Einfluss paramagnetischer Defekte auf Transport und Rekombination in mikrokristallinem Silizium

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Wolfgang Bronner

aus Kaltenhof

Hauptberichter:	Prof. Dr. M. Mehring
Mitberichter:	Prof. Dr. D. Schweitzer
Tag der Einreichung:	17. Juli. 2003
Tag der mündlichen Prüfung:	28. Oktober 2003

2. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

2003

Zusammenfassung

Diese Arbeit hat das Studium paramagnetischer Zustände in Siliziumdünnschichten zum Thema, wobei der Untersuchungsschwerpunkt auf mikrokristallinem Silizium liegt. Ein Kapitel befasst sich darüber hinaus mit polymorphem Silizium. Um die verschiedenen Fragestellungen experimentell zugänglich zu machen, wurde ein breites Spektrum an etablierten physikalischen Messmethoden verwendet. Es handelt sich dabei um die konventionelle Elektronenenspinresonanz (ESR) bei verschiedenen Frequenzem (X-Band, W-Band), die elektrisch detektierte Elektronenspinresonanz und informative elektrooptische Leitfähigkeitsexperimente wie z.B. die modulierten Photoströme oder die Methode des stationären Ladungsträgergitters.
Ziel der Untersuchungen ist die Erforschung der Transport- und Rekombinationsprozesse der Ladungsträger sowie die Defektcharakterisierung. Im Einzelnen wurden folgende Erkenntnisse gewonnen.

Spinaustausch in Bandausläuferzuständen

Die ESR bei hohen Mikrowellenfrequenzen von 94 GHz an P-dotiertem mikrokristallinem Silizium zeigen, dass die Linienbreite des Majoritätsladungsträgersignals (Elektronen) unterhalb einer Temperatur von 200 K stark ansteigt. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Effekt erstmalig präsentiert. Um die Physik hinter dieser inhomogenen Linienverbreiterung zu verstehen, wurden numerische Simulationen durchgeführt, die eine erfolgreiche Anpassung der experimentellen Daten ermöglichten. Folgendes Modell wird deshalb vorgeschlagen: Die zur Leitfähigkeit beitragenden Elektronen in mikrokristallinem Silizium haben eine Verteilung von g-Werten durch eine unterschiedliche räumliche Lokalisierung der Elektronenspins. Zwischen den verschiedenen Zuständen befinden sich Energiebarrieren, die

die Elektronen mit Hilfe thermischer Energie überspringen. Der dadurch stattfindende Spinaustauschprozess von Spins auf Zuständen mit unterschiedlichen g-Faktoren bewirkt eine Abnahme der inhomogenen Linienbreite bei Erhöhung der Temperatur.

Transport- und Rekombinationspfade

Temperatur- und feldabhängige Photostrommessungen belegen, dass der Photostromtransport bei tiefen Temperaturen $T < 50$ K durch energy-loss hopping erfolgt. Überraschenderweise kann das energy-loss hopping Modell, das für das homogen strukturierte amorphe Silizium entwickelt wurde, auch für das stark inhomogene mikrokristalline Silizium verwendet werden. Daraus resultiert, dass der Ladungsträgertransport der Photoelektronen durch Bereiche mit einer hohen Dichte an flachen Störstellen, sogenannten Bandausläuferzuständen, erfolgt. In mikrokristallinem Silizium erwartet man sie anhand der Strukturinformationen überwiegend an den Korn- und Kolumnengrenzen. Aufgrund der Temperaturunabhängigkeit des Photostroms bei tiefen Temperaturen werden ausgeprägte Perkolationspfade durch kristalline Bereiche ausgeschlossen.
Mit der elektrisch detektierten ESR wurden Rekombinationsvorgänge in mikrokristallinem Silizium untersucht, insbesondere die Rekombination von photoangeregten Elektronen mit dangling bonds (DB). DBs (freie Siliziumvalenzen) sind tiefe Defekte, die energetisch in der Bandlückenmitte liegen. Bei niedrigen DB-Defektdichten und Temperaturen rekombinieren Elektronen in Bandausläuferzuständen nach dem energy-loss hopping mit DBs mit $g = 2,0043$. Bei hohen Defektdichten oder Temperaturen oberhalb 200 K erfolgt die Rekombination der photoangeregten Elektronen direkt aus dem Leitungsband in DB-Zustände, die einen g-Faktor $g = 2,0052$ haben. Damit wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass diese beiden Rekombinationskanäle räumlich separiert sind.

Elektronenbestrahlung und Tempern

Eine mikrokristalline Siliziumprobe wurde mit hochenergetischen Elektronen (1 MeV) bestrahlt und anschließend schrittweise bei immer höheren Temperaturen getempert. Die Elektronenbestrahlung verursacht eine deutliche Verschlech-

terung der Transporteigenschaften von mikrokristallinem Silizium. Es erhöht sich die DB-Defektdichte, verbreitert sich die Bandausläuferzustandsdichte und der Dunkelstromtransport bei tiefen Temperaturen erfolgt durch hopping und nicht mehr durch Bandtransport. Im Gegensatz dazu erfolgt der Photostromtransport bei tiefen Temperaturen weiterhin durch energy-loss hopping. Um die Spektren im Sättigungsregime der konstanten Photostrommethode vor und nach der Bestrahlung erklären zu können, wurde ein neues Modell eingeführt. Es zeigt, dass die Dichte der Rekombinationszentren in unbestrahltem mikrokristallinem Silizium inhomogen ist und zur Probenoberfläche ansteigt.
Durch das Temperexperiment wurde nachgewiesen, dass die DB-Zustände in der Bandlücke den Ladungträgertransport limitieren. Die temperaturaktivierte Abnahme der DB-Defektdichte und damit eine Verbesserung der Elektronentransporteigenschaften erfolgt ab einer Tempertemperatur von etwa 400 K. Nach dem letzten Temperschritt bei 493 K sind die von den Löchern dominierten physikalischen Größen (ambipolare Diffusionslänge, Spektrum der konstanten Photostrommethode) wieder auf dem ursprünglichen Zustand vor der Elektronenbestrahlung. Für die von den Elektronen dominierten Größen (Beweglichkeit-Lebensdauer-Produkt der Elektronen, Rose-Faktor, Dunkelleitfähigkeit) trifft dies nicht zu. Damit kann generell die Aussage gemacht werden, dass das Temperexperiment in unterschiedlicher Weise den Elektronen- und den Löchertransport beeinflusst.
Sollten sich die hier gezeigten Ergebnisse in zukünftigen Untersuchungen bestätigen, müssen diese bei Anwendungen in exponierten Bereichen, wie z.B. Weltraumanwendungen (hohe Strahlenbelastung), berücksichtigt werden. Vor allem auch deshalb, weil das Tempern bei Temperaturen von bis zu 493 K zu keiner vollständigen Wiederherstellung der Transporteigenschaften führt. Die thermische Selbstheilung oder Defektreduktion in Bauteilen aus mikrokristallinem Silizium sollte deshalb eher zu vernachlässigen sein.

Polymorphes Silizium

Die präsentierten Ergebnisse zeigen, dass sich polymorphes Silizium näher an amorphen als an mikrokristallinem Silizium einordnen lässt. Gerade die in dieser Arbeit erstmals durchgeführte elektrisch detektierte ESR mit polymorphem Silizium belegt diese Aussage. In polymorphem Silizium findet man wie in amorphem Silizium ein Diffusionssignal bei $g = 2,01$ und ein Rekombinationssignal

bei $g = 2,005$. Das für mikrokristallines Silizium typische Ladungsträgerelektronensignal bei tiefen Temperaturen mit $g \approx 1,998$ fehlt. Der Einfluss der Mikrokristallite in polymorphem Silizium führt im Rahmen dieser Untersuchungen zu keinen neuen Transport- oder Rekombinationsphänomenen.

Publikationsliste

Folgende Publikationen wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit veröffentlicht:

W. Bronner, J. P. Kleider, R. Brüggemann and M. Mehring
Defects and transport properties of electron-irradiated microcrystalline silicon with successive annealing
Thin Solid Films **427**, 51 (2003)

W. Bronner, R. Brüggemann und M. Mehring,
Transport and electrically detected electron spin resonance of microcrystalline silicon
Phys. Rev. B **65**, 165212 (2002)

W. Bronner, J. P. Kleider, R. Brüggemann, P. Roca i Cabarrocas, D. Mencaraglia, und M. Mehring
Comparision of transport and defects properties in hydrogenated polymorphous and amorphous silion
J. Non-Cryst. Solids **299-302**, 551 (2002)

R. Brüggemann, J. P. Kleider, W. Bronner und I. Zrinscak
Influence of electron and proton irradiation on the electronic properties of microcrystalline silicon
J. Non-Cryst. Solids **299-302**, 632 (2002)

R. Brüggemann, W. Bronner und M. Mehring
Influence of electron irradiation on the electronic properties of microcrystalline silicon
Solid State Commun. **119**, 23 (2001)

R. Brüggemann und W. Bronner
Field-enhanced low-temperature photoconductivity in nanocrystalline silicon
phys. stat. sol. (*b*) **212**, R15 (1999)

Weitere Publikationen:

W. Bronner, R. Brüggemann und M. Mehring
Standard and electrically detected magnetic resonance in nanocrystalline silicon
J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 534 (2000)

R. Brüggemann, W. Bronner, A. Hierzenberger, M. B. Schubert und I. Zrinscak
Electronic properties of HWCVD and PEVCD deposited nanocrystalline silicon
Thin-Film Materials and Devices – Developments in Science and Technology, ed. J. M. Marshall (World Scientific, Singapur, 1999), Seite 1.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung **i**

Publikationsliste **v**

Inhaltsverzeichnis **vii**

Einleitung **1**

1 Experimentelle Methoden **5**
1.1 Elektronenspinresonanz 5
1.1.1 Grundlagen der ESR 5
1.1.2 Grundlagen der EDESR 8
1.1.3 Apparatives 15
1.2 Elektrooptische Experimente 20
1.2.1 Konstante Photostrom Methode CPM 20
1.2.2 Modulierte Photoströme MPC 23
1.2.3 Stationäre Ladungsträgergitter-Methode SSPG 27
1.2.4 Intensitätsabhängiger Photostrom 32

2 Mikrokristallines Silizium **35**
2.1 Einführung 35
2.2 Herstellung und Struktur 37
2.3 Technologische Vorteile und Anwendungen 41
2.4 Proben 42
2.5 Motivation 43

3 Spinaustausch in Bandausläuferzuständen **45**
3.1 ESR an mikrokristallinem Silizium 45

3.1.1 Die dangling bond Resonanzen 46
3.1.2 Das Löchersignal 47
3.1.3 Das Ladungsträgerelektronensignal 48
3.1.4 Lokalisierung der paramagnetischen Zustände 49
3.2 ESR-Messungen im Hochfeld 50
3.2.1 Bandausläufermodelle 50
3.2.2 Experimentelle Ergebnisse im W-Band 51
3.3 Numerische Simulation der Linienbreiten 56
3.3.1 Das Austauschmodell 56
3.3.2 Unterschiedliche Lage in der Bandlücke 62
3.3.3 Unterschiedliche Lokalisierung im Ortsraum 74
3.3.4 Zusammenfassung 79

4 Photoleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen 83
4.1 Temperaturabhängigkeit des Photostroms 83
4.2 Feldabhängigkeit des Photostroms 85
4.3 Diskussion 86
4.4 Zusammenfassung 95

5 Rekombinationskinetik in mikrokristallinem Silizium 97
5.1 Einführung 97
5.2 Temperaturabhängigkeit 100
5.3 Dunkelstromsignal 107
5.4 Zusammenfassung 109

6 Elektronenbestrahlung und Tempern 111
6.1 Einführung 111
6.2 Elektronenbestrahlung 112
6.2.1 Resultate 112
6.2.2 Diskussion 120
6.3 Tempern 127
6.3.1 Resultate 127
6.3.2 Diskussion 129
6.4 Zusammenfassung 132

7 Polymorphes Silizium **135**
7.1 Struktur und Herstellung 135
7.2 Resultate 136
7.2.1 Photostrommessungen 136
7.2.2 EDESR 137
7.3 Diskussion 138
7.4 Schlussfolgerung 141

Summary **143**

Literaturverzeichnis **152**

Abbildungsverzeichnis **163**

Tabellenverzeichnis **167**

Danksagung **169**

Lebenslauf **171**

Einleitung

Dünne Halbleiterschichten haben ein großes technologisches Potential. TFT-Flachbildschirme oder Dünnschichtsolarzellen sind bereits etablierte Produkte auf dem Markt. Zu den aussichtsreichen Materialsystemen für derartige Anwendungen gehört hydrogenisiertes mikrokristallines Silizium. Die Abscheidung über Gasdepositionsverfahren auf günstigen und flexiblen Substraten prädestiniert dieses Dünnschichthalbleitermaterial bei der Anwendung in großflächigen elektronischen Schaltungen. Im Labormaßstab wurden bereits Tandemsolarzellen mit einem stabilen Wirkungsgrad von 12 % realisiert [1]. Die Struktur von mikrokristallinem Silizium im Übergangsbereich vom amorphen zum einkristallinen Halbleiter ergibt fundamentale grundlagenphysikalische Fragestellungen.

Vepřek und Mareček berichteten 1968 erstmals über die Abscheidung eines mikrokristallinen Siliziumfilms [2]. Bei den weiteren weltweiten Forschungsaktivitäten haben sich zwei Hauptstoßrichtungen herausgebildet. Ein Forschungsschwerpunkt war die Entwicklung neuer Verfahren zur Steigerung des Schichtwachstums und zur Verbesserung der elektronischen Eigenschaften. Im zweiten Schwerpunkt befassten sich zahlreiche Forschungsgruppen mit der Aufklärung der Struktur und mit der Entwicklung von physikalischen Modellen, die den Ladungsträgertransport und die Ladungsträgerrekombination beschreiben sollen. Dabei wurden einerseits Transportmodelle entwickelt, die durch Potentialbarrieren an Korngrenzen, durch Tunnelprozesse, Hüpfprozesse und Perkolation die inhomogene Struktur von mikrokristallinem Silizium berücksichtigen [3–5]. Andererseits gab es in den letzten Jahren Erkenntnisse, dass die Transportgrößen von mikrokristallinem Silizium trotz der inhomogenen Struktur mit homogenen Modellen beschreibbar sind [6,7]. Überraschende experimentelle Belege zeigten, dass es trotz der markanten Strukturunterschiede Ähnlichkeiten zwischen dem homogenen amorphen und mikrokristallinem Silizium gibt. Eine der ersten Veröffentlichungen aus dem Jahr

1993 stammt von Lucovsky *et. al* [8]. In dieser Arbeit werden weitere Modelle aus der amorphen Siliziumphysik herangezogen um die experimentell bestimmten Effekte des komplexen Materialsystems „mikrokristallines Silizium“ zu erklären. Ziel der Untersuchungen ist die Erforschung der Transport- und Rekombinationsprozesse der Ladungsträger sowie die Charakterisierung paramagnetischer Defekte. Dass diese Defekte einen entscheidenden Einfluss auf die zuvor genannten Prozesse haben, wurde vor kurzem in Untersuchungen am Forschungszentrum Jülich durch J. Müller [9] und am Hahn-Meitner Institut Berlin durch P. Kanschat [10] gezeigt.

Ein breites Spektrum an experimentellen Methoden ermöglichte den Zugang zu vielseitigen Fragestellungen. Dabei handelte es sich einerseits um die konventionelle und elektrisch detektierte Elektronenspinresonanz (ESR), deren Domäne gerade die mikroskopische Charakterisierung von paramagnetischen Zuständen ist; andererseits um etablierte elektrooptische Experimente, wie z.B. das Experiment der modulierten Photoströme, die konstante Photostrommethode oder die Methode des stationären Ladungsträgergitters.

Die Bandbreite der bearbeiteten Fragestellungen wird anhand der Kapiteleinteilung deutlich. Zunächst wird in zwei einleitenden Kapiteln in die experimentellen Methoden und das zu untersuchende Materialsystem eingeführt.

Kapitel 3 befasst sich speziell mit flachen Störstellen, sogenannten Bandausläuferzuständen. Dazu wurde erstmals die ESR an einer mit Phosphor dotierten mikrokristallinen Siliziumprobe im Hochfeld bei Mikrowellenfrequenzen von 94 GHz gemessen. Die Verwendung von hohen Magnetfeldern bei der ESR führte zur Entdeckung einer bisher in der Literatur nicht erwähnten Temperaturäbhängigkeit der ESR-Linienbreite des Signals mit dem g-Faktor $g \approx 1,998$. Um die physikalische Ursache dieser Temperaturabhängigkeit zu finden, wurde eine numerische Simulation durchgeführt. In dem eigens dafür programmierten Simulationsprogramm spielten sogenannte Spinaustauschprozesse eine wesentliche Rolle. Diese werden durch das Hüpfen der Elektronenspins auf den Bandausläuferzuständen verursacht.

In Kapitel 4 wird mit Photoleitfähigkeitsmessungen gezeigt, dass der Ladungsträgertransport bei Temperaturen $T < 50$ K wesentlich durch die zuvor genannten Bandausläuferzustände bestimmt wird. Um eine eindeutige Aussage bezüglich des zugrundeliegenden Modells machen zu können, wurde in dieser Arbeit erstmals der Photostrom in Abhängigkeit von der angelegten elekrischen Feldstärke gemes-

sen. Zur Beschreibung der Ergebnisse wird das aus der amorphen Siliziumphysik bekannte energy-loss hopping Modell herangezogen.
Für die mikroskopische Aufklärung von Transport- und Rekombinationsmechanismen, bei denen paramagnetische Zustände eine wesenliche Rollen spielen, hat sich auf der methodischen Seite die elektrisch detektierte ESR (EDESR) etabliert. Bei amorphem Silizium haben EDESR-Untersuchungen zu den derzeit akzeptierten Modellvorstellungen geführt. Um einen besseren Einblick in die mikroskopischen Mechanismen zu erhalten, werden in dieser Arbeit in Kapitel 5 EDESR-Untersuchungen an mikrokristallinem Silizium vorgestellt. Mit Hilfe der EDESR kann der Einfluss von Übergängen zwischen paramagnetischen Zentren auf Transport und Rekombination direkt studiert werden. Die durchgeführten makroskopischen Leitfähigkeitsexperimente und die EDESR ergänzen sich damit in optimaler Weise.
Wie in den Kapiteln 3 – 5 gezeigt wird, beeinflussen paramagnetische Defekte in der Bandlücke die Transporteigenschaften von mikrokristallinem Silizium wesentlich. Um den Einfluss unterschiedlicher Defektdichten auf die Transport- und Rekombinationsprozesse in derselben Probe zu untersuchen, wurde eine Dünnschichtprobe mit hochenergetischen Elektronen bestrahlt und anschließend schrittweise ausgeheilt. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der EDESR und elektrooptischer Spektroskopiemethoden präsentiert.
Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des Dünnschichtmaterials mikrokristallines Silizium. Im abschließenden Kapitel 7 werden ergänzend Untersuchungen an polymorphen Siliziumdünnfilmen vorgestellt. Zusätzlich zu einem breiten Spektrum an elektrooptischen Experimenten wurden erstmals EDESR-Messungen mit diesem Materialsystem durchgeführt. Ziel der Arbeit war es, polymorphes Silizium detailliert mit amorphem und mikrokristallinem Silizium zu vergleichen und anschließend eine Einordnung vorzunehmen. Von weiterem Interesse war das Aufspüren von neuen Transport- oder Rekombinationsphänomenen aufgrund der besonderen Mikrostruktur von polymorphem Silizium.

Kapitel 1

Experimentelle Methoden

In dieser Arbeit werden die Transport- und Rekombinationseigenschaften von Ladungsträgern in Halbleiterschichten untersucht. Um die verschiedenen Fragestellungen experimentell zugänglich zu machen, wurde ein breites Spektrum an etablierten physikalischen Messmethoden verwendet. Sie erlauben die Bestimmung wichtiger Transportgrößen der Majoritäts- und Minoritätsladungsträger sowie die Defektcharakterisierung. Beim letztgenannten Punkt ist vor allem die Identifikation, die Lokalisierung, die Zustandsdichte und der Einfluss der Defekte auf Transport- und Rekombinationskanäle der Elektronen und Löcher von großem Interesse. Bei den hier vorgestellten experimentellen Methoden handelt es sich um die konventionelle Elektronenspinresonanz (ESR), die elektrisch detektierte ESR (EDESR) und informative elektrooptische Leitfähigkeitsexperimente wie z.B. die Konstante Photostrommethode (CPM), Modulierte Photoströme (MPC), Stationäre Gittermethode (SSPG) und photointensitätsabhängige Photostrommessungen. In diesem Kapitel werden kurz die Grundlagen der jeweiligen Messmethoden vermittelt und die weiterführende Literatur zitiert.

1.1 Elektronenspinresonanz

1.1.1 Grundlagen der ESR

Im berühmten *Stern-Gerlach-Experiment* gelang 1922 erstmalig der experimentelle Nachweis des Elektronenspins mit seinem Eigendrehimpuls **S**. Die etablierte Technik der ESR, 1945 eingeführt von *Zavoiskii* [11], ist eine mächtige mikrosko-

pische Untersuchungsmethode, die die faszinierenden Eigenschaften und Wechselwirkungen des Spins nutzt und einen vielseitigen Einblick in Festkörper, Flüssigkeiten und Moleküle ermöglicht. Die Aufnahme eines ESR-Signals geschieht typischerweise, indem man die zu untersuchende Probe in einem statischen Magnetfeld positioniert und zusätzlich ein Mikrowellenfeld einstrahlt. Wird das statische Magnetfeld in seiner Feldstärke variiert oder entsprechend der Mikrowellenfrequenz verändert, so wird unter Resonanzbedingungen Mikrowelle absorbiert.
Zahlreiche Lehrbücher führen in die ESR als spektroskopische Methode ein [12–16]. In dieser Arbeit werden die wichtigsten Grundlagen wiederholt und die Abschnitte, die über das Standardwissen hinausgehen, ausführlicher behandelt. Dabei werden insbesondere die für die ESR relevanten elementaren Wechselwirkungen aufgeführt.

Zeeman-Wechselwirkung

Bei der ESR-Spektroskopie wird die Probe einem statischen Magnetfeld $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$ und einem elektromagnetischen Wechselfeld ausgesetzt, wobei die Magnetfeldkomponente des Wechselfeldes $\mathbf{B}_{\mathrm{MW}}$ senkrecht zu $\mathbf{B}_0$ polarisiert ist. Der Hamilton-Operator für die Zeeman-Wechselwirkung eines paramagnetischen Zustandes mit Elektronenspin $\mathbf{S}$ im statischen Magnetfeld lautet

$$\mathcal{H}_{\mathrm{Z}} = g\,\mu_{\mathrm{B}}\,\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S} = g\,\mu_{\mathrm{B}}\,B_0\,S_z \tag{1.1}$$

mit dem dimensionslosen g-Faktor und dem Bohrschen Magneton μ_{B}. Für die Komponente S_z gibt es $2S + 1$ Eigenwerte $m_S = S, S - 1, \ldots, -S$, und entsprechend findet man $2S + 1$ Energieniveaus im Abstand

$$\Delta E = g\mu_{\mathrm{B}}B_0\,. \tag{1.2}$$

Mit $\mathbf{B}_{\mathrm{MW}}$ kann man zwischen den verschiedenen Niveaus magnetische Dipolübergänge induzieren, falls die Frequenz ω_{MW} die Resonanzbedingung

$$\hbar\omega_{\mathrm{MW}} = g\mu_{\mathrm{B}}B_0 \tag{1.3}$$

erfüllt.

Hyperfein-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Elektronenspins $\mathbf{S}$ mit dem lokalen Magnetfeld eines benachbarten Kernspins $\mathbf{I}$ führt zur Hyperfein-

Aufspaltung des ESR-Signals. Der zugehörige Hamilton-Operator lautet

$$\mathcal{H}_{\mathrm{HF}} = \mathbf{I} \cdot \underline{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{S} \; = \mathbf{I} \cdot (A_{\mathrm{iso}} \, \underline{1} + \underline{\mathbf{A}}_{\mathrm{aniso}}) \cdot \mathbf{S} \, , \tag{1.4}$$

wobei der Hyperfeinkopplungstensor $\underline{\mathbf{A}}$ eingeführt wurde. Er setzt sich aus einem isotropen Diagonalanteil aufgrund der Fermi-Kontaktwechselwirkung und der anisotropen dipolaren Wechselwirkung zusammen. Ist der letztgenannte Beitrag zu vernachlässigen[1], erhält man aus $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\mathrm{Z}} + \mathcal{H}_{\mathrm{HF}}$ für $S = \frac{1}{2}$ und $I = \frac{1}{2}$ unter Berücksichtigung von Termen bis zur zweiten Ordnung die Resonanzbedingung

$$\hbar\omega_{\mathrm{MW}} = g\mu_{\mathrm{B}} B_0 + A_{\mathrm{iso}} \, m_I + \frac{A_{\mathrm{iso}}^2}{4g\mu_{\mathrm{B}} B_0} \tag{1.5}$$

mit der magnetischen Quantenzahl $m_I = I, I-1, \ldots, -I$. Weil A_{iso} proportional zur Wahrscheinlichkeitsamplitude $|\Psi(0)|$ der Elektronenwellenfunktion am Kernort ist, liefert die gemessene Hyperfein-Aufspaltung Aufschluss über den s-Charakter oder die Lokalisierung der Wellenfunktion.

Spin-Spin-Wechselwirkung

Zwei Elektronenspins $\mathbf{S}_{\mathrm{A}}$ und $\mathbf{S}_{\mathrm{B}}$ mit dem Abstand $\mathbf{r}$ wechselwirken auch untereinander. Die sogenannte Spin-Spin-Wechselwirkung kann ohne äußeres Magnetfeld zu einer Kopplung zu einem Singulettzustand ($S = 0$) oder Triplettzustand ($S = 1$) führen. Der Hamilton-Operator besitzt zwei Anteile:

$$\mathcal{H}_{\mathrm{SS}} = \mathcal{H}_{\mathrm{A}} + \mathcal{H}_{\mathrm{DD}} \tag{1.6}$$

Die isotrope Austausch-Wechselwirkung mit der Austausch-Konstanten J

$$\mathcal{H}_{\mathrm{A}} = -J \left(\frac{1}{2} + 2 \, \mathbf{S}_{\mathrm{A}} \mathbf{S}_{\mathrm{B}} \right) \tag{1.7}$$

fällt mit $\mathrm{e}^{-r/a}$ ab. Die charakteristische Größe a bezeichnet die Lokalisierungslänge des Elektrons. Der zweite Beitrag ist die anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}} \; = \; \frac{g_{\mathrm{A}} g_{\mathrm{B}} \mu_0 \mu_{\mathrm{B}}^2}{4\pi r^5} [r^2 \mathbf{S}_{\mathrm{A}} \cdot \mathbf{S}_{\mathrm{B}} - 3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_{\mathrm{A}})(\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_{\mathrm{B}})] \tag{1.8}$$

$$= \mathbf{S}_{\mathrm{A}} \cdot \underline{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{S}_{\mathrm{B}} \, , \tag{1.9}$$

[1] In dieser Arbeit wird nur die Wechselwirkung von Phosphor-Kernspins auf Siliziumplätzen mit Leitungselektronen betrachtet. Aufgrund der kubischen Symmetrie der Wellenfunktion mittelt sich die anisotrope Hyperfein-Wechselwirkung heraus.

die mit r^{-3} abnimmt. Die Tensorkomponenten des Dipol-Dipol-Tensors $\underline{\mathbf{D}}$ lassen sich mit den Indizes $i, j = x, y, z$ schreiben als

$$D_{ij} = \frac{g_{\mathrm{A}} g_{\mathrm{B}} \mu_0 \mu_{\mathrm{B}}^2}{4\pi r^5} \left(r^2 \delta_{ij} - 3i \cdot j \right) . \tag{1.10}$$

1.1.2 Grundlagen der EDESR

Die ersten EDESR-Messungen führten 1966 *Schmidt und Solomon* an kristallinem Silizium durch [17]. Über eine elektrische Methode haben sie nicht das Absorptionsverhalten, sondern die Änderung der Leitfähigkeit durch Umbesetzung der Spins in Resonanz gemessen. Bei Proben mit geringen Spindichten und deshalb nichtdetektierbarem konventionellen ESR-Signal, bietet diese Leitfähigkeitsänderung oftmals den einzigen experimentellen Zugang zu den paramagnetischen Zuständen.[2] Gleichzeitig ergänzen sich die Ergebnisse von parallel durchgeführten ESR- und EDESR-Messungen. Notwendige Bedingung für die Anwendbarkeit der EDESR sind spinabhängige Transport- und Rekombinationsprozesse in leitfähigen Proben.

Die EDESR wurde bereits in den verschiedenensten Systemen erfolgreich angewandt. Sie lieferte wichtige Beiträge zur Aufklärung der Rekombinationsprozesse in hydrogenisiertem amorphen Silizium [18–23]. Dabei wurden außer dünner amorphen Silizumschichten auch Bauteile, wie z.B. pin-Solarzellen [22, 24] und Dünnfilmtransistoren [25, 26] untersucht. Ein weiteres Andwendungsgebiet der EDESR sind dünne organische Schichten- und Schichtsysteme, wie z.B. Oligothiophen-Schichten [27], Hexabenzokoronen-Schichten [28], Fulleren-Schichten [27, 29], PPV-Photodioden [30] und H_2-Phthalocyanine/C_{60}- Heteroverbindungen [31].

Auch auf der methodischen Seite gab es interessante Entwicklungen. Stich *et al.* detektierten 1996 erstmalig die aus der konventionellen ESR bekannte Electron Nuclear Double Resonance (ENDOR) an Phosphor dotiertem kristallinen Silizium über die elektrische Leitfähigkeit [32]. In jüngster Zeit realisierte C. Böhme die gepulste EDESR, um die Dynamik von spinabhängigen Ladungsträgerrekominationsvorgängen zu bestimmen [33].

Die Grundlage der meisten EDESR-Modelle ist die Spinabhängigkeit eines elektronischen Überganges als Folge des *Pauli-Verbots*. Zur Veranschaulichung dieser

[2] Die hier untersuchten Halbleiterdünnschichten lieferten in der Regel kein ESR-Signal.

Abbildung 1.1: Spinabhängiger Übergang zwischen zwei paramagnetischen Zuständen. Aufgrund der antiparallelen Ausrichtung der Spins im linken Teil ist der Übergang von Spin A auf den Zustand von Spin B wie im Text beschrieben erlaubt, bei paralleler Ausrichtung verboten.

Aussage dient Abb. 1.1. Dort sieht man jeweils zwei Spins im Ortsraum, die parallel und antiparallel ausgerichtet sind. Nur beim singulettartigen Spinpaar (Spin A ist antiparallel zu Spin B orientiert) kann der Spin A auf den freien Zustand bei Spin B übergehen. Diese Aussage wird kurz begründet. Nach dem Übergang von Spin A auf den freien Zustand bei Spin B muss der Endzustand wegen des Pauli-Verbots in bindenden Orbitalen eine symmetrische Ortsfunktion und eine antisymmetrische Spinfunktion aufweisen. Aufgrund der Drehimpulserhaltung beim Übergang muss bereits in der Ausgangskonfiguration der Spin A eine entgegengesetzte Orientierung zu Spin B aufweisen. Auf diesem grundlegenden Ansatz basiert die folgende Betrachtung der EDESR im Spinpaar-Modell.

Spinpaar-Modell

Den Grundstein für das Spinpaar-Modell setzten 1978 *Kaplan, Solomon und Mott* [34]. Deren halbklassisches Modell wurde von *Haberkorn und Dietz* durch eine quantenmechanische Betrachtungsweise erweitert [35]. Sie behandelten erstmals die spinabhängige Rekombination von Ladungsträgern im Dichtematrix-Formalismus durch Lösen der stochastischen Liouville-Gleichung. Das hier verwendete Modell von *Mehring* orientiert sich daran, allerdings in einem allgemeineren Fall, bei dem die Austauschwechselwirkung und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Spins des Rekombinationspaares mitberücksichtigt werden [27, 29].

Wir gehen von dem allgemeinen Fall aus, dass zwei verschiedene Spins $\mathbf{S}_\mathrm{A}$ und $\mathbf{S}_\mathrm{B}$ mit den Resonanzfrequenzen ω_A und ω_B in einem Materialsystem zu einem Spinpaar gekoppelt werden. Voraussetzung dafür ist eine geringe Distanz zwischen den beiden Spins. Der Hamilton-Operator für ein Spinpaar ohne weitere

Wechselwirkung mit Kernspins lautet

$$\mathcal{H}_{\mathrm{SP}} = \mathcal{H}_{\mathrm{Z}} + \mathcal{H}_{\mathrm{SS}} = \mathcal{H}_{\mathrm{Z}} + \mathcal{H}_{\mathrm{A}} + \mathcal{H}_{\mathrm{DD}} \,. \tag{1.11}$$

Die Zeeman-Wechselwirkung der Elektronenspins mit dem äußeren Magnetfeld ist die mit Abstand dominante Wechselwirkung. Daher sind die vier Produktzustände

$$|m_{\mathrm{S,A}}\rangle \otimes |m_{\mathrm{S,B}}\rangle \equiv |m_{\mathrm{S,A}}, m_{\mathrm{S,B}}\rangle \quad \text{mit} \quad m_{\mathrm{S},i} \in \left\{-\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}\right\} \tag{1.12}$$

eine sehr gute Näherung für die Eigenzustände des Hamilton-Operators. Als abkürzende Schreibweise für Gl. 1.12 wird nachfolgend

$$|+\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}\rangle \equiv |++\rangle \quad ; \quad |+\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle \equiv |+-\rangle \quad ; \tag{1.13}$$

$$|-\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}\rangle \equiv |-+\rangle \quad ; \quad |-\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle \equiv |--\rangle \tag{1.14}$$

verwendet. In der *Hochfeldnäherung*, d. h. unter der Bedingung $|D_{ij}| \ll g_k \mu_{\mathrm{B}} B_0$ mit $k = \mathrm{A}, \mathrm{B}$ (vgl. Gl. 1.10) kann der Hamilton-Operator in der Zeeman-Produktbasis wie folgt formuliert werden:

$$\mathcal{H}_{\mathrm{SP}} = \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |++\rangle & |+-\rangle & |-+\rangle & |--\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} \hbar\omega_0 - J + d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar\Delta\omega - d & -J - d & 0 \\ 0 & -J - d & -\hbar\Delta\omega - d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\hbar\omega_0 - J + d \end{pmatrix} \end{array} \tag{1.15}$$

mit $d = D_{zz}/3$ (vgl. 1.10) und den Abkürzungen

$$\omega_0 = \frac{1}{2}(\omega_{\mathrm{A}} + \omega_{\mathrm{B}}) \quad \text{und} \quad \Delta\omega = \frac{1}{2}(\omega_{\mathrm{A}} - \omega_{\mathrm{B}}) \,. \tag{1.16}$$

Häufig ist es eleganter, den Hamilton-Operator $\mathcal{H}_{\mathrm{SP}}$ in der Basis aus Singulett- und Triplettzuständen darzustellen, die definiert ist als

$$|T_+\rangle \equiv |++\rangle \;\; , \;\; |S\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|+-\rangle - |-+\rangle\right) \;\; , \tag{1.17}$$

$$|T_0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|+-\rangle + |-+\rangle\right) \text{ und } |T_-\rangle \equiv |--\rangle \,. \tag{1.18}$$

In dieser Basis ist $\mathcal{H}_{\mathrm{SS}}$ diagonal. Nach der unitären Transformation erhält man

$$\mathcal{H}_{\mathrm{SP}} = \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |T_+\rangle & |S\rangle & |T_0\rangle & |T_-\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} \hbar\omega_0 - J + d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J & \hbar\Delta\omega & 0 \\ 0 & \hbar\Delta\omega & -J - 2d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\hbar\omega_0 - J + d \end{pmatrix} \end{array} \tag{1.19}$$

Wir interessieren uns für die Eigenzustände und Eigenwerte von $\mathcal{H}_{\mathrm{SP}}$. Um sie zu erhalten muss die Matrix in Gl. 1.19 diagonalisiert werden. Als Ergebnis bekommt man

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |T_+\rangle & \varepsilon_1 &= \hbar\omega_0 - J + d \\ |2\rangle &= \cos\alpha \cdot |S\rangle + \sin\alpha \cdot |T_0\rangle & \varepsilon_2 &= -d + \hbar\Omega \\ |3\rangle &= -\sin\alpha \cdot |S\rangle + \cos\alpha \cdot |T_0\rangle & \varepsilon_3 &= -d - \hbar\Omega \\ |4\rangle &= |T_-\rangle & \varepsilon_4 &= -\hbar\omega_0 - J + d \end{aligned} \tag{1.20}$$

mit

$$\Omega = \sqrt{\frac{1}{\hbar^2}(J+d)^2 + (\Delta\omega^2)} \;\; ; \;\; \sin(2\alpha) = \frac{\Delta\omega}{\Omega} \;\; ; \;\; \cos(2\alpha) = \frac{J+d}{\Omega} \; . \tag{1.21}$$

Die Triplettzustände $|T_+\rangle$ und $|T_-\rangle$ bleiben weiterhin Eigenzustände des Hamilton-Operators in Gl. 1.19, während die Zustände $|2\rangle$ und $|3\rangle$ Linearkombinationen von $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ sind. Sie werden deshalb *Mischzustände* genannt. Zur besseren Veranschaulichung ist in Abb. 1.2 das Termschema eines Spinpaares dargestellt.
Aus den Differenzen der Energieeigenwerte erhält man die vier möglichen Resonanzübergänge

$$\begin{aligned} \omega^{12} &= \frac{1}{\hbar}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = \omega_0 - \frac{1}{\hbar}(J - 2d) - \Omega \\ \omega^{13} &= \frac{1}{\hbar}(\varepsilon_1 - \varepsilon_3) = \omega_0 - \frac{1}{\hbar}(J - 2d) + \Omega \\ \omega^{24} &= \frac{1}{\hbar}(\varepsilon_2 - \varepsilon_4) = \omega_0 + \frac{1}{\hbar}(J - 2d) + \Omega \\ \omega^{34} &= \frac{1}{\hbar}(\varepsilon_3 - \varepsilon_4) = \omega_0 + \frac{1}{\hbar}(J - 2d) - \Omega \; . \end{aligned} \tag{1.22}$$

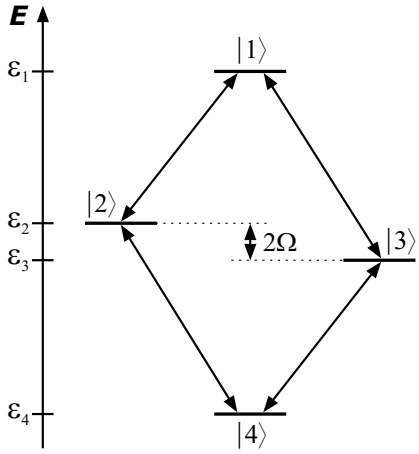

Abbildung 1.2: Termschema eines gekoppelten Spinpaares. Die Pfeile stellen die erwarteten Übergänge dar.

Das ESR- oder EDESR-Spektrum eines gekoppelten Spinpaares enthält vier Linien, die symmetrisch um den Wert $B_0 = \hbar\omega_0$ angeordnet sind. Werden Spinpaare in den beiden reinen Triplettzuständen $|1\rangle$ und $|4\rangle$ (lange Lebensdauer) durch Mikrowelleneinstrahlung auf die Mischzustände $|2\rangle$ und $|3\rangle$ umbesetzt, können sie von dort aus aufgrund ihres Singulettcharakters, wie zuvor in Abb. 1.1 gezeigt wurde, den jetzt erlaubten Übergang vom Zustand des Spins A auf den Zustand des Spins B vollziehen. In der EDESR in Halbleitern kann es sich dabei z.B. um den Übergang von freien Elektronen in Defektzustände handeln. Die Abnahme der freien Ladungsträgerkonzentration in Resonanz reduziert die Leitfähigkeit und ermöglicht damit die Detektion dieses spinabhängigen Rekombinationsprozesses in der EDESR. In diesem Kapitel wird darauf nochmals ausführlicher eingegangen.

Im Grenzfall schwacher Spin-Spin-Kopplung, d. h. für $|J|, |d| \ll \Delta\omega$, erhält man erwartungsgemäß die Resonanzübergänge ω_A und ω_B. Die Eigenfunktionen $|2\rangle$ und $|3\rangle$ gehen dann in die Zeeman-Produktfunktionen $|+-\rangle$ und $|-+\rangle$ über. Bei starker Kopplung, d. h. $|J|, |d| \gg \Delta\omega$, werden beide Spins äquivalent. Aus den Mischzuständen $|2\rangle$ und $|3\rangle$ wird dann $|S\rangle$ bzw. $|T_0\rangle$. Im Spektrum erscheint für $d = 0$ eine Einzellinie und für $d \neq 0$ ein Dublett.

Um ESR- oder EDESR-Spektroskopie betreiben zu können, wird versucht durch ein magnetisches Wechselfeld Übergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus zu induzieren. Die Intensität der ESR-Linien hängt vom Produkt der

Besetzungszahldifferenz $n^{if} = n^f - n^i$ und der Übergangswahrscheinlichkeit P^{if} zwischen dem Anfangszustand $|i\rangle$ und dem Endzustand $|f\rangle$ ab:

$$\mathrm{Int}^{if} \propto n^{if} \cdot P^{if} \tag{1.23}$$

Nach der zeitabhängigen Störungstheorie stellt das Mikrowellenfeld eine harmonische Störung $\Upsilon(t)$. Entsprechend Fermis goldener Regel ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$P^{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot |\langle f|\Upsilon|i\rangle|^2 \cdot \delta(\omega^{if} - \omega) \; . \tag{1.24}$$

Ist das Mikrowellenfeld entlang der x-Achse polarisiert, erhält man für die Störung

$$\Upsilon_\mathrm{t}(t) = \Upsilon \cdot \cos(\omega_\mathrm{MW}\, t) = \mu_\mathrm{B}\, (g_\mathrm{A} S_{\mathrm{A},x} + g_\mathrm{B} S_{\mathrm{B},x}) \cdot 2B_\mathrm{MW} \cdot \cos(\omega_\mathrm{MW}\, t) \; . \tag{1.25}$$

Unter der Voraussetzung $\Delta\omega \ll \omega_0$, oder entsprechend $g_\mathrm{A} \approx g_\mathrm{B}$, erhält man

$$P^{12} \propto B_\mathrm{MW} \sin^2\alpha \;\; ; \;\; P^{13} \propto B_\mathrm{MW} \cos^2\alpha \;\; ; \tag{1.26}$$

$$P^{24} \propto B_\mathrm{MW} \sin^2\alpha \;\; ; \;\; P^{34} \propto B_\mathrm{MW} \cos^2\alpha \;\; . \tag{1.27}$$

Die bisherige quantenmechanische Betrachtungsweise des Spinpaars liefert zusammengefasst

- Eigenzustände,
- Eigenfunktionen,
- Energien der Resonanzübergänge und
- Übergangswahrscheinlichkeiten.

Bisher nicht berücksichtigt ist die *Dynamik eines Spinpaares*. In der Realität existieren Spins nicht völlig isoliert. Das Verhalten der Spins und Spinpaare in unterschiedlichen Materialsystemen unterliegt verschiedenen Wechselwirkungen mit der Umgebung, die berücksichtigt werden müssen, wenn der EDESR-Effekt in einem realen System berechnet werden soll. Um diese komplexe Aufgabe zu vereinfachen, werden verschiedene klassische Raten eingeführt. Wir gehen dabei von einem Halbleitermaterial aus, in dem der Spin A ein photoangeregter Ladungsträger und der Spin B ein lokalisiertes Rekombinationszentrum in der Bandlücke darstellt, wie in Abb. 1.3 zu sehen ist.

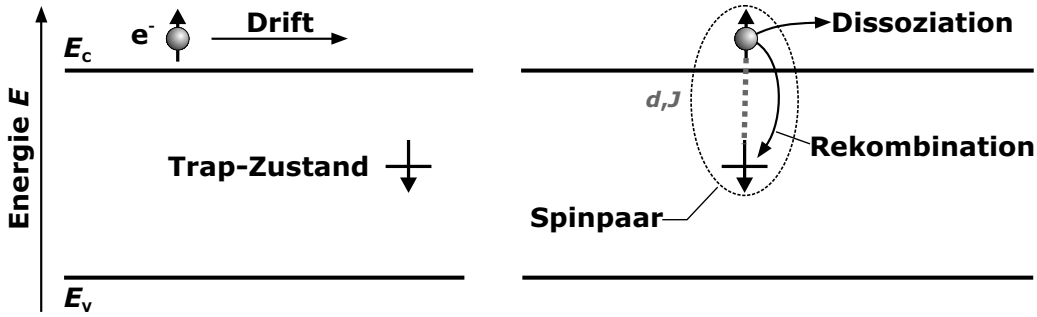

Abbildung 1.3: Beispiel eines Spinpaares im Halbleiter: Gelangt ein Elektron durch seine Drift in die Nähe eines paramagnetischen Rekombinationszentrums, bilden beide aufgrund der dipolaren Kopplung d und der Austauschwechselwirkung J ein Spinpaar. Hat das Spinpaar Singulett-Charakter, kann das Elektron rekombinieren. Spinpaare können sich aber auch wieder durch Dissoziation auflösen. Die erhöhte Rekombinationsrate in Resonanz durch Umbesetzung von Spinpaaren von reinen Triplettzuständen auf Mischzustände führt in der EDESR zur Abnahme der Leitfähigkeit des Halbleiters und damit zum sogenannten Rekombinationssignal.

Die Generation der Spinpaare beschreibt die Generationsrate k_{G}. In unserem speziellen Fall ist sie direkt von der Lichtintensität abhängig. Während seiner Lebensdauer unterliegt ein Spinpaar verschiedenen Prozessen. Die Anzahl der Paare, die sich pro Zeiteinheit wieder auflösen, wird durch die Dissoziationsrate k_{D} angegeben. Die photogenerierten Ladungsträger eines Spinpaares mit Singulettcharakter können in den freien Zustand des Rekombinationszentrums relaxieren und stehen damit dem Ladungsträgertransport nicht mehr zur Verfügung. Ein Maß dafür ist die Singulettzerfallsrate k_{S}. Abschließend muss noch die statische Wechselwirkung eines Spinpaares mit dem Gitter berücksichtigt werden. Dazu wird die Spin-Gitter-Relaxationsrate T_{S}^{-1} eingeführt. Sie beinhaltet sowohl den longitudinalen Relaxationsprozess (T_1-Prozess), der das System in Richtung Boltzmann-Besetzung treibt, als auch den transversalen Relaxationsprozess (T_2-Prozess), der einen Kohärenzzerfall bewirkt. Diese Raten finden in der folgenden Berechnung der relativen Leitfähigkeitsänderung Anwendung.
Bei der EDESR wird die Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$ der Probe bei resonanter Einstrahlung der Mikrowelle gemessen, die proportional zur Änderung der Rekombinationsrate ΔR ist. Die EDESR-Signalstärke ist definiert als

$$S = \frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta R}{R} \,. \tag{1.28}$$

Mit σ und R wird die Leitfähigkeit bzw. die Rekombinationsrate ohne Einstrahlung von Mikrowellen bezeichnet. Um $\Delta R/R$ zu berechnen, wird die stochastische Liouville Gleichung für die Spin-Dichte-Matrix ρ

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \rho] + \Gamma\,\rho \tag{1.29}$$

gelöst. Im spektralen Teil der Gl. 1.29 repräsentiert $\mathcal{H}_0$ den Hamiltonian aus Gl. 1.19, jetzt allerdings im mit ω_0 um die z-Achse rotierenden Koordinatensystem. Das Mikrowellenfeld wird durch $\mathcal{H}_1$ berücksichtigt. Γ beinhaltet die Relaxationsterme und setzt sich deshalb aus k_G, k_D, k_S und T_S^{-1} zusammen.
Für schwache Spin-Spin-Kopplung lässt sich Gl. 1.29 analytisch lösen. Für die Signalstärke erhält man nach längerer Rechnung

$$S = \sum_{jk} A_0 \frac{(\omega_\mathrm{MW}^{jk})^2}{1 + (\Delta\omega^{jk})^2 T_\mathrm{b}^2 + (\omega_\mathrm{MW}^{jk})^2 T_\mathrm{c}^2}\,. \tag{1.30}$$

Die Summe läuft über die vier möglichen Resonanzübergänge (vgl. Gl. 1.20) wobei $\Delta\omega^{jk} = \omega^{jk} - \omega_0$ die Übergangsfrequenzen im rotierenden Koordinatensystem darstellen. Nach Gl. 1.26 ergeben sich die Übergangstärken ω_MW^{jk} zu

$$\begin{aligned} \omega_\mathrm{MW}^{12} &= \omega_\mathrm{MW}^{24} = \omega_\mathrm{MW} \sin^2\alpha \\ \omega_\mathrm{MW}^{13} &= \omega_\mathrm{MW}^{34} = \omega_\mathrm{MW} \cos^2\alpha\,. \end{aligned} \tag{1.31}$$

Die anderen Parameter wurden in [29] definiert als

$$A_0 = \frac{1}{2}\,\frac{k_\mathrm{D} k_\mathrm{S} T_\mathrm{a}^2 T_\mathrm{b}^2}{4k_\mathrm{D} T_\mathrm{a} + k_\mathrm{S} T_\mathrm{b}}\,, \tag{1.32}$$

$$\frac{1}{T_\mathrm{a}} = k_\mathrm{D} + \frac{1}{T_\mathrm{S}}\,, \tag{1.33}$$

$$\frac{1}{T_\mathrm{b}} = k_\mathrm{D} + \frac{k_\mathrm{S}}{4} + \frac{1}{T_\mathrm{S}} \quad \text{und} \tag{1.34}$$

$$\frac{1}{T_\mathrm{b}} = \sqrt{\frac{4k_\mathrm{D} T_\mathrm{a} + k_\mathrm{S} T_\mathrm{b}}{(4k_\mathrm{D} + k_\mathrm{S}) T_\mathrm{a} T_\mathrm{b}^2}}\,. \tag{1.35}$$

1.1.3 Apparatives

Die konventionelle ESR und die EDESR wurden mit einem gängigen X-Band- und W-Band-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Nachfolgend werden die wesentlichen Ausstattungsmerkmale dieser kommerziellen Apparaturen

erläutert und zur Vervollständigung die Modifikationen und die Ergänzungen des X-Band-Spektrometers für die elektrische Detektion des Signals aufgeführt. Eine tiefergehende Beschreibung der physikalischen und technischen Aspekte der ESR erfolgt im Standardwerk von Poole [36].

X-Band

Für die Realisierung der konventionellen ESR wurde die Bruker-Apparatur ESP300 mit dem Bruker Rechteckresonator 4102ST9719 verwendet. Die Mikrowellenbrücke Bruker ER046MRT des Spektrometers arbeitet bei Mikrowellenfrequenzen ν_{MW} um 9,5 GHz, dem sogenannten X-Band. Für die EDESR wurde die gleiche Apparatur mit dem dielektrischen Bruker-Resonator ER4118 X-MD-5W1 eingesetzt. Der Verlauf des elekromagentischen Feldes in diesem zylinderförmigen Resonator ermöglicht die fast störungsfreie Zuführung von elektrischen Leitungen zur Probe.

Eine schematische Darstellung des für die EDESR modifizierten konventionellen ESR-Spektrometers zeigt Abb. 1.4. Die mit elektrischen Leitungen kontaktierte Probe befindet sich in dem dielektrischen Resonator und kann mit Hilfe eines Kryostaten bis auf etwa fünf Kelvin gekühlt werden. Für die Bereitstellung des Mikrowellenfeldes B_{MW} und des statischen Magnetfeldes B_0 sorgt ein Klystron in der Bruker Mikrowellenbrücke bzw. ein wassergekühlter Magnet. Das Magnetfeld B_0 wird durch ein zusätzliches Spulenpaar moduliert. Die Versorgung der Modulationsspulen mit Wechselstrom wird von einem Verstärker ELAB26/99 gewährleistet, der an einen Frequenzgenerator angeschlossen ist. Dieser Verstärker wurde in Zusammenarbeit mit der Elektronikabteilung der Physikalischen Fakultät entwickelt und dort aufgebaut. Wichtige Ausstattungsmerkmale sind ein vom Spulenwiderstand und damit von der Spulentemperatur unabhängiger Strom, die Verwendungsmöglichkeit in einem großen Frequenzbereich bis 100 kHz und eine hohe Stromverstärkung bis zum maximal erlaubten Spulenstrom. Zur Prüfung der Funktionalität und zur Kalibration des Modulationsfeldes wurden ESR-Messungen mit einer Li:LiF-Probe durchgeführt. Diese Probe zeigt ein schmales ESR-Signal mit einer Linienbreite von etwa 250 mGauss. Wird diese schmale Linie übermoduliert, ergibt sich aus der peak-to-peak Linienbreite des ESR-Signals die Modulationsamplitude [36].

Bei der EDESR erfolgt die Detektion des Signals nicht über die Mikrowellenab-

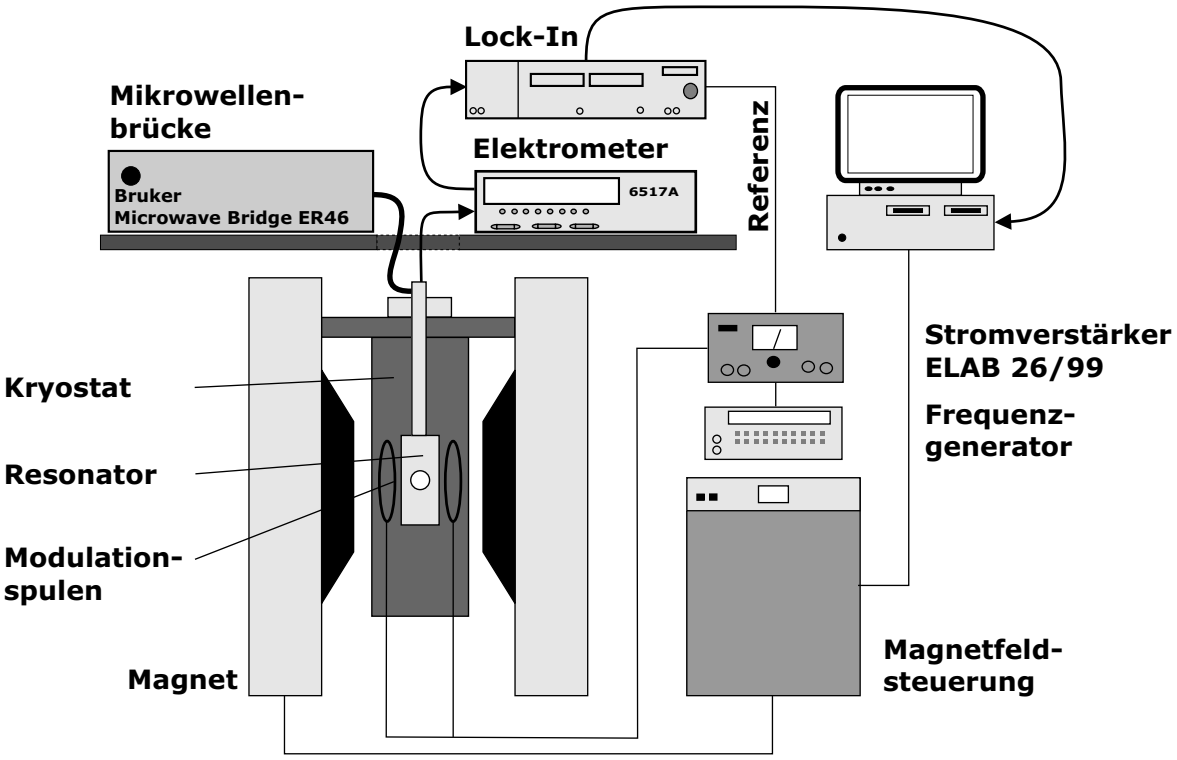

Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des EDESR-Experiments: Es wurde der Bruker-Spektrometer ESP300 verwendet. Für die EDESR wurden eine eigene Wechselstromquelle für die Feldmodulation (Frequenzgenerator mit nachgeschaltetem Stromverstärker) und die elektrische Detektion (Elektrometer mit externem Lock-In-Verstärker) ergänzt.

sorption, sondern über die Leitfähigkeitsänderung der Probe in Resonanz. Dazu wurden die Proben elektrisch kontaktiert. Das Elektrometer Keithley 6517A gewährleistet die Versorgung mit einer Gleichspannung und ermöglicht gleichzeitig die hochempfindliche Strommessung. Dessen Preamplifier-Ausgangssignal wurde über einen nachgeschalteten Lock-In-Verstärker weiterverarbeitet. Wie bei der konventionellen ESR dient die Lock-In-Verstärkertechnik zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Weil die Phasenverschiebung des Signals gegenüber der Modulation nicht bekannt war, wurde das Signal am X- und Y-Ausgang des Lock-In-Verstärkers parallel aufgezeichnet.[3] Die Bestimmung des

[3]Die am Ausgangskanal X gemessene Signalkomponente wird als In-Phase-Komponente bezeichnet. Als Quadratur-Komponente bezeichnet man die Signalkomponente am Y-Ausgang des Lock-In-Verstärkers.

tatsächlichen Signaldatensatzes erfolgte im Anschluss an die Messung am Rechner durch eine Koordinatentransformation des X/Y-Datenvektors mit der typischen Drehmatrix für zweidimensionale Vektoren in kartesischen Koordinaten. Bei dieser Vorgehensweise werden durch die Wahl eines geeigneten Drehwinkels die Werte des X-Datensatzes maximiert und die Werte des Y-Datensatzes auf den Wert null minimiert . Der X-Datensatz entspricht damit der Signalamplitude des EDESR-Signals. Durch die Messung des EDESR-Signals einer Probe mit ausgeprägter Signalstärke ohne Lock-In-Technik, konnte das Vorzeichen der Phase festgelegt werden. Dies ist sehr wichtig, um festzustellen, ob die Leitfähigkeit in Resonanz ab- oder zunimmt.
Um die EDESR im Photostrom durchführen zu können, wurden die Proben mit einem Helium-Neon-Laser (Lichtwellenlänge 632 nm) durch ein Fenster im Kryostaten und Resonator beleuchtet.
Die rechnergestützte Datenerfassung und Regelung des Spektrometers erfolgte mit Hilfe einer Digital-Analog-Wandlerkarte bzw. über eine RS-Schnittstelle.

W-Band

Die konventionelle ESR wurde zusätzlich in dem modernen W-Band-Spektrometer Bruker-Elexsys E680 durchgeführt. Dieses Spektrometer verwendet Mikrowellen der Frequenz 94 GHz. Damit liegt ν_{MW} im sogenannten W-Band. Aus diesem Aspekt ergeben sich einige interessante Vorteile gegenüber der zehnmal kleineren Frequenz des X-Band-Spektrometers. Bevor wir den Aufbau der Apparatur besprechen, werden einige Vorzüge der ESR im W-Band aufgelistet:

- Höhere spektrale Auflösung: Liegen verschiedene ESR-Linien in einem Spektrum sehr nahe beieinander, können sich diese je nach zu untersuchendem System bei Verwendung eines X-Band-Spektrometers vollständig überlagern. Aufgrund des zehnmal höheren statischen Magnetfeldes im W-Band verzehnfacht sich der Linienabstand. Dadurch kann man im W-Band oftmals im X-Band sich überlagernde Linienensemble auflösen.

  Dieser Aspekt war bei der Untersuchung von Bandausläuferelektronen in µc-Si:H sehr wichtig. Mit Hilfe der besseren Auflösung im W-Band-Spektrometer wurden neue physikalische Erkenntnisse gewonnen, die in Kapitel 3 gezeigt werden.

- Höhere Empfindlichkeit: Die höhere Frequenz und damit kleinere Wellenlänge des elektromagnetischen Feldes im W-Band verlangt normalerweise nach deutlich kleineren Resonatorgeometrien im Vergleich zum X-Band. Dies resultiert in einem besseren Füllfaktor.

  Eine weitere Verbesserung der Empfindlichkeit ergibt sich aus der zehnmal größeren Lamorfrequenz und aus der Erhöhung der Magnetisierung aufgrund der gesteigerten Besetzungszahldifferenz durch die stärkere Zeemanaufspaltung der ESR-Niveaus.

  Kontraproduktiv ist die oft um Größenordnungen kleinere Mikrowellenleistung im W-Band-Spektrometer.

Desweiteren wird auf die technischen Besonderheiten des Spektrometers Elexsys E680 eingegangen, weil dieses sicherlich noch nicht zur Standardausstattung eines ESR-Labors zählt. Um die für den richtigen Betrieb notwendigen hohen statischen Magnetfelder bereitstellen zu können, hat das Spektrometer einen sogenannten Hypridmagneten der Firma Magnex. Er besteht aus supraleitenden Spulen in Helmholtz-Anordnung als auch aus wassergekühlten Raumtemperaturspulen. Im normalen Betriebsmodus erzeugt der supraleitende Magnet ein Magnetfeld von 3,36 T entsprechend $g \cong 2$ bei einer Frequenz von 94 GHz. Mit den Raumtemperaturspulen kann ein Sweep von maximal 700 mT um diesen konstanten Feldwert durchgeführt werden.[4] In einem aufwendigeren Messmodus erfolgt das Sweepen des statischen Magnetfeldes über die supraleitenden Spulen in einem Feldbereich von 0 bis 6 T.
Die Erzeugung der W-Band-Frequenz von 94 GHz erfolgt heterodyn. Dazu wird die von einer X-Band-Brücke erzeugte Mikrowelle mit einer Frequenz zwischen 9,2 und 9,9 GHz in einer W-Band-Brücke mit einer Festfrequenz von 84,5 GHz gemischt. Über Hohlleiter wird der Summenanteil in den Resonator geleitet. Das zur Signaldetektion verwendete reflektierte Signal wird über einen Zirkulator auf einen Entmischer geführt und der niederfrequente Anteil in der X-Band-Brücke detektiert. Über diese X-Band-Brücke findet weiterhin die gesamte Mikrowellenregelung wie Phaseneinstellung, Dämpfung und automatische Frequenzkontrolle statt.

[4]Der Feldsweep mit den Raumtemperaturspulen von 700 mT kann um jeden beliebigen konstanten Feldwert des supraleitenden Magneten erfolgen. Im normalen Betriebsmodus liegt dieser in der Regel bei 3,36 T.

Die Lock-In-Verstärkertechnik erfolgt wie im X-Band durch Effektmodulation des statischen Magnetfeldes. Sämtliche Messungen wurden in dem Bruker-Zylinderresonator E900-3000 (Außendurchmesser von nur 3 mm, Innendurchmesser des Probenröhrchens nur 0,5 mm) durchgeführt. Neben dem sogenannten cw-Betrieb kann der Spektrometer auch im Puls- oder Doppelresonanz-Modus arbeiten. Die Steuerung erfolgt über eine Indigo Workstation von Silicon Graphics, die mit dem zentralen Rechner des Spektrometers, dem Acquisition Server, verbunden ist.

1.2 Elektrooptische Experimente

1.2.1 Konstante Photostrom Methode CPM

Die Konstante Photostrom Methode (Englisch: Constant photocurrent method (CPM)) ermöglicht die Bestimmung des relativen Absorptionskoeffizienten α bei verschiedenen Lichtenergien E_{ph}. Ist E_{ph} niedriger als die energetische Lage des Leitungsbandes bei E_{C} ($E_{\mathrm{ph}} < E_{\mathrm{C}}$), hängt α wesentlich von den Defekten in der Bandlücke ab. Deshalb liefert die CPM in diesem Energiebereich Informationen über die Defektverteilung in der Bandlücke. Erstmals angewandt wurde diese Methode von Grimmeis und Lebedo mit kristallinem Silizium [37]. Vanecek *et al.* führten erste Messungen mit amorphem Silizium durch [38].
Das Grundprinzip besteht darin, dass durch Variation der Lichtintensität der Photostrom an der zu messenden koplanar kontaktierten Probe bei verschiedenen E_{ph} konstant gehalten wird. Über die Kerngleichung der CPM

$$\alpha(E_{\mathrm{ph}}) = \frac{\mathrm{const}}{\phi(E_{\mathrm{ph}})} \tag{1.36}$$

lässt sich aus der Photonenflussdichte ϕ der Absorptionskoeffizient α bestimmen. Abbildung 1.5 zeigt den Aufbau des verwendeten Spektrometers. Als Lichtquelle dient eine 800 W-Lampe mit einem maximalen Photonenfluss von etwa 10^{15} $\mathrm{cm^{-2}s^{-1}}$, die vom Messprogramm angesteuert wird. Über einen Monochromator erfolgt die Variation von E_{ph}. An dem Spiegel wird der Strahl in den Mess- und Referenzstrahl aufgeteilt. Der Referenzstrahl erzeugt am Detektor (Si/PbS-Sandwichdiode) ein vom Photonenfluss ϕ abhängiges Signal. Das Referenz- und das Messsignal werden über Lock-In-Verstärker detektiert. Dadurch erreicht man eine Unterdrückung des Dunkelstroms und eine bessere Messempfindlichkeit. Um

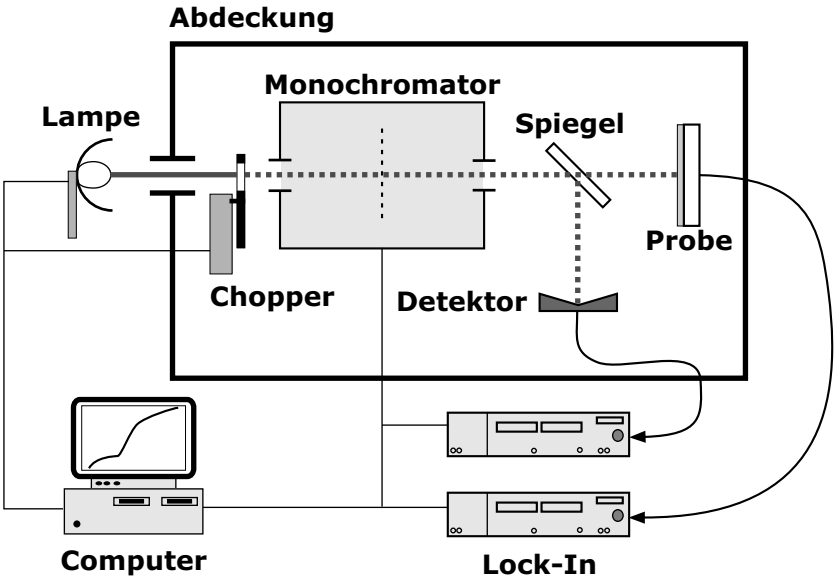

Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der konstanten Photostrommethode (CPM), wie sie am Institut für Physikalische Elektronik in Stuttgart realisiert wurde. Über den Monochromator wird die Photonenenergie variiert. Dabei wird der Photostrom durch Änderung der Lichtintensität der Lampe konstant gehalten. Die Detektion des Photonenflusses am Detektor und des Photostromes durch die Probe erfolgt mit Lock-In-Verstärkern, die mit der Referenzfrequenz des Choppers arbeiten.

Fremdlicht zu vermeiden, befindet sich der lichtempfindliche Teil des Aufbaus in einem lichtdichten Gehäuse.
Nachfolgend wird die Theorie der CPM hergeleitet. Experimentell findet man zwischen der Generationsrate G und der Photoleitfähigkeit σ_{ph} den Zusammenhang

$$\sigma_{\mathrm{ph}} \propto G^{\gamma} \ . \tag{1.37}$$

Der Faktor γ wurde von Rose [39] eingeführt (vgl. Abschnitt 1.2.4). Um die Photoleitfähigkeit zu berechnen, werden Gesetzmäßigkeiten für die Ladungsträgergeneration im Material benötigt. Im Halbleiter hängt diese direkt von den Absorptionseigenschaften ab. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die Quantenausbeute η von eins verschieden sein kann und die Reflexion r an der Oberfläche zu Lichtverlusten führt. Für die vom Ort x abhängige Generationsrate der Photoladungsträger gilt dann

$$G(x) = \alpha\, \phi\, \eta (1 - r) \exp(-\alpha x) \ . \tag{1.38}$$

Die über die ganze Schichtdicke d gemittelte Generationsrate erhält man durch das Integral

$$\overline{G} = \frac{1}{d}\int_0^d G(x)\,\mathrm{d}x = \frac{\phi}{d}[1-\exp(-\alpha d)]\,\eta\,(1-r)\ . \tag{1.39}$$

Im CPM-Spektroskopieregime muss die Probe über die gesamte Schichtdicke homogen beleuchtet werden. Diese Bedingung erfüllt man durch das Verwenden von sehr dünnen Probenschichten und geeigneten Photonenenergien E_{ph}. Es gilt dann $\alpha d \ll 1$ und deshalb die Näherung 1. Ordnung von Gl. 1.39

$$\overline{G} = \phi\alpha\eta(1-r)\ . \tag{1.40}$$

σ kann auch in Abhängigkeit der Beweglichkeit μ der Majoritätsladungsträger und der photogenerierten Ladungsträgerdichte N_{ph} ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned}\sigma_{\mathrm{ph}} &= q\,\mu\,N_{\mathrm{ph}} \\ &= \frac{j_{\mathrm{ph}}}{F} = \frac{I_{\mathrm{ph}}}{A\,F} = \frac{I_{\mathrm{ph}}\,l}{A\,U}\end{aligned} \tag{1.41}$$

q ist die Ladungsträgerkonzentration, j_{ph} die Photostromdichte, F das anliegende elektrische Feld, A die stromdurchflossene Fläche, U die angelegte Spannung und l der Abstand der Kontakte.
Setzt man $N_{\mathrm{ph}} = \overline{G}\tau$, mit der Lebensdauer τ und Gl. 1.40 in Gl. 1.41 ein und löst dann nach α auf, erhält man

$$\alpha = \frac{C}{\phi} \quad \text{mit} \quad C = \frac{I_{\mathrm{ph}}\,l}{q\,\mu\,\tau\,U\,A} = \text{const}\ . \tag{1.42}$$

Es ist zu beachten, dass bei der Herleitung die Bedingungen $\alpha d \ll 1$ und $\gamma(E_{\mathrm{ph}}) = 1 = \text{const}$ verwendet wurden.
Für den Fall, dass das Produkt αd nicht mehr kleiner eins ist, ist die Näherung die zu Gl. 1.40 führt, hinfällig. In diesem Sättigungsfall erfolgt die Absorption des Lichtes nicht mehr homogen in der Schicht, sondern vermehrt an der Oberfläche. Die CPM kann jetzt nicht mehr zur relativen Bestimmung von α verwendet werden. Trotzdem ist die CPM in der Sättigung sehr interessant. Wie im Abschnitt 6.2.2 gezeigt wird, liefert sie gerade dann wichtige Informationen über die räumliche Defektverteilung in den Schichten.
Aus Unwissenheit über die Konstante C kann bei der CPM normalerweise nur der relative Absorptionskoeffizient α bestimmt werden. Um die Skalierung auf

absolute Werte durchführen zu können, muss zusätzlich an der gleichen Schicht die optische Transmission (OT) gemessen werden.[5] Durch Anpassen des relativen CPM-Spektrums an das absolute OT-Spektrum im Rechner erhält man die absoluten Absorptionskoeffizienten in einem breiten Energiebereich für E_{ph}.

1.2.2 Modulierte Photoströme MPC

Die Methode der modulierten Photoströme (Englisch: Modulated photocurrent method (MPC)) wurde in den fünfziger Jahren von Niekisch [40] eingeführt und 1981 von Oheda [41] erweitert. Sie ermöglicht die Detektion von Zuständen in der Bandlücke von Halbleitern und die Bestimmung ihrer Dichte. Die Grundlage des Experiments liegt in der periodischen Modulation der Beleuchtung einer elektrisch vorgespannten Probe. Wie in Abb. 1.6 zu sehen ist, wird die Amplitude I_{ac} und die Phasenverschiebung ϕ des Photostromes gegenüber der Beleuchtung analysiert.
Die Verwirklichung dieses Experiments wird anhand Abb. 1.7 erläutert. An eine koplanar kontaktierte Probe wird die Spannung U angelegt. Für die statische Beleuchtung sorgen rote Leuchtdioden mit einem Photonenfluss von 10^{12} $\mathrm{cm^{-2}s^{-1}}$ bis 10^{15} $\mathrm{cm^{-2}s^{-1}}$, wobei die Beleuchtungsstärke über den Referenzausgang des Lock-In-Verstärkers moduliert wird. Der Modulationsanteil des Photonenflusses ist dabei etwa um den Faktor 2 kleiner. Der verstärkte Photostrom wird phasensensitiv detektiert um die Phasenverschiebung gegenüber der Lichtmodulation zu bestimmen. In einem Kryostaten kann die Probentemperatur variiert werden. Die wesentlichen Punkte des MPC-Experiments werden nachfolgend aufgeführt. Zur weiteren Vertiefung wird auf die Literatur verwiesen [41–44].
In einem Halbleiter seien N Defekte in der Bandlücke bei den Energien E. Sie sollen Elektronen und Löcher einfangen können und energetisch oberhalb der Quasi-Fermi-Energie liegen. Die Einfangwahrscheinlichkeit $c_{\mathrm{n,p}} = \sigma_{\mathrm{n,p}} v$ sei unabhängig von der Energie. Dabei ist $\sigma_{\mathrm{n,p}}$ der Einfangquerschnitt der Elektronen bzw. der Löcher und v die thermische Geschwindigkeit. Für die Einfangraten der Defekte bei E erhält man:

$$\text{Elektronen:} \quad \nu_{\mathrm{n}}^{\mathrm{capt.}}(E) = c_{\mathrm{n}}\, n \tag{1.43}$$

[5] Die CPM ist besonders für niedrigere Energien geeignet, die mit der OT nicht mehr zugänglich sind. Auf der anderen Seite kann die OT gerade bei höheren Energien durchgeführt werden, wenn man bei der CPM den Sättigungsfall erreicht hat. Beide Messmethoden ergänzen sich deshalb.

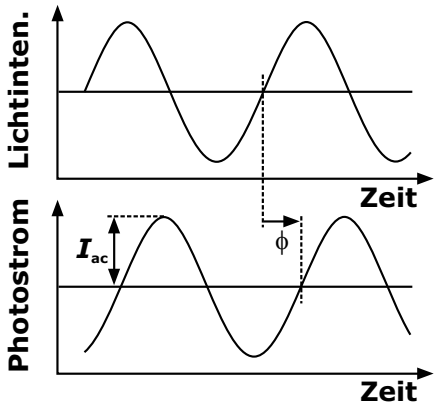

Abbildung 1.6: Grundlage des MPC-Experiments: Wird die Intensität der Lichtquelle moduliert, erhält man ebenfalls eine Modulation des Photostroms mit der gleichen Frequenz, allerdings mit einer negativen Phasenverschiebung ϕ (siehe Text). Im Experiment wird ϕ und die Amplitude des Wechselstromanteils I_{ac} analysiert.

$$\text{Löcher:} \quad \nu_{\mathrm{p}}^{\mathrm{capt.}}(E) \;=\; c_{\mathrm{p}}\, p \tag{1.44}$$

Dabei sind n und p die Ladungsträgerdichten der Elektronen bzw. der Löcher. Der Einfang hängt nicht von der Defekttiefe in der Bandlücke ab.
Nachdem ein Ladungsträger in einem Defekt eingefangen wurde, kann sich dieser mit Hilfe der thermischen Energie wieder befreien. Die Emissionsraten seien:

$$\text{Elektronen:} \quad \nu_{\mathrm{n}}^{\mathrm{em.}}(E) \;=\; \nu_{\mathrm{n}}^{\mathrm{ate}} \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{C}} - E}{kT}\right) \tag{1.45}$$

$$\text{Löcher:} \quad \nu_{\mathrm{p}}^{\mathrm{em.}}(E) \;=\; \nu_{\mathrm{p}}^{\mathrm{ate}} \exp\left(-\frac{E - E_{\mathrm{V}}}{kT}\right) \tag{1.46}$$

$\nu_{\mathrm{n,p}}^{\mathrm{ate}}$ ist die attemp-to-escape Frequenz für die Elektronen bzw. Löcher. Der Emissionsprozess ermöglicht einen Zugang zur Defektenergie E.
An dieser Stelle kann bereits erklärt werden, warum das Photostromsignal eine negative Phasenverschiebung bezüglich der Lichtanregung aufweist. Die durch die Lichtanregung erzeugten Photoladungsträger werden von den Defekten schnell eingefangen und damit dem Photostrom entzogen. Einen Beitrag zum Photostrom liefern sie erst wieder nach der Emission ins Leitungsband. Die für diesen Prozess typischen Zeitkonstanten werden von der energieabhängigen Emissionsrate festgelegt. Liegt die Modulationsfrequenz und damit die Referenzfrequenz des Lock-In-Verstärkers in der Nähe der Emissionsrate der bei einer bestimmten

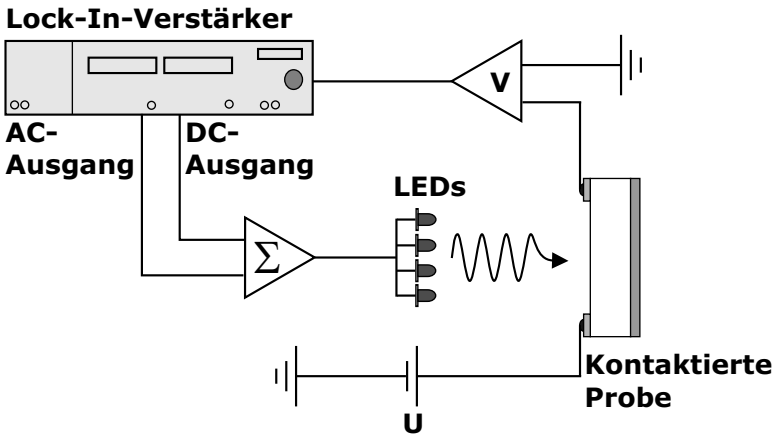

Abbildung 1.7: Schematische Darstellung der Methode der modulierten Photoströme (MPC). Die Probe wird mit Leuchtdioden beleuchtet. Diese erzeugen einen Photonenfluss, der sich aus einem Bias- und einem sinusförmigen Modulationsanteil zusammensetzt. Über einen Lock-In-Verstärker werden die Amplitude und die Phase des modulierten Photostroms bei verschiedenen Modulationsfrequenzen und Temperaturen gemessen.

Energie lokalisierten Defekte, wird nur der Photostrombeitrag der von diesen Defekten emittierten Ladungsträger detektiert. Weil die Generation der eingefangen Ladungsträger an die Beleuchtung gekoppelt und die Einfangdauer von null verschieden ist, muss die Phasenverschiebung gegenüber der Lichtanregung negativ sein. Durch die Variation der Modulationsfrequenz wird das Experiment sensitiv auf Defekte mit unterschiedlicher Lage in der Bandlücke. Der im Experiment verwendete Frequenzbereich von 12 Hz bis 40 kHz und eine Temperaturvariation zwischen 100 K und 420 K ermöglicht die Detektion der Defektdichte im Energiebereich von $0,2$ eV – 1 eV unterhalb der Leitungsbandkante. Bei diesem Modell wird die Band-Band-Rekombination von Elektronen und Löchern vernachlässigt. Weil das Experiment in der Regel bei höheren Temperaturen durchgeführt wird ($T > 77$ K), wird der Hopping-Transport, der nur bei sehr tiefen Temperaturen statt findet, nicht berücksichtigt.

Beim Experiment misst man den Photostrom unter homogener Beleuchtung der Oberfläche einer koplanar kontaktierten Probe. Deshalb sind die Ladungsträgerkonzentrationen n und p homogen im Leitungsquerschnitt S. Für den Photostrom beim elektrischen Feld F gilt

$$I_{\mathrm{ph}} = SqF(\mu_{\mathrm{n}} n + \mu_{\mathrm{p}} p) \; . \tag{1.47}$$

$\mu_{\mathrm{n,p}}$ ist Beweglichkeit der Elektronen bzw. Löcher und q die Elementarladung. Die Werte von n und p können durch die Grundgleichungen der *Shockley-Read Statistik* gewonnen werden, in welcher angenommen wird, dass Defekte in der Bandlücke Elektronen und Löcher über das Leitungs- und Valenzband austauschen können. Für die zeitlich Änderung der Konzentration der freien Elektronen ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}n(E)}{\mathrm{d}t} &= c_{\mathrm{n}} n \; N[1-f(E)] - \nu_{\mathrm{n}}^{\mathrm{em.}} N f(E) \\ &+ \; \nu_{\mathrm{p}}^{\mathrm{em.}} N[1-f(E)] - c_{\mathrm{p}} N f(E) \\ &= \qquad N \frac{\mathrm{d}(f(E))}{\mathrm{d}t} \, .\end{aligned} \tag{1.48}$$

Im ersten Term werden Elektronen dem Leitungsband durch den Einfang in einen Defektzustand entzogen. Wie im zweiten Term zu sehen ist, können andererseits Elektronen durch Emission wieder zurück in das Leitungsband gelangen. Im dritten Term wird die direkte Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in einen Defekt berücksichtigt. Dies entspricht der Emission eines Loches aus dem Defektzustand in das Valenzband. Die Rekombination eines Elektrons durch Einfangen eines Loches wird durch den letzten Term repräsentiert. Eine formelle Beschreibung für die Besetzungswahrscheinlichkeit $f(E)$ erhält man leicht durch Umformen von Gl. 1.48:

$$\frac{\mathrm{d}f(E)}{\mathrm{d}t} = n + \nu_{\mathrm{p}}^{\mathrm{em.}} - f(E)(n + p + \nu_{\mathrm{n}}^{\mathrm{em.}} + \nu_{\mathrm{p}}^{\mathrm{em.}}) \tag{1.49}$$

Um die zeitliche Änderung der Elektronen- bzw. der Löcherkonzentration beschreiben zu können, wird die Kontinuitätsgleichung

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} &= G(t) \; - \int_{E_{\mathrm{V}}}^{E_{\mathrm{C}}} c_{\mathrm{n}} n N_i(E)[1-f(E)]\mathrm{d}E \\ &+ \quad \int_{E_{\mathrm{V}}}^{E_{\mathrm{C}}} \nu_{\mathrm{n}}^{\mathrm{em.}} N(E) f(E) \mathrm{d}E\end{aligned} \tag{1.50}$$

und

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} &= G(t) \; - \int_{E_{\mathrm{V}}}^{E_{\mathrm{C}}} c_{\mathrm{p}} p N(E) f(E) \mathrm{d}E \\ &+ \quad \int_{E_{\mathrm{V}}}^{E_{\mathrm{C}}} \nu_{\mathrm{p}}^{\mathrm{em.}} N(E)[1-f(E)] \mathrm{d}E\end{aligned} \tag{1.51}$$

herangezogen.

Beim MPC-Experiment ist die Beleuchtung eine periodische Funktion mit der Zeit. Deshalb ergeben sich zwei Beiträge: Der erste Beitrag liefert einen Gleichstrom aufgrund der kontinuierlichen Beleuchtung mit einer bestimmten Lichtintensität. Der zweite Beitrag verursacht einen Wechselstrom, der als klein angenommen wird. Deshalb können grundsätzlich alle Größen in den Gl. 1.50 und Gl. 1.51, ausgenommen die Emissionsraten und $N(E)$, in zwei Komponenten zerlegt werden. Dann schreibt sich z.B. die freie Elektronenkonzentration als $n = n_{\mathrm{dc}} + n_{\mathrm{ac}} \exp(i\omega t)$, wobei i die Imaginärzahl und ω die Modulationsfrequenz ist. Führt man diese Zerlegung in einen stationären und einen alternierenden Anteil konsequent weiter, kann die DOS N nach der Gleichung

$$N(E') = \frac{2}{\pi\, \nu_{\mathrm{n}}^{\mathrm{ate}}} \left(\frac{Sq\mu_{\mathrm{n}} F G_{\mathrm{ac}} \sin\phi}{|I_{\mathrm{ac}}|} - \omega \right) \tag{1.52}$$

mit der Definitionsgleichung für E'

$$E_{\mathrm{C}} - E' = k_{\mathrm{B}} T \ln \frac{\nu_{\mathrm{n}}^{\mathrm{ate}}}{\omega} \tag{1.53}$$

rekonstruiert werden [42, 45].

1.2.3 Stationäre Ladungsträgergitter-Methode SSPG

Die stationäre Ladungsträgergitter-Methode (englisch: Steady-state photocarrier grating (SSPG)) wurde 1986 von Ritter *et al.* [46, 47] eingeführt. Sie ermöglicht die Bestimmung der ambipolaren Diffusionslänge L_{D} der Minoritätsladungsträger (Löcher in a-Si:H und µc-Si:H) in Halbleitern.[6]

Das Prinzip dieser elektrooptischen Messmethode ist in Abb. 1.8 zu sehen. Zwei kohärente Laserstrahlen mit der Lichtintensität ϕ_1 und ϕ_2 fallen unter einem Winkel δ zueinander auf die Probe. Infolge Interferenz entsteht eine räumliche Ladungsträgermodulation in der freien Elektronen- und freien Löcherdichte ähnlich einem Gitter.[7] Das Interferenzmuster erzeugt entlang der Probe in x-Richtung eine periodisch variierende Leitfähigkeit. Die Konzentrationsgradienten lassen die

[6] Unter ambipolarem Transport versteht man den Transport der Ladungsträger unter Wahrung der lokalen Ladungsneutralität, d.h. die Bewegung von lichtgenerierten Elektronen und Löchern ist gekoppelt.

[7] Dabei geht man selbstverständlich davon aus, dass die Photonenenergie zu einer Band-Band-Anregung ausreicht.

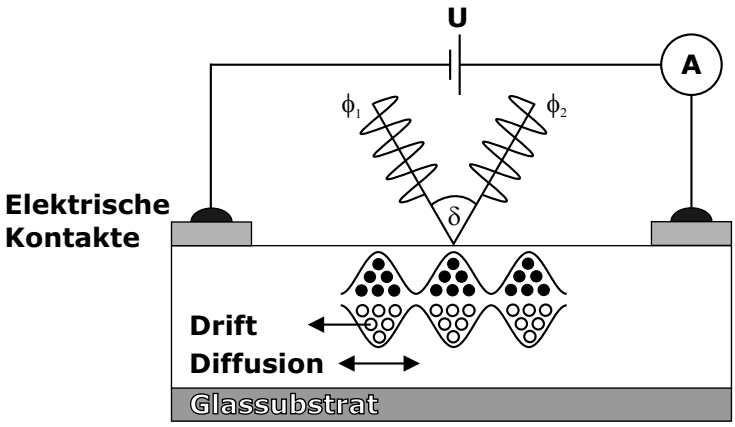

Abbildung 1.8: Schematische Darstellung des steady state photo carrier grating (SSPG) Experiments. Zwei kohärent überlagerte Lichtstrahlen erzeugen ein Ladungsträgergitter in der freien Elektronen- (• = Elektronen) und Löcherdichte (∘ = Löcher).

Ladungsträger während ihrer Lebensdauer driften. Sie gelangen damit in Bereiche der Probe, in denen mangels Licht nur wenige freie Elektronen und Löcher generiert werden und erhöhen dort die zuvor niedrigere Leitfähigkeit. Der Photostrom der durch die Probe fließt, hängt deshalb wesentlich von der Diffusionslänge der Ladungsträger ab, genauer betrachtet von der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger. Die letztgenannte Aussage liegt darin begründet, dass sich die Diffusionslänge der Elektronen und Löcher, die von der Lebensdauer und Beweglichkeit des jeweiligen Ladungsträgers abhängt, in der Regel unterscheiden. Bei einem erzeugten Elektron-Loch-Paar kann sich normalerweise das Elektron aufgrund der höheren Beweglichkeit und Lebensdauer schneller und weiter vom Lochpartner entfernen. Das dadurch erzeugte lokale elektrische Feld wirkt der Diffusion entgegen und bremst das Elektron ab. Es kann sich damit weniger als seine eigentliche Diffusionslänge entfernen. Auf der anderen Seite bewirkt das lokale Feld, dass die Löcher beschleunigt werden. Deshalb ergibt sich für die Ladungsträger eine effektive Diffusionslänge, die wie nachfolgend gezeigt wird aber wesentlich von den Löchercharakteristiken abhängt.

Wird eine Probe wie oben geschildert mit zwei Lichtstrahlen kohärent beleuchtet, ergibt sich für die ortsabhängige Lichtintensität

$$\phi(x) = (\phi_1 + \phi_2)\left[1 + \zeta_0 \frac{2\sqrt{\phi_1\phi_2}}{\phi_1 + \phi_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)\right] \tag{1.54}$$

$$\text{mit } \Lambda = \frac{\lambda}{2} \sin\left(\frac{\delta}{2}\right) \tag{1.55}$$

Dabei ist Λ die Gitterperiode und λ die Wellenlänge des Lichtes. ζ_0 ist ein Faktor zwischen null und eins durch den Störfaktoren wie die partielle Kohärenz, Lichtstreuung oder mechanische Vibrationen berücksichtigt werden.
Aus der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{q}\frac{\mathrm{d}J_{\mathrm{n}}^{\mathrm{diff}}}{\mathrm{d}x} = G - R(n) \tag{1.56}$$

erhält man im statischen Fall die Diffusionsgleichung

$$\overline{D}\,\frac{\mathrm{d}^2 n}{\mathrm{d}x} - R(n) + G = 0\,. \tag{1.57}$$

$R(n)$ und G sind die Rekombinations- bzw. Generationsrate. $J_n^{\mathrm{diff}} = -q\,\overline{D}\,\nabla n$ ist die Stromdichte für Elektronen mit der Ladung q und der Elektronenkonzentraton n. Die effektive ambipolare Diffusionslänge $\overline{D}$ ist definiert als

$$\overline{D} = \frac{\mu_n^{\mathrm{drift}}\overline{D_p} + \mu_p^{\mathrm{drift}}\overline{D_n}}{\mu_n^{\mathrm{drift}} + \mu_p^{\mathrm{drift}}} \tag{1.58}$$

mit den Driftbeweglichkeiten $\mu_{n,p}^{\mathrm{drift}}$ für die Elektronen bzw. Löcher. Mit $\mu_n^{\mathrm{drift}} > \mu_p^{\mathrm{drift}}$ und der Einstein-Beziehung [48] für die Diffusionskoeffizienten ergibt sich aus dieser Definitionsgleichung $\overline{D} = 2\,\overline{D}_p$. Der effektive Diffusionskoeffizient repräsentiert damit die Minoritätsladungsträger.
Die nichtlineare Differentialgleichung 1.57 kann in dieser Form nicht allgemein gelöst werden, weil $\overline{D}$ und R möglicherweise von n abhängen. Deshalb ist im Experiment $\phi_1 \gg \phi_2$, d.h. die Lichtintensitäten der beiden Lichtstrahlen unterscheiden sich stark. Für $G(x)$ und $n(x)$ gilt dann

$$G(x) \;=\; G_0 + \Delta G(x) \text{ bzw.} \tag{1.59}$$

$$n(x) \;=\; n_0 + \Delta n(x)\,. \tag{1.60}$$

Wie Ritter zeigt [47], führt eine 1. Ordnung-Variation in n zu der linearen Differentialgleichung

$$\overline{D}(n_0)\,\frac{\mathrm{d}^2\Delta n}{\mathrm{d}x} - \frac{\Delta n}{\tau(n_0)} + \Delta G = 0\,. \tag{1.61}$$

Die Lebensdauer τ in Gl. 1.61 ist definiert als

$$\frac{1}{\tau(n_0)} = \left.\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}n}\right|_{n_0} \tag{1.62}$$

Weil die Ladungsträgerkonzentration n sich aus einem konstanten Wert mit einer kleinen ortsabhängigen Komponente zusammensetzt, kann die daraus resultierende Photoleitfähigkeit ebenfalls zerlegt werden:

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma(x) \tag{1.63}$$

wobei der kleine ortsabhängige Beitrag umgeformt wird zu

$$\Delta\sigma = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}n}\,\Delta n = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}G}\,\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}n}\,\Delta n\,. \tag{1.64}$$

Unter ständiger homogener Beleuchtung der Probe gilt $R = G$ und damit

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}n} = \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}n} = \frac{1}{\tau}\,. \tag{1.65}$$

Kombiniert man die beiden letztgenannten Gleichungen, erhält man die Differentialgleichung

$$\frac{\Delta n}{\tau}\,\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}G} - \sigma + \sigma_0 = 0\,. \tag{1.66}$$

Als Lösungsansatz wird die gängige Gleichung für die Intensitätsabhängigkeit des Photostroms $\sigma \propto G^\gamma$ verwendet. Durch die Lösung erhält man eine Beziehung zwischen σ und n. Sie lautet:

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 + \gamma\,\frac{\Delta n}{G_0\tau}\right] \tag{1.67}$$

Die immer noch unbekannte Größe Δn erhält man durch Lösen von Gl. 1.61 unter Berücksichtigung, dass die Generationsrate proportional der Lichtintensität aus Gl. 1.54 ist. Eingesetzt in Gl. 1.67 erhält man für die ortsabhängige Photoleitfähigeit

$$\sigma(x) = \sigma(\phi_1 + \phi_2)\left[1 + A\cos\frac{2\pi x}{\Lambda}\right] \tag{1.68}$$

mit der Photoleitfähigkeit $\sigma(\phi_1 + \phi_2)$ aufgrund der homogenen Beleuchtung der Probe mit der Lichtintensität $\phi_1 + \phi_2$. Die Amplitude des kosinusförmigen Anteils ist

$$A = 2\,\gamma\,\zeta_0\,\Gamma_g\,\frac{\sqrt{\phi_1\phi_2}}{\phi_1 + \phi_2}\,. \tag{1.69}$$

Der Faktor

$$\Gamma_g = \frac{1}{1 + \left(\frac{2\pi L_\mathrm{D}}{\Lambda}\right)^2} \quad \text{mit} \quad L_\mathrm{D} = \sqrt{\overline{D}\tau} \tag{1.70}$$

enthält die gewünschte Information über die Diffusionslänge L_D.

Um die mittlere Photoleitfähigkeit σ_g zu berechnen, macht Ritter folgenden Kunstgriff. Er fasst die Probe mit dem Interferenzmuster als Serienschaltung von periodisch wiederkehrenden Widerständen auf. Der mittlere spezifische Widerstand $\varrho_g = 1/\sigma_g$ ergibt sich durch Mittelung über eine Gitterperiode. Berücksichtigt man gleichzeitig Gl. 1.68 berechnet sich σ_g zu

$$\sigma_g = \frac{1}{\varrho_g} = \left[\frac{1}{\Lambda}\int_0^{\Lambda} \frac{1}{\sigma(x)}\,\mathrm{d}x\right]^{-1} = \sigma(\phi_1+\phi_2)\sqrt{1-A(L_\mathrm{D})^2}\,. \tag{1.71}$$

Im SSPG-Experiment wird zur Verbesserung der Empfindlichkeit die Lock-In-Technik verwendet. Dabei wird der schwache Lichtstrahl mit der Intensität ϕ_2 mit der Referenzfrequenz des Verstärkers moduliert und dann für eine gegebene Gitterperiode bei kohärenter und inkohärenter Überlagerung der Lichtstrahlen die Photoleitfähigkeit σ_koh bzw. σ_inkoh gemessen.[8] Die Darstellung der Messdaten erfolgt in der Regel durch Auftragung des Verhältnisses β über der Gitterperiode. Es ist definiert als

$$\beta = \frac{\sigma_\mathrm{koh}}{\sigma_\mathrm{inkoh}} = \frac{\sigma_\mathrm{g} - \sigma(\phi_1)}{\sigma(\phi_1+\phi_2) - \sigma(\phi_1)}\,. \tag{1.72}$$

Für β erhält man unter Beachtung, dass $\phi_1 \gg \phi_2$ und $\sigma \propto \phi^\gamma$ die einfache Relation

$$\beta = 1 - \frac{2\gamma\gamma_0^2}{[1+(\frac{2\pi L_\mathrm{D}}{\Lambda})^2]^2}\,. \tag{1.73}$$

Bei kleinen Gitterperioden werden die Ladungsträgergitter durch Diffusion und/oder Drift im externen elektrischen Feld vollständig verschmiert. Deshalb gibt es hinsichtlich kohärenter oder inkohärenter Beleuchtung im Photostrom keinen Unterschied, d.h. β nimmt den Wert eins an. Zu größeren Gitterperioden verkleinert sich der Wert für β, wie bereits qualitativ in der Einführung diskutiert. Trägt man die im Experiment bestimmten β über Λ auf und macht anschließend eine Anpassung der Daten mit der Funktion

$$f(\Lambda) = 1 - \frac{a}{\left[1+\left(\frac{b}{\Lambda}\right)^2\right]^2}\,, \quad a,b: \text{ Fitparameter} \tag{1.74}$$

erhält man aus dem Fitparameter b die gesuchte Diffusionslänge:

$$L_\mathrm{D} = \frac{b}{2\pi} \tag{1.75}$$

[8] Die inkohärente Überlagerung erhält man dadurch, dass man die Polarisationsebene eines Lichtstrahls durch ein $\frac{\lambda}{2}$-Plättchen um 90° dreht.

1.2.4 Intensitätsabhängiger Photostrom

Eine sehr interessante Methode, um das Rekombinationsverhalten von angeregten Ladungsträgern in Halbleitern zu untersuchen, sind photointensitätsabhängige Photostrommessungen. Diese erfolgten in dieser Arbeit an Proben mit koplanarer Kontaktgeometrie. Als Lichtquelle wurde ein Helium-Neon-Laser mit einer Lichtwellenlänge von 632 nm verwendet. Der maximale Photonenfluss von $2,4 \times 10^{17}$ $\mathrm{cm^{-2}s^{-1}}$ wurde durch Einbau von Graufiltern mit verschiedener optischer Dichte in den Strahl um bis zu drei Größenordnungen verringert. Für die Kühlung der Proben sorgte ein Heliumdurchflusskryostat.
Das Messprinzip ist sehr übersichtlich. Bei unterschiedlicher Dämpfung des Laserstrahls und damit bei verschienden Photonenflüssen ϕ wird der Photostrom I_{ph} durch die zu untersuchende Probe bei konstanter Spannung gemessen. Für I_{ph} und ϕ gilt die Beziehung [39]

$$I_{\mathrm{ph}} \propto \phi^{\gamma} \; . \tag{1.76}$$

Die Information über das Rekombinationsverhalten der Probe steckt im Exponenten γ, dem sogenannten Rose-Faktor. Trägt man die Photoströme bei verschiedenen ϕ doppellogarithmisch auf, erhält man aus der Anpassung der Messdaten mit einer Geraden direkt γ (Steigung der Geraden).
In der Regel unterscheidet man für γ die zwei Grenzfälle $\gamma_{\mathrm{b}} = 0,5$ und $\gamma_{\mathrm{m}} = 1$. Unter der *bimolekularen Rekombination* mit $\gamma = \gamma_{\mathrm{b}}$ (auch Interband-Rekombination genannt) versteht man die direkte Rekombination von freien Ladungsträgern im Leitungsband mit freien Löchern im Valenzband. D.h. die Lebensdauer der Majoritätsladungsträger (in unserem Falle seien es Elektronen)

$$\tau_{\mathrm{n}} = \frac{1}{p\, v\, s_{\mathrm{n}}} \tag{1.77}$$

mit der thermischen Geschwindigkeit v und dem Einfangquerschnitt der Löcher für Elektronen s_{n} wird von der Konzentration der Minoritätsladungsträger p (hier Löcher) limitiert. Setzt man 1.77 in Beziehung $n = G\,\tau_{\mathrm{n}}$ ein, folgt mit $n = p$ und $G \propto \phi$

$$G \propto n\,p \propto n^2 \quad \Rightarrow \quad I_{\mathrm{ph}} \propto n \propto \phi^{\frac{1}{2}} \; . \tag{1.78}$$

In diesem ersten Fall werden gleichzeitig mit der Ladungsträgergeneration Rekombinationszentren generiert. Deshalb wächst der Photostrom bei Erhöhung der Lichtintensität nur mit der Wurzel aus ϕ.

Der zweite Grenzfall wird als *monomolekulare Rekombination* oder indirekte Rekombination bezeichnet. Sie erfolgt über Zustände in der Bandlücke. Ist diese Rekombinationsart dominant, z.B. auf Grund einer hohen Konzentration von Rekombinationszentren p_r für die Majoritätsladungsträger (in unserem Fall seien es wieder Elektronen), und gilt $p_\mathrm{r} > n$ dann ist die Lebensdauer der Elektronen definiert als

$$\tau'_\mathrm{n} = \frac{1}{p_\mathrm{r}\, v\, s'_\mathrm{n}} \,. \tag{1.79}$$

s'_n sei der Einfangquerschnitt der Rekombinationszentren für die Elektronen. In diesem Fall erhält man

$$G = \frac{n}{\tau'_\mathrm{n}} \propto n \quad \Rightarrow \quad I_\mathrm{ph} \propto n \propto \phi \,. \tag{1.80}$$

Die Dichte der Rekombinationszentren ist in diesem Fall von der Ladungsträgergeneration entkoppelt. Deshalb erhält man den linearen Zusammenhang zwischen dem Photostrom und ϕ.

Bisher wurden nur die Grenzfälle der monomolekualren und der bimolekularen Rekombination betrachtet. In ungeordneten Halbleitern wie z.B. amorphen oder mikrokristallinem Silizium kann γ auch Werte zwischen 0,5 und eins annehmen. Um dieses Verhalten zu erklären, entwickelte Rose ein Modell [39]. Es zeigt, dass die Ursache für das Verhalten von γ in einer kontinuierlichen Verteilung von Zuständen in der Bandlücke liegt, die Ladungsträger einfangen können.

Die Zustandsdichte der Trap-Zustände für Elektronen habe einen exponentiellen Verlauf

$$N_\mathrm{t}(E) = A \exp\left(-\frac{E_\mathrm{C} - E}{k\, T_\mathrm{t}}\right) \tag{1.81}$$

A sei ein unbestimmter Vorfaktor. T_t ist ein formaler Parameter, durch dessen Festlegung sich N_t mehr oder weniger stark mit der Energie ändert. Wird T_t mit der Boltzmann-Konstanten k multipliziert, erhält man die sogenannte *Bandausläufersteigung* E_0. Die Zustände in der Bandlücke seien ohne Beleuchtung der Probe bis zur Fermi-Energie E_F mit Elektronen besetzt. Durch Beleuchtung der Probe findet eine Umbesetzung der Elektronen auf den Zuständen statt. Das Quasi-Fermi-Niveau E_Fq verschiebt sich mit ansteigender Lichtintensität über die $N_\mathrm{t}(E)$ Zustände in Richtung Leitungsband. Für die von Elektronen unbesetzten Rekombinationszustände gilt der Zusammenhang

$$p_\mathrm{r} \;=\; \int_{E_\mathrm{F}}^{E_\mathrm{Fq}} N_\mathrm{t}(E)\,\mathrm{d}E \tag{1.82}$$

$$\begin{aligned} &\approx k\,T_\mathrm{t}\,A\,\exp\left(-\frac{E_\mathrm{C}-E}{k\,T_\mathrm{t}}\right) \\ &\approx k\,T_\mathrm{t}\,A\,N_\mathrm{t}(E_\mathrm{Fq}) \end{aligned}$$

Die Lebensdauer der freien Elektronen werde durch die Rekombination mit Bandlückenzuständen limitiert. Deshalb erhält man durch Einsetzen von Gl. 1.82 in Gl. 1.79 die freie Elektronenkonzentration

$$n = G\left[v\,s'_\mathrm{n}\,k\,T_\mathrm{t}\,A\,\exp\left(-\frac{E_\mathrm{C}-E_\mathrm{Fq}}{k\,T_\mathrm{t}}\right)\right]^{-1} \tag{1.83}$$

Für n gilt außerdem der bekannte Zusammenhang über die effektive Zustandsdichte N_C. Potenziert mit $\frac{T}{T_\mathrm{t}}$ lautet dieser

$$n^{\frac{T}{T_\mathrm{t}}} = N_\mathrm{C}^{\frac{T}{T_\mathrm{t}}}\,\exp\left(-\frac{E_\mathrm{C}-E_\mathrm{Fq}}{T_\mathrm{t}}\right)\,. \tag{1.84}$$

Multipiziert man Gl. 1.84 mit Gl. 1.83 und löst dann nach n auf, erhält man

$$n = \left(\frac{N_\mathrm{C}^{\frac{T}{T_\mathrm{t}}}}{k\,T_\mathrm{t}\,A\,v\,s'_\mathrm{n}}\right)^{\frac{T}{T+T_\mathrm{t}}} G^{\frac{T}{T+T_\mathrm{t}}} \propto \phi^{\frac{T}{T+T_\mathrm{t}}}\,. \tag{1.85}$$

Für $T_\mathrm{t} > T$ gilt deshalb $\frac{1}{2} < \gamma < 1$, was zu beweisen war.

Kapitel 2

Mikrokristallines Silizium

Der überwiegende Anteil der hier dargestellten Experimente wurde mit hydrogenisiertem mikrokristallinem Silizium durchgeführt. Um den Entwicklungsgang dieses Dünnschichtmaterials darzustellen und das Material im Bereich der Halbleiterphysik einzuordnen, erfolgt zu Beginn dieses Kapitels eine Einführung. Im Anschluss daran werden die Herstellungsmethoden und die Struktur von mikrokristallinem Silizium erläutert und daraus technologische Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten abgeleitet. Am Ende dieses Kapitels erfolgt die Vorstellung der untersuchten Proben und eine weiterführende Motivation.

2.1 Einführung

Die Grundlagen der Halbleiterphysik basieren auf wissenschaftlichen Arbeiten mit Kristallen. Mit Hilfe der quantenmechanischen Beschreibung der Kristallelektronen im gitterperiodischen Potential (Blochsches Theorem [49]), wurden Modelle erstellt, die eine Vielzahl von experimentellen Erkenntnissen erklärten. Als Grund für die Halbleitereigenschaften wurde deshalb die Fernordnung erachtet.
Dieses Bild der Halbleiterphysik wurde 1950 durch die Entdeckung halbleitender Eigenschaften amorpher Materialien am Physikalisch-Technischen Institut der Akademie der Wissenschaften in Leningrad revolutioniert. Im Vergleich zu Kristallen stellt das amorphe Netzwerk eine ungeordnete Struktur ohne Fernordnung dar. Trotzdem können amorphe Halbleiter typische Halbleitereigenschaften wie z.B. temperaturaktivierte Zunahme der Leitfähigkeit, Photoleitung, eine optische Absorptionskante und die Möglichkeit zur Dotierung aufweisen. Der Grund

dafür liegt in der Erhaltung der Bindungsverhältnisse beim Übergang vom kristallinen zum idealen amorphen Netzwerk. Durch die Variation der Bindungswinkel um einige Grad, Verdrehungen der Atome um eine Bindungsachse und kleinen Schwankungen (einige Prozent) des Atomabstands wird die Fernordnung völlig aufgehoben, die Nahordnung bleibt aber erhalten. Das für hydrogenisiertes amorphes Silizium (a-Si:H) verwendete Bändermodell ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt. Die strukturelle Unordnung führt für Energien $E_\mathrm{V} < E < E_\mathrm{C}$ zu kontinuierlich abfallenden Zustandsdichten für die Elektronen und Löcher, sogenannte Bandausläufer oder auch Tails genannt. Zusätzlich erzeugen Defekte erlaubte Zustände in der Bandlückenmitte. Eine kontinuierliche Zustandsdichte, die bis zum Fermi-Niveau mit Elektronen besetzt ist, sollte entgegen der obigen Aussagen metallische Eigenschaften zeigen. Einen Lösungsweg zur Beseitigung dieser Diskrepanz zeigte Anderson in einer theoretischen Arbeit [50]. Die Potentialverteilung in amorphen Halbleitern kann als Folge von Potentialtöpfen mit statistischer Verteilung in der Potentialtopftiefe betrachtet werden. Für die Eigenfunktionen der Elektronen gibt es sowohl ausgedehnte als auch lokalisierte Lösungen. Es ergeben sich scharfe Energiegrenzen, oberhalb derer die Elektronen frei beweglich sind (ausgedehnte Zustände) und unterhalb derer sie bei 0 K lokalisiert sind (analog für die Löcher) [51]. Dabei handelt es sich aber im Gegensatz zum Bändermodell der Kristalle um Beweglichkeitsbänder mit einer Lücke in der Beweglichkeit. Der Bandabstand von hydrogenisiertem amorphen Silizium (a-Si:H) ist größer als bei kristallinem Silizium (c-Si) und beträgt 1,8 eV.

Technologisch betrachtet haben sich bestimte amorphe Halbleiter, wie z.B. a-Si:H, in den letzten Jahren fest etabliert. Die mögliche Depositionstechnik aus der Gasphase (für intrinsisches a-Si:H wird Silan (SiH_4) und Wasserstoff verwendet) erlaubt eine großflächige und kostengünstige Herstellung. Vor allem der Erfolg amorpher Siliziumsolarzellen ist damit zu begründen.[1] Nachteilig allerdings wirkt sich ein lichtinduzierter Degradationseffekt aus, der nach *Staebler und Wronski* [52] benannt wurde. Unter Einfluss von Licht brechen in a-Si:H schwache Siliziumbindungen auf. Es werden Defekte generiert (offene Valenzen), die dangling bonds (DB) genannt werden. Diese können Elektronen einfangen und verschlechtern damit die Transporteigenschaften der Ladungsträger im Material.

Die Motivation für hydorgenisiertes mikrokristallines Silizium (µc-Si:H) basiert

[1] Amorphe Solarzellen werden z.B. in solargetriebenen Taschenrechnern und in Uhren der Firma Junghans verwendet.

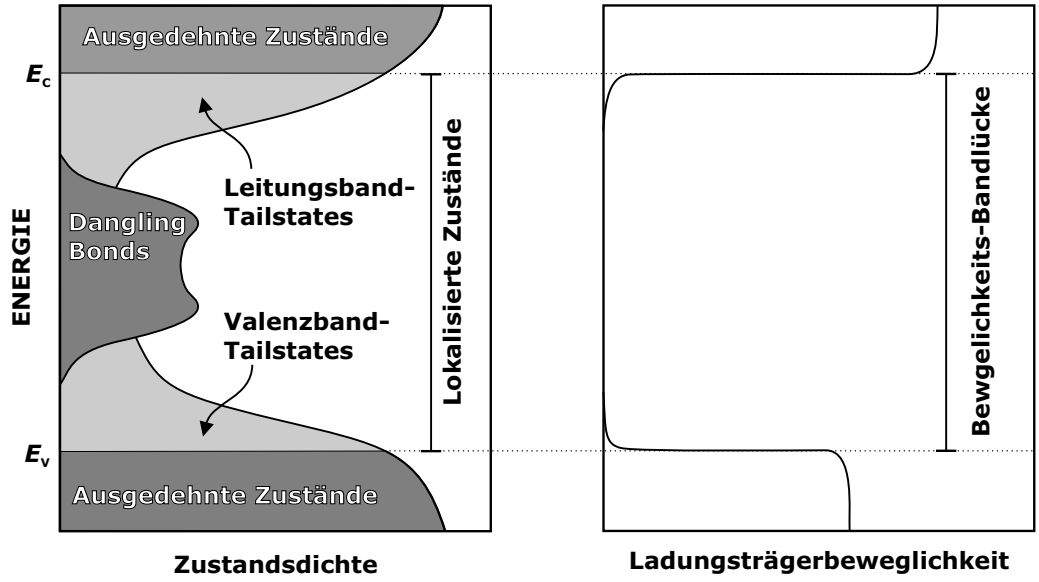

Abbildung 2.1: Bänderschema für amorphes Silizium wie im Text beschrieben.

auf der Idee, ausgehend von der amorphen Siliziumtechnologie Schichten zu produzieren, die keine Metastabilität, höhere Beweglichkeiten, bessere Lichtabsorptionseigenschaften und eine höhere Dotierungseffizienz aufweisen. Für die zukünftige Anwendung in der Photovoltaik erhofft man sich dadurch höhere und zeitlich stabile Wirkungsgrade von Tandemsolarzellen aus a-Si:H und µc-Si:H.

2.2 Herstellung und Struktur

Seit der ersten erfolgreichen Herstellung von µc-Si-Schichten durch Vepřek und Mareček im Jahre 1968 [2] befassten sich zahlreiche internationale Forschungsgruppen mit dessen Optimierung und Charakterisierung. In Abb. 2.2 ist schematisch das Grundprinzip der zwei gängigsten Herstellungsmethoden *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD) [3,53–55] und *Hot Wire Chemical Vapour Deposition* (HWCVD) [56,57] dargestellt. Auch diese beiden Dünnschichtverfahren gelangen mehr und mehr in den Blickwinkel der Halbleitertechnologen. Vorteilhaft erweist sich gegenüber den etablierten Techniken zur Herstellung von einkristallinem Silizium der geringere Materialaufwand, die einfachere technische Realisierbarkeit und die Möglichkeit zur großflächigen Herstellung auf unterschiedlichsten Substraten. Beide Verfahren basieren auf der Abschei-

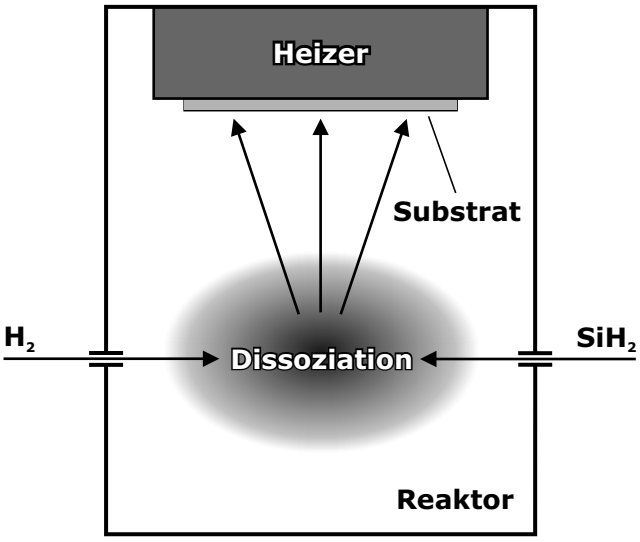

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Depositionsverfahren PECVD und HWCVD. Die Prozessgase werden unter kontrollierten Bedingungen in einen Reaktor geleitet. Sie dissoziieren beim PECVD in einem Plasma, beim HWCVD an einem heißen Draht. Die Materialabscheidung erfolgt auf ein Substrat, das erhitzt wird.

dung des Materials aus der Gasphase durch Zersetzung eines siliziumhaltigen Gases oder Gasgemisches. Die Dissoziation des Gases bei der PECVD erfolgt in einem Plasma, bei der HWCVD mit Hilfe einer katalytischen Reaktion an einem heißen Draht. Als Prozessgase zur Herstellung von intrinsischen Schichten werden wie beim a-Si:H SiH_4 und H_2 verwendet. Der notwendige Einsatz von überschüssigem Wasserstoff verringert die Anzahl der Defekte im Material (DBs), weil Wasserstoffatome freie Siliziumvalenzen absättigen und verbessert durch Wasserstoffätzen und chemisches Ausheilen das kristalline Wachstum der Schichten [58]. Grundlage für die zwei letztgenannten Prozesse ist das Aufbrechen von schwachen Siliziumbindungen in amorphen Netzwerken der wachsenden Schicht. Dadurch erhalten die Siliziummoleküle an der Oberfläche die Möglichkeit zur Reorganisation. Weil das einkristalline das energetisch günstigste Netzwerk darstellt, werden die aus ihrer Bindung gelösten Siliziumatome bevorzugt solche Gitterplätze aufsuchen und damit Bereiche mit kristallinem Charakter bilden. Das Aufbrechen von bereits vorhandenen Siliziumbindungen verursacht nachteilig ein verringertes Schichtwachstum.

Zur Dotierung mit Donatoren/Akzeptoren wird zusätzlich Phosphin (PH_3)/ Di-

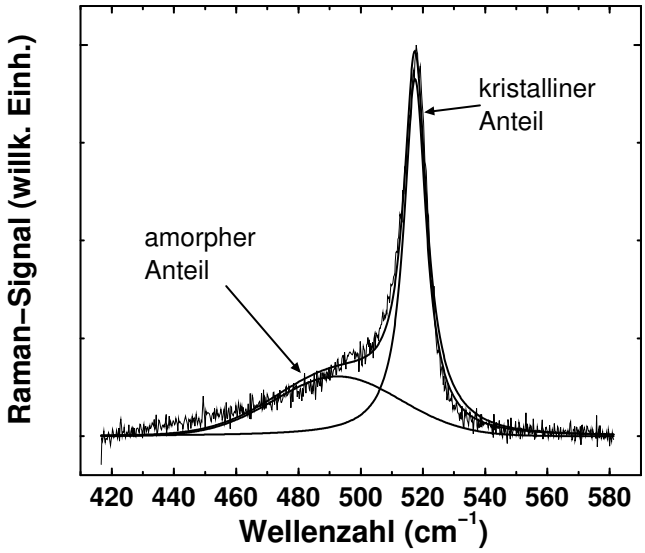

Abbildung 2.3: Typisches Ramanspektrum einer mikrokristallinen Siliziumprobe, mit einer Anpassung aus zwei überlagerten Lorentzlinien. Die Signale bei etwa 480 cm^{-1} und 520 cm^{-1} werden einer amorphen bzw. einer kristallinen Phase zugeordnet.

boran (B_2H_6) in den Reaktorraum geleitet. Durch die Variation der verschiedenen Prozessparameter wie z.B. Gasdruck und Gasfluss wird die Materialabscheidung verändert. Deshalb kann man Schichten mit einem breiten Spektrum an strukturellen und elektrooptischen Eigenschaften herstellen. Die Möglichkeit der großflächigen Deposition bei niedrigen Temperaturen (< 300 °C) erlaubt die Verwendung einer Vielzahl von Substraten, unter anderem auch flexibler Plastikfolien.
Das so hergestellte µc-Si:H ist ein heterogenes Material im Übergangsbereich vom a-Si:H zum c-Si. Begründet wird diese Aussage z.B. durch Raman-Spektren, die ein dominantes Signal mit einer schwächeren und breiten Signalkomponente auf der niederenergetischen Seite aufweisen.
Die in Abb. 2.3 gezeigten Signalanteile werden einer kristallinen und einer amorphen Phase zugeordnet. Eine detailierte Strukturaufklärung ermöglichen Transmissionselektronenspektroskopie-Aufnahmen, wie sie in Abb. 2.4 zu sehen sind. In Abb. 2.5 werden die Strukturinformationen zusammengefasst dargestellt. Die etwa 1 µm Dicke Materialschicht besteht aus kristallinen Körnern mit einem Durchmesser von etwa 5 nm. Diese Körner bilden oft etwa 50 nm dicke säulenar-

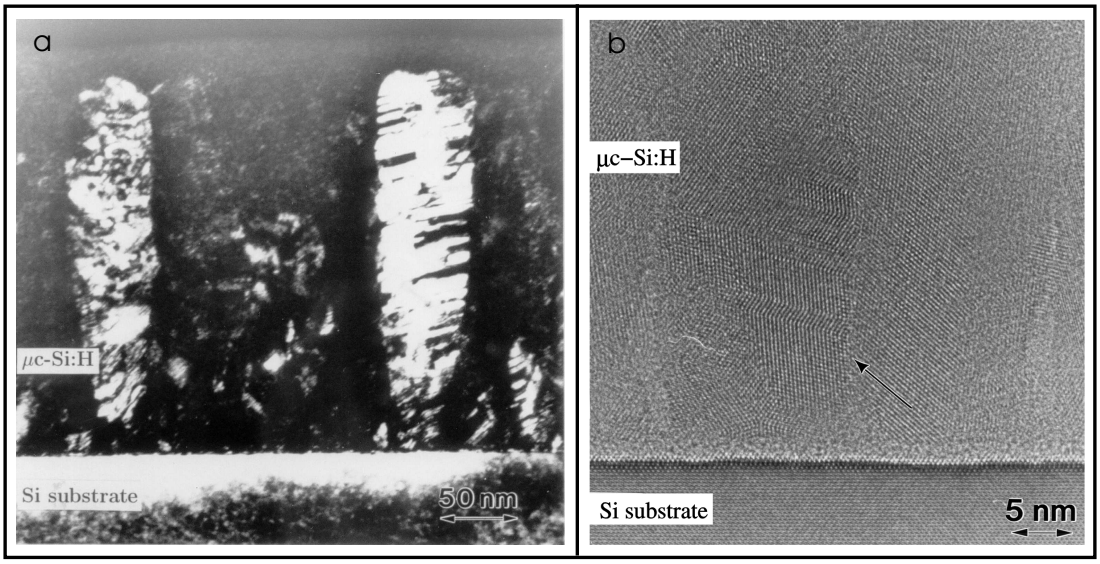

Abbildung 2.4: a.) Dunkelfeld TEM-Aufnahme von mikrokristallinem Silizium: Das Bild zeigt die typische säulenartige Struktur der ausgedehnten kristallinen Bereiche, dargestellt im hellen Kontrast. b.) Hochauflösende TEM-Aufnahme von mikrokristallinem Silizium: Das Bild zeigt die (111)-Kristallebenen der kristallinen Bereiche. Der Pfeil zielt auf eine schmale Kolumnengrenze. Die Säulen bestehen aus perfekten kristallinen Domänen mit den typischen Unordnungen wie Stapelfehler oder verdrehte Kristallflächen (Dargestellt als Zick-Zack-Kontrast). Die Bilder wurden freundlicherweise von L. Houben zur Verfügung gestellt und entstammen der Veröffentlichung [59].

tige Strukturen aus, sogenannte Kolumnen, die senkrecht zur Substratoberfläche orientiert sind. Bei optimierten Schichten mit einem hohen kristallinen Anteil ist eine solche kolumnare Struktur die Regel. Außerdem gibt es in den Schichten Mikrohohlräume [55, 59, 60]. Durch Variation der Prozessparameter lassen sich µc-Si-Schichten mit unterschiedlichen Phasenanteilen, Korn- und Säulengrößen herstellen. Damit ergibt sich für die Grundlagenphysik wichtige Möglichkeit, Silizium mit amorpher bis hochkristalliner Struktur herzustellen und zu untersuchen.

Sehr wichtig ist die Beschreibung der gestörten Bereiche und die Lokalisierung der Defekte, denn diese beeinflussen wesentlich die Materialeigenschafen und die Anwendung bestimmter physikalischer Modelle. Die Korngrenzen kann man als typische Kristallfehlordnungen betrachten. Sie bilden Stapelfehler und verdrehte oder verkippte Kristallflächen, die die lokale tetrahedrale Struktur von Silizium erhalten. Deshalb sollten sich dort keine oder nur wenige Punktdefekte wie die

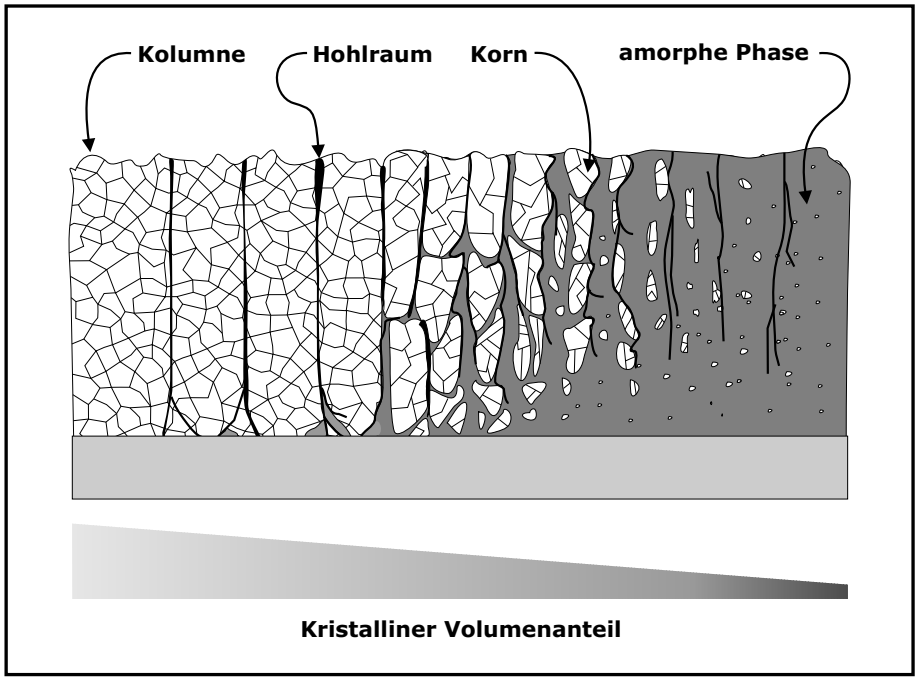

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Struktur von mikrokristallinem Silizium. Von links nach rechts ändert sich die Schichtzusammensetzung von hochkristallin zu überwiegend amorph.

DBs ausbilden [55]. Die strukturelle Unordung kann aber durchaus zu lokalisierten Bandausläuferzuständen führen, wie sie im a-Si:H existieren. Zwischen den Kolumnen bilden sich strukturell stark gestörte Bereiche aus, bis hin zu den bereits zuvor genannten Hohlräumen. Aufgrund des geringen Ordnungsgrades erwartet man hier in Analogie zu a-Si:H DB-artige Defektzustände.

2.3 Technologische Vorteile und Anwendungen

Mikrokristallines Silizium ist aufgrund der Herstellungstechnologie prädestiniert für die Anwendung in größflächiger Elektronik wie sie z.B. in Solarzellen, Flachbildschirmen, Strahlungsdetektoren und optischen Scannern verwendet wird.
Es hat unter Beleuchtung stabile Transporteigenschaften und für Photonenenergien $E_{\mathrm{ph}} < 2$ eV höhere Absorptionskoeffizienten als amorphes Silizium. Außerdem ist die Bandlücke mit 1,1 eV kleiner als von a-Si:H. Durch Koppeln von amorphen und mikrokristallinen Siliziumschichten in mikromorphen Tandemsolarzellen erhofft man sich deshalb eine höhere Ausbeutung des solaren Lichtspek-

trums. In der Literatur wird bereits von Laborzellen mit einem initialen Wirkungsgrad von 13,1 % [61] und einem stabilen Wirkungsgrad von 12 % [1] berichtet. Die Anwendbarkeit von µc-Si:H als Basismaterial für den Leitungskanal in Dünnfilmtransistoren war erfolgreich [62]. Diese Halbleiterbauteile sind für die zukünftige Nutzung in der industriellen Display-Technologie sehr interessant. Ein weiteres Anwendungsfeld sind Sensorapplikationen, die den piezoresistiven und den Seebeck-Effekt ausnützen, sowie mikromechanische Systeme. Vorgeschlagen wurde z.B. die Anwendung als Basismaterial für die Herstellung von Mikroresonatoren [63] und photoleitfähigen Dipolantennen [64] oder die Verwendung in Druck-, Kraft- und Dehnungssensoren [65, 66].

2.4 Proben

Ein Ziel dieser Arbeit war es, Schichten mit unterschiedlicher Ausprägung der kristallinen Phasen zu untersuchen. Dazu wurde eine undotierte Probenserie in einer hochvakuum HWCVD-Anlage an der École Polytechnique in Paris auf Corning 7059 Glassubstraten abgeschieden. Die Draht- und Substrattemperatur bei der Deposition betrug 1500 °C bzw. 300 °C bei einem Gesamtdruck im Reaktor von 0,1 mBar und einer Gesamtgasflussrate von 150 sccm. Die Herstellung der einzelnen Proben für diese Serie unterscheidet sich nur im Silan-zu-Wasserstoffverhältnis R, welches als Quotient aus den Prozessparametern Silanfluss und Wasserstofffluss ($R = [SiH_4]/[H_2]$) definiert ist. Die Auswertung der Raman-Spektren dieser Schichten zeigten, dass sich die Änderung von R auf die Kristallinität der Proben auswirkt. In dieser Arbeit werden für die Wasserstoffserie die Probennamen HW79, HW52, HW34 und HW0 verwendet. Sie beziehen sich auf das Herstellungsverfahren (HW = Hot Wire, PE = Plasma Enhanced) und die Prozentangabe der Kristallinität K_C der Proben, ermittelt aus den Raman-Spektren nach dem Verfahren von Hapke [67]. Es ist zu beachten, dass dieses Verfahren den tatsächlichen Wert von K_C unterschätzt. Eine Untersuchung der Transporteigenschaften der Elektronen und Löcher und die Bestimmung der Raman-Spektren dieser Proben wurden von R. Brüggemann *et al.* durchgeführt. Die Ergebnisse sind in [68] veröffentlicht.
Weitere interessante Tieftemperaturmessungen wurden an einer hochkristallinen PECVD-Probe (PE88) durchgeführt, die am Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart hergestellt wurde. Für die Deposition wurde wieder das

Glassubstrat Corning 7059 verwendet. Die typischen Depositionsparameter sind in [69] aufgeführt.
Eine W-Band-ESR-Studie zur Untersuchung von Elektronenzuständen in µc-Si erfolgte an einer mit Phosphor n-dotierten PECVD-Probe (PE90n), die vom Forschungszentrum Jülich zur Verfügung gestellt wurde. Sie entstammt einer Probenserie, die in der Doktorarbeit von J. Müller ausführlich beschrieben wird [9]. Die Schichtdeposition auf Aluminiumfolie erfolgte mit den Parametern: Gesamtgasdruck = 300 mTorr, Substrattemperatur = 200 °C, Plasmaleistung = 50 mW/cm^2, Plasmafrequenz = 95 MHz, $R = 3,1$ %, Gasphasenverhältnis $[PH_3]/[SiH_4]$ = 17 ppm . Durch ein Ätz- und Reinigungsverfahren wurde die Aluminiumfolie entfernt und anschließend das pulver- und flockenförmige µc-Si-Material in geeignete ESR-Röhrchen abgefüllt, diese dann evakuiert und abschliessend mit Argon gefüllt.
Um Leitfähigkeitsexperimente mit bestimmten µc-Si-Schichten durchführen zu können, wurden koplanare Aluminiumkontakte mit einem Abstand von 0,5 mm – 2 mm aufgedampft, die ohmsches Verhalten zeigten. In Tab. 2.1 sind die verschiedenen Proben aufgelistet.

2.5 Motivation

An dieser Stelle soll in Kürze aufgeführt werden, welche Zielsetztungen und Motivationen wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiet des mikrokristallinen Siliziums haben. Wie bereits zuvor genannt, ergeben sich interessante fundamentalphyiskalische Aspekte daraus, dass µc-Si:H ein Übergangsmaterial vom amorphen zum einkristallinen Festkörper ist. Es gilt zu klären, welche Modelle für die Transport- und Rekombinationseigenschaften der Majoritäts- und Minoritätsladungsträger Gültigkeit besitzen. Ein weiterer wichtiger Punkt ist das vertiefte Verständnis der Struktur und der Art der Defekte. Hilfreich sind dabei Erkenntnisse aus der amorphen, polykristallinen und kristallinen Silizumphysik.
Die technologischen Zielsetzungen sind ebenfalls vielfältiger Natur. Bei den verschiedenen Herstellungsmethoden müssen die Auswirkungen der Depositionsparameter auf das Schichtwachstum noch besser verstanden werden. Wünschenswert wären günstige Prozesse mit hohem Schichtwachstum, die stabile Schichten mit niedrigen Defektdichten und verbesserten Transporteigenschaften ermöglichen. Von weiterem großem Interesse ist außerdem die Optimierung und Ausweitung

Tabelle 2.1: Probenübersicht: Probenbezeichnung, Laborbezeichnung, Silan-zu-Wasserstoffverhältnis, Kristallinität aus der Raman-Spektroskopie und Schichtdicke. Die Probenbezeichung ergibt sich aus der Depositionsmethode (Hot Wire (HW), Plasma Enhanced (PE)), der Prozentangabe der Kristallinität und dem Zusatz für die Dotierung. * Dieser Wert wurde mit einer Kombination aus Raman-Spektroskopie und Elektronenmikroskopie bestimmt und kann deshalb nicht direkt mit den anderen Daten verglichen werden.

Probenbez.	Laborbez.	R (%)	K_C (%)	Schichtdicke
HW79	358	5	79	2 µm
HW52	397	7	52	1 µm
HW34	399	9	34	0,8 µm
HW0	426	10	0	1 µm
PE88	L270714	2,5	88	0,5 µm
PE90n	FP	3	$> 90^*$	3,1 µm

der Anwendbarkeit mikrokristalliner Schichten in verschiedenen Produkten, wie z.B. Solarzellen oder Sensoren.

Kapitel 3

Spinaustausch in Bandausläuferzuständen

In diesem Kapitel werden die spinphysikalischen Eigenschaften von Elektronen in mikrokristallinem Silizium untersucht. Dazu wurden erstmalig ESR-Messungen im Hochfeld an n-dotiertem Material durchgeführt. Die temperaturabhängigen ESR-Linienbreiten zeigen einen interessanten Verlauf. Zur Aufklärung der physikalischen Ursache wurden Computersimulationen durchgeführt. Um den Einstieg in die Thematik zu erleichtern, wird in der folgenden Einführung ein Überblick über die ESR an mikrokristallinem Silizium gezeigt. Im Anschluss daran werden die ESR-Messungen im Hochfeld und die Computersimulationen präsentiert.

3.1 ESR an mikrokristallinem Silizium

Die elektronischen Zustände in Halbleitern sind für eine Vielzahl von Materialeigenschaften verantwortlich. Dazu zählt z.B. der elektrische Tranport und die damit verbundenen Rekombinationsprozesse von Elektronen und Löchern. Makroskopisch können sie mit Hilfe von Transportmessungen untersucht werden. Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften dieser Zustände eignet sich die ESR hervorragend für die mikroskopische Charakterisierung. In diesem Abschnitt werden zur Einführung in die ESR an hydrogenisiertem mikrokristallinem Silizium (µc-Si:H), Messungen an der n-dotierten Probe PE90n (siehe Abbschnitt 2.4) vorgestellt und mit Hilfe der Literatur diskutiert. Die Messungen erfolgten im X-Band-Spektrometer. Wie nachfolgend gezeigt wird, findet man bei der ESR in µc-

Si:H in der Regel zwei Signalbeiträge, die auf dangling bonds (DBs) zurückgeführt werden, und ein Ladungsträgerelektronensignal[1]. Desweiteren ist vor allem im ESR-Spektrun von B-dotierten Proben ein Signal zu sehen, das auf Lochzustände zurückgeführt wird. Außer der Identifikation der verschiedenen paramagnetischen Zustände ist deren Lokalisierung in dem inhomogenen Material von großem Interesse.

3.1.1 Die dangling bond Resonanzen

In Abb. 3.1 ist ein für µc-Si:H typisches ESR-Spektrum zu sehen. Das Signal kann gut mit einer Gausslinie bei $g = 2,005$ und einer Lorentzlinie bei $g = 1,998$ angepasst werden. In der Literatur wird das Signal mit $g = 2,0052$ Defektzuständen, sogenannten neutralen DBs, zugeschrieben [55]. Wie zuvor bereits erläutert, handelt es sich dabei um freie Valenzen des Siliziumatoms. Der g-Wert entspricht dem von DBs in polykristallinem Silizium [70] und unterscheidet sich nur wenig vom DB-Signal in a-Si:H mit $g = 2,0055$ [20]. Einen weiteren starken Beweis für diese Zuordnung erhält man durch die Elektronenbestrahlung von µc-Si:H. Sie verursacht eine Erhöhung dieses Signals um den Faktor 10 [71]. Ein weiteres Signal bei $g = 2,0043$, hier nicht zu sehen, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Am gesichertsten erscheint die Zuordnung zu DB-artigen tiefen Defektzuständen in einer anderen lokalen Umgebung wie der zuvor besprochene DB-Zustand [10]. Ob an der Defektstruktur Sauerstoff beteiligt ist [9, 72], kann nicht sicher gesagt werden. Wiederum findet man aufgrund des g-Faktors Parallelen zu DB-Defekten in Silizium und Siliziumgrenzflächen [70]. Das Signal mit $g = 2,0043$ kann nicht durch Bandausläuferzustände wie im a-Si:H verursacht werden, weil es vor allem in B-dotiertem µc-Si:H gefunden wird [10] und außerdem eine solcher Zustand für $T > 150$ K weniger stark als ein DB-Defekt sättigen würde [73]. Abschließend muss noch angemerkt werden, dass die beiden Signale je nach Probe gleichzeitig mit unterschiedlicher Gewichtung im ESR-Spektrum vertreten sind, unabhängig von der Messtemperatur [9, 10].

[1] In der Literatur wird dieses Signal widersprüchlich als Leitungsbandelektronen- oder Bandausläuferelektronensignal bezeichnet. Um eine neutrale Bezeichung einzuführen, wird in dieser Arbeit als Überbegriff Ladungsträgerelektronensignal verwendet.

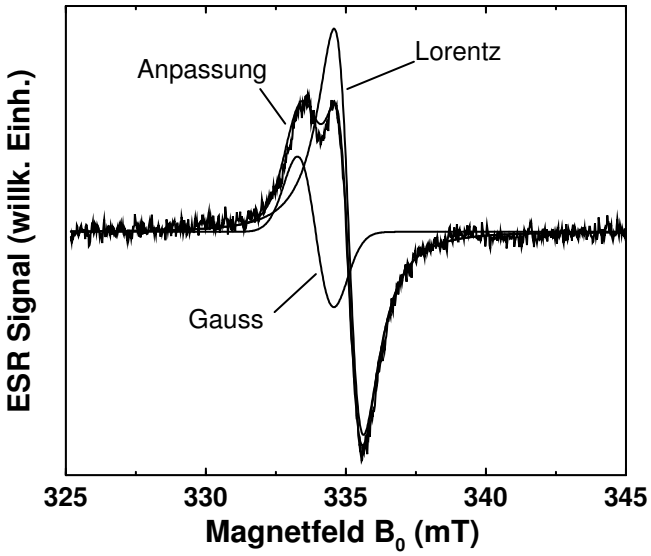

Abbildung 3.1: ESR-Spektrum von mikrokristallinem Silizium mit einer Anpassung aus einer Lorentz- und Gausslinie. Die Messung erfolgte bei 100 K in einem X-Band-Spektrometer.

3.1.2 Das Löchersignal

In B-dotiertem µc-Si:H wird ein Signal bei $g \approx 2,01$ detektiert [10, 74, 75]. Es hat eine sehr große Linienbreite von $\Delta B_{\mathrm{FWHM}} \approx 250 - 500$ G und skaliert schwach mit der Dotierkonzentration [74]. Durch Beleuchtung erscheint dieser Signalbeitrag auch bei undotierten Proben. Bei höher dotierten Proben wird die Signalamplitude durch Beleuchtung abgeschwächt [10]. In a-Si:H war die Detektion einer Linie bei $g = 2,01$ und $g = 2,0043$ bei Belichtung undotierter Proben ein wichtiges Argument für die Zuordnung beider Resonanzen zu intrinsischen Bandausläuferzuständen [76].

Die große Breite des Signals kann durch einen Vergleich mit c-Si:B erklärt werden. Das ESR-Signal von B-Akzeptorzuständen in c-Si hängt sehr empfindlich von lokalen Verspannungen ab. Diese führen zur Aufhebung der Entartung der Bänder schwerer und leichter Löcher. Deshalb konnten diskrete Resonanzen in c-Si erst für sehr reine Floatzone-Kristalle gefunden werden [77]. In älteren Arbeiten war die Resonanz erst durch Anlegen einer äußeren Verspannung zu beobachten, die zu einem energetischen Abstand der beiden Valenzbänder führt [78].

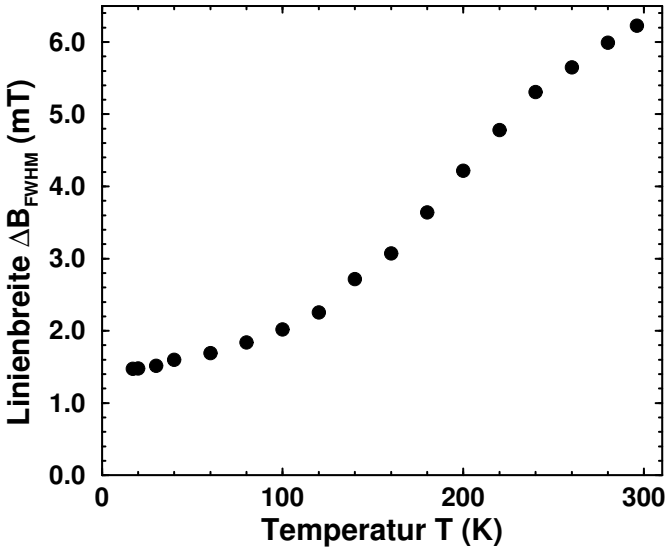

Abbildung 3.2: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite bei Anpassung des Signals bei $g = 1,998$ mit einer Lorentzlinie. Die zugrunde liegenden ESR-Messungen wurden im X-Band durchgeführt.

Der effektive g-Faktor schwankte dabei in Abhängigkeit der Magnetfeldorientierung zur Richtung der äußeren Verspannung zwischen $g = 1,2$ und $g = 2,4$. Aufgrund der Herstellungsmethode und der strukturellen Daten ist sicher anzunehmen, dass in µc-Si-Schichten Verspannungen auftreten. Das Pulverspektrum der B-Akzeptorzustände sollte sich deshalb in Analogie zu c-Si über einen großen Magnetfeldbereich erstrecken. Allerdings zeigt die in µc-Si:H gefundene breite Resonanz keine wesentlichen Linienbeiträge für $g < 2$ [10]. Außerdem erwartet man für flache Löcherbandausläuferzustände ebenfalls eine breite Verteilung von g-Faktoren, weil die g-Werte ebenso durch die Wechselwirkung mit den Valenzbändern bestimmt werden. Eine Einschränkung auf Bandausläuferzustände oder Akzeptorzustände kann deshalb nicht vorgenommen werden.

3.1.3 Das Ladungsträgerelektronensignal

Auf vielfältige Art und Weise wurde die Zuweisung des Signals bei $g \approx 1,998$ diskutiert, das als dominante Lorentzlinie in Abb. 3.1 zu sehen ist. Die Hauptbeiträge dazu lieferten eine Arbeitsgruppe des Forschungszentrums Jülich (F. Fin-

ger, C. Malten, J. Müller) und des Hahn-Meitner Instituts in Berlin (K. Lips, P. Kanschat). Zusammengefasst wird diese Diskussion in den Doktorarbeiten von J. Müller [9] und P. Kanschat [10]. J. Müller ordnet das Signal bei tiefen Temperaturen $T < 20$ K Bandausläuferelektronen und bei Raumtemperatur Leitungsbandelektronen zu. Aufgrund seiner experimentellen Ergebnisse entsteht das Signal für P. Kanschat unabhängig von der Temperatur durch Bandausläuferelektronen. Bei hoch mit Phosphor dotierten Proben (Dotierkonzentration größer 10^{18} cm^{-3}) weist P. Kanschat dieses Signal Elektronen auf P-Donatorzuständen und im P-Donator-Störband zu.

In Abb. 3.2 ist die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite bei halber Maximalamplitude dieses Signals zu sehen. Die Messung der zugrunde liegenden Spektren erfolgte im Rahmen dieser Arbeit an der n-dotierten Probe PE90n. Zur Bestimmung der Linienbreite wurde die bei verschiedenen Temperaturen gemessene Linie mit einer Lorentzlinie angepasst und aus der Anpassung die Linienbreite ermittelt. Die Linienbreite steigt stark mit der Temperatur an. Dieses Verhalten wird durch die Lebensdauerverbreiterung erklärt. Aufgrund der Abnahme der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_2 mit steigender Temperatur vergrößert sich die Linienbreite. Allerdings erwartet man dann bei sehr tiefen Temperaturen um Größenordnungen kleinere Werte für die Linienbreite. Aus der ermittelten T_2-Zeit für $T = 20$ K folgt eine Linienbreite von nur 3 mGauss [9]. Über die Ursache der tatsächlichen größeren Linienbreiten bei tiefen Temperaturen wird spekuliert. Vermutungen werden dahingehend geäußert, dass die ungeordnete Struktur und unaufgelöste Hyperfeinstrukturen diesen Effekt verursachen [9].

Ein wichtiger Diskussionspunkt in der Literatur ist, ob das Signal bei $g \approx 1,998$ freien Leitungsbandelektronen oder lokalisierten Elektronen, eingefangen in Bandausläuferzuständen, zugeordnet werden kann. Zusätzlich stellt sich die Frage, was die eigentliche Ursache für die großen Linienbreiten bei tiefen Temperaturen ist. Die im Anschluss an diese Einführung präsentierten W-Band-Messungen (Abschnitt 3.2) sollen diese Fragen klären.

3.1.4 Lokalisierung der paramagnetischen Zustände

Mikrokristallines Silizium ist ein inhomogenes Material. Die Struktur führt zu der Fragestellung, inwieweit die beobachteten Resonanzen den Kristalliten, Korngrenzen bzw. Kolumnengrenzen zuzuordnen sind. Aufgrund der Ergebnisse der

Kernspinmodulation des Elektronenspinechos (Electron-Spin Echo Envelope Modulation EESEM) lokalisieren Zhou *et al.* [79] DBs in wasserstoffreicher und das Ladungsträgerelektronensignal in wasserstoffarmer Umgebung. Sie leiten daraus ab, dass DBs sich an den Korngrenzen und die Elektronen innerhalb der Körner befinden. Die Messungen von Zhou *et al.* konnten noch nicht reproduziert werden.

3.2 ESR-Messungen im Hochfeld

3.2.1 Bandausläufermodelle

Handelt es sich beim ESR-Signal mit $g \approx 1,998$ um lokalisierte Elektronen in Bandausläuferzuständen, dann können folgende weiterführende Modelle aufgestellt werden.

Betrachten wir den Fall, dass Bandausläuferzustände bei verschiedenen Energien mit eingefangenen Elektronen besetzt sind. Elektronen in einem Zustand tief in der Bandlücke sind dann stärker lokalisiert als Elektronen in einem Zustand knapp unterhalb der Bandkante. Nimmt man an, dass die Lokalisierung einen Einfluss auf den g-Faktor des eingefangenen Elektrons hat, so erhält man eine kontinuierliche Verteilung von g-Faktoren für die Bandausläuferelektronen. Im resultierenden ESR-Spektrum erhält man die Einhüllende einer Vielzahl von Einzellinien. Eine vereinfachte schematische Darstellung für die bisher gemachten Aussagen findet man in Abb. 3.3.

Die Spins der Bandausläuferelektronen unterscheiden sich außer in ihrer energetischen Lage in der Bandlücke auch durch die unterschiedliche Positionierung im Ortsraum. Zum einen können Defekte aufgrund ihrer Orientierung zum äußeren Magnetfeld unterschiedliche g-Fakoren aufweisen (g-Anisotropie), zum anderen kann sich je nach räumlicher Lokalisierung die Kopplung des Elektronenspins an materialinterne Felder und damit der g-Faktor ändern. Wiederum erhält man eine Verteilung von g-Werten, die zu einer Vielzahl von sich überlagernden Einzellinien im ESR-Spektrum führen.

Je nach verwendetem statischen Magnetfeld B_0 bei der ESR-Messung kann die homogene Linienbreite der Einzelsignale oder die inhomogene Linienbreite aufgrund der beschriebenen Verteilung von g-Faktoren die Gesamtlinienbreite des Ladungsträgerelektronensignals dominieren. Die inhomogene Linienbreite wird linear mit B_0 größer. Ein inhomogener Linienanteil, der im X-Band unbemerkt bleibt, kann

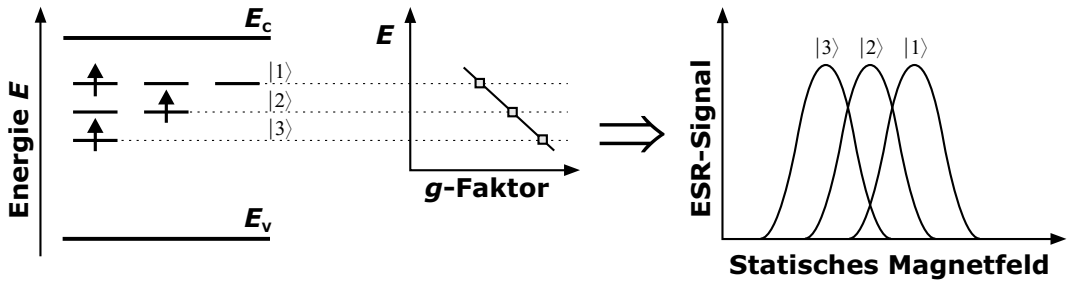

Abbildung 3.3: Modellvorstellung wie im Text beschrieben.

also eventuell bei der Detektion im W-Band einen bedeutsamen Beitrag liefern. Diese Gedankenmodelle liefern die Motivation für die ESR-Untersuchungen im W-Band an n-dotiertem µc-Si:H. Es ist zu klären, ob das Signal bei $g = 1,998$ unabhängig von der Messtemperatur einen bedeutsamen inhomogenen Linienanteil besitzt, der bei den niedrigen statischen Magnetfeldern im X-Band nicht oder kaum zur Geltung kommt.

3.2.2 Experimentelle Ergebnisse im W-Band

Das ESR-Signal der n-dotierten µc-Si Probe PE90n wurde für 20 K $< T <$ 300 K im W-Band-Spektrometer bestimmt. In Abb. 3.4 sind aus dieser Messreihe Spektren dargestellt. Es wurde für jede Messtemperatur festgestellt, dass die Signale nicht sättigen. Sehr schwierig war bei diesen Messungen die Justierung der Messphase am Spektrometer. Sie beeinflusst die Linienform und verhindert damit eine exakte Linienformanalyse. Ähnliche Effekte tauchen auch bei Messungen an anderen leitfähigen Proben auf [80]. Konzentrieren wir uns statt dessen auf die Linienbreite bei halber Signalamplitude ΔB_{FWHM}, die davon wenig beeinflusst wird. Um sie zu bestimmen wurden sämtliche Messsignale mit Lorentzlinien angepasst. Diese Vorgehensweise ist einer Anpassung mit einer Gauss-Linie vorzuziehen. Auf den ersten Blick beim Betrachten der Spektren nicht offensichtlich, verbirgt sich in der Linienbreite eine sehr interessante Temperaturabhängigkeit, die in Abb. 3.5 dargestellt ist. Für $T >$ 200 K erhält man für die bei unterschiedlichem B_0 ermittelten ESR-Linien im Bereich der Messungenauigkeit identische Linienbreiten. Zu tieferen Temperaturen allerdings steigt die Linienbreite der ESR-Signale, die im W-Band gemessen wurden, stark an und erreicht einen Wert von etwa 8 mT bei 20 K. Der Vergleich zwischen W-Band und X-Band ermöglicht näherungsweise die

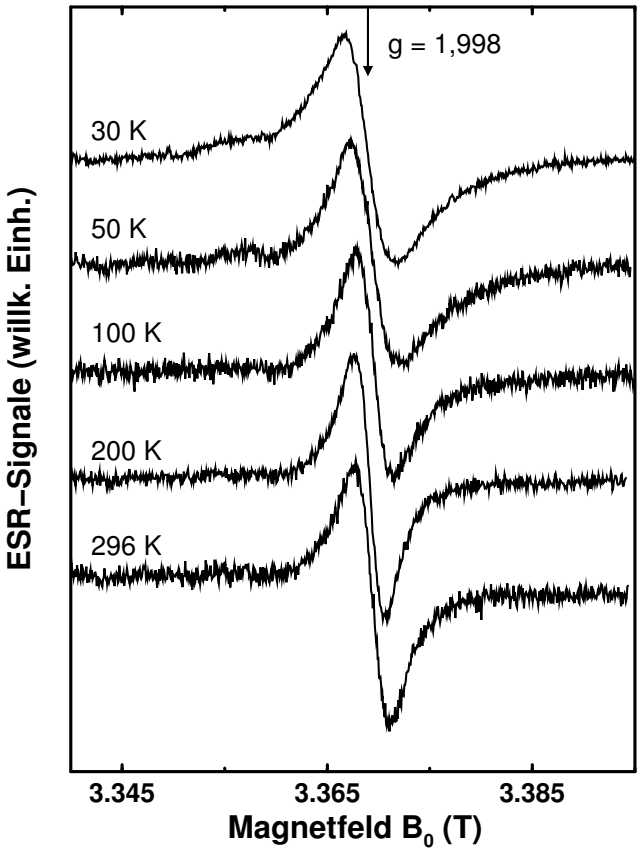

Abbildung 3.4: ESR-Spektren von mikrokristallinem Silizium, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen. Die Messung erfolgte im W-Band-Spektrometer. Das dominierende Signal hat einen g-Faktor von 1,998.

Zerlegung der Gesamtlinienbreiten in ihre homogenen und inhomogenen Anteile ΔB_{hom} bzw. ΔB_{inh}. Dabei wird angenommen, dass ΔB_{hom} nicht vom Magnetfeld abhängt. Die Gesamtlinienbreite im X-Band $\Delta B_{\mathrm{FWHM}}(\mathrm{X})$ sei die Summe

$$\Delta B_{\mathrm{FWHM}}(\mathrm{X}) = \Delta B_{\mathrm{inh}}(\mathrm{X}) + \Delta B_{\mathrm{hom}}. \tag{3.1}$$

Aufgrund des zehnmal größeren B_0 im W-Band ist der Linienbeitrag von ΔB_{inh} zur Gesamtlinienbreite zehnmal größer als im X-Band. Eine Separation wird mit

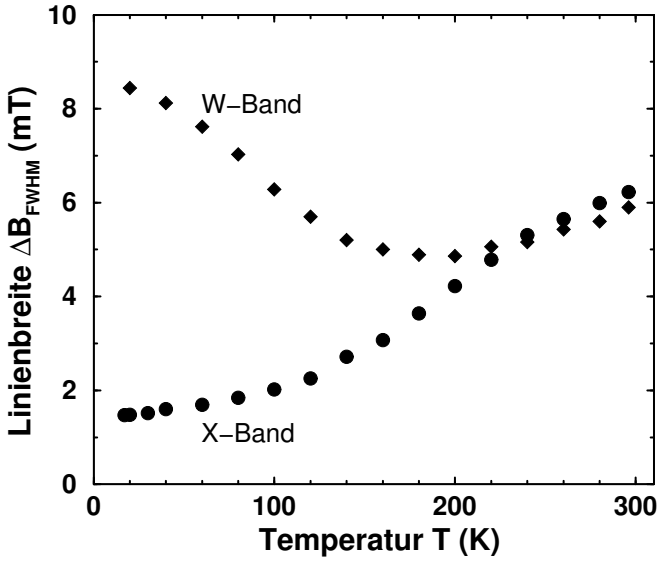

Abbildung 3.5: Vergleich der Linienbreiten des Signals bei $g = 1,998$ von n-dotiertem mikrokristallinem Silizium (Probe PE90n), gemessen im X-Band und im W-Band.

dem einfachen Ansatz

$$\Delta B_{\mathrm{FWHM}}(\mathrm{W}) = 10 \cdot \Delta B_{\mathrm{inh}}(\mathrm{X}) + \Delta B_{\mathrm{hom}} \tag{3.2}$$

versucht. Aus diesen beiden Gleichungen folgt

$$\Delta B_{\mathrm{hom}} = \frac{1}{9} \cdot (10 \cdot \Delta B_{\mathrm{FWHM}}(\mathrm{X}) - \Delta B_{\mathrm{FWHM}}(\mathrm{W})). \tag{3.3}$$

Die so berechneten ΔB_{hom} und $\Delta B_{\mathrm{inhom}}(\mathrm{W})$ sind in Abb. 3.6 dargestellt. Man findet also tatsächlich bei tiefen Temperaturen einen beachtlichen inhomogenen Linienanteil, der erst in den ESR-Messungen im W-Band-Spektrometer dominant wird.

Um dieses Verhalten mit Messungen an c-Si zu vergleichen, wurde ein mit Phosphor dotierter Wafer der Firma Wacker zermörsert und ebenfalls im W-Band- und im X-Band-Spektrometer untersucht. Dabei handelte es sich um einen Czochralski-Wafer mit $\langle 111 \rangle$ Orientierung, der einen spezifischen Widerstand von 0,024 Ωcm hat. Dies entspricht einer Dotierung von 8×10^{17} cm^{-3}. Die c-Si-Probe hat damit eine Dotierung, die vergleichbar ist mit der Dotierung der µc-Si-Probe.

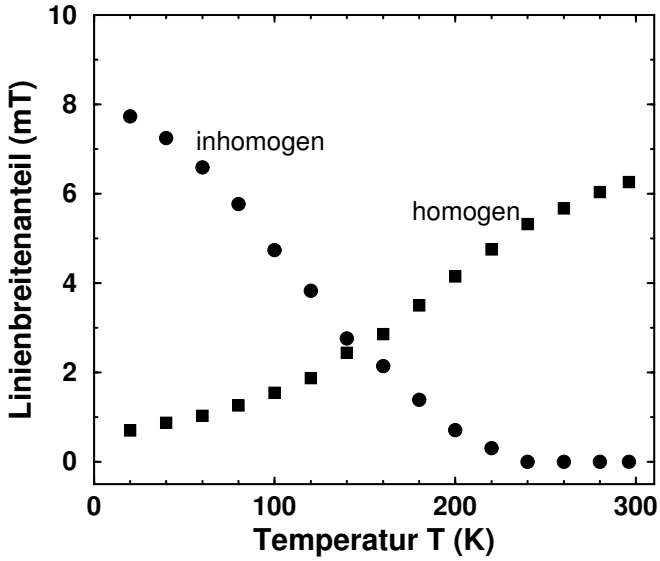

Abbildung 3.6: Aus den experimentellen Daten extrahierter homogener und inhomogener Linienanteil der W-Band-Spektren von n-dotiertem mikrokristallinem Silizium (Probe PE90n). Die Werte wurden nach Gl. 3.1 bis 3.3 berechnet.

Das ESR-Verhalten von c-Si für verschiedene P-Donatorkonzentrationen ist aus der Literatur bekannt [81]. Bei niedrigen Dotierungen von etwa 5×10^{16} cm^{-3} dominieren die Hyperfeinsatelliten der Donatorelektronen das Spektrum. Bei höheren Konzentrationen nimmt die Intensität dieser Satelliten ab und eine neue Linie, zentriert zwischen den Hyperfeinsatelliten, bildet sich aufgrund von *Austauschprozessen*[2] aus. Bei hoher Konzentration schließlich dominiert das zentrale Austauschsignal, wie es in Abb. 3.7 zu sehen ist. Der Abstand der Hyperfeinsatelliten hat den bekannten Betrag von 4,2 mT und ist damit um mehr als einen Faktor zwei kleiner als der von Müller [9] gefundene Wert von 11 mT an der ebenfalls hier untersuchten µc-Si-Probe PE90n. Es muss darauf hingewiesen werden, dass das von Müller gefundene Hyperfeinsignal der untersuchten µc-Si-Probe sehr schwach war und nur bei sehr gutem Singal-zu-Rausch-Verhältnis bei starker Signalvergrößerung sichtbar wird [9]. Die von Müller gemachte Zuordnung dieses Signals zu ^{31}P-Donatorzentren scheint fraglich zu sein, weil es auch in nominell undotierten Proben gefunden wird [10].

[2]Was man unter Austauschprozessen versteht, wird ausführlich in Abschnitt 3.3.1 beschrieben.

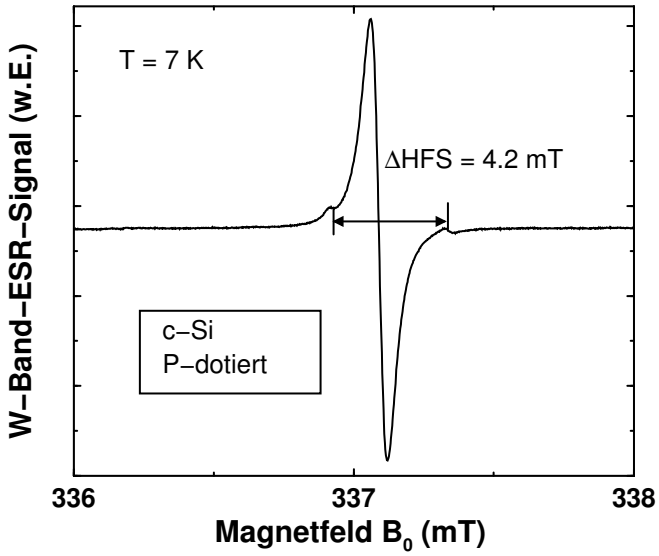

Abbildung 3.7: W-Band-ESR-Spektrum von Phosphor dotiertem kristallinen Silizium. Bei 7 K erkennt man deutlich die Hyperfeinsatelliten mit einem Abstand von 4,2 mT.

An dieser Stelle wird vermutlich zum ersten Mal der Vergleich zwischen X-Band- und W-Band-Messungen an Phosphor dotierten c-Si durchgeführt. In Abb. 3.8 ist das temperaturabhängige Verhalten der Linienbreite des Leitungselektronensignals zu sehen. Die Bestimmung der Linienbreite erfolgte durch Anpassen der ESR-Signale mit einer Lorentzlinie. Im Rahmen der Messungenauigkeiten gibt es keine Differenzen zwischen den W-Band- und X-Band-Daten, ein deutlicher Unterschied im Vergleich zum Verhalten der µc-Si-Probe. Bei sehr tiefen Temperaturen und geringer Austauschwechselwirkung der Donatorelektronen hat das Signal eine Linienbreite von etwa 1,2 mT. Mit Einsetzen der thermischen Aktivierung bei etwa $T = 50$ K verstärken sich die Austauschprozesse und ΔB_{FWHM} fällt ab um anschließend aufgrund der kleineren T_2-Zeiten bei höheren Temperaturen wieder anzusteigen. Um das physikalische Verständnis über die Temperaturabhängigkeit der ESR-Linienbreite von µc-Si:H zu vertiefen, wurden numerische Simulationen durchgeführt. Dabei nehmen Austauschprozesse eine wichtige Rolle ein. Was genau darunter zu verstehen ist, wird im folgenden Abschnitt detailliert erläutert. Die in den Gedankenmodellen im Abschnitt 3.2.1 geäußerten Punkte finden dabei Berücksichtigung.

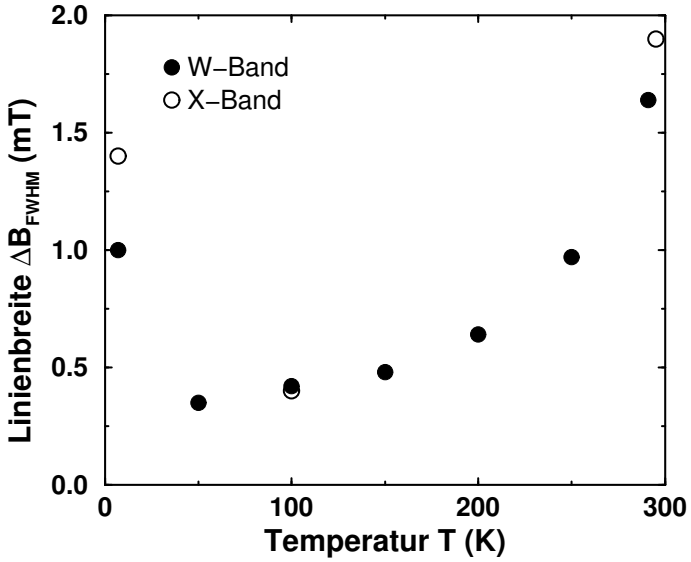

Abbildung 3.8: Temperaturabhängige ESR-Linienbreite von Phosophor dotiertem kristallinem Silizium. Für drei Messtemperaturen sind zum Vergleich im Diagramm X-Band-Daten mit aufgenommen.

3.3 Numerische Simulation der Linienbreiten

3.3.1 Das Austauschmodell

Einführung

Es gibt in der ESR an Festkörpern und Molekülen eine Reihe von Mechanismen, die zu einer Verschmälerung einer inhomogen verbreiterten Linie führen. Sie beruhen in der Regel auf einer im Spinsystem vorhandenen Dynamik. Unter klassischen Austauschprozessen versteht man Vorgänge in Spinsystemen, bei denen Spins durch Hüpfen ihr Umfeld und damit den Spin-Hamiltonian wechseln. Ein einfaches Beispiel dafür ist ein Elektronenspin, der zufällig zwischen zwei gleichwahrscheinlichen Zuständen A und B mit den Resonanzfrequenzen ω_A bzw. ω_B hüpft. Diese Zustände können sich z.B. in verschiedenen Molekülen befinden oder sie repräsentieren zwei verschiedene Zustände im selben Molekül. Ist die Sprungrate – auch Austauschrate κ_ex genannt – null, zeigt ein ESR-Spektrum zwei unterscheidbare Linien A und B, deren Linienbreiten durch die intrinsischen Relaxationsraten bestimmt sind (siehe Abb. 3.9). Mit wachsender Austauschrate

verbreitern sich die Linien und ihre Intensität nimmt ab, während sich in der Mitte bei $\omega = (\omega_\mathrm{A} + \omega_\mathrm{B})/2$ eine neue Linie ausbildet. Schließlich ist nur noch die mittlere Linie vorhanden, die sich bei einer weiteren Zunahme der Austauschrate weiter verschmälert, bis sie eine Linienbreite erreicht, die der intrinsischen Relaxation der beteiligten Zustände entspricht. Zur weiteren Veranschaulichung ist in Abb. 3.10 der Austauschprozess für drei Zustände mit unterschiedlicher Anzahl der Zustände dargestellt.

Das Modell

Um den Einstieg in den mathematischen Formalismus so einfach wie möglich zu gestalten, wird das Austauschmodell zu Beginn sehr allgemein behandelt. Es kann damit auf eine Vielzahl von physikalischen Systemen angewendet werden. Im Anschluss daran wird konkretisiert und die spezielle Natur der Elektronen in Bandausläuferzuständen berücksichtigt. Wir gehen von N energetisch nicht-äquivalenten Energieniveaus E_k aus. Ein Spin in einem Zustand E_k soll die Larmor-Frequenz ω_k und die transversale Relaxationsrate $\Gamma_k = 1/T_2^k$ haben. Den Zuständen des Energieniveaus E_k kann im Rahmen des Dichtematrixformalismus eine Magnetisierung M_k zugeordnet werden. Die Gesamtmagnetisierung des Systems ergebe sich dann als Summe der Magnetisierung aller Einzelzustände:

$$M = \sum_{k=1}^{N} M_k = \mathbf{1} \cdot \mathbf{M}\,, \tag{3.4}$$

mit

$$\mathbf{1} \equiv (1, 1, \ldots, 1)\,, \quad \text{und} \quad \mathbf{M} \equiv \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ \vdots \\ M_N \end{pmatrix}\,. \tag{3.5}$$

Die Spins sollen nun zwischen Zuständen der N verschiedenen Energieniveaus hin und her springen. Dabei wird angenommen, dass aus jedem Ausgangszustand jeder beliebige Zielzustand erreicht werden kann und zwar mit einer Wahrscheinlichkeit, die der Anzahl w_k des betroffenen Startzustandes entspricht. Weiterhin wird die Sprungrate κ_{jk} für die Sprünge vom Niveau k zum Niveau j

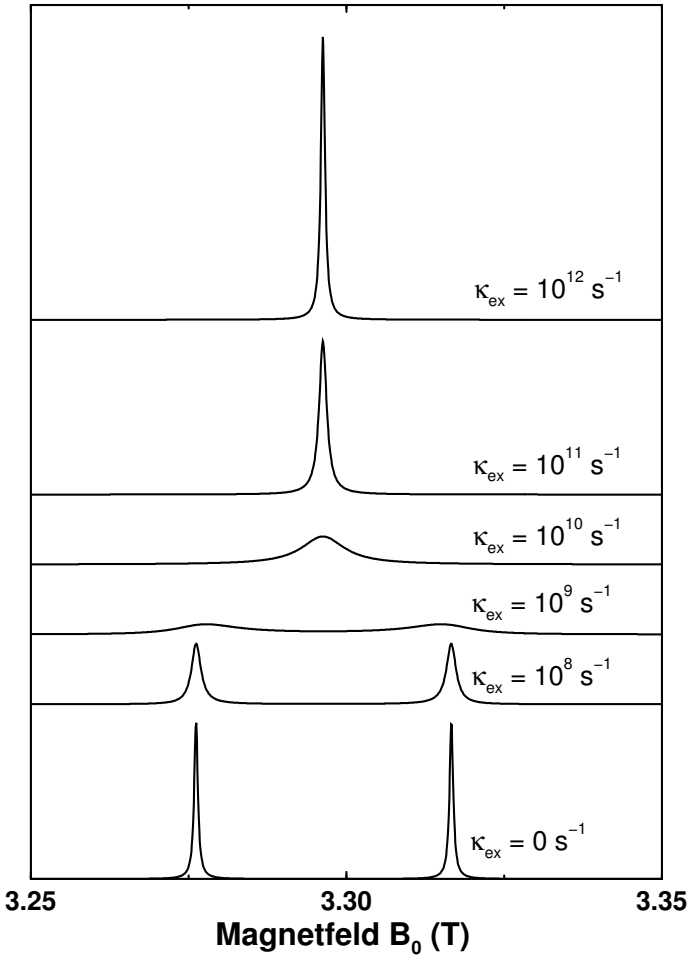

Abbildung 3.9: Spinaustausch zwischen zwei gleichbesetzten Zuständen. Mit ansteigender Austauschrate κ_{ex} ändert sich das Spektrum wie im Text beschrieben. Die Spektren wurden numerisch berechnet. Hinweis: Die Signalmaxima ohne Austauschwechselwirkung liegen bei $B_0 = 3,2761$ T ($g = 2,05$) und bei $B_0 = 3,3165$ T ($g = 2,025$). Bei der Simulation betrug die Mikrowellenfrequenz 94 GHz.

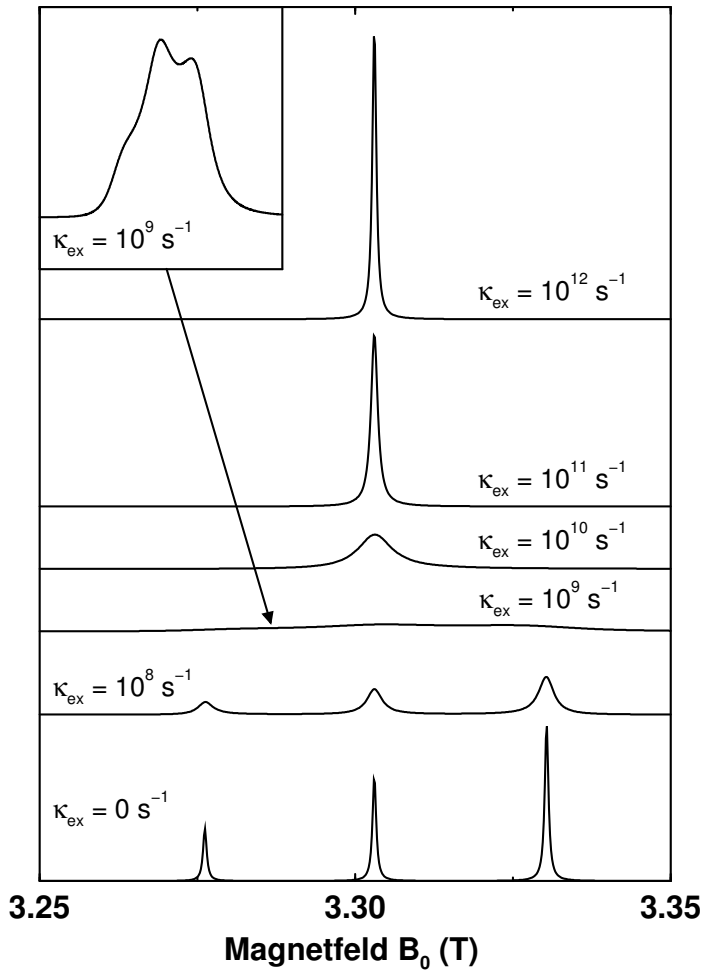

Abbildung 3.10: Spinaustausch zwischen drei unterschiedlich besetzten Zuständen. Das Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeiten beträgt 1:2:3. Dies führt zu einer unterschiedlich starken Gewichtung mit dem gleichen Verhältnis für die drei Einzellinien. Im Inset ist das Spektrum (für $3,25\ \mathrm{mT} \leq B_0 \leq 3,35\ \mathrm{mT}$) für $\kappa_{\mathrm{ex}} = 10^9\ \mathrm{s}^{-1}$ stark vergrößert dargestellt. Hinweis: Die Signalmaxima ohne Austauschwechselwirkung liegen bei $B_0 = 3,2761$ T ($g = 2,05$), bei $B_0 = 3,3030$ T ($g = 2,0333$) und bei $B_0 = 3,3303$ T ($g = 2,0167$). Bei der Simulation betrug die Mikrowellenfrequenz 94 GHz.

eingeführt. Im statischen Fall soll die sogenannte *detailed balance* gelten:

$$w_j \, \kappa_{kj} = w_k \, \kappa_{jk} \tag{3.6}$$

Sie besagt, dass die Zahl der Sprünge von k nach j gleich der Sprünge von j nach k sein muss. Die Zeitentwicklung der Magnetisierung in komplexer Darstellung ist damit gegeben durch [82]

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} M_k^*(t) = (i\,\omega_k - \Gamma_k) M_k^*(t) - \sum_{\substack{j=1 \\ k \neq j}}^{N} \kappa_{jk} w_k M_k^*(t) + \sum_{\substack{j=1 \\ k \neq j}}^{N} \kappa_{kj} w_j M_j^*(t)\,. \tag{3.7}$$

Der erste Term beschreibt den mit der Präzession der Spins verbundenen Phasenverlauf und die Relaxationsprozesse, die nicht mit dem Austauschprozess verbunden sind. Berechnet man den Realteil der Laplace-Transformierten dieses komplexen Terms, erhält man die bekannte Lorentz-Funktion eines ESR Signals bei der Resonanzfrequenz ω_k mit einer Linienbreite bei halber Amplitude von zwei mal Γ_k. Die erste Summe beschreibt die Abnahme der Magnetisierung der Zustände auf dem Energieniveau k. Verursacht wird diese Abnahme durch Sprünge der Spins vom Niveau k auf Zustände beim Niveau j. Umgekehrt erhöhen Sprünge von E_j auf E_k die Magnetisierung des Niveaus k (zweite Summe in Gl. 3.7). Die Lösung dieses Differentialgleichungssystems ist nur numerisch möglich. Dazu ist es zweckmäßig, eine andere Darstellung zu wählen. Man definiert dabei die *Austauschmatrix*

$$\underline{\mathbf{A}} \equiv \begin{pmatrix} K_{11} & \kappa_{12} & \kappa_{13} & \cdots & \kappa_{1N} \\ \kappa_{21} & K_{22} & \kappa_{23} & \cdots & \kappa_{2N} \\ \kappa_{31} & \kappa_{32} & \ddots & \cdots & \kappa_{3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \kappa_{N1} & \kappa_{N2} & \cdots & \cdots & K_{NN} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad K_{kk} \equiv -\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N} \kappa_{jk} \tag{3.8}$$

und die Matrix

$$\underline{\mathbf{L}} \equiv \begin{pmatrix} i\omega_1 - \Gamma_1 & & & \\ & i\omega_2 - \Gamma_2 & & \\ & & \vdots & \\ & & & i\omega_N - \Gamma_N \end{pmatrix} \cdot \underline{\mathbf{1}}\,. \tag{3.9}$$

Die Bewegungsgleichung formuliert sich dann mit dem komplexen Magnetisierungsvektor $\mathbf{M}^*(t)$ als

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\mathbf{M}^*(t) = (\underline{\mathbf{L}} + \underline{\mathbf{A}})\ \mathbf{M}^*(t)\ . \tag{3.10}$$

Mit der Laplace-Transformation kann diese Differentialgleichung 1. Ordnung unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände auf den Niveaus k gelöst werden [83]. Gleichzeitig erreicht man einen Übergang vom Zeitraum in den Frequenzraum. Bei Spinresonanzexperimenten detektiert man bekannterweise die Magnetisierung eines Systems für verschiedene Frequenzen oder Magnetfelder. Die für die Laplace-Transformation benötigte Bildfunktionsmatrix obiger Bewegungsgleichung lautet dann mit $\underline{\mathbf{S}} = i\omega \cdot \underline{\mathbf{1}}$

$$\underline{\mathbf{S}}\ \mathbf{M}^*(\omega) - \mathbf{M}^*(t=0) = (\underline{\mathbf{L}} + \underline{\mathbf{A}})\ \mathbf{M}^*(\omega) \tag{3.11}$$

Dabei ist $\underline{\mathbf{1}}$ die Einheitsmatrix. Weiter umgeformt ergibt sich

$$(\underline{\mathbf{S}} - \underline{\mathbf{L}} - \underline{\mathbf{A}})\,\mathbf{M}^* = \mathbf{M}^*(t=0)\ . \tag{3.12}$$

Durch Inversion erhält man daraus die frequenzabhängige Magnetisierung

$$\mathbf{M}^* = (\underline{\mathbf{S}} - \underline{\mathbf{L}} - \underline{\mathbf{A}})^{-1}\ \mathbf{M}^*(t=0)\ . \tag{3.13}$$

Um die tatsächliche Magnetisierung zu erhalten, muss noch der Realteil von $\mathbf{M}^*$ berechnet werden:

$$\mathbf{M} = \mathrm{Re}\,(\mathbf{M}^*) \tag{3.14}$$

Normalerweise genügt es die relativen Magnetisierungen zu berechnen. Deshalb verwendet man

$$\mathbf{M}^*(t=0) \equiv \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_N \end{pmatrix}\ . \tag{3.15}$$

Um die Magnetisierung wie in der ESR üblich in Abhängigkeit des verwendeten statischen Magnetfeldes zu bekommen, fixiert man die verwendete Frequenz des Mikrowellenfeldes und berechnet dann die Magnetisierung für verschiedene Magnetfeldstärken mit der bekannten Beziehung

$$\omega_k = \gamma_\mathrm{e}\, B_0\ . \tag{3.16}$$

Die Variable $\gamma_\mathrm{e} = g_k \mu_\mathrm{B}/\hbar$ ist das gyromagnetische Verhältnis.

3.3.2 Unterschiedliche Lage in der Bandlücke

Grundlagen

In diesem Abschnitt wird eine der beiden im Gedankenmodell gemachten Aussagen (vgl. Abschnitt 3.2.1) aufgegriffen. Die inhomogene Linienbreite soll durch eine g-Faktorverteilung durch die unterschiedliche energetische Lage der Elektronenspins in der Bandlücke zustande kommen. Nach den Überlegungen im Gedankenmodell beeinflusst die Lage des Fermi-Niveaus E_F maßgeblich die inhomogene Linienbreite. Sie gibt die energetische Verteilung der besetzten Bandausläuferzustände und damit die Verteilung der g-Faktoren vor.
Die Lage von E_F kann aus der Dunkelleitfähigkeit σ_D abgeschätzt werden. Für den Abstand $|E_\mathrm{F} - E_\mathrm{C}|$ gilt näherungsweise [79]

$$|E_\mathrm{F} - E_\mathrm{C}| \approx |\ln \sigma_\mathrm{D} - \ln(200\ \mathrm{Scm}^{-1})|\, \mathrm{k}\, T = 0,25\ \mathrm{eV}\ . \tag{3.17}$$

Eine andere Möglichkeit die Lage von E_F abzuschätzen, ist der Vergleich mit einer intrinsischen Probe. Es ergibt sich [9]

$$|E_\mathrm{F}^\mathrm{i} - E_\mathrm{F}| \approx 25\ \mathrm{meV} \cdot \ln\left(\frac{\sigma_\mathrm{D}}{\sigma_\mathrm{D}^\mathrm{i}}\right) = 0,2\ \mathrm{eV}. \tag{3.18}$$

Um E_F bei Raumtemperatur nach Gl. 3.17 und 3.18 zu berechnen, wurden für die Probe PE90n die Werte $\sigma_\mathrm{D} = 1,1 \times 10^{-2}\ \mathrm{Scm}^{-1}$ und $\sigma_\mathrm{D}^\mathrm{i} = 3,0 \times 10^{-6}\ \mathrm{Scm}^{-1}$ aus der Doktorarbeit von J. Müller verwendet [9]. Die Abschätzungen zeigen, dass sich E_F in etwa in der Mitte der oberen Bandlückenhälfte befindet. Bei der Simulation wurde $E_\mathrm{F}(300\ \mathrm{K}) = 0,85$ eV verwendet. E_F liegt damit auch deutlich unterhalb des Donatorniveaus E_d. Nach dieser Abschätzung sind die Donatorzustände unbesetzt.
Die temperaturabhängige Lage von E_F berechnet man mit der *Ladungsneutralitätsbedingung*

$$n_\mathrm{d}^+ = n + n_\mathrm{DB}^- + n_\mathrm{tail}\ . \tag{3.19}$$

Dabei bezeichnet n die Konzentration der freien Elektronen im Leitungsband, n_tail die Konzentration der eingefangenen Bandausläuferelektronen und n_DB^- die Konzentration der Elektronen in DB-Zuständen. Mit Hilfe der Fermi-Funktion[3]

$$f(\mathrm{E}) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}\exp\left(\frac{E - E_\mathrm{F}}{\mathrm{k}T}\right)} \tag{3.20}$$

[3]Der Faktor 1/2 vor dem Exponentialterm im Nenner der Fermi-Funktion steht für den Entartungsgrad der Zustände.

lässt sich für $E = E_\mathrm{d}$ aus der Konzentration der Donatoren n_d die Konzentration der ionisierten Donatoren

$$n_\mathrm{d}^+ = n_\mathrm{d}(1 - f(E_\mathrm{d})) \tag{3.21}$$

berechnen. Das Dotiergas Phosphin hatte bei der Deposition der Probe einen Gasphasenanteil von 17 ppm (vgl. Abschnitt 2.4). Durch eine mit Hilfe von Massenspektroskopie ermittelte Einbaurate von etwa 0,5 ergibt sich damit $n_\mathrm{d} \approx 4 \times 10^{17}$ cm^{-3} [9].
Um n zu bestimmen wurde die Näherungsform ($E_\mathrm{C} - E_\mathrm{F} > \mathrm{k}T$)) nach Ehrenberg verwendet [84]:

$$n = N_\mathrm{C} \frac{4 \exp\left(-\frac{E_\mathrm{C}-E_\mathrm{F}}{\mathrm{k}T}\right)}{4 + \exp\left(-\frac{E_\mathrm{C}-E_\mathrm{F}}{\mathrm{k}T}\right)} \tag{3.22}$$

mit der effektiven Zustandsdichte

$$N_\mathrm{C} = 2\left(\frac{m_\mathrm{C}^* \mathrm{k}T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}, \quad m_\mathrm{C}^* : \text{ Effektive Masse} \tag{3.23}$$

Die Zustandsdichte N_DB wird aufgrund der großen Verteilungsbreite ΔE_DB als konstant angenommen. Um für µc-Si:H typische Defektkonzentrationen zu erhalten, wurde der Wert $N_\mathrm{DB} = 1 \times 10^{16}$ cm^{-3}eV^{-1} gewählt. Aufgrund der n-Dotierung werden Ladungen in positiv geladenen DB-Zuständen vernachlässigt. Damit ist

$$n_\mathrm{DB}^- = \int_{0.55\mathrm{eV}}^{1,1\mathrm{eV}} N_\mathrm{DB}(E) f(\mathrm{E})\, \mathrm{d}E. \tag{3.24}$$

Die Berechnung von n_tail erfolgt mit dem Ausdruck

$$n_\mathrm{tail} = \int_0^{1,1\ \mathrm{eV}} N_\mathrm{tail}(E)\, f(E)\, \mathrm{d}E \tag{3.25}$$

Damit die Ladungs- und Spindichte identisch sind, wird vereinfacht für die Korrelationsenergie der Bandausläuferzustände ein unendlich hoher Wert angenommen. Damit sind alle besetzten Zustände paramagnetisch.
Es wurde von dem typischen Fall einer exponentiell abfallenden Zustandsdichte für die Bandausläuferzustände der Form

$$N_\mathrm{tail} = \frac{N_0}{E_0} \exp\left(\frac{E - E_\mathrm{C}}{E_0}\right) \tag{3.26}$$

ausgegangen. Die Bandausläufersteigung E_0 wird in der Regel aus elektrischen oder optischen Messungen bestimmt. In polykristallinem Silizium wurden Werte

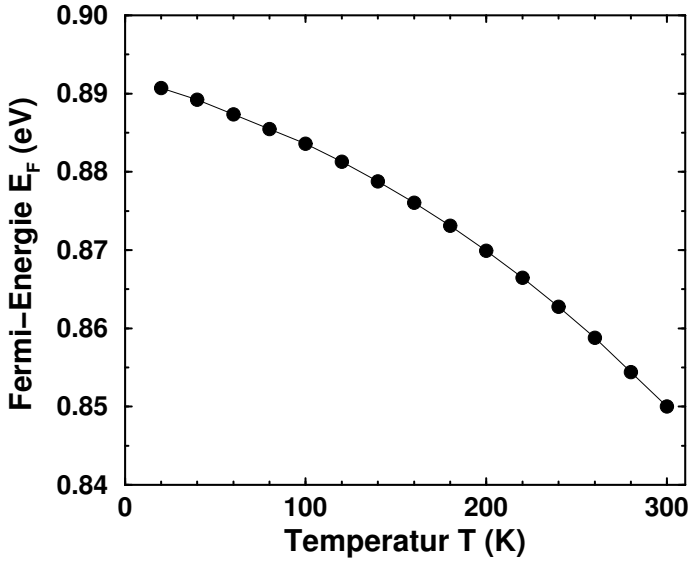

Abbildung 3.11: Berechnete Fermi-Energien für verschieden Temperaturen. Die Bandausläufersteigung E_0 wurde dabei auf 50 meV gesetzt.

zwischen $E_0 = 11$ meV und 50 meV gefunden [85]. Die Werte für a-Si:H liegen um 200 meV [86]. Für die energetische Lage der Leitungsbandkante gilt $E_C = 1,1$ eV. Weil der Bandausläuferparameter N_0 für die Probe PE90n nicht bekannt war, wurde er mit Hilfe der Neutralitätsbedingung bestimmt. Unter der Bedingung, dass bei Raumtemperatur $E_F = 0,85$ eV ist (siehe oben), wurde N_0 für eine gegebene Bandausläufersteigung E_0 berechnet.

Die für verschiedene Temperaturen bestimmten Fermi-Energien für eine Bandausläufersteigung von 50 meV sind in Diagramm 3.11 zu sehen. Wie aus der gängigen Halbleitertheorie zu erwarten war, nimmt die Fermi-Energie mit ansteigender Temperatur ab. Allerdings ist die Variation von E_F sehr gering. Man beachte die Skalierung der Abszisse.

In diesem Abschnitt wurden $E_F(T)$ und die Bandausläuferparameter N_0 und E_0 berechnet oder begründet. Sie finden Anwendung bei der nachfolgend beschriebenen Simulation.

Simulation ohne Austausch

Die wichtigsten Eckpunkte des Modellansatzes, auf die folgend detailliert eingegangen wird, sind:

- Das ESR-Signal soll durch lokalisierte Elektronen in Bandausläuferzuständen zustande kommen.
- Unterhalb der Fermi-Energie sind alle Bandausläuferzustände mit Elektronen gefüllt und paramagnetisch. Der Verlauf der Bandausläuferzustandsdichte sei monoexponentiell.
- Der g-Faktor der eingefangenen Elektronen soll umso größer sein, je stärker die Lokalisierung ist. Es wird angenommen, dass die g-Werte im Bereich $1,996 < g < 2.005$ liegen.
- Die temperaturabhängigen ESR-Spektren werden unter Beachtung der vorangehenden Punkte simuliert. Für die homogene Linienbreite werden die Daten aus Abb. 3.6 verwendet.

Um die temperaturabhängigen ESR-Spektren zu simulieren, wurde ein C^{++}-Programm unter Einbindung von Gamma geschrieben. Gamma[4] ist eine C^{++}-Bibliothek. Sie beinhaltet spezielle Klassen und Funktionen, die die Programmierung für diese spezielle Art von Simulationen erleichtern. Zur Begrenzung der Rechenzeit wurden die in der Bandlücke energetisch kontinuierlich verteilten Bandausläuferzustände auf $N = 50$ diskrete Zustände mit der Energie E_k ($k = 1, 2, ..., N$) limitiert. Diese verteilten sich mit energetisch äquidistantem Abstand in der oberen Hälfte der Bandlücke. Das bedeutet

$$E_k = \frac{1}{2} E_\mathrm{C} + k \, \frac{E_\mathrm{C}}{2N} \, . \tag{3.27}$$

Zur Bestimmung der Anzahl der diskreten Zustände bei E_k, wurde

$$n_k = N_\mathrm{tail}(E_k) \, f(E_k) \tag{3.28}$$

berechnet.
Die energetische Lage und damit die Lokalisierung in der Bandlücke soll in diesem Modell einen wesentlichen Einfluss auf den g-Faktor der einzelnen Bandausläuferzustände haben. Z.B. haben stark lokalisierte DBs (tiefe Defekte) einen g-Faktor

[4] http://gamma.magnet.fsu.edu

von 2,005 in a-Si:H und µc-Si:H. Für Bandausläuferelektronen im a-Si:H findet man $g = 2,0043$. Allgemein wird für freie Elektronen in Silizium $g < 2$ gefunden. Mit µc-Si:H findet man bei Messungen im X-Band für das Ladungsträgerelektronensignal kleinste g-Werte von $g \approx 1,996$. Deshalb kann empirisch davon ausgegangen werden, dass die Lokalisierung der Elektronen einen wesentlichen Einfluss auf den g-Faktor hat. Für die Simulation wurde der lineare Zusammenhang

$$g_k = 2,005 - k\,\frac{2,005 - 1,996}{N} \tag{3.29}$$

angenommen.

Die Lebensdauer und damit die homogene Linienbreite soll für alle diskreten Bandausläuferzustände gleich sein. Es wurden die in Abb. 3.6 gezeigten Daten verwendet. Das simulierte Spektrum ist schließlich die Überlagerung von N Lorentz-Linien L_k, wobei die einzelnen Linien mit n_k gewichtet werden und jeweils die homogene Linienbreite ΔB_{hom} haben. Für die Signalamplitude S_{ESR} ergibt sich damit

$$S_{\mathrm{ESR}}(T) = \sum_{k=1}^{N} n_k(T)\; L_k(g_k, B_{\mathrm{hom}}(T)) \tag{3.30}$$

Mit diesem Modellansatz wurden die Spektren bei einer Mikrowellenfrequenz im W-Band von 94 GHz für verschiedene Bandausläufersteigungen E_0 simuliert. Das Resultat für $T = 20$ K ist in Abbildung 3.12 zu sehen.

Man erkennt für jedes E_0 eine stark asymmetrische Linie. Die Asymmetrie spiegelt im wesentlichen das mathematische Produkt aus der Fermi-Funktion und dem Verlauf der Bandausläuferzustandsdichte wieder (vgl. Gl. 3.28 und Gl. 3.30). Für $E_0 \geq 50$ meV fällt die Flanke auf der linken Signalseite unterhalb etwa 3,348 T stark ab, weil die Simulation in dieser Näherung nur für Energien oberhalb der Bandlückenmitte durchgeführt wurde und sich die Bandausläuferzustandsdichte über die ganze Bandlücke erstreckt. Im Falle $E_0 = 50$ meV ist das Produkt $N_{\mathrm{tail}}\, f$ in der Bandlückenmitte auf einen sehr kleinen Wert abgefallen und damit ein Signalbeitrag für Zustände aus diesem Energiebereich nicht zu erwarten. Die Linienbreite bei $T = 20$ K beträgt $\Delta B_{\mathrm{FWHM}} = 2,2$ mT für $E_0 = 50$ meV. Sie wächst mit ansteigendem E_0 auf einen Wert von $\Delta B_{\mathrm{FWHM}} = 5,8$ mT für $E_0 = 200$ meV.

Uns interessiert außerdem die Linienform bei verschiedenen Temperaturen. In Abb. 3.13 ist diese Abhängigkeit für $E_0 = 50$ meV dargestellt. Das Spektrum wird bei Erhöhung der Temperatur kontinuierlich breiter und erreicht bei $T = 300$ K

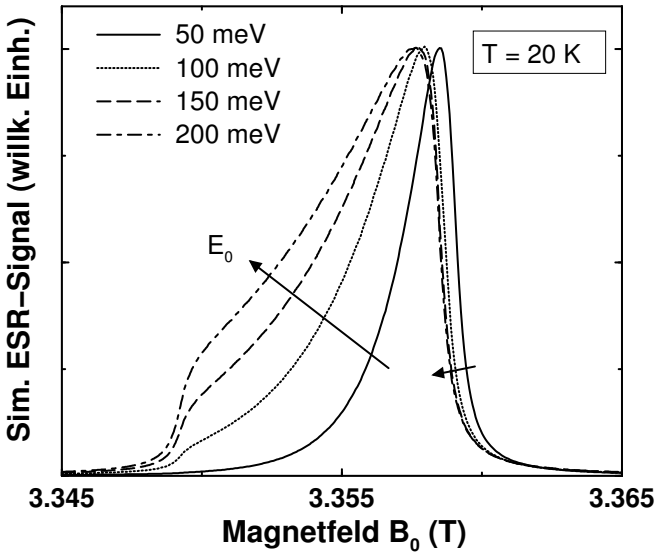

Abbildung 3.12: Simulierte Spektren ohne Austauschprozesse für verschiedene Bandausläufersteigungen. Die Pfeile zeigen die Richtung der Verschiebung der Flanken mit wachsendem E_0 an.

eine Linienbreite von $\Delta B_{\mathrm{FWHM}} = 8,6$ mT. Wiederum erkennt man – wie bereits zuvor geschildert – die steile Signalflanke bei $B_0 = 3,348$ T. Der Anstieg der Linienbreite mit der Temperatur wird durch die anwachsende homogene Linienbreite verursacht. Der geringe Abfall der Fermi-Energie bei Temperaturanstieg ist zu gering, um diesem Effekt entgegenzuwirken (vgl. Abb. 3.11).
Vergleicht man die bisherigen Resultate der Simulation mit den experimentellen Daten, findet man mehrere Diskrepanzen:

- Die Linienbreite bleibt bei sehr tiefen Temperaturen selbst für $E_0 = 200$ meV unterhalb des experimentell gefundenen Wertes.

- Die stark asymmetrische Linienform widerspricht dem im Experiment gefundenen fast symmetrischen Signal.

- Die simulierte Linienbreite wächst kontinuierlich mit ansteigender Temperatur. Sie weist kein lokales Minimum auf. Bei Raumtemperatur erreicht sie sogar für $E_0 = 50$ meV einen größeren Wert als den experimentell bestimmten Wert.

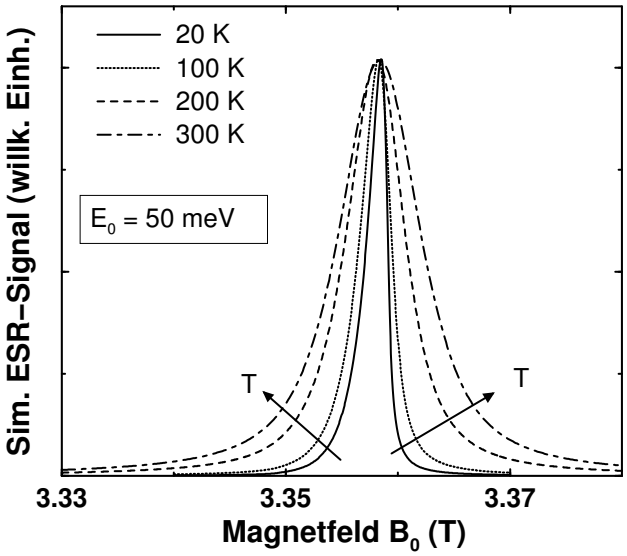

Abbildung 3.13: Simulierte Spektren ohne Austauschprozesse für $E_0 = 50$ meV und $T = 20$ K bis $T = 300$ K. Die Pfeile zeigen die Richtung der Verschiebung der Signalflanken bei Erhöhung der Temperatur an.

Um diese Diskrepanzen zu beseitigen, wurde der Modellansatz erweitert. Ein wichtiger physikalischer Effekt wurde bisher nicht beachtet. Hüpfprozesse der Elektronen in den Bandausläuferzuständen sind wesentlich für den charakteristischen Stromtransport von µc-Si:H verantwortlich (vgl. Kapitel 4). Solche Hüpfprozesse – vom Standpunkt der Spinphysik aus betrachtet – legen die Berücksichtigung von *Austauschprozessen* in dem bisherigen Modell nahe.

Simulation mit Austausch

In der Simulation müssen die Aussagen des Modellansatzes mit dem Austauschmodell zusammengefügt werden. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit werden nochmals alle Eckpunkte zusammengefasst aufgelistet:

- Das ESR-Signal soll durch lokalisierte Elektronen in Bandausläuferzuständen zustande kommen.
- Unterhalb der Fermi-Energie sind alle Bandausläuferzustände mit Elektronen gefüllt und paramagnetisch. Der Verlauf der Bandausläuferzustandsdichte sei monoexponentiell mit $E_0 = 50$ meV.

- Der g-Faktor der eingefangenen Elektronen soll umso größer sein, je stärker die Lokalisierung ist. Es wird angenommen, dass die g-Werte im Bereich $1,996 < g < 2.005$ liegen.
- Austauschprozesse durch Sprünge der Elektronen zwischen den Niveaus werden berücksichtigt.
- Die temperaturabhängigen ESR-Spektren werden unter Beachtung der vorangehenden Punkte simuliert. Für die homogene Linienbreite werden die Daten aus Abb. 3.6 verwendet.

Die zuvor im Modellansatz aufgestellten Formeln für die Energie der diskreten Energieniveaus E_k, die Besetzungszahl n_k und die Verteilung der g-Faktoren g_k besitzen auch bei der Berücksichtigung von Austauschprozessen weiterhin ihre Gültigkeit.
Über die Natur der Austauschrate κ wurde bisher keine Aussage getroffen. Die Einführung in Abschnitt 3.3.1 geschah sehr allgemein, ohne jegliche Konkretisierung auf ein spezielles System. Wir müssen also die möglichen Verhaltensweisen eines Elektrons in einem Bandausläuferzustand durchleuchten und das erlangte Wissen in einen formellen Zusammenhang für κ transferieren. Möchte ein Bandausläuferelektron auf ein höheres Energieniveau springen, muss es erst die Energiedifferenz aufbringen. In der Simulation soll dies durch thermische Aktivierung erfolgen. Damit muss κ einen Ratenanteil κ_{therm} beinhalten. Einer temperaturunabhängigen Grundrate wird mit $\kappa_{\mathrm{G}} = \mathrm{const}$ Rechnung getragen. Damit ist

$$\kappa_{kj} = \kappa_{\mathrm{therm}} + \kappa_{\mathrm{G}} \tag{3.31}$$

mit

$$\kappa_{\mathrm{therm}} = \kappa_0 \cdot \exp\left(\frac{E_j - E_k}{\mathrm{k}T}\right) . \tag{3.32}$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten w_k der Niveaus k wird bei der Simulation mit der im Modellansatz bereits eingeführten Teilchenzahl n_k gleichgesetzt. D.h.

$$w_k = N_{\mathrm{tail}}(E_k)\ f(E_k) . \tag{3.33}$$

Ebenso berechnet sich die Präzessionsfrequenz der Elektronen auf den verschiedenen diskreten Niveaus mit

$$\omega_k = \frac{g_k\ \mu_{\mathrm{B}}}{\hbar} B_0 . \tag{3.34}$$

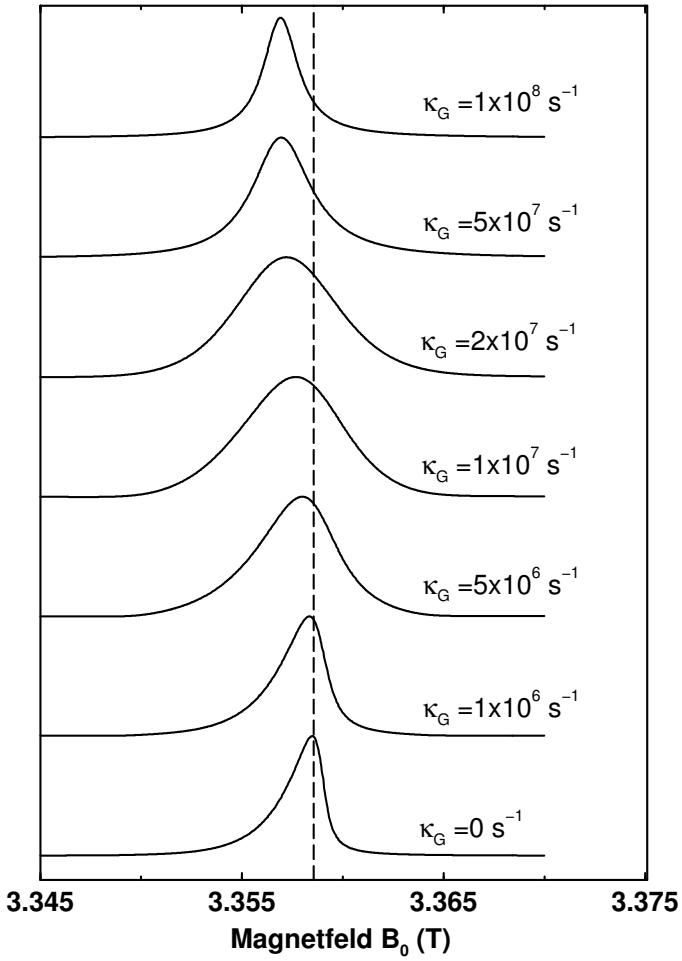

Abbildung 3.14: Simulierte Spektren bei 20 K für verschiedene κ_{G} unter Vernachlässigung von thermisch aktivierten Austauschprozessen ($\kappa_0 = 0\ \mathrm{s}^{-1}$).

Der Einfluss der verschiedenen Austauschraten auf die für $\nu_{\mathrm{MW}} = 94$ GHz simulierten Spektren wurde untersucht. Dazu wurden für verschiedene Parametersätze Spektren berechnet und aus diesen wiederum die Linienbreite ΔB_{FWHM} bestimmt. Um mehr Gefühl für die Simulation zu bekommen, ist es dabei unter anderem auch zweckmässig jeweils den separaten Fall $\kappa_{\mathrm{G}} = 0$ und $\kappa_0 = 0$ zu betrachten. In Abb. 3.14 ist eine Darstellung simulierter Spektren (Amplituden auf gleiche Höhe skaliert) für $T = 20$ K zu sehen. Bei der Simulation blieb mit $\kappa_0 = 0\ \mathrm{s}^{-1}$ der thermisch aktivierte Austauschprozess unberücksichtigt. Eine Änderung der Linienform beginnt etwa ab $\kappa_{\mathrm{G}} = 1 \times 10^6\ \mathrm{s}^{-1}$. Danach

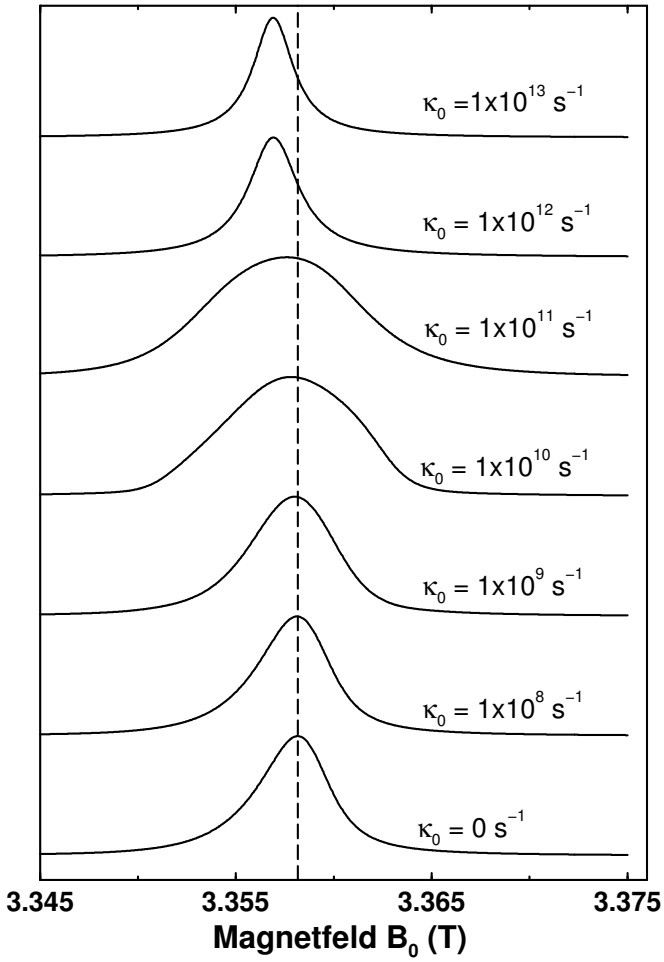

Abbildung 3.15: Simulierte Spektren für unterschiedliche κ_0 des thermisch aktivierten Austausches bei 140 K. Die Grundrate κ_G wurde dabei auf null gesetzt.

verbreitert sich die Linie deutlich. Ab etwa $\kappa_\mathrm{G} = 1 \times 10^7\ \mathrm{s}^{-1}$ wird die Linie bei noch weiterer Erhöhung wieder schmäler und hat dann bei $\kappa_\mathrm{G} = 1 \times 10^8\ \mathrm{s}^{-1}$ eine Linienbreite, die unterhalb der Linienbreite ohne jegliche Austauschprozesse ist. Zu beachten ist außerdem, dass die Austauschverschmälerung von einer Symmetrisierung der Linie begleitet wird. Vergleicht man das gerade geschilderte Verhalten mit den Aussagen in der Einführung zum Austauschmodell, findet man einige Parallelen. Das Einsetzen des Austausches führt erst zu einer Verbreiterung der Linie aufgrund der neuen, begrenzten Lebensdauer der Zustände. Ab einer

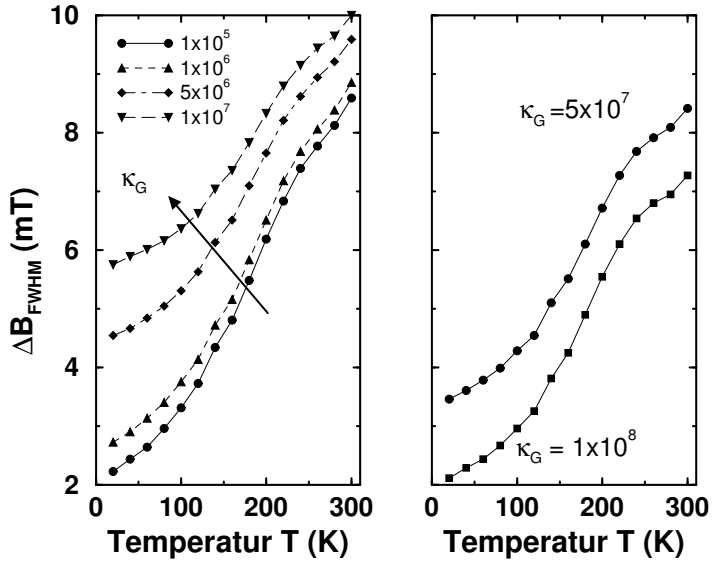

Abbildung 3.16: Linienbreiten der für verschiedene Temperaturen simulierten Spektren ohne Berücksichtigung von thermisch aktivierten Austauschprozessen ($\kappa_0 = 0\ \mathrm{s}^{-1}$).

bestimmten Grenze für die Austauschrate startet die Austauschverschmälerung. Mit der Linienformänderung ändert sich natürlich die Position der maximalen Signalamplitude auf der Magnetfeldachse. Das prinzipiell gleiche Verhalten sehen wir in Abb. 3.15. Dieses Diagramm zeigt die simulierten Spektren für verschieden Vorfaktoren des thermisch aktivierten Austauschprozesses bei $T = 140$ K für $\kappa_\mathrm{G} = 0\ \mathrm{s}^{-1}$. Die Funktionstüchtigkeit der numerischen Simulation ist damit nachgewiesen. Allerdings wurden noch keine Aussagen über die Temperaturabhängigkeiten der Linienbreiten getroffen. Darauf soll nachfolgend eingegangen werden.

In Abb. 3.16 ist ΔB_FWHM der simulierten Spektren von 20 K bis 300 K aufgetragen. Der Vorfaktor κ_0 wurde dabei auf null gesetzt um damit die thermisch aktivierten Prozesse auszuschalten. Im Wertebereich von $1 \times 10^5\ \mathrm{s}^{-1}$ bis etwa $1 \times 10^7\ \mathrm{s}^{-1}$ verursacht die Grundrate im simulierten Temperaturbereich eine Verbreiterung der ESR-Linie. Der Wert $\kappa_\mathrm{G} = 1 \times 10^5\ \mathrm{s}^{-1}$ ist mit dem Fall identisch, dass keine Austauschprozesse stattfinden sollen. Im rechten Teil des Diagrammes sieht man, dass die Verringerung der Linienbreite bei starkem Austausch im gesamten Temperaturbereich zu finden ist.

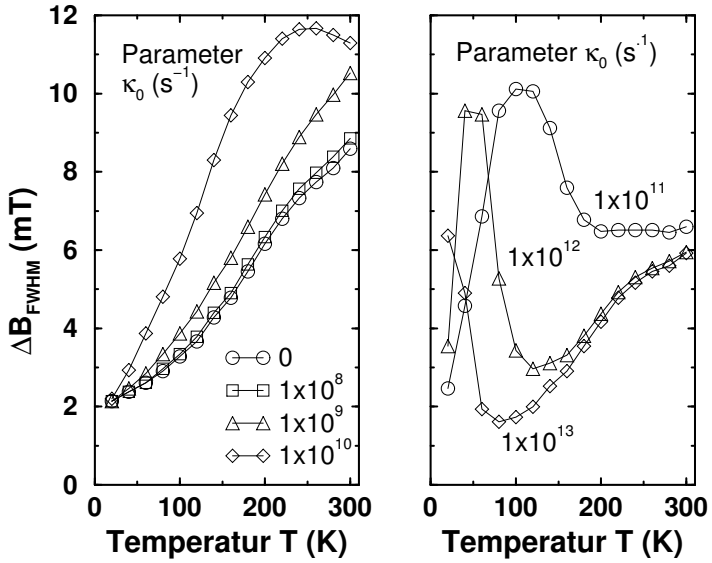

Abbildung 3.17: Linienbreiten der für verschiedene Temperaturen simulierten Spektren ohne Austausch durch die Grundrate κ_{G}.

Desweiteren wurde ΔB_{FWHM} für $\kappa_{\mathrm{G}} = 0\ \mathrm{s}^{-1}$ mit κ_0 als freier Parameter berechnet. Die Resultate sind in Abb. 3.17 dargestellt. Bei $T = 20$ K benötigt man ein $\kappa_0 > 1 \times 10^{10}\ \mathrm{s}^{-1}$ um den Effekt des Austausches bemerkbar zu machen. Überschreitet man diesen Wert, findet man eine Verbreiterung der Linie bei tiefen Temperaturen und mit zunehmender thermischer Aktivierung ein Einsetzen der Austauschverschmälerung bei höheren Temperaturen. Man erkennt wieder das für Austauschprozesse typische Verhalten.

Vergleicht man die beiden bisher beschriebenen Grenzfälle, erkennt man, dass beide separat die experimentelle Wirklichkeit, wie sie in Abb. 3.5 zu sehen ist, nicht beschreiben. Wir benötigen eine Kombination von Austauschprozessen, die die Linie bei tiefen Temperaturen verbreitert und dann hin zu höheren Temperaturen sukzessive bis auf die homogene Linienbreite wieder verschmälert. Letztendlich benötigt man also, wie im Ansatz bereits aufgeführt, eine Kombination aus den beiden beschriebenen Austauschprozessen.

Zum Abschluss werden die Messdaten mit einem geeigneten Parametersatz an die experimentellen Daten angepasst, wie es in Abb. 3.18 zu sehen ist. Im Rahmen der Messungenauigkeiten stimmt die Simulation für $T > 40$ K sehr gut mit dem

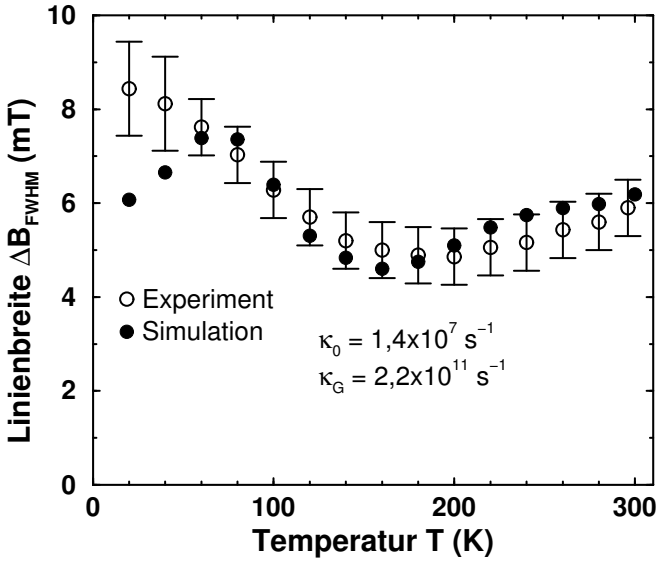

Abbildung 3.18: Anpassung der experimentell bestimmten Linienbreiten.

Experiment überein. Bei niedrigeren Temperaturen unterschreiten die simulierten Werte die experimentellen Daten. Die Grundaustauschrate κ_{G} reicht nicht aus, um durch Austauschprozesse die eigentlich schmale Linie auf die experimentell bestimmten Werte zu verbreitern. Für den sehr großen Wert von κ_{G} gibt es keine plausible physikalische Legitimation. Deshalb ist diese erste Modellvorstellung kritisch zu betrachten. Eine gute Anpassung der experimentell bestimmten Linienbreiten gelingt mit der im nächsten Abschnitt präsentierten Modellvorstellung, bei der von einer unterschiedlichen Lokalisierung der Bandausläuferzustände ausgegangen wird.

3.3.3 Unterschiedliche Lokalisierung im Ortsraum

Eine Verteilung von g-Werten kann auch durch die unterschiedliche räumliche Lokalisierung der Elektronenspins verursacht werden. Bei der Erläuterung der Gedankenmodelle im Abschnitt 3.2.1 wurde darauf bereits eingegangen. Die dort gemachten Aussagen werden jetzt herangezogen, um eine weitere numerische Simulation unter Berücksichtigung von Austauschprozessen durchzuführen. Die Eckpunkte dieser zweiten Simulation sind:

- Die Bandausläuferelektronen sollen aufgrund ihrer unterschiedlichen Lokalisierung im Ortsraum verschiedene g-Werte haben.
- Austauschprozesse durch Sprünge der Bandausläuferelektronen zwischen verschiedenen Bandausläuferzuständen mit unterschiedlichen g-Faktoren werden berücksichtigt.
- Zwischen den verschiedenen Bandausläuferzustände seien Energiebarrieren, die für den Austauschprozess überwunden werden müssen.

Beginnen wir mit dem ersten Punkt. Im Experiment wird bei $T = 20$ K eine annähernd symmetrische Linie mit 8,4 mT bei $g = 1,998$ detektiert. Für diese Simulation wurde deshalb für die Bandausläuferzustände eine g-Wertverteilung gewählt, die bei $T = 0$ K zu einer symmetrischen Linie mit 8,6 mT Linienbreite und einem Resonanzpunkt bei $g = 1,998$ führt. Erfüllt wurde diese Bedingung durch eine Verteilung von g-Faktoren im Bereich von $1,991 < g < 2,0055$, wobei die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände einer Gauss-Verteilung genügte:

$$w_k(g_k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} \exp\left(-\frac{(k-\frac{N}{2})^2}{2\sigma_0^2}\right) \tag{3.35}$$

mit

$$\sigma_0 = \frac{N}{6\sqrt{2\ln 2}} \tag{3.36}$$

und $k = 1 \ldots N$. Die Form von Gl. 3.36 ermöglicht N zu variieren, ohne die Verteilungsbreite der Gauss-Funktion zu beeinflussen. Die Anzahl der verschiedenen Zustände wurde für die hier gezeigten Simulationsergebnisse auf $N = 50$ fixiert. Für die g-Faktoren der N verschiedenen Zustände gilt

$$g_k = 1,991 + \frac{2,0055 - 1,991}{N} \,. \tag{3.37}$$

Ein Elektronenspin soll zwischen jeweils zwei Zuständen hin und her springen können. Er muss dabei eine Energiebarriere überwinden. Die Barrierenhöhe ΔE zwischen jeweils zwei Zuständen wurde durch einen speziellen Zufallsgenerator ausgewürfelt, dessen generierten Werte Z_{rand} waren wiederum Gauss-verteilt um null positioniert. Eine Verschiebung auf einen für die Simulation relevanten Wert für das Maximum der Gauss-Verteilung erfolgte durch Addition eines festen Wertes ΔE_{max} zu Z_{rand}. Zusätzlich wurde die Verteilungsbreite durch Multiplikation

mit einer Konstanten C_{vb} variiert. Zusammengefasst wurde aus jeder zufallsgenerierten Zahl nach der Formel

$$\Delta E = \Delta E_{\mathrm{max}} + C_{\mathrm{vb}} \cdot Z_{\mathrm{rand}} \tag{3.38}$$

die Zufallsbarrierenhöhe berechnet, wobei Werte $\Delta E \leq 0$ eV neu ausgewürfelt wurden.
Der Austausch soll durch einen reinen thermisch aktivierten Prozess zustande kommen. Es gilt deshalb

$$\kappa_{kj} = \kappa_{jk} = \kappa_{\mathrm{therm}} \tag{3.39}$$

mit

$$\kappa_{\mathrm{therm}} = \kappa_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{\mathrm{k}T}\right) \ . \tag{3.40}$$

Für eine gegebene Temperatur wurden jeweils 100 verschiedene Sätze an Barrierenhöhen für die Austauschmatrix ausgewürfelt und dann jeweils das dazugehörige Spektrum berechnet. An dem über alle 100 Einzelspektren aufsummierten finalen Spektrum wurden die Linienbreite und der g-Faktor analysiert.
Aufgrund der sehr langen Rechenzeit für die numerische Simulation eines Spektrums wurde nur eine begrenzte Anzahl von Parametersätzen verwendet. Freie Parameter waren κ_0, ΔE_{max} und C_{vb}. Alle anderen Parameter wurden auf die zuvor erwähnten Werte fixiert.
Die bestmögliche Anpassung der Messdaten im Rahmen dieser Simulation gelang mit den Werten $\Delta E_{\mathrm{max}} = 65$ meV, $C_{\mathrm{vb}} = 30$ meV und $\kappa_0 = 1,2 \times 10^{10}$ s^{-1}, wie in Abb. 3.19 zu sehen ist. Wie verlangt fallen die simulierten Linienbreiten beim Temperaturanstieg ab, um nach Durchlaufen eines Minimums bei $T = 200$ K wieder kontinuierlich anzusteigen. Der g-Faktor der simulierten ESR-Linie zeigt eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit (siehe Abb. 3.20).
Die mit dem zuvor genannten Parametersatz simulierten Spektren für eine Auswahl an Temperaturen sind in Abb. 3.21 dargestellt. Bei $T = 20$ K reicht die Summation von 100 Einzelspektren noch nicht aus, um Unterstrukturen im Spektrum auszugleichen. Ansonsten erhält man über den gesamten Temperturbereich die notwendige symmetrische Linienformen.
Wie sich die simulierten Linienbreiten für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit von ΔE_{max}, C_{vb} und κ_0 ändern, ist in Abb. 3.22, Abb. 3.23 und Abb. 3.24 zu sehen. Ausgangspunkt zur Simulation der Datensätze für diese Diagramme war der bereits oben genannte Parametersatz $\Delta E_{\mathrm{max}} = 65$ meV,

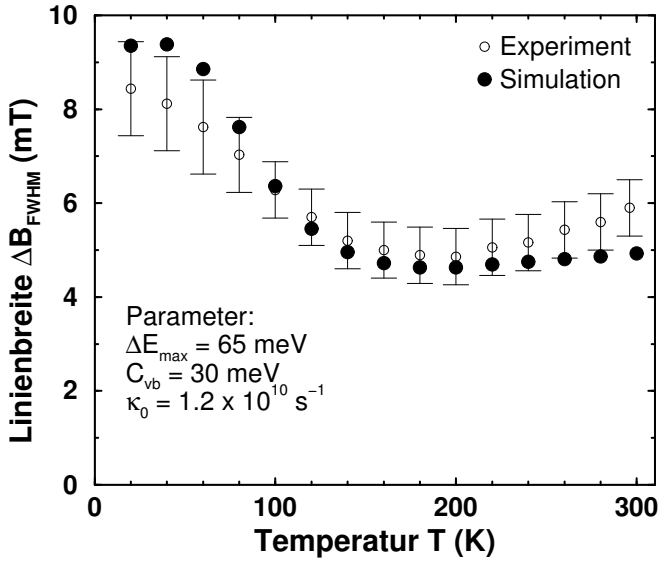

Abbildung 3.19: Vergleich zwischen den simulierten und den experimentell bestimmten Linienbreiten. Die bestmögliche Anpassung gelang im Rahmen dieser Simulation mit dem im Diagramm notierten Parametersatz.

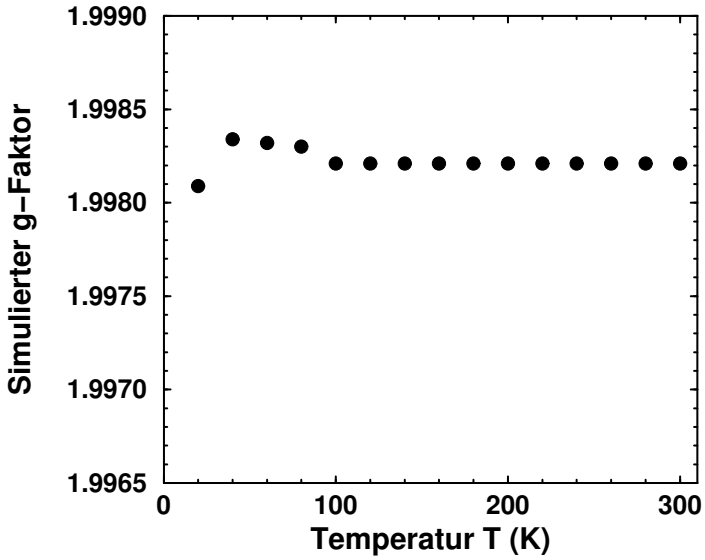

Abbildung 3.20: Simulierter g-Faktor.

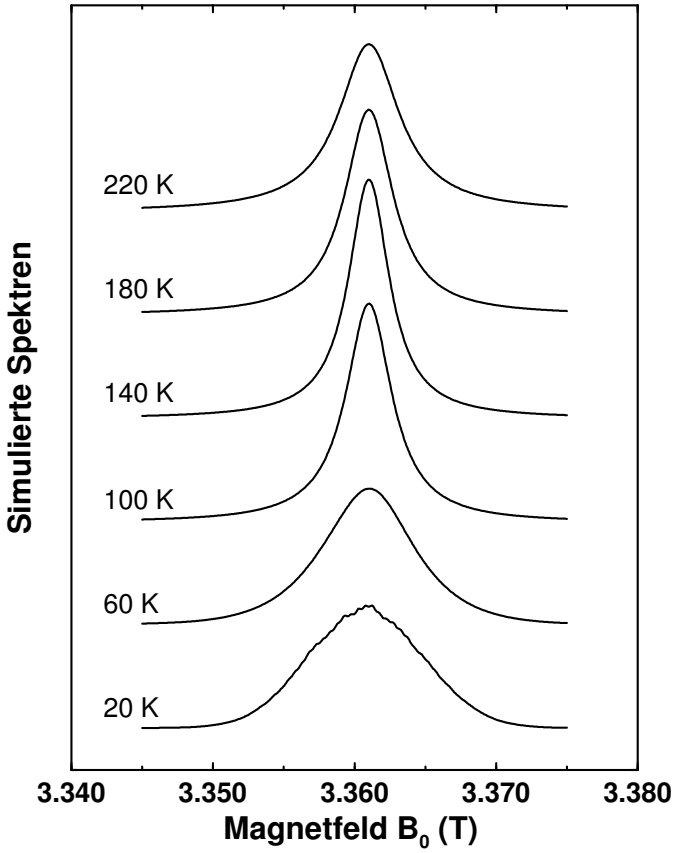

Abbildung 3.21: Simulierte Spektren für verschiedene Temperaturen. Es wurden für jedes Spektrum 512 Datenpunkte über der B_0-Achse mit $\Delta E_{\max} = 65$ meV, $C_{\mathrm{vb}} = 30$ meV und $\kappa_0 = 1,2 \times 10^{10}$ s^{-1} simuliert, wie im Text beschrieben. Bei $T = 20$ K reicht eine Summation über 100 Einzelsprektren noch nicht aus, um Unterstrukturen auszumitteln.

$C_{\mathrm{vb}} = 30$ meV und $\kappa_0 = 1,2 \times 10^{10}$ s^{-1}. Zur Simulation der Datensätze wurde jeweils ein Parameter dieses Parametersatzes erniedrigt bzw. erhöht und die anderen Parameter auf den gerade genannten Werten festgehalten.

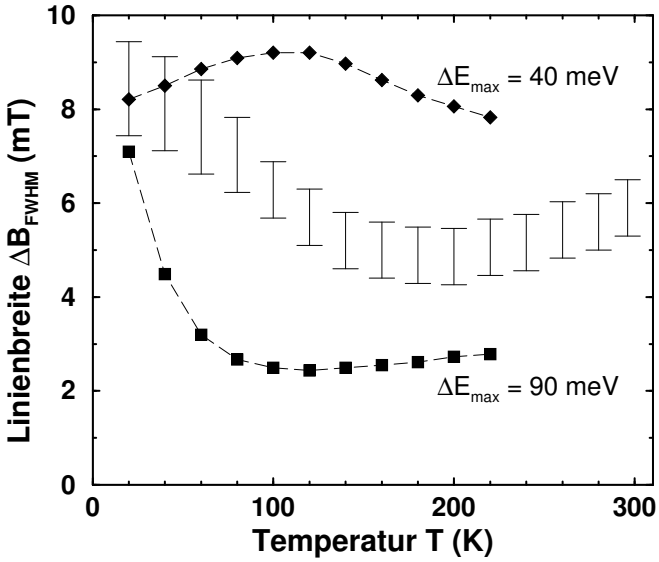

Abbildung 3.22: Simulierte Linienbreiten für verschiedene Temperaturen. Für die maximale Barrierenhöhe wurden die Werte $\Delta E_{\max} = 40$ meV und $\Delta E_{\max} = 90$ meV verwendet. Die anderen freien Parameter C_{vb} und κ_0 hatten den gleichen Wert wie bei der Simulation der besten Anpassungskurve, die in Abb. 3.19 zuvor gezeigt wurde ($C_{\mathrm{vb}} = 30$ meV, $\kappa_0 = 1,2 \times 10^{10}$ s^{-1}). Mit aufgenommen in das Diagramm sind die Fehlerbalken der experimentell bestimmten Linienbreiten.

3.3.4 Zusammenfassung

Die Experimente mit µc-Si:H im W-Band zeigen, dass die Linienbreite des ESR-Signals bei tiefen Temperaturen einen bedeutenden inhomogenen Beitrag hat, der unterhalb $T = 200$ K stark ansteigt. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Effekt erstmalig präsentiert. Um die Physik hinter dieser inhomogenen Verbreiterung besser verstehen zu können, wurden in diesem Kapitel zwei Modelle vorgeschlagen, die in numerischen Simulationen umgesetzt wurden.
Im ersten Modell wird davon ausgegangen, dass das Signal durch Bandausläuferelektronen zustande kommt, die energetisch unterschiedlich in der Bandlücke positioniert sind. Stärker lokalisierte oder tiefer in der Bandlücke liegende Bandausläuferelektronen haben dabei einen höheren g-Faktor als Bandausläuferelektronen knapp unter dem Leitungsband. Diese g-Faktorverteilung verursacht im ESR-Spektrum die Überlagerung einer Vielzahl von Einzelspektren mit einem großen inhomogenen Anteil bei sehr tiefen Temperaturen. Die Abnahme der in-

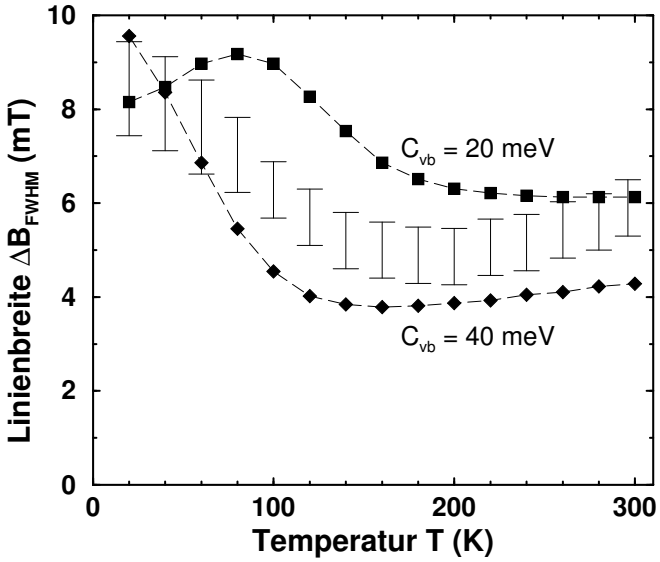

Abbildung 3.23: Simulierte Linienbreiten für verschiedene Temperaturen. Für den Parameter C_{vb} wurden die Werte 20 meV und 40 meV verwendet. Die anderen freien Parameter $\Delta E_{\max}$ und κ_0 hatten den gleichen Wert wie bei der Simulation der besten Anpassungskurve, die in Abb. 3.19 zuvor gezeigt wurde ($\Delta E_{\max} = 65$ meV, $\kappa_0 = 1,2 \times 10^{10}$ s^{-1}). Mit aufgenommen in das Diagramm sind die Fehlerbalken der experimentell bestimmten Linienbreiten.

homogenen Linienbreite erfolgt durch Austausch der Spins untereinander, wobei die Spins für den Austausch die Energiedifferenz zwischen den unterschiedlichen Energieniveaus durch thermische Aktivierung überwinden müssen. Problematisch erweist sich die Linienform der simulierten Spektren ohne ausgeprägten thermisch aktivierten Austausch, z.B. bei $T = 20$ K. Um die im Modell stark asymmetrische Linienform zu symmetrisieren, wurde eine Grundaustauschrate κ_{G} eingeführt, für die es bisher keine plausible physikalische Legitimation gibt. Außerdem ist bei der numerischen Simulation dieses Modells der g-Faktor temperaturabhängig, was wiederum ein Widerspruch zu den experimentellen Befunden ist.

Beim zweiten Modellvorschlag wird davon ausgegangen, dass die Verteilung von g-Werten durch eine unterschiedliche räumliche Lokalisierung der Elektronenspins verursacht wird. Zwischen den verschiedenen Sites sollen sich Energiebarrieren befinden, die die Elektronen mit Hilfe thermischer Energie überspringen können. Dieser Austausch der Spins zwischen verschiedenen Sites mit un-

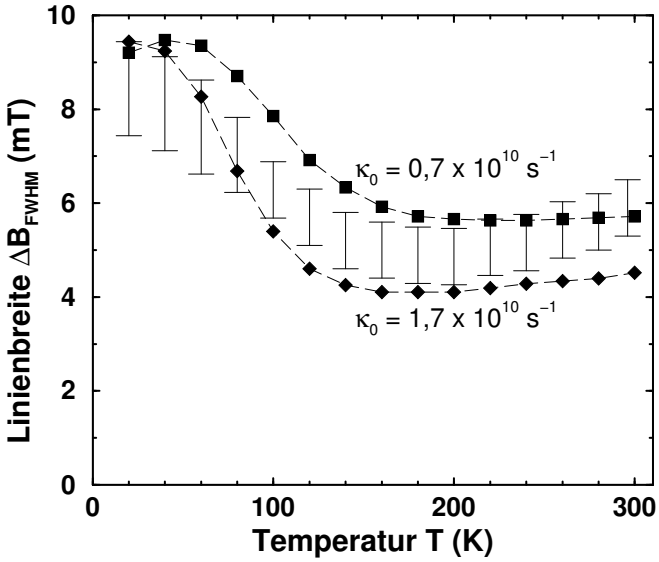

Abbildung 3.24: Simulierte Linienbreiten für verschiedene Temperaturen. Für den Vorfaktor der Austauschrate κ_0 wurden die Werte $\kappa_0 = 0,7 \times 10^{10}$ s^{-1} und $\kappa_0 = 1,7 \times 10^{10}$ s^{-1} verwendet. Die anderen freien Parameter $\Delta E_{\max}$ und C_{vb} hatten den gleichen Wert wie bei der Simulation der besten Anpassungskurve, die in Abb. 3.19 zuvor gezeigt wurde ($\Delta E_{\max} = 65$ meV, $C_{\mathrm{vb}} = 30$ meV). Mit aufgenommen in das Diagramm sind die Fehlerbalken der experimentell bestimmten Linienbreiten.

terschiedlichen g-Faktoren bewirkt eine Abnahme der inhomogenen Linienbreite bei Erhöhung der Temperatur. Für die numerische Simulation wurde sowohl für die g-Faktorverteilung als auch für die Energiebarrierenverteilung eine Gaussförmige Verteilungsfunktion angenommen. In diesem Modell sind die simulierten Spektren unabhängig von der Temperatur symmetrisch. Eine gute Anpassung der experimentell bestimmten Linienbreiten mit simulierten Werten war möglich. Außerdem zeigte der g-Faktor der simulierten Spektren wie im Experiment eine zu vernachlässigende Temperaturabhängigkeit.

Kapitel 4

Photoleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen

In diesem Kapitel werden Photostromexperimente präsentiert, die bei tiefen Temperaturen interessante Ergebnisse liefern. Wie gezeigt wird, ist der Ladungsträgertransport sensitiv auf Zustände, die energetisch unterhalb der Bandkante liegen. Dabei handelt es sich um flache Störstellen. Die durchgeführten Transportmessungen liefern uns deshalb Informationen über den Einfluss dieser Bandausläuferzustände auf den Stromtransport. Das Kapitel unterteilt sich in drei Abschnitte. In den ersten beiden Abschnitten werden temperaturabhängige bzw. feldabhängige Photostrommessungen präsentiert. Im letzten Abschnitt werden zwei Modelle vorgestellt, die eine Beschreibung der Messergebnisse in der Diskussion ermöglichen.

4.1 Temperaturabhängigkeit des Photostroms

Abbildung 4.1 zeigt das sogenannte Lebensdauer-Beweglichkeitsprodukt ($\mu\tau$-Produkt) der Wasserstoffserie für Temperaturen von 5 K bis zur Raumtemperatur. Es ist definiert als

$$\mu\tau = \frac{\sigma_{\mathrm{ph}}}{q\,G}\,. \tag{4.1}$$

Dabei ist σ_{ph} die Photoleitfähigkeit, q die Elementarladung und G die Generationsrate. Die Proben wurden bei der Messung in einem Helium-Durchflusskryostaten gekühlt und mit einem Helium-Neon-Laser (rotes Licht, Wellenlänge 632,8 nm) mit einer Flussdichte $\phi_{\mathrm{ph}} = 2,4\times10^{17}\ \mathrm{cm^{-2}s^{-1}}$ beleuchtet.

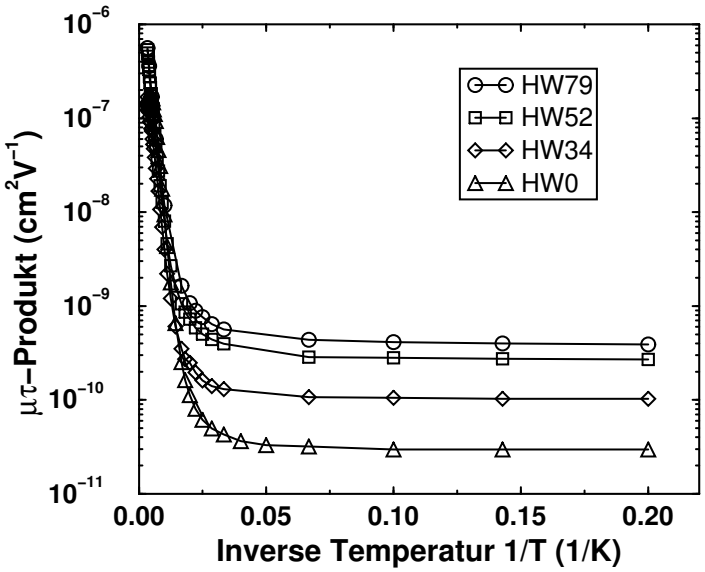

Abbildung 4.1: Beweglichkeits-Lebensdauer-Produkt über der Temperatur für die verschiedenen Proben der Wasserstoffserie.

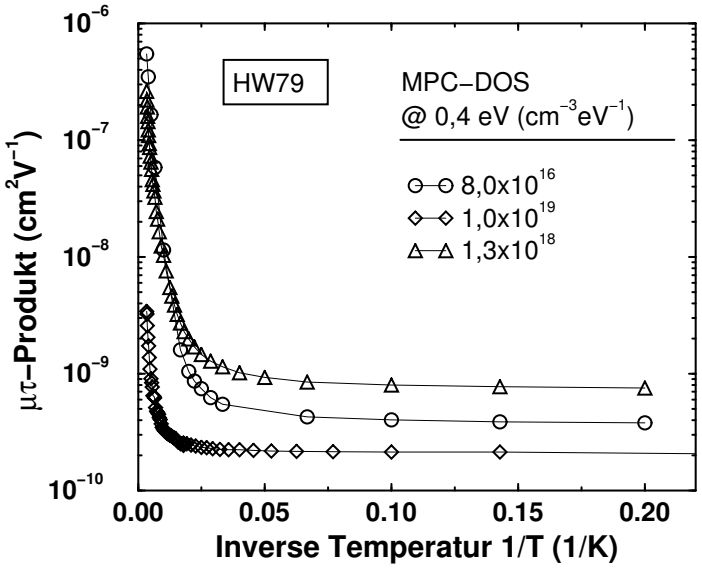

Abbildung 4.2: Beweglichkeits-Lebensdauer-Produkt über der Temperatur für die Probe HW79 für verschiedene MPC density of states (DOS).

Beim Abkühlen der Probe sinkt der Photostrom und damit auch das $\mu\tau$-Produkt um mehrere Größenordnungen. Uns interessiert vor allem das Verhalten bei tiefen Temperaturen. Bei $T < 40$ K ist für alle Proben $\mu\tau \approx$ const. Es gibt eine Tendenz zu kleineren Werten mit Abnahme der Kristallinität, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Unterschiede bei der Probe HW34, HW52 und HW79 durch die Messfehler kompensiert werden. Etwas aus der Reihe fällt allerdings die amorphe Probe HW0. Das $\mu\tau$-Produkt unterhalb 40 K ist gegenüber der Probe HW79 um über eine Größenordnung kleiner.
Im gesamten Temperaturbereich wurde außerdem der intensitätsabhängige Photostrom gemessen und aus diesen Messdaten der sogenannte Rose-Faktor γ [39] bestimmt, welcher definiert ist als

$$\sigma_{\mathrm{ph}} \propto \phi_{\mathrm{ph}}^{\gamma} \; . \tag{4.2}$$

Die Intensität des Laserlichtes wurde dabei mit Graufiltern um etwa zwei Größenordnungen variiert. Bei $T < 40$ K ist für alle Proben $\gamma \approx 1$.
Um die Abhängigkeit des $\mu\tau$-Produkts von der Defektdichte zu bestimmen, wurde die Probe HW79 mit hochenergetischen Elektronen bestrahlt und anschließend getempert (siehe Kapitel 6). In Abb. 4.2 ist das $\mu\tau$-Produkt für die Probe HW79 für verschiedene MPC-Defektdichten in der Bandlücke dargestellt. Obwohl sich der Photostrom bei Raumtemperatur um mehrere Größenordnungen ändert, variiert er für $T < 40$ K nur um den Faktor 3.

4.2 Feldabhängigkeit des Photostroms

In dieser Arbeit konnte für µc-Si:H ein Effekt nachgewiesen werden, der als *feldverstärkte Leitfähigkeit* bezeichnet wird [87]. Die Messungen erfolgten wieder bei Temperaturen unterhalb 50 K bei stationärer Beleuchtung der Probe PE88 mit einem Helium-Neon-Laser. Dass dieser Effekt bei n-dotiertem µc-Si:H ebenfalls in der Dunkelleitfähigkeit repräsentativ ist, wurde von Kanschat gezeigt [10]. In Abb. 4.3 ist der inverse Widerstand $1/R$ über der elektrischen Feldstärke aufgetragen. Bei höheren elektrischen Feldern zeigt die beleuchtete Probe eine Abweichung vom ohmschen Verhalten. Im Dunkelstrom tritt dieser Effekt bei der hier verwendeten undotierten Probe nicht auf. Das ausgefüllte Datensymbol bei 20 K steht bei einem Wert des elektrischen Feldes, bei welchem der Photostrom um 50 % angestiegen ist. Das ohmsche Verhalten der Probe bei Raumtemperatur

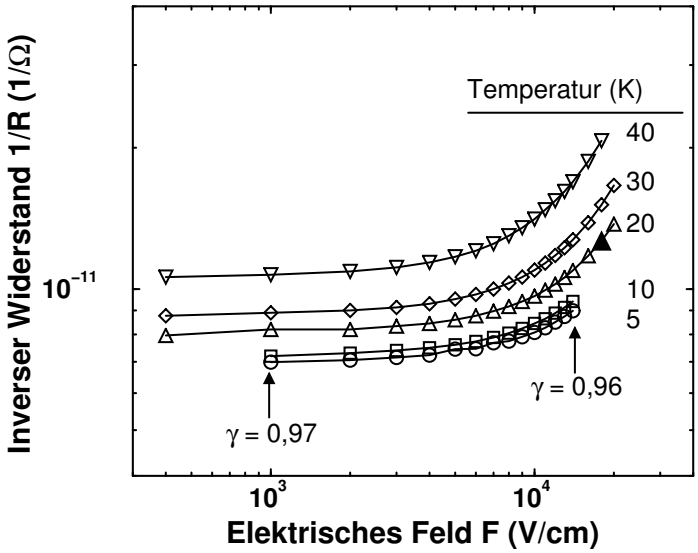

Abbildung 4.3: Feldabhängigkeit des Photostroms der Probe PE88, dargestellt über dem inversen Widerstand. Die Werte von γ, hier gezeigt für 5 K bei 10^3 Vcm^{-1} und $1,4 \times 10^4$ Vcm^{-1}, ändern sich nicht mit dem elektrischen Feld.

wurde überprüft. Der inverse Widerstand zeigte dabei einen leichten Anstieg von weniger als 10 % bei Anlegen des höchsten elektrischen Feldes. Abbildung 4.3 zeigt außerdem den Rose-Faktor γ für $T = 5$ K. Er ist typisch für diese tiefen Temperaturen – wie oben berichtet – und ändert sich nicht bei Verwendung von hohen Feldern.

4.3 Diskussion

Modell: Thermalisation und Energy-loss hopping

Der Effekt des fast konstanten Photostroms bei sehr tiefen Temperaturen, wie er in Abb. 4.1 zu sehen ist, wurde bereits früher u.a. von Hoheisel in a-Si:H beobachtet [88]. Um eine Erklärung für dieses Tieftemperturverhalten des Photostroms zu erhalten, gab es in der Vergangenheit zwei verschiedene Konzepte, die schematisch in Abb. 4.4 dargestellt sind. Im ersten Modellansatz ging Hoheisel davon aus, dass Transport und Rekombination vollständig entkoppelt sind. Die photogenerierten Ladungsträger relaxieren bis zur Bandkante (Thermalisation) und tragen

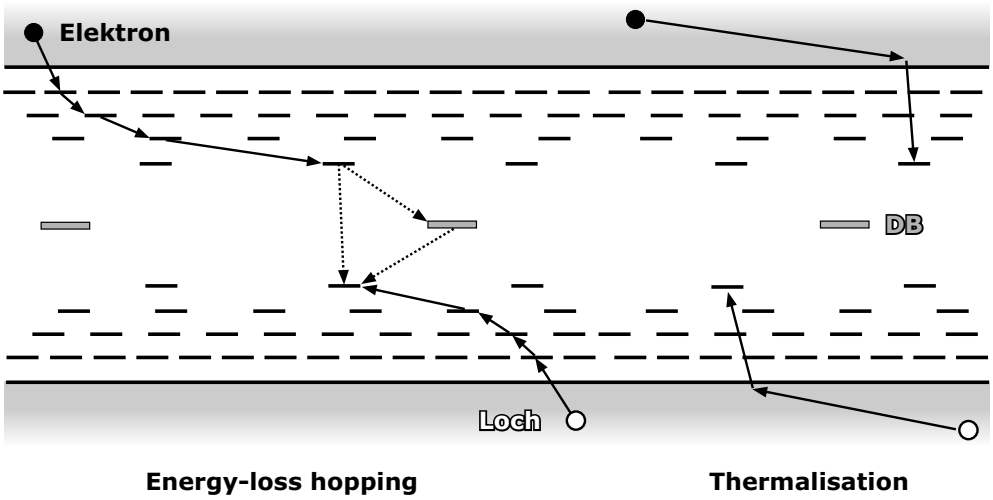

Abbildung 4.4: Ladungsträgertransport bei tiefen Temperaturen während der Energierelaxation der Elektronen und Löcher. Im energy-loss hopping Modell wird der Photostrom durch das Hüpfen der Ladungsträger auf Bandausläuferzuständen generiert. Im Thermalisationsmodell durch Driften in den ausgedehnten Bändern. Eine detaillierte Beschreibung erfolgt im Text.

während dieser kurzen Zeitspanne ($\tau \approx 10^{-11}$ s) den Photostrom. Anschließend werden sie in Bandausläuferzustände eingefangen. Eine erneute thermische Anregung ins Band ist aufgrund der tiefen Temperaturen unwahrscheinlich. Mit einer Bandbeweglichkeit $\mu \approx 1\ \mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$ ergibt sich damit die in a-Si:H gefundene Größenordnung des $\mu\tau$-Produkts von etwa $10^{-11}\ \mathrm{cm^2V^{-1}}$. Der Ansatz erklärt auch, dass die Photoleitfähigkeit bei sehr tiefen Temperaturen nahezu unabhängig von der Defektdichte ist. Außerdem beschreibt dieses Modell den experimentell gefundenen Wert des Rose-Faktors von $\gamma \approx 1$. Der Photostrom wird bei tiefen Temperaturen nicht duch die Rekombination von Elektronen mit Löchern oder Defekten limitiert, sondern durch die während der Thermalisation der Ladungsträger zurückgelegte Driftstrecke. Allerdings sollte σ_{ph} von der Anregungsenergie abhängen, was experimentell für a-Si:H nicht gefunden wird [89].

Das zweite Konzept wurde von Shklovskii *et al.* eingeführt [90]. Es geht vom Hüpfen der Ladungsträger auf im Ortsraum zufällig verteilten Zuständen ohne thermische Anregung aus, dem sogenannten *enery-loss hopping* (ELH). Die wesentlichen Merkmale dieses Modells werden nachfolgend aufgeführt. Nach der Photoanregung in einen Bandausläuferzustand kann sich ein Elektron-Loch-Paar durch Diffusion trennen oder aber strahlend rekombinieren. Beide konkurrieren-

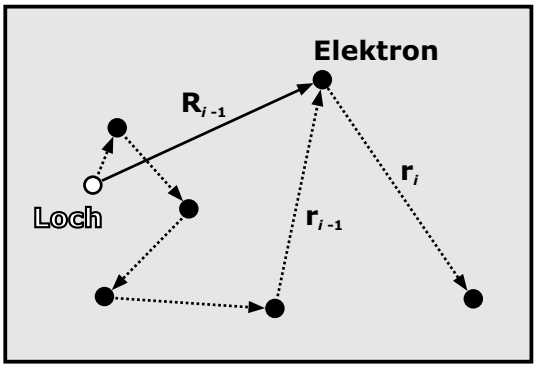

Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Hüpfprozesses beim energy-loss hopping im Ortsraum. Das Loch wird vereinfacht als fixiert angenommen. Mit jedem weiteren Hüpfvorgang i vergrößert sich die Distanz zum nächsten Bandausläuferzustand $\mathbf{r}_i$, weil der Ladungsträger gleichzeitig energetisch relaxiert und damit die Zustandsdichte der Bandausläuferzustände abnimmt. Mit $\mathbf{R}_i$ wird die Distanz zwischen Loch und Elektron bezeichnet.

de Prozesse erfolgen durch Tunneln. Für die Rekombination- und Diffusionsrate erhält man

$$\nu_{\mathrm{r}}(R) \;=\; \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{2R}{a}\right) \quad \text{bzw.} \tag{4.3}$$

$$\nu_{\mathrm{d}}(r) \;=\; \nu_0 \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \;. \tag{4.4}$$

Dabei bezeichnet R den Elektron-Loch-Abstand, r die Distanz des Ladungsträgers zum nächsten Bandausläuferzustand und a den Lokalisierungsradius der Wellenfunktion (siehe auch Abb. 4.5).
Intuitiv würde man annehmen, dass die strahlende Rekombination kurz nach der Generierung des Ladungsträgerpaares am wahrscheinlichsten ist. Dies ist jedoch nicht der Fall, weil die sogenannte *attempt-to-escape Frequenz* typischen Frequenzen für Phononen mit $\nu_0 \approx 10^{12} - 10^{13}$ s^{-1} entspricht, während die Größenordnung von $\tau_0^{-1} \approx 10^8$ s^{-1} durch das Dipolmatrixelement vorgegeben wird. Nach der Generierung, wenn sowohl R als auch r sehr klein sind, gilt $\nu_{\mathrm{d}} \gg \nu_{\mathrm{r}}$. Das Elektron-Loch-Paar separiert sich durch ELH. Geht man von einer monoexponentiell abfallenden Bandausläuferzustandsdichte in der Bandlücke aus, ist leicht ersichtlich, dass im Mittel jeder weitere Folgesprung eines Ladungsträgers eine sukzessiv größere Distanz überwinden muss, weil der Ladungsträger gleichzeitig mit dem Sprung im Ortsraum Energie verliert. Ab einer gewissen Distanz $R = R_{\mathrm{m}}$

befinden sich die Elektronen im Mittel im gleichen Abstand zu Löchern anderer Ladungsträgerpaare, wobei gilt

$$R_{\mathrm{m}} = n^{-\frac{1}{3}} \,, \quad n\text{: Ladungsträgerdichte}\,. \tag{4.5}$$

Damit wird die sogenannte *nongeminate recombination*, also die Rekombination eines Elektrons und eines Loches verschiedener Elektron-Loch-Paare, wichtig. Der Photostrom wird von Elektronen und Löchern gespeist, die so rekombinieren. Ladungsträgerpaare, die *geminate* rekombinieren, liefern keinen Beitrag, weil das Dipolmoment, das durch die Diffusion des Ladungsträgers entsteht, durch den Rekombinationsschritt ausgelöscht wird. Für den in Gl. 4.5 gezeigten Fall berechnet sich die Photoleitfähigkeit wie in [90] gezeigt zu

$$\sigma_{\mathrm{ph}} = G\,\frac{q^2 a^2}{12\,E_0}\ln(\nu_0\tau_0)\,L \tag{4.6}$$

mit

$$L = \ln[G\,\tau_0 (a/2)^3 L^2 \ln(\nu_0\tau_0)]^{-1} \propto n^{-\frac{1}{3}} \tag{4.7}$$

und

$$\gamma = 1 - L^{-1}\,. \tag{4.8}$$

Dabei ist G die Generationsrate und E_0 die Bandausläufersteigung für eine monoexponentiell verlaufende Bandausläuferzustandsdichte. Weil E_0 und a der Bandausläuferzustände nicht mehr als um einen Faktor 2 variieren, erwartet man für eine breite Palette amorpher Halbleiter die gleiche Größenordnung für das $\mu\tau$-Produkt. Das Modell bestätigt damit experimentelle Resultate für a-Si:H [88]. Shklovskii berechnete außerdem $\gamma = 0,93$. Dieser Wert stimmt ebenfalls gut mit dem Experiment überein. Bisher wurden keine Aussagen über die Auswirkungen der DBs auf den Photostrom gemacht. Für hohe DB-Defektdichten N_{DB} gibt Fritzsche an, dass n durch N_{DB} zu ersetzen ist [91]. Damit wird die mittlere Separation eines Elektron-Loch-Paares durch den Abstand zum nächsten Defekt limitiert, ist aber dennoch nur schwach ($\propto N_{\mathrm{DB}}^{-1/3}$) von der Defektdichte abhängig, was das experimentelle Ergebnis für a-Si:H ebenfalls erklären kann.

Modell der effektiven Temperatur

Die Diskussion der feldabhängigen Tieftemperaturleitfähigkeit erschien ebenfalls in der Literatur über a-Si:H. Zum ersten Mal berichteten darüber Stachowitz *et al.* [92]. In der Folge wurde von Marianer und Shklovskii der sogenannte

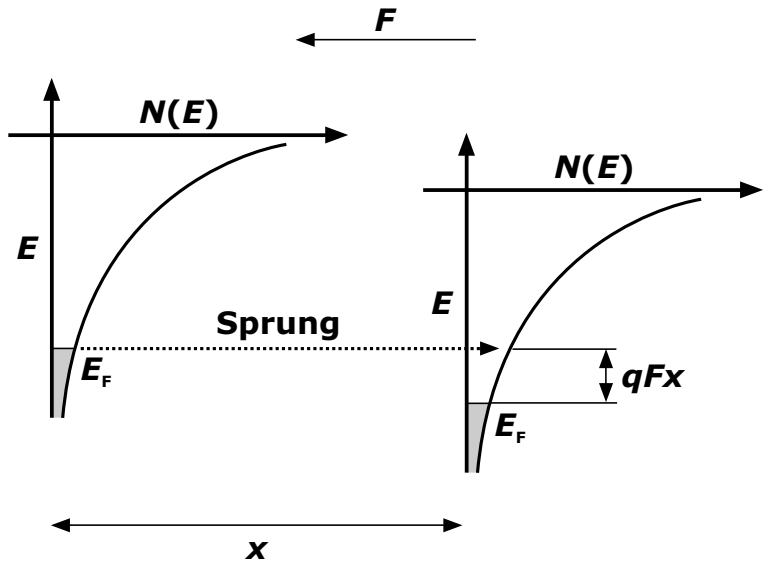

Abbildung 4.6: Sprung eines Elektrons in den Bandausläuferzuständen gegen das elektrische Feld. Aufgund der Bandverbiegung sieht das hüpfende Elektron in Transportrichtung eine höhere Dichte von Bandausläuferzuständen.

effective temperature approach (ETA) zur Erklärung dieses Effektes eingeführt [93]. In dem Modell zeigen die Autoren, dass das elektrische Feld eine ähnliche physikalische Rolle wie die Temperatur spielt. Schematisch ist dies in Abb. 4.6 zu sehen. Sie zeigt die durch das elektrische Feld gegeneinander verschobenen „Bänder“, durch die ein Elektron in Transportrichtung eine höhere Anzahl von Zielzuständen sieht. Gleichzeitig wird die Energie des hüpfenden Elektrons bei Überwindung der Distanz x relativ zur Bandkante erhöht. Im Grenzfall $T = 0$ K wird die Verteilungsfunktion der Elektronen in den Bandausläufern nur durch das elektrische Feld bestimmt. Dies legt die Einführung einer effektiven feldabhängigen Temperatur $T_{\text{eff}} = qFa/2k_{\text{B}}$ nahe. Für endliche Temperaturen finden Marianer und Shklovskii aus Computersimulationen

$$T_{\text{eff}}^2 = T^2 + \left(0,67\,\frac{qFa}{k_{\text{B}}}\right)^2 \quad . \tag{4.9}$$

Das die Einführung von T_{eff} für Photostrommessungen gerechtfertigt ist, zeigten später Palsule *et al.* [94]. Aus Ihren Photostrommessungen mit a-Si:H bestimmten sie für T_{eff} den formellen Zusammenhang

$$T_{\text{eff}} = T + T\left(\frac{qFa}{2k_{\text{B}}T}\right)^{\frac{4}{3}} \quad . \tag{4.10}$$

Diskussion der experimentellen Daten

Zhou *et al.* [95] berichteten als erste über die konstanten Photoströme bei tiefen Temperaturen in µc-Si:H aus PECVD-Anlagen. Eigene Arbeiten [87] zeigen, dass dieser Effekt auch für µc-Si:H, hergestellt durch die HWCVD, ein generelles Merkmal ist. Die für alle Proben der Wasserstoffserie gefundenen temperaturunabhängigen Photoströme und $\gamma \approx 1$ unterhalb 40 K legen die Interpretation über die zuvor besprochenen Modelle (Thermalisation/ELH) nahe. D.h. der Transport erfolgt während der Energierelaxation der Ladungsträger, wobei die Defektdichtenunterschiede zu vernachlässigen sind. Um eine Einschränkung auf ein Modell vornehmen zu können, muss zusätzlich die Feldabhängigkeit des Photostroms beachtet werden.

Qualitativ beschreibt der ETA das experimentell gefundene Verhalten des Photostroms bei hohen elektrischen Feldstärken. Durch die Bandverbiegung haben die Ladungsträger in Transportrichtung eine höhere Anzahl von Zielzuständen und eine bessere energetische Ausgangslage für den weiteren Transport. Damit ist ausgeschlossen, dass der Photostrom durch die Drift während der Thermalisation der Elektronen in ausgedehnten Zuständen entsteht. Die Schlussfolgerung aus diesen Resultaten ist, dass der Photostrom bei tiefen Temperaturen durch ELH erfolgt.

Aus der Feldabhängigkeit des Photostroms bei $T = 40$ K, wurde die Lokalisierungslänge abgeschätzt. Beim höchsten Wert für F ist wie in Abb. 4.7 dargestellt die Photoleitfähigkeit etwa 65 % größer als sie ohne die Feldabhängigkeit wäre. Eigene Messungen zeigten, dass mit einer Erhöhung der Probentemperatur um etwa 15 K bei niedrigen Feldstärken die gleiche Leitfähigkeitserhöhung $\Delta\sigma_{\mathrm{ph}}$ erzielt wird. Damit ist bei 40 K beim höchsten Feldwert $T_{\mathrm{eff}} \approx 55$ K. Nach Gl. 4.10 erhält man für die Lokalisierungslänge den Wert $a \approx 1,8$ nm. Er liegt in der Nähe des Wertes $a = 1,1$ nm, den Carius *et al.* aus der temperaturabhängigen Dunkelleitfähigkeit von P-dotiertem µc-Si:H bestimmten [96].

Das $\mu\tau$-Produkt der amorphen Probe HW0 ist kleiner als für die µc-Si-Proben und liegt an der oberen Grenze dessen, was Hoheisel [88] in a-Si:H findet ($\mu\tau = 4 \times 10^{-12} - 2 \times 10^{-11}$ cm^{2}V^{-1} für $T = 10$ K). Bestätigt wird das höhere $\mu\tau$-Produkt für µc-Si:H von Kanschat [10] und Carius *et al.* [96] ohne näher auf die physikalischen Hintergründe einzugehen. In Gl. 4.6 und Gl. 4.7 findet man mehrere Parameter, die dafür in Frage kommen. Diese Gleichungen wurden zur analyti-

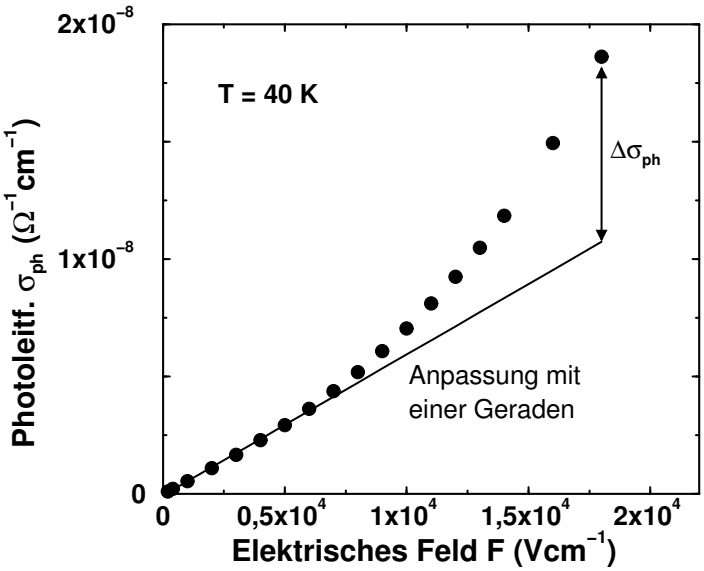

Abbildung 4.7: Feldabhängigkeit der Photoleitfähigkeit der Probe PE88 für $T = 40$ K. Bei niedrigen Feldstärken erhöht sich die Leitfähigkeit linear, wie durch die Anpassung mit einer Geraden an die ersten acht Messpunkte angedeutet. Beim höchsten Feldwert weicht σ_{ph} um $\Delta\sigma_{\mathrm{ph}}$ von der Interpolation dieser Geraden zu höheren Feldstärken ab.

schen Berechnung des $\mu\tau$-Produkts unter Zuhilfenahme von Maple herangezogen. Die fixierten Parameter hatten dabei die Werte $a = 100$ nm, $E_0 = 0,025$ eV bzw. $\nu_0\tau_0 = 10^4$ [90]. In Abb. 4.8, Abb. 4.9 und Abb. 4.10 sind die Ergebnisse dieser Berechnung dargestellt.

Dass die Ursache für das gegenüber a-Si:H erhöhte $\mu\tau$-Produkt in anderen Werten für ν_0 und τ_0 liegt, wird ausgeschlossen. Aufgrund der logarithmischen Abhängigkeit führt eine starke Änderung dieser Parameter zu einer kaum bemerkbaren Variation im $\mu\tau$-Produkt. Die reziproke Abhängigkeit von E_0 muss dagegen berücksichtigt werden. Wäre E_0 in µc-Si:H um den Faktor 10 kleiner als in a-Si:H, könnte man die Messergebnisse interpretieren. Werte für die Bandausläufersteigung von $E_0 \approx 2$ meV entsprechen aber nicht der experimentellen Realität (siehe Abschnitt 6.2.1). Das $\mu\tau$-Produkt hängt schließlich sehr stark von der Lokalisierungslänge a ab. Sie geht in Gl. 4.6 mit der zweiten Potenz ein. Verwendet man den zuvor bestimmten Wert $a = 1,8$ nm (a-Si:H: $a = 1,0$ nm) und ansonsten die gleichen Parameter wie Shklovskii [90], erhält man gegenüber a-Si:H eine

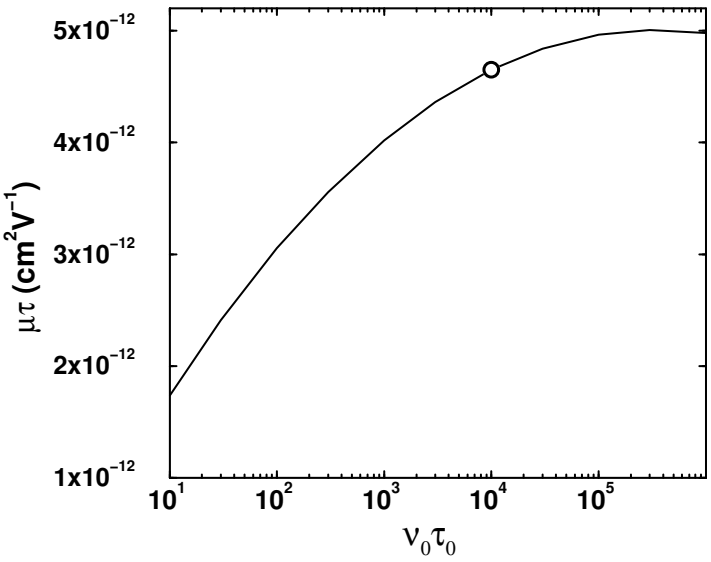

Abbildung 4.8: Berechnetes $\mu\tau$-Produkt in Abhängigkeit von $\nu_0\tau_0$ nach Gl. 4.6 und Gl. 4.7 [90]. Die Lokalisierungslänge und der Bandausläuferparameter waren bei der Simulation $a = 1$ nm bzw. $E_0 = 0,025$ eV. Der Datenpunkt $\circ$ zeigt den in [90] angegebenen Wert für a-Si:H mit diesen Werten für a und E_0.

Erhöhung des $\mu\tau$-Produkts um den Faktor 3. Sie reicht nicht aus, um die Unterschiede zwischen a-Si:H und µc-Si:H im ELH-Modell zu erklären. Nach Abb. 4.10 müsste die Lokalisierungslänge einen Wert von ungefähr 10 nm erreichen. Er erscheint für einen lokalisierten Zustand deutlich zu groß.

Über die Ursache des erhöhten $\mu\tau$-Produkts in µc-Si:H kann nur spekuliert werden. Die Ursache liegt sicherlich in der inhomogenen Struktur von µc-Si:H. Aufgrund der gleichen Größenordnung der Absorptionskoeffizienten von c-Si und a-Si:H im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Laserlichtes sollte der überwiegende Anteil der Ladungsträgergeneration in hochkristallinen Proben innerhalb der kristallinen Körner und Säulen stattfinden. Die dortige gute Driftmöglichkeit im Nanometerbereich bis zu den Korn- oder Säulengrenzen könnte gegenüber a-Si:H den Photostrom erhöhen. Der weitere Ladungsträgertransport muss dann aber durch Bereiche mit hohen Bandausläuferzustandsdichten erfolgen um die temperaturunabhängigen Photoströme bei tiefen Temperaturen erklären zu können. Diesen Aussagen liegt die Idee zugrunde, die Drift in den kristallinen Körnern als einen relativ großen *ersten Sprung* im ELH-Modell aufzufassen.

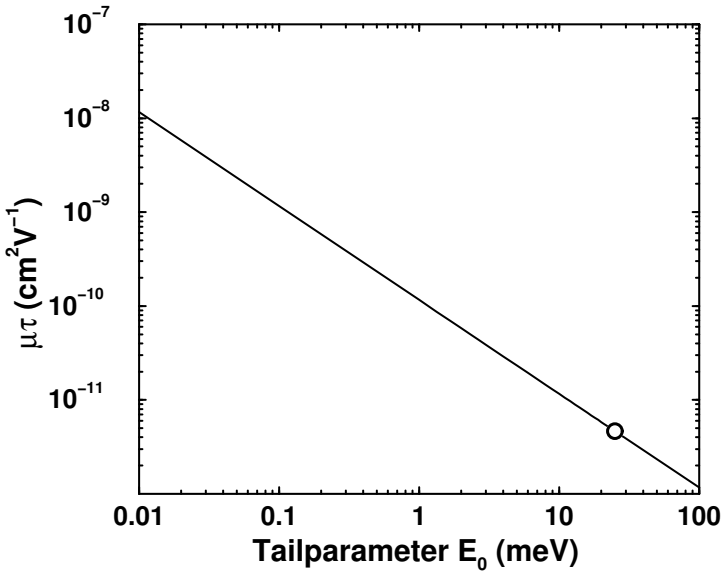

Abbildung 4.9: Berechnetes $\mu\tau$-Produkt in Abhängigkeit von E_0 nach Gl. 4.6 und Gl. 4.7 [90]. Die Lokalisierungslänge und das Produkt $\nu_0\tau_0$ waren bei der Simulation $a = 1$ nm bzw. $\nu_0\tau_0 = 10^4$. Der Datenpunkt $\circ$ zeigt den in [90] angegebenen Wert für a-Si:H mit diesen Werten für a und $\nu_0\tau_0$.

Wenn jeder in kristallinen Bereichen generierter Ladungsträger diesen Sprung während seiner Lebensdauer vollziehen kann, liefert er einen konstanten Beitrag zum weiterhin temperaturunabhängigen Photostrom.

Die meisten Details der hier gezeigten Messdaten lassen sich trotz der stark inhomogenen Struktur von µc-Si:H überraschenderweise durch das ELH-Modell und den ETA beschreiben. Diese Erkenntnis befähigt uns die möglichen Leitungspfade bei tiefen Temperaturen einzuschränken. Die Ladungsträgerdrift muss überwiegend durch Bereiche mit hohen Bandausläuferzustandsdichten, analog zum a-Si:H, erfolgen. Auf Grund der Strukturkenntnisse erwartet man an Säulengrenzen und an Korngrenzen einen Grad der Unordnung, der Bandausläuferzustände verursacht. Der Ladungsträgertransport bei tiefen Temperaturen erfolgt deshalb entlang der Säulengrenzen und/oder der Korngrenzen, wie es in Abb. 4.11 zu sehen ist.

Die Temperaturunabhängigkeit des Photostroms schließt ausgeprägte Perkolationspfade durch kristalline Bereiche aus, weil der Transport in c-Si auch bei tiefen Temperaturen thermisch aktiviert ist. Ein temperaturabhängiger und ein tempe-

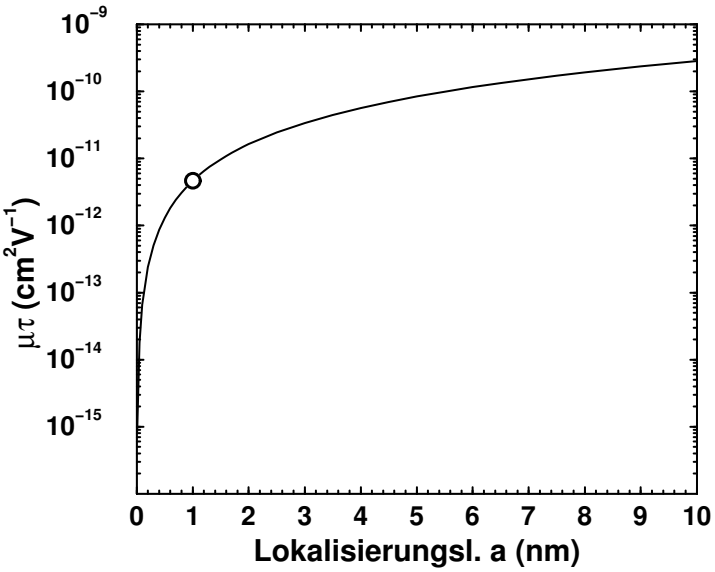

Abbildung 4.10: Berechnetes $\mu\tau$-Produkt in Abhängigkeit von der Lokalisierungslänge a nach Gl. 4.6 und Gl. 4.7 [90]. Die Bandausläufersteigung und das Produkt $\nu_0\tau_0$ waren bei der Simulation $E_0 = 0,025$ eV bzw. $\nu_0\tau_0 = 10^4$. Der Datenpunkt $\circ$ zeigt den in [90] angegebenen Wert für a-Si:H mit diesen Werten für E_0 und $\nu_0\tau_0$.

raturunabhängiger Leitungspfad würde in der Summe ein temperaturabhängigen Stromtransport bedeuten, was den experimentellen Ergebnissen widerspricht.
Die Messergebnisse zeigen außerdem, dass µc-Si:H unabhängig von der Materialgröße Kristallinität ein ähnliches $\mu\tau$-Produkt unteralb 40 K hat. Unabhängig von der Kristallinität der Proben folgt der Photostrom den selben Gesetzen.

4.4 Zusammenfassung

Mikrokristallines Silizium zeigt bei $T < 40$ K eine temperaturunabängige aber feldabhängige Photoleitfähigkeit. Der Wert des $\mu\tau$-Produkts ist größer als bei a-Si:H und hängt gegenüber dem Wert bei Raumtemperatur kaum von der Defektdichte ab.
Die daraus resultierenden Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Der Ladungsträgertransport im Photostrom bei tiefen Temperaturen er-

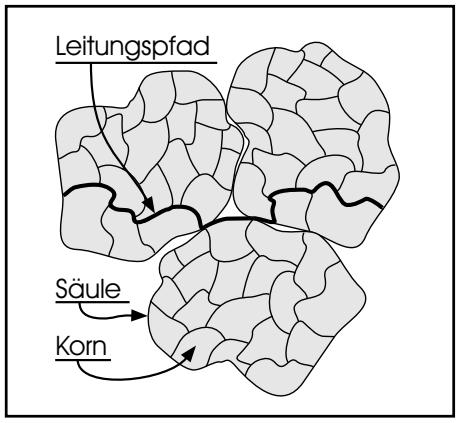

Abbildung 4.11: Leitungspfad beim energy-loss hopping. Der Ladungsträgertransport erfolgt durch Bereiche mit hohen Bandausläuferzustandsdichten analog zum amorphen Silizium.

folgt durch energy-loss hopping und nicht allein durch Thermalisation der Ladungsträger. Überraschenderweise, kann trotz der inhomogenen Materialstruktur von µc-Si:H das für das homogen strukturierte a-Si:H entwickelte energy-loss hopping Modell angewendet werden.

- Daraus resultiert, dass der Ladungsträgertransport durch Bereiche mit hohen Bandausläuferzustandsdichten erfolgen muss. Sie erwartet man vor allem an den Korn- und Kolumnengrenzen.

- Aufgrund der Temperaturunabhängigkeit des Photostroms bei tiefen Temperaturen werden ausgeprägte Perkolationspfade durch kristalline Bereiche ausgeschlossen.

In Kapitel 5 wird gezeigt, dass die Ergebnisse der elektrisch detektierten Elektronenspinresonanz stimmig sind mit der Aussage, dass die Photoleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen durch hopping über Bandausläuferzustände erfolgt.

Kapitel 5

Rekombinationskinetik in mikrokristallinem Silizium

In den zwei vorangegangen Kapiteln wurden die Photoleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen und die paramagnetischen Defekte von hydrogenisiertem mikrokristallinem Silizium (µc-Si:H) vorgestellt. Dabei wurde gezeigt, dass die Bandausläuferzustände der Elektronen einen wichtigen Einfluss auf den Transport haben. Der Ladungsträgertransport im Photostrom bei tiefen Temperaturen erfolgt durch energy-loss hopping. In diesem Kapitel werden die Rekombinationsvorgänge in den µc-Si-Schichten genau untersucht. Besonders geeignet dazu ist die EDESR. Sie erlaubt eine mikroskopische Betrachtungsweise und kann damit Rekombinationskanäle in den Schichten identifizieren. Bandausläuferzustände und dangling bonds (DBs) spielen wieder eine wichtige Rolle bei der Diskussion der Messresultate.
Nach einer Einführung in die elektrisch detektierte ESR (EDESR) an µc-Si:H im ersten Abschnitt folgt eine ausführliche Diskussion der temperaturabhängigen EDESR-Spektren. Dabei handelt es sich um Messungen im Photostrom. Zum Abschluss wird im dritten Abschnitt die EDESR im Dunkelstrom vorgestellt.

5.1 Einführung

In Abb. 5.1 ist ein typisches EDESR-Spektrum für tiefe Temperaturen zu sehen. Die Messung erfolgte im Photostrom unter Beleuchtung der Probe mit einem Helium-Neon-Laser. Das Spektrum ist typisch für alle µc-S:H Proben der

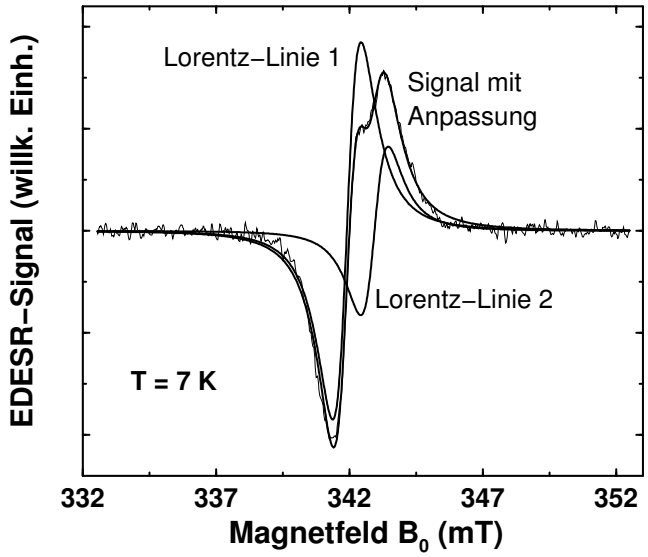

Abbildung 5.1: Typisches EDESR-Signal bei tiefen Temperaturen, exemplarisch dargestellt für die Probe HW79. Das Signal besteht aus einer dominanten Linie, die eine Struktur bei höheren Magnetfeldstärken aufweist. Die Anpassung des Spektrums erfolgte mit zwei Lorentz-Linien wie im Text beschrieben.

Wasserstoffserie (Probenbeschreibung siehe Abschnitt 2.4). Es entsteht durch die Abnahme des Photostroms in der Resonanz. Man spricht deshalb von einem sogenannten *Quenching-Signal*. Das Spektrum hat zwei besondere Details. Es besteht aus einer dominanten Linie mit einer zusätzlichen Struktur auf der Hochfeldseite. Die Anpassung, wie in Abb. 5.1 zu sehen, gelingt sehr gut mit einer Superposition aus einer dominanten Lorentz-Linie mit einer kleineren Lorentz-Linie, die zu höheren Magnetfeldern verschoben ist. Vergleicht man die g-Faktoren der Lorentz-Linien mit den bereits besprochenen ESR-Daten aus Abschnitt 3.1, findet man wichtige Parallelen. Der g-Faktor der dominanten Linie bei $g = 2,0043$ und der Zusatzlinie bei $g \approx 1,998$ werden dort DBs bzw. Bandausläuferelektronen zugeordnet. Ob es sich beim EDESR-Signal bei $g = 1,998$ wirklich um freie oder Bandausläuferelektronen handelt, kann hier nochmals hinterfragt werden. Aufgrund der hohen EDESR-Signalstärken von bis zu 10^{-3} werden die Resultate nachfolgend im Spinpaar-Formalismus (vgl. Abschnitt 1.1.2) diskutiert.

Eine sehr naheliegende Interpretation ist, dass die photoangeregten Elektronen und DBs Spinpaare bilden, dabei aber schwach gekoppelt sind. In Resonanz

führt die erhöhte Rekombination von Elektronen mit den DBs zu einem verminderten Photostrom. Im Spektrum sieht man dann wie in Abb. 5.1 ein Signal mit negativem Vorzeichen, bestehend aus zwei Linien mit den jeweiligen g-Faktoren der beteiligten Spinpaar-Partnern DB und Ladungsträgerelektron. Zur Bestätigung dieser Aussage wird die Erfahrung aus der amorphen Siliziumphysik berücksichtigt. Dersch *et al.* [20] interpretierten das bei 150 K in a-Si:H gefundene Signal bei $g = 2,0050$ als Überlagerung der DB-Linie ($g = 2,0055$) mit der Resonanz lokalisierter Elektronen im Ausläufer des Leitungsbandes (hier $g = 2,0043$). Der Rekombinationsprozess wurde als Tunnelschritt zwischen diesen beiden Zentren identifiziert. Ein wichtiges Indiz für diese Zuordnung war, dass das Bandausläuferelektron-DB-Signal durch die Variation der Modulationsfrequenz des Magnetfeldes nicht trennbar war [20]. Dies gilt auch für das Ladungsträgerelektronen-DB-Signal in µc-Si:H, wie Kanschat gezeigt hat [10]. Ob es sich beim Ladungsträgerelektronensignal in µc-Si:H um freie oder in Bandausläuferzuständen lokalisierte Elektronen handelt, kann aufgrund einer einzelnen EDESR-Messung nicht entschieden werden. Dazu bedarf es weiterer Untersuchungen wie z.B. temperaturabhängige Messungen, wie sie im Anschluss an diese Einführung gezeigt werden.

In diesem Abschnitt soll noch kurz auf weitere interessante Details eingegangen werden. Bei früheren Messungen an einer PECVD- und einer HWCVD-Probe konnte die in dieser Arbeit für die Wasserstoffserie typische Ladungsträgerelektronenesonanz nicht beobachtet werden [97]. Kanschat findet bei Proben mit hohen ESR-DB-Defektdichten ($\approx 10^{18}$ cm^{-3}) ebenfalls nur das dominante Hauptsignal ohne jegliche Struktur [10]. Er erklärt das Fehlen der Ladungsträgerelektronenlinie durch ein anderes Rekombinationsverhalten der angeregten Elektronen in den defektreichen Proben.

Seine Interpretation wird kurz zusammengefasst: Bei hohen DB-Defektdichten erreicht die mittlere Defektdichte etwa die Dichte der Bandausläuferzustände für Elektronen. Dadurch hat man eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass die photogenerierten Elektronen durch einen direkten Einfang aus dem Leitungsband (*direct capture*) mit einem DB-Zustand rekombinieren. Tragen Leitungsbandelektronen nicht zum EDESR-Spektrum bei, dann sollte in diesem Fall der Signalanteil bei $g = 1,998$ im Spektrum verschwinden.

Um unter anderem diese Erklärung zu verifizieren, wurde die Probe HW79 mit hochenergetischen Elektronen bestrahlt. In Kapitel 6 wird gezeigt, dass die Be-

strahlung die DB-Defektdichte in der Bandlücke erhöht. Wie vorhergesagt ändert sich dadurch der Beitrag des Ladungsträgerelektronensignals zum Spektrum und damit das Verhältnis $\varepsilon = S_{\mathrm{DB}}/S_{\mathrm{E}}$. Der Wert $\varepsilon = 3,2$ bei $T = 30$ K für die unbestrahlte Probe erhöht sich durch die Defektgeneration mit hochenergetischen Elektronen auf $\varepsilon = 6,1$.

Die Aussagen in dieser Einführung über die EDESR im Photostrom an µc-Si:H lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- In der Regel detektiert man zwei Signalbeiträge mit $g \approx 1,998$ und $g \approx 2,004 - 2,005$. Die Signalbeiträge werden photogenerierten Elektronen und DBs zugeordnet.

- Die photogenerierten Elektronen und die DBs bilden schwach gekoppelte Spinpaare. In Resonanz führt die erhöhte Rekombination von Elektronen in DB-Zustände zu einem verminderten Photostrom.

- Bei hohen DB-Defektdichten rekombinieren Elektronen direkt aus dem Leitungsband in DB-Zustände. Das verschwinden der Ladungsträgerelektronenlinie kann dadurch erklärt werden, dass Leitungselektronen keinen Signalbeitrag liefern.

5.2 Temperaturabhängigkeit

In diesem Abschnitt wird erläutert, wie durch thermische Aktivierung die EDESR-Effekte beeinflusst werden. Dazu wurden, wie in Abb. 5.2 exemplarisch für die Probe HW79 zu sehen ist, die EDESR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Für tiefe Temperturen unterhalb etwa 100 K erkennt man das im letzten Abschnitt geschilderte Verhalten wieder. Für $T > 150$ K besteht das Spektrum nur aus dem DB-Signal. Dies ist wiederum ein typisches Verhalten für alle µc-Si-Proben der Wasserstoffserie, unabhängig vom Wert der Kristallinität.

Die Anpassung der EDESR-Signale mit zwei Linien wurde genutzt, um die Temperaturabhängigkeit der Signalstärke und des g-Faktors der Linienkomponenten zu bestimmen.

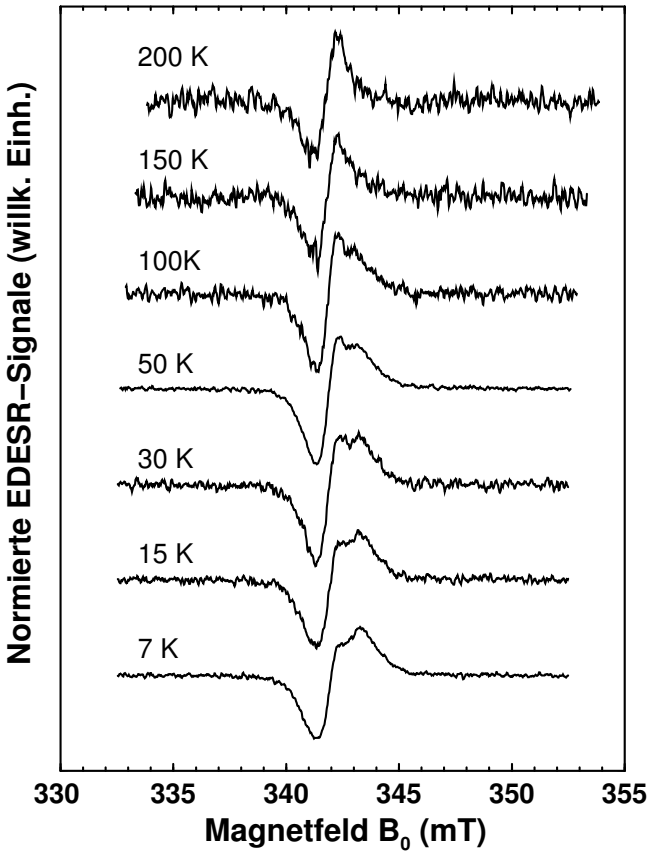

Abbildung 5.2: Temperaturabhängige EDESR Spektren der Probe HW79. Bei tiefen Temperaturen erkennt man das typische Rekombinationssignal, welches aus einer dominanten Linie mit einer Struktur auf der Hochfeldseite besteht. Bei höheren Temperaturen verschwindet diese Struktur immer mehr.

Signalstärke

Abbildung 5.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Signalstärke für beide Signalkomponenten exemplarisch für die Probe HW79. Bei tiefen Temperaturen ist die Signalstärke fast konstant und wird dann deutlich kleiner für $T > 50$ K. Diese generelle Verhaltensweise ist charakteristisch für alle untersuchten µc-Si-Proben. Außerdem ist für alle Proben die Signalstärke des Ladungsträgerelektronenanteils kleiner als die Signalstärke des DB-Anteils. Das Verhältnis ε bei 30 K beträgt über

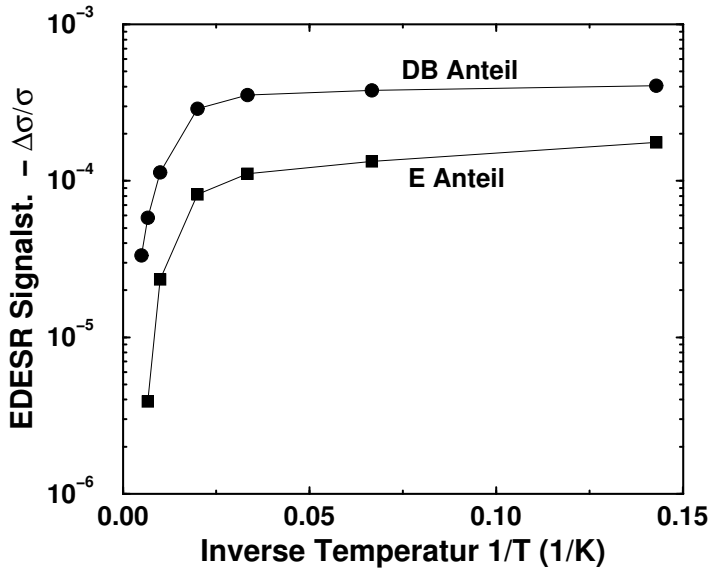

Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit der EDESR Signalstärke für den dangling bond (DB) und den Ladungsträgerlektronenanteil (E).

die Werte der drei Proben der Wasserstoffserie gemittelt 2,7. Gleichzeitig mit der Abnahme von S_{E} nimmt ε oberalb etwa 50 K ab, wie es in Abb. 5.4 zu sehen ist.

Die Temperaturabhängigkeit der EDESR-Signalstärken kann auf drei verschiedene Ursachen zurückgeführt werden:

- Zum einen können die spinabhängigen Prozesse sich ändern, z.B. durch die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen dynamischen Raten k_{D}, k_{S} bzw. T_{S}^{-1}.
- Eine weitere Möglichkeit ist das Umschalten zwischen verschiedenen Rekombinationskanälen.
- Als dritte Möglichkeit muss eine mögliche Änderung des Transportmechanismus berücksichtigt werden.

Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit der EDESR-Signalstärken und von ε mit der Photoleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen wie in Abb. 4.1 zu sehen, erkennt man interessante Parallelen. Unterhalb 40 K ist der Photostrom fast konstant. Die Ladungsträgerdrift erfolgt durch energy-loss hopping

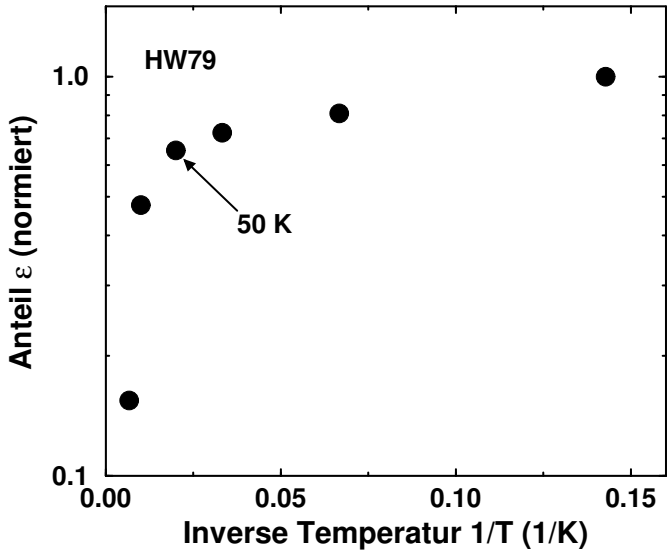

Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit des normierten Verhältnisses $\epsilon = S_{\mathrm{E}}/S_{\mathrm{DB}}$. Oberhalb etwa 50 K nimmt ϵ deutlich mit der Temperatur ab.

über Bandausläuferzustände. Erhöht man die Temperatur, erfolgt der Ladungsträgertransport in den ausgedehnten Bändern und die Bandausläuferzustände werden entvölkert. Damit wächst die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen direkt aus dem Leitungsband mit DBs rekombinieren. Ordnet man dem Ladungsträgerelektronensignal Bandausläuferelektronen und nicht Leitungsbandelektronen zu, dann erfolgt gleichzeitig mit der Entvölkerung eine Abhnahme von S_{E} und ε oberhalb etwa 40 K. Dass die aus dem ESR-Ladungsträgerelektronensignal berechnete Spindichte im Temperaturverlauf mit ε korreliert ist, wurde bewiesen [10].[1] Die Abnahme des Ladungsträgerelektronensignals am gesamten EDESR-Spektrum ab einer Temperaturerhöhung $T > 40$ K kann somit durch die beschriebene Änderung des Leitungspfades erklärt werden. Die Ursache für das $\varepsilon \neq 1$ konnte im Rahmen dieser Arbeiten und auch in der Literatur nicht geklärt werden. Ursache könnte ein weiterer paralleler Rekombinationspfad sein, der sich nur in einer Erhöhung des DB-Signals ausdrückt aber keinen weiteren Linienbeitrag liefert.
Das Einzelsignal für $T > 150$ K wird der direkten Rekombination von Lei-

[1]Eine mögliche Verringerung des Ladungsträgerelektronenanteils im Spektrum aufgrund einer starken Linienverbreiterung der Ladungsträgerelektronenlinie, wird im Vergleich mit der in Abschnitt 3.1 gezeigten ESR-Daten, ausgeschlossen(vgl. Abb. 3.2).

Tabelle 5.1: EDESR Signalstärken der mikrokristallinen Proben für den dangling bond (DB) und den Ladungsträgerelektronenanteil (E).

Probe	$S_{\mathrm{DB}}(30\ \mathrm{K})$	$S_{\mathrm{E}}(30\ \mathrm{K})$	$S_{\mathrm{DB}}(200\ \mathrm{K})$
HW79	$-3,5 \times 10^{-4}$	$-1,1 \times 10^{-4}$	$-3,3 \times 10^{-5}$
HW52	$-7,1 \times 10^{-5}$	$-2,3 \times 10^{-5}$	$-1,5 \times 10^{-5}$
HW34	$-1,3 \times 10^{-4}$	$-6,8 \times 10^{-5}$	$-9,4 \times 10^{-6}$

tungsbandelektronen in DBs zugeschrieben. Unterstützt wird diese Zuordnung dadurch, dass in c-Si ebenfalls nur das EDESR-Signal des Rekombinationszentrums beobachtet wird. Das Signal des Ausgangszustandes der Rekombination erscheint nicht im Spektrum [98, 99]. Im Spinpaar-Modell schwer verständlich ist der fehlende zweite Linienbeitrag. Nach einem Vorschlag von Rong *et al.* ist der Widerspruch aufzulösen, wenn der Einfang des Elektrons in einen angeregten Zustand des Rekombinationszentrums und der spinabhängige Übergang zwischen diesem Elektron und einem Elektron im Grundzustand des Defektes erfolgt [100]. Voraussetzung dafür ist die Ununterscheidbarkeit des g-Faktors der Elektronen in beiden Zuständen, was nicht unbedingt plausibel erscheint. Die Erklärung für das Fehlen des zweiten Linienbeitrags ist damit weiterhin eine Herausforderung für zukünftige EDESR-Modelle.

Die Abnahme des DB-Anteils mit steigender Temperatur lässt sich durch eine erhöhte Spin-Gitter-Relaxationsrate T_{S}^{-1} begründen, die im Spinpaar-Modell in der Regel zu einer Abnahme der Signalstärke führt (vgl. Gl. 6.2). Ursache dafür sind die bei höheren Temperaturen verstärkten Gitterschwingungen, die zu einer Relaxation führen. Eine Abnahme aufgrund einer Änderung des Rekombinationspfades kann aufgrund dieser Messungen nicht ausgeschlossen werden, gerade auch deshalb, weil die Proben bei $T > 100$ K bimolekulare Rekombination im Photostrom mit $\gamma \approx 0,5$ zeigen.

Bisher wurden die Signalstärken der verschiedenen Proben nicht miteinander verglichen. Dies soll der Vollständigkeit halber durch Tab. 5.1 erfolgen.

Die Signalstärke des Bandausläuferelektronensignals ist bei einer gegebenen Temperatur kleiner als der DB-Anteil, wie bereits oben geschildert. Ansonsten können keine genaueren Aussagen über Tendenzen, die von der Kristallinität abhängen,

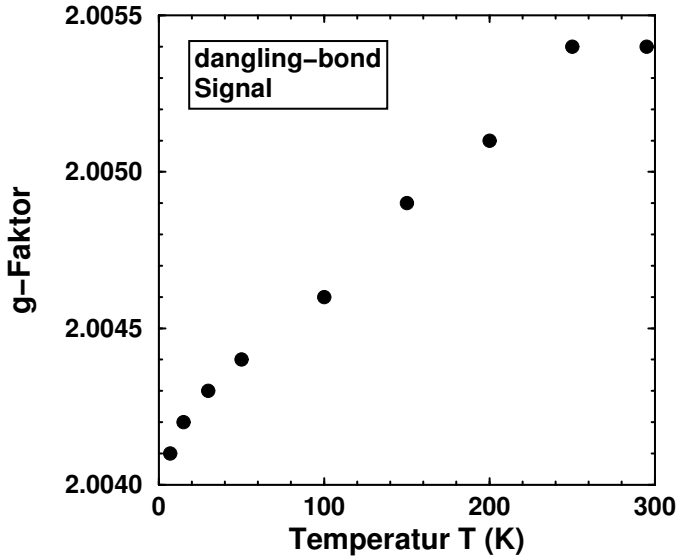

Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit des g-Faktors für das dangling-bond EDESR-Signal in der Wasserstoff-Probenserie. Er entspricht dem gemittelten g-Wert aus den verschiedenen Messungen an der Probe HW79, HW52 und HW34.

gemacht werden.
Eine kurze Übersicht über die in diesem Abschnitt getroffen Aussagen beinhaltet folgende Punkte:

- Das Temperaturverhalten von ε und S_{E} bei tiefen Temperaturen zeigt Parallelen zum Temperaturverhalten des Photostroms.

- Die Abnahme von S_{E} und ε für $T > 40$ K wird durch eine Änderung des Leitungspfades erklärt, und zwar durch den Übergang vom energy-loss hopping der Ladungsträger zum Leitungsbandtransport.

- Das Signal für $T > 150$ K entsteht durch die direkte Rekombination von Leitungsbandelektronen in DB-Zustände.

- Verursacht wird die Abnahme der EDESR-Signalstärke dieses Signals für $T > 150$ K durch eine verstärkte Spin-Gitter-Wechselwirkung der Spinpaare und/oder durch eine Änderung des Rekombinationspfades.

g-Faktor

Sehr interessant ist die Änderung des g-Faktors der DB-Linie bei Temperaturerhöhung wie es in Abb. 5.5 dargestellt ist. Für alle µc-Si-Proben ist $g(\mathrm{DB}) = 2,004$ bei $T = 7$ K. Erhöht man die Temperatur, erhöht sich gleichzeitig der g-Faktor, bis er bei Raumtemperatur den Wert $g(\mathrm{DB}) = 2,0054$ erreicht. Bei früheren Messungen konnte das gleiche Verhalten des g-Faktors an einer anderen HWCVD- und einer PECVD-Probe festgestellt werden [97]. Im Gegensatz zu den hier präsentierten Spektren, zeigten diese beide Proben allerdings im gesamten Messtemperaturbereich nur eine Signalkomponente ohne Strukturierung auf der Hochfeldseite. Deshalb sollte die Ursache dieser Änderung nicht in der Anpassungsroutine der Spektren liegen, sondern von intrinsicher Natur sein. In der Literatur wird dieses Verhalten bisher nicht erwähnt. Wiederum sehr hilfreich ist der Vergleich mit der konventionellen ESR. Dort gibt es im gesamten Temperaturbereich zwei je nach Probe unterschiedlich dominierende DB-Signalbeiträge bei $g = 2,0043$ und $g = 2,0052$ (vgl. Abschnitt 3.1). Im EDESR-Spektrum erwartet man, dass beide DB-Arten zum Rekombinationssignal beitragen. Es sollte als Überlagerungsignal im Spektrum erscheinen. In den hier vorgestellten Proben dominiert bei tiefen Temperaturen das DB-Signal bei $g = 2,0043$. Mit ansteigender Temperatur gewinnt das Signal bei $g = 2,0052$ mehr und mehr an Gewicht, bis dieses schließlich bei Raumtemperatur die dominante Rolle einnimmt.

Um mehr Detailinformation über die g-Faktor-Verschiebung zu erhalten, wurde eine Simulation durchgeführt. Die Überlagerung zweier Gauss-Linien bei $g = 2,0043$ und $g = 2,0052$ und der zentrale Resonanzdurchgang wurden berechnet. Die Linienbreiten der beiden Linien sind die aus der ESR ermittelten Werte $\Delta B_{\mathrm{FWHM}} = 0,8$ mT und $\Delta B_{\mathrm{FWHM}} = 1,32$ mT [10] und für die Simulation näherungsweise temperaturunabhängig. Für verschiedene Amplituden A_1 und A_2 ($A_1 = 1, A_2 \in (0, 1/10, 1/9 \ldots 1)$ bzw. $A_2 = 1, A_1 \in (0, 1/10, 1/9 \ldots 1)$) wurde das differentierte Überlagerungsspektrum simuliert und aus dem Nulldurchgang der g-Faktor berechnet. Dessen Verlauf ist in Abb. 5.6 zu sehen. Die im Experiment gefundenen g-Werte sind in diesem Diagramm mit den entsprechenden Temperaturangaben gekennzeichnet. Um in diesem Modell die experimentell gemessenen g-Faktoren zu erklären, muss das DB-Signal bei $g = 2,0043$ bis 50 K eindeutig dominieren. Im Temperaturbereich 50 K $< T <$ 100 K passen sich die Amplituden an. Für $T \geq 150$ K muss das Signal bei $g = 2,0052$ die Dominanz

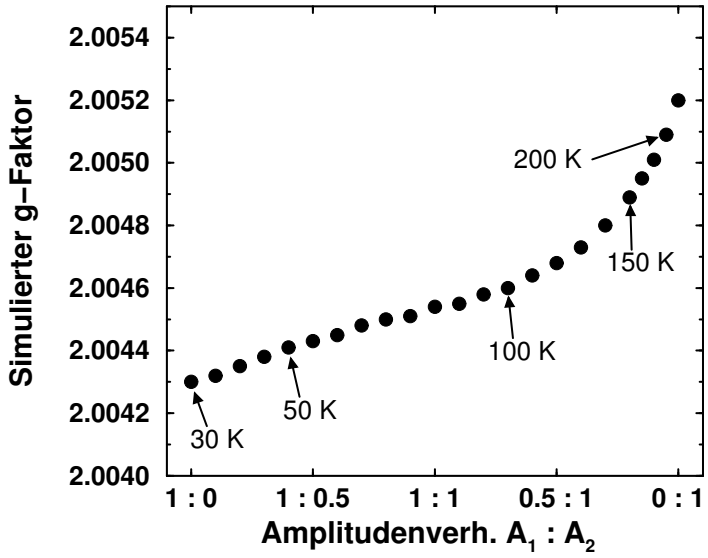

Abbildung 5.6: Simulierter g-Faktor für verschiedene Amplitudenverhältnisse $A_1 : A_2$. Die im Experiment gefundenen g-Werte sind mit den entsprechenden Temperaturangaben gekennzeichnet. Bis 30 K kann das in der EDESR gefundene Signal rein durch die Linie bei $g = 2,0043$ beschrieben werden. Sie dominiert auch bei 50 K. Zwischen 50 K und 100 K übernimmt die Linie bei $g = 2,0052$ die Dominanz im Spektrum. Das EDESR-Signal für $T \geq 250$ K kann ausschließlich durch eine Linie bei $g = 2,0052$ erklärt werden.

übernehmen. Damit gibt es einen direkten Zusammenhang zu den zuvor gemachten Aussagen. Die Bandausläuferelektronen rekombinieren demnach bei tiefen Temperaturen $T < 50$ K fast ausschließlich mit den DBs mit $g = 2,0043$. Der direkte Einfang von Leitungsbandelektronen bei höheren Temperaturen $T > 150$ K erfolgt über die DBs mit $g = 2,0052$. Sind die beiden Rekombinationszentren an unterschiedlichen Orten in µc-Si:H lokalisiert (vgl. Abschnitt 3.1.1), müssen die beiden Rekombinationspfade ebenfalls räumlich separiert sein.

5.3 Dunkelstromsignal

Die oben gezeigten Signale wurden im Photostrom unter Beleuchtung der Probe mit einem Helium-Neon-Laser detektiert. Es handelt sich dabei um Rekombinationssignale, die eine Abnahme des Photostroms verursachen. Mikrokristalli-

nes Silizium kann außerdem eine Resonanz im Dunkelstrom aufweisen, die die Leitfähigeit erhöht und deshalb als *Enhancement-Signal* bezeichnet wird. In der Wasserstoff-Serie zeigte, wie in Abb. 5.7 zu sehen, nur die Probe HW79 ein solches Signal bei $g = 2,0052$ mit einer Signalstärke von $S = 1,9 \times 10^{-5}$ bei Raumtemperatur. Die Signalstärke varriert schwach mit der Temperatur und nimmt bei 200 K den Wert $4,2 \times 10^{-5}$ an. Aufgrund des Vorzeichens der Linie muss ein neuer spinabhängiger Prozess für die Signalentstehung verantwortlich sein.

In der Literatur findet man ein ähnliches Raumtemperatur-Dunkelsignal mit $g = 2,0058 \pm 0,0004$ in einer Veröffentlichung von Lips *et al.* [101]. Die Autoren erhöhten kontinuierlich die DB-Dichte in einer hochkristallinen defektarmen Probe durch tempern bei sukzessiv höheren Temperaturen. Ab einer DB-Dichte größer als 10^{18} cm^{-3} wurde das Dunkel-EDESR-Signal im Spektrum sichtbar. Parallel dazu brach der Dunkelstrom abrupt um mehrere Größenordnungen ein (von 10^{-3} bis 10^{-2} Ω^{-1}cm^{-1} auf 10^{-7} bis 10^{-6} Ω^{-1}cm^{-1}). Im Vergleich mit a-Si:H weisen die Autoren diesem Signal die Hopping-Leitfähigkeit über neutrale DBs zu. D.h. in Resonanz können die Ladungsträger mit erhöhten Hüpfraten im Material driften und verbessern damit die Leitfähigkeit.

Vergleicht man die Messresultate mit den Literaturangaben, findet man Gemeinsamkeiten aber auch Widersprüche. Die Enhancement-Signale haben bei Raumtemperatur ähnliche g-Faktoren. Allerdings ist dieses Signal in der HW79-Probe trotz der niedrigen DB-Defektdichten detektierbar. Aufgrund des fehlenden konventionellen ESR-DB-Signals kann aus dem Detektionslimit des Spektrometers die obere Grenze der DB-Defektdichte zu $N_{\mathrm{DB}} < 1 \times 10^{16}$ cm^{-3} abgeschätzt werden. Die Probe zeigt aber bei Raumtemperatur mit $\sigma_{\mathrm{D}} = 4 \times 10^{-6}$ Ω^{-1}cm^{-1} eine ähnliche Dunkelleitfähigkeit wie die Probe von Lips *et al.* nachdem ein EDESR-Signal durch die Defektgeneration detektierbar wurde. Ein Lösungsweg aus diesem Widerspruch wäre, den Leitungspfad, der das Dunkel-EDESR-Signal verursacht, einem Bereich mit einer stark erhöhten DB-Defektdichte zuzuordnen. Aus der strukturellen Information erwartet man in den Bereichen mit einer starken Unordnung (z.B. den Säulengrenzen) eine höhere Anzahl von DBs. Eine lokal um Größenordnungen erhöhte Defektdichte verursacht weiterhin eine niedrige, über das gesamte Probenvolumen gemittelte, mittlere Defektdichte. Allerdings stellt sich dann die Frage, warum die anderen Proben der Wasserstoffserie kein Dunkelsignal aufweisen. Die Klärung der genauen Ursache für das Dunkelsignal in µc-Si stellt damit weiterhin eine Herausforderung dar.

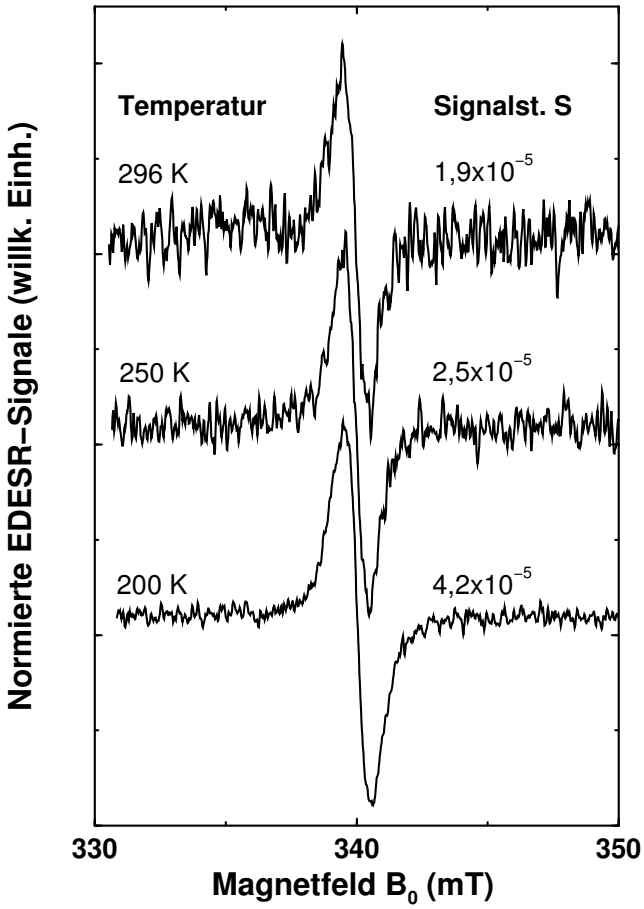

Abbildung 5.7: Dunkelstromsignale der Probe HW79 für verschiedene Messtemperaturen. Die EDESR-Signalstärke S nimmt schwach ab mit ansteigender Temperatur. Der g-Faktor der Linien beträgt 2,005.

5.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der EDESR im Photostrom führen zusammengefasst zu folgendem Modell, dessen wesentlichen Merkmale bereits Kanschat in seiner Arbeit beschrieben hat [10]. Seine Ergebnisse konnten in dieser Arbeit zum größten Teil reproduziert werden. Darüber hinaus erfolgte durch die EDESR an einer elektronenbestrahlten Probe eine wichtige experimentelle Ergänzung. In dieser Arbeit ist erstmalig eine Diskussion über die Temperaturabhängigkeit des g-Faktors der

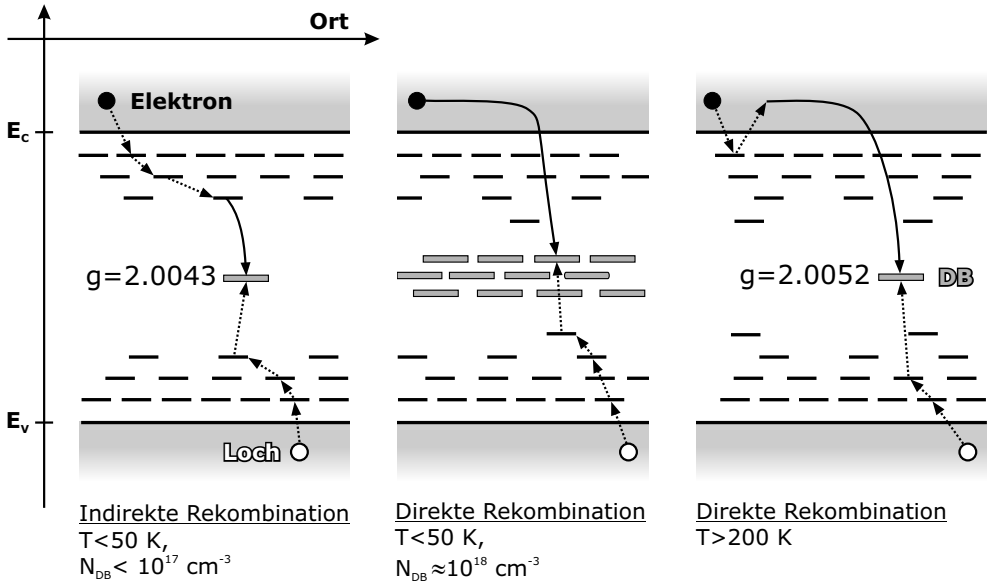

Abbildung 5.8: In der EDESR beobachtete Rekombinationspfade. Dabei wird zwischen der dangling bond Defektdichte N_{DB} und der Temperatur unterschieden. Die durchgezogenen Pfeile symbolisieren die spinabhängigen Übergange.

DBs aufgeführt.

Wie in Abb. 5.8 dargestellt ist, entsteht das Signal bei niedrigen Defektdichten und Temperaturen durch die in der Resonanz erhöhte Rekombination von Bandausläuferelektronen mit DBs. Die in Abschnitt 4 gemachten Aussagen über den Transportmechanismus der Photoladungsträger bei tiefen Temperaturen werden damit bestätigt. Bei höheren Defektdichten ist dieser Rekombinationspfad schwächer ausgeprägt, weil die direkte Rekombination von Leitungselektronen mit DBs dominiert. Bei einer DB-Defektdichte von etwa 10^{18} cm^{-3} verschwindet das Ladungsträgerelektronensignal im EDESR-Spektrum. Für $T > 200$ K sieht man schließlich in der EDESR nur die Rekombination von Leitungselektronen mit DBs, und zwar unabhängig von der Defektdichte der DBs.

Aus der Temperaturabhängigkeit des g-Faktors des DB-Signals wird in dieser Arbeit der Schluss gezogen, dass die beiden in der EDESR beobachteten Rekombinationspfade räumlich separiert sind. Die Rekombination von Bandausläuferelektronen erfolgt mit DBs mit $g = 2,0043$, die Leitungsbandelektronen rekombinieren direkt mit DBs mit $g = 2,0052$.

Kapitel 6

Elektronenbestrahlung und Tempern

6.1 Einführung

In den vorhergehenden Kapiteln wurde gezeigt, dass die optoelektronischen Eigenschaften von hydrogenisiertem mikrokristallinem Silizium (µc-Si:H) stark von den Defekten im Material beeinflusst werden. Sie werden deshalb in den Transport- und Rekombinationsmodellen berürcksichtigt. Vom technologischen Standpunkt aus betrachtet, verhindern diese Defekte z.B. eine höhere Effizienz von Solarzellen, die aus µc-Si:H aufgebaut sind.

Möchte man den Einfluss unterschiedlicher Defektdichten auf die Probeneigenschaften untersuchen, kann man aus einer größeren Anzahl verschiedener Proben die geeigneten auswählen. Diese Vorgehensweise hat einen bedeutenden Nachteil. Bei der Interpretation der Messresultate müssen eine Vielzahl weiterer Größen berücksichtigt werden, wie z.B. die verschiedenen Depositionstechniken oder Herstellungsparameter der Schichten. Die Elektronenbestrahlung und das anschließende Tempern sind Methoden um in genau derselben Probe die Defektdichten zu variieren. Damit hat man einen entscheidenden Vorteil gegenüber der zuvor genannten Vorgehensweise.

Sehr interessant ist außerdem die Eigenschaft der hochenergetischen Elektronen, das gesamte Schichtvolumen homogen zu durchdringen. Deshalb erwartet man eine homogene Defekterzeugung in allen Bereichen dieses inhomogenen Materials; speziell also auch in den kristallinen Phasen, die aufgrund des hohen Ordnungs-

grades eine niedrige Defektdichte aufweisen sollten. Neue Phänomene sind deshalb zu erwarten.
Eine weiterer wichtiger Punkt betrifft die zukünftige Einsatzmöglichkeit von µc-Si:H in der Mikroelektronik oder in Weltraumapplikationen. Mit Hilfe der Elektronenbestrahlungen kann die Strahlungsbelastung im Weltraum simuliert werden. Sehr interessant ist dabei die Frage, ob und wie die Probeneigenschaften verändert werden und ob diese Veränderungen ohne Eingriff oder erst mit technischem Aufwand (z.B. Erwärmen) reversibel sind.
In diesem Sinne ist die in diesem Kapitel behandelte Thematik sowohl aus fundamentalwissenschaftlicher als auch aus technologischer Sichtweise von erheblicher Bedeutung.

6.2 Elektronenbestrahlung

Die Auswirkung der Elektronenbestrahlung und des Temperns wurde an der Probe HW79 untersucht. Aufgrund Ihrer hohen Kristallinität kann man bei dieser Probe von der typischen kolumnaren Struktur ausgehen (vgl. Abschnitt 2.2). Die Elektronenbestrahlung wurde am Strahleninstitut der Universität Stuttgart unter Kühlung der Probe bei 140 K mit 1 MeV Elektronen durchgeführt. Sie dauerte 21 h. Bei einem Fluss von $3,5 \times 10^{13}$ $\mathrm{cm^{-2}s^{-1}}$ ergibt diese eine Gesamtdosis von $2,7 \times 10^{18}$ $\mathrm{cm^{-2}}$. Vergleicht man diese Parameter mit Bestrahlungsexperimenten an c-Si, dann erwartet man keine Amorphisierung kristalliner Phasen in der µc-Si-Schicht [102]. Dazu wären bei 1 MeV-Elektronen etwa vier Größenordnungen höhere Dosen und tiefere Temperaturen notwendig. Um eine breite experimentelle Basis zu erhalten, wurden verschiedene elektrooptische Messmethoden und die ESR bzw. elektrisch detektierte ESR (EDESR) durchgeführt. Die Messresultate dieser Methoden vor und nach der Bestrahlung werden nachfolgend präsentiert.

6.2.1 Resultate

Dunkelleitfähigkeit

In Abb. 6.1 ist die Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_D vor und nach der Elektronenbestrahlung zu sehen. Die Raumtemperatur σ_D fällt aufgrund der Bestrahlung um mehr als eine Größenordnung. Sie zeigt thermisch aktiviertes Verhalten mit verschiedenen Aktivierungsenergien ΔE. Die Aktivierungsenergie

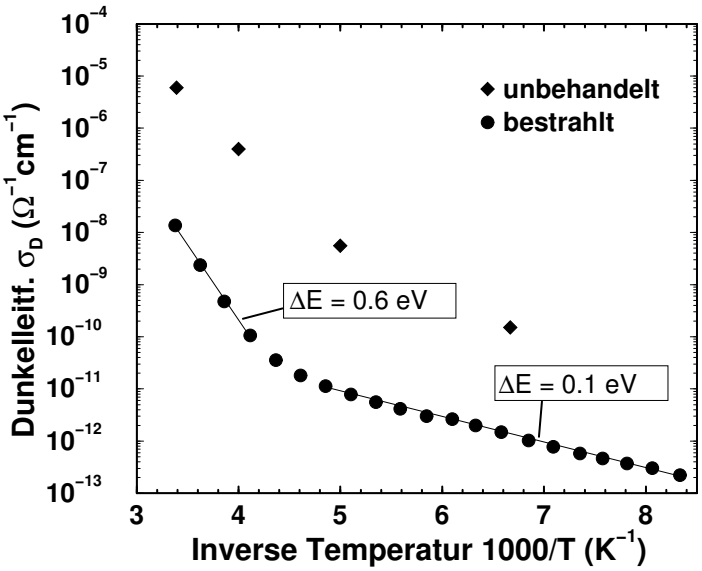

Abbildung 6.1: Dunkelleitfähigkeit der Probe HW79 vor und nach Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen über der inversen Temperatur. Sie zeigt temperaturaktiviertes Verhalten mit der Aktivierungsenergie ΔE.

und der Vorfaktor σ_0 für die unbestrahlte Probe betrugen $\Delta E = 0,44$ eV und $\sigma_0 = 92\ \mathrm{Scm}^{-1}$. Die Werte für die bestrahlte Probe sind $\Delta E = 0,1$ eV bzw. $\sigma_0 = 2,3 \times 10^{-9}\ \mathrm{Scm}^{-1}$ für $120\ \mathrm{K} < T < 210\ \mathrm{K}$ und $\Delta E = 0,57$ eV bzw. $\sigma_0 = 65\ \mathrm{Scm}^{-1}$ für $240\ \mathrm{K} < T < 296\ \mathrm{K}$.
Eine Analyse in Bezug auf das $T^{1/4}$-Gesetz für *variable-range hopping* in drei Dimensionen [103] ergibt ebenfalls eine Gerade in der dafür entsprechenden graphischen Darstellung für den Niedertemperaturbereich. Die daraus abgeleitete Defektdichte bei der Fermi-Energie hat den Wert von $2 \times 10^{18}\ \mathrm{cm}^{-3}\mathrm{eV}^{-1}$ unter der Annahme, dass die Lokalisierungslänge 10 Å beträgt.

Photostrom

Der Photostrom, wie in Abb. 6.2 zu sehen, fällt durch die Bestrahlung mit Elektronen drastisch ab. Dieses Verhalten ist bei Raumtemperatur am stärksten ausgeprägt. Dort ist das Verhältnis $R = I_{\mathrm{before}}/I_{\mathrm{after}}$ für den Photostrom vor und nach der Bestrahlung $R = 625$. Anzumerken ist, dass dieser Wert bei niedrigeren Photonenflüssen von $10^{15}\ \mathrm{cm}^{-2}\ \mathrm{s}^{-1}$ nochmals um den Faktor 10 größer wird.

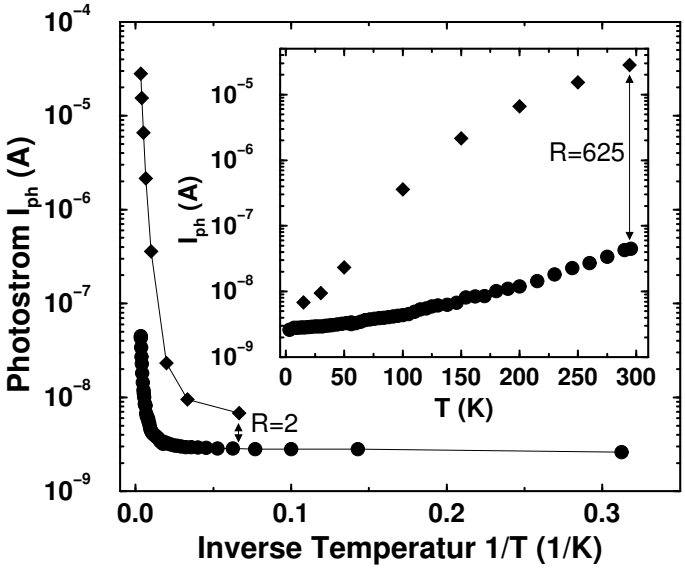

Abbildung 6.2: Photostrom der Probe HW79 vor und nach der Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen über der inversen Temperatur. Der Faktor R spiegelt die Abnahme des Photostroms aufgrund der Bestrahlung wieder (Definition siehe Text).

Mit sinkender Temperatur nimmt R ab und erreicht schließlich seinen niedrigsten Wert von ungefähr zwei unterhalb 40 K. Weiterhin zeigt die Probe nach der Elektronenbestrahlung das für µc-Si:H typische Tieftemperaturverhalten (vgl. Abschnitt 4.1). Der Photostrom ist unterhalb 40 K fast konstant, um dann bei höheren Temperaturen drastisch anzusteigen.

Intensitätsabhängiger Photostrom

Das temperaturabhängige Verhalten des Rose-Faktors γ (vgl. Abschnitt 1.2.4) vor und nach der Bestrahlung, ist in Abb. 6.3 dargestellt. Bei sehr tiefen Temperaturen ist $\gamma \approx 1$. Der Übergang zu kleineren Werten ($\gamma < 1$) beginnt bei höheren Temperaturen für die bestrahlte Probe. Außerdem ist das Abfallen von γ weniger ausgeprägt und selbst bei den höchsten Messtemperaturen erreicht er nicht den Wert 0,5. Bei 200 K wurde die Bandausläufersteigung E_0 berechnet. Sie beträgt 24 meV für die unbehandelte Probe und 328 meV nach der Bestrahlung.

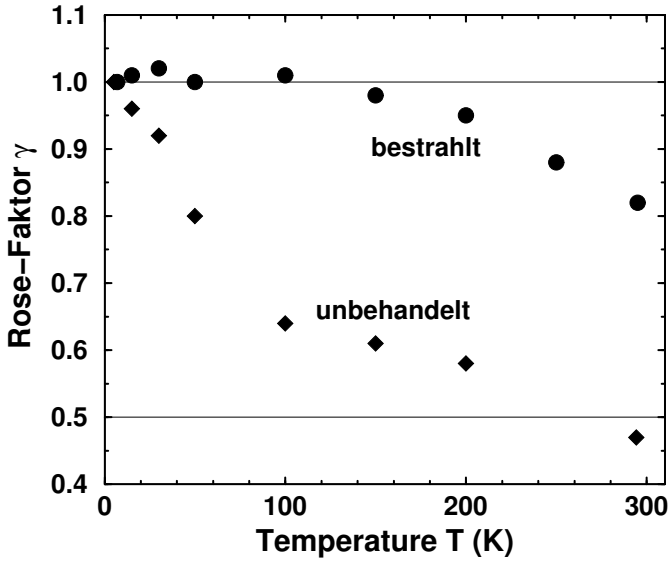

Abbildung 6.3: Temperaturabhängigkeit des Rose-Faktors der Probe HW79 vor und nach der Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen.

SSPG

Um Informationen über den Minoritätsladungsträgertransport zu bekommen, wurde mit Hilfe der SSPG (vgl. Abschnitt 1.2.3) die Ladungsträgerdiffusionslänge L_D der Löcher bestimmt.
In Abb. 6.4 ist das Verhältnis β für verschiedene Gitterperioden Λ aufgetragen. Zusätzlich ist im Diagramm die Anpassung eingezeichnet, aus der L_D abgeleitet wurde. Die Diffusionslänge nimmt nach der Bestrahlung signifikant ab und wird aufgrund der niedrigen Photoströme schwierig zu bestimmen. Der Messfehler in der SSPG verursacht eine Überschätzung von L_D, so dass der in Abb. 6.4 aufgeführte Wert für die bestrahlte Probe eine obere Grenze angibt.

MPC

Eine wichtige Größe beim Bestimmen des Einflusses von hochenergetischen Elektronen auf die Probe ist die effektive Zustandsdichte, auch *density of state* (DOS) genannt. Sie gibt Aufschluss über Änderungen der Defektverteilung in der Bandlücke.
Abbildung 6.5 zeigt die aus der MPC (vgl. Abschnitt 1.2.2) bestimmten DOS vor

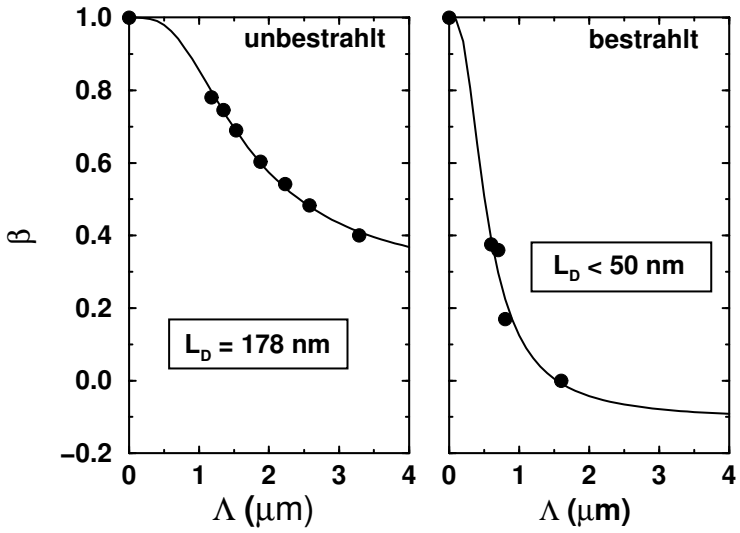

Abbildung 6.4: Resultat der SSPG-Messung an der Probe HW79 vor und nach der Elektronenbestrahlung. Dargestellt ist das Verhältnis β für verschiedene Gitterperioden Λ. Aus der Anpassung (durchgezogene Linie) wurde die Diffusionslänge L_D der Löcher berechnet.

und nach der Bestrahlung. Der Anstieg in der DOS beträgt etwa zwei Größenordnungen.

CPM

Weitere wichtige Informationen über die Defektverteilung in der Probe erhält man aus dem Absorptionsverhalten der Probe bei verschiedenen Photonenenergien des verwendeten Lichtes. Das kalibrierte CPM-Spektrum (vgl. Abschnitt 1.2.1) für die unbehandelte und bestrahlte Probe ist in Abb. 6.6 zu sehen. Mit aufgenommen in das Diagramm ist die zur Kalibration verwendete Eichkurve aus der optischen Transmission. Zu beachten ist, dass nur die CPM-Daten unterhalb etwa 1,8 eV den optischen Absorptionskoeffizienten α repräsentieren. Dieser Energiebereich wird deshalb *spectroscopic regime* genannt. Für größere Energien befindet man sich im *saturation regime*.

Der Absorptionskoeffizient folgt dem Verhalten von c-Si bis hinunter zum Bandlückenwert von etwa 1,1 eV. Bei niedrigeren Energien wird α hauptsächlich

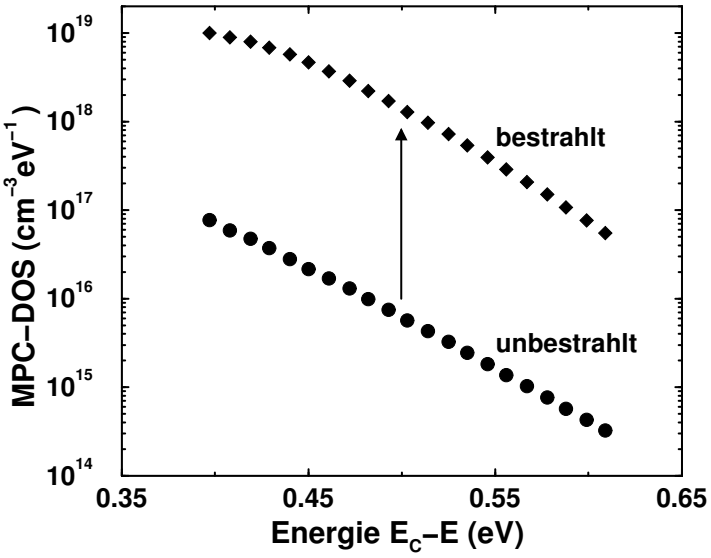

Abbildung 6.5: Zustandsdichte aus der MPC bei Energien innerhalb der Bandlücke für die unbestrahlte und die bestrahlte Probe.

von Zuständen in der Bandlücke beeinflusst. Durch die Elektronenbestrahlung steigt dieser Bandlückenbeitrag um etwa eine Größenordnung an.

Betrachten wir nun die Messdaten im Sättigungsbereich, der gewöhnlich vernachlässigt wird, weil die Daten in diesem Bereich nicht mehr den Absorptionskoeffizienten repräsentieren. Das Signal der bestrahlten Probe hat für höhere Energien einen fast konstanten Wert. Bei der unbestrahlten Probe erkennt man eine deutliche Abnahme für $E_{\mathrm{ph}} > 2,4$ eV. D.h. bei höheren Photonenenergien benötigt man einen höheren Photonenfluss um den gleichen Photostrom zu generieren.

Am Rande soll noch angemerkt werden, dass der Verlauf des Spektrums nach der Elektronenbestrahlung weiterhin typisch ist für µc-Si:H und sich vor allem im Energiebereich von 1,5 bis 2 eV deutlich von a-Si:H unterscheidet. Damit wird eine Amorphisierung der Probe durch die Elektronenbestrahlung ausgeschlossen und die bereits oben in der Einführung dieses Abschnittes 6.2 gemachte Aussage bestätigt.

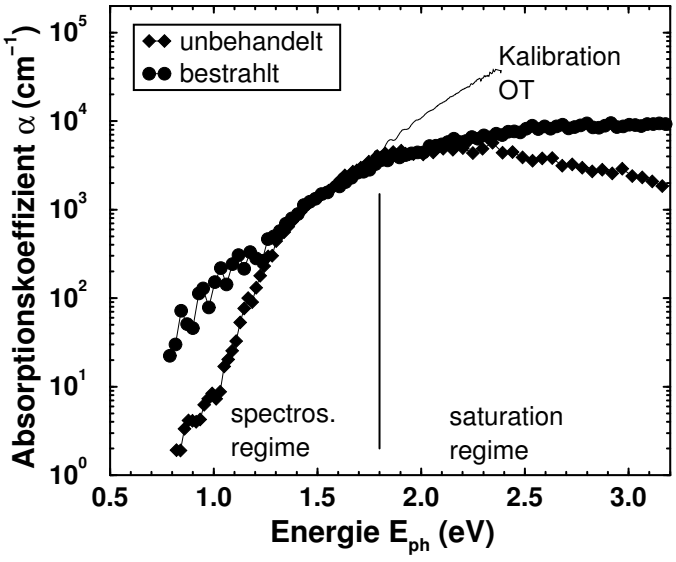

Abbildung 6.6: CPM-Spektrum der Probe HW79 vor und nach der Elektronenbestrahlung. Mit aufgenommen in das Diagramm ist die optische Transmissionsmessung (OT) zur Kalibration des Spektrums auf absolute Werte für den Absorptionskoeffizienten α, die im sogenannten *spectroscopic regime* für Energien unterhalb etwa 1,8 eV gültig ist.

EDESR

Bei der unbestrahlten Probe konnte kein konventionelles ESR-Signal gemessen werden. Eine Abschätzung der Defektdichte über das Detektionslimit des ESR-Spektrometers ergibt $N_{\mathrm{D}} < 1 \times 10^{16}$ cm^{-3}. Die ESR-Messungen waren auf die unbestrahlte Probe beschränkt, weil die Elektronenbestrahlung ungünstigerweise Defekte im Glassubstrat generiert, die eine saubere Analyse des Spektrums unmöglich machen.

Um mehr Detailwissen über die Änderungen im Transportmechanismus zu erhalten, wurde zusätzlich die EDESR vor und nach der Bestrahlung durchgeführt. Die Messergebnisse der unbestrahlten Probe wurden bereits im Kapitel 5 ausführlich diskutiert. Sowohl im Dunkelstrom als auch im Photostrom waren keine zusätzlichen EDESR-Resonanzen vorhanden. Abb. 6.7 zeigt die temperaturabhängigen Spektren, die im Photostrom gemessen wurden. Die kleine Struktur auf der Hochfeldseite der dominanten DB-Linie ist jetzt weniger ausgeprägt und verschwindet

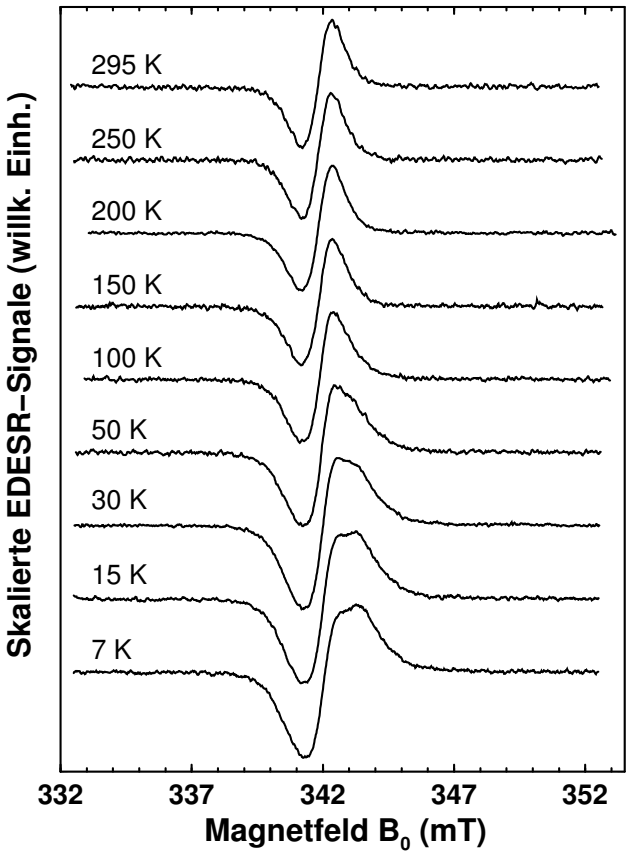

Abbildung 6.7: Skalierte EDESR-Spektren für verschiedene Messtemperaturen der mit Elektronen bestrahlten Probe HW79.

trotz des geringen Rauschens bereits bei etwa 50 K. Wie bereits bei der unbestrahlten Probe wurden die Spektren durch Anpassen mit zwei Linien analysiert und daraus die Signalstärken bestimmt, die in Abb. 6.8 dargestellt sind. Die Bestrahlung mit Elektronen verursacht einen Anstieg in der Signalstärke der DB-Linie S_{DB} um den Faktor $F = S_{\mathrm{DBbefore}}/S_{\mathrm{DBafter}}$ von ungefähr 3 bei 7 K und 20 bei 200 K. Bemerkenswert ist außerdem die geringere Temperaturabhängigkeit von S_{DB} für die bestrahlte Probe für Temperaturen unterhalb 200 K. Die Änderungen in der Signalstärke der Ladungsträgerelektronenlinie liegen innerhalb der Fehlerabweichungen.

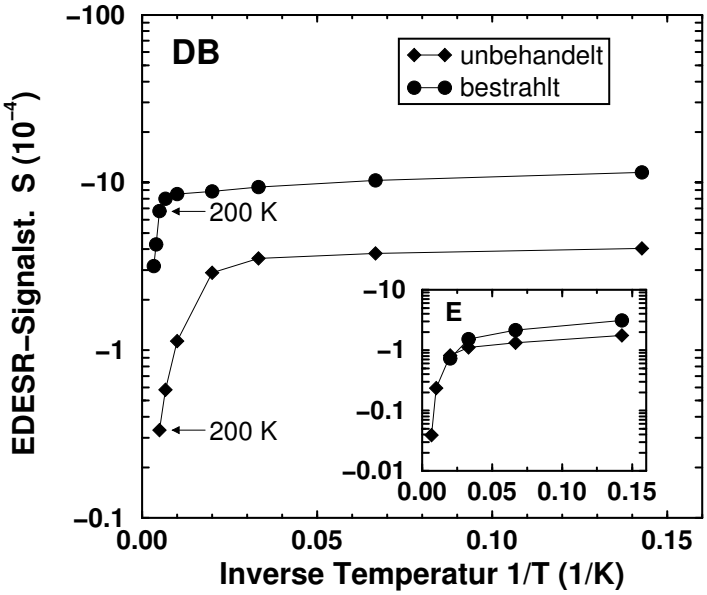

Abbildung 6.8: EDESR-Signalstärken über der inversen Temperatur für den dangling bond (DB) und Ladungsträgerelektronenanteil (E).

Die Signalstärke des Dunkel-EDESR-Signals wurde durch die Bestrahlung kaum verändert. Sie hat bei Raumtemperatur den Wert $1,1 \times 10^{-5}$.

6.2.2 Diskussion

Defektdichte

Die Elektronenbestrahlung hinterlässt deutliche Spuren in µc-Si:H. Alle angewandten Experimente zeigen interessante Änderungen in den spezifischen Messgrößen. Der größere Wert für α für Energien, die kleiner sind als die Bandlücke, wird bestimmt durch optische Übergänge zwischen Zuständen in der Bandlücke und nichtlokalsierten Zuständen in den Bändern [104]. Dies ist ein Beweis dafür, dass die Defektdichte in der Bandlücke durch die Bestrahlung ansteigt. Zusätzlich unterstützt wird diese Aussage durch die höhere MPC-DOS. Die größere Zahl von Defekten sollte die Transport- und Rekombinationscharakteristik beeinflussen.

Transport

Die hohe Defektdichte in der bestrahlten Probe erzeugt einen Übergang in der Dunkelleitfähigkeit vom Transport in ausgedehnten Zuständen bei höheren Temperaturen zu hopping über Defektzustände bei tieferen Temperaturen. Der niedrige Wert für σ_0 im Niedertemperaturbereich für die bestrahlte Probe wie in Abb. 6.1 dargestellt, ist inkompatibel mit der Leitfähigkeit über ausgedehnte Zustände. Eine Defektdichte mit der Größenordnung von etwa 10^{18} $\mathrm{cm}^{-3}\mathrm{eV}^{-1}$ wie nach *Motts Gesetz* abgeleitet kann sehr gut verantwortlich sein für den Hopping-Transport in diesem Temperaturbereich. Die Werte für σ_0 können bei höheren Temperaturen für die unbehandelte und die bestrahlte Probe der Leitfähigkeit in ausgedehnten Zuständen zugeordnet werden. Sie sind vergleichbar mit Werten in der Literatur, in der sich in Bezug auf die *Meyer-Neldel-Regel* σ_0 mit ΔE ändert [105, 106].

Der Abfall in der Dunkelleitfähgikeit bei höheren Temperaturen aufgrund der Bestrahlung kann verstanden werden, indem man die Fermi-Energie durch die höhere Zustandsdichte in der Bandlücke verschiebt. Im a-Si:H gleichen negativ geladene DBs positiv geladene DBs aus und bestimmen damit die Position des Fermi-Niveaus. Ein ähnliches Verhalten wird hier erwartet. Das Fermi-Niveau ändert seine Lage, wenn die durch die Elektronenbestrahlung erzeugten Defekte die Ladungsneutralität stören.

Die Abnahme des Photostroms durch die Bestrahlung mit Elektronen spiegelt den Anstieg der Rekombinationszustände in der Bandlücke wieder. Das Temperaturverhalten ist wie bereits in Kapitel 4 beschrieben typisch für µc-Si:H und wird nicht geändert. Auch nach der Bestrahlung zeigt die Probe für $T < 40$ K energy-loss hopping, wobei die Photostromwerte mit $R = 2$ fast identisch sind. Auf der anderen Seite sehen wir eine starke Änderung im Verlauf von I_{ph} und γ für $T > 40$ K. Nach der Elektronenbestrahlung dominiert das monomolekulare Rekombinationsverhalten den gesamten Temperaturbereich. Infolgedessen wird vorgeschlagen, dass der Hauptrekombinationskanal durch die Rekombination von angeregten Elektronen mit strahlungsinduzierten Defekten in der Bandlücke erzeugt wird.

Bandausläufer

Eine Analyse der temperaturabhängigen γ-Werte nach dem einfachen *Rose-Modell* mit einem exponentiell verlaufenden Leitungsbandausläufer ergibt nicht den gleichen Bandausläuferparameter E_0 bei verschiedenen Temperaturen. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass die Zustandsdichte in der Umgebung der Quasi-Fermi-Energie $E_{\mathrm{fn}}(T)$ eine kompliziertere Verteilung annimmt und deshalb nicht durch den gleichen Bandausläuferparameter kT_0 bei verschiedenen $E_{\mathrm{fn}}(T)$ beschrieben werden kann. Die Messdaten zeigen, dass die bestrahlte Probe eine breitere Verteilung aufweist, die weniger variiert. Wie bereits oben aufgeführt, ist bei 200 K kT_0 gleich 24 meV für die unbestrahlte Probe und 328 meV für die bestrahlte Probe.

Rekombinationsprozesse

Wie bereits in Kapitel 5 erläutert, entsteht das EDESR-Signal im Photostrom bei tiefen Temperaturen durch Rekombination von photogenerierten Elektronen in DB-Zustände. Die Elektronenbestrahlung ändert dieses Verhalten nicht. Allerdings nimmt der Anteil der Elektronenlinie im Spektrum ab. In Kapitel 5 wurde geschildert, dass Kanschat dieses Verhalten auf eine Änderung im Rekombinationskanal zurückführt. Aufgrund der höheren DB-Dichte können jetzt ins Leitungsband angeregte Elektronen vermehrt direkt, ohne zuvor auf Bandausläuferzustände zu gelangen, mit DBs rekombinieren. Dieser Effekt ist allerdings nur sehr schwach ausgeprägt.
Dagegen verursacht die Elektronenbestrahlung eine bemerkenswerte Änderung in S_{DB}, vor allem für $T > 40$ K. Um der genauen Ursache nachzugehen, wird erst einmal der Spinpaar-Formalismus herangezogen (vgl. Abschnitt 1.1.2). Im Spinpaar-Modell definieren die Spin-Gitter-Relaxationsrate T_{S}^{-1}, die Dissoziationsrate k_{D} und die Singulett-Rekombinationsrate k_{S} die EDESR-Signalstärke für eine konstante Dichte an Rekombinationszentren. Im Sättigungslimit erhält man

$$S = \frac{\Delta\sigma}{\sigma} \approx -\frac{1}{2}\,\frac{k_{\mathrm{D}} k_{\mathrm{S}}}{(4k_{\mathrm{D}} + k_{\mathrm{S}})\left(k_{\mathrm{D}} + T_{\mathrm{S}}^{-1}\right)}\,. \tag{6.1}$$

Es wurde für tiefe Temperaturen nachgewiesen, dass in µc-Si:H k_{S} viel kleiner als k_{D} ist [107]. Damit vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \approx -\frac{1}{2}\,\frac{k_{\mathrm{D}}}{k_{\mathrm{D}} + T_{\mathrm{S}}^{-1}}\,. \tag{6.2}$$

Bezüglich der Spinpaar-Dynamik verursacht eine Abnahme von k_D und eine Zunahme von T_S^{-1} eine Abnahme in der EDESR-Signalstärke. Grundsätzlich zeigt die Probe vor und nach der Bestrahlung das gleiche temperaturabhängige Verhalten. Die wahrscheinlichste Ursache dafür ist das Ansteigen von T_S^{-1} mit ansteigender Temperatur. Es wird erwartet, das Elektronenbestrahlung aufgrund der Erzeugung von Defekten und Unordnung T_S^{-1} erhöht und nicht reduziert. Der beobachtete Anstieg in der DB-Signalstärke für die bestrahlte Probe kann deshalb nicht T_S^{-1} zugeordnet werden. Außerdem ist ein Anstieg in k_D sehr unwahrscheinlich, weil der Abstand zwischen den Elektronen und DBs abnehmen sollte. Statt dessen wird gefolgert, dass die größere DB-Dichte in der bestrahlten Probe mehr Rekombinationszentren zur Verfügung stellt, was in einem erhöhten EDESR-Signal resultiert.

Eine weitere interessante Beobachtung ist der Anstieg des Verhältnisses F mit ansteigender Temperatur und die fast konstante S_{DB} für die bestrahlte Probe. Geht man davon aus, dass die Spinpaar-Dynamik durch die Bestrahlung wenig verändert wird, dann muss eine andere Ursache für dieses Verhalten verantwortlich sein. Eine Möglichkeit dafür wäre z.B. das verschiedenartige Umschalten zwischen Rekombinationskanälen der bestrahlten und unbestrahlten Probe. Bei der bestrahlten Probe findet in einem breiten Temperaturbereich ein Rekombinationsprozess statt, der fast unverändert einen Beitrag zum DB-Signal liefert, während bei der unbestrahlten Probe die Temperaturerhöhung ein Umschalten auf einen in der EDESR nicht detektierbaren Rekombinationsprozess bewirkt. Untermauert wird diese Interpretation durch die verschiedenartige Temperaturabhängigkeit von γ vor und nach der Elektronenbestrahlung von HW79. Die unbehandelte Probe weist einen schnellen Übergang von dem für ELH typischen monomolekularen Verhalten ($\gamma \approx 1$) zu bimolekularem Verhalten ($\gamma \approx 0,5$) auf. Dagegen ist γ für die bestrahlte Probe fast im gesamten Temperaturbereich eins.

Oberflächendefekte

Das CPM-Signal im Sättigungsbereich wird normalerweise nicht berücksichtigt, da in diesem Bereich eine Zuordnung des Signals als Absorptionskoeffizient nicht möglich ist. Im folgenden wird in einem Modell gezeigt, dass die CPM-Messdaten in diesem Bereich bisher vernachlässigte, wichtige Informationen über die räumliche Änderung der Lebensdauer τ liefern. Damit kann der unterschiedliche Verlauf

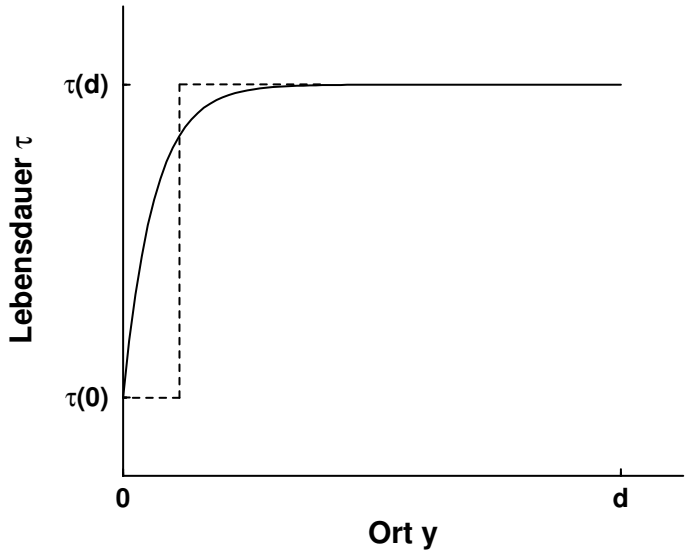

Abbildung 6.9: Räumliche Änderung der Lebensdauer, wie sie im Modell verwendet wird. Die durchgezogene Linie zeigt eine exponentielle Änderung; die gestrichelte Linie repräsentiert eine Änderung in der Lebensdauer durch eine Stufenfunktion. Die beleuchtete Oberfläche sei links bei $y = 0$.

des CPM-Signals der unbestrahlten und bestrahlten Probe qualitativ erklärt werden.

Abb. 6.9 zeigt einen angenommen räumlichen Verlauf von τ in Abhängigkeit vom Ort y. Die beleuchtete Probenoberfläche sei bei $y = 0$. In der Nähe der Oberfläche sinkt τ und ist ansonsten über die gesamte Schichtdicke fast konstant. Der Fall des exponentiellen Verlaufs von τ wird nachfolgend ausführlich diskutiert.

Wir gehen also davon aus, dass

$$\tau(y) = \tau(d) - [\tau(d) - \tau(0)] \exp(-\lambda y) \tag{6.3}$$

ist. Dabei bezeichnet y die räumliche Position und λ^{-1} den Bereich, über welchen τ beträchtlich abfällt.

Die exponentiell abklingende Photogenerationsrate $G(y) = \alpha\phi_0 \exp(-\alpha y)$ verursacht eine lokale Photoladungsträgerdichte

$$n_{\mathrm{ph}} = \tau(y)G(y) = \tau(y)\alpha\phi_0 \exp(-\alpha y)\,. \tag{6.4}$$

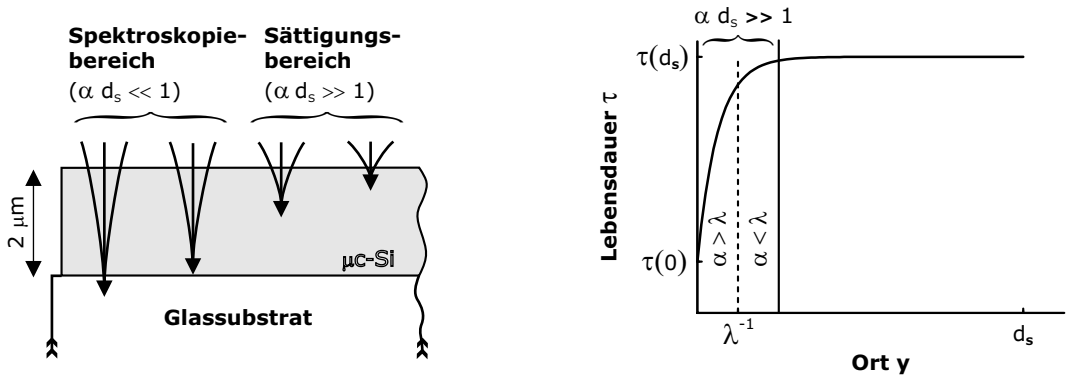

Abbildung 6.10: Linkes Bild: Im Spektroskopiebereich durchleuchtet das Licht die gesamte Probe. Bei höheren Absorptionskoeffizienten erfolgt nur eine partielle Durchleuchtung. Damit befindet man sich im Sättigungsbereich. Rechtes Bild: Anschauliche Darstellung der in der Modellrechnung gemachten Annahmen.

Der Photostrom ist proportional zur mittleren Ladungsträgerdichte:

$$\begin{aligned} I_{\mathrm{ph}} &\propto \frac{1}{d}\int_0^d \tau(y)\alpha\phi_0 \exp(-\alpha y)\mathrm{d}y \\ &= \phi_0\frac{\tau(d)}{d}[1-\exp(-\alpha d)] \\ &\quad -\phi_0\frac{\alpha}{\alpha+\lambda}\frac{\tau(d)-\tau(0)}{d}\{1-\exp[-(\alpha+\lambda)d]\}\,. \end{aligned} \tag{6.5}$$

Wir verfolgen die Annahme, dass $\lambda^{-1} \ll d \Rightarrow \lambda d \gg 1$, d.h. eine Inhomogenität in der Lebensdauer ist auf einen kurzen räumlichen Abstand von der beleuchteten Probenoberfläche beschränkt. Zur Veranschaulichung der verschiedenen Näherung dient Abb. 6.10.
Dabei ergeben sich zwei Fälle. Im ersten Fall für $\alpha d \ll 1$ vereinfacht sich Gl. 6.5 zu

$$I_{\mathrm{ph}} \propto \alpha\phi_0\tau(d)\,. \tag{6.6}$$

Im zweiten Fall für $\alpha d \gg 1$ muss man wiederum weitere Fallunterscheidungen vornehmen. Für $\lambda \gg \alpha$ erhält man aus Gl. 6.5 durch Näherung

$$I_{\mathrm{ph}} \propto \phi_0\frac{\tau(d)}{d}\,. \tag{6.7}$$

Für $\lambda \ll \alpha$ ergibt die Näherung

$$I_{\mathrm{ph}} \propto \phi_0\frac{\tau(0)}{d}\,. \tag{6.8}$$

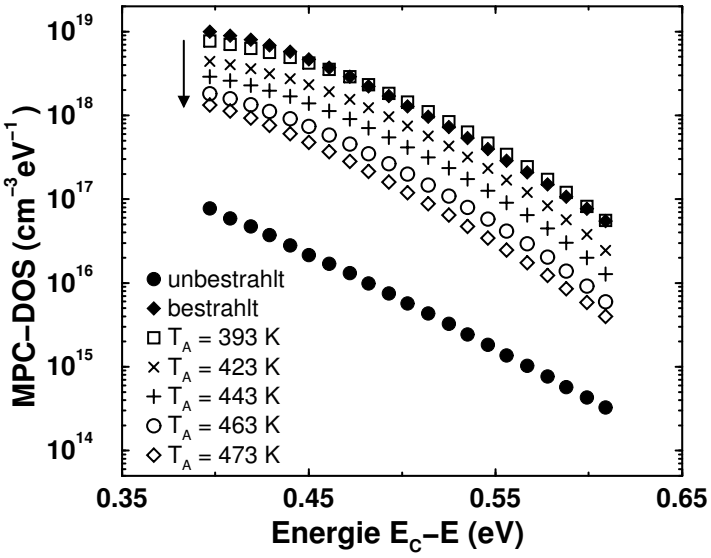

Abbildung 6.11: Zustandsdichte für Energien innerhalb der Bandlücke, bestimmt aus der MPC, vor der Bestrahlung, nach der Bestrahlung und der Lagerung in Luft, und nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen T_A.

In Gl. 6.6 wird $1/\phi_0$ mit α verknüpft. Bei konstantem Photostrom ist $1/\phi_0 \propto \alpha$. Wir befinden uns damit im sogenannten Spektroskopiebereich der CPM. Im Grenzfall $\alpha d \gg 1$ wird der Photostrom jedoch unabhängig von α. Unter der Voraussetzung, dass τ nicht ortsabhängig ist, benötigt man einen konstanten Photonenfluss um einen konstanten Photostrom zu generieren; ein typisches Verhalten für den Sättigungsbereich. Fällt jedoch die Lebensdauer auf den Wert τ_0 ab und ist die räumliche Ausdehnung des Bereiches mit einem niedrigen τ größer als die Absorptionstiefe, muss man ϕ_0 erhöhen um einen konstanten Strom zu erzeugen. Damit fällt aber das CPM-Signal ab. Anzumerken ist, dass ein anderer räumlicher Verlauf von τ, z.B. eine Stufenfunktion, ebenfalls zu den Gl. 6.7 und Gl. 6.8 führt, wenn der Wert der Absorptionstiefe α^{-1} kleiner wird als die Ausdehung des inhomogenen Bereiches.
Aufgrund dieses Modells kann man neue Aussagen über die räumliche Verteilung von Rekombinationszentren treffen. Es wird dabei berücksichtigt, dass die Lebensdauer eines Ladungsträgers in µc-Si:H bei Raumtemperatur durch Defekte limitiert wird. Betrachten wir zuerst das CPM-Signal im Sättigungsbereich für die bestrahlte Probe. Es ist unabhängig von E_ph und folgt damit dem typischen Ver-

halten wie durch Gl. 6.7 beschrieben wird. Die freie Ladungsträgerdichte ändert sich nicht mit einem Anstieg in E_{ph} oder einem Abfall von α und die Lebensdauer τ ändert sich nicht. Daraus lässt sich eine räumlich homogene Dichte für die Rekombinationszentren ableiten. Für die unbestrahlte Probe fällt das CPM-Signal bei höheren E_{ph} ab. Das bedeutet, dass man einen höheren Photonenfluss benötigt um die freie Ladungsträgerdichte und damit den Photostrom konstant zu halten. D.h. τ fällt ab wenn die Absorptionstiefe durch das anwachsende α kleiner wird. Die Abnahme der Absorptionstiefe überträgt sich auf die Photogeneration der Ladungsträger. Diese verschiebt sich mehr in Richtung der beleuchteten Probenoberfläche. Daraus kann gefolgert werden, dass für die unbestrahlte Probe die Dichte der Rekombinationszentren räumlich inhomogen ist und in Richtung der Probenoberfläche ansteigt. Diese Aussage ist konsistent mit dem durch andere experimentelle Methoden entwickelten Konzept von Unold *et al.* [108], einem inhomogenen Defektdichtenmodell für µc-Si:H aus der HWCVD.

6.3 Tempern

Nach der Bestrahlung wurde die Probe HW79 im Zeitraum von etwa 17 Monaten an Luft gelagert um am Ende die isochrone Temperprozedur durchzuführen. Dazu wurde die Probe schrittweise bei immer höheren Tempertemperaturen T_{A} unter einem Vakuum von 10^{-5} mbar getempert. Die Temperzeitdauer bei jeder Tempertemperatur betrug 30 Minuten. Der maximale Wert von T_{A} war durch die Apparatur auf 473 K limitiert. In a-Si:H reichte diese Temperatur aus, um die Ausgangsgrößen wieder herzustellen, so dass z.B. der Photostrom wieder seinen Originalwert erreichte [20].

6.3.1 Resultate

Zuvor wurde gezeigt, dass die Elektronbestrahlung deutliche Spuren in µc-Si hinterlässt. Wie die Resultate nach der Lagerung und dem schrittweisen Tempern aussehen, wird nachfolgend präsentiert.
In Abb. 6.11 wird die MPC-DOS für die verschiedenen Temperschritte gezeigt und mit dem Verhalten vor der Elektronenbestrahlung verglichen. Die Änderung der MPC-DOS durch das Tempern startet bei 393 K signifikant. Ab dieser Tempertemperatur reduziert sich die DOS mit zunehmender Temperatur. Jedoch ist

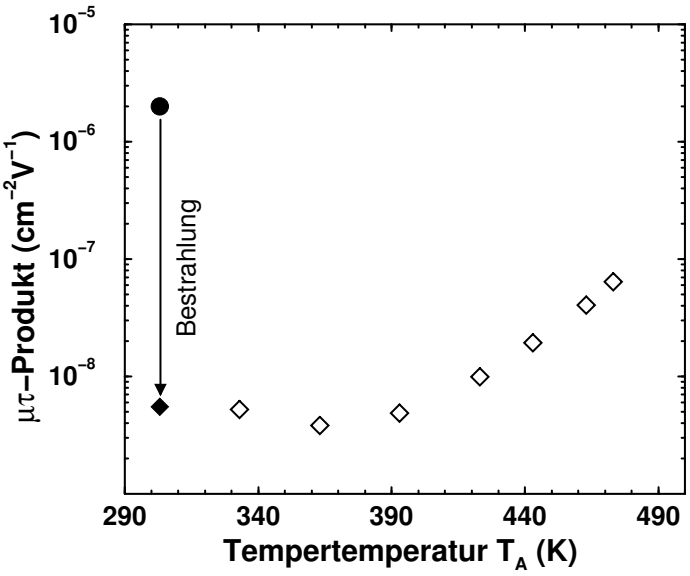

Abbildung 6.12: Verlauf des $\mu\tau$-Produkts mit der Tempertemperatur. Ebenfalls aufgeführt in der Abbildung sind die Werte der unbestrahlten Probe und der bestrahlten Probe nach der Lagerung in Luft bei Raumtemperatur im Zeitraum von 17 Monaten (ausgefüllte Datensymbole).

die DOS nach dem letzten Temperschritt bei 473 K immer noch deutlich höher als vor der Bestrahlung.

Das $\mu\tau$-Produkt für verschiedene Tempertemperaturen ist in Abb. 6.12 dargestellt. Für niedrige T_A ist $\mu\tau$ unverändert, um sich dann für $T_\mathrm{A} > 393$ K kontinuierlich mit ansteigender Temperatur zu erhöhen. Wie bereits bei der MPC-DOS kann durch das Tempern der ursprüngliche Wert von $\mu\tau$ der unbestrahlten Probe nicht wieder hergestellt werden. Die Dunkelleitfähigkeit zeigte keine bedeutenden Änderungen durch die beschriebene Temperprozedur, wie man an den in Tab. 6.1 aufgeführten Messwerten sehen kann.

Ebenfalls in Tab. 6.1 aufgelistet ist die ambipolare Diffusionslänge L_D und der Rose-Faktor γ. γ vermindert sich durch das Tempern, ist aber immer noch größer als der Wert von γ vor der Bestrahlung. Die Abweichung zwischen γ nach der Bestrahlung bzw. nach der Bestrahlung und der Lagerung in Luft liegt innerhalb der Grenze für den Messfehler. Das Tempern gleicht näherungsweise L_D an den Wert vor der Bestrahlung an.

Die CPM-Spektren für die verschiedenen Stadien der Probe sind in Abb. 6.13

Tabelle 6.1: Wichtige Probengrößen der Probe HW79 vor der Bestrahlung, nach der Bestrahlung, nach der Bestrahlung und Lagerung in Luft bei Raumtemperatur für 17 Monate und nach dem letzten Temperschritt: Dunkelleitfähigkeit, Lebensdauer-Beweglichkeitsprodukt bei einer Beleuchtung mit einem Photonenfluss von 10^{15} $cm^{-2}s^{-1}$, Rose-Faktor bei Raumtemperatur, ambipolare Diffusionslänge bei einem Photonenfluss von 10^{17} $cm^{-2}s^{-1}$, MPC-DOS bei 0,4 eV und die EDESR-Signalamplitude bei 200 K für DBs.

	σ_D	$\mu\tau$	γ	L_D	N_g	S_{DB}
	$(\Omega^{-1}cm^{-1})$	(cm^2V^{-1})	bei RT	(nm)	$(cm^{-3}V^{-1})$	200 K
unbestrahlt	4×10^{-6}	2×10^{-6}	0,47	178	$8,0 \times 10^{16}$	2×10^{-5}
bestrahlt	8×10^{-9}	3×10^{-9}	0,82	< 50	–	7×10^{-4}
gelagert	5×10^{-8}	5×10^{-9}	0,86	80	$1,0 \times 10^{19}$	5×10^{-4}
getempert	4×10^{-8}	7×10^{-8}	0,64	170	$1,3 \times 10^{18}$	9×10^{-5}

dargestellt. Nach dem letzten Temperschritt ist der ursprüngliche Zustand des Spektrums wieder hergestellt. Die Lagerung in Luft bei Raumtemperatur allein hat wie zuvor bei den anderen Experimenten keinen wesentlichen Einfluss.
Zum Abschluss wurde an der Probe die EDESR gemessen. An dem zuvor beschriebenen, grundsätzlichen Verhalten der Probe hat sich durch das Tempern nichts geändert. Die Änderung von S_{DB} ist in Tab. 6.1 aufgeführt. S_{DB} verringert sich durch das Tempern, erreicht aber ebenfalls nicht den Wert der unbestrahlten Probe.

6.3.2 Diskussion

Generell kann die Aussage gemacht werden, dass das Temperexperiment an der bestrahlten Probe HW79 in unterschiedlicher Weise den Elektronen- und den Löchertransport beeinflusst.
Vergleicht man die T_A-Abhängigkeit der MPC-DOS und des $\mu\tau$-Produkts, erkennt man eine gute Korrelation: $\mu\tau$ fällt, während die DOS mit T_A ansteigt. Das ist ein direkter Nachweis dafür, dass die Zustände in der Bandlücke, die durch MPC gemessen werden, die Rekombination der Majoritätsladungsträger (Elektronen)

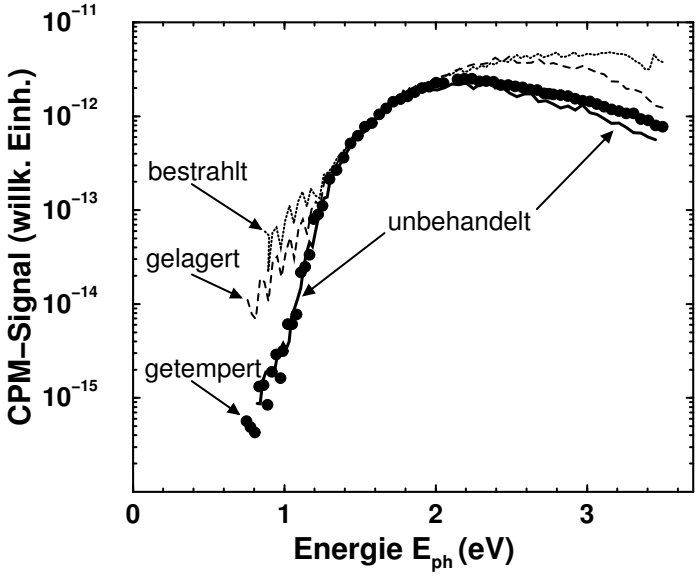

Abbildung 6.13: CPM-Spektrum der unbestrahlten und bestrahlten Probe, nach der Bestrahlung und Lagerung in Luft bei Raumtemperatur im Zeitraum von 11 Monaten und nach dem letzten Temperschritt bei $T_{\mathrm{A}} = 473$ K.

und damit das $\mu\tau$-Produkt beeinflussen. Die Temperprozedur verringert zusätzlich S_{DB}. Verbindet man diesen Effekt mit den EDESR-Ergebnissen kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass das Tempern die DB-Dichte in der Probe verringert, wie es bereits früher in a-Si:H gefunden wurde [20]. Außerdem liegt die Aussage nahe, dass DBs die Ladungsträgerrekombination bestimmen und damit den Transport der photogenerierten Elektronen limitieren. Das Verhalten von γ bei 200 K weist in die gleiche Richtung. Man unterscheidet zwischen monomolekularer Rekombination mit $\gamma_{\mathrm{m}} = 1$ und bimolekularer Rekombination mit $\gamma_{\mathrm{b}} = 0,5$. Nach der Bestrahlung ist $\gamma \approx \gamma_{\mathrm{m}}$. Daraus wird gefolgert, dass die Rekombination von angeregten Elektronen mit durch die Bestrahlung erzeugten Defekten in der Bandlücke den Hauptrekombinationskanal bilden. Das Tempern verschiebt γ zu γ_{b}. Infolge der Ausheilung von Defekten die als Rekombinationszentren wirken, wird die bimolekulare Rekombination wieder wichtiger.

Die Ausheilung, der durch Elektronenbestrahlung induzierten Defekte ist thermisch aktiviert und beginnt bei $T \approx 400$ K. Es ist zu beachten, dass die bestrahlte Probe für 17 Monate bei Raumtemperatur an Luft lagerte, bevor mit dem Tempern begonnen wurde. Nach diesem Zeitraum zeigte die CPM eine leichte

Erholung. Deshalb kann es durchaus sein, dass man einen Tempereffekt bereits bei tieferen Temperaturen T_A beobachtet, wenn man die Temperprozedur direkt nach dem Bestrahlen der Probe durchführt.
Es ist wichtig anzumerken, dass die Transportgrößen der Elektronen zusammen mit der MPC-DOS und dem DB-bezogenen EDESR-Signal nach dem letzten Temperschritt noch nicht wiederhergestellt sind. Dagegen steht L_D und das CPM-Spektrum. Daraus kann gefolgert werden, dass die CPM-Absorption für Energien kleiner als E_C durch Zustände geprägt wird, die als Löcherrekombinationszentren wirken. Mit der CPM detektiert man deshalb überwiegend Übergänge ($E_{ph} > 0,9$ eV) zwischen Zuständen, die unterhalb der Bandlückenmitte liegen, und dem Leitungsband. Diese Aussage ist konform mit der CPM-Theorie und Ergebnissen aus der amorphen Siliziumphysik. Dort wird das Urbach-Tail überwiegend Zuständen des Valenzbandausläufers zugeordnet [109].
Die Verringerung der Defektzustände durch das Tempern wird nicht von einer Verbesserung der Dunkelleitfähigkeit begleitet. Die starke Abnahme von σ_D und der Anstieg der Aktivierungsenergie nach der Bestrahlung wird der Verschiebung der Fermi-Energie in Richtung Bandlückenmitte zugeordnet. Eine solche Verschiebung ist notwendig um die Ladungsneutralität wieder herzustellen, nachdem neue Defektzustände durch die Bestrahlung erzeugt wurden. Das Tempern bewirkt keine Änderung der Fermi-Energie und damit eine Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit. Eine solche Verschiebung hätte man aber erwartet. Die Defekte unterhalb der Bandlückenmitte, die das CPM-Spektrum und L_D maßgeblich beeinflussen, sind durch das Tempern ausgeheilt. Andererseits wurden Defekte, die die Elektronenrekombination und damit die MPC-DOS und das $\mu\tau$-Produkt bestimmen, nur teilweise vermindert. Damit sollte bei unveränderter Fermi-Energie die Ladungsneutralität nicht erfüllt sein, wenn man die Messergebnisse allein nur durch Ausheilen von Defekten beschreibt. Nachfolgend werden mehrere Vorschläge gemacht, um dieses Verhalten zu erklären:

- Zuerst soll angemerkt werden, dass das $\mu\tau$-Produkt in a-Si:H abnimmt, wenn das Fermi-Niveau in Richtung der Valenzbandkante verschoben wird [110,111]. Analog verhält es sich in µc-Si:H [112,113]. Weil das Fermi-Niveau nach dem Tempern näher zur Bandlückenmitte gerückt ist als vor der Elektronenbestrahlung, sind die damit verbundenen $\mu\tau$-Produkte kleiner, sogar dann, wenn die zugrunde liegende DOS gleich bleibt.

- Eine Änderung der aktiven Dotierung kann ebenfalls das Fermi-Niveau beeinflussen. Obwohl µc-Si:H nominell undotiert ist, kann es z.B. Sauerstoff beinhalten, der als Donator wirkt. Die Elektronenbestrahlung kann möglicherweise Dotieratome deaktivieren, die durch das Tempern im hier gezeigten Temperaturbereich für T_A nicht wieder aktiviert werden.

- Aus der hier präsentierten CPM-Messung erhält man für den Energiebereich E_V bis etwa $E_\mathrm{V} + 0,35$ eV Informationen über die Zustandsdichte der Bandausläuferzustände für Löcher. Mit der Standard-CPM-Anlage konnten bei tieferen Energien $0,5 \text{ eV} < E_\mathrm{ph} < 0,8$ eV aufgrund der schwachen Photoströme keine Messpunkte aufgenommen werden. Hätte man für diesen Energiebereich nach dem Tempern eine höhere Absorption gemessen als vor der Bestrahlung, dann ließe sich daraus eine erhöhte DOS für Energien knapp unterhalb der Bandlückenmitte ableiten. Würde man etwa die gleiche Anzahl positiv und negativ geladener Defekte tempern, dann wäre die Lage der Fermi-Energie nach dem Tempern im Vergleich zum Zeitpunkt vor der Bestrahlung der Probe unverändert und damit die unveränderte Dunkelleitfähigkeit erklärt. Allerdings sollte eine solche spekulativ erhöhte DOS die ambipolare Diffusionslänge beeinflussen, die nach dem Tempern vollständig wieder hergestellt ist. Dieser Widerspruch lässt sich durch die Annahme beheben, dass die Quasi-Fermi-Energie bei den hohen Flüssen beim SSPG aus dem Bereich der hohen DOS in Richtung Valenzband verschoben ist.

- Die Ursache für die höhere MPC-DOS nach der Temperprozedur könnte die Folge eines höheren Elektroneneinfangquerschnittes oder einer niedrigeren Elektronenmobilität sein. Die zweitgenannte Ursache würde gleichzeitig erklären, warum die Dunkelleitfähigkeit und das $\mu\tau$-Produkt nach dem letzten Temperschritt niedrig bleiben, während die CPM und die ambipolare Diffusionslänge davon nicht beeinflusst werden.

6.4 Zusammenfassung

Die verschiedenen Diskussionen dieses Kapitels werden nachfolgend zusammengefasst:

- Die Elektronenbestrahlung erhöht die Defektdichte in µc-Si:H. Aufgrund der höheren Anzahl an DB-Defekten und der damit gestiegenen Anzahl an Rekombinationsvorgängen erhöht sich die Signalstärke des Rekombinationssignals in der EDESR.
- Für das CPM-Sättigungsregime wurde ein neues Modell eingeführt. Es zeigt qualitativ, dass die Dichte der Rekombinationszentren in unbestrahltem µc-Si:H inhomogen ist und in Richtung der Probenoberfläche ansteigt.
- Die hochenergetischen Elektronen bewirken eine breitere Verteilung der Bandausläuferzustandsdichte in µc-Si:H.
- Nach der Bestrahlung erfolgt der Dunkelstromtransport bei tiefen Temperaturen durch hopping über Defektzustände und nicht durch Bandtransport. Gleichzeitig erfolgt eine Verschiebung der Fermi-Energie, die bei höheren Temperaturen den Dunkelstrom gegenüber der unbestrahlten Probe reduziert.
- Der Photostromtransport für $T < 40$ K erfolgt nach der Elektronenbestrahlung weiterhin durch energy-loss hopping. Die generierten Defekte vermindern den Photostrom bei höheren Temperaturen um mehrere Größenordnungen. Dabei dominiert das monomolekulare Rekombinationsverhalten.
- Das Temperexperiment der bestrahlten Probe zeigt, dass die durch MPC detektierten Zustände in der Bandlücke die Rekombination der Elektronen beeinflussen und den Ladungsträgertransport limitieren. Dabei handelt es sich im Vergleich mit den EDESR-Ergebnissen um DB-Zustände.
- Durch Tempern erfolgt ab $T_\mathrm{A} \approx 400$ K eine temperaturaktivierte Abnahme der DB-Defektdichte und damit eine Verbesserung der Elektronentransporteigenschaften.
- Das Tempern der bestrahlten Probe beeinflusst in unterschiedlicher Weise den Elektronen- und den Löchertransport. Die von den Löchern dominierten physikalischen Größen (L_D, CPM-Spektrum) sind nach dem letzten Temperschritt wieder auf ihrem ursprünglichen Zustand vor der Elektronenbestrahlung. Für die von den Elektronen dominierten Größen ($\mu\tau$, γ, σ_D) trifft dies nicht zu.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Elektronenbestrahlung eine deutliche Verschlechterung der Transporteigenschaften von µc-Si:H verursacht. Die Änderungen der Transportgrößen wurde mit etablierten Modellen beschrieben. Neue Effekte aufgrund der sicherlich gleichmäßigen Defektgeneration traten dabei nicht in Erscheinung.
Für die zukünftige Anwendung von µc-Si-Schichten in exponierten Bereichen, wie z.B. bei Weltraumanwendungen, muss dies berücksichtigt werden. Vor allem auch deshalb, weil das Tempern bei Temperaturen von bis zu 493 K zu keiner vollständigen Herstellung der Transporteigenschaften führt. Die thermische Selbstheilung oder Defektreduktion in Bauteilen aus µc-Si:H sollte deshalb eher zu vernachlässigen sein.

Kapitel 7

Polymorphes Silizium

Im Jahr 1998 weckte hydrogenisiertes polymorphes Silizium (pm-Si:H) das starke Interesse in der Fachwelt der dünnen Siliziumschichten. Vorgestellt wurde dieses Schichtmaterial von P. Roca i Cabarrocas von der Ecole Polytechnique, Paris-Palaiseau. Es ist ein naher Verwandter des hydrogenisierten amorphen Siliziums (a-Si:H) und zeigt aufgrund seiner besonderen Mikrostruktur interessante Eigenschaften für die Anwendung in großflächiger Elektronik. Vorteile gegenüber a-Si:H liegen in der niedrigeren Defektdichte in der Bandlücke, in besseren Transporteigenschaften für die Ladungsträger und in einer verbesserten Stabilität unter Beleuchtung [114, 115]. Mit den hier vorgestellten Messresultaten wurde ein detailreicher Vergleich zwischen a-Si:H, hydrogenisiertem mikrokristallinem Silizium (µc-Si:H) und pm-Si:H vorgenommen. Dabei wurde pm-Si:H erstmalig mit Hilfe der EDESR untersucht. Die physikalischen Kernfragen sind: wie und warum die besondere Mikrostruktur von pm-Si:H zur Verbesserung der Materialeigenschaften führt und weshalb sich pm-Si:H von a-Si:H unterscheidet.
In diesem Kapitel werden nach einer kurzen Einführung in das bisher noch nicht vorgestellte Schichtmaterial Photostrom- und EDESR-Experimente vorgestellt und anschließend diskutiert [116].

7.1 Struktur und Herstellung

Pm-Si:H ist ein Dünnfilmmaterial, dass sich aufgrund seiner Struktur zwischen a-Si:H und µc-Si:H einordnen lässt. Es besteht aus einer amorphen Matrix, in die geordnete Silizium-Cluster und/oder Kristallite eingebettet sind [117]. Die

Größe solcher kristalliner Einschlüsse von etwa 3 nm, kann aus hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen bestimmt werden [118–120]. Die Herstellung von pm-Si:H erfolgt mit der PECVD (vgl. Abschnitt 2.2) unter Depositionsbedingungen in der Nähe zur sogenannten Pulver-Formierung [118]. D.h. die Kristallite im Materialsystem entstehen in der Gasphase und gelangen erst dann auf das Substrat, auf dem normalerweise ein rein amorphes Wachstum der Schicht stattfinden würde. Das Verhältnis der geordneten Kristallite zur amorphen Matrix beträgt etwa 2 Prozent bei einer Kristallitkonzentration in der Größenordung 10^{18} cm^{-3} [121].

Die hier untersuchte polymorphe Probe wurde bei 200 °C deponiert [122]. Dazu wurde ein Silan-Wasserstoffgasgemsich mit 40 Prozent Silan-Anteil bei einem hohem Druck von 27 Pa und einer RF-Leistung von 10 mWcm^{-2} verwendet.[1]

7.2 Resultate

7.2.1 Photostrommessungen

In dieser Arbeit werden erstmals Photostrommessungen bei tiefen Temperaturen und EDESR-Experimente an pm-Si:H präsentiert [123]. Die Temperaturabhängigkeit des $\mu\tau$-Produkts für pm-Si:H und a-Si:H ist in Abb. 7.1 im Temperaturbereich von 10 K bis zur Raumtemperatur zu sehen. Die Daten von Hoheisel *et al.* [124] sind repräsentativ für a-Si:H [125–127]. Sowohl die a-Si- als auch die pm-Si-Probe haben für $T < 40$ K ein temperaturunabhängiges $\mu\tau$-Produkt in der Größenordnung von 10^{-11} cm^{2}V^{-1}. Der Wert für den Rose-Faktor γ ist etwa eins. Mit ansteigender Temperatur erhöht sich das $\mu\tau$-Produkt und gleichzeitig fällt γ leicht ab. Sowohl a-Si:H als auch pm-Si:H zeigen das gleiche Verhalten. Zwischen 150–170 K setzt das aus der amorphen Siliziumphysik bekannte *thermal quenching* ein, bei dem γ größer als eins wird und das $\mu\tau$-Produkt ein lokales Minimum durchläuft [128]. Wieder zeigen beide Materialien das gleiche Verhalten.

[1] a-Si:H wird gewöhnlicherweise mit Silangas bei niedrigen Drücken (6 Pa) und ähnlichen RF-Leistungen hergestellt.

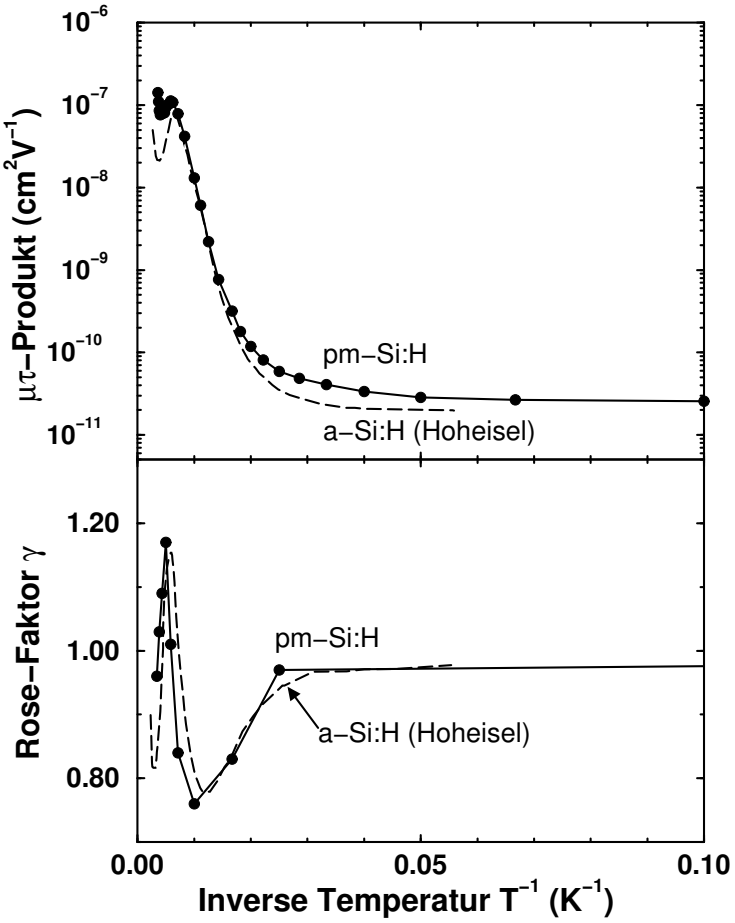

Abbildung 7.1: Die T-abhängige Änderung des $\mu\tau$-Produkts (oben) ist für pm-Si:H und a-Si:H qualitativ gleich. Die Daten für a-Si:H von Hoheisel sind aus Referenz [124]. Der Rose-Faktor γ (unten) verhält sich ebenfalls für beide Materialien gleich. Im Bereich des thermal-quenching des $\mu\tau$-Produkts steigt γ dabei über den Zahlenwert eins. Ein Datenpunkt $\gamma = 0,99$ bei 3,5 K ($T^{-1} = 0,29$) für pm-Si:H wird aus Gründen der Übersichtlichkeit des ganzen Diagrammes nicht gezeigt.

7.2.2 EDESR

In Abb. 7.2 sind die EDESR-Signale der pm-Si-Probe zu sehen, die im Photostrom unter Beleuchtung der Probe mit einem Helium-Neon-Laser aufgenommen wurden. Die Signalamplituden für verschiedene Messtemperaturen wurden auf

gleiche Höhe skaliert. Alle hier gezeigten Spektren entstehen durch Abnahme des Photostroms in der Resonanz. Das Signal für $T = 10$ K hat einen Nulldurchgang in der Signalstärke bei $g = 2,0058$. Beim Betrachten des Signals sticht die starke Asymmetrie der Linie ins Auge. Es wird ausgeschlossen, dass die Ursache dafür die g-Anisotropie oder die Mikrowellensättigung ist.[2] Asymmetrische Linien findet man ebenfalls in a-Si:H und µc-Si:H (vgl. Abschnitt 5). In analoger Vorgehensweise erfolgte deshalb die Analyse der Spektren für $T \leq 100$ K durch eine Anpassung mit zwei lorentzförmigen Linien L1 und L2, wie es exemplarisch für das Signal bei $T = 10$ K in Abb. 7.3 dargestellt ist.
Die Anpassungsroutine ergibt für L1 einen g-Faktor von 2,010 und eine peak to peak Linienbreite von etwa 1,5 mT. Für L2 ist $g = 2,0050$ und die peak to peak Linienbreite etwa 0,9 mT. Erhöht man die Temperatur von 10 K auf 140 K wird die EDESR-Linienform symmetrischer (siehe Abb. 7.2) und ändert sich dann von 140 K auf 296 K fast nicht mehr. Sie ist, bis auf eine schwache Änderung in der Linienbreite, mit der Form des bei 140 K beobachteten Signals identisch. Das bedeutet auch, dass die Linie in diesem Temperaturbereich den konstanten Wert $g = 2,0053$ hat.
In Abb. 7.4 wird die temperaturabhängige EDESR-Signalstärke der Linienkomponente L2 ($g = 2,005$) mit dem Photostrom verglichen. Die EDESR-Signalstärke fällt bei Erhöhung der Temperatur kontinuierlich ab. Im Temperaturbereich des thermal-quenching von etwa 180 K bis 250 K sinkt der Photostrom und gleichzeitig steigt die EDESR-Signalstärke an.

7.3 Diskussion

Die verschiedenen Abhängigkeiten der hier untersuchten physikalischen Größen von pm-Si:H zeigen sich auch in ähnlicher Weise in a-Si:H oder µc-Si:H. Deshalb ist es naheliegend, die bewährten Modelle und Erfahrungen aus der amorphen oder mikrokristallinen Siliziumphysik auf pm-Si:H zu übertragen.
Die Temperaturabhängigkeit des $\mu\tau$-Produkts ist für a-Si:H und pm-Si:H annähernd identisch und entspricht bei sehr tiefen Temperaturen $T < 40$ K auch qualitativ dem Verhalten von µc-Si:H (vgl. Abschnitt 4.1). Bei tiefen Temperaturen erfolgt der Transport der photogenerierten Ladungsträger durch energy-loss

[2] Die g-Anisotropie $\Delta g = 2 \times 10^{-3} \approx 0,34$ mT [129] des ESR dangling bond Signals ist zu klein, um diesen Effekt zu verursachen.

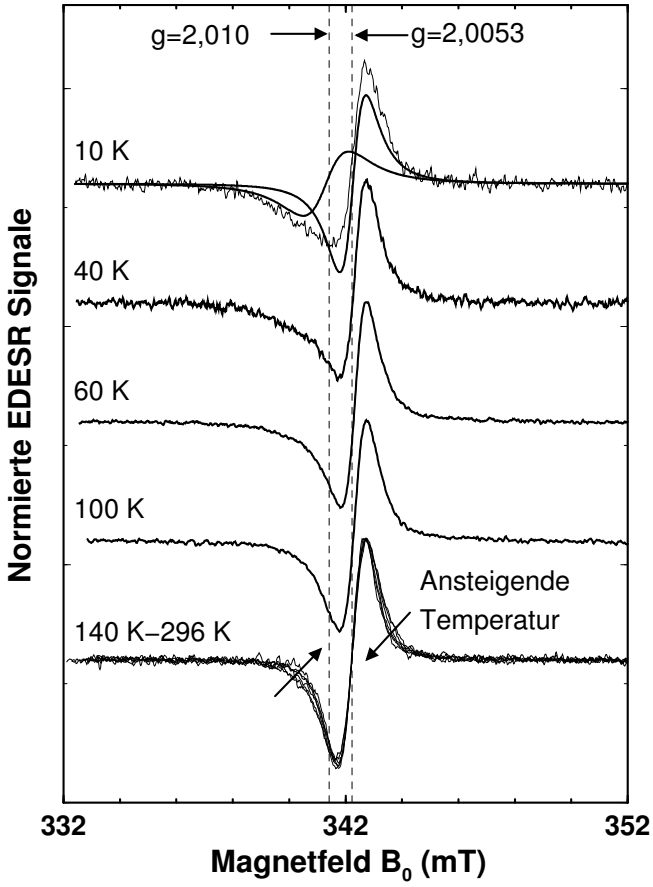

Abbildung 7.2: Temperaturabhängige EDESR-Spektren der polymorphen Siliziumprobe im Temperaturbereich von 10 K bis 296 K. Die Signalamplituden wurden auf gleiche Höhe normiert. Für $T < 100$ K können die Signale sehr gut mit zwei Lorentzlinien mit $g = 2,010$ und $g = 2,005$ angepasst werden (siehe auch Abb. 7.3). Die Linienkomponente mit $g = 2,010$ wird schwächer mit ansteigender Temperatur und ist bei 100 K fast verschwunden. Für $T \geq 140$ K haben die Signale eine ähnliche Linienform und eine identische Linienlage bei $g = 2,0053$.

hopping über Bandausläuferzustände. Für $T > 40$ K werden die Ladungsträger beweglicher und verbessern damit die Photoleitfähigkeit Das thermal quenching setzt bei Temperaturen von 150K – 170 K ein, wenn im Valenzbandausläufer eingefangene Löcher durch ihre verbesserte Mobilität einen zweiten Rekombina-

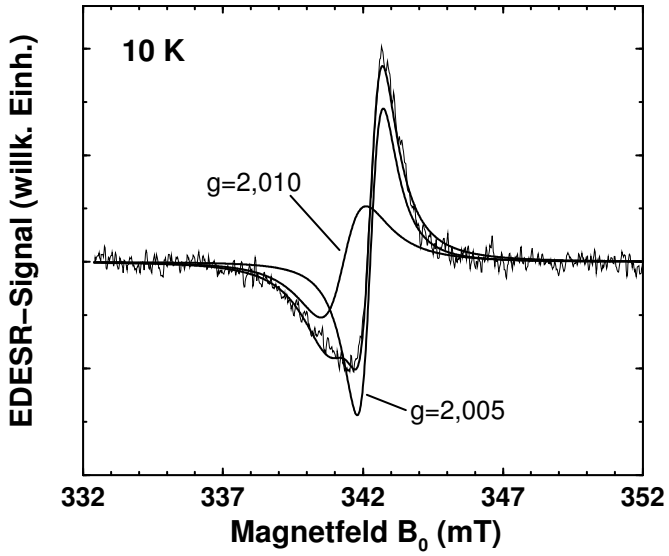

Abbildung 7.3: EDESR-Signal von polymorphem Silizium bei 10 K. Die Spektren von 10 K bis 100 K wurden mit zwei Lorentzlinien mit $g = 2,010$ und $g = 2,005$ angepasst. Exemplarisch ist in dieser Abbildung das Resultat für 10 K zu sehen.

tionskanal über dangling bonds (DBs) öffnen.

Wie wir bereits in den vorhergehenden Kapiteln gesehen haben, kann die EDESR aufgrund des Wechselspiels von angeregten Ladungsträgern mit Defektzuständen mikroskopische Informationen über Rekombinationsvorgänge und Transportmechanismen in leitfähigen Materialien liefern. Die Signalkomponente mit $g = 2,01$ (peak to peak Linienbreite von etwa 2 mT) wurde bereits in defektarmen a-Si:H (DB-Defektdichte $N_{\mathrm{DB}} < 10^{16}$ cm^{-3}) entdeckt. Es wurde der spinabhängige Diffusion von eingefangenen Löchern im Valenzbandausläufer zugeordnet [22]. Die spinabhängige Diffusion erhöht die Rate des abschließenden Rekombinationsschrittes von Elektronen in DB-Zuständen mit Löchern, der selbst nicht spinabhängig ist, und wird deshalb als Quenching-Signal beobachtet. Die Transport- und Rekombinationsprozesse in der amorphen Matrix von pm-Si:H sollten durchaus Parallelen mit a-Si:H haben. Deshalb wird der Linienkomponente L1 ebenfalls die spinabhängigen Diffusion von eingefangenen Löchern im Valenzbandausläufer zugewiesen.

Ein Signal bei $g = 2,005$ wurde sowohl in a-Si:H als auch in µc-Si:H gefunden.

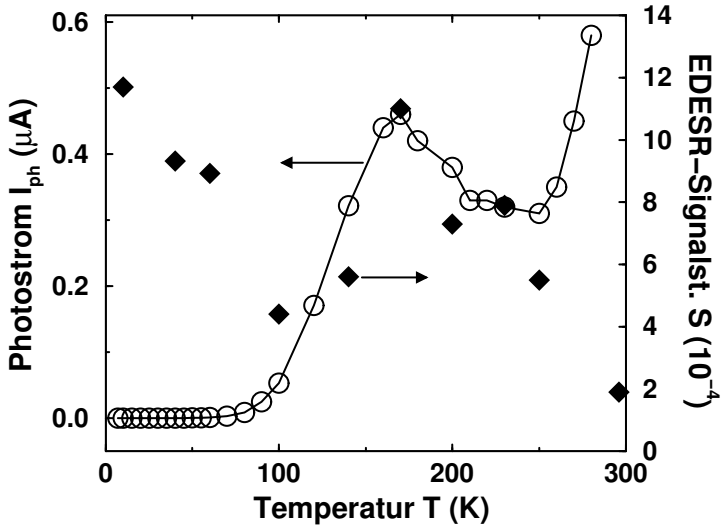

Abbildung 7.4: EDESR-Signalstärke und Photostrom von polymorphen Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Bereich des thermal-quenching gibt es einen Einbruch im Photostrom und gleichzeitig einen Anstieg in der EDESR-Signalstärke für die Linienkomponente mit $g = 2,005$.

Es entsteht, wie bereits zuvor ausführlich behandelt, durch die in der Resonanz erhöhte Rekombination von angeregten Elektronen mit neutralen DBs. Der Ursprung dieses Signals in pm-Si:H sollte deshalb der gleiche sein.

7.4 Schlussfolgerung

Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen, dass sich pm-Si:H näher an a-Si:H als an µc-Si:H einordnen lässt. Vor allem die erstmals durchgeführten EDESR-Messungen belegen zusätzlich diese Aussage. In pm-Si:H findet man wie in a-Si:H ein Diffusionssignal mit $g = 2,01$ und ein Rekombinationssignal bei $g = 2,005$. Das für µc-Si:H typische Ladungsträgerelektronensignal bei tiefen Temperaturen mit $g \approx 1,998$ fehlt. Damit kann anhand der Transportmessungen keine Aussage darüber getroffen werden, warum pm-Si:H stabilere Transportgrößen aufweist als a-Si:H. Der Einfluss der Mikrokristallite in pm-Si:H führte im Rahmen dieser Arbeit zu keinen neuen Transport- oder Rekombinationsphänomenen.

Summary

A. Introduction

Thin semiconductor films have high potential for technical use. TFT flat screens or thin-film solar cells are established products on the market. One of the most promising material systems for thin-film applications is hydrogenated microcrystalline silicon. Due to the chemical vapour depositon on cheap and flexibal substrates, this kind of thin-film material is predestined for large area electronic arrays. Tandem solar cells with a stable efficiency of 12 % have already been realized [1]. The heterogeneous microcrystalline silicon is also a very interesting material from a fundamental physical point of view, allowing us to study optoelectronic properties and electronic transport in the transition from amorphous to crystalline solid state.

In 1968 Vepřek und Mareček reported on the deposition of a microcrystalline silicon film for the first time [2]. The worldwide research activities that followed had two main targets. One target was the development of new deposition processes for the increase of the film growth speed and the optimization of its electronic properties. On the theoretical side, numerous research groups dealed with the explanation of the structure and the developement of physical models which would provide understanding of the charge carrier transport and recombination. Furthermore transport models have been developed which consider the inhomogenous structrure under the aspect of potential barriers on corn bounderies, tunneling processes, hopping and percolation [3–5]. On the other hand, there are indications, that the transport properties of the inhomogenous microcrystalline silicon can be described by homogenous models [6, 7]. In the recent years, experimental evidence has accumulated which shows that, in spite of the striking structural differences, there are surprising similarities in the behaviour of

the homogenous amorphous and microcrystalline silicon. One of the first results of this kind was published by Lucovsky *et. al* [8]. In this thesis more models from amorphous silicon physics were applied to explain the experimental results on the complex microcrystalline silicon. The target of these investigations is the study of the transport and recombination processes as well as the characterization of paramagnetic defects, which – as recently shown by J. Müller from the Forschungszentrum Jülich [9] and P. Kanschat from the Hahn-Meitner Institut Berlin [10] – have a crucial influence on these processes. In order to expand the experimental basis we have applied different experimental methods such as the standard and electrically detected Electron Spin Resonance (ESR) whose domain is especially the microscopic characterization of paramagnetic states and well established electrooptical experiments such as the constant photocurrent method, modulated photocurrents or the steady-state photocarrier grating.

B. Microcrystalline Si: Deposition and Structure

Hydrogenated microcrystalline silicon (µc -Si:H) has been established as a promising material for a variety of opto-electronic applications. Two main deposition techniques are plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) [3, 53–55] and thermocatalytic or hot-wire chemical vapour deposition (HWCVD) [56, 57]. The main features of PECVD and HWCVD are shown in figure 2.2. Silane gas SiH_2 and hydrogen H_2 dissociate in a reactor chamber. The film grows on a heated subtrate at temperatures below 300 °C.

Microcrystalline silicon is a heterogenous material. It consists of nanometer sized grains of crystalline silicon, which mostly form columns growing perpendicular to the substrate surface (see figure 2.4 and 2.5). The corn boundaries can be considered as typical crystal distortions which preserve the tetrahedral structure of silicon. Therefore, only a low number of point defects such as dangling bonds (DB) should be present at these locations [55]. On the other hand, this kind of structural distortion can cause so called bandtail states, similiar to those found in hydrogenated amorphous silicon films.

C. Spin Exchange in Bandtail States

In this thesis, for the first time ESR at high frequencies of about 94 GHz (W-band) was performed with a P-doped µc:Si-H sample. In addition, ESR at standard frequencies of about 9.5 GHz was measured on the same sample. The sample was deposited in a PEVCD chamber at the Forschungszentrum Jülich with a doping ratio $[PH_3]/[SiH_4] = 17$ ppm. It belonged to a sample series which is described in detail in the PhD-thesis of J. Müller [9].

The W-Band ESR spectra around $g = 1.998$ at different temperatures are shown in figure 3.4. Additionally the ESR linewidth ΔB_{FWHM} is displayed in figure 3.5. ΔB_{FWHM} was extracted by fitting the different X- and W-band spectra with a lorentzian lineshape. The linewidth in the W-band spectra increases at low temperatures $T < 200$ K. To my knowledge, this is the first time such a temperature behaviour was observed with µc-Si:H.

The ESR experiments with P-µc:Si-H indicate, that the ESR signal at low temperature has a significant inhomogenious contribution, which increases at temperatures $T < 200$ K. In order to understand the physics behind this effect, two models were suggested and used for numerical computer simulations.

In the first model, it is supposed that the signal originate from electrons in bandtail states with different energetic positions in the band-gap. More strongly localized bandtail electrons (deeper position in the band-gap) should have higher g-values as tail electrons just below the conduction band. This g-value distribution causes an overlap of numerous ESR lines in the ESR spectrum with a large inhomogenious line contribution at low temperatures. The decreasing ESR linewidth with increasing temperature is effected by classical spin exchange in which spins can jump to other bandtail states with different energetic positions in the band-gap and therfore different g-values. The exchange process is driven by thermal energy with the thermal exchange rate κ_{therm}. In this model the strong asymmetric lineshape at low temperatures (e.g. $T = 20$ K) was hard to understand. In order to get a symmetric lineshape an additional temperature independent exchange rate $\kappa_{\mathrm{G}}(T) = \mathrm{const}$ was introduced without any physical legitimation. Also, the numerical simulation of this model results in a temperature dependent g-value which was not observed in the ESR experiment. Finally, the fitting of the ΔB_{FWHM} data by numerically calculated values was not succesful at low temperatures as shown in figure 3.18.

In the second model, it is supposed, that the g-value distribution be caused by a spatial distribution of the electrons. There should be energy barriers between the different sites. The electrons can jump over these energy barriers, if they are thermally activated. This exchange of electrons between sites with different g-values, causes the decreasing of the inhomogenious linewidth with increasing temperature. In this simulation, both the g-value distribution and the energy-barrier distribution were assumed to be of gaussian shape. Independent of the temperature, this method results in symmetric lineshapes. A good fit between the experimentally determined linewidths and the calculated values was possible as shown in figure 3.19. Also, the g-values of the simulated spectra do not show any remarkable g-value variations (see figure 3.20). This too is in good agreement with experimental results.

D. Conductivity at Deep Temperatures

Recent reports have shown, that µc-Si:H from PECVD exhibits interesting low temperature properties [95]. In this section low temperature steady-state photocurrent measurements are presented. It is shown that although µc-Si:H and hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) have completely different structures, both materials show interesting similarities in the transport behaviour of photo-excited charge carriers. Again, we have to pay attention on bandtail states. Figure 4.1 shows the temperature dependent mobility-lifetime product for four HWCD samples with a crystalline phase contribution from 0 – 79 %, determined by Raman spectroscopy. The $\mu\tau$-product is defined as

$$\mu\tau = \frac{\sigma_{\mathrm{ph}}}{q\,G} \tag{7.1}$$

and therefore proportional to the photoconductivity σ_{ph}. G and q are the generation rate and the electron charge respectively. In figure 4.2, is shown the $\mu\tau$-product for different defect densities in the band-gap. The approximately constant photocurrent and Rose-factor of $\gamma \approx 1$ for $T < 40$ K is well known from a-Si:H [88], there explained by two concepts – thermalization [88] or energy-loss hopping (ELH) [90] (see also sketch 4.4).

In figure 4.3, is also displayed the inverse resistance $1/R$ over the electric field strength F at low T. Deviation from the ohmic behaviour occur at higher F. The filled data point is ploted at the F value at which σ_{ph} at 20 K increases by

50 %. It was verified, that at 295 K the characertistic was ohmic with a small decrease in 1/R of less than 10 % up to the highest F used. In the past the field dependent photocurrent at low T was observed for a-Si:H by Stachowitz *et al.* [92]. Marianer and Shklovskii explained this behviour with a new model named *effective temperature approach* (ETA) [93].
The charge-carrier transport of photo-excited electrons at $T < 40$ K is driven by drifting of the electrons during energy relaxation. Both concepts, thermalization and ELH can explain this behaviour. Making a reduction to one model is possible with the field-dependent photoconductivty results. The ETA shows, that a strong electric field bends the bands and, therefore, keeps the excess carriers moving in a high density of states. This is a demonstration, that the photocurrent does not arise from the drift of electrons in extended states but by the drift in bandtail states due to ELH. In µc-Si:H bandtail states are expected at the corn- and column bounderies. Due to the constant photocurrent at low T, pronounced percolation paths can be excluded. Another proof for the low temperature transport of photo-excited carriers on bandtail states is given by the results from EDESR measurements which are presented in the following section. Parts of these results are published in [87].

D. Recombination Processes

The detailed knowledge of the transport properties of charge carriers in µc-Si:H is important from a fundamental point of view and also for application in devices. Electrically detected ESR (EDESR) measurements could deliver microscopic information about charge-carrier transport. Figure 5.2 displays the derivative EDESR signals of µc-Si:H in the temperature range from $T = 7$ K to $T = 200$ K with amplitudes scaled to the same height. The signals were measured in the photocurrent mode under illumination of the sample with a Helium-Neon laser (wavelength 632 nm). In the high temperature range $T > 100$ K one observes a single *quenching line*, i.e., a decrease in the photocurrent while sweeping the magnetic field through the resonance. The signature of the derivate EDESR signal allows us to distinguish between enhancement and quenching lines. In the low-temperature range from 7 K to 100 K, the sample still shows the dominant line but with an additional structure on the high-field side. This structure decreases in amplitude with increasing temperature. I was able to fit the spectra in the

low-temperature range by a superposition of a dominant Lorentzian line with a small Lorentzian line shifted to higher magnetic-field values ($g = 1.998$), which is illustrated in figure 5.1. This fitting procedure reveals a temperature-dependent g value for the dominant line with $g(T = 7\ \mathrm{K}) = 2.004$ and $g(RT) = 2.0054$ (see figure 5.5). The simulation (fit with two Lorentzian lines) was used to determine the temperature dependence of the signal height for the dangling bonds (DBs) and the charge-carrier electrons (E) contributions. $S(B_0) = \Delta\sigma/\sigma$ represents the relative change in conductivity $\Delta\sigma$ under microwave irradiation with varying magnetic field B_0 in resonance. Figure 5.3 shows the T dependence of the EDESR signal strength S for both contributions. Additionally, figure 6.8 compares the temperature dependence of S before (data points marked by diamonds) and after (data points marked by circles) electron irradiation of the sample which enhances the DB density.

The EDESR g values of the dominant line are close to the previously observed values of $g = 2.0043$ ang $g = 2.0052$. The latter one was attributed to the DBs [55, 71]. The resonance at $g = 2.0043$ cannot be unambiguously identified. Most obvious is the assignment to DB states in a different enviroment [10]. In this thesis, it is suggested that the signal of the dominant line in the detected EDESR signal consists of a weighted average of two lines that cannot be resolved. Due to the g value of 1.998 for the small Lorentzian line that contributes to the lineshape at low temperatures, the line can be assigned to charge-carrier electrons (E) [10, 130]. A simulation was performed to get more information about the temperature dependent g value of the dominant DB signal. The superposition of two Gaussian lines at $g = 2.0043$ (linewidth $\Delta B_{\mathrm{FWHM}} = 0.8$ mT) and $g = 2.0052$ ($\Delta B_{\mathrm{FWHM}} = 1.32$ mT) was calculated for different signal amplitudes A_1 and A_2 and the g value of the final line was determined. Figure 5.6 displays the simulated g value for different ratios A_1/A_2. In this figure the experimentally determined g values are marked by arrows with the corresponding temperature value.

The EDESR measured in the photocurrent results in following recombination model whose main features were described earlier in the PhD thesis of P. Kanschat [10]. Beyond that, an important experimental addition was done by the EDESR measurement with an electron irradiated µc-Si:H sample. Also, the discussion of the temperature dependent g value of the DB signal was firstly presented. As displayed in sketch 5.8 the origin of the quenching signal at low DB defect densities and low temperatures is the recombination of tail electrons with DBs.

This confirms the conclusion about the low-temperature transport in section C. At higher DB densities, direct capture of conduction electrons in DB states dominates. The signal with $g = 1.998$ gets weaker and vanishes for DB densities $N_{\mathrm{DB}} > 10^{18}$ cm^{-3}. The dominant recombination process for $T > 200$ K (independent of the DB density) is the direct capture of conduction electrons in DBs. From the temperature dependence of g(DB) it is concluded, that the two recombination paths are separated. Tail electrons recombine with DBs with $g = 2.0043$ and conduction electrons get trapped by DBs with $g = 2.0052$. Parts of these results are published in [131].

E. Electron Irradiation and Annealing

In this thesis, I report on electron irradiation of µc-Si:H from HWCVD with 1-MeV electrons, not only to provide information for space application but also for investigating the fundamental properties of µc-Si:H. Electronic transport in µc-Si:H is affected by carrier trapping and recombination via defects. Therefore, defects such as DBs are efficiency-reducing objects with respect to solar cell applications. Electron irradiation is a method to create defects and to increase defect densities. Also, high-energy electrons generate defects within the crystalline silicon phases (which are expected to have low DB densities for as-deposited samples as discussed in the literature [55]) and not only on grain or column boundaries. Also, a systematic study of isochronal annealing of electron irradiated µc-Si:H, using a set of characterization techniques after the different annealing steps, is presented. In order to expand the experimental methods, we have applied different experimental techniques such as constant photocurent method, modulated photocurrent, steady-state photoconductivity, dark conductivity, steady-state photocarrier grating and EDESR measurements. Comparison of results from these differen techniques allows us to draw firm and representative conclusions about the change in sample properties due to defect creation and annealing.
Electron irradiation deteriorates the electronic properties of µc-Si:H. The DB defect density is increased, the bandtail density of states is broader and the dark conductivity at low temperature is driven by hopping and not by conduction band transport. In contrast, the transport process of photo-excited carriers at low temperatures is still energy-loss hopping. A new variation of the constant photocurrent method was used. The evaluation of the constant photocurrent spectra in

the saturation regime indicates a homogeneous distribution of irradiation induced states. For the as-deposited sample, the overall density of recombination centres is spatially inhomogeneous and increases towards the top surface.
The annealing experiment shows, that DBs are limiting the charge-carrier transport. An improvement of the transport properties starts at annealing temperatures of about 400 K. After the last annealing step at 493 K the hole-related properties (ambipolar diffusion length, constant photocurrent) are fully restored to the values before irradiation of the sample. This is not the case for electron-related properties (lifetime-mobility product, Rose factor, dark conductivity). Therefore, the annealing experiments show that electron and hole transport properties are affected in different ways in electron-irradiated µc-Si:H.
These results are published in [131, 132]

F. Polymorphous Silicon

Hydrogenated polymorphous silicon (pm-Si:H) is a class of thin-film material intermediate between a-Si:H and µc-Si:H. It consists of an amorphous matrix in which ordered silicon clusters and/or crystallites are embedded [117]. The typical size of such inclusions is about 3 nm, as deduced from high resolution transmission electron images [118–120]. Pm-Si:H films can be produced by PECVD of silane diluted in hydrogen or helium when operating the plasma under conditions close to powder formation [118]. Due to its specific microstructure, polymorphous silicon has been shown to present interesting properties for electronic applications with large areas. In particular, this material exhibits a lower density of localized gap states, better electronic transport characteristics and an enhanced stability under illumination compared to standard a-Si:H [114, 115].
Although pm-Si:H is known since 1998, it is still not understood, how and why the incorporated nanocrystals improve the electronic properties of this material or what the distinction of pm-Si:H in the transport and recombination physics relating to a-Si:H is. Different experimental techniques on pm-Si:H were performed to clarify these open questions.
The low-temperature photoconductivity properties of pm-Si:H were studied. At low $T < 40$ K, the photocurrent is determined by energy-loss hopping which is also encountered in a-Si:H and µc-Si:H. Around 150 – 170 K thermal quenching (often reported for a-Si:H) sets in when trapped holes in the valence band tail be-

come more mobile and open a second recombination channel via dangling bonds. Electrically detected ESR (EDESR) measurements were performed to get more insight into transport and recombination mechanisms. The EDESR spectra showed a diffusion signal at $g = 2.01$ and a recombination signal at $g = 2.005$. These signals are typical for a-Si:H. A signal contribution with $g \approx 1.998$ which is typical for µc-Si:H with low defect densities could not be detected. The influence of the microcrystallites in pm-Si:H did not lead to new transport- or recombination phenomena in my experiments. These results are published in [116].

Literaturverzeichnis

[1] J. Meier et al., J. of Non-Cryst. Solids **227-230**, 1250 (1998).

[2] S. Vepřek und V. Mareček, Solid-State Electron. **11**, 683 (1968).

[3] G. Willeke, in *Amorphous and Microcrystalline Semiconductors Devices Physics,* editiert von J. Kanicki, (Artech House, Boston, 1992), Vol. 2, Seite 55.

[4] H. Overhoff, M. Otte, M. Schmidke, U. Backhausen und R. Carius, J. Non-Cryst. Solids **227-230**, 992 (1998).

[5] S. Brehme, P. Kanschat, K. Lips, I. Sieber und W. Fuhs, Mater. Sci. Eng. **B 69-70**, 232 (2000).

[6] K. Tanaka, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **452**, 3 (1997).

[7] K. Nakahata, A. Mida, T. Kamiya, C. M. Fortmann und I. Shimizu, Thin Solid Films **337**, 45 (1999).

[8] G. Lucovsky, C. Wang, M. J. Williams, Y. L. Chen und D. M. Maher, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **283**, 443 (1993).

[9] J. Müller, *Electron Spin Resonance Studies on Microcrystalline silicon*, Doktorarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, 1998.

[10] P. Kanschat, *ESR und spinabhängige Rekombination in mikrokristallinem Silizium*, Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 2000.

[11] E. Zavoiskii, J. Phys. USSR **9**, 245 (1945).

[12] N. M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1993.

[13] C. P. Poole und H. A. Farach, *Theory of Magnetic Resonance*, Wiley Interscience, New York, 1987.

[14] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 3. Aufl., 1990.

[15] A. Carrington und A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, 1969.

[16] J. E. Wertz und J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1972.

[17] J. Schmidt und I. Solomon, C. R. Acad. Sci. Paris **263**, 169 (1966).

[18] B. Movaghar, B. Ries und L. Schweitzer, Phil. Mag. B **41**, 159 (1977).

[19] R. A. Street, D. K. Biegelsen und J. Zesch, Phys. Rev. B **25**, 4334 (1982).

[20] H. Dersch, L. Schweitzer und J. Stuke, Phys. Rev. B **28**, 4678 (1983).

[21] M. S. Brandt, *Spinabhängiger Transport und Rekombination in Halbleitern*, Doktorarbeit, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 1993.

[22] K. Lips, *Spinabhängigkeit von Transport und Rekombination in Filmen und Solarzellen aus amorphen Silizium*, Doktorarbeit, Philipps Universität, Fachbereich Physik, Marburg/Lahn, 1994.

[23] M. Stutzmann, M. S. Brandt und W. Bayerl, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 1 (2000).

[24] K. Lips, M. Block, W. Fuhs und C. Lerner, J. Non-Cryst. Sol. **164-166**, 697 (1993).

[25] C. F. O. Graeff, M. S. Brandt und M. Stutzmann, Phys. Rev. B **52**, 4680 (1995).

[26] G. Kawachi, C. F. O. Graeff, M. S. Brandt und M. Stutzmann, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 121 (1997).

[27] A. Maier, *Elektrisch detektierte Elektronenspinresonanz an photoangeregten organischen Molekülschichten*, Doktorarbeit, 2. Physikalische Institut, Universität Stuttgart, 1997.

[28] F. Budde, *Elektrische detektierte magnetische Resonanz an molekularen Schichten*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2. Physikalische Institut, 1997.

[29] T. Eickelkamp, S. Roth und M. Mehring, Mol. Phys. **95**, 967 (1998).

[30] V. Dyakonov, N. Gauss und G. Rösler, Chem. Phys. **189**, 687 (1994).

[31] I. Hiromitsu, Y. Kaimori und T. Ito, Sol. State Comm. **104**, 511 (1997).

[32] B. Stich, S. Greulich-Weber und J.-M. Spaeth, J. Appl. Phys. **77**, 1546 (1995).

[33] C. Böhme, *Dynamics of spin-dependent charge carrier recombination*, Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 2002.

[34] D. Kaplan, I. Solomon und N. F. Mott, Le Journal de Physique **39**, L (1978).

[35] R. Haberkorn und W. Dietz, Solid State Commun. **35**, 505 (1980).

[36] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance*, Dover Publications, Mineola, New York, 2. Aufl., 1996.

[37] H. G. Grimmeis und L. A. Lebedo, J. Appl. Phys. **46**, 2155 (1975).

[38] M. Vanecek, J. Kočka, J. Stuchik, Z. Kozisek, O. Stika und A. Triska, Solar Energy Mater. **4**, 411 (1983).

[39] A. Rose, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1963.

[40] E. A. Niekisch, Ann. Phys. **15**, 279 (1955).

[41] H. Oheda, J. Appl. Phys. **52**, 6693 (1981).

[42] C. Longeaud und J. P. Kleider, Phys. Rev. B **45**, 11672 (1992).

[43] C. Longeaud und J. P. Kleider, Phys. Rev. B **48**, 8715 (1993).

[44] J. P. Kleider und C. Longeaud, Solid State Phenomena **44-46**, 597 (1995).

[45] R. Brüggemann, C. Main, J. Berkin und S. Reynolds, Philos. Mag. B **62**, 29 (1990).

[46] D. Ritter, E. Zeldov und K. Weiser, App. Phys. Lett. **49**, 791 (1986).

[47] D. Ritter, E. Zeldov und K. Weiser, J. Appl. Phys. **62**, 4563 (1987).

[48] C. Gerthsen und H. Vogel, *Physik*, Springer-Verlag, Berlin, 17 Aufl., 1993.

[49] F. Bloch, Z. Physik **52**, 555 (1928).

[50] P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).

[51] W. Heywang und R. Müller, *Halbleiter-Elektronik, Amorphe und polykristalline Halbleiter*, Springer-Verlag, Berlin, 1984.

[52] D. R. Staebler und C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).

[53] S. Oda, J. Noda und M. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **29**, 1889 (1990).

[54] R. Flückiger, J. Meier, H. Keppner, M. Götz und A. Shah, in *Conference Record 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Louisville, 1993*, (IEEE, New York, 1993), Seite 839.

[55] F. Finger, J. Müller, C. Malten und H. Wagner, Philos. Mag. B **77**, 805 (1998).

[56] H. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **25**, L949 (1986).

[57] H. Wanka, M. B. Schubert, H. Hierzenberger und V. Baumung, in *Proceedings of the 14th European Photovoltaic and Solar Energy Conference, Barcelona, 1997,* editiert von H. A. Ossenbrink *et al.*, (Stephens, Bedford, UK, 1997), Seite 1005.

[58] S. Grebner, *Transportphänomene in ungeordneten Siliziumschichten*, Doktorarbeit, Fakultät der Physik, Technische Universität München, 1996.

[59] L. Houben, M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger und H. Wagner, Philos. Mag. A **77**, 1447 (1998).

[60] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius und F. Finger, Philos. Mag. A **75**, 31 (1997).

[61] J. Meier et al., in *Materials Research Society Symposium Proceedings, San Francisco, 1996,* editiert von M. Hack *et al.*, (Materials Research Society, Pittsburgh, 1996), Seite 3.

[62] J. Kanicki, E. Hasan, D. F. Kotecki, T. Takamori und J. H. Griffith, in *Materials Research Society Symposium Proceedings, 1989*, (Materials Research Society, 1989), Seite 173.

[63] J. P. Conde, P. Alpuim, M. Boucinha, J. Gaspar und V. Chu, Thin Solid Films **395**, 105 (201).

[64] S. Yarasi und T. Manku, in *Materials Research Society Symposium Proceedings, San Francisco, 1998,* editiert von R. Schropp *et al.*, (Materials Research Society, Warrendale, 1999), Vol. 507, Seite 315.

[65] S. Nishida, M. Konagai und K. Takahashi, Thin Solid Films **112**, 7 (1984).

[66] W. Germer, Sensors and Actuators **7**, 135 (1985).

[67] P. Hapke, *VHF-Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium (µc-Si): Einfluß der Plasmaanregungsfrequenz auf die strukturellen und elektrischen Eigenschaften*, Doktorarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, 1995.

[68] R. Brüggemann, J. P. Kleider, C. Longeaud, D. Mencaraglia, J. Guillet, J. E. Bouree und C. Niikura, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 258 (2000).

[69] H. Brummack, *Optimierung von driftbestimmten Solarzellen aus amorphem und nanokristallinem Silizium*, Doktorarbeit, Institut für Physikalische Elektronik, Universität Stuttgart, 2000.

[70] M. Stutzmann, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge **151**, 211 (1987).

[71] C. Malten, F. Finger, P. Hapke, T. Kulessa, C. Walker, R. Carius, R. Flückiger und W. Wagner, in *Materials Research Society Symposium Proceedings, Boston, 1994,* editiert von R. W. Collins *et al.*, (Materials Research Society, Pittsburgh, 1995), Vol. 358, Seite 757.

[72] D. Will, C. Lerner, W. Fuhs und K. Lips, in *Materials Research Society Symposium Proceedings, San Fransisco, 1997,* editiert von S. Wagner *et al.*, (Materials Research Society, Pittsburgh, 1997), Vol. 467, Seite 361.

[73] M. Stutzmann und D. K. Biegelsen, Phys. Rev. B **28**, 6256 (1983).

[74] C. Malten, F. Finger, J. Müller und Y. Yamasaki, in *Materials Research Society Symposium Proceedings, San Fransisco, 1998,* editiert von R. Schropp *et al.*, (Materials Research Society, Warrendale, 1999), Vol. 507, Seite 757.

[75] F. Finger, J. Müller, C. Malten, R. Carius und H. Wagner, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 511 (2000).

[76] H. Derscha, J. Stuke und J. Beichler, Phys. Stat. Sol. B **105**, 265 (1981).

[77] H. Neubrand, Phys. Stat. Sol. B **86**, 269 (1978).

[78] G. Feher, J. C. Hensel und E. A. Gere, Phys. Rev. Lett. **5**, 309 (1960).

[79] J.-H. Zhou, S. D. Baranovskii, S. Yamasaki und K. Ikuta, Semiconductors **32**, 807 (1998).

[80] J. Rahmer, Universität Stuttgart, persönliche Mitteilung.

[81] P. R. Cullis und J. R. Marko, Phys. Rev. B **11**, 4184 (1975).

[82] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, (Springer-Verlag, Berlin, 1983).

[83] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, (Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt a.M., 1993), Seite 477.

[84] K. W. Böer, *Survey of Semiconductor Physics*, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1990), Seite 678.

[85] J. H. Werner, in *Polycrystalline Semiconductors,* J. H. Werner *et al.* (Hrsg.), (Springer-Verlag, Berlin, 1989), Seite 345.

[86] R. Brüggemann, Universität Oldenburg, persönliche Mitteilung.

[87] R. Brüggemann und W. Bronner, Phys. Status Solidi B **212**, R15 (1999).

[88] M. Hoheisel, *Stationäre und nichtstationäre Photoleitung von amorphem Silizium*, Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1984.

[89] M. Bort, W. Fuhs, S. Liedtke, R. Stachowitz und R. Carius, Phil. Mag. Lett. **64**, 227 (1991).

[90] B. I. Shklovskii, H. Fritzsche und S. D. Branovskii, Phys. Rev. Lett. **62**, 2989 (1989).

[91] H. Fritzsche, J. Non-Cryst. Solids **114**, 1 (1989).

[92] R. Stachowitz, W. Fuhs und K. Kahn, Philos. Mag. B **62**, 5 (1990).

[93] S. Marianer und B. I. Shklovskii, Phys. Rev. B **46**, 13100 (1992).

[94] C. Palsule, S. Yi, S. Gangopadhyay, U. Schmidt und B. Schröder, Phys. Rev. Lett. **73**, 3145 (1994).

[95] J.-H. Zhou, S. D. Baranovskii, S. Yamasaki, K. Ikuta, K. Tanaka, M. Kondo, A. Matsuda und P. Thomas, Phys. Status Solidi B **205**, 147 (1998).

[96] R. Carius, J. Müller, F. Finger, N. Harder und P. Hapke, in *Proceedings of the Tenth International School on Condensed Matter Physics, Varna, 1998,* editiert von J. M. Marshall *et al.*, (World Scientific, Singapur, 1999), Seite 157.

[97] W. Bronner, R. Brüggemann und M. Mehring, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 534 (2000).

[98] B. Henderson, Appl. Phys. Lett. **44**, 228 (1984).

[99] P. Christmann, W. Stadler und B. K. Meyer, Appl. Phys. Lett. **66**, 1521 (1995).

[100] F. C. Rong, W. R. Buchwald, E. H. Pointdexter, W. L. Warren und D. J. Keeble, Solid State Electron. **34**, 835 (1991).

[101] K. Lips, P. Kanschat, D. Will, C. Lerner und W. Fuhs, J. of Non-Cryst. Solids **227-230**, 1021 (1998).

[102] J. Yamasaki und S. Takeda, Phys. Rev. B **65**, 115213 (2002).

[103] N. F. Mott und E. A. Davies, *Electronic Processes in Noncrystalline Solids,* 2. Auflage, (Oxford University Press, Oxford, UK, 1979).

[104] W. Jackson, N. M. Johnson und D. K. Biegelsen, Appl. Phys. Lett. **43**, 195 (1983).

[105] R. Brüggemann, M. Rojahn und M. Rösch, Phys. Status Solidi A **166**, R11 (1998).

[106] J. Kočka, J. Stuchlik, H. Stuchlikova, V. Svrcek, P. Fojtik, T. Mates, K. Luterova und A. Fejfar, Appl. Phys. Lett. **79**, 2540 (2001).

[107] C. Böhme und K. Lips, Appl. Phys. Lett. **79**, 4363 (2001).

[108] T. Unold, R. Brüggemann, J. P. Kleider und C. Longeaud, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 325 (2000).

[109] M. Vanecek, J. Kočka, J. Stuchlik und A. Triska, Solid State Commun. **39**, 1199 (1981).

[110] D. A. Anderson und W. E. Spear, Philos. Mag. **36**, 695 (1977).

[111] W. Beyer und B. Hoheisel, Solid State Commun. **47**, 573 (1983).

[112] R. Brüggemann und C. Main, Phys. Rev. B **57**, R15080 (1998).

[113] R. Brüggemann, J. P. Kleider und C. Longeaud, in *Proceedings 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2000,* editiert von H. Scheer *et al.*, (James & James, London, 2000), Seite 645.

[114] M. Meaudre, R. Meaudre, R. Butté, S. Vignoli und C. Longeaud, J. Appl. Phys. **86**, 946 (1999).

[115] C. Longeaud, J. P. Kleider, M. Gauthier, R. Brüggemann, Y. Poissant und P. Roca i Cabarrocas, in *Materials Research Society Symposium Proceedings, San Francisco, 1999,* editiert von H. M. Branz *et al.*, (Materials Research Society, Warrendale, 1999), Vol. 557, Seite 501.

[116] W. Bronner, J. P. Kleider, R. Brüggemann und M. Mehring, Thin Solid Films **427**, 51 (2003).

[117] P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, S. N. Sharma, J. Costa und E. Bertran, J. Non-Cryst. Solids **227-230**, 871 (1998).

[118] P. Roca i Cabarrocas, in *Materials Research Society Symposium Proceedings, San Francisco, 1998,* editiert von R. Schropp *et al.*, (Materials Research Society, Warrendale, 1999), Seite 855.

[119] R. Butté, S. Vignoli, M. Meaudre, R. Meaudre, O. Marty, L. Saviot und P. Roca i Cabarrocas, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 263 (2000).

[120] A. Fontcuberta i Morral, R. Brenot, E. A. G. Hamers, R. Vanderhaghen und P. Roca i Cabarrocas, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 48 (2000).

[121] P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral und Y. Poissant, wird veröffentlicht in Thin Solid Films (2003).

[122] P. Roca i Cabarrocas, J. B. Chévier, J. Huc, A. Lloret, J. Y. Parey und J. P. M. Schmitt, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 2331 (1991).

[123] W. Bronner, J. P. Kleider, R. Brüggemann, P. Roca i Cabarrocas, D. Mencaraglia und M. Mehring, J. Non-Cryst. Solids **299-302**, 551 (2002).

[124] M. Hoheisel, R. Carius und W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids **59&60**, 457 (1983).

[125] H. Fritzsche, M. Q. Tran, B.-G. Yoon und D.-Z. Chi, J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 467 (1991).

[126] H.-D. Mohring, C.-D. Abel, R. Brüggemann und G. H. Bauer, J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 847 (1991).

[127] I. Balberg, J. Appl. Phys. **75**, 914 (1994).

[128] M. Q. Tran, Philos. Mag. B **72**, 35 (1995).

[129] K. Morigaki, C. Niikura, J. E. Bourée und B. Equer, J. Non-Cryst. Solids **299-302**, 561 (2002).

[130] W. Fuhs, P. Kanschat und K. Lips, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1792 (2000).

[131] W. Bronner, R. Brüggemann und M. Mehring, Phys. Rev. B **65**, 165212 (2002).

[132] R. Brüggemann, W. Bronner und M. Mehring, Solid State Commun. **119**, 23 (2001).

Abbildungsverzeichnis

1.1 Grundprinzip der EDESR-Modelle 9
1.2 Termschema eines gekoppelten Spinpaares 12
1.3 Spinabhängiger Rekombinationsvorgang im Halbleiter 14
1.4 Aufbau des verwendeten EDESR Spektrometers 17
1.5 Aufbau des CPM Experiments 21
1.6 Grundlage des MPC-Experiments 24
1.7 Aufbau des MPC-Experiments 25
1.8 Grundprinzip und Aufbau des SSPG Experiments 28

2.1 Bänderschema für amorphes Silizium. 37
2.2 Depositionsverfahren von mikrokristallinem Silizium 38
2.3 Ramanspektrum von mikrokristallinem Silizium 39
2.4 TEM-Aufnahmen von mikrokristallinem Silizium 40
2.5 Struktur von mikrokristallinem Silizium 41

3.1 Typisches ESR Spektrum von mikrokristallinem Silizium 47
3.2 Linienbreite im X-Band des Ladungsträgerelektronensignals . . . 48
3.3 Modellvorstellung 51
3.4 W-Band-ESR Spektren von mikrokristallinem Silizium 52
3.5 Linienbreite im W-Band 53
3.6 Homogener und inhomogener Linienanteil 54
3.7 W-Band-ESR-Spektrum von P-dotiertem kristallinem Silizium . . 55
3.8 ESR-Linienbreite von P-dotiertem kristallinem Silizium 56
3.9 Spinaustausch zwischen zwei gleichbesetzen Zuständen 58
3.10 Spinaustausch zwischen drei unterschiedlich besetzten Zuständen . 59
3.11 Temperaturabhängigkeit der Fermi-Energie 64
3.12 Simulierte Spektren ohne Austauschprozesse 67

3.13 Simulierte Spektren ohne Austauschprozesse 68
3.14 Simulierte Spektren für verschiedene Grundaustauschraten 70
3.15 Simulierte Spektren bei thermisch aktiviertem Austausch 71
3.16 Simulierte Linienbreiten ohne thermische Aktivierung 72
3.17 Simulierte Linienbreiten ohne Grundaustauschrate 73
3.18 Anpassung der experimentell bestimmten Linienbreiten 74
3.19 Anpassung der experimentell bestimmten Linienbreiten 77
3.20 Simulierter g-Faktor 77
3.21 Simulierte Spektren für verschiedene Temperaturen 78
3.22 Simulierte Linienbreite bei Variation der Barrierenhöhe 79
3.23 Simulierte Linienbreite bei Variation der Barrierenbreite 80
3.24 Simulierte Linienbreite bei Variation der Austauschrate 81

4.1 Beweglichkeits-Lebensdauerprodukt der Wasserstoffserie 84
4.2 Beweglichkeits-Lebensdauerprodukt für verschiedene Defektdichten 84
4.3 Feldabhängigkeit des Photostrom 86
4.4 Modellvorstellung für energy-loss hopping und Thermalisation . . 87
4.5 Hüpfprozess beim energy-loss hopping 88
4.6 Hüpfprozess im starken elektrischen Feld 90
4.7 Felderhöhte Photoleitfähigket bei tiefen Temperaturen 92
4.8 $\mu\tau$-Produkt in Abhängigkeit von $\nu_0\tau_0$ 93
4.9 $\mu\tau$-Produkt in Abhängigkeit von der Bandausläufersteigung . . . 94
4.10 $\mu\tau$-Produkt in Abhängigkeit von der Lokalisierungslänge 95
4.11 Leitungspfad beim energy-loss hopping 96

5.1 EDESR Signal bei tiefen Temperaturen 98
5.2 Temperaturahängige EDESR Spektren 101
5.3 Temperaturabhängigkeit der EDESR Signalstärke 102
5.4 Signalbeitrag des Ladungsträgerelektronensignals 103
5.5 Temperaturabhängigkeit des g-Faktor des dangling-bond Signals . 105
5.6 Simulierter g-Faktor 107
5.7 EDESR Dunkelstromsignale 109
5.8 Rekombinationsmodell 110

6.1 Dunkelleitfähigkeit nach Elektronenbestrahlung 113
6.2 Photostrom vor und nach Elektronenbestrahlung 114

6.3 Rose-Faktor vor und nach Elektronenbestrahlung 115
6.4 Diffusionslänge der Löcher vor und nach Elektronenbestrahlung . 116
6.5 MPC-DOS vor und nach der Elektronenbestrahlung 117
6.6 Absorptionskoeffizient vor und nach Elektronenbestrahlung 118
6.7 EDESR-Spektren nach Elektronenbestrahlung 119
6.8 EDESR-Signalstärken vor und nach Elektronenbestrahlung 120
6.9 Modellannahme über räumlichen Verlauf der Lebensdauer 124
6.10 CPM im Sättigungsregime 125
6.11 MPC-DOS bei verschiedenen Tempertemperaturen 126
6.12 Verlauf des $\mu\tau$-Produkts mit der Tempertemperatur 128
6.13 CPM-Vergleich nach Tempern 130

7.1 γ und $\mu\tau$-Produkt von pm-Si 137
7.2 EDESR-Spektren von pm-Si 139
7.3 EDESR-Spektrum von pm-Si bei 10 K 140
7.4 EDESR-Signalstärke und Photostroms von pm-Si 141

Tabellenverzeichnis

2.1 Probenübersicht 44

5.1 EDESR-Signalstärken der verschiedenen Proben 104

6.1 Physikalische Größen nach Bestrahlung und nach Tempern 129

Danke...

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, ganz besonders bei...

- Herrn Prof. Dr. M. Mehring, dass er mir ermöglicht hat, diese Dissertation an seinem Institut anzufertigen,
- Herrn Prof. Dr. D. Schweitzer für die Übernahme des Mitberichtes,
- PD Dr. Rudi Brüggemann (Universität Oldenburg) für das starke Interesse an meiner Arbeit, der fruchtvollen Zusammenarbeit, den vielseitigen Anregungen und zu guter letzt für die Bemerkungen zum Manuskript,
- Dr. Jean-Paul Kleider und Dr. Denis Mencaraglia vom Institut Laboratoire de Génie Électrique de Paris für die fruchtvolle Zusammenarbeit und die interessanten Messaufenthalte in Paris,
- dem Institut für Physikalische Elektronik, insbesondere Christian Gemmer und Dr. Christian Koch für die Messmöglichkeiten an der CPM-Appartur,
- Dr. F. Finger vom Forschungszentrum Jülich für die Bereitstellung der P-dotierten mikrokristallinen Siliziumprobe,
- Ulrike Offenbeck für diverse Flug- und Zugbuchungen und Ihre stets offene Art und Hilfsbereitschaft,
- meinen Kollegen Prof. G. Denninger, Dr. Arthur Grupp, Dr. Jürgen Haase, Andreas Heidebrecht, Dr. Steffen Krämer, Hans-Jürgen Kümmerer, Oliver Mangold, Jens Mende, Bernd Nebendahl, Hermann Neumann, Prof. H. Paus, Dragos Peligrad, Jürgen Rahmer, Dr. Thomas Rais, Werner Scherer, Markus Schulte, Robert Schumann, Dr. Christian Weinzierl, Markus Vidal, PD Dr. Gerhard Wäckerle und allen hier namentlich nicht genannten Mitarbeitern und Diplomanten für die anregende Diskussionen

in der Mittags- und der Teepause, interessanten Hilfestellungen und ganz allgemein wegen der schönen Zeit und dem Spass im Labor,

- Andreas Heidebrecht für das Korrekturlesen der englischen Zusammenfassung,
- den Mitarbeitern der mechanischen, der Tieftemperatur- und der glastechnischen Werkstatt,
- Andreas und Campari Schlenker für die Nächtigungsstätte in Paris und den kulinarischen Abenden nach getaner Arbeit,
- Dr. Markus Raith für das stilistische Korrekturlesen des Manuskripts,
- meinen Eltern und Geschwistern für den Rückhalt, den sie mir gegeben haben,
- Daniela für die liebevolle Unterstützung, gerade in der Endphase der Arbeit.

Lebenslauf

Name:	Wolfgang Bronner	
Geburtsdatum:	23. 09. 1971	
Geburtsort:	Horb a.N.	
Eltern:	Franz Bronner und Gertrud Bronner, geb. Birk	
Schulausbildung:	1978–1982	Grundschule in Leinstetten
	1982–1988	Realschule in Dornhan
	1988–1991	Technisches Gymnasium in Freudenstadt
	Juni 1991	Abitur
Grundwehrdienst:	1991–1992	5./PzGrenBtl292 in Immendingen
Wiss. Ausbildung:	1992–1998	Physikstudium an der Universität Stuttgart
	April 1995	Vordiplom
	von Juli 1996 bis Okt. 1996	Freiwilliges Praktikum bei IBM Slider Fabrication, San Jose (Kalifornien)
	Sept. 1998	Hauptdiplom, Diplomarbeit: *Elektronenspinresonanz an photovoltaischen Siliziumschichten*
	von Feb. 1999 bis Nov. 2002	wiss. Angestellter am 2. Physikal. Institut der Universität Stuttgart
	seit Dez. 2002	Angestellter in der Entwicklung bei der Robert Bosch GmbH in Reutlingen