustandsdichte pro Korngrenzfläche, so dass insgesamt die Zustandsdichte der Band-Tails mit steigender Substrattemperatur abnimmt.

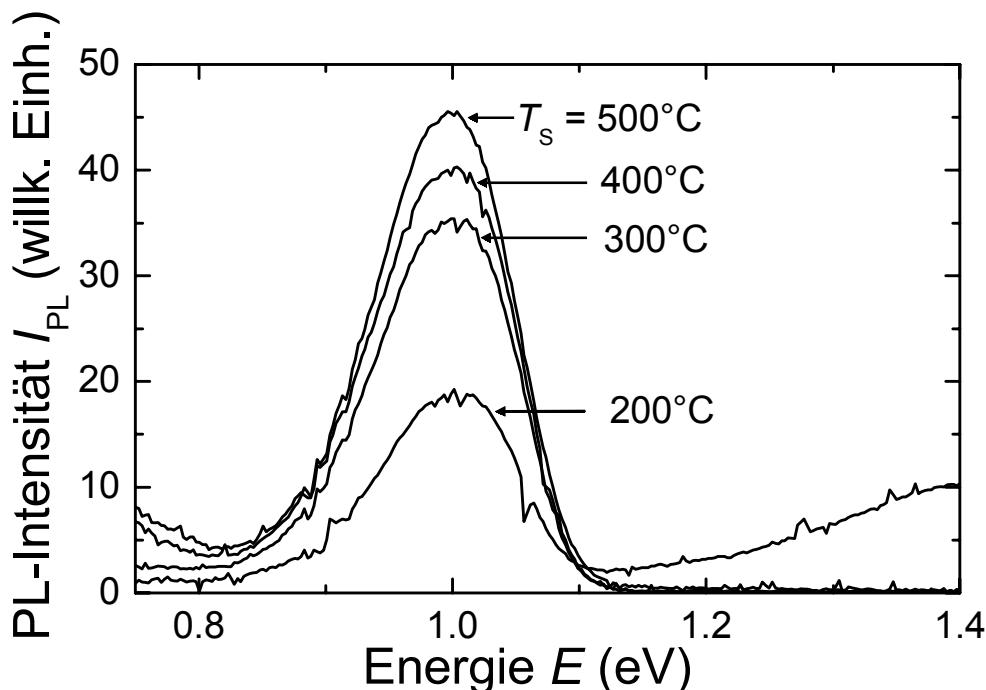


Abb. 48: Photolumineszenzspektren bei Variation der Substrattemperatur



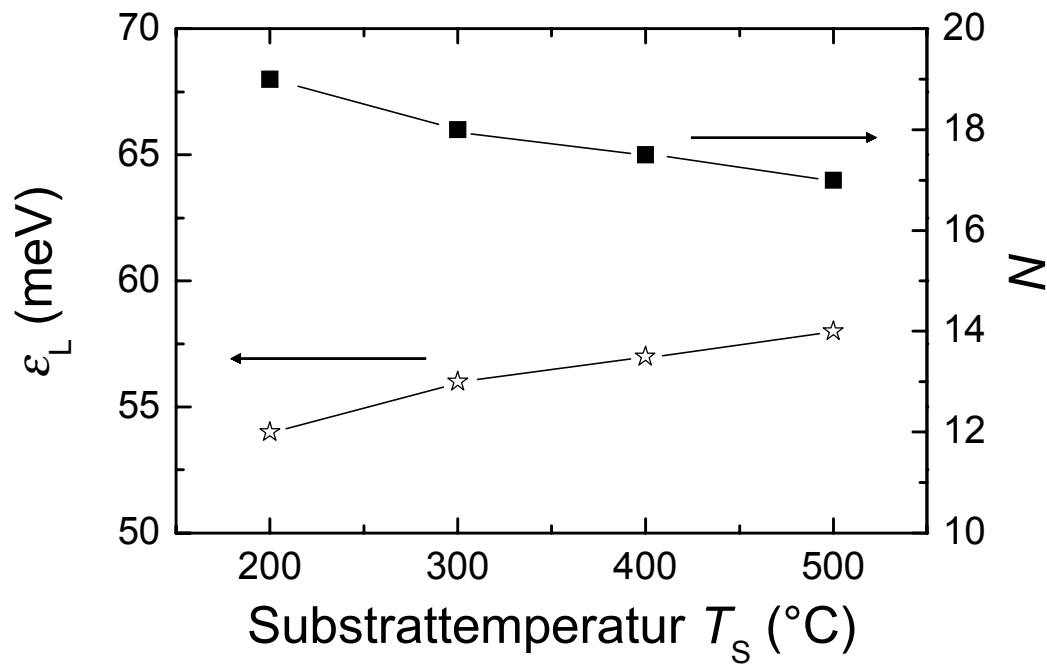


Abb. 49: Parameter  $\epsilon_L$  und  $N$  bei Variation der Substrattemperatur  $T_S$ .

Ein Anstieg der Drahttemperatur  $T_F$  bewirkt eine Abnahme der Intensität und eine Rotverschiebung des kristallinen PL-Peaks (Abb. 50). Die Abnahme der Peakintensität ist begründet durch eine deutliche Zunahme von Sauerstoff in den Schichten (siehe Kap. 6.4.2). Sauerstoff wirkt als Rekombinationszentrum für nicht-strahlende Rekombination. Dieses Ergebnis steht in einem deutlichen Widerspruch zu der eingangs zitierten These, dass Sauerstoff die Ursache für die Photolumineszenz bei 0.95 eV sei. Die Rotverschiebung drückt sich durch ein mit steigender Drahttemperatur  $T_F$  ansteigendes  $N$  aus (Abb. 51). Die Konzentration der Band-Tail-Zustände nimmt also mit steigender Drahttemperatur und steigendem Sauerstoffgehalt der Schichten deutlich zu.

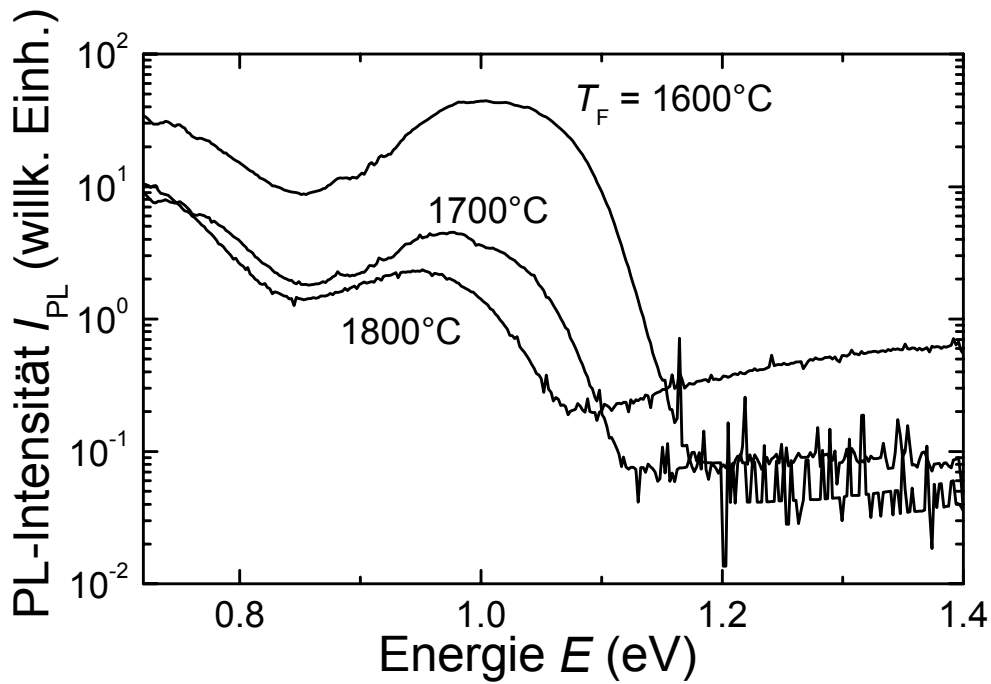


Abb. 50: Photolumineszenzspektren bei Variation der Drahttemperatur.

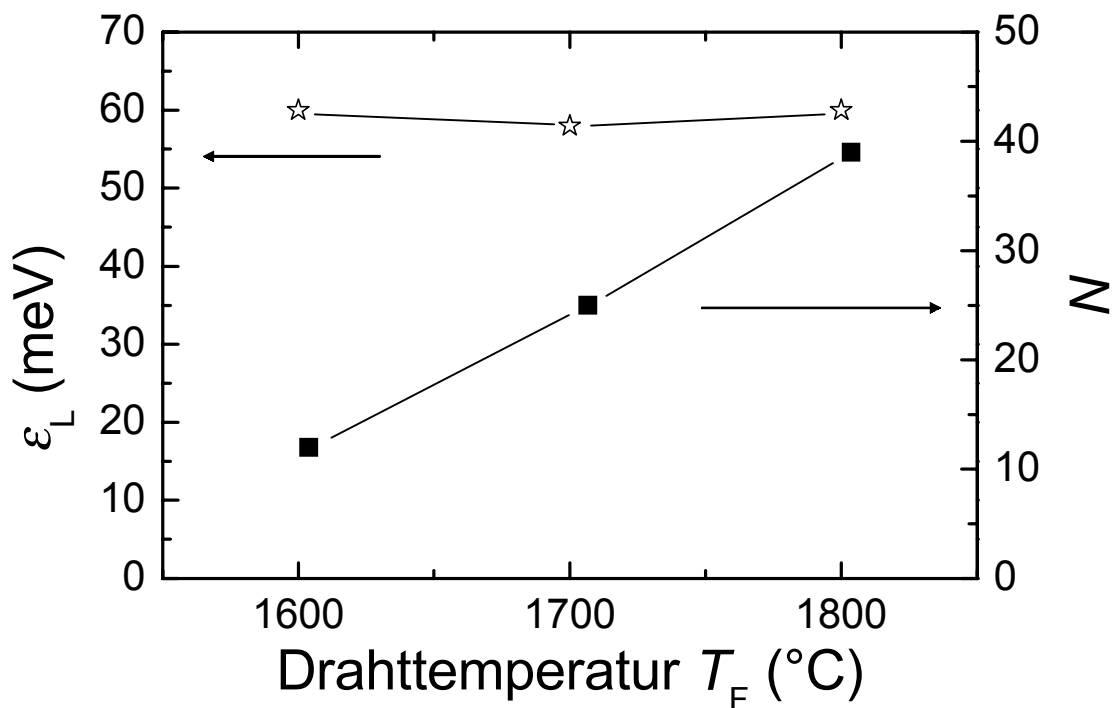


Abb. 51: Parameter  $\varepsilon_L$  und  $N$  bei Variation der Drahttemperatur  $T_F$ .

#### f) Photolumineszenz bei Schichten mit $\langle 110 \rangle$ -Textur

Die nc-Si Schichten, die in den Abschnitten b) bis e) zuvor untersucht wurden, entstammen alle aus Depositionen, bei denen die Ausgangsgase an Drähten aus Ta thermokatalytisch dissoziiert werden. Aus diesen Depositionen resultieren nanokristalline Dünnschichten, deren Kristallwachstum je nach Depositionsbedingungen eine Gleichverteilung der Orientierungen bzw. eine leichte Vorzugsorientierung in  $\langle 110 \rangle$ - oder  $\langle 111 \rangle$ -Richtung ergibt (vgl.

Kap. 6.3.1). Da bei allen Proben in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung gewachsene Kristallite vorhanden sind, entstehen an den Grenzflächen gebrochene Bindungen, die zur Bildung von Bandausläuferzuständen führen. Im Gegensatz dazu besitzen die Schichten, die mit Hilfe der Graphit-Drähte hergestellt wurden, Kristallite mit einer Orientierung ausschließlich in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Durch XRD-Messungen konnten bei sämtlichen dieser Proben keine Signale detektiert werden, die zu einer anderen Kristallitorientierung gehören. Schichten mit ausschließlicher  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung können ohne gebrochene oder verspannte Bindungen wachsen. Daraus resultiert, dass innerhalb der kristallinen Bandlücke keine Bandausläuferzustände entstehen. Nach dem hier gezeigten Modell, dass der Lumineszenzpeak bei 0.95 eV aus strahlender Rekombination zwischen elektrischen Zuständen der Bandausläufern entsteht, dürfen Schichten mit einer reinen  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung diesen Peak nicht aufweisen.

Einen Vergleich zwischen dem PL-Spektrum einer Probe ohne Vorzugsorientierung und einer mit ausschließlicher  $\langle 110 \rangle$ -Textur zeigt Abb. 52. Deutlich ist erkennbar, dass der kristalline Peak bei der  $\langle 110 \rangle$ -texturierten Probe – wie durch das Modell vorhergesagt – nicht vorhanden ist. Bei sämtlichen Proben des DOE-Versuchsplans, welcher eine gute Abdeckung des Parameterraums kristallinen Wachstums bietet, konnte dieses Ergebnis reproduziert werden. Dies ist eine weitere Bestätigung der These über die Ursache des Lumineszenzpeak bei 0.95 eV.

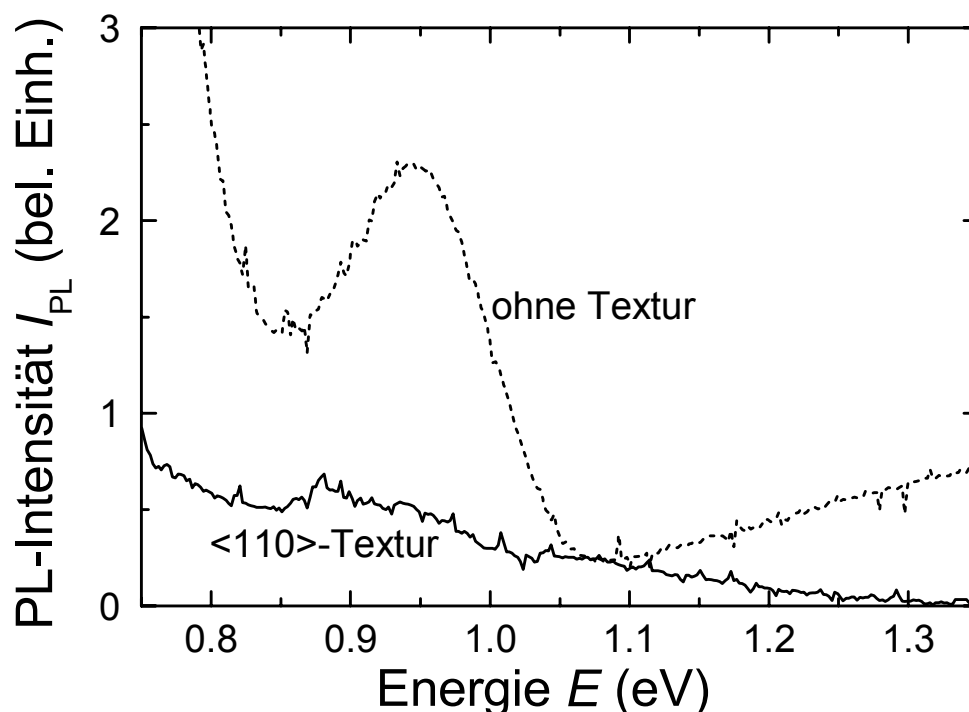


Abb. 52: Untexturierte Schichten bzw. Schichten mit  $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung weisen den kristallinen Peak bei 0.95 eV auf. Dieser Peak fehlt jedoch bei Schichten mit reiner  $\langle 110 \rangle$ -Textur, da die Korngrenzen keine gebrochenen oder verspannten Bindungen aufweisen und sich damit keine Bandausläufer bilden.

### g) Zusammenfassung der Eigenschaften des kristallinen Peaks

Der Lumineszenzpeak von nc-Si bei 0.95 eV weist folgende Eigenschaften auf:

- Der Peak besitzt mit einer steilen hochenergetischen und flachen niederenergetischen Flanke dieselbe Form wie andere, die durch strahlende Rekombination zwischen Bandausläuferzuständen verursacht werden (z.B. im amorphen Silicium).
- Die aus der Modellierung der Messdaten resultierenden Werte der Zustandsdichte  $n$  und Steigung  $\beta_L$  der Bandausläufer liegen mit  $n \approx 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und  $\beta_L \approx (60 \text{ meV})^{-1}$  innerhalb sinnvoller Größen für das Material nc-Si.
- Bei steigender Anregungsintensität wächst die PL-Intensität sublinear. Außerdem wandert der Peak zu höheren Energien.
- Bei steigender Messtemperatur sinkt die PL-Intensität und eine Rotverschiebung des Peaks tritt auf.
- Anregung durch das Substrat führt zu einer Verringerung der Intensität des kristallinen Peaks und zu einer Steigerung der Intensität des amorphen Peaks.
- Ein Anstieg des Präparationsdrucks  $p$  während der Deposition führt zu einem Anstieg der PL-Intensität und zu einer Blauverschiebung des kristallinen Peaks.
- Bei steigender Substrattemperatur  $T_S$  nimmt die Intensität des kristallinen PL-Peaks zu, die Zustandsdichte der Band-Tails hingegen ab.
- Eine steigende Drahttemperatur  $T_F$  führt zu einer Rotverschiebung und einer Abnahme der Intensität des kristallinen Peaks.
- Schichten mit Korngrenzen ohne gebrochene Bindungen (d.h. Schichten mit ausschließlicher  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Körner) zeigen keinen PL-Peak bei 0.95 eV.

Alle diese Beobachtungen lassen sich mit der These vereinbaren, dass die Rekombination an den exponentiell in die Bandlücke hineinragenden Bandausläuferzuständen die Ursache für das Auftreten des Photolumineszenzpeaks bei 0.95 eV ist. Andere in der Literatur diskutierte Ursachen für diesen Peak, wie z.B. die These, dass Sauerstoff-induzierte Defekte der Grund für die Photolumineszenz seien, können nur einige diese Beobachtungen erklären, stehen aber im Widerspruch zu mehreren anderen dieser experimentellen Ergebnisse.

### 6.5.3 Optische Absorption

Die Abb. 53 zeigt den Vergleich der Absorptionsspektren einer mit einem Graphit- und einer mit Ta-Drähten hergestellten nc-Si Probe. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit Hilfe von optischen Transmissionsmessungen ( $E > 1.8 \text{ eV}$ ) und der Methode des konstanten Photostromes (Constant Photocurrent Measurement (CPM),  $E < 1.8 \text{ eV}$ ). Die mit den Graphit-Drähten

hergestellten Schichten zeigen einen deutlich steileren Verlauf der optischen Absorption im Vergleich zu den mit Ta-Drähten hergestellten Schichten. Auch dieses Ergebnis ist eine Auswirkung der ausschließlichen  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Kristallite, da die Abwesenheit von Bandausläuferzuständen die optische Absorption von Photonen mit der Energie von ungefähr 1 eV stark herabsetzt.

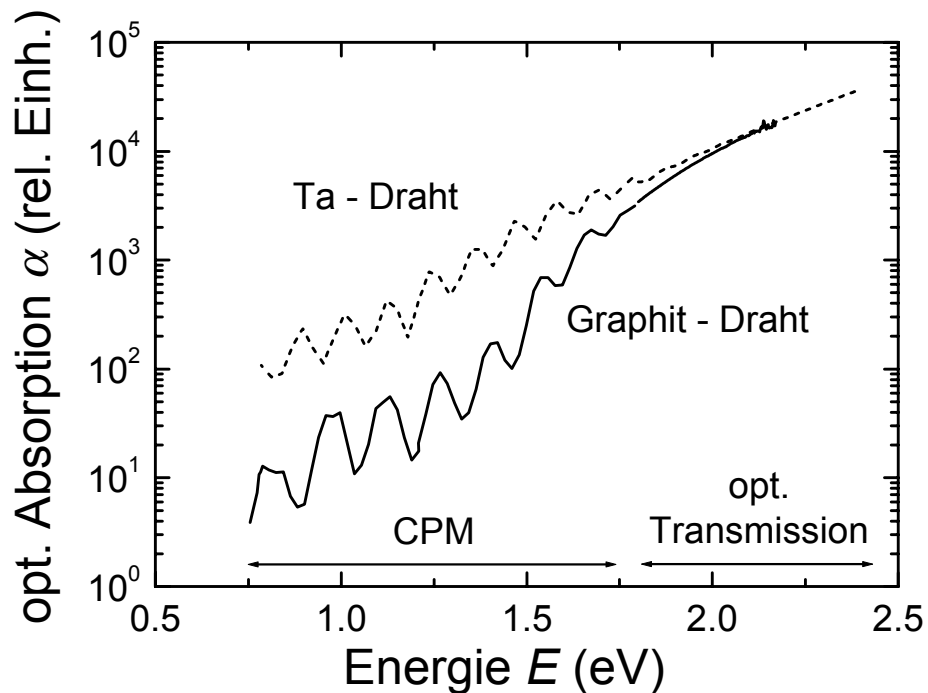


Abb. 53: Absorptionsspektren einer mit Graphit- und einer mit Ta-Drähten hergestellten nc-Si Probe.

# 7 Modellierung des Schichtwachstums

Dieses Kapitel stellt die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Modellierung des Schichtwachstums vor. Nach einer Motivation der Aufgabenstellung und einer Zusammenfassung der bisher von anderen Forschungsgruppen durchgeführten Arbeiten (Kap. 7.1) wird zunächst anhand der in Kap. 6.2.1 experimentell bestimmten Depositionsraten die Diffusion als das limitierende Stadium des Schichtwachstums bestimmt (Kap. 7.2). Die Feststellung, dass es sich bei der Molekularbewegung um eine laminare viskose Strömung handelt (Kap. 7.3) und dass die Größe der Diffusionszone kleiner als die Hälfte des Abstandes zwischen Draht und Substrat ist (Kap. 7.4), ermöglicht die Bestimmung des Stoffflusses in Richtung Substrat (Kap. 7.5). Der Vergleich zwischen Modellierung und Experiment zeigt eine gute Übereinstimmung (Kap. 7.6). Abschließend werden Folgerungen und Grenzen der Modellierung diskutiert (Kap. 7.7).

## 7.1 Motivation

### 7.1.1 Warum ist die Modellierung des Schichtwachstums wichtig?

Die Modellierung des Schichtwachstums ist in mehrfacher Hinsicht wichtig, weil sie das nähere Verständnis der verschiedenen Vorgänge und Reaktionen während der Abscheidung von Dünnschichten ermöglicht. Eine vollständige Modellierung des Schichtwachstums erlaubt die Steuerung des Wachstumsprozesses in bestimmte gewünschte Richtungen wie z.B. Stöchiometrie, Kristallstruktur oder Textur und spart daher Zeit im Optimierungsprozess bei der Schichtherstellung. Zudem sind die Kenntnisse des Schichtwachstums bei der Abscheidung von Silicium-Dünnschichten eine direkte Voraussetzung für das Verständnis der Abscheidung von Legierungen wie z.B. Silicium-Germanium, Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid.

### 7.1.2 Was ist über das Schichtwachstum und die Wachstumskinetik bekannt?

Bisher sind schon einige Arbeiten über die Modellierung des Schichtwachstums von HW-CVD Schichten veröffentlicht. Diese behandeln aber allesamt nur einzelne Teilaspekte und können noch kein abschließendes und vollständiges Bild über die Vorgänge liefern („... less is known than unknown regarding the hot-wire deposition processes, even in pure silane“, GALLAGHER in [182]).

GALLAGHER befasst sich in [182] mit den chemischen Reaktionen am heißen Draht und in der Gasphase. Nur bei extrem hohen Drahttemperaturen von  $T_F > 1800^\circ\text{C}$  und bei niedrigen Silanpartialdrücken  $p_{\text{SiH}_4} < 1.3 \text{ Pa}$  dissoziiert  $\text{SiH}_4$  mit hoher Wahrscheinlichkeit direkt am Draht. Bei niedrigerem  $T_F$  (das entspricht den in dieser Arbeit vorherrschenden Drahttempe-

raturen) sinkt aufgrund der Bedeckung des Drahtes mit Wasserstoff die Dissoziationswahrscheinlichkeit am Draht stark ab. Silan dissoziiert vornehmlich in der Gasphase zu  $\text{SiH}_3$  gemäß



Durch weitere Gasphasenreaktionen entstehen Reaktionsprodukte wie  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Niedrigere Depositionsdrücke verhindern hingegen Gasphasenreaktionen und führen zu Schichten schlechter Qualität. Dies erklärt die Tatsache, dass die ersten HW-CVD Schichten vor über 20 Jahren schlechte elektrische Eigenschaften aufwiesen (WIESMANN ET AL. [39]), weil sie bei extrem niedrigen Gasdrücken ( $p = 50$  mPa) abgeschieden wurden.

BROGUEIRA ET AL. [44] beschäftigen sich mit der Modellierung der Konzentration der Gasbestandteile in der Region zwischen Draht und Substrat. Sie berechnen die Konzentrationen von  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und  $\text{Si}_3\text{H}_8$  für verschiedene Gasdrücke  $p$  und Drahttemperaturen  $T_F$  in Abhängigkeit der Position zwischen Draht und Substrat. Ein wichtiges Ergebnis ihres Modells ist die Feststellung, dass innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches zwischen  $T_F = 1500^\circ\text{C}$  bis  $1900^\circ\text{C}$  die Rate, mit der atomarer Wasserstoff am Draht erzeugt wird, konstant bleibt.

MOLENBROEK ET AL. modellieren in [183] die Chemie der Gasphase bei der Abscheidung von a-Si:H mittels HW-CVD. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, dass der Mikrostrukturkoeffizient  $R$  (bestimmt aus dem Verhältnis der IR-Banden bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  und  $2090\text{ cm}^{-1}$ ) im wesentlichen durch das Auftreten von Reaktionen zwischen Si und  $\text{SiH}_4$  sowie durch Radikal-Radikal-Reaktionen jeweils in der Gasphase bestimmt wird. Eine steigende Anzahl von Reaktionen zwischen Si und  $\text{SiH}_4$  bewirken eine Verbesserung der Qualität amorpher Schichten. Die dadurch ebenfalls ansteigende Zahl von Radikal-Radikal-Reaktionen zeigt hingegen negative Auswirkungen auf die Schichtqualität.

## 7.2 Limitierende Prozesse während des Schichtwachstums

Das Schichtwachstum bei HW-CVD kann in folgende Schritte unterteilt werden:

- (1) Diffusion der Ausgangsstoffe  $\text{SiH}_4$  und  $\text{H}_2$  in die Reaktionszone um den Draht (1. Diffusionszone)
- (2) Katalytische Reaktion von  $\text{SiH}_4$  und  $\text{H}_2$  in chemisch aktivierte Radikale ( $\text{Si}_2\text{H}_n$ ,  $n=2$  bis 6)
- (3) Diffusion der Radikale aus der 1. Diffusionszone
- (4) Diffusion der Radikale auf die Substratoberfläche (2. Diffusionszone)
- (5) Adsorption der Radikale auf dem Substrat
- (6) Chemische Reaktion auf der Oberfläche

(7) Desorption und Diffusion der Reaktionsprodukte aus der Reaktionszone.

Im stationären Fall limitiert der langsamste Schritt die Geschwindigkeit des Schichtwachstums.

Die Analyse der in Kap. 6.2.1 untersuchten Abhängigkeiten der Wachstumsgeschwindigkeit führt zu der Annahme, dass im vorliegenden Fall das Diffusionsstadium der limitierende Schritt des Schichtwachstums ist. Die Begründung für diese Annahme ist die Tatsache, dass die effektive Aktivierungsenergie für den gesamten Schichtwachstumsprozess mit  $-1.8$  kJ/mol sehr klein ist und damit nicht auf eine chemische Reaktion hindeutet.

### 7.3 Charakterisierung der Molekularbewegung

Bevor die Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht anhand der Diffusion modelliert werden kann, muss der Typ der Gasfluss in der Reaktionskammer bestimmt werden. Die Knudsenzahl  $Kn$  charakterisiert den Gasfluss in einer Zone. Sie ist definiert als

$$Kn = \bar{l} / d, \quad (43)$$

wobei  $\bar{l}$  mittlere freie Weglänge der Moleküle und  $d$  die charakteristische lineare Größe der Zone ist. Bei Werten von  $Kn < 0.05$  erhält man einen laminaren viskosen Gasstrom. Dieses Kriterium ist mit Ausnahme des Gases  $H_2$  bei Gasdrücken kleiner 4 Pa für sämtliche in der verwendeten Depositionskammer vorherrschenden Bedingungen erfüllt (Abb. 54).

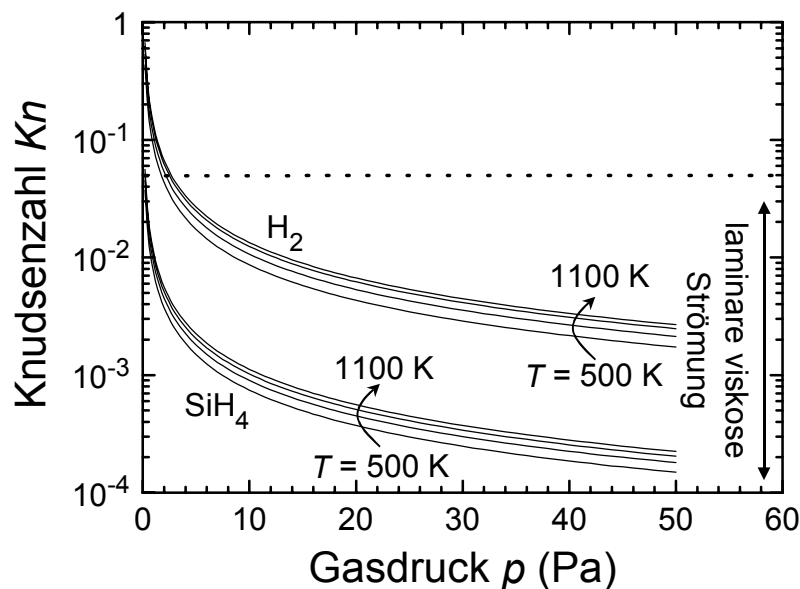


Abb. 54: Knudsenzahl  $Kn$  in Abhängigkeit vom Gasdruck  $p$  bei verschiedenen Temperaturen. Dargestellt sind jeweils die Zusammenhänge für  $SiH_4$  und  $H_2$ . Nur für Gasdrücke  $p < 4$  Pa ist bei  $H_2$  die Knudsenzahl größer als 0.05, dem Maximalwert für laminare viskose Strömung. Diesen Berechnungen liegt eine Wasserstoffverdünnung  $r_H = [H_2]/[SiH_4] = 26.7$  zugrunde.



## 7.4 Diffusionszone

Durch die Abscheidung des thermokatalytisch angeregten Gases auf das Substrat entstehen in der Nähe der Substratoberfläche dynamische (wegen der Zähigkeit des Gases und der Geschwindigkeitsgradienten), thermische (wegen der Wärmeleitfähigkeit des Gases und der Temperaturgradienten) und diffusive (wegen der Moleküldiffusion und des Konzentrationsgradienten) Grenzschichten. Diese können mit den Größen Reynoldszahl  $Re$ , Peklezahl  $Pe$  und Schmidtzahl  $Sc$  charakterisiert werden [184]. Im Folgenden werden die Größen dieser drei Grenzschichten für die verwendeten Depositionsparameter abgeschätzt und miteinander verglichen.

### (a) Reynoldszahl

Die Reynoldszahl  $Re$  bestimmt die Dicke der dynamischen Grenzschicht  $\delta_{\text{dyn}}$  bei laminarem Gasfluss. Für eine lineare Gasgeschwindigkeit  $w_0$  gilt

$$\delta_{\text{dyn}} / L_c \approx \sqrt{\nu_{\text{kin}} / (w_0 L_c)} = Re^{-1/2}. \quad (44)$$

Hierbei ist  $L_c$  die charakteristische lineare Größe im Strömungsfeld und  $\nu_{\text{kin}}$  die kinematische Viskosität. Die kinematische Viskosität berechnet sich aus der dynamischen Viskosität  $\nu_{\text{dyn}}$  und der Gasdichte  $\rho$  zu

$$\nu_{\text{kin}} = \nu_{\text{dyn}} / \rho. \quad (45)$$

### (b) Peklezahl

Die Dicke der thermischen Grenzschicht  $\delta_{\text{the}}$  kann mit der Peklezahl  $Pe$  bewertet werden. Es gilt

$$\delta_{\text{the}} / L_c \approx \sqrt{\kappa / (w_0 L_c)} = Pe^{-1/2}. \quad (46)$$

Die Größe  $\kappa$  ist der thermische Leitwert und berechnet sich aus

$$\kappa = \lambda_T / (c\rho). \quad (47)$$

Hierbei sind  $\lambda_T$  die Wärmeleitfähigkeit und  $c$  die spezifische Wärmekapazität.

### (c) Schmidtzahl

Es gilt folgender Zusammenhang zwischen der Dicke der Diffusionsgrenzschicht  $\delta_{\text{dif}}$  und der Schmidtzahl  $Sc$

$$\delta_{\text{dif}} \approx (D/\nu)^{1/3} \delta_{\text{dyn}} = Sc^{-1/3} \delta_{\text{dyn}}, \quad (48)$$

wobei  $D$  die Diffusionskonstante ist.

#### (d) Bewertung

Die Berechnung der Grenzschichtdicken ergibt, dass für die verwendeten Abscheidebedingungen alle drei Grenzschichten eine maximale Dicke von 1 – 1.5 cm besitzen. Da der Abstand  $d_{F-S}$  zwischen Draht und Substrat mit 4 cm mehr als die doppelte Grenzschichtdicke beträgt, kann bei allen Depositionsbedingungen davon ausgegangen werden, dass zwei verschiedene, voneinander getrennte Diffusionszonen existieren. Die erste Diffusionszone um den Draht beeinflusst also nicht die zweite Diffusionszone am Substrat. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung der folgenden Berechnungen.

## 7.5 Gasketik

Dieses Kapitel bestimmt die Wachstumsgeschwindigkeit anhand der Diffusion der am Draht chemisch aktivierten Radikale zum Substrat. Da die Gasphasenreaktionen, die im Laufe der Diffusion nicht vollständig bekannt sind, werden diese vernachlässigt. Stattdessen wird angenommen, dass der Silicium-Transport in Richtung Substrat nur durch  $\text{Si}_2\text{H}_6$  erfolgt.

Nach Erreichen des Quasigleichgewichts, das sich nach einer Depositionsdauer von circa 1 bis 3 Minuten einstellt, kann der Gasfluss  $j_{\text{Si}_2\text{H}_6}$  im isothermen Fall mit Hilfe des FICKSchen Gesetzes beschrieben werden

$$j_{\text{Si}_2\text{H}_6} = \frac{D_{\text{Si}_2\text{H}_6}}{RT} \frac{dp_{\text{Si}_2\text{H}_6}(z)}{dz}. \quad (49)$$

Hierbei ist  $R$  die molare Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $D_{\text{Si}_2\text{H}_6}$  die Diffusionskonstante von  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Die Diffusionskonstante, die gewöhnlicherweise für  $T_0 = 273 \text{ K}$  angegeben wird, kann mit Hilfe folgender Gleichung auf eine beliebige Temperatur  $T$  umgerechnet werden

$$D_{\text{Si}_2\text{H}_6}(T) = D_{\text{Si}_2\text{H}_6}(T_0) \left( \frac{T}{T_0} \right)^2. \quad (50)$$

Unter Annahme eines linearen Druckverlaufes  $p_{\text{Si}_2\text{H}_6}(z)$  innerhalb der Diffusionszone folgt aus Gleichung (49)

$$j_{\text{Si}_2\text{H}_6} = \frac{D_{\text{Si}_2\text{H}_6}}{\delta RT} (p_{\text{Si}_2\text{H}_6}^\infty - p_{\text{Si}_2\text{H}_6}^0), \quad (51)$$

wobei  $p_{\text{Si}_2\text{H}_6}^0$  bzw.  $p_{\text{Si}_2\text{H}_6}^\infty$  die Partialdrücke von  $\text{Si}_2\text{H}_6$  auf der Substratoberfläche bzw. außerhalb der Diffusionszone und  $\delta$  die Dicke der Diffusionszone sind.

Nicht jedes Silicium-Atom trägt zum Schichtwachstum bei. Der Gleichgewichtskoeffizient  $\beta$  gibt die Zahl der Si-Atome an, die pro  $\text{Si}_2\text{H}_6$ -Molekül in die Schicht eingebaut werden. Die Größe  $\beta$  ist eine Funktion der Temperatur und muss  $\beta$  zwischen 0 und 2 betragen. Da der genaue Wert von  $\beta$  nicht bekannt ist, wird die Modellierung für verschiedene Werte von  $\beta$  innerhalb dieses Intervalls durchgeführt. Der Stofffluss der Silicium-Atome berechnet sich daher aus

$$J_{\text{Si}} = \beta j_{\text{Si}_2\text{H}_6} = \beta (D_{\text{Si}_2\text{H}_6} / \delta RT) (P_{\text{Si}_2\text{H}_6}^\infty - p_{\text{Si}_2\text{H}_6}^0). \quad (52)$$

Aufgrund des Temperaturgradienten innerhalb der Diffusionszone muss neben der Diffusion aufgrund des Druckunterschiedes auch einen Stofffluss aufgrund der Thermodiffusion berücksichtigt werden

$$\begin{aligned} J_{\text{Si}} &= \beta j_{\text{Si}_2\text{H}_6} (\nabla p(z), \nabla T(z)) \\ &= \beta \frac{D_{\text{Si}_2\text{H}_6} \Delta T \alpha_{\text{T, Si}_2\text{H}_6}}{\delta R (T_0)^2} \left( \frac{T_\infty^{\alpha_{\text{T, Si}_2\text{H}_6}}}{T_\infty^{\alpha_{\text{T, Si}_2\text{H}_6}} - T_0^{\alpha_{\text{T, Si}_2\text{H}_6}}} \right). \end{aligned} \quad (53)$$

Hierbei ist  $\alpha_{\text{T, Si}_2\text{H}_6}$  die Thermodiffusionskonstante von  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Mit Hilfe der Molmasse  $M_{\text{Si}}$  und der Dichte  $\rho_{\text{Si}}$  von Silicium erhält man folgende Gleichung für die Bestimmung der Wachstumsrate

$$W = 10^{-3} J_{\text{Si}} M_{\text{Si}} / \rho_{\text{Si}}. \quad (54)$$

Mit Hilfe der Gleichungen ( 52 ), ( 53 ) und ( 54 ) kann nun die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Substrattemperatur berechnet werden.

## 7.6 Vergleich zwischen Modellierung und Experiment

Die Abb. 55 vergleicht die mit dem Modell berechnete Wachstumsrate in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_s$  mit den experimentell bestimmten Wachstumsraten. Sowohl die simulierten Wachstumsraten als auch die gemessenen zeigen eine leichte Abnahme der Wachstumsrate bei steigender  $T_s$  und damit die gleiche Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Dieses Ergebnis legt nahe, dass die Annahme, die Diffusion der Precursor vom Draht zum Substrat sei der limitierende Schritt, berechtigt ist. Zusätzlich erhält man durch den Vergleich eine Abschätzung des Gleichgewichtskoeffizienten  $\beta$ . Dieser besitzt einen Wert zwischen 0.9 und 1, d.h. im Durchschnitt trägt jeder zum Substrat diffundierende Precursor knapp ein Silicium-Atom zum Schichtwachstum bei. Dadurch wird die Annahme von MOLENBROEK ET AL. in [183] bestätigt, die für ihre Modellierung mit  $\beta = 1$  rechnen.

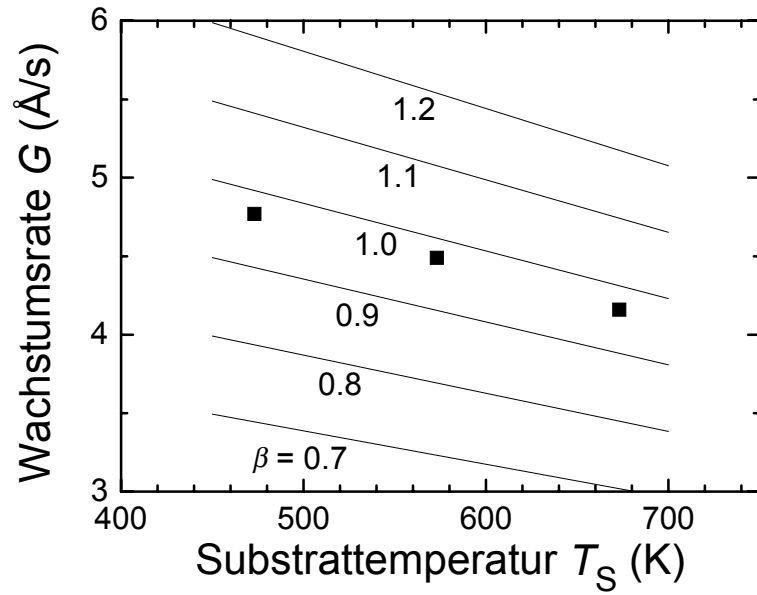


Abb. 55: Aus dem Modell errechnete Wachstumsraten  $W$  in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_S$  und dem Gleichgewichtskoeffizienten  $\beta$  verglichen mit den gemessenen Wachstumsraten. Der Vergleich legt einen Wert von  $\beta$  zwischen 0.9 und 1 nahe.

## 8 Schlussbemerkung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Herstellung von nc-Si und nc-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> mit Hilfe der HW-CVD Abscheidung. Dabei zeigt sie erstmalig die Möglichkeit, nc-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> mittels HW-CVD direkt ohne den Zwischenschritt einer thermischen Kristallisation abzuscheiden. Der für thermoelektrische Anwendungen wichtige Seebeck-Koeffizient entspricht mit bis zu 250  $\mu\text{V K}^{-1}$  den Literaturwerten von mit Hilfe der thermischen Kristallisation hergestellten Schichten.

Das Kapitel über nc-Si identifiziert den Photolumineszenzpeak bei 0.95 eV als kristallinen Peak, den rekombinierende Elektronen und Löcher aus Bandausläuferzuständen der Korngrenzen hervorrufen. Weiterhin klärt dieses Kapitel die Ursache für die oftmals beobachteten hohen Sauerstoff-Konzentrationen in nc-Si Schichten auf. Diese liegen in der porösen Struktur und der dadurch bedingten schnellen Eindiffusion von Sauerstoff begründet. Es zeigt zwei Wege auf, die Eindiffusion zu vermeiden, nämlich eine kompakte Deckschicht oder nc-Si Schichten mit einer ausschließlichen  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Kristallite. Die Ergebnisse von nc-Si Dünnschichten, die mit neuartigen Graphit-Drähten hergestellt wurden, sind vielversprechend im Vergleich zur Herstellung der Schichten mit Ta-Drähten. Denn diese besitzen die für elektronische Bauelemente optimale ausschließliche  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Kristallite, niedrige Sauerstoffkonzentrationen, niedrige Dunkelleitfähigkeit und ein hohes Verhältnis von Photo- zu Dunkelleitfähigkeit.

Analytische Berechnungen ermitteln im Kapitel 3 die Erhöhung der Substrattemperatur durch die Strahlung der Drähte. Die Modellierung der Wachstumsgeschwindigkeit im Kapitel 7 zeigt, dass die Diffusion der Precursor vom Draht zum Substrat den limitierenden Schritt des Schichtwachstums darstellt.

Diese Arbeit beantwortet damit wichtige grundlagenorientierte Fragen der HW-CVD Abscheidung von nc-Si und nc-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> und eröffnet damit das Feld für anwendungsorientierte Untersuchungen. Nanokristallines Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> aus der HW-CVD Abscheidung eignet sich als thermoelektrisches Material in Thermoelementen. Der Einsatz von HW-CVD eröffnet aufgrund der Möglichkeit, nc-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> mit industriell verwertbaren Abscheideraten ohne den Hochtemperaturschritt der thermischen Kristallisation herzustellen, eine Erweiterung der einsetzbaren Substratmaterialien. Der Schwerpunkt wird darin liegen, den elektrischen Widerstand weiter zu verringern, um Schichten mit einer besseren thermoelektrischen Güte zu erzeugen.

Ebenso ist der Einsatz der mit Hilfe der Graphit-Drähte hergestellten nc-Si Dünnschichten als Absorbermaterial für Solarzellen denkbar, da die mit den Graphit-Drähten hergestellten

Schichten vielversprechende Schichteigenschaften aufweisen. Bei dem Einsatz in Solarzellen muss insbesondere darauf Wert gelegt werden, dass die HW-CVD Abscheidung nicht die zuvor deponierte Dotierschicht beschädigt. Diese Arbeit liefert dafür eine Abschätzung der Substrattemperaturerhöhung durch die Strahlungsleistung der Drähte.

# Literaturverzeichnis

- [1] Homepage Fa. Bosch, [http://www.bosch.de/bri/bri/2\\_99/a3.htm](http://www.bosch.de/bri/bri/2_99/a3.htm), 08-Okt-2001.
- [2] W. Zhao, H. Jin, M. Tian, K. Ruan, L. Yang und L. Cao, Appl. Phys. A **66**, 451 (1998).
- [3] A. Shah, E. Valla-Sauvain, P. Torres, J. Meier, U. Kroll, C. Hof, C. Droz, M. Goerlitzer, N. Wyrsh, M. Vanecek, Mat. Sci. Eng. B **69-70**, 219 (2000).
- [4] D.L. Staebler und C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
- [5] W. Wunderlich, K. Pixius, J. Schilz, Nanostruct. Mater. **6**, 441 (1995).
- [6] A.R. Middy, A. Lloret, J. Perrin, J. Huc, J.L. Moncel, J.Y. Parey und G. Rose, Mat. Res. Soc. Proc. **377**, 119 (1995).
- [7] A.H. Mahan, J. Carapelle, B.P. Nelson und R.S. Crandall, J. Appl. Phys. **69**, 6728 (1991).
- [8] U. Weber, M. Koob, R.O. Dusane, C. Mukherjee, H. Seitz und B. Schröder, in *Proc. 16<sup>th</sup> Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.*, Hrsg. H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H.A. Ossenbrink und P. Helm (James & James, London, 2000), S. 286.
- [9] J. Koh, Y. Lee, H. Fujiwara, C.R. Wronski, R.W. Collins, Appl. Phys. Lett. **73**, 1526 (1998).
- [10] C. Koch, M. Ito, C. Svrcek, M.B. Schubert und J.H. Werner, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **609**, A15.6.1 (2000).
- [11] S. Hazra, S. Ray, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L495 (1999).
- [12] S. Vepřek und V. Marecek, Solid-State Electron. **11**, 849 (1969).
- [13] H. Wanka, *Doktorarbeit* (Universität Stuttgart, 1997), S. 80.
- [14] M. Heintze, R. Zedlitz, H.N. Wanka und M.B. Schubert, J. Appl. Phys. **79**, 2999 (1995).
- [15] J.K. Rath, F.D. Tichelaar, H. Meiling und R.E.I. Schropp, Mat. Res. Soc. Symp. Proc **507**, 879 (1998).
- [16] S. Vepřek, Thin Solid Films **297**, 145-153 (1997).
- [17] J. Cifre, J. Bertonmeu, J. Puigdollers, M.C. Polo, J. Andreu und A. Lloret, Appl. Phys. A **59**, 645 (1994).
- [18] J. Puigdollers, J. Cifre, M.C. Polo, J.M. Asensi, J. Bertomeu und J. Andreu, Appl. Surf. Sci. **86**, 600 (1995).

- [19] A.V. Ioffe und A.F. Ioffe, Dok. Akad. Nauk SSSR **98**, 757 (1954).
- [20] C. Wood, Rep. Prog. Phys. **51**, 459 (1988).
- [21] C.M. Bhandari und D.M. Rowe, Contemp. Phys. **21**, 219 (1980).
- [22] G.A. Slack und M.A. Hussain, J. Appl. Phys. **70**, 2694 (1991).
- [23] C.M. Bhandari und D.M. Rowe, J. Phys. C **11**, 1787 (1978).
- [24] F. Schäffler, Phys. Bl. **48**, 385 (1992).
- [25] J. Yang und S. Guha, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **557**, 239 (1999).
- [26] S. Okamoto, E. Maruyama, A. Terakawa, W. Shinohara, S. Nakano, Y. Hishikawa, K. Wakisaka, S. Kiyama, Solar Energy Mat. Solar Cells **66**, 85 (2001).
- [27] P. Raue, *Doktorarbeit* (TU Bergakademie Freiberg, 2000).
- [28] J.M. Ruiz, J. Casado und A. Luque, in *Proc. 12<sup>th</sup> Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.*, Hrsg. R. Hill, W. Palz und P. Helm (H.S. Stephens, Bedford, UK, 1994), S. 572.
- [29] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Germanium, Ergänzungsband, System-Nummer 45* (Verlag Chemie, Weinheim, 1958), S. 557.
- [30] P.C. Weakliem und E.A. Carter, Phys. Rev. B **45**, 13458 (1992).
- [31] L. Vegard, Z. Phys. **5**, 17 (1921).
- [32] R. Zedlitz, F. Kessler und M. Heintze, J. Non-Cryst. Solids **164-166**, 164 (1993).
- [33] M. Heintze, R. Zedlitz, H.N. Wanka und M.B. Schubert, J. Appl. Phys. **79**, 2699 (1996).
- [34] H. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L949 (1986).
- [35] H. Matsumura, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **118**, 43 (1989).
- [36] H. Matsumura, J. Appl. Phys. **65**, 4396 (1989).
- [37] H. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3175 (1998).
- [38] G.C. Jain, K. Das und S.P. Bhattacharjee, Appl. Phys. Lett. **33**, 445 (1978).
- [39] H. Wiesmann, A.K. Ghosh, T. McMahon und M. Strongin, J. Appl. Phys. **50**, 3752 (1979).
- [40] J. Doyle, R. Robertson, G.H. Lin, M.Z. He und A. Gallagher, J. Appl. Phys. **64**, 3215 (1988).
- [41] H. Matsumura, Appl. Phys. Lett. **51**, 804 (1987).
- [42] P. Papadopoulos, A. Scholz, S. Bauer, B. Schröder und H. Oechsner. J. Non-Cryst. Solids **164-166**, 87 (1993).



- [43] S. Bauer, B. Schröder, W Herbst und M. Lill, in *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. Photovolt. Solar Energy Conv.*, Hrsg. J. Schmidt, H.A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E.D. Dunlop (E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), S. 363.
- [44] P. Brogueira, J.P. Conde, S. Arekat und V. Chu, *J. Appl. Phys.* **79**, 8748 (1996).
- [45] S. Klein, F. Finger, R. Carius, O. Kluth, L.B. Netho, H. Wagner und M. Stutzmann, in *Proc. 17<sup>th</sup> Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.*, im Druck.
- [46] M. Lill und B. Schröder, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1284 (1999).
- [47] S. Okada und H. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 7305 (1997).
- [48] S.B. Patil, A. Kumbhar, P. Waghmare, V.R. Rao und R.O. Dusane, *Thin Solid Films* **395**, 270 (2001).
- [49] S.V. Deshpande, J.L. Dupuie und E. Gulari, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 142 (1992).
- [50] H. Matsumura, *J. Appl. Phys.* **66**, 3612 (1989).
- [51] T. Watahiki, K. Abe, H. Tamura, S. Miyajima, A. Yamada und M. Konagai, *Thin Solid Films* **395**, 221 (2001).
- [52] A. Kumbhar, S. Patil, S. Kumar, P. Lal und R.O. Dusane, *Thin Solid Films* **395**, 244 (2001).
- [53] A. Izumi, *Thin Solid Films* **395**, 260 (2001).
- [54] K.K.S. Lau, H.G. Pryce Lewis, S.J. Limb, M.C. Kwan und K.K. Gleason, *Thin Solid Films* **395**, 288 (2001).
- [55] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi und N. Setaka, *J. Mater. Sci.* **17**, 3106 (1982).
- [56] B.B. Wang, W.L. Wang, K.J. Liao und J.L. Xiao, *Phys. Rev. B* **63**, 85412 (2001).
- [57] P.A.T.T. van Veenendaal, O.L.J. Gijzeman, J.K. Rath und R.E.I. Schropp, *Thin Solid Films* **395**, 194 (2001).
- [58] A. Madan, S. Morrison, H. Kuwahara, *Solar Energy Mat. Solar Cells* **59**, 51 (1999).
- [59] US-Patent US6,214,706, B1: 10. April 2001.
- [60] K.F. Feenstra, *Doktorarbeit* (Universität Utrecht, Niederlande, 1998), S. 19.
- [61] G. Hörz, *Z. Metallk.* **57**, 871 (1966).
- [62] R. Swanepoel, *J. Phys. E* **16**, 1214 (1983).
- [63] R. Swanepoel, *J. Opt. Soc. Am. A* **2**, 1339 (1985).
- [64] J. Tauc, R. Grigorovici und A. Vancu, *Phys. Status Solidi* **15**, 627 (1966).
- [65] C.V. Raman und K.S. Krishnan, *Indian J. Phys.* **2**, 387 (1928).

- [66] H. Richter, Z.P. Wang und L. Ley, *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
- [67] M.B. Schubert, *Doktorarbeit* (Universität Stuttgart, 1992), S. 72.
- [68] Z. Iqbal, S. Vepřek, A.P. Webb und P. Capezzuto, *Solid State Commun.* **37**, 993 (1981).
- [69] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S.S. Chao, S.C. Lee und K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 534 (1982).
- [70] E. Bustarret, M.A. Hachicha und M. Brunel, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1675 (1988).
- [71] I. De Wolf, H.E. Maes und S.K. Jones, *J. Appl. Phys.* **79**, 7148 (1996).
- [72] R. Janssen, *Doktorarbeit* (Technische Universität München), S. 63.
- [73] G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 1 (1998).
- [74] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deák und M. Cardona, *Phys. Rev. B* **48**, 8172 (1993).
- [75] J.K. Rath, H. Meiling und R.E.I Schropp, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 5436 (1997).
- [76] P. Alpuim, V. Chu und J.P. Conde, *J. Appl. Phys.* **86**, 3812 (1999).
- [77] A.H. Mahan, J. Yang, S. Guha und D.L. Williamson, *Phys. Rev. B* **61**, 1677 (2000).
- [78] G. Lucovsky, J. Yanf, S.S. Chao, J.E. Tyler und W. Czubatyj, *Phys. Rev. B* **28**, 3225 (1983).
- [79] M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3556 (1977).
- [80] H. Curtins und S. Vepřek, *Solid State Commun.* **57**, 215 (1986).
- [81] P. Scherrer, *Gött. Nachr.* **2**, 98 (1918).
- [82] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, 2. Auflage (New York, Wiley, 1974), S. 656.
- [83] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2. Auflage (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978), S. 284f.
- [84] B.E. Warren und B.L. Averbach, *J. Appl. Phys.* **21**, 595 (1950).
- [85] T. Kamins, *Polycrystalline Silicon for Integrated Circuit Applications* (Kluwer, Norwell, 1994), S. 58.
- [86] H.B. Bebb und E.W. Williams, in *Semiconductors and Semimetals Vol. 8*, ed. R.K. Willardson und A.C. Beer (Academic Press, New York, 1972), S. 182.
- [87] B.P. Nelson, Y. Xu, D.L. Williamson, B. von Roedern, A. Mason, S. Heck, A.H. Mahan, S.E. Schmitt, A.C. Gallagher, J. Webb und R. Reedy, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **507**, 447 (1998).

- [88] G. Ganguly, T. Ikeda, T. Nishimiya, K. Saitoh, M. Kondo und A. Matsuda, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4224 (1996).
- [89] K.D. Mackenzie, J.H. Burnett, J.R. Eggert, Y.M. Li und W. Paul, *Phys. Rev. B* **38**, 6120 (1988).
- [90] W.J. Brya, *Solid State Commun.* **12**, 253 (1972).
- [91] M.I. Alonso und K. Winter, *Phys. Rev. B* **39**, 10056 (1989).
- [92] M. Krause, R. Carius, H. Stiebig, F. Finger, D. Lundsziens und H. Wagner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **557**, 591 (1999).
- [93] S. Minomura, K. Tsuji, M. Wakagi, T. Ishidate, K. Inoue und M. Shibuya, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60**, 541 (1983).
- [94] H. Düsterhöft, M. Riedel, B.-K. Düsterhöft, *Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie – SIMS* (Teubner, Stuttgart, 1999).
- [95] E. Fuchs, H. Oppolzer, H. Rehme, *Particle Beam Microanalysis* (VCH, Weinheim, 1990), S. 315ff.
- [96] S. Suzuki und T. Itoh, *J. Appl. Phys.* **54**, 6385 (1983).
- [97] S.-M. Jang und R. Reif, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3162 (1991).
- [98] M. Rakhlin, persönliche Mitteilung.
- [99] W. Kleppmann, *Taschenbuch Versuchsplanung* (Hanser, München, 1998).
- [100] E. Scheffler, *Statistische Versuchsplanung und Auswertung* (Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1997).
- [101] G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter, *Statistics for Experimenters* (Wiley, New York, 1978).
- [102] H. Bandemer, A. Bellmann, *Statistische Versuchsplanung* (Teuber, Stuttgart, 1994).
- [103] S.M. Sze, *Semiconductor Devices, Physics and Technology* (Wiley, New York, 1985), S. 37.
- [104] G.A. Slack und M.A. Hussain, *J. Appl. Phys.* **70**, 2694 (1991).
- [105] B. Abeles, *Phys. Rev.* **131**, 1906 (1963).
- [106] H. Okamura, M. Niino, Y.H. Park, M. Miyajima und R. Watanabe, in *Proc. 3<sup>rd</sup> Okinaga Symposium on Materials Science and Engineering Serving Society*, Hrsg. S. S. Somiya, R.P.H. Chang, M. Doyama, R. Roy (Elsevier, Amsterdam, 1998), S. 251.
- [107] P. van Gerwen, T. Slater, J.B. Chevrier, K. Baert und R. Mertens, *Sens. Actuator A* **53**, 325 (1995).

- [108] A. Matsuda, K. Jumagai und K. Taneka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L34 (1982).
- [109] E. Vallat-Sauvain, U. Kroll, J. Meier, A. Shah und J. Pohl, *J. Appl. Phys.* **87**, 3137 (2000).
- [110] J.H. Werner, in *Proc. NEDO sunshine workshop* (Tokyo, 3.2.2000), S. 41.
- [111] A.P. Sutton, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 104*, 13 (1989).
- [112] M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata und M. Kinoshita, *J. Phys. C* **21**, 3205 (1988).
- [113] M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Watanabe, Y. Ebata und M. Kinoshita, *J. Phys. C* **21**, L695 (1988).
- [114] A.P. Sutton, in *Polycrystalline Semiconductors II*, Hrsg. J.H. Werner und H.P. Strunk, *Springer Proc. Phys.* **54**, 116 (1991).
- [115] M. Kohyama und R. Yamamoto, in *Polycrystalline Semiconductors III*, Hrsg. H.P. Strunk, J.H. Werner, B. Fortin und O. Bonnaud, *Solid State Phenomena Vol. 37-38* (Transtec, Aedermannsdort, 1994), S. 55.
- [116] M.F. Chisholm, R. Buczko, M. Mostoller, T. Kaplan, A. Maiti, S.T. Pantelides und S.J. Pennycook, in *Polycrystalline Semiconductors V*, Hrsg. J.H. Werner, H.P. Strunk und H.W. Schock, *Solid State Phenomena Vol. 67-68* (Scitec, Zürich, 1999), S. 3.
- [117] S. Vepřek, F.-A. Sarott und M. Rückschloß, *J. Non-Cryst. Solids* **137&138**, 733 (1991).
- [118] S. Vepřek, *Pure Appl. Chem.* **54**, 1197 (1982).
- [119] H.N. Wanka und M.B. Schubert, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **467**, 651 (1997).
- [120] A.P. Webb und S. Vepřek, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 173 (1978).
- [121] W.G. Townsend und M.E. Uddin, *Solid-State Electron.* **16**, 39 (1973).
- [122] D. Peiró, C. Voz, J. Bertomeu, J. Andreu, E. Martínez und J. Esteve, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **557**, 537 (1999).
- [123] M. Kondo, M. Fukawa, L. Guo und A. Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 84 (2000).
- [124] A.A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, T. Heiser und E.R. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2121 (1997).
- [125] A.A. Istratov und E.R. Weber, *Appl. Phys. A* **66**, 123 (1998).
- [126] A.A. Istratov, H. Hieslmair und E.R. Weber, *Appl. Phys. A* **70**, 489 (2000).
- [127] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella und A. Stella, *J. Appl. Phys.* **77**, 4169 (1995).
- [128] C. Hornbach, W. Beyer, und H. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids* **137&138**, 661 (1991).

- [129] R.G Wilson, F.A. Stevie und C.W. Magee, Secondary Ion Mass Spectrometrie (Wiley, New York, 1989), Anhang F24.
- [130] R.G Wilson, F.A. Stevie und C.W. Magee, Secondary Ion Mass Spectrometrie (Wiley, New York, 1989), Anhang F23.
- [131] B.G. Yacobi, R.W. Collins, G. Moddel, P. Viktorovitch und W. Paul, Phys. Rev. B **24**, 5907 (1981).
- [132] Y. Nasuno, M. Kondo und A. Matsuda, Appl. Phys. Lett. **78**, 2330 (2001).
- [133] R. Flückiger, J. Meier, M. Götz und A. Shah, J. Appl. Phys. **77**, 712 (1995).
- [134] M.J. Williams, C. Wang, G. Lucovsky, J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 737 (1991).
- [135] G. Willeke, in *Amorphous & Microcrystalline Semiconductor Devices II*, Hrsg. J. Kanicki (Artech House, Boston, London 1992), S. 55.
- [136] H. Keppner, J. Meier, P. Torres, D. Fischer und A. Shah, Appl. Phys. A **69**, 169-177 (1999).
- [137] P. Torres, J. Meier, R. Flückinger, U. Kroll, J.A.A. Selvan, H. Keppner, A. Shah, S.D. Littlewood, I.E. Kelly und P. Giannoulès, Appl. Phys. Lett. **65**, 860 (1994).
- [138] U. Kroll, J. Meier, H. Keppner, S.D. Littlewood, I.E. Kelly, P. Gianoulès und A. Shah, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **377**, 39 (1995).
- [139] A. Mück, U. Zastrow, O. Vetterl und B. Rech, in: *SIMS XII*, Hrsg. A. Benninghoven, P. Bertrand, H.-N. Migeon und H.W. Werner (Elsevier, Amsterdam, 2000), S. 689.
- [140] S. Vepřek, Z. Iqbal, R.O. Kühne, P. Capezzuto, F.-A. Sarott und J.K Gimzewski, J. Phys. C **16**, 6241 (1983).
- [141] M.B. Schubert, R. Brüggemann, G. Bilger und A. Hierzenberger, in *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. Photovolt. Solar Energy Conv.*, Hrsg. J. Schmidt, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann und E.D. Dunlop (European Commission, Ispra, 1998), S. 834.
- [142] J.C. Mikkelson Jr, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **59**, 19 (1986).
- [143] R.V. Newman, J.H. Tucker, A.R. Brown und S.A. McQuaid, J. Appl. Phys. **70**, 3061 (1991).
- [144] S.K. Estreicher, Phys. Rev. B **41**, 9886 (1990).
- [145] R. Martins, I. Ferreira, F. Fernandes und E. Fortunato, J. Non-Cryst. Solids **227-230**, 901 (1998).

- [146] J.K. Rath, K.F. Feenstra, C.H.M. van der Werf, Z. Hartmann und R.E.I. Schropp, in *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. Photovolt. Solar Energy Conv.*, Hrsg. J. Schmidt, H.A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E.D. Dunlop (E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), S. 1665.
- [147] M. Konagai, in *Polycrystalline Semiconductors VI*, Hrsg. O. Bonnaud, T. Mohammed-Brahim, H.P. Strunk und J.H. Werner, Solid State Phenomena Vol. 80-81 (Scitec, Zürich, 2001), S. 257.
- [148] S.J. Fonash, H. Huston und S. Ashok, *Sensors and Actuators* **2**, 363 (1982).
- [149] A. Heiland, *Sensors and Actuators* **2**, 343 (1982).
- [150] S.R. Morrison, *Sensors and Actuators* **2**, 329 (1982).
- [151] H.G. Grimmeiss, L.A. Lebedo, *J. Appl. Phys.* **46**, 2155 (1975).
- [152] M. Vaněček, J. Kočka, J. Stuchlík, A. Tříska, *Solid State Commun.* **39**, 1199 (1981).
- [153] M. Vaněček, J. Kočka, J. Stuchlík, Z. Kožíšek, O. Štika, A. Tříska, *Solar Energy Materials* **8**, 411 (1983).
- [154] R. Carius, F. Finger, U. Backhausen, M. Luysberg, P. Hapke, L. Houben, M. Otte und H. Overhof, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **467**, 283 (1998).
- [155] H. Overhof, M. Otte, M. Schmidtke, U. Backhausen und R. Carius, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230** (1998) 992
- [156] R.E.I. Schropp und M. Zeman, *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells* (Kluwer, Boston, 1998), S. 53.
- [157] D.J. Dunstan, F. Boulitrop, *Phys. Rev. B* **30**, 5945 (1984).
- [158] R.A. Street, *Adv. Phys.* **30**, 593 (1981).
- [159] I. Lefebvre, M. Lannoo, C. Priester, G. Allan und C. Delerue, *Phys. Rev. B* **36**, 1336 (1987).
- [160] D.A. Anderson, G. Moddel, R.W. Collins und W. Paul, *Solid State Commun.* **31**, 677 (1979).
- [161] S. Pizzini, M. Guzzi, E. Grilli und G. Borionetti, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 10131 (2000).
- [162] S. Pizzini, M. Acciarri, E. Leoni und A. Le Donne, *phys. stat. sol. (b)* **222**, 141 (2000).
- [163] P.K. Bhat, G. Diprose, T.M. Searle, I.G. Austin, P.G. LeComber und W.E. Spear, *Physica B* **117&118**, 917 (1983).

- [164] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E.R. Weber, K.-H. Küsters, H. Alexander, *Appl. Phys. A* **36**, 1 (1985).
- [165] G. Yue, J.D. Lorentzen, J. Lin, D. Han und Q. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 492 (1999).
- [166] G. Yue, D. Han, L.E. McNeil und Q. Wang, *J. Appl. Phys.* **88**, 4904 (2000).
- [167] M. Meister, J. Weber, M. Furtsch, H. Muenzel, in *Polycrystalline Semiconductors V*, Hrsg. J.H. Werner, H.P. Strunk und H.W. Schock, *Solid State Phenomena Vol. 67-68* (Scitec, Zürich, 1999), S. 155.
- [168] P.A. Forsh, A.G. Kazanskii, H. Mell, E.I. Terukov, *Thin Solid Films* **383** (2001) 251.
- [169] A.U. Savchouk, S. Ostapenko, G. Nowak, J. Lagowski und L. Jastrzebski, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 82 (1995).
- [170] C.M. Soukoulis, M.H. Cohen und E.N. Economou, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 616 (1984).
- [171] J. Werner und M. Peisl, *Phys. Rev. B* **31**, 6881 (1985).
- [172] F. Boulitrop, D.J. Dunstan, *Phys. Rev. B* **28**, 5923 (1983).
- [173] D.J. Dunstan, *Solid State Commun.* **43**, 341 (1982).
- [174] W.B. Jackson, N.M. Johnson und D.K. Biegelsen, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 195 (1983).
- [175] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2.Auflage (Wiley, New York, 1981), S. 16.
- [176] S. Ambros, R.Carius und H. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids* **137&138**, 555 (1991).
- [177] D.J. Dunstan, F. Boulitrop, *Phys. Rev. B* **30**, 5945 (1984).
- [178] S. Klein, *Diplomarbeit* (Universität Stuttgart, 1999), S. 39.
- [179] D. Han, G. Yue, J.D. Lorentzen, J. Lin, H. Habuchi und Q. Wang, *J. Appl. Phys.* **87**, 1882 (2000).
- [180] H. Wanka, *Doktorarbeit* (Universität Stuttgart, 1997), S. 90.
- [181] S. Vepřek und F.-A. Saritt, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2**, 233 (1982).
- [182] A. Gallagher, *Thin Solid Films* **395**, 25 (2001).
- [183] E.C. Molenbroek, A.H. Mahan, E.J. Johnson und A.C Gallagher, *J. Appl. Phys.* **79**, 7278 (1995).
- [184] L.G. Loitsianski, *Laminare Grenzschichten* (Akademie-Verlag, Berlin, 1967).

# Danksagung

Für das Zustandekommen dieser Arbeit möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken bei

- Herrn Prof. J.H. Werner für die Vergabe dieses interessanten Themas, das ständige Interesse am Fortgang der Arbeit und wichtige Hilfestellungen
- Herrn Prof. M. Stutzmann (TU München) für die spontane Übernahme des Koreferates
- Herrn Dr.-Ing. M. Schubert für die intensive fachliche Betreuung während der Erstellung dieser Arbeit, den ständigen Optimismus und für die vielen wichtigen Denkanstöße bei den Diskussionen.
- Frau Ch. Köhler für Ihre Ausdauer bei allen XRD- und Raman-Messungen und für die Einarbeitung am Infrarotspektrometer
- Herrn M. Rakhlin für die vielen Diskussionen über die Abscheidung von Silicium-Germanium und die Tipps bei der Modellierung des Schichtwachstums
- Herrn Dr.-Ing. G. Bilger für die Durchführung und Hilfe bei der Interpretation der SIMS-Messungen
- den Herren Ch. Gemmer, M. Rojahn, J. Glöckner und Ch. Koch für die vielen Diskussionen mit und ohne Eis.

Bedanken möchte ich mich weiterhin auch für die kollegiale Atmosphäre am *ipe* und bei allen anderen, die an dieser Stelle nicht genannt wurden, aber zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.



# Lebenslauf

## *Persönliche Daten*

Geburtsdatum: 11. Dezember 1971  
Geburtsort Krefeld  
Familienstand verheiratet, 2 Kinder (geb. 1999 und 2002)

## *Schulbildung*

1978-1982 Paul-Gerhardt-Grundschule in Krefeld  
1982-1991 Gymnasium Fabritianum in Krefeld

## *Wehrdienst*

1991-1992 Stabsmusikkorps in Siegburg

## *Studium*

Oktober 1992 Beginn des Studiums der Physik an der Universität Bonn  
Oktober 1994 Vordiplom  
Januar 1998 Studienabschluss „Diplom-Physiker“, Diplomarbeit „Messung der Oxidationsgeschwindigkeit von Kohlenstoff im konzentrierten Sonnenlicht bei Temperaturen bis 400°C“ angefertigt am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Köln

## *Promotion*

1. April 1998 bis 30. April 2002 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Elektronik (*ipe*), Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik, Universität Stuttgart, Thema: „Hot-Wire Gasphasenabscheidung von nanokristallinem Silicium und Silicium-Germanium“

## *Berufstätigkeit*

seit 1. Mai 2002 Gesellschaft für Diamantprodukte mbH (GFD), Ulm