

BMFT-FB

BUNDESMINISTERIUM FÜR FORSCHUNG UND TECHNOLOGIE
FORSCHUNGSBERICHT
TECHNOLOGISCHE FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG
NICHTNUKLEARE ENERGIE-TECHNIK

HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON AMORPHEM SILIZIUM
(a-Si:H) ALS BASISMATERIAL FÜR SOLARZELLEN

1.7.1986 – 30.6.1989

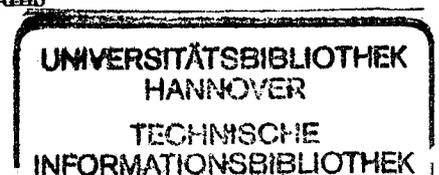
von

Walther Fuhs
Stephan Liedtke
Helmut Mell
Norbert Nickel
Klaus Pierz
Wolfhard Beyer

Fachbereich Physik, Arbeitsgruppe Halbleiterphysik
Philipps-Universität Marburg



Projektleiter: Prof. Dr. Walther Fuhs



An den Forschungsarbeiten haben mitgewirkt:

Wolfhard Beyer, KFA Jülich

Manfred Bort

Reinhard Carius, KFA Jülich

Friedhelm Finger

Walther Fuhs

Karin Jahn

Stephan Liedtke

Klaus Lips

Helmut Mell

Norbert Nickel

Klaus Pierz

Susanne Schütte

Jannis Sotiropoulos, University of Patras

Gerhard Weiser

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 03 8327C gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Berichtsblatt

1. ISBN	2. Berichtsart Schlußbericht	3.
4. Titel des Berichts Herstellung und Charakterisierung von amorphem Silizium (a-Si:H) als Basismaterial für Solarzellen		
5. Autor(en) (Name, Vorname(n)) Fuhs Walther, Liedtke Stefan, Mell Helmut, Nickel Norbert, Pierz Klaus, Beyer Wolfhard		6. Abschlußdatum des Vorhabens 30.06.1989
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Arbeitsgruppe Halbleiterphysik Fachbereich Physik, Philipps-Universität Marburg Renthof 5 D-3550 Marburg		7. Veröffentlichungsdatum
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706 5300 Bonn 2		9. Ber. Nr. Durchführende Institution
		10. Förderkennzeichen 03E-8327C
		11. Seitenzahl 72
		12. Literaturangaben 115
		14. Tabellen
		15. Abbildungen 49
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung Der Bericht befaßt sich mit grundlegenden physikalischen Eigenschaften amorpher Halbleiter, die für Solarzellenanwendungen Bedeutung haben. Es werden elektronische und strukturelle Eigenschaften von a-Si:H und amorphen Legierungen a-Si/C:H, a-Si/N:H und a-Si/Ge:H, die durch Plasmadeposition hergestellt werden, untersucht. Im Vordergrund standen dabei die Natur der tiefen und flachen Defekte sowie ihre energetische Verteilung in der Energielücke. Als Untersuchungsmethoden dienten die verschiedenen Methoden der Defektspektroskopie: Photoleitungsspektroskopie (CPM), photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS) und Elektronenspinresonanz (ESR). Die Rolle dieser Defekte bei der Rekombination von Überschußladungsträgern wurde durch Messungen der Photoleitung, Photolumineszenz und optisch detektierte magnetische Resonanz (ODMR) studiert. Durch Belichtung, Trägerinjektion und Dotierung werden in a-Si:H tiefe Defektzustände erzeugt (Staebler-Wronski-Effekt). Diese Instabilitäten hängen eng mit der Stabilität des Wasserstoffeinbaus zusammen.		
19. Schlagwörter Amorphe Halbleiter, a-Si:H, a-Si/C:H, a-Si/Ge:H, a-Si/N:H, Defektspektroskopie, Zustandsdichte		
20. Verlag		21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN	2. Type of Report Final Report	3.
4. Report Title Deposition and characterization of amorphous silicon (a-Si:H) for solar cells		
5. Author(s) (Family Name, First Name(s)) Fuhs, Walther, Liedtke Stefan, Mell Helmut, Nickel Norbert, Pierz Klaus, Beyer Wolfhard		6. End of Project June 30, 1989
8. Performing Organization(s) (Name, Address)		7. Publication Date
13. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706 5300 Bonn 2		9. Originator's Report No. 03E-8327C
16. Supplementary Notes		10. Reference No.
17. Presented at (Title, Place, Date)		11. No. of Pages 72
18. Abstract The report describes fundamental physical properties of amorphous semiconductors which are relevant for application in solar cells. Electronic and structural properties of a-Si:H and amorphous alloys a-Si/C:H, a-Si/Ge:H and a-Si/N:H prepared by glow discharge techniques are studied. Particular emphasis is given to the nature and energy distribution of deep and flat defect states which were explored by application of various kinds of defect spectroscopy such as photocurrent spectroscopy (CPM), photothermal deflection spectroscopy (PDS) and electron spin resonance (ESR). The role of the defects in the recombination mechanism of excess carriers was investigated measuring photoconductivity, photoluminescence and optically detected magnetic resonance (ODMR). In a-Si:H metastable defects are generated by exposure to light (Staebler-Wronski-effect), carrier injection and doping. These instabilities are interpreted as arising from breaking of weak Si-Si bonds and it seems that they are closely related to the mobility of the incorporated hydrogen atoms.		12. No. of References 115
19. Keywords Amorphous semiconductors, a-Si:H, a-Si/C:H, a-Si/Ge:H, a-Si/N:H, defect spectroscopy, density of states in the gap, recombination, light-induced defects, diffusion of hydrogen		14. No. of Tables 49
20. Publisher		15. No. of Figures
21. Price		

Inhaltsverzeichnis

Vorwort

1.	Optische Defektspektroskopie an dotierten a-Si:H Filmen	6
2.	Defekterzeugung in der Anreicherungsrandschicht von Dünnschicht-Transistoren aus a-Si:H	17
3.	Hyperfeinstrukturen in phosphor-dotiertem a-Si:H und a-Si _{1-x} Ge _x :H	29
4.	Photolumineszenz und Photoleitung in a-Si:H	37
5.	Optisch detektierte magnetische Resonanz in a-Si _{1-x} Ge _x :H Legierungen	45
6.	Elektronische Eigenschaften und Defekte in a-Si _{1-x} C _x :H	54
7.	Einfluß der Fermienergie auf die Stabilität des Wasserstoffeinbaus in amorphem Silizium und Legierungen	60
8.	Im Berichtszeitraum entstandene Publikationen	70

Vorwort

Dieser Bericht umfaßt Forschungsarbeiten aus der Förderperiode 1.7.1986 – 30.6.1989.

Ziel dieses Vorhabens war die Erarbeitung der physikalischen Grundlagen, die für die Wirkungsweise von Solarzellen von Bedeutung sind. Im Vordergrund stand dabei die Klärung von Problemen, die sich direkt bei der Anwendung von amorphen Filmen in Solarzellen ergeben: Verständnis und weitere Verbesserung der Depositionsprozesse, strukturelle und chemische Charakterisierung des Volumens und der Oberfläche, Meßmethoden zur Charakterisierung der Defektzustände, Rekombination der Ladungsträger, lichtinduzierte Defekte, elektronische Struktur und Ladungstransport. Die Forschungsarbeiten wurden an a-Si:H und amorphen Legierungen durchgeführt.

Diese Forschungsarbeiten wurden im Rahmen des BMFT-Programms "Amorphes Silizium für photovoltaische Anwendungen" gefördert. Ein Teil der von uns bearbeiteten Fragestellungen entstand im Zusammenhang mit den Diskussionen bei den in halbjährlichem Abstand veranstalteten Projektbesprechungen. Mit der Arbeitsgruppe an der KFA Jülich (Dr. Wagner, Dr. Beyer) gab es im Rahmen eines Unterauftrags eine fruchtbare Zusammenarbeit (siehe Kap. 7) über die strukturelle Charakterisierung, Oberflächeneigenschaften und die Rolle des Wasserstoffs in den amorphen Filmen. Intensiveren Meinungsaustausch gab es mit mehreren Gruppen dieses BMFT-Programms, insbesondere mit der Gruppe bei Siemens (Dr. Plättner).

1. Optische Defektspektroskopie an dotierten a-Si:H Filmen

Die elektrischen Eigenschaften von hydrogenisiertem amorphem Silizium, a-Si:H, können durch Dotieren gezielt verändert werden. Dies hat aber auch zur Folge, daß sich die Konzentration von strukturellen Defekten stark erhöht. So ist bekannt, daß die Defektdichte quadratwurzelförmig mit der Dotiergaskonzentration zunimmt /1, 2/, wenn man a-Si:H mit Phosphor oder Bor dotiert. Neben diesen Dotieratomen, die substitutionell in das amorphe Netzwerk eingebaut werden, führt auch das Dotieren mit dem Zwischengitterdonator Lithium /3/ zu einer Erhöhung der Defektdichte /4,5/. Wir haben in einer Reihe von Arbeiten die Korrelation der Defektdichte mit der Lage des Fermi-niveaus sowie die energetische Verteilung der Defekt-Zustände in der Bandlücke von a-Si:H untersucht. Die Proben wurden mit Phosphor, Bor oder Lithium dotiert und mit zwei Standard-Techniken der optischen Defektspektroskopie, PDS und CPM, untersucht. Der Vergleich der Ergebnisse beider Techniken gibt Auskunft über die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Meßmethode.

Die Proben wurden in einer Hochfrequenz-Glimmentladung aus unverdünntem Silan (SiH_4) abgeschieden. Die Substrattemperatur betrug 250°C und die Schichtdicke $d \approx 1 \mu\text{m}$ /6/. Für die Dotierung mit Bor und Phosphor wurden dem SiH_4 verschiedene Volumenanteile von B_2H_6 bzw. PH_3 beigemischt. Die Proben wurden mit der photothermischen Deflektions-spektroskopie (PDS) /6,7/ und einer speziellen Methode der Photoleitungsspektroskopie, der modifizierten CPM-Technik /6,8,9/ untersucht. Bei ihr wird der Photostrom für alle Photonenenergien konstant gehalten und die spektrale Abhängigkeit der Abklingzeit τ_h des stationären Photostroms berücksichtigt. Da beide Techniken nur relative Spektren liefern, wurden sie an Absorptionsspektren aus Transmissions- und Reflexionsmessungen (gestrichelte Kurven in Fig. 1.1 und 1.2) angepaßt. Mit einer Abweichung von weniger als 30% erhält man die gleiche Skalierung, wenn man für den Sättigungswert der PDS-Spektren $\alpha = 1/d$ und für den Maximalwert der CPM-Spektren $\alpha = 0.7/d$ setzt.

In Fig. 1.1 sind die Spektren von 8 n-leitenden Proben dargestellt. Zwei davon sind nominal undotiert. Die übrigen 6 wurden mit PH_3 im Bereich 3 bis 3000 ppm dotiert. Alle PDS-Spektren sowie das CPM-Spektrum einer undotierten Probe sind bei $T = 300\text{K}$ gemessen worden. Die restlichen CPM-Spektren sind bei 100K gemessen worden, da der Unterschied zwischen Dunkel- und Photostrom bei $T = 300\text{K}$ zu gering ist, um die Abklingzeit τ_h messen zu können. Durch die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke ergibt sich deshalb eine Verschiebung dieser Spektren gegenüber den PDS-Spektren um 0.1eV .

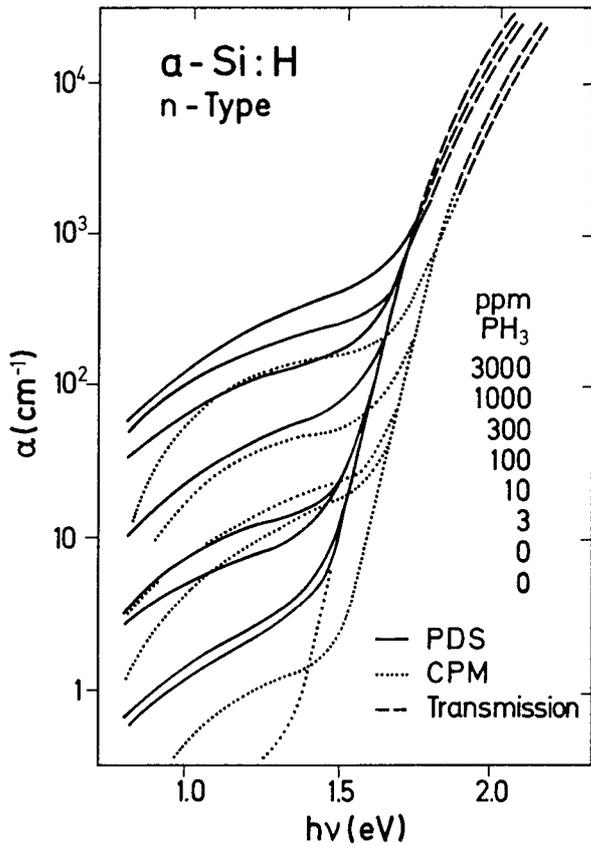


Fig. 1.1
Absorptionsspektren von 8 n-leitenden
a-Si:H Proben.

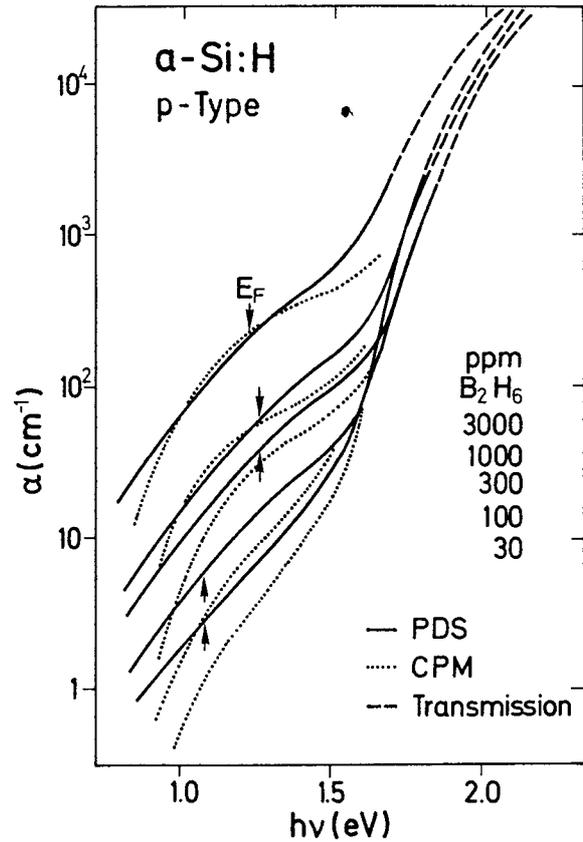


Fig. 1.2
Absorptionsspektren von 5 p-leitenden
a-Si:H Proben.

Die CPM- und PDS-Spektren der dotierten Proben, (3–300 ppm PH₃), zeigen gute Übereinstimmung im Bereich der Defekt-Absorptionsschulter zwischen 1.1 und 1.5 eV. Der stärkere Abfall der CPM-Spektren für $h\nu < 1.1$ eV ist wahrscheinlich durch eine stärkere Abnahme der Ladungsträgerlebensdauern, als sie durch die Änderung von τ_h angezeigt wird, bedingt.

Für 5 p-leitende undotierten a-Si:H Filme ist die Defekt-Absorptionsschulter aus den PDS-Messungen weitaus höher als in den CPM-Spektren. Dieser Unterschied ist auf die höhere Defektdichte in den Randschichten des Films (an der Oberfläche und am Substrat) zurückzuführen. Diese wird von PDS voll detektiert, trägt aber wegen der reduzierten Photoleitfähigkeit in diesen Randschichten in viel geringerem Maße zum CPM-Spektrum bei. Die CPM Technik mißt daher hauptsächlich die Defekt-Absorption im Volumen des Films, wohingegen PDS mit gleicher Empfindlichkeit die Defekte im Volumen und an den Oberflächen detektiert.

Für 5 p-leitende a-Si:H Filme sind die PDS- und CPM-Spektren auf die gleiche Weise wie für die n-leitenden Proben bestimmt worden (Fig. 1.2). Im Vergleich zu diesen sind die Spektren der p-leitenden Proben im Bereich der Schulter deutlich steiler. Dieses Ergebnis zeigt an, daß die Defektzustände in n- und in p-leitenden Proben eine unterschiedliche Verteilung haben. Die Unterschiede zwischen den PDS- und CPM-Spektren im Schulterbereich sind relativ gering und lassen auf keinen erhöhten Beitrag von Oberflächenzuständen zur Absorption schließen. Zusätzlich ist in Fig. 1.2 die Fermienergie der Proben relativ zur Leitungsbandkante eingetragen. Bei der entsprechenden Photonenenergie zeigt sich keine Unstetigkeit in den Spektren, die auf eine Änderung des Absorptionsvorganges hinweist. Wir schließen daraus, daß die Defektabsorption ausschließlich durch Übergänge aus dem Valenzband in unbesetzte Defektzustände bedingt ist.

Aus den Absorptionsspektren kann auf einfache Weise die Defektdichte der Proben ermittelt werden. Dazu wird das Spektrum entsprechend der schematischen Skizze in Abb. 1.3 in zwei Anteile zerlegt: In die Schulter, die durch Absorptionsprozesse der Defekte

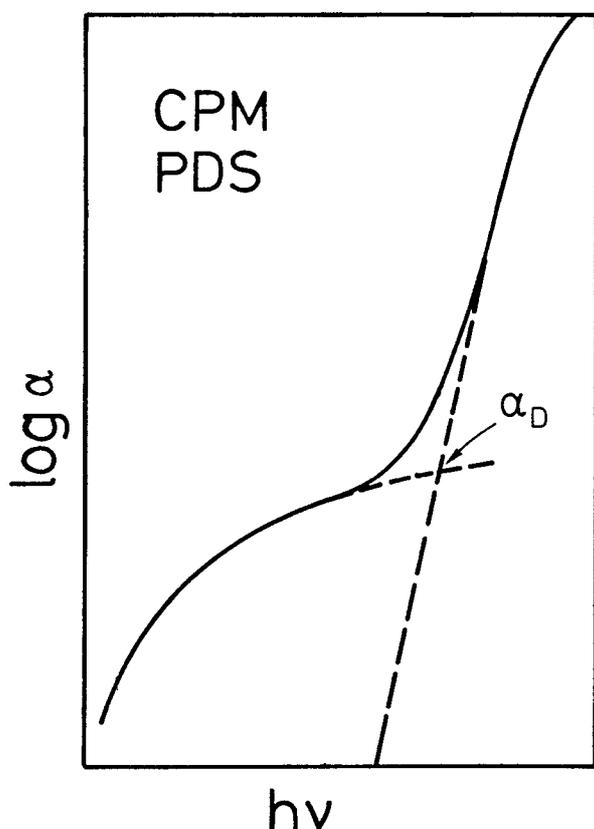


Fig. 1.3
Zerlegung der Absorptionsspektren zur Bestimmung der Defektabsorption α_d .

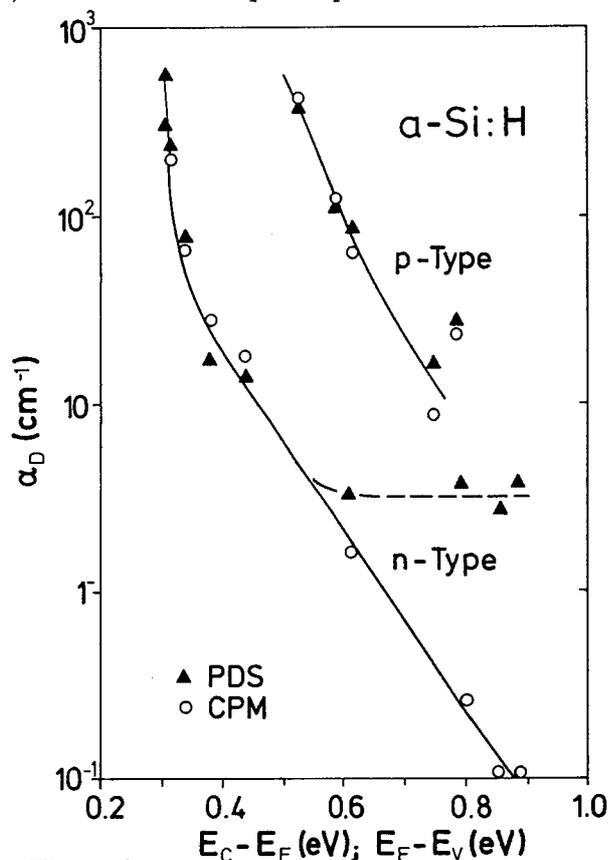


Fig. 1.4
Variation der Defektabsorption α_d mit der Lage der Fermienergie E_f .

bestimmt ist, und die exponentielle Absorptionskante, die Übergängen vom Valenzbandausläufer zur Leitungsbandkante zugeordnet werden kann. Der Schnittpunkt α_d ist proportional zur Defektdichte N_d /6/:

$$N_d = M \cdot \alpha_d \quad (1.1)$$

Die Proportionalitätskonstante M wurde durch Vergleich von α_d aus PDS Messungen und der ESR-Spindichte von undotierten a-Si:H Proben bestimmt. Sie hat den Wert

$$M = 10^{16} \text{cm}^{-2} \quad (1.2)$$

Dieser Wert gibt lediglich die untere Grenze für die Defektdichte an, da die Spindichte, also die Konzentration der einfach besetzten Defekte, kleiner als die gesamte Defektdichte sein kann. Wir nehmen an, daß dieser Wert für M auch für dotiertes a-Si:H gültig ist. Die Werte von α_d für die n- und p-leitenden Proben aus Fig. 1.1 und 1.2 sind in Fig. 1.4 in Abhängigkeit von der Lage des Fermiveaus $E_c - E_f$ bzw. $E_f - E_v$ dargestellt. Letztere Größen wurden aus der Dunkelleitfähigkeit σ_d gemäß

$$E_c - E_f = -kT \cdot \ln(\sigma_d / \sigma_0); \quad \sigma_0 = 150 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad (1.3)$$

bestimmt. Aus den Ergebnissen in Fig. 1.4 lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Die Defektdichte aus CPM- und PDS-Messungen stimmt für $\alpha_d > 3 \text{cm}^{-1}$ gut überein. Bei diesen defektreichen Proben ist offenbar der Beitrag der Oberflächen zu α_d vernachlässigbar.
- Die Sättigung der PDS-Ergebnisse bei dem unteren Grenzwert $\alpha \approx 3 \text{cm}^{-1}$ ist durch Oberflächendefekte mit einer Dichte von ca. $3 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ bedingt. Die entsprechenden Ergebnisse aus CPM Messungen geben die Defektdichte im Volumen dieser Proben an.
- In n- und p-leitendem a-Si:H gibt es eine enge Korrelation zwischen der Lage des Fermiveaus und der Defektdichte im Volumen der Probe. N_d nimmt zu, wenn das Fermiveau aus der Mitte der Bandlücke zu den Bandkanten hin verschoben ist.

Aus den Absorptionsspektren kann weiterhin ein Teil des Zustandsdichteverlaufs in der Bandlücke bestimmt werden /6,8,9/. Wir nehmen dazu an, daß das optische Matrixelement im betrachteten Energiebereich nicht von der Photonenenergie abhängt und approximieren

die Bandkanten bei E_c und E_v durch eine Stufenfunktion. Wird das Absorptionsspektrum in Beiträge von besetzten und unbesetzten Zuständen, α_{bes} und α_{unb} , zerlegt, so gibt /6/

$$N_{bes}(E_c - h\nu) = M_c d\alpha_{bes}/d(h\nu) \quad (1.4a)$$

$$N_{unb}(E_v - h\nu) = M_v d\alpha_{unb}/d(h\nu) \quad (1.4b)$$

Aus (1.4a) ergibt sich durch Integration die Beziehung (1.1), so daß nach (1.2) $M_c = 10^{16} \text{cm}^{-2}$ gesetzt werden kann. Weiterhin nehmen wir an, daß $M_c = M_v$ und $E_c - E_v = 1.7 \text{eV}$ gilt.

Durch Differenzieren der Absorptionsspektren der n-leitenden Proben in Fig. 1.1 ergibt sich gemäß (1.4a) die Defektverteilung der besetzten Zustände unterhalb des Fermi-niveaus (Fig. 1.5). Absorptionsprozesse von der Valenzbandkante in einfach besetzte Defektzustände, wie sie in undotiertem a-Si:H mit tief liegendem Fermi-Niveau vorkommen können, werden dabei vernachlässigt. Man erkennt ein breites Maximum unterhalb der Mitte der Bandlücke ($E_c - E = 0,85 \text{eV}$). Zieht man die Lage des Fermi-niveaus in Betracht, so müssen diese Zustände den doppelt besetzten, negativ geladenen freien Valenzen (dangling bonds, D^-) zugeordnet werden /10/.

Die Absorptionsspektren der p-leitenden Proben in Fig. 1.2 sind entsprechend der Skizze in Fig. 1.3 in die exponentielle Kante (α_{bes}) und die Schulter (α_{unb}) zerlegt worden und ergeben nach Gleichung (1.4a) und (1.4b) den Verlauf des exponentiellen Valenzbandausläufers und die Verteilung der Defektzustände in der Bandlücke. Überraschenderweise liegen die Defektzustände nun in der oberen Hälfte der Bandlücke. Die Verteilungen in Fig. 1.5 stehen in Einklang mit Ergebnissen aus DLTS /11/ und Total-photo-yield-Untersuchungen /12/. Nimmt man an, daß die Defektzustände in p-leitendem a-Si:H ebenfalls von freien Valenzen herrühren, so sind sie unbesetzten, positiv geladenen dangling bonds (D^+ -Zuständen) zuzuschreiben. Diese sollten aber auf Grund der positiven Korrelationsenergie /10/ unterhalb der D^- -Zustände, d.h. bei größeren ($E_c - E$)-Werten, liegen. Die Ergebnisse in Fig. 1.5 lassen deshalb nur den Schluß zu, daß Defektzustände in p-leitendem a-Si:H eine grundsätzlich andere energetische Lage haben als in n-leitendem Material.

Eine überzeugende Erklärung dafür liefert die Vorstellung, daß die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von a-Si:H durch eine Art thermodynamisches Gleichgewicht bestimmt werden und daß die Bildungsenergie für geladene Defekte von der Lage des Fermi-niveaus abhängt /13, 14/. Durch die Aufnahme eines Ladungsträgers vom

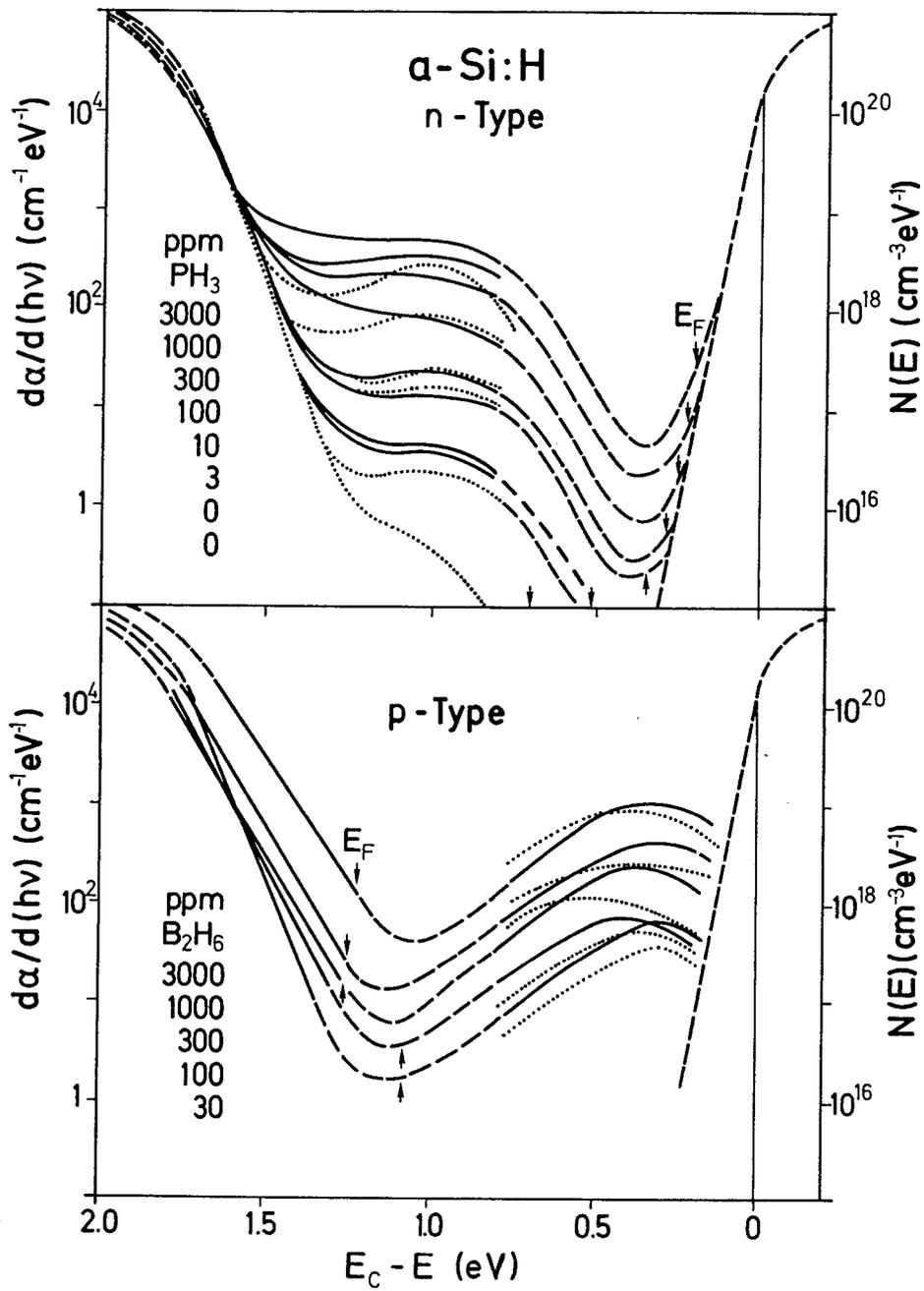


Fig. 1.5

Verteilung der elektronischen Zustände in der Bandlücke von n- und p-leitendem a-Si:H (ausgezogene Kurven nach PDS-Ergebnissen, gepunktet: CPM, gestrichelt: vermutete Ergänzungen).

Ferminiveau wird ein Energiegewinn erzielt, wodurch sich die Bildungsenergie für diesen Defekt verringert. Nimmt man zweitens an, daß es eine sich über die ganze Bandlücke erstreckende Verteilung von möglichen Defektzuständen (defect pool) gibt, entstehen bevorzugt solche Defekte, die eine geringe Bildungsenergie, d.h. einen möglichst großen Abstand vom Ferminiveau, aufweisen /15,16/. Deswegen ergibt sich bei einer Lage des Ferminiveaus in der oberen Hälfte der Bandlücke eine Zunahme der negativ geladenen Defekte (D^-) in der unteren Hälfte der Bandlücke und umgekehrt bei p-leitenden Proben, wenn das Ferminiveau zum Valenzband hin verschoben ist, entstehen die positiv geladenen Defekte (D^+) in der oberen Hälfte der Bandlücke. In diesem Modell läßt sich auch die Korrelation der Defektdichte mit der Lage des Ferminiveaus verstehen, welche im folgenden Abschnitt anhand eines anderen Dotierungssystems nochmals untersucht werden soll.

Neben der substitutionellen Dotierung von a-Si:H mit P und B während der Deposition ist auch eine nachträgliche Dotierung durch Eindiffusion von Lithium, einem Zwischengitterdonator, möglich /3/. Dazu wurden undotierte a-Si:H Filme, ($d \approx 0.8 \mu\text{m}$) bei 300°C hergestellt und anschließend bei 350°C 1 h lang getempert. Danach wurden sie bei $T = 320^\circ\text{C}$ und $p \leq 10^{-6}$ Torr mit unterschiedlichen Mengen Li bedampft und für 1/2 bis 1 h bei dieser Temperatur gehalten, um die Eindiffusion zu ermöglichen. Anschließend wurden die Filme in HF und Wasser gewaschen, um an der Oberfläche verbliebenes LiO zu entfernen.

Die SIMS-Profile in Fig. 1.6 zeigen, daß Li durch die gesamte a-Si:H-Probe und sogar bis in das Substrat (Quarz) diffundiert ist. Für hohe Li-Konzentrationen ergibt sich eine

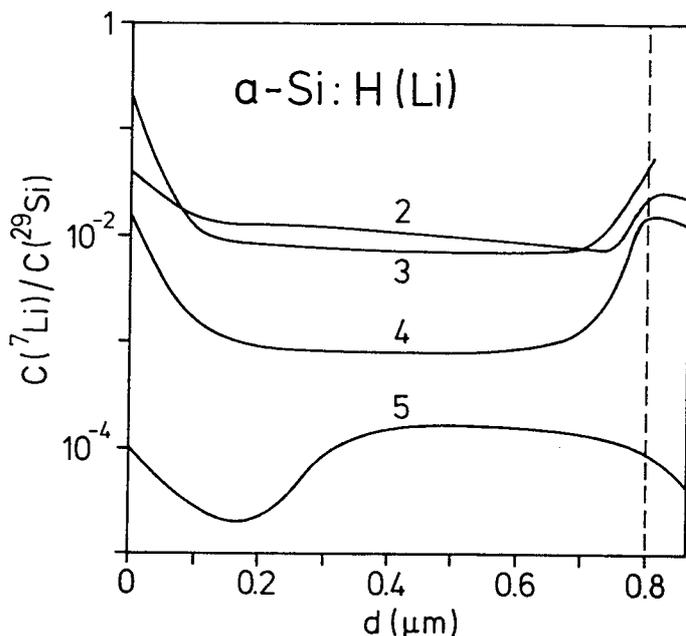


Fig. 1.6
Relative Lithium-Konzentration als Funktion der Entfernung d von der Oberfläche des Films bestimmt durch SIMS Messungen.

gleichmäßige Verteilung im Volumen des Films. An den beiden Oberflächen ist dagegen eine starke Anreicherung zu erkennen. Da die Proben aber keine erhöhte Photoleitfähigkeit bei der Einstrahlung von stark absorbierendem Licht zeigen /17/, kann man davon ausgehen, daß das Lithium in den Randschichten in einer nicht dotierenden Konfiguration, wahrscheinlich als Ausscheidung in inneren Hohlräumen (micro voids) vorliegt /18/.

Der Vergleich der ^7Li und ^{29}Si Zählraten erlaubt eine grobe Bestimmung der Li-Konzentration in den Filmen. Für die hochdotierten Proben 2 und 3 ergibt sich eine Konzentration von ca. 10^{19}cm^{-3} . Nimmt man an, daß wie in phosphor-dotiertem a-Si:H die Donator- und Defektdichten nahezu gleich sind, ergibt sich bei $N_d = 3 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$ in diesen Filmen eine Dotiereffizienz von weniger als 10%. In den schwach dotierten Filmen ist das Li auch

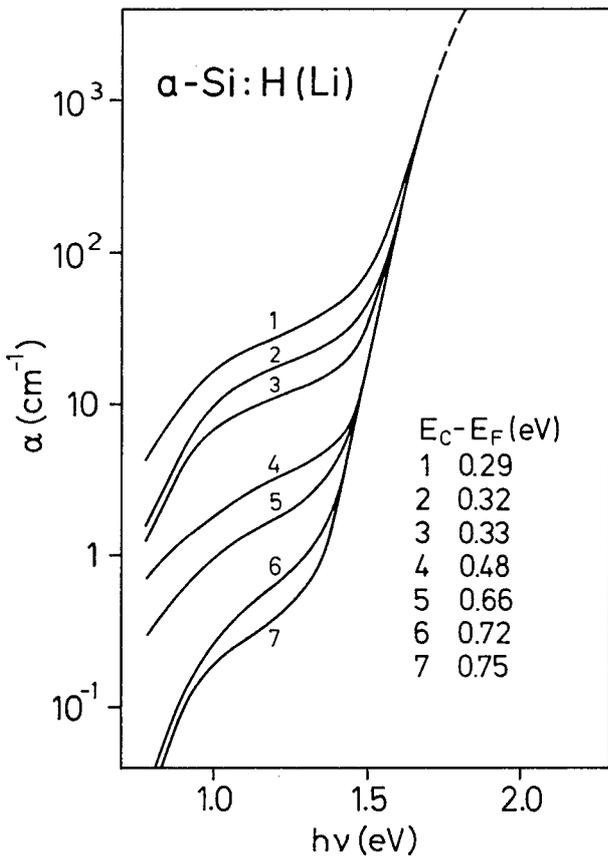


Fig. 1.7
Absorptionsspektren von 6 lithium-dotierten a-Si:H Filmen. Probe 7 ist undotiert.

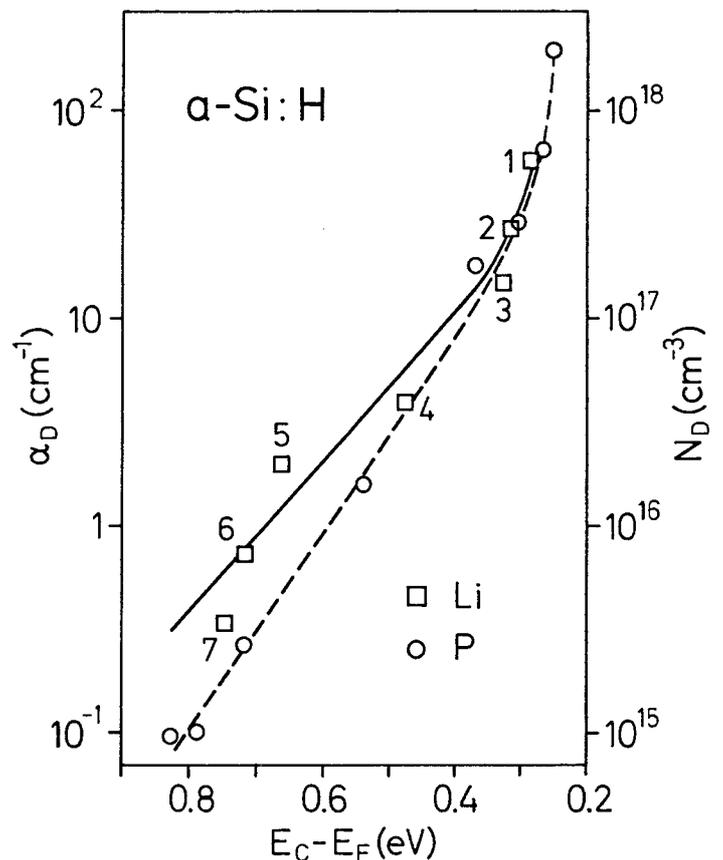


Fig. 1.8
Variation der Defektabsorption α_d und der Defektdichte N_d mit der Lage der Fermi-Energie E_f für a-Si:H-Filme, die mit Li oder P dotiert wurden.

im Volumen ungleichmäßig verteilt, was vermutlich auf sukzessive Ein- und Ausdiffusion von Li während der Temperung zurückzuführen ist. Die effektive Schichtdicke für die Dunkel- und Photoleitung in diesen Proben ist deshalb um einen Faktor 2 bis 3 kleiner als die Filmdicke.

In Fig. 1.7 sind optische Absorptionsspektren der mit Li dotierten a-Si:H-Filme aufgetragen. Sie wurden mit der CPM-Technik bei 300K bestimmt. Man sieht, daß die Absorptionsschulter mit flacher werdendem Fermi-niveau anwächst. Die Defektdichte N_d im Volumen dieser Filme ist in Fig. 1.8 gegen die jeweilige Lage des Fermi-niveaus aufgetragen. Der Vergleich mit den Ergebnissen der phosphor-dotierten Filme zeigt, daß für beide Dotiersysteme qualitativ die gleiche Korrelation existiert. Der quantitative Unterschied wird dadurch hervorgerufen, daß schon die undotierten a-Si:H Filme für die Li-Eindiffusion (Probe Nr. 6), aufgrund der ungünstigeren Depositions- und Temperatur, eine höhere Defektdichte aufweisen.

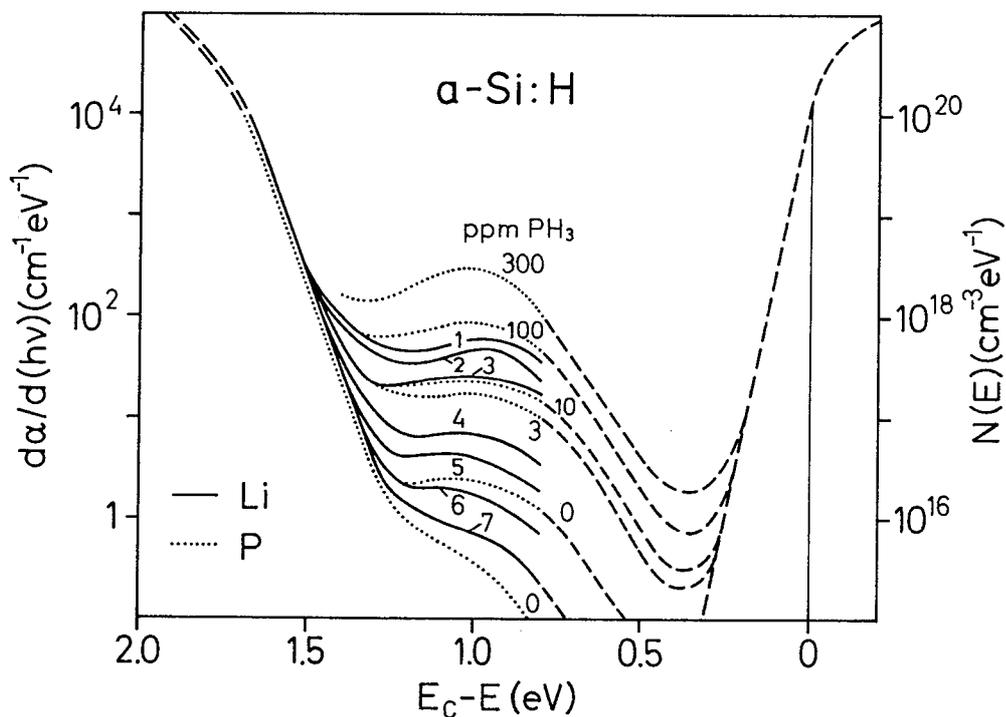


Fig. 1.9

Verteilung der elektronischen Zustände in der Bandlücke von n-leitenden a-Si:H-Filmen (ausgezogene Kurven für Dotierung mit Li, gepunktet: Dotierung mit P, gestrichelt: vermutete Ergänzungen)

Auch die Verteilung der Defektzustände in phosphor- und lithium-dotiertem a-Si:H ist im Rahmen der Meßgenauigkeit als identisch anzusehen (Fig. 1.9). Demnach dürfte in beiden Materialien die gleiche Art von Defekten vorliegen, nämlich negativ geladene dangling bonds. Für phosphordotiertes a-Si:H ist vorgeschlagen worden, daß die Defektzustände auf räumlich eng korrelierte Donator-Defekt-Paare (intimate pairs) zurückzuführen sind /19/. Die gute Übereinstimmung der Zustandsdichteverteilungen für phosphor- und lithiumpdotierte Filme in Fig. 1.9 spricht gegen diese Vorstellung. Bei ESR- und PDS-Untersuchungen an lithiumpdotierten a-Si:H-Proben /18/ ist eine neue Art von Defektzuständen beobachtet worden. Sie werden dangling bonds zugeschrieben, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft von Li-Ausscheidungen befinden /18/. Bei unseren CPM-Untersuchungen ergibt sich kein Hinweis auf diese Zentren. Der Grund dafür ist wohl, daß diese Zentren nicht im Volumen der a-Si:H Filme, sondern nur in den lithiumpreichen Randschichten auftreten.

Das gleichartige Verhalten der phosphor- und lithiumpdotierten Filme läßt folgende Schlüsse zu:

- Die Defekterzeugung in a-Si:H durch Dotieren ist unabhängig von der Art der Donatoren (substitutionell oder interstitiell).
- Die Defekterzeugung ist unabhängig von der Art und Weise, in der die Donatoren in das Netzwerk eingefügt werden, kann also nicht durch den Depositionsprozeß selbst bedingt sein.
- Die Defekterzeugung ist eng mit der Verschiebung des Fermi-niveaus korreliert.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Vorstellung, daß die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von a-Si:H durch einen intrinsischen Gleichgewichtsprozess bestimmt werden /13-15/, in dem sich die Konzentrationen der geladenen Donator- und Defektzustände nach Maßgabe ihrer vom Fermi-Niveau abhängigen Bildungsenergien einstellen. Je flacher das Fermi-Niveau in einer a-Si:H-Probe liegt, desto niedriger ist die Bildungsenergie für D^- bzw. D^+ -Zustände und desto höher ihre Dichte.

Literatur

- / 1/ R.A. Street, Phys. Rev. Lett **49** , 1187 (1982)
- / 2/ M. Stutzmann, Phil. Mag. **B53**, L15 (1986)
- / 3/ W. Beyer und R. Fischer, Appl. Phys. Lett. **31**, 850 (1977)
- / 4/ H. Overhof, W. Beyer, J. Non-Cryst. Solids **35&36**, 375 (1987)
- / 5/ H.-W. Spies, D. Zangmeister, phys. stat. sol. (a) **58**, 83 (1980)
- / 6/ K. Pierz, B.Hilgenberg, H. Mell, G. Weiser, J. Non-Cryst. Solids **97/98**, 63 (1987)
- / 7/ W.B. Jackson und N.M. Amer, Phys. Rev. **B25**, 5559 (1982)
- / 8/ K. Pierz, H. Mell, J. Terukov, J. Non-Cryst. Solids **77/78**, 547 (1985)
- / 9/ W. Fuhs, H. Mell, Forschungsbericht 03E8327B (1987)
- /10/ H. Dersch, J. Stuke, J. Beichler, phys. stat. sol. (b) **105**, 265 (1981)
- /11/ J. Beichler, H. Mell, K. Weber, J. Non-Cryst. Solids **59/60**, 257(1983)
- /12/ K. Winer, J. Hirabayashi, L. Ley, Phys. Rev. **B38**, 7680 (1988)
- /13/ Y. Bar-Yam, D. Adler, J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **57**, 467 (1986)
- /14/ R.A. Street, M. Hack, W.B. Jackson, Phys. Rev. **B37**, 4209 (1988)
- /15/ Y. Bar-Yam, J.D. Joannopoulos, J. Non-Cryst. Solids **97/98**, 467 (1987)
- /16/ L. Ley und K. Winer, 19th ICPS (Warsaw 1988) 1633
- /17/ K. Pierz, W. Fuhs, H. Mell, 19th ICPS (Warsaw 1988) 1609
- /18/ K. Winer, R.A. Street, J. Appl. Phys. **65**, 2272 (1988)
- /19/ J. Kocka, J. Non-Cryst. Solids **97/98**, 91 (1987)

2. Defekterzeugung in der Anreicherungsrandschicht von Dünnsfilm-Transistoren aus a-Si:H

Ein generelles Problem von Bauelementen aus amorphem Silizium (a-Si:H) ist die Stabilität. Die elektronischen Eigenschaften von Filmen und optoelektronischen Bauelementen, insbesondere von Solarzellen, degradieren bei längerer Belichtung /1/. Es werden zusätzliche (metastabile) Zustände erzeugt /2/. Als grundlegender Prozeß wird das ladungsinduzierte Aufbrechen von schwachen Si-Si Bindungen diskutiert, deren elektronische Zustände tief in den Bandausläufern liegen /3/. Unabhängig davon, auf welche Art die Zustände in den Bandausläufern besetzt werden, erwartet man die Erzeugung neuer Defekte. So wird die Zustandsdichte durch Dotieren /4/ oder Ladungsinjektion /5/ erhöht, und es ist vorgeschlagen worden, daß auch in der Anreicherungsrandschicht von Dünnsfilm-Transistoren schwache Si-Si Bindungen aufbrechen /6,7,8/. Längeres Anlegen einer hohen Spannung an die Gate-Elektrode eines Feldeffekt-Transistors (FET) aus a-Si:H/a-SiN_x:H hat eine Verschiebung der Schwellenspannung V_t zur Folge. Ursprünglich wurde dieser Effekt der Ladungsinjektion in langsame Zustände im Dielektrikum zugeschrieben /9/. Als alternative Interpretation wurde die Erzeugung von metastabilen Zuständen im a-Si:H vorgeschlagen /10/. Aus photoinduzierten Entladungsmessungen schloß man, daß die Flächenzustandsdichte N_d bis auf 10^{14}cm^{-2} anwächst. Änderungen von N_d in der Größenordnung 10^{12}cm^{-2} wurden aus der Verschiebung der Schwellenspannung, ΔV_t , für Elektronen- und Löcherleitung in ambipolaren FETs nach Spannungsalterung gefolgert /6,7,8/. Nach diesen Untersuchungen treten bei Spannungsalterung beide Effekte auf: Ladungsinjektion in das Nitrid und Erzeugung von metastabilen Zuständen in der Anreicherungsrandschicht der Feldeffekt-Transistoren.

Wir haben die Defekterzeugung in FETs durch Spannungsalterung und intensive Belichtung untersucht. Informationen über die Dichte der Defektzustände wurden aus der "transient current spectroscopy" (TCS), einer DLTS Technik erhalten, die nach unserem Wissen das erste Mal bei FETs angewendet wurde. Der Aufbau der FETs ist in Fig. 2.1 dargestellt. Das Dielektrikum besteht aus a-SiN_x:H mit einer Dicke von $0,3\mu\text{m}$. Der Film wurde in einer Gasentladung aus einem 10:1-Gasgemisch von Ammoniak und Silan bei einer Substrattemperatur von 575K abgeschieden. Der a-Si:H-Film wurde ebenfalls in einer Gasentladung abgeschieden, mit Parametern, die zu einem Film hoher Qualität führen. Als Source- und Drain-Kontakte werden dünne n⁺-Schichten verwendet, die mit Cr bedampft waren. Der Abstand zwischen den Kontakten beträgt $L = 50\mu\text{m}$ und die Länge der Kontakte $W = 2\text{ mm}$.

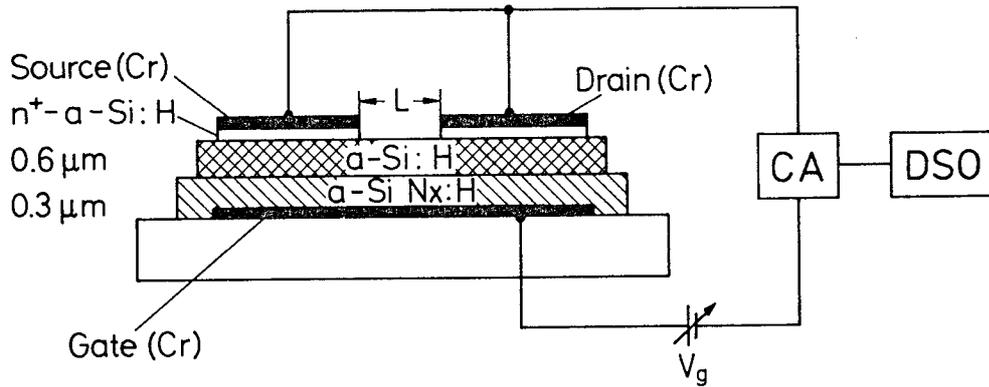


Fig. 2.1 Schematischer Aufbau der Feldeffekt-Transistoren (CA: Stromverstärker, DSO: Digitales Speicheroszilloskop)

Längeres Anlegen einer hohen Spannung an die Gate-Elektrode beeinflusst die Transfercharakteristik der FETs auf zwei verschiedenen Arten (Fig. 2.2): Es tritt eine beträchtliche Verschiebung der Flachbandspannung V_{fb} auf. Sie ist näherungsweise gleich dem Wert von V_g , bei dem I_{sd} größer als 10^{-12} A wird. Außerdem wird die logarithmische Steigung der Charakteristik abgeflacht. Beide Effekte tragen zur Änderung der Schwellenspannung V_t bei. Letztere ist näherungsweise gleich dem Wert von V_g , bei dem $I_{sd} = 10^{-8}$ A ist. Die Verschiebung von V_{fb} und V_t kann durch Anlegen einer negativen Gate-Spannung rückgängig gemacht werden ($V_g = -15$ V, Zustände a, b, und c). Jedoch ist die Rückverschiebung der Charakteristik nicht mit einer Änderung der Steigung verbunden. Die Charakteristik bleibt flach, nachdem V_t den ursprünglichen Wert erreicht hat (Kurve c). Um den Ausgangszustand A zu erreichen, muß man den FET bei $T \geq 180^\circ\text{C}$ tempern.

In Übereinstimmung mit der ursprünglichen Interpretation dieser Effekte /9/ schreiben wir die Änderung von V_{fb} der Ladungsinjektion in langsame Zustände im Dielektrikum ($a\text{-SiN}_x\text{H}$) zu. Das Abflachen der $I_{sd}\text{-}V_g$ Charakteristik zeigt an, daß zusätzliche Zustände im Volumen und/oder an der Grenzfläche des $a\text{-Si:H}$ Films erzeugt werden. Die Steigung der Charakteristik ist umso größer, je leichter das Fermi-niveau durch die Verteilung von Zuständen $N(E)$ in der Energielücke geschoben werden kann. Diese Abhängigkeit wurde oft benutzt, um $N(E)$ aus der $I_{sd}\text{-}V_g$ Charakteristik zu bestimmen /11/. Im folgenden

benutzen wir als Maß für $N(E)$ die reziproke logarithmische Steigung V_o der Charakteristik, definiert durch

$$V_o = e \left[\frac{d[\ln(I_{sd}/A)]}{dV_g} \right]^{-1} \quad (2.1)$$

V_o ist umso größer, je größer die Zustandsdichte in der Nähe des Flachband-Fermi-Niveaus ist. Das Verhalten in Fig. 2.2 legt deshalb den Schluß nahe, daß eine Spannungsdegradation die Erzeugung von Defekten in der Anreicherungsrandschicht eines FET zur Folge hat. Diese zusätzlichen Zustände sind metastabil wie bei der Lichtdegradation /6,7,8/ und können deshalb gebrochenen Bindungen (Si-dangling-bonds) zugeschrieben werden.

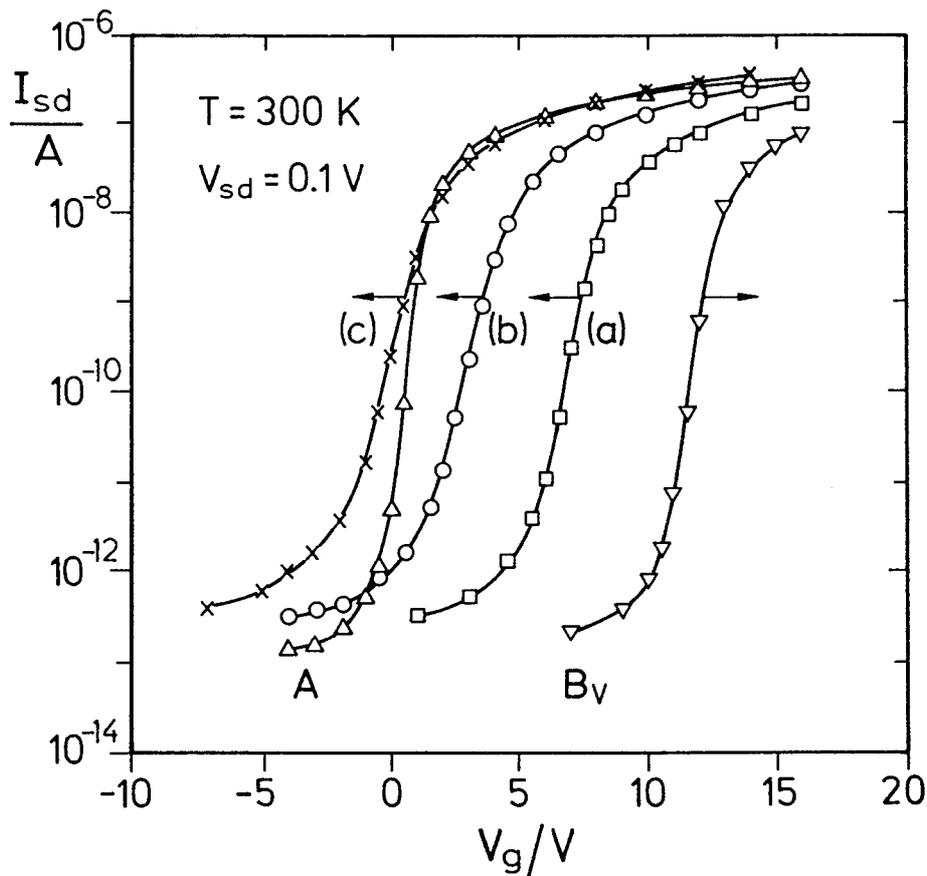


Fig. 2.2 Feldeffekt-Charakteristiken bei $T = 300\text{K}$ und $V_{sd} = 0.1\text{V}$ für verschiedene Zustände nach Spannungsstress bei 350K ; A: getempert bei 475K ; B_v : 65 Stunden, $V_g = 15\text{V}$; (a) zusätzlich 15 Stunden, $V_g = -15\text{V}$; (b) zusätzlich 22 Stunden, $V_g = -15\text{V}$; (c) zusätzlich 72 Stunden, $V_g = -15\text{V}$.

Um die Defekterzeugung detaillierter zu untersuchen, haben wir TCS-Untersuchungen durchgeführt. Bei dieser Technik werden Source- und Drain-Elektroden verbunden (Fig. 2.1) und der transiente Strom $I(t)$ wird gemessen, der beim Umschalten des FET vom ON-Zustand ($V_g > V_{fb}$) in den Off-Zustand ($V_g \leq V_{fb}$) entsteht. Der Transient wird bestimmt durch die thermische Emission von Elektronen aus tiefen Zuständen an und in der Nähe der Grenzfläche. Die thermische Emissionsrate ν eines Zustands mit der Energie $E_c - E$ unterhalb des Leitungsbandes ist gegeben durch /12/

$$\nu = \frac{1}{\tau_{th}} = \nu_0 \exp \left[-\frac{E_c - E}{kT} \right]; \quad \nu_0 \approx 10^{12} s^{-1} \quad (2.2)$$

Die Ladungsträger, die zum Entladungsstrom zur Zeit t beitragen, werden bevorzugt aus Zuständen bei

$$E_c - E = kT \ln (\nu_0 t) \quad (2.3)$$

emittiert /12/. Nur wenn die Ladung allein aus Grenzflächenzuständen emittiert wird, ist die Auswertung des transienten Stroms $I(t)$ einfach, und die Zustandsdichteverteilung $N_i(E_c - E)$ der Grenzflächenzustände kann gemäß

$$N_i(E_c - E) = \frac{I(t) \cdot t}{AekT} \quad (2.4)$$

bestimmt werden /12/. Bei den untersuchten FET-Strukturen kann ein Beitrag von Volumenzuständen zu $I(t)$ nicht ausgeschlossen werden. Die nach (2.4) bestimmte Zustandsdichte kann deshalb nur als eine effektive Grenzflächenzustandsdichte angesehen werden. Eine generelle Erfahrung zeigt jedoch, daß Oberflächen und Grenzflächen in a-Si:H defektreich sind /13/. Wir glauben deshalb, daß der wesentliche Beitrag zu N_i von Zuständen aus der unmittelbaren Nähe der Grenzfläche kommt.

Zur Bestimmung von N_i wurde $I(t)$ im Zeitintervall $0.01s < t < 240s$ gemessen. Um den Energiebereich 0.25eV bis 0.8eV abzudecken (Fig. 2.3), wurden die Messungen bei vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Fig. 2.3 zeigt die Ergebnisse für N_i für die beiden Zustände A und B_v in Fig. 2.2. Um vergleichbare Bedingungen für diese zwei Zustände mit stark unterschiedlichem V_t zu erhalten, wurde das Umschalten zwischen äquivalenten Punkten der Charakteristiken durchgeführt. Für Zustand A wurde V_g von 5V nach -10V, und für Zustand B_v von 16V nach 1V geschaltet. Der Transient änderte sich nicht bei größeren Spannungsintervallen. Der energetische Verlauf von N_i ähnelt stark dem

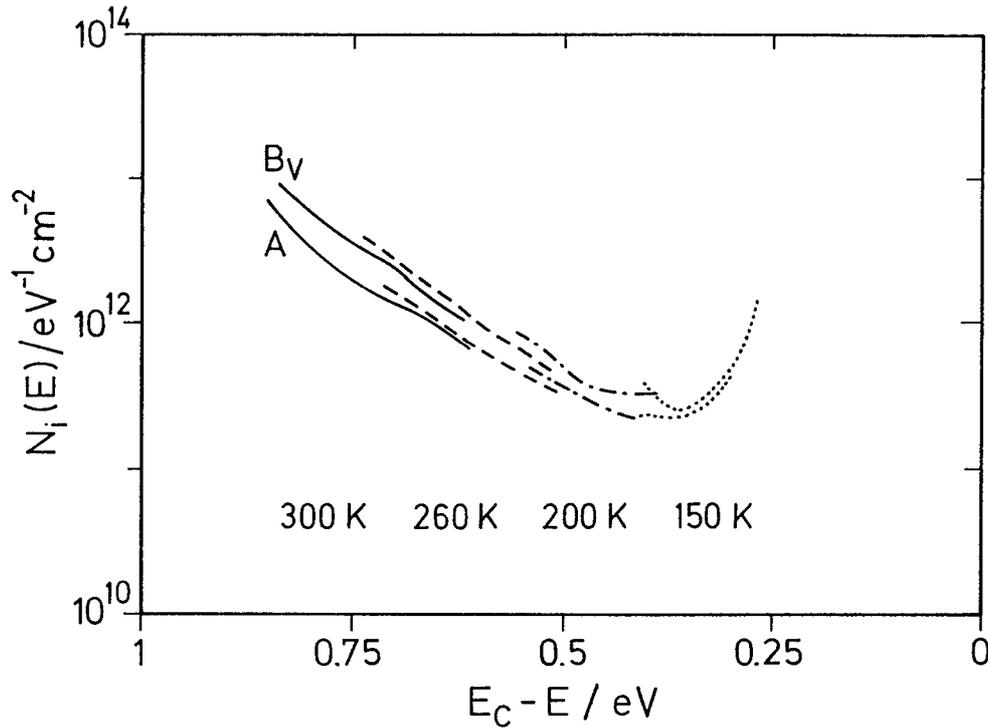


Fig. 2.3 Effektive Grenzflächen-Zustandsdichte N_i als Funktion der Energie $E_c - E$ im getemperten Zustand (A) und nach Spannungsstress (B_v). Charakteristiken siehe Fig. 2.2.

Verlauf der Volumen-Zustandsdichte, wie sie aus DLTS-Messungen an Schottky-Dioden aus a-Si:H bekannt ist /13/. Die absoluten Werte sind vergleichbar mit solchen aus Kapazitäts-transienten an MIS-Strukturen mit SiO_2 als Dielektrikum /14/. Die Energieabhängigkeit von N_i ist jedoch deutlich verschieden von Zustandsdichteverteilungen, die aus älteren $I_{sd} - V_g$ Charakteristiken erhalten wurden /11/.

Nach intensiver Spannungsalterung (15V, 350K, Zustand B_v in Fig. 2.3) ist N_i im gesamten Energiebereich um 60% größer als im Zustand A. Diese Zunahme ist schwach, liegt jedoch deutlich außerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 5\%$. Die größte Zunahme von N_i , die wir bislang beobachtet haben, beträgt 100%. Durch Tempern bei 180°C erhält man wieder den Zustand A für die effektive Grenzflächen-Zustandsdichte und für die Charakteristik. Dieses Verhalten legt den Schluß nahe, daß das Anwachsen von N_i bei Spannungsstress durch die Erzeugung von metastabilen Zuständen an der Grenzfläche und/oder im Volumen des a-Si:H Films bedingt ist. Die Anzahldichte der erzeugten Defekte, N_d , erhält man durch Integrieren der $N_i(E_c - E)$ Verteilung. Benutzt man die Daten aus Fig. 2.3, so erhält man $\Delta N_d \approx 4 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$ zusätzliche Zustände in der oberen Hälfte der Bandlücke. Dies ist um Größenordnungen weniger als Hepburn et al. /10/ aus ihren Photodischarge-Untersuchungen geschlossen haben. In einer früheren Veröffentlichung /16/ haben wir gezeigt, daß die Photodischarge-Technik überhaupt keine Aussagen über Änderungen von N_d

erlaubt. Die hier gefundene Erhöhung der Defektdichte ist vergleichbar mit Abschätzungen aus der Verschiebung von V_t für Elektronen- und Löchertransport in ambipolaren FETs /6/ und in Standard-FETs, die beleuchtet wurden, um Löcher an die n^+ -Kontakte zu liefern /8/.

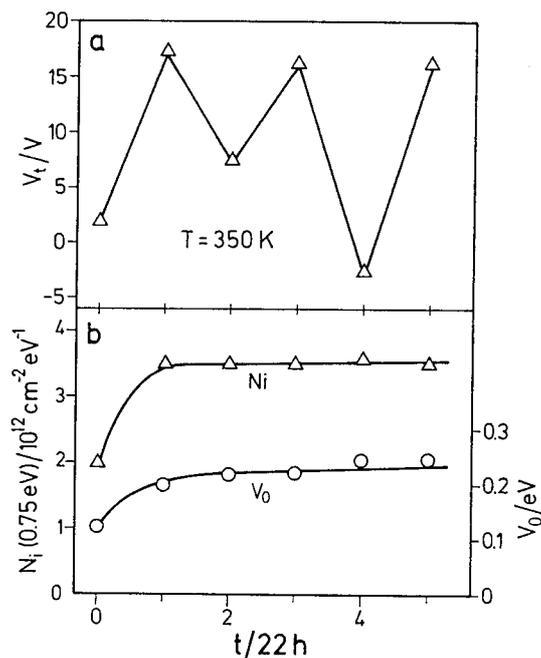


Fig. 2.4
 (a) Schwellenspannung V_t ,
 (b) effektive Grenzflächen-Zustandsdichte N_i und reziproke logarithmische Steigung V_0 nach sukzessivem Spannungsstress bei $T = 350K$ und $V_g = 20V, -5V, 20V, -20V$ und $20V$ für jeweils 22 h.

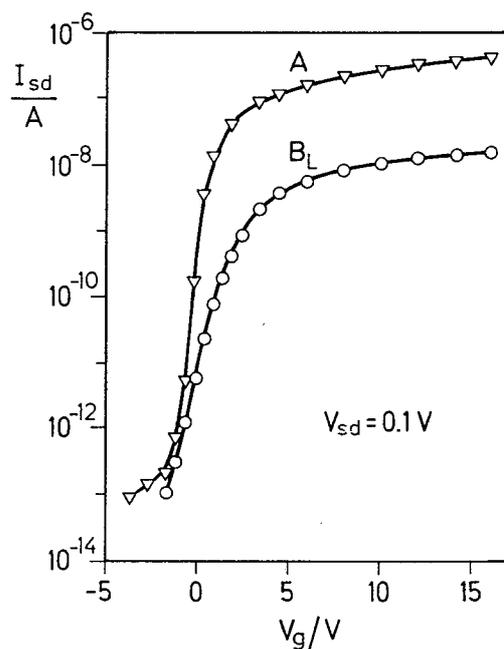


Fig. 2.5
 Feldeffekt-Charakteristiken im getemperten Zustand (A) und nach Belichtung mit weißem Licht ($50mWcm^{-2}$, 10 min, Kurve B₁).

Unsere Ergebnisse zeigen, daß es zwei verschiedene Degradationsprozesse gibt. Einen weiteren Beweis dafür liefert eine zyklische Spannungsalterung, bei der alternierend für jeweils 22 Stunden eine positive und eine negative Spannung an die Gate-Elektrode gelegt wurde. Fig. 2.4(a) zeigt, daß die Schwellenspannung V_t , die aus einer linearen Auftragung

der $I_{sd}-V_g$ Kurve bestimmt wurde, bei positivem Spannungsstress anwächst und bei negativem Spannungsstress teilweise oder ganz rückgängig gemacht wird. Die effektive Grenzflächen-Zustandsdichte N_i wächst nur bei der ersten Alterung an und bleibt dann konstant (Fig. 2.4(b)). Dasselbe gilt für die reziproke logarithmische Steigung V_o der Charakteristik. In Übereinstimmung mit diesem Verhalten scheinen Schwellenspannungsänderung und Defekterzeugung weitgehend unabhängige Prozesse zu sein. Offensichtlich ist der größte Teil der Änderung von V_t durch Aufladen des Dielektrikums bedingt /9/ und nur ein kleiner Teil (mit $\Delta V_t = 1-2V$) durch Defekterzeugung in der Anreicherungsrandschicht. Jackson et al. /8/ haben aus ihren Untersuchungen der ambipolaren Leitung in FETs geschlossen, daß Ladungseinfang im Nitrid vorzugsweise mit negativer Gatespannung passiert, also wenn Löcher eingefangen werden. Positiver Spannungsstress dagegen soll überwiegend neue Defekte erzeugen. Diese Schlüsse stehen nicht in Einklang mit unseren Beobachtungen. Wir finden starke Änderungen von V_t mit positivem und negativem V_g -Stress und ebenfalls ein Anwachsen der Zustandsdichte N_i bei beiden Polaritäten. Allerdings ist die Zunahme von N_i bei negativer Spannung etwas geringer. Ein qualitativ gleiches Verhalten wird auch von van Berkel und Powell /6/ berichtet.

Wir vergleichen nun die Degradation durch Spannungsstress mit der durch Belichtung. Fig. 2.5 zeigt die Charakteristiken im getemperten Zustand (A) und nach intensiver Belichtung mit weißem Licht (50 mWcm^{-2}) für 10 min (Kurve B₁). Es gibt offensichtlich zwei Effekte:

- (1) Eine starke Abnahme des Stroms für hohe Gatespannungen. Sie ist durch das Anwachsen des Serienwiderstandes zwischen Stromkanal und n^+ -Kontakten bedingt. Die Höhe der Potentialbarriere zwischen Stromkanal und n^+ -Gebiet nimmt infolge der lichtinduzierten Defekterzeugung zu.
- (2) Die logarithmische Steigung der Charakteristik wird kleiner. Im Gegensatz zur Spannungsdegradation tritt hier nur eine schwache Änderung der Schwellenspannung V_t auf ($\Delta V_t \approx 2V$). Dieses Verhalten bestätigt den Schluß, daß die großen Änderungen von V_t durch Spannungsstress (Fig. 2.2) nur zu einem geringen Teil durch die Zunahme der Zustandsdichte an oder in der Nähe der Grenzfläche bedingt sind.

Ähnliche Veränderungen der Charakteristik durch Belichtung wurden von Grünewald et al. /17/ berichtet. Aus TCS-Messungen ergibt sich, daß die effektive Grenzflächen-Zustandsdichte N_i nach der Belichtung (Zustand B_1) um einen Faktor zwei größer ist als im getemperten Zustand A (Fig. 2.6). Diese lichtinduzierten Änderungen sind reversibel bei Temperaturen um 180°C. Wir haben auch die Degradation mit stark absorbierendem Licht ($h\nu = 2.6\text{eV}$) untersucht, das durch das Dielektrikum eingestrahlt wurde. In diesem Fall erwartet man, daß die Defekte in einer Tiefe von maximal 500\AA erzeugt werden. Die Änderungen der $I_{sd}-V_g$ Charakteristik und die von N_i waren vergleichbar mit denen in Fig. 2.5 und Fig. 2.6. Lediglich die Erhöhung des Serienwiderstandes war weniger ausgeprägt. Fig. 2.7 zeigt die Zeitabhängigkeit von V_o und N_i bei der Degradation mit Licht der Energie 2.6eV und einer Intensität von ca. 10mWcm^{-2} . Beide Größen wachsen parallel zueinander an und zeigen eine Tendenz zur Sättigung nach 20 Stunden Belichtung. Die erzeugte Defektdichte ($3 \cdot 10^{12}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$) und die Tendenz zur Sättigung sind ähnlich zu dem Verhalten in Fig. 2.4 im Falle der Spannungsdegradation.

Generell haben wir gefunden, daß die Zunahme von N_i mit einem Anwachsen der reziproken logarithmischen Steigung der Charakteristik, V_o , verbunden ist. Das ist in Fig. 2.8 für verschiedene Stress-Spannungen und für die Lichtdegradation dargestellt. N_i wurde bei $E_c-E = 0.65\text{ eV}$ gemessen, wo in unseren FETs die Flachband-Fermienergie liegt. Die gute Proportionalität zwischen V_o und N_i könnte dadurch bedingt sein, daß beide Größen überwiegend durch Grenzflächenzustände bestimmt werden. Bisher ist dagegen häufig angenommen worden, daß aus der Feldeffekt-Charakteristik die Volumenzustandsdichte berechnet werden kann /11/. Modellrechnungen von Saleh et al. /15/ haben ergeben, daß die Annahme, N_i sei eine rein zweidimensionale Zustandsdichte durchaus mit dem Verlauf der Charakteristiken vereinbar ist. Die beste Beschreibung der experimentellen Daten wurde jedoch mit einer Zustandsdichteverteilung erhalten, die außer dem exponentiellen Bandausläufer aus zwei Beiträgen besteht: (1) einer niedrigen energieunabhängigen Verteilung im Volumen ($5 \cdot 10^{15}\text{cm}^{-3}\text{ eV}^{-1}$); und (2) einer hohen Zustandsdichte an der Grenzfläche ($5 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$), die exponentiell ins Volumen hinein abfällt mit einer charakteristischen Tiefe von 200\AA . Dieses Ergebnis legt nahe, daß die effektive Grenzflächen-Zustandsdichte N_i (Fig. 2.3 und 2.6), keine rein zwei-dimensionale Zustandsdichte ist, sondern die Zustände in einer etwa 100\AA -dicken a-Si:H-Schicht an der Grenzfläche repräsentiert.

Nach den obigen Ergebnissen erzeugt Spannungsstress metastabile Defekte in der Anreicherungsrandschicht von FETs aus a-Si:H. Die qualitativen und quantitativen

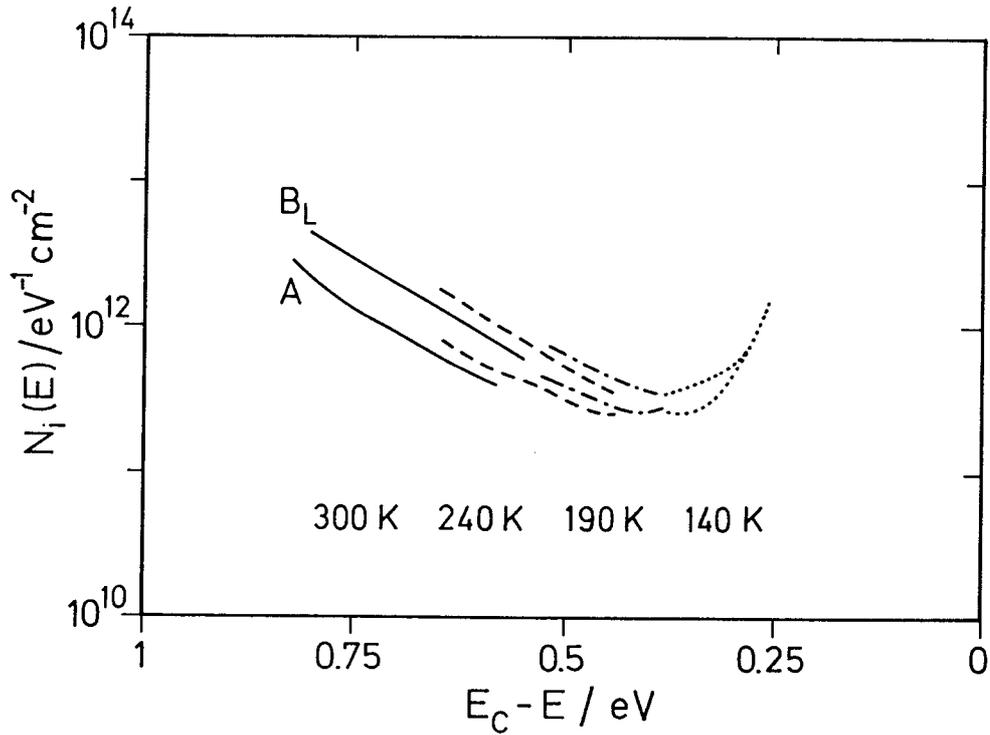


Fig. 2.6 Effektive Grenzflächen-Zustandsdichte $N_i(E_c - E)$ im getemperten Zustand (A) und nach Belichtung (B_1).

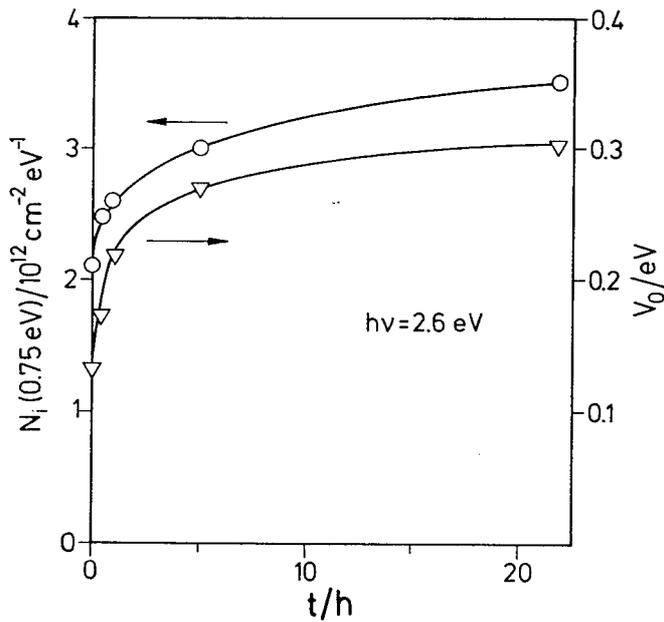


Fig. 2.7 Effektive Grenzflächen-Zustandsdichte N_i bei $E_c - E = 0.75 \text{ eV}$ und reziproke logarithmische Steigung V_0 nach Belichten mit Licht der Energie $h\nu = 2.6 \text{ eV}$ als Funktion der Zeit.

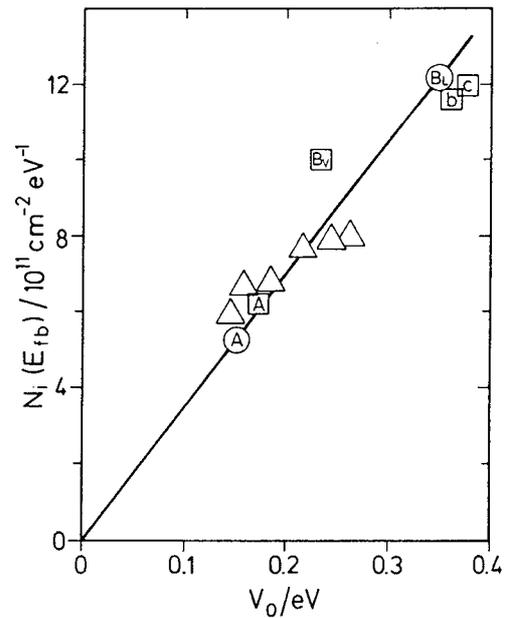


Fig. 2.8 Korrelation zwischen der effektiven Grenzflächen-Zustandsdichte N_i und der reziproken logarithmischen Steigung V_0 . N_i wurde bei $E_c - E = 0.65 \text{ eV}$ bestimmt, wo in den FETs die Flachband-Fermi-Energie liegt.

Gemeinsamkeiten dieses Effektes mit der lichtinduzierten Degradation legen den Schluß nahe, daß in beiden Fällen Si-dangling-bonds erzeugt werden. Stutzmann /3/ hat ein Modell für die Defekterzeugung in a-Si:H vorgeschlagen, in dem der grundlegende Mechanismus das Aufbrechen von schwachen Si-Si Bindungen ist. Die Existenz solcher Bindungen ist eine natürliche Konsequenz der Unordnung in dem Material und zeigt sich in der exponentiellen Zustandsdichteverteilung der Bandausläufer. Man nimmt an, daß die instabilen schwachen Bindungen mit den tiefsten Zuständen der Bandausläufer assoziiert sind. Die Stabilität dieser Zustände hängt von ihrem Ladungszustand ab. Der Grund dafür ist, daß der Unterschied in der elektronischen Energie zwischen schwacher Bindung und dangling-bond beträchtlich reduziert wird, wenn die schwache Bindung mit Elektronen oder Löchern besetzt ist, insbesondere dann, wenn sie doppelt besetzt ist. Das Modell sagt voraus, daß die Defekterzeugung eine intrinsische Eigenschaft von a-Si:H Filmen ist, und es sollte keine Rolle spielen, auf welche Weise die schwachen Bindungen besetzt werden. Genau das wird in Experimenten beobachtet: Dotieren /4/, Belichtung /1,2/, Ladungsinjektion /5,18/ und die Bildung einer Anreicherungsrandschicht in FETs verursachen neue Defekte. Jedoch ist die Effizienz der Defekterzeugung sehr unterschiedlich. Ein Grund dafür ist wahrscheinlich, daß der Energieaufwand zur Defekterzeugung verschieden ist. Dies äußert sich im Falle der Licht- und Spannungsalterung in der Temperaturabhängigkeit der Defektdichte (Fig. 2.9). Ein FET wurde bei verschiedenen Temperaturen gealtert und nach jeder Messung bei 180°C

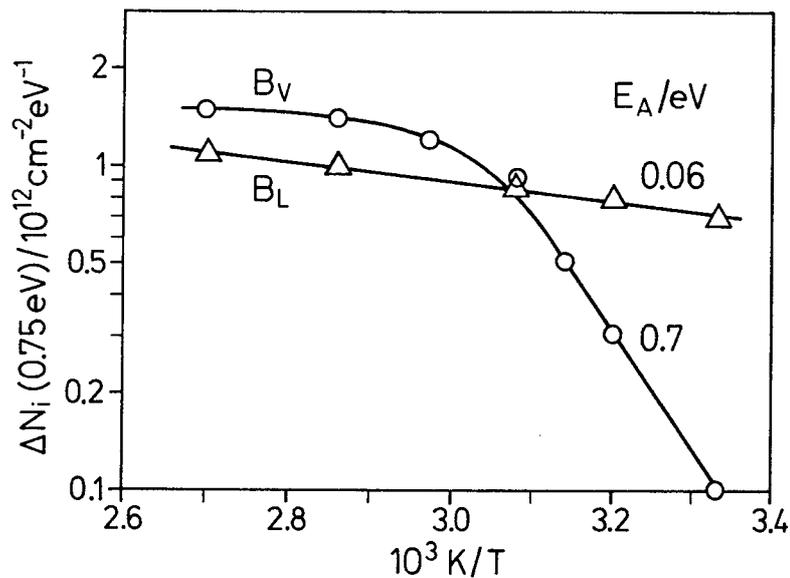


Fig. 2.9 Dichte der metastabilen Defekte, ΔN_i , als Funktion der Stresstemperatur T für Spannungstress (Kurve B_V) und Lichtdegradation (Kurve B_L).

getempert. Die Degradationsbedingungen wurden so gewählt, daß die zwei Effekte bei hohen Temperaturen etwa gleich groß waren. Für die Lichtdegradation finden wir, wie in früheren Arbeiten /19,20/, eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit (Kurve B₁). Dagegen zeigt die spannungsinduzierte Defekterzeugung eine stärkere Temperaturabhängigkeit mit einer Aktivierungsenergie von 0,7eV. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Spannungsdegradation energetisch ungünstiger ist. Das Abflachen der Kurve oberhalb von 100°C könnte durch den beginnenden Ausheilprozeß bedingt sein. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß sich die Defekterzeugung bei den erreichten Defektdichten sättigt.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Bei der Spannungsalterung von FETs aus a-Si:H/a-SiN_x:H treten 2 Prozesse auf: Eine starke Verschiebung der Flachbandspannung V_{fb} durch das Aufladen des Nitrids und eine Abnahme der logarithmischen Steigung der I_{sd}-V_g-Charakteristik bedingt durch die Generation von metastabilen Zuständen in der Anreicherungsrandschicht des a-Si:H Films. Diese Defekterzeugung ist beträchtlich weniger ausgeprägt, als ursprünglich angenommen wurde /10/. Die effektive Grenzflächen-Zustandsdichte N_i wächst bei starkem Spannungsstress nur um einen Faktor 2 an. Die spannungsinduzierte Defekterzeugung ist thermisch aktiviert mit E_a ≈ 0,7 eV. Bei 300K ist sie weit weniger effektiv als die Defekterzeugung durch starke Belichtung. Beide Effekte sättigen sich mit der Zeit. Dieses generelle Verhalten ist in Übereinstimmung mit der Vorstellung eines ladungsinduzierten Aufbrechens von schwachen Si-Si Bindungen.

Literatur

- / 1/ D.L. Staebler and C.R. Wronski, *J. Appl. Phys.* **51**, 3267 (1980)
- / 2/ H. Dersch, J. Stuke and J. Beichler, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 456 (1981)
- / 3/ M. Stutzmann, *Phil. Mag* **B56**, 63 (1987)
- / 4/ R.A. Street, D.K. Biegelsen and J.C. Knights, *Phys. Rev.* **B24**, 969 (1981)
- / 5/ H. Pfeleiderer, W. Kusian and W. Krühler, *Solid St. Commun.* **49**, 493 (1984)
- / 6/ C. van Berkel and M.J. Powell, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1094 (1987)
- / 7/ R.E.I. Schropp, A.J. Boonstra and T.M. Klapwijk, *J. Non-Cryst. Solids* **97/98**, 891 (1987)
- / 8/ W.B. Jackson, M.D. Moyer, C.C. Tsai and J. Marshall, *J. Non-Cryst. Solids* **97/98**, 891 (1987)
- / 9/ M.J. Powell, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 579 (1983)
- /10/ A.R. Hepburn, J.M. Marshall, C. Main, M.J. Powell and C. van Berkel, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2215 (1986)
- /11/ A. Madan, P.G. LeComber and W.E. Spear, *J. Non-Cryst. Solids* **20**, 239 (1976)
- /12/ J.G. Simmons and L.S. Wei, *Solid St. Electron.* **17**, 117 (1974)
- /13/ D.V. Lang, J.D. Cohen and J.P. Harbison, *Phys. Rev.* **B25**, 5285 (1982)
- /14/ N.M. Johnson, *J. Non-Cryst. Solids* **59/60**, 265 (1983)
- /15/ R. Saleh, R. Schumacher and P. Thomas, *Phil. Mag.* **B61**, in press
- /16/ N. Nickel, W. Fuhs and H. Mell, *IEEE* in press
- /17/ M. Grünewald, K. Weber, W. Fuhs and P. Thomas, *J. Phys. Paris* **42**, C4-523 (1981)
- /18/ W. Den Boer, M.J. Geerts, M. Ondris and H.M. Wentinck, *J. Non-Cryst. Solids* **66**, 363 (1984)
- /19/ H. Dersch, 1983, Dissertation, Universität Marburg
- /20/ W. Fuhs, H. Mell, J. Stuke, P. Thomas and G. Weiser, *Annal. Physik*, **42**, 187 (1985)

3. Hyperfeinstruktur in phosphor-dotiertem a-Si:H und a-Si_{1-x}Ge_x:H

In den Elektronenspinresonanzspektren (ESR) von phosphordotierten amorphen Filmen (a-Si:H /1,2/, a-Ge:H /1/ und a-Si_{1-x}Ge_x:H /3/) wurde verschiedentlich Hyperfeinstruktur gefunden. Ein Beispiel für ein solches Spektrum zeigt Fig. 3.1. Es ist zweifelsfrei geklärt, daß die Hyperfeinstruktur durch die Wechselwirkung zwischen einem paramagnetischen Zustand und einem ³¹P-Kern mit Kernspin $I = 1/2$ entsteht /1/. Unklarheit herrscht jedoch bezüglich der Natur des paramagnetischen Defekts. Folgende Möglichkeiten werden diskutiert:

- (1) Neutrale, vierfach koordinierte P-Atome (P_4^0), die ein Band von flachen Zuständen nahe dem Leitungsband bilden /17/
- (2) Neutrale, zweifach koordinierte P-Atome (P_2^0) mit Zuständen nahe der Gapmitte /18/
- (3) Ungerpaarte Elektronen in schwachen Si-P Bindungen, deren antibindende Zustände in der oberen Gaphälfte verteilt liegen /20/.

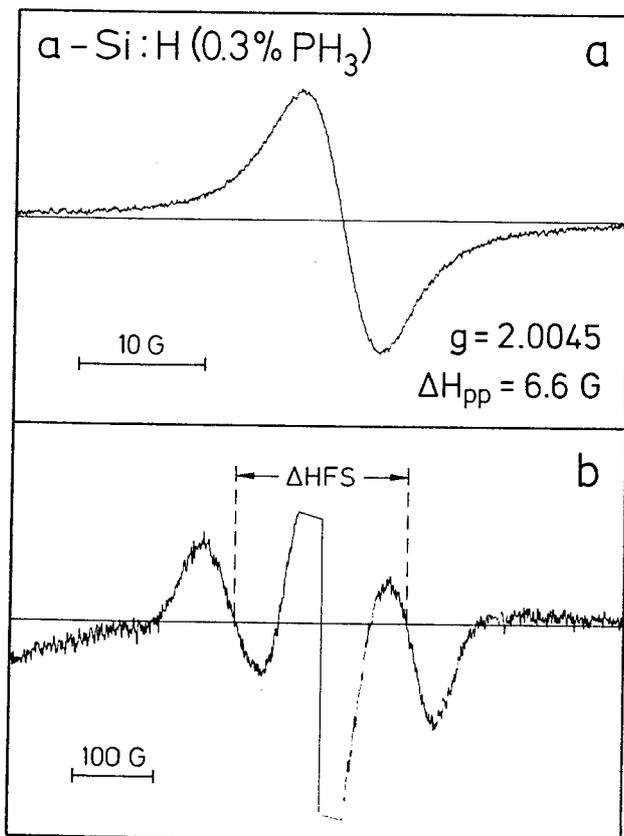


Fig. 3.1
 (a) ESR-Signal von phosphordotiertem a-Si:H:
 (b) Hyperfeinspektrum der gleichen Probe
 ($g = 2,0045$, $\Delta H_{pp} = 6,6\text{G}$, $\Delta H_{FS} = 220\text{G}$).

Eine Möglichkeit zwischen diesen Modellen zu entscheiden, ist die Untersuchung der Abhängigkeit der Hyperfeinaufspaltung ΔH_{FS} und der Konzentration der Hyperfeinzentren von der Lage der Fermienergie. Wir haben deshalb solche Untersuchungen zunächst an

unterschiedlich dotierten Proben durchgeführt. Erfolgreicher war aber Elektronenbestrahlung und stufenweise Temperung an ein und derselben dotierten Probe, wobei die Lage von E_f durch Änderung der Defektdichte verschoben wird.

Die Proben wurden durch Zersetzung von SiH_4 bzw. Gasmischungen aus SiH_4 , GeH_4 und H_2 hergestellt. Die Dotierung erfolgte in der Gasphase durch Zugabe von PH_3 . Für die ESR-Proben wurden ca. $5 \mu\text{m}$ dicke Filme auf Molybdänfolie ($A = 40\text{cm}^2$) abgeschieden und anschließend durch Biegen des Blechs abgelöst. Man erhält so 50–100 mg Pulver, das in Quarzröhrchen gefüllt wird. Für Leitfähigkeitsmessungen wurden gleichzeitig Filme auf

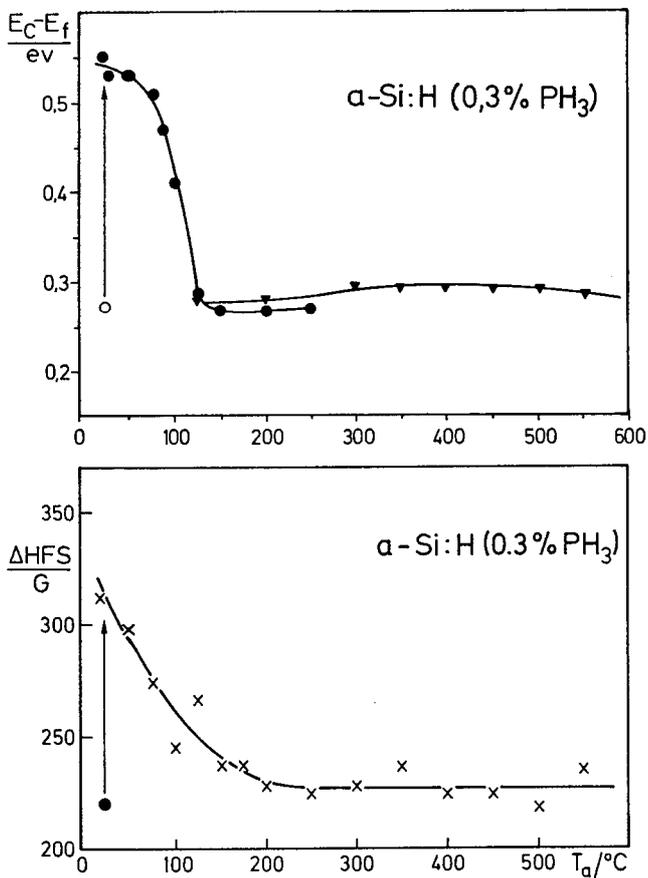


Fig. 3.2
ESR-Parameter nach Elektronenbestrahlung und Temperung (15 min bei T_a). (a) g-Wert und Linienbreite, (b) Spindichte N_s der Zentrallinie.

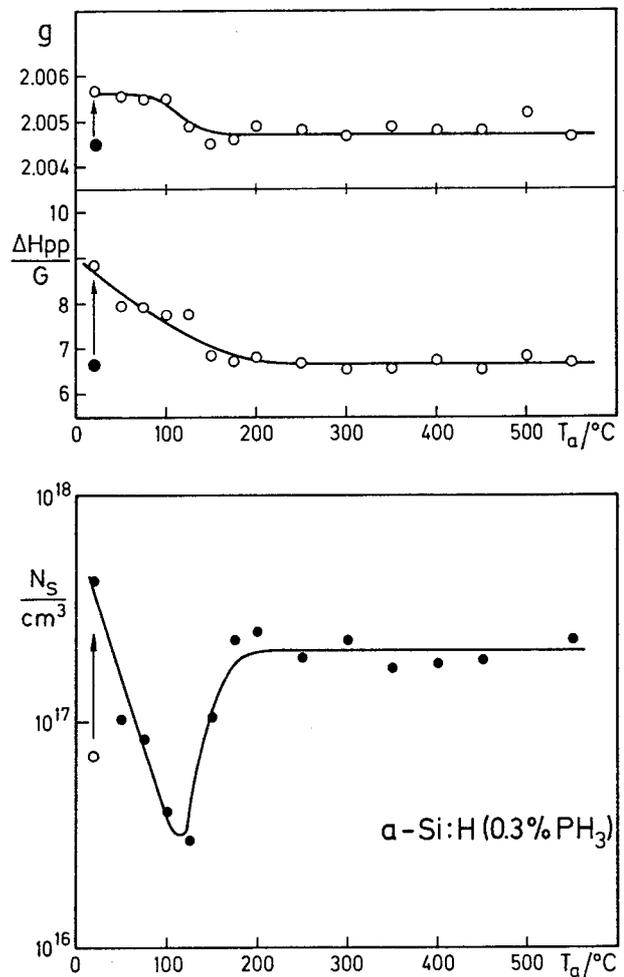


Fig. 3.3
Lage der Fermienergie $E_c - E_f$ (a) und Hyperfeinaufspaltung ΔHFS (b) von $\alpha\text{-Si:H (0,3\% PH}_3\text{)}$ nach Elektronenbestrahlung und Temperung bei T_a .

Quarzsubstraten niedergeschlagen und coplanare Elektroden (Cr) aufgedampft. Die Lage der Fermienergie wurde aus der Dunkelleitfähigkeit errechnet, wobei der Vorfaktor zu $\sigma_0 = 150\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ angenommen wurde. In den untersuchten Proben wurden zusätzliche paramagnetische Defekte durch Elektronenbestrahlung erzeugt. Die Elektronenbestrahlung erfolgte an der KFA Jülich (Dr. Dworzak) bei einer Temperatur von 4K, einer Elektronenenergie von 2 MeV und einer Dosis von 10^{18} Elektronen/cm². Da durch die Bestrahlung auch in Quarz paramagnetische Defekte (E'-Zentren) entstehen, müssen die Pulverproben aus dem Quarzröhrchen entfernt und nach der Bestrahlung neu abgefüllt werden. Diese Proben wurden dann stufenweise jeweils 15 Minuten zwischen Raumtemperatur und 550°C getempert.

Fig. 3.1 zeigt ein ESR-Spektrum einer Probe mit $E_c - E_f \approx 0,27\text{eV}$ vor Elektronenbestrahlung. Man findet die für im Leitungsbandausläufer lokalisierte Elektronen typischen Parameter ($g = 2,0045$, $\Delta H_{PP} = 6,6\text{G}$). Dehnt man den abgetasteten Magnetfeldbereich von 50 auf 800G aus und erhöht die Verstärkung, so findet man zwei zusätzliche Satelliten, die nahezu symmetrisch zur viel stärkeren Zentrallinie liegen. Diese Form des Spektrums ist für den Fall der Hyperfeinwechselwirkung zwischen einem Elektronenspin und einem Kernspin $I = 1/2$ zu erwarten. Die Hyperfeinaufspaltung ΔHFS , gemessen durch den Abstand der Nulldurchgänge der Satelliten beträgt hier 220G. Dieses Hyperfeinspektrum ändert sich erheblich, wenn zusätzliche Defekte nahe der Gapmitte erzeugt werden, die Elektronen anlagern und damit E_f in Richtung Gapmitte verschieben ($E_c - E_f = 0,55\text{eV}$): Die ESR-Zentrallinie verschiebt sich zu höheren g -Werten ($g = 2,0055$) und größerer Linienbreite ($\Delta H_{PP} = 8,8\text{G}$). Diese Parameter sind typisch für nichtabgesättigte Si-Bindungen (dangling bonds D°). Trotz der damit verbundenen Entvölkerung der Tailzustände verschwindet die Hyperfeinstruktur nicht. Die Defekte heilen im Temperaturbereich 20–180°C wieder aus und die Fermienergie ebenso die Linienparameter nähern sich wieder dem ursprünglichen Wert. Fig. 3.2, Fig. 3.3 und Fig. 3.4 zeigen den Einfluß der Temperung auf die relevanten Größen. Temperung oberhalb der Substrattemperatur führt zum Austreiben von Wasserstoff und damit zur Erzeugung von zusätzlichen Defekten. Deshalb wurden die Temperungen bis zu 550°C durchgeführt.

Interessant ist zunächst der Verlauf der Spindichte N_s der Zentrallinie (Fig. 3.2) und n_s der Hyperfeinsatelliten (Fig. 3.4). N_s wird durch Elektronenbestrahlung um fast eine Größenordnung von $7 \cdot 10^{16}$ auf $4,5 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$ angehoben. Die Linienparameter zeigen, daß der Verlauf bis zu $T_a \approx 120^\circ\text{C}$ durch Si-db's bestimmt ist. Oberhalb davon hat man es wie bei der unbestrahlten Probe mit Tailelektronen zu tun. Der Verlauf der Kurve zeigt hier sehr schön den Verlauf der Zustandsdichte in diesem Energiebereich: Bis zu $T_a = 120^\circ\text{C}$

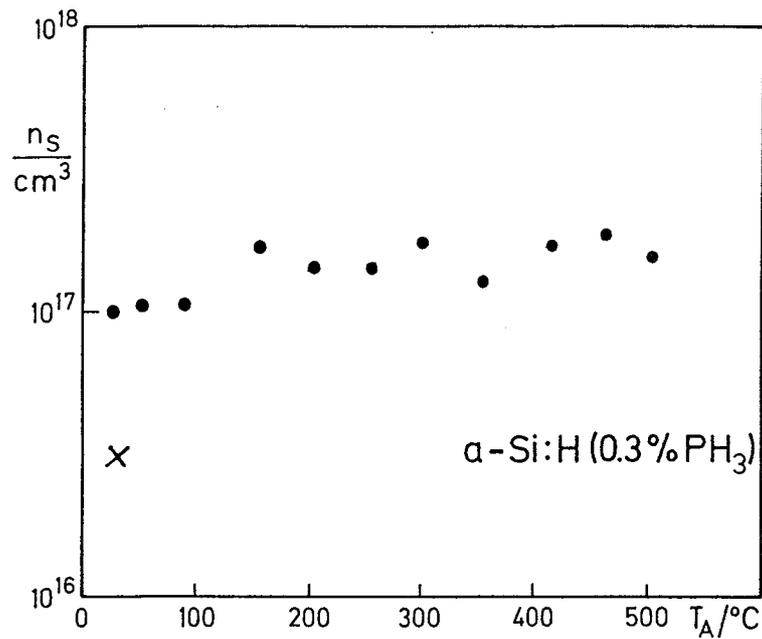


Fig. 3.4

Spindichte n_s der Hyperfeinsatelliten von a-Si:H (0,3% PH₃) vor (x) und nach Elektronenbestrahlung und Temperung bei T_A .

entsteht die Abnahme von N_s durch die Austemperung und vor allem durch die damit verbundene Verschiebung von E_f ; der Wiederanstieg ergibt sich, wenn E_f in die Tailzustände geschoben wird. Dieses Verhalten bestätigt also sehr schön die Existenz eines Minimums der Zustandsdichte unterhalb des Leitungsbandes in den phosphordotierten Proben. Temperung oberhalb der Substrattemperatur und die damit verbundene Wasserstoffeffusion haben keinen nennenswerten Einfluß auf die Spindichte. Das mag verwundern, wenn man bedenkt, daß bei der höchsten Temperstufe von 550 °C bereits 60% des Wasserstoffs angetrieben sind /5/. Daraus läßt sich schließen, daß die Wasserstoffeffusion mit einer Relaxation des amorphen Netzwerks verbunden sein muß. Ähnliches fanden wir auch an a-Si_{1-x}Ge_x:H-Filmen /3/. Bemerkenswert ist auch, daß N_s im ausgetemperten Zustand mit $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ erheblich größer als vor der Elektronenbestrahlung ist ($7 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$). Danach erzeugt man bei Elektronenbestrahlung nicht nur Defekte, sondern erhöht auch die Dotiereffizienz. Denkbar ist, daß bei Elektronenbestrahlung ein Teil der 3-fach koordinierten Phosphoratome (P_3^0) in 4-fach koordinierte Donatoren umgewandelt wird oder aber die Passivierung von Donatoren durch Wasserstoff abgeschwächt wird. Ein ganz ähnliches Ergebnis fanden wir auch bei der Erzeugung lichtinduzierter Defekte (Staebler-Wronski-Effekt) /6/.

Für die Hyperfeinstruktur brachte die Elektronenbestrahlung und die damit verbundene Verschiebung der Fermienergie ein überraschendes Ergebnis:

- (1) Obgleich die Fermienergie um 0,3eV in Richtung Gapmitte verschoben wird (Fig. 3.3), verschwindet die Hyperfeinstruktur nicht.
- (2) Die Anzahl der Hyperfeinzentren n_s wächst sogar etwas an (Fig. 3.4). Derzeit ist völlig unverständlich, warum n_s bei Temperung nicht wieder abnimmt.
- (3) Die Aufspaltung ΔHFS nimmt zunächst zu und fällt dann, wenn bei Temperung E_c-E_f wieder abnimmt, auf den alten Wert ab (Fig. 3.3).

Die erste dieser Beobachtungen ist nicht vereinbar mit der üblichen Annahme, daß die P_4^0 -Donatoren die einzigen Hyperfeinzentren darstellen. Diese P_4^0 -Zustände liegen als Band von flachen Zuständen nahe am Leitungsband und ihre Dichte fällt mit der energetischen Tiefe schnell ab [1]. Eine Fermienergieverschiebung von 0,27eV nach 0,55eV wird deshalb diese Zustände völlig entleeren, so daß die Hyperfeinstruktur völlig verschwinden sollte. Im Prinzip wäre es denkbar, daß dieses überraschende Ergebnis durch Potentialfluktuationen hervorgerufen wird, die durch Elektronenbestrahlung verstärkt werden. Das würde bedeuten, daß in den Bereichen, in denen E_c-E_f hinreichend klein bleibt, neutrale P_4^0 -Zustände existieren. Allerdings würde man dann erwarten, daß entgegen der Beobachtung (Fig. 3.4) die Dichte dieser Zentren abnimmt, wenn E_c-E_f anwächst. Auch die systematische Änderung der Linienparameter (Fig. 3.2 und 3.3) von den Werten für Tailelektronen zu denen der neutralen dangling bonds spricht gegen größeren Einfluß von Inhomogenitäten. Das Gesamtbild spricht deshalb dagegen, daß Potentialfluktuationen für das beobachtete Verhalten verantwortlich sind und damit gegen die alleinige Gültigkeit des P_4^0 -Modells.

Die Elektronenbestrahlung und Temperung wurden auch an kompensierten Proben (0,1% PH_3 und B_2H_6) durchgeführt. Bei diesen Proben liegt das Fermienergie unterhalb der Gapmitte ($E_c-E_f \approx 1,1\text{eV}$) und die ESR-Spektren zeigen keine Hyperfeinstruktur. Unter Belichtung (LESR), wenn die Zustände umbesetzt werden, läßt sich jedoch eine Hyperfeinstruktur nachweisen, mit einer Aufspaltung, die mit $\Delta\text{HFS} = 285\text{G}$ einen höheren Wert als normales PH_3 -dotiertes $\alpha\text{-Si:H}$ aufweist. Elektronenbestrahlung und die damit verbundene Defekterzeugung haben keinen Einfluß auf die Stärke der Hyperfeinwechselwirkung. Daraus schließen wir, daß die an PH_3 -dotierten Proben beschriebenen Effekte (Fig. 3.1–3.4) nicht durch eine Umstrukturierung der P-Atome entstehen. Elektronenbestrahlung erzeugt kein neues Hf-Zentrum.

Ein völlig anderes Verhalten als PH_3 -dotiertes $\alpha\text{-Si:H}$ zeigen dotierte Si/Ge-Proben

(Fig. 3.5). Hier finden wir in der unbestrahlten Probe eine große Aufspaltung $\Delta\text{HFS} = 263\text{G}$. Elektronenbestrahlung bewirkt hier anders als in Fig. 3.3 eine Abnahme auf 195G . Temperatur bei 175°C läßt ΔHFS wieder auf den Ausgangswert ansteigen. Oberhalb dieser Temperatur nimmt ΔHFS wieder ab, wenn durch Effusion des Wasserstoffs die Defektdichte anwächst und das Fermi-niveau sich entsprechend verschiebt. Man beobachtet also hier, daß ΔHFS mit zunehmendem E_c-E_f abnimmt.

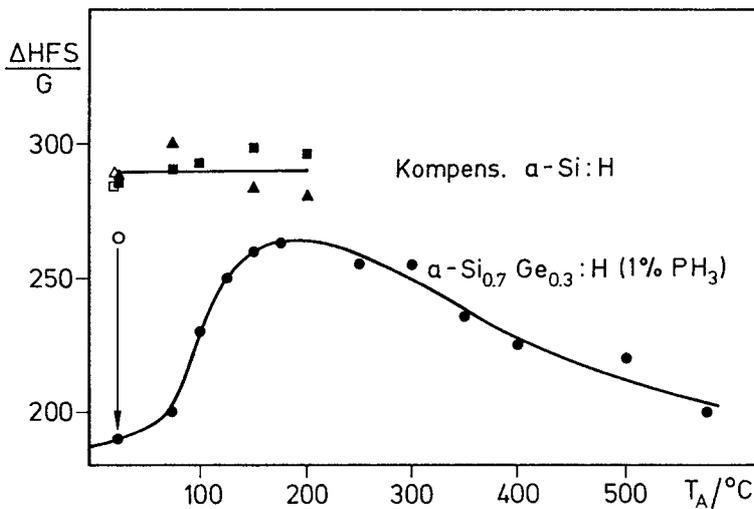


Fig. 3.5
Hyperfeinaufspaltung ΔHFS für kompensiertes a-Si:H (LESR) und a-Si/G:H (P) als Funktion der Tempertemperatur /3/.

In der Theorie der Hyperfeinstruktur ist die Aufspaltung im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt: Die spezielle Form der Wellenfunktion (s- bzw. p-Charakter) und die Lokalisierung der Wellenfunktion des Defekts. Da beide Faktoren in die Theorie eingehen, gibt es mehrere mögliche Wellenfunktionen, die den experimentellen Befund beschreiben können und deshalb unterschiedliche Vorstellungen über den paramagnetischen Defekt. Die hier durchgeführten Experimente hatten zum Ziel, die paramagnetischen Defekte durch ihre unterschiedliche Lage in der Energielücke zu identifizieren (Änderung der Besetzung). Ein wesentliches Ergebnis ist zunächst, daß die P_4^0 -Zentren alleine nicht für die Hyperfeinstruktur verantwortlich sein können. Andererseits zeigt das unterschiedliche Verhalten von a-Si:H und a-Si/Ge, daß die Verhältnisse weit komplexer sind. Noch verwirrender wird das Bild, wenn man die Literaturdaten mitheranzt, die an Proben mit unterschiedlichem H-Gehalt und unterschiedlicher Substrattemperatur gewonnen wurden /7,8/. Ein Trend ergibt sich jedoch, wenn man alle diese Daten in Abhängigkeit von der Lage der Fermienergie aufträgt (Fig. 3.6). Trotz der starken Streuung der Werte entsprechend den unterschiedlichen Präparationsbedingungen ergibt sich als gemeinsame Tendenz: ΔHFS nimmt mit E_c-E_f bis zu $0,5\text{eV}$ zu. Oberhalb dieser Energie tritt eine Sättigung oder gar

Abnahme ein. Dieses Verhalten schließt zunächst aus, daß der H-Gehalt, wie von Shimizu et al. /7/ vorgeschlagen, eine wichtige Rolle spielt, denn alle Ergebnisse folgen dem gleichen Trend, wobei in unseren Messungen E_c-E_f durch Elektronenbeschuß ohne Änderung des H-Gehalts variiert wurde.

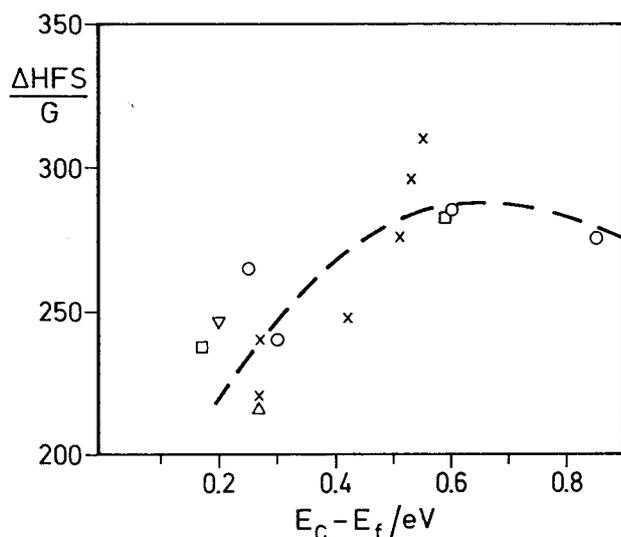


Fig. 3.6
Hyperfeinaufspaltung ΔHFS als Funktion der Lage der Fermienergie E_c-E_f für a-Si:H (P): x Resultate von Fig. 3; ○ Herstellung bei verschiedenen Substrattemperaturen /7/; ∇ ref. /1/.

Wir deuten derzeit die Ergebnisse (Fig. 3.6) durch die folgende Vorstellung /9/: Die beiden Energiebereiche in Fig. 3.6 haben ihre Ursache in den beiden konkurrierenden Einflüssen auf die Stärke der Hyperfeinwechselwirkung: (1) Zunehmende Lokalisierung der Wellenfunktion mit zunehmender energetischen Tiefe, was ΔHFS anwachsen läßt. (2) Eine Änderung des Charakters der Wellenfunktion, wenn z.B. mit zunehmendem E_c-E_f das ungepaarte Elektron in einer schwachen Si-P-Bindung stärker zum Si-Atom hin polarisiert wird, wodurch ΔHFS abnimmt. Diese Vorstellung erlaubt es auch, die Ergebnisse an Si/Ge einzuordnen, falls dort der zweite Punkt dominiert. Das Modell der schwachen Si-P-Bindungen kann also qualitativ das beobachtete Verhalten deuten. Dieses Modell ist deshalb besonders attraktiv, weil der Übergang von schwachen Si-P-Bindungen mit abnehmender energetischen Tiefe zu intakten Si-P-Bindungen (und damit P_4^0) stattfindet. Danach ist verständlich, daß die Hyperfeinstrukturdaten von stark dotiertem a-Si:H, solange die Fermienergie nahe am Leitungsband liegt, durch das P_4^0 -Modell quantitativ beschreibbar sind /1/. Andererseits zeigen die hier gewonnenen Ergebnisse, daß die P-Atome in unterschiedlichen Bindungskonfigurationen auftreten und entsprechende Zustände über einen weiten Bereich der Energielücke verteilt liegen.

References

- / 1/ M. Stutzmann, D.K. Biegelsen, R.A. Street,
Phys. Rev. **B35** (1987) 5666
- / 2/ Hirabayashi, U. Morigaki, S. Yamasaki, K. Tanaka
AIP Conf. Proceed. **120**, (1984) 8
- / 3/ F. Finger, W. Fuhs, R. Carius
Phil. Mag. Lett. **57** (1988) 235
- / 4/ N. Ishii, M. Kumeda, T. Shimizu,
Sol. State Commun. **53** (1985) 543
- / 5/ W. Beyer, H. Wagner
Journ. de Physique **42** (1981) C4-783
- / 6/ A. Glade, J. Beichler, H. Mell
J. Non-Cryst. Solids **77/7** (1985) 397
- / 7/ T. Shimizu, Y. Xu, T. Ohta, M. Kumeda, N. Ishii,
Solid State Commun. **67** (1988) 941
- / 8/ S. Yamasaki, S. Kuroda, H. Ohnski, K. Tanaka,
J. Non-Cryst. Solids **77/78** (1985) 339
- / 9/ S. Schütte, F.Finger, W. Fuhs,
J. Non-Cryst. Solids (Proceed. 13th ICALS, im Druck)

4. Photolumineszenz und Photoleitung in a-Si:H

Das gemeinsame Studium von Photoleitung und Photolumineszenz erlaubt wichtige Rückschlüsse auf die relevanten Rekombinationsprozesse. Wir haben solche Untersuchungen im Temperaturbereich 20–300K an undotierten und dotierten a-Si:H Filmen durchgeführt. Zusätzlich wurde die Defektdichte von a-Si:H durch Elektronenbeschuß und stufenweise Temperung im Bereich $3 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3} - 5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ variiert. Koplanare Elektroden (Mg, Pt, Cr, Cr-n⁺) mit Elektrodenabständen 0,1–0,5 mm wurden benutzt. Die Filme wurden mit einer Photonenenergie 1,915 eV und einem Photonenfluß von etwa $10^{16} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ bestrahlt. Die Feldabhängigkeit der PL-Intensität und des Photostroms wurde bis zu einer Feldstärke von $5 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ gemessen.

In a-Si:H findet man ein gegenläufiges Verhalten in der Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz (PL) und Photoleitfähigkeit (PC) /1,2/. Fig. 4.1 zeigt zwei Temperaturbereiche: Unterhalb von etwa 60K ist die PL-Intensität für nicht zu hohe Anregungsdichten konstant, die Photoleitfähigkeit σ_{PC} ist niedrig und praktisch unabhängig von der Temperatur. Oberhalb von $T = 60\text{K}$ nimmt die PL-Intensität ab und σ_{PC} wächst stark an. Die übliche Erklärung für dieses antikorrelierte Verhalten ist, daß mit steigender Temperatur die Träger beweglich werden, und dadurch entweder die Korrelation der e-h

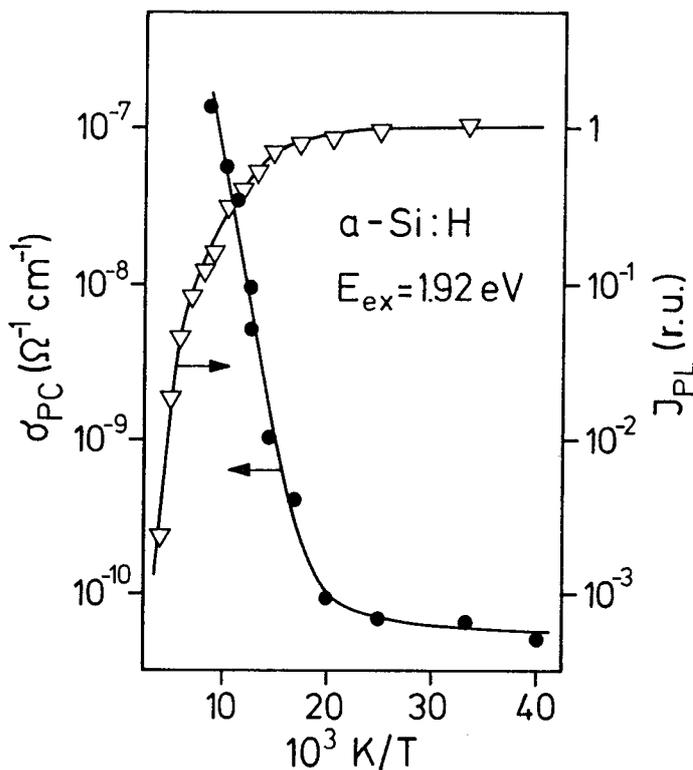


Fig. 4.1
Temperaturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit und der normierten PL-Intensität (undot. a-Si:H).

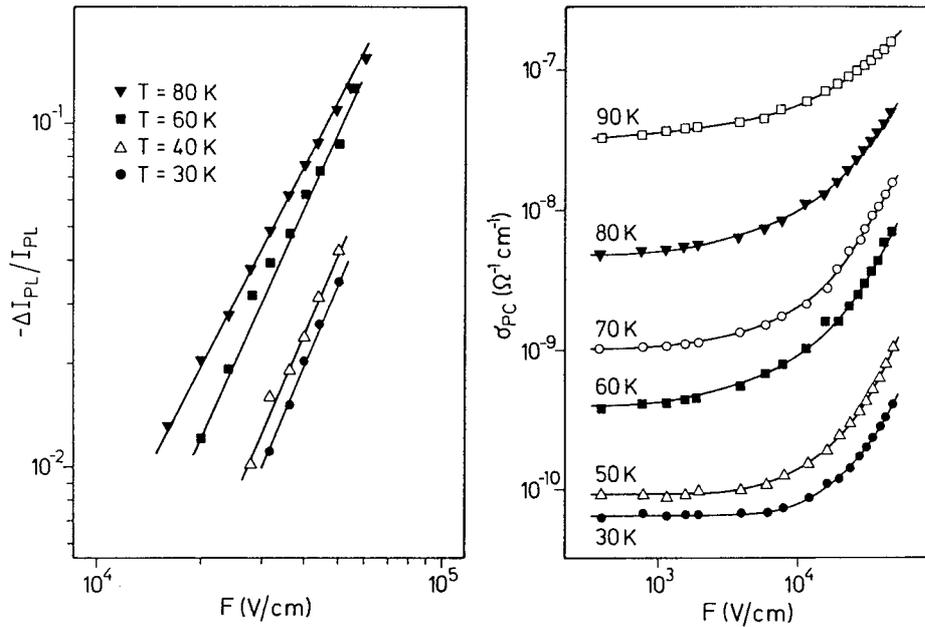


Fig. 4.2

Relative Abnahme der PL-Intensität mit der Feldstärke und Feldabhängigkeit der Photoleitfähigkeit.

Paare verloren geht oder die Träger leichter strahlungslos über Defekte rekombinieren können. Ergebnisse dieser Art lassen sich also sowohl im geminate-pair Modell als auch im distant-pair Modell interpretieren.

Auch in der Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke finden wir dieses gegenläufige Verhalten /2,3/. Fig. 4.2 zeigt als Beispiel das Verhalten eines undotierten Films. Bei allen Temperaturen findet man überohm'sche I-U-Kennlinien d.h. der Photoleitwert steigt mit der Feldstärke drastisch an. Damit ist eine Abnahme der PL-Intensität verbunden. Der Effekt $-\Delta I_{PL}/I_{PL}$ ist klein und erreicht selbst bei den höchsten Feldern nicht mehr als 20%. Dagegen sind die relativen Zunahmen von σ_{PC} um mehr als einen Faktor 100 größer. In Fig. 4.3 sind beide Größen gegeneinander aufgetragen. Es ergeben sich damit lineare Zusammenhänge bei allen Temperaturen für Felder $F < 50$ kV/cm. Dieses Verhalten zeigt, daß es einen Zusammenhang zwischen der strahlungslosen Rekombinationsrate und der Photoleitfähigkeit d.h. Mobilität der Träger gibt.

Eine mögliche Erklärung dieser Ergebnisse erscheint zunächst im Rahmen des geminate-pair Modells möglich /1-3/. Dabei wird davon ausgegangen, daß die angeregten Elektronen und Löcher in den Bandausläufern thermalisieren und sich dabei auf größere

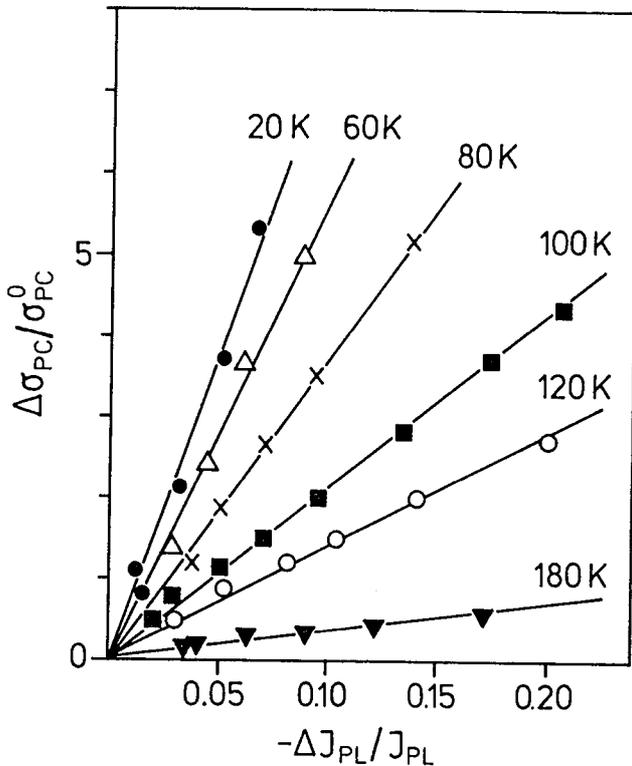


Fig. 4.3
Zusammenhang zwischen den feldinduzierten Effekten.

Abstände voneinander entfernen. Dieser Prozeß führt zu einer breiten Verteilung von Intrapaarabständen $(P)r$ (she. Fig. 4.4) mit einem Mittelwert r , der sich aus der Lebensdauer $\tau \approx 10^{-4}s$ zu etwa 45\AA ergibt. Der wesentliche Punkt ist dann, daß die Thermalisierung des Elektrons im Coulombfeld des Lochs erfolgt. Das Elektron wird dem Coulombfeld entfliehen können, wenn der Intrapaarabstand größer als der sogenannte Onsagerradius r_c wird:

$$r > r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \quad (4.1)$$

Bei tiefer Temperatur ist r_c sehr groß ($TK = 50$, $r_c \approx 300\text{\AA}$) und deshalb erwartet man, daß bei weitem die meisten der Träger in einem geminate-Prozeß mit ihrem Loch rekombinieren. Die Photoleitfähigkeit ist dann deshalb sehr klein, weil zum Ladungstransport nur die Träger beitragen können, die ihrem Loch entfliehen und nicht-geminate rekombinieren. Mort et al. /4/ haben aus der Feldabhängigkeit des Sammelwirkungsgrades von Schottkydioden aus a-Si:H geschlossen, daß selbst bei 300K noch 50% der Träger geminate rekombinieren. Dies wäre eine sehr ernste grundsätzliche Begrenzung für den Wirkungsgrad

von Solarzellen und deshalb ist die Klärung der Gültigkeit dieser Vorstellung sehr wichtig.

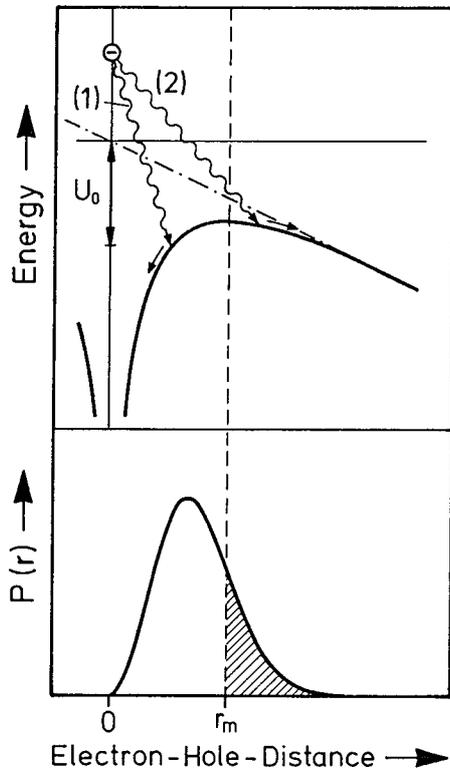


Fig. 4.4
Potentielle Energie eines e-h Paares
als Funktion des e-h-Abstandes und
Verteilung der Paarabstände.

Fig. 4.4 zeigt nun schematisch den Einfluß eines elektrischen Feldes. Die wesentliche Annahme ist, daß ein Paar getrennt ist, wenn der Intrapaarabstand größer als r_m bzw. r_c ist. In der Verteilung $P(r)$ ist deshalb die schraffierte Fläche ein Maß für die Wahrscheinlichkeit für nicht-geminate, strahlungslose Rekombination. Das äußere Feld erniedrigt r_m und erhöht so die Wahrscheinlichkeit für die Trennung der Paare. Dieses Modell kann die Ergebnisse an undotierten Proben guter Qualität qualitativ erklären und erlaubt darüberhinaus eine quantitative Bestimmung der Quantenausbeute η_{PC} für die Erzeugung freier Ladungsträger:

$$\frac{\Delta\sigma_{PC}}{\sigma_{PC}} = \frac{1-\eta_{PC}}{\eta_{PC}} \left[-\frac{\Delta I_{pl}}{I_{pl}} \right] \quad (4.2)$$

Diese Beziehung beschreibt das in Fig. 4.3 gezeigte Verhalten, und aus der Geradensteigung kann η_{PC} berechnet werden. Wir fanden, daß bei tiefen Temperaturen $\eta_{PC} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ beträgt. Es wächst mit steigender Temperatur und erreicht einen Wert nahe 1 oberhalb von 250K.

Tabelle 1

Probe Nr.	Doping	Fermi level	N_d/cm^{-3}	η_{pl}	$1/R \cdot \Omega$
1	10ppmPH ₃	$E_c - E_f = 0.3\text{eV}$	$2.5 \cdot 10^{17}$	0.4	10^{-13}
2	undoped	0.7eV	$3 \cdot 10^{15}$	1	$2 \cdot 10^{-13}$
		e-bombarded	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-14}$
3	10ppmB ₂ H ₆	$E_f - E_v = 0.67\text{eV}$	$1.3 \cdot 10^{17}$	0.4	$7 \cdot 10^{-14}$

Es gibt nun eine Reihe von Ergebnissen, die sich nicht im Rahmen des geminate pair-Modells deuten lassen. Zum einen ist das der Einfluß der Defektdichte N_d und zum anderen das Verhalten von dotierten Proben. Tabelle 1 zeigt Daten von repräsentativen Proben. Die Lage der Fermienergie wurde aus der Dunkelleitfähigkeit bei 300K mit einem Vorfaktor $\sigma_0 = 200\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ermittelt. Für die Bestimmung der Defektdichte N_d wurden CPM- und PDS-Messungen durchgeführt. η_{pl} bezeichnet die Quantenausbeute der Photolumineszenz und $1/R$ ist der Photoleitwert bei 20K im ohmschen Bereich der I-U-Kennlinie. Die PL-Spektren dieser Proben zeigten auch nach Elektronenbestrahlung bei den höchsten N_d nur intrinsische Emission (1,2 - 1,4eV).

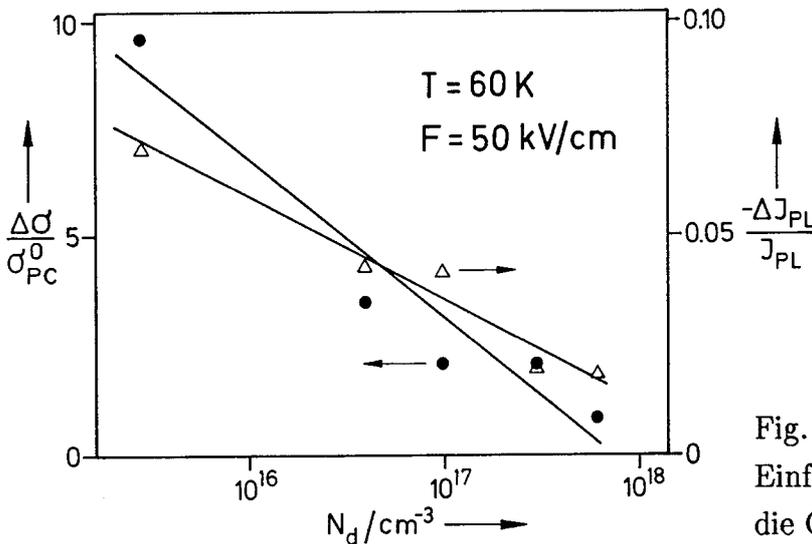


Fig. 4.5
Einfluß der Defektdichte auf die Größe der feldinduzierten Effekte.

Betrachtet man zunächst den Einfluß von N_d , so stellt man fest, daß der Anstieg von N_d zu einer drastischen Abnahme der PL-Intensität führt, aber die Photoleitung nur wenig beeinflusst. Danach führen Defekte zu einem Anwachsen der strahlungslosen Rekombinationsrate, sie kontrollieren aber den Ladungstransport bei tiefer Temperatur praktisch

nicht: Leitfähigkeit und Photolumineszenz erscheinen entkoppelt. Dieses Ergebnis entspricht der Erfahrung, daß bei tiefer Temperatur die meisten Proben ein $\eta_{pc}\mu\tau$ -Produkt haben von etwa $10^{-11}\text{cm}^2/\text{V}$, obgleich sich η_{pl} der Proben beträchtlich unterscheiden kann. Trotzdem findet man in den Feldabhängigkeiten der PL-Intensität und des Photoleitwerts das gleiche gegenläufige Verhalten wie in Fig. 4.2 und 4.3. Allerdings sind die relativen Effekte erheblich niedriger und nehmen mit zunehmendem N_d deutlich ab (Fig. 4.5). Dieses Ergebnis ist sehr überraschend. In dem oben diskutierten Modell (Fig. 4.4) ist das Schicksal eines e-h Paares völlig unabhängig von der Anwesenheit von Defekten. Die Tilgung der PL-Intensität $-\Delta I_{pl}/I_{pl}$ sollte deshalb nicht mit N_d abnehmen. Interessant ist, daß die Abnahme mit N_d in Fig. 4.5 für $\Delta\sigma/\sigma_{pc}^0$ und für $-\Delta I_{pl}/I_{pl}$ praktisch in gleicher Weise erfolgt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß die Tilgung der PL-Intensität nicht primär durch das elektrische Feld bewirkt wird, wie in Fig. 4.4 angenommen wurde, sondern durch die erhöhte Photoleitfähigkeit entsteht.

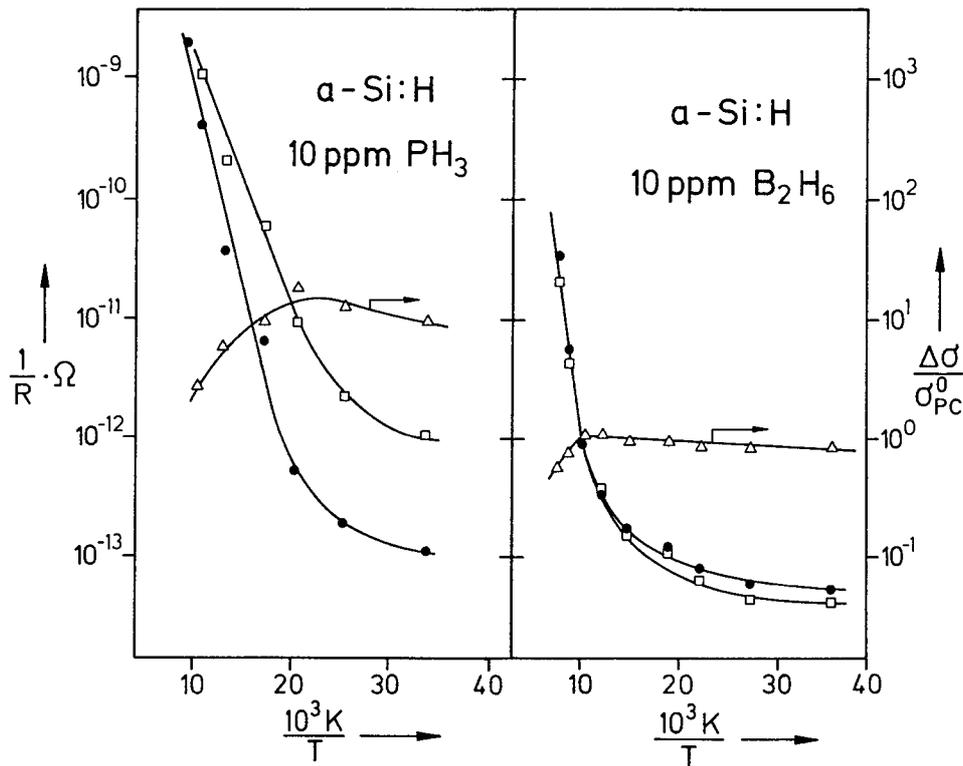


Fig. 4.6

Temperaturabhängigkeit des Photoleitwerts bei kleinem Feld (\bullet), der absoluten Zunahme $\Delta 1/R(\square)$ und der relativen Zunahme (Δ) des Photoleitwerts für $F = 50\text{ kV/cm}$.

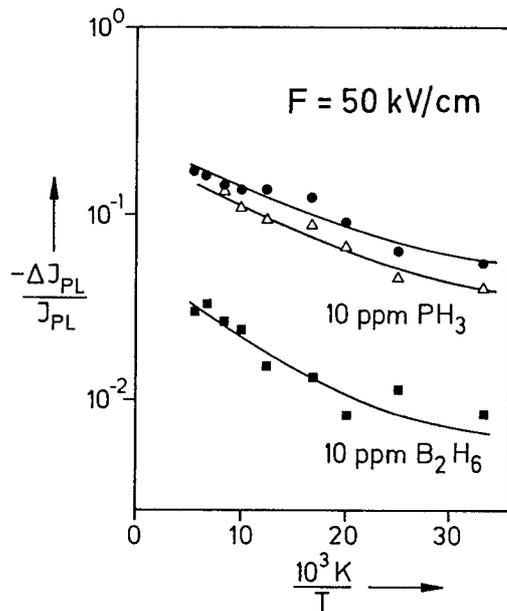


Fig. 4.7

Tilgung der PL-Intensität bei 50 kV/cm in Abhängigkeit von der Temperatur: ● undotiert, Δ 10 ppm PH_3 , \blacksquare 10 ppm B_2H_6 .

Vergleicht man nun die dotierten Proben, so stellt man fest, daß beide feldinduzierten Effekte in p-leitenden Filmen erheblich kleiner als in n-leitenden sind (Fig. 4.6 und 4.7). Die mit Phosphor dotierte Probe verhält sich ähnlich wie undotiertes a-Si:H mit niedriger Defektdichte: $\Delta\sigma/\sigma_{pc}$ beträgt unterhalb von 50K ungefähr 10 und fällt bei höheren Temperaturen ab, wenn der thermisch aktivierte Bereich in der Photoleitung einsetzt (Fig. 4.6). In dem mit Bor dotierten Film ist der Effekt um eine Größenordnung kleiner, er ist konstant unterhalb von 100K und fällt ebenfalls ab, wenn der thermisch aktivierte Bereich einsetzt. Fig. 4.7 zeigt, daß auch die Feldtilgung groß in n-leitenden Filmen und klein in p-leitenden ist. Wir haben diese Unterschiede an einer großen Zahl verschieden dotierter Filme gefunden. Da N_d bei diesen Proben 1 und 3 sehr ähnlich ist, können die Unterschiede zwischen n- und p-leitenden Filmen nicht durch die Defektdichte bewirkt werden. Vielmehr muß man annehmen, daß die Besetzung der relevanten Gapzustände wesentlich ist. Auch dieses Ergebnis ist nicht in dem geminate-pair-Modell zu verstehen.

Wir schließen aus diesen Ergebnissen, daß man die antikorrelierten Feldabhängigkeiten von σ_{pc} und I_{pl} nicht als eindeutigen Beweis für die Gültigkeit des geminate-pair-Modells nehmen darf. Die Ergebnisse stützen eher ein Modell, bei dem die e-h-Paare nicht korreliert sind /5/. In diesem Modell thermalisieren die Elektronen und Löcher in den Bandausläufern, bis sie nicht mit dem ursprünglichen Partner, mit dem sie erzeugt wurden, rekombinieren, sondern mit dem nächstgelegenen (distant-pair Modell). Bei tiefer Temperatur entsteht dann der Photostrom durch Hoppingprozesse im Bandausläufer und $\eta_{pc} \approx 1$, da alle Träger nicht-geminate rekombinieren. Es wird allgemein angenommen, daß strahlungslose Rekombination durch einen Tunnelprozeß aus dem Bandausläufer in die Defekte entsteht /1/. Falls dieser Prozeß mit der Bewegung eines Trägers in den Tails

verknüpft ist, wird die durch das Feld erzeugte höhere Mobilität zu einer Abnahme der PL-Intensität führen. Die LESR-Spektren von dotiertem a-Si:H zeigen, daß die Minoritätsträger jeweils in den Defekten eingefangen werden und die Majoritätsträger in den Bandausläufern lokalisiert sind. Der strahlungslose Prozeß ist dann durch die Beweglichkeit der Majoritätssträger bestimmt. Die Ergebnisse passen deshalb gut zu der generellen Annahme, daß Löcher weniger beweglich als Elektronen sind. Darüberhinaus erwartet man wegen des flacheren Bandausläufers, daß auch die feldinduzierten Änderungen der Leitfähigkeit σ_{pc} in p-leitenden Proben kleiner als in n-leitenden sind.

Literatur

- / 1/ R. A. Street, *Advances in Physics* **30**, 593 (1981)
- / 2/ W. Fuhs, K. Jahn, in: *Amorphous Silicon and Related Materials*, ed. H. Fritzsche (World Scient. Publ., Singapore 1988) S. 767
- / 3/ K. Jahn, R. Carius, W. Fuhs, *J. Non-Cryst. Solids* **97/98**, 575 (1987)
- / 4/ J. Mort, A. Troup, M. Morgan, S. Grammaticis, J. Knights, R. Lugan, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 277 (1981)
- / 5/ D. J. Dunstan, *Phil. Mag.* **B46**, 579 (1982)

5. Optisch detektierte magnetische Resonanz (ODMR) in $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ Legierungen

Die elektronischen Eigenschaften von $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ sind erheblich schlechter als die von $a\text{-Si:H}$, was häufig auf die gestiegene Zahl von Defektzuständen in der Bandlücke zurückgeführt wird /1,2/. Sowohl die Quantenausbeute der Photolumineszenz als auch die Photoleitung sinken stark mit dem Germaniumgehalt x /1-4/. Mit Hilfe von ESR-Messungen wurde festgestellt, daß durch Zulegieren von Ge zu Si die Dichte der nicht abgesättigten Bindungen (dangling bonds) merklich ansteigt /5-7/. Dabei ist erwähnenswert, daß schon bei einem Ge-Gehalt von $x = 0,1$ die Konzentration von Ge-db die der Si-db's übersteigt /6/. Wie schon in $a\text{-Si:H}$ werden die dangling bonds als die dominierenden tiefen Traps und Rekombinationszentren in Si-Ge Legierungen angesehen /8/. Im Rahmen dieses Projekts wurde zum ersten Mal eine systematische Untersuchung der optisch detektierten magnetischen Resonanz (ODMR) in Si/Ge Legierungen in dem gesamten Legierungsbereich durchgeführt. Dabei wird die Änderung der Photolumineszenz detektiert, wenn die Probe in Mikrowellenresonanz gebracht wird. Diese Messungen enthalten im Prinzip detaillierte Informationen über den Rekombinationsprozeß und die Natur der beteiligten Zustände. Allerdings kommt es durch die große Zahl von Parametern zu einer Vielzahl von experimentellen Ergebnissen, was sich in den Publikationen über $a\text{-Si:H}$ der verschiedenen Gruppen widerspiegelt /9-12/. Es scheint aber, daß die meisten experimentellen Ergebnisse konsistent sind, und die Unterschiede in der "Auswertung" der Spektren zu suchen sind. In dieser Untersuchung sollten aber nicht diese Unterschiede geklärt werden, sondern die Abhängigkeit der identifizierten Enhancing- und Quenching-Signale von der Komposition des Si/Ge-Legierungssystems betrachtet werden.

Die undotierten $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ Filme wurden in einer kapazitiv gekoppelten Glow-Discharge-Anlage auf Quarzsubstraten hergestellt. Die Depositionsparameter sind in Tab. 1 nachzulesen. Die Filme, die eine Dicke von 7-10 μm aufweisen, sind u.a. durch Photolumineszenz und Elektron-Spin-Resonanz-Messungen charakterisiert /6,7/. Des weiteren wurden an ähnlich hergestellten Proben Transportmessungen, Infrarot-Spektroskopie und Wasserstoffeffusionsmessungen durchgeführt /13/. Für die ODMR-Messungen stand ein kommerzielles Bruker X-Band-Spektrometer zur Verfügung. Die Proben befanden sich in einer optischen Transmissions-Cavity, die, um Messungen bei 10K durchzuführen, mit einem Helium Durchfluß-Kryostaten ausgerüstet war. Die Anregung erfolgte von der Rückseite mit 647 nm Laserlicht. Die Proben wurden auf einer Fläche von 13mm² mit einer Leistung von ungefähr 10mW beleuchtet. Das emittierte Lumineszenzlicht wurde dann entweder spektral aufgelöst mit einem 25 cm Gitter

Gaszusammensetzung	SiH ₄ + GeH ₄ in H ₂ (1:7) oder He (1:10) mit PH ₃ oder B ₂ H ₆ als Dotiergas
Gasfluß (gesamt)	65 sccm
Gasdruck (gesamt)	0.6 mbar
Depositionsrate	1.5...10 Å s ⁻¹
RF-Frequenz	13.56 MHz
RF-Leistung	10 W
Elektrodenabstand	3 cm
Elektrorendurchmesser	8 cm
Substrattemperatur	480...490 K

Tab. 5.1
Depositionsparameter

monochromator, oder nichtdispersiv mit einer gekühlten Ge-Photodiode detektiert. Von den vier möglichen Methoden, ein ODMR-Spektrum aufzunehmen, wurde diejenige gewählt, die der herkömmlichen ESR am nächsten ist. Das heißt, daß das Magnetfeld moduliert wird, und somit die Spektren der Ableitung des eigentlich detektierten Signals entsprechen. Dies erlaubt einen direkten Vergleich mit bekannten ESR-Spektren und eine leichtere Identifizierung der beteiligten Zentren. Da keine zeitaufgelösten Messungen möglich waren, wurde aus dem Frequenz- und Phasenverhalten der ODMR-Intensität von a-Si:H Proben auf die Art des spinabhängigen Prozesses geschlossen. Hierzu wurde die Amplitude und die Phasenpositionen des ODMR-Signals relativ zur Magnetfeldmodulation aus zwei unabhängigen Messungen bei unterschiedlichen Phasen des Lock-In-Verstärkers rekonstruiert. Normalerweise wurde mit maximaler Mikrowellenleistung, d.h. 200 mW, gemessen. Um auszuschließen, daß bei diesen Leistungen schon Leistungssättigungen auftraten, wurden zusätzlich Spektren bei einer Leitung von 200 µm gemessen.

Im amorphen Silizium kann das bei der Peak-Energie der PL-Bande (1,3 eV) detektierte ODMR-Spektrum als Superposition zweier Linien beschrieben werden (Fig. 5.1a). Diese Linien, eine breite Enhancing- (E) und eine schmale Quenching (Q)-Linie können durch geeignete Wahl der Phase am Lock-In-Verstärker klar getrennt werden. Um die Linienparameter zu erhalten, wurden least-square-Fits mit zwei Gaußlinien durchgeführt. Sie liefern für die Q-Linie eine Linienbreite von $\Delta H_{pp} = 8\text{G}$ bei einem g-Wert von 2,0045, und für die E-Linie eine Linienbreite von $\Delta H_{pp} = 18\text{G}$ bei einem g-Wert von 2,0085. Andere Gruppen fanden in gutem Material ähnliche Ergebnisse bei moderaten Anregungsdichten /9-12/. Legieren mit Ge führt zu einer drastischen Erniedrigung des

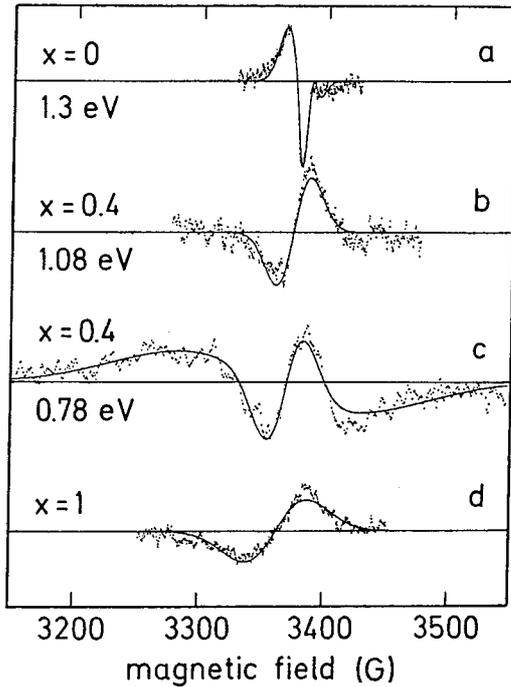


Fig. 5.1
ODMR-Spektren von $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$.
Die durchgezogenen Linien zeigen
Fits mit Gauss-Linien.

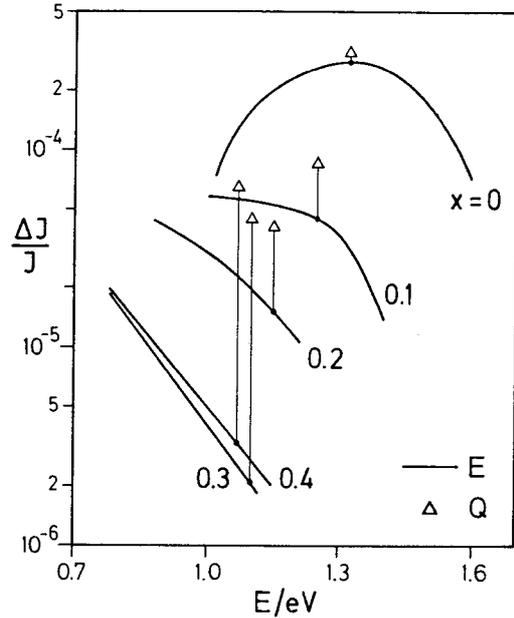


Fig. 5.2
Spektrale Abhängigkeit der ODMR-
Enhancinglinie (E). Δ : ODMR-Amplitude
 $\Delta I/I$ des Quenchingsignals (Q), detektiert
am Maximum der PL-Bande.

Enhancing-Signals, wenn Licht aus dem Maximum der PL-Bande (1,08 eV) detektiert wird. Bei einem Ge-Anteil von 40% im Film kann nur noch ein Quenching-Signal beobachtet werden (Fig. 1a), dessen Linienparameter sich jedoch von dem des $a\text{-Si:H}$ deutlich unterscheiden ($g = 2,0098$ und $\Delta H_{pp} = 26\text{G}$). Wenn jedoch Licht aus der niederenergetischen Flanke der PL-Bande detektiert wird ($h\nu = 0,78\text{ eV}$), kann das Spektrum wieder durch eine Superposition der Q-Linie mit einer breiten E-Linie ($g = 2,021$ und $\Delta H_{pp} = 145\text{G}$) beschrieben werden. Im amorphen Germanium konnte auf Grund der schwachen Quantenausbeute das ODMR-Signal nur bei Detektion der Gesamt-PL aufgezeichnet werden. Es kann nur eine Quenching-Linie detektiert werden, deren g -Wert mit $g = 2,015$ zwischen den g -Werten des dangling bonds und der im Leitungsbandtail lokalisierten Elektronen liegt.

In Fig. 5.2 ist die spektrale Abhängigkeit der Intensität der Enhancing-Linie für verschiedene Kompositionen dargestellt, wobei die Intensität außerhalb der Superposition mit der schmalen Q-Linie gemessen wurde. Die offenen Dreiecke zeigen die Intensität dieser Q-Linie im Maximum der PL-Bande. Diese Intensitäten konnten aus den Fits an die Spektren gewonnen werden (siehe auch Fig. 5.1). Es ist klar, daß das schwächere

E-Signal durch das stärkere Quenching-Signal bei Legierungen mit $x > 0,2$ verdeckt wird, solange kein besonderes spektrales Fenster im niederenergetischen Teil der PL-Bande gewählt wird. Mit steigendem Ge-Gehalt nimmt die Intensität der E-Linie drastisch ab, und zwar stärker auf der hohenenergetischen Seite der PL-Bande. Dieses Verhalten kann durch die steigende Defektdichte in den Proben mit steigendem x erklärt werden /6,7/.

Street /9/ beobachtete in vergleichbaren ODMR-Messungen in a-Si:H Proben mit unterschiedlicher Defektdichte, daß Material mit niedriger Defektdichte sowohl Enhancing- als auch Quenching-Signale zeigen, während Filme mit hoher Defektdichte nur eine Q-Linie zeigen. Das gleiche Verhalten fanden wir in phosphor-dotierten a-Si:H Proben /9/.

Für Si-reiche Legierungen ($x < 0,2$) nimmt die Amplitude des Quenching-Signals mit x ab und erreicht bei $x \approx 0,25$ ein Minimum. Weiteres Erhöhen des Ge-Anteils führt dann zu einer Steigerung des Signals (Fig. 5.2). Fig. 5.3 gibt diesen Sachverhalt detaillierter wieder. Der Anstieg für $x > 0,25$ wird deutlicher, wenn man zusätzlich die Verbreiterung des Signals mit steigendem x hinzuzieht und die ODMR-Intensität als Produkt der Amplitude mit dem Quadrat der Peak-to-Peak Linienbreite definiert (Kurve 2 in Fig. 5.3). Diese Größe gilt als Maß für die Fläche unter der Resonanzkurve.

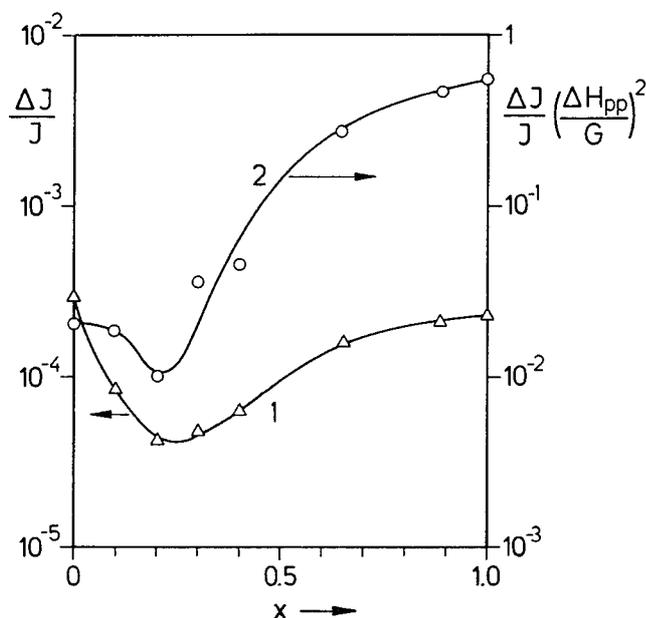


Fig. 5.3

Amplitude $\Delta I/I$ und Intensität (Fläche unter der Resonanzkurve) der ODMR Quenching-Linie in Abhängigkeit von der Komposition. Die Amplituden sind auf eine Feldmodulation von 1G normiert.

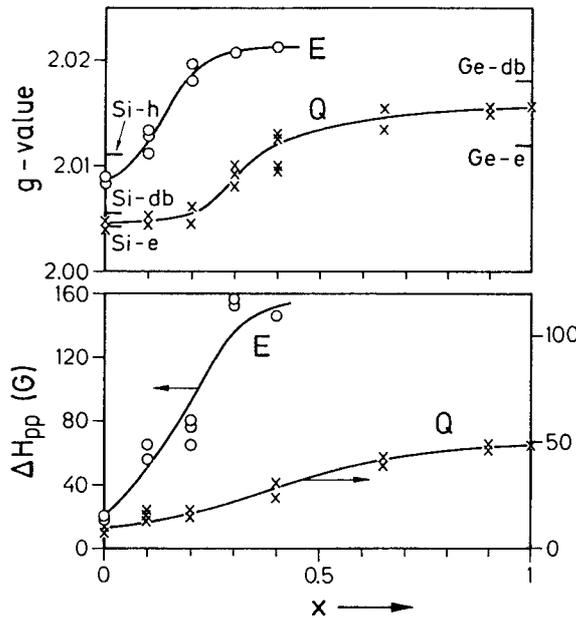


Fig. 5.4
g-Wert und Linienbreite ΔH_{pp} der Quenching- (Q) und Enhancing-Linie (E) von $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ in Abhängigkeit des Ge-Gehalts.

Die Linienparameter der E- und Q-Linien in den SiGe-Legierungen sind in Fig. 5.4 zusammengefaßt. Beide Linien schieben mit steigendem x zu höheren g -Werten. Dazu kann die Enhancing-Linie nur bis $x = 0,4$ im niederenergetischen Teil der Photolumineszenzbande detektiert werden. Der g -Wert wächst von $g = 2,0085$ bei $a\text{-Si:H}$ mit steigendem x an und scheint bei $g = 2,02$ zu sättigen. Diese Verschiebung ist mit einer Verbreiterung der Linie von $\Delta H_{pp} = 18\text{G}$ bis auf 150G verbunden. Dagegen konnte das Quenching-Signal auch in Ge-reichen Filmen gemessen werden. Der g -Wert variiert von $g = 2,005$ in $a\text{-Si:H}$ bis zu $g = 2,016$ in $a\text{-Ge:H}$ mit einer von 8G auf 50G ansteigenden Linienbreite. Dabei unterscheidet sich die Abhängigkeit der g -Werte der beiden Linien entscheidend: Während der g -Wert der E-Linie schon bei geringsten Ge-Gehalten ansteigt, bleibt der g -Wert der Q-Linie bis $x = 0,2$ unverändert und wechselt bei $x = 0,25$ abrupt von Silizium-artigen zu Germanium-artigen Verhalten.

Bevor die Effekte des Legierens besprochen werden, sollen zunächst die in $a\text{-Si:H}$ gefundenen ODMR-Signale diskutiert werden. Das hier beobachtete Verhalten ist typisch für $a\text{-Si:H}$ Filme niedriger Defektdichte, die sowohl Enhancing- als auch Quenching-Linien zeigen /9, 10, 12/. Das E-Signal ist in Phase mit der Modulation des Magnetfeldes, seine Intensität hängt bis zu 10^4Hz nicht von der Modulationsfrequenz ab und fällt bei $5 \cdot 10^4\text{Hz}$ auf 10% seiner ursprünglichen Intensität ab. Dieses Verhalten wird für den Fall der Modulation der strahlenden Rate erwartet: die Lumineszenz kann der Modulation solange folgen, bis die Frequenz die reziproke Spin-Gitter-Relaxationszeit erreicht. Street /9/

beobachtete die gleiche Enhancing-Linie und stellte durch zeitaufgelöste Messungen eindeutig fest, daß diese Linie durch die Modulation des strahlenden Kanals hervorgerufen wird. Die aus der transienten Linienform gefundene Spin-Gitter-Relaxationszeit von $5 \cdot 10^{-5}$ sec steht in guter Übereinstimmung mit unserer Abschneide-Frequenz. Streets Interpretation folgend ordnen wir die Resonanz bei $g = 2,0085$ austauschgekoppelten Elektron-Loch-Paaren in den Bandausläufern zu. Diese Austauschkopplung scheint der Grund dafür zu sein, daß nur eine Linie mit einem g -Wert zwischen den Werten der Elektronen ($g = 2,0043$) und Löcher ($g = 2,012$) in den Bandausläufern gefunden wird und daß nicht zwei getrennte Linien bei den g -Werten der beteiligten Zentren beobachtet werden.

Das gesamte Verhalten der Q-Linie deutet darauf hin, daß in diesem Fall ein nicht-strahlender Kanal moduliert wird, der in Konkurrenz zur strahlenden Rekombination steht. Die Intensität $\Delta I/I$ fällt monoton mit der Modulationsfrequenz in dem hier untersuchten Frequenzbereich, der von 130 Hz bis $5 \cdot 10^4$ Hz reichte. Diese Frequenzabhängigkeit wird zusätzlich von einer beträchtlichen Phasenverschiebung begleitet. Aufgrund dieses Verhaltens müssen Elektron-Loch-Paare mit langen Lebensdauern an diesem ODMR-Prozeß beteiligt sein. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß $\Delta I/I$ auf der niederenergetischen Seite der PL-Bande, die häufig langlebigen Zustände zugeordnet wird, größer ist. Eine Linie mit den gleichen Linienparametern und ähnlichen Eigenschaften wurde bei transienten ODMR-Messungen als Quenching-Signal identifiziert /9, 12/. Im allgemein akzeptierten Rekombinationsmodell wird der nichtstrahlende Prozeß einem Tunnelübergang von Elektronen aus den Bandausläufern zu neutralen dangling bonds zugeordnet. Dies ergibt ein ODMR-Signal, das eine Superposition der beteiligten Resonanzen von Elektronen in den Bandausläufern ($g = 2,0043$) und neutralen dangling bonds ($g = 2,0055$) darstellt. Dies wird auch beobachtet, allerdings liegen diese beiden Resonanzen zu dicht zusammen (2 G im X-Band bei einer Linienbreite von 5G bzw. 8G), um aufgelöst werden zu können.

Wir wenden uns nun den durch das Legieren verursachten Änderungen zu und beginnen zunächst mit der Phasenverschiebung der Signale. Schon bei geringen Ge-Gehalten von nur 5% verschwindet die Phasenverschiebung des Quenching-Signals bei Modulationsfrequenzen von 130Hz. Dies gilt für alle Kompositionen des Legierungssystems: sowohl das Enhancing- als auch das Quenching-Signal zeigen keine Phasenverschiebung. Aus diesem Ergebnis schließen wir, daß in Si/Ge-Legierungen die Lebensdauer sehr viel kürzer als in a-Si:H ist.

Ein wichtiges Resultat ist, daß der g -Wert der Quenching-Linie bis zu $x = 0,2$ nur wenig vom Ge-Gehalt beeinflußt wird (Fig. 5.4). Dies deutet darauf hin, daß der nichtstrahlende Kanal in diesem Legierungsbereich eindeutig durch Si-dangling bonds kontrolliert wird. Das ist insofern erstaunlich, weil die Konzentration der Ge-dangling bonds die der Si-dangling bonds in diesen Filmen bei $x = 0,2$ übersteigt /6,7/. Andererseits stimmt dieses Resultat mit der Tatsache überein, daß die Quantenausbeute der Photolumineszenz in diesen Filmen höher ist, als man von der Gesamtsplindichte erwarten würde /4/. Der Grund für diese dominierende Rolle der Si-dangling bonds in Si-reichen Legierungen ist noch nicht klar. Time-of-flight Messungen deuten darauf hin, daß der Einfangquerschnitt von Ge-dangling bonds kleiner als der von Si-dangling bonds ist /8/. In Ge-reichen Filmen wird die Q-Linie, wie erwartet, Ge-ähnlich. Der g -Wert befindet sich zwischen den g -Werten der Ge-dangling bonds ($g = 2,018$) und der Elektronen in den Bandausläufern ($g = 2,012$). Wie schon in Silizium ist es auch hier nicht möglich, die Linien zu separieren, da sie für ihre Linienbreite zu dicht beieinander liegen. Der Wechsel von Si-artigem zu Ge-artigen Verhalten des Quenching-Signals findet bei $x \approx 0,25$ in einem sehr engen Legierungsbereich statt. Dieser Übergang im dominierenden Rekombinationsprozeß zeigt sich ebenfalls in der Abhängigkeit der ODMR-Intensität von der Komposition (Fig. 5.3). Obwohl eine detaillierte Interpretation von ODMR-Intensitäten kompliziert ist, zeigt sich der Übergang von Si- zu Ge-dangling bonds als relevante nichtstrahlende Rekombinationszentren im Anstieg der ODMR-Intensität bei $x \approx 0,5$. Wir fanden, daß dieses Verhalten ähnlich wie die Abhängigkeit der Defektlumineszenz von der Zusammensetzung erfolgt. Es wurde gemessen, daß die Defektbande, die in a-Si:H bei 0,8eV liegt, sich bis zu einem Ge-Gehalt von 30% nicht verschiebt, obwohl die Energielücke um ca. 0,3eV kleiner wird /4/.

Die Rolle der dangling bonds im Rekombinationsprozeß in Si/Ge-Legierungen wurde kürzlich von Street et al. untersucht /8/. Dabei wurde für die Interpretation der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Spindichte im Rahmen eines Tunnelmodells die gesamte gemessene Spindichte verwendet, ohne verschiedene Typen von Defekten zu unterscheiden. Die vorliegenden Ergebnisse lassen Zweifel an dieser Annahme laut werden und damit an der daraus hergeleiteten Abhängigkeit des kritischen Tunnelradius R_c vom Ge-Gehalt x .

Die Enhancing-Linie ändert sich schon bei kleinen x erheblich stärker mit der Komposition als die Quenching-Linie. Die Linienparameter werden eindeutig durch die Löcher-Resonanz dominiert. Die Tatsache, daß die Enhancing-Linie in diesem Legierungssystem mit dem

niederenergetischen Teil der PL-Bande verbunden ist, deutet darauf hin, daß die tiefsten Tailzustände an den ODMR sensitiven Übergängen besonders beteiligt sind. Die schnelle Verschiebung der Linienparameter der Enhancing-Linie zeigt, daß schon bei geringen Ge-Gehalten die tiefen Valenzbandzustände von Ge-Atomen dominiert werden. Ähnliche Schlußfolgerungen wurden aus ESR-Messungen an stark Bor-dotierten Proben gezogen, wo die Löcher-Resonanz ebenfalls über den gesamten Legierungsbereich Ge-artig war /14/. Des weiteren wurde in lichtinduzierten ESR-Messungen eine Resonanz bei $g = 2,025$ gefunden, die tief in Valenzbandausläufern getrappten Löchern zugeordnet wird. Die gefundene "Sättigung" des g -Werts bei $g = 2,02$ kann deshalb tiefen Valenzbandzuständen, die von Ge-Ge Bindungszuständen herrühren, zugeschrieben werden, die mit einem Elektron in den Bandausläufern austauschgekoppelt sind.

Die ODMR-Spektren zeigen, daß in Si/Ge-Legierungen die dangling bonds die dominierenden Zentren für nichtstrahlende Rekombination sind. Wie auch in a-Si:H ist das Tunneln eines Elektrons aus den Leitungsbandausläufern zu einem neutralen dangling bond der dominierende nichtstrahlende Prozeß. Bis zu einem Ge-Gehalt von 25% wird dieses Verhalten durch die Si-dangling bonds hervorgerufen, obwohl ihre Konzentration geringer als die der G-dangling bonds ist. Der spinabhängige strahlende Rekombinationsprozeß beinhaltet tiefe Zustände, und die Linienparameter werden im wesentlichen durch in Valenzbandausläufern getrappte Löcher bestimmt. Der gefundene Verlauf der Linienparameter mit der Komposition deutet darauf hin, daß diese lokalisierten Löcher-Zustände schon bei kleinen Ge-Gehalten von Ge-Ge-Bindungen hervorgerufen werden.

Literatur

- / 1/ D. Hauschildt, R. Fischer, W. Fuhs, *phys. stat. sol. (b)* **102**, 563 (1980)
- / 2/ K.D. Mackenzie, J.R. Eggert, D.J. Leopold, Y.M. Li, S. Lin, W. Paul, *Phys. Rev.* **B31**, 4060 (1985)
- / 3/ M. Gal, J.M. Viner, P.C. Taylor, R.D. Wieting, *Phys. Rev.* **B31**, 4060 (1985)
- / 4/ R. Carius, F. Finger, W. Fuhs, *J. Non-Cryst. Solids* **97/98**, 1067 (1987)
- / 5/ T. Shimizu, M. Kumeda, Y. Kirimaya, *Solid State Commun.* **38**, 699 (1981)
- / 6/ F. Finger, R. Carius, W. Fuhs, A. Schrimpf, *J. Non-Cryst. Solids* **77/78**, 731 (1985)
- / 7/ F. Finger, W. Fuhs, G. Beck, R. Carius, *J. Non-Cryst. Solids* **97/98**, 1015 (1987)
- / 8/ R.A. Street, C.C. Tsai, M. Stutzmann, J. Kakalios, *Phil. Mag.* **56**, 289 (1987)
- / 9/ R.A. Street, *Phys. Rev.* **B26**, 3588 (1982)
- /10/ F. Boulitrop, *Phys. Rev.* **B28**, 6192 (1983)
- /11/ S.P. Depinna, B.C. Cavenett, J.G. Austin, T.M. Searle, *Solid State Commun.* **41**, 263 (1982)
- /12/ K. Morigaki, *Semiconductor and Semimetals*. ed. Willarson and Bear, Vol. 21C, Academic Press, New York 1984, p. 155
- /13/ W. Beyer, H. Wagner, F. Finger, *J. Non-Cryst. Solids* **77/78**, 857 (1985)
- /14/ M. Stutzmann, R.J. Nemanich, J. Stuke, *Phys. Rev.* **B30**, 3595 (1984)

6. Elektronische Eigenschaften und Defekte in $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$

Die Filme wurden aus SiH_4/CH_4 -Gemischen bei einer Substrattemperatur von 520K hergestellt. Bei einem Druck von 0,1 mbar, einem Gasfluß von 10 sccm und einer Leistung von 20W betrug die Aufwachsrate zwischen 1 und 3,5 $\text{\AA}/\text{s}$. Mit zunehmendem Methan-gehalt im Plasma nahm dabei die Rate deutlich ab. An diesen Filmen wurden vor allem optische Eigenschaften /1, 2/, Elektronenspinresonanz /3/ und Photolumineszenz /4/ untersucht.

Mit wachsendem Kohlenstoffgehalt x der Filme verschiebt sich die Absorptionskante zu höherer Energie (Fig. 6.1), bleibt dabei aber der des $a\text{-Si:H}$ sehr ähnlich. Der Verlauf ändert sich deutlich nahe $x \approx 0,5$, wo die Kante ungewöhnlich flach wird. Fig. 6.2 zeigt Messungen des Reflexionsspektrums und daraus durch Kramers-Kronig-Analyse berechnete Spektren des Imaginärteils der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_2(\omega)$. Diese Größe ist der kombinierten Zustandsdichte proportional. Bei $a\text{-Si:H}$ liegt das Maximum von ϵ_2 bei 3,8 eV, und dies entspricht der Aufspaltung der bindenden und antibindenden Zustände der

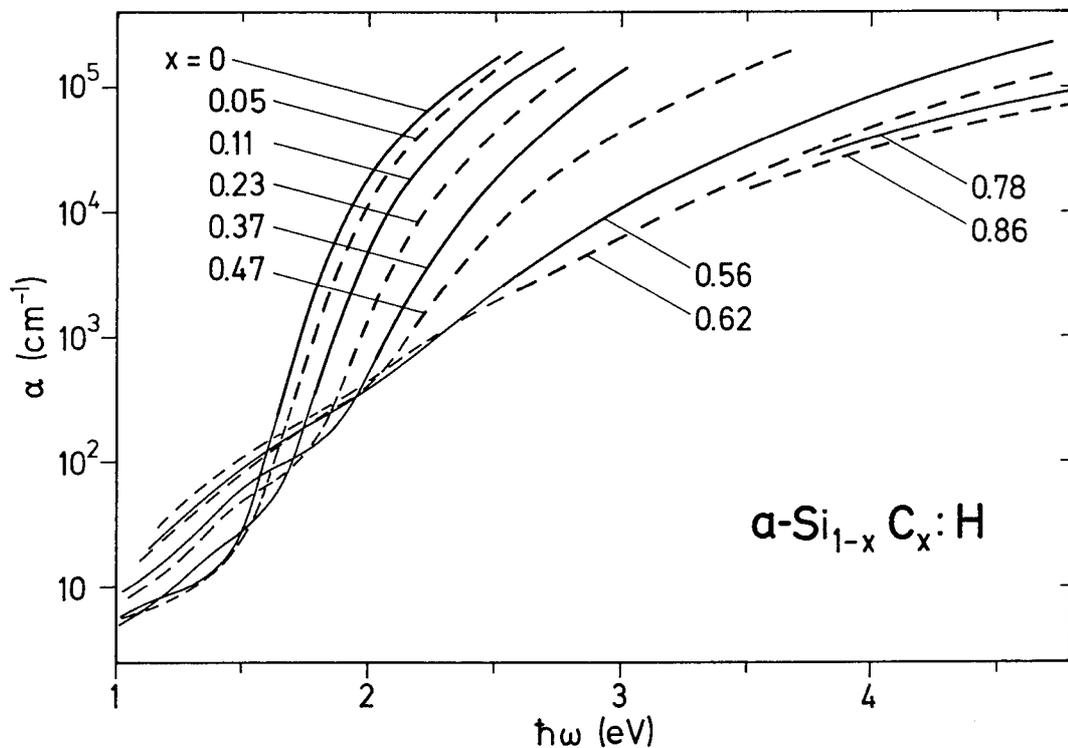


Fig. 6.1

Absorptionsspektren von $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ (PDS und Transmission) bei 300K.

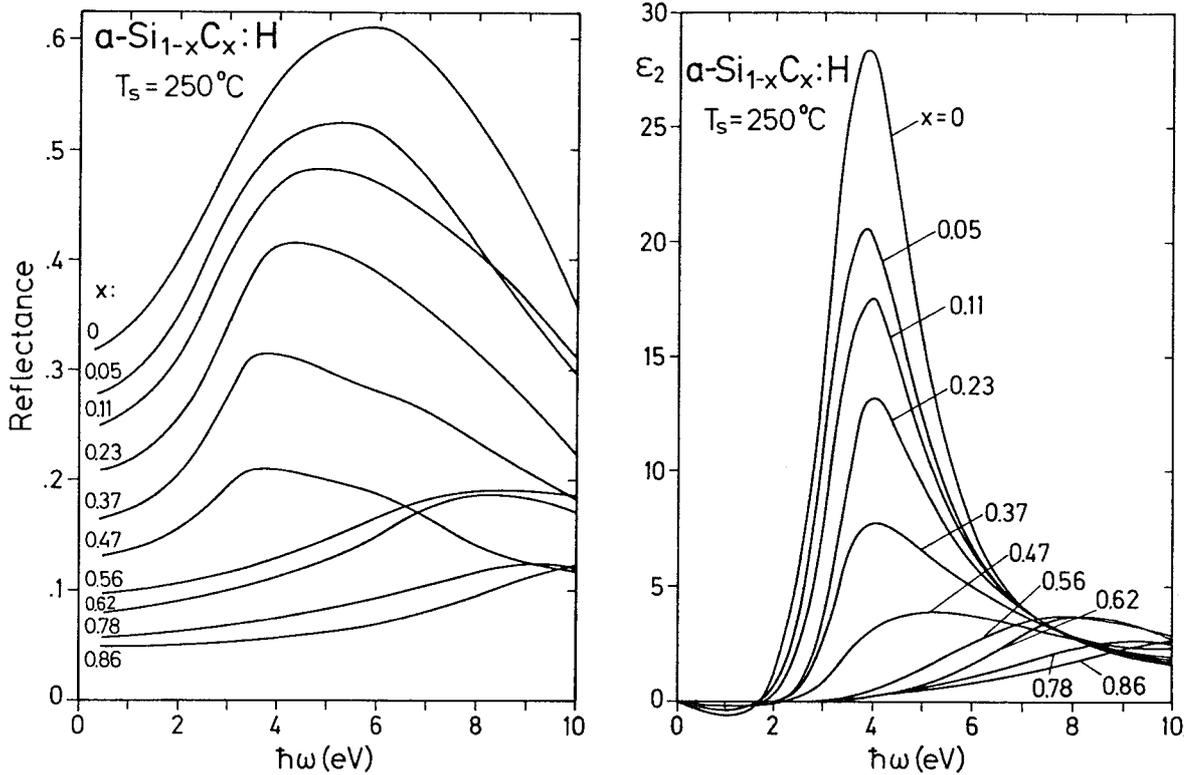


Fig. 6.2
 Reflexionsspektren und ϵ_2 -Spektren von $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.

Si-Si-Bindungen. Es ist bemerkenswert, daß diese Spektren nicht die allmähliche Verschiebung zu höherer Energie zeigen, die man bei Zumischen der stärkeren Si-C und C-C-Bindungen erwarten würde. Vielmehr bleibt das Maximum bis zu $x = 0,37$ bei etwa 4 eV liegen, seine Höhe nimmt jedoch beträchtlich ab. Die niederenergetische Kante von ϵ_2 verschiebt sich langsam zu höherer Energie und die hochenergetische Flanke wird verbreitert, ein Hinweis auf das allmähliche Anwachsen der Dichte von SiC-Bindungen. Bei $x = 0,47$ ändert sich das Bild drastisch: Das Maximum schiebt zu höheren Energien und die Kurve wird breiter. Bereits bei $x = 0,56$ ist das Maximum bei 4 eV völlig verschwunden.

Die Höhe des ϵ_2 -Maximums hängt von der Dichte der an dem Übergang beteiligten Bindungen ab. Deshalb haben wir die Massendichte der Filme gemessen und damit die Dichten der Si- und C-Atome berechnet. Fig. 6.3 zeigt das Ergebnis zusammen mit dem Wasserstoffgehalt der Filme. Die gesamte Dichte von Si- und C-Atomen in den Filmen (gestrichelte Kurve) nimmt zunächst etwas ab bis zu einem Kohlenstoffanteil von 20%, um dann mit weiter anwachsendem Kohlenstoffgehalt wieder langsam anzusteigen. Diese atomaren Dichten der Legierungen sind erheblich geringer als die des kristallinen SiC ($9,43 \cdot 10^{22}\text{cm}^{-3}$), des Diamants ($17,6 \cdot 10^{22}\text{cm}^{-3}$) oder des Graphits ($11,3 \cdot 10^{22}\text{cm}^{-3}$). Der

Vergleich der Dichten zeigt, daß die amorphen SiC-Legierungen aus der Plasmadeposition ein weitmaschiges Netzwerk bilden, das sehr viel Wasserstoff aufnimmt. Bei einer Zusammensetzung um $x = 0,5$ besitzt die Legierung mehr Wasserstoffatome als Si- und C-Atome.

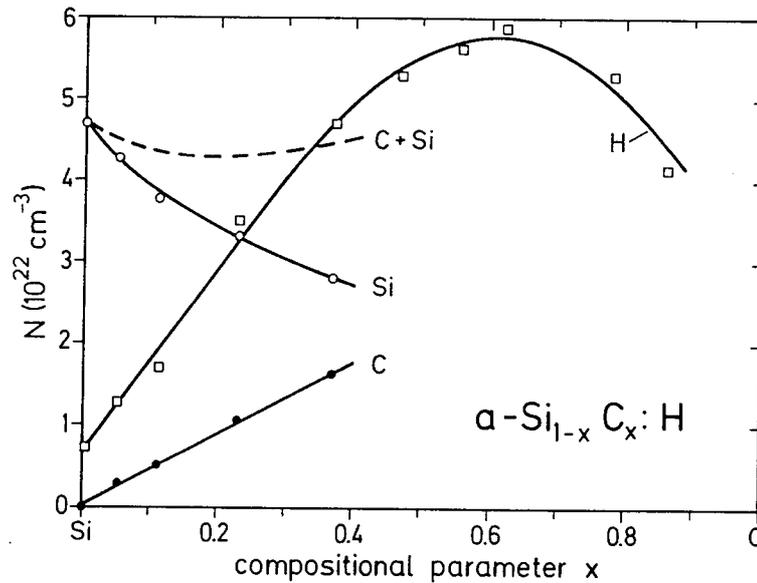


Fig. 6.3

Variation der Teilchendichte mit der Zusammensetzung (ermittelt aus Messungen der Massendichte).

In einer homogenen Legierung, in der Si- und C-Atome gleichermaßen zum Aufbau des Films beitragen, lassen sich einige Veränderungen der Spektren abschätzen. Mischen der bindenden und antibindenden Zustände der Si-Si, Si-C und C-C-Bindungen sollte Valenzband und Leitungsband weiter voneinander entfernen und mit zunehmendem C-Gehalt zu einer kontinuierlichen Verschiebung des ϵ_2 -Maximums zu höherer Energie führen. Hybridisieren die Zustände aus den verschiedenen Bindungen nicht wegen der sehr unterschiedlichen Aufspaltung der bindenden und antibindenden Zustände, so sollte bei wachsendem Kohlenstoffgehalt das ϵ_2 -Maximums bei 4 eV, das zu Si-Si Bindungen gehört, abgebaut werden bei gleichzeitigem Anwachsen einer neuen Struktur in der Nähe von 6–7 eV entsprechend der ϵ_2 -Lage in SiC. Die experimentellen Ergebnisse zeigen nun, daß bis zu $x \approx 0,4$ die Lage des ϵ_2 -Spektrums sich nicht ändert, obwohl in einem homogenen Netzwerk bei dieser Zusammensetzung Si-C Bindungen die Mehrheit der Bindungen stellen. Wir schließen aus diesem Ergebnis, daß bis zu diesem Kohlenstoffgehalt der Film vorwiegend von Si-Si Bindungen aufgebaut wird, und Kohlenstoffatome ohne nennenswerten Beitrag

zur räumlichen Vernetzung eingelagert werden. Dieser Schluß wird durch das Ergebnis der Dichtemessungen gestützt, die zeigen, daß eine Legierung aus gleichen Anteilen von Si- und C-Atomen nur etwa halb so viele Atome enthält wie kristallines SiC.

In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung interessant, daß bei siliziumreichen Proben der Wasserstoffgehalt linear mit dem Kohlenstoffanteil anwächst mit einem Verhältnis von etwa 2,6:1. Diese enge Verknüpfung legt nahe, daß Wasserstoff und Kohlenstoff gemeinsam eingebaut werden in Form von CH₃- und CH₂-Gruppen. Methylgruppen liefern dabei keinen Beitrag zur Vernetzung, sie sättigen ähnlich wie Wasserstoffatome im Si freie Bindungen ab. Da CH₃-Gruppen etwa ebenso groß sind wie Si Atome, wird sich die atomare Dichte mit wachsendem Kohlenstoffgehalt kaum ändern, wenn dieser überwiegend als CH₃ eingebaut wird. Auch CH₂-Gruppen vernetzen lediglich zwei Atome miteinander und liefern daher nur einen geringen Beitrag zum Aufbau des Films.

Weiterhin werden diese Überlegungen durch IR-Messungen gestützt, die zeigen, daß die Absorption im Bereich der Si-H Schwingung trotz des starken Anstiegs an Wasserstoff

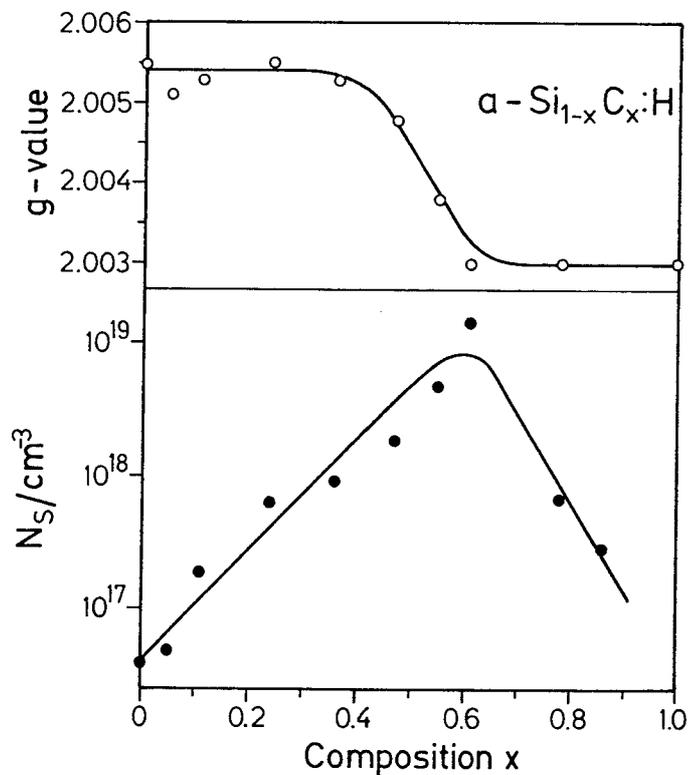


Fig. 6.4
g-Wert und Spindichte N_s in $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$
als Funktion der Zusammensetzung x .

nicht anwächst. Diese Spektren zeigen dagegen Absorptionsbanden, die CH_3 Dehnungs-Moden und Si-CH_3 Biegeschwingungen zugeordnet werden können.

Die starke Änderung der Spektren bei Zusammensetzungen um $x = 0,5$ zeigen den Zusammenbruch des Si-Netzwerks, der einsetzt, wenn die Dichte der Silizium Atome unter einen kritischen Wert absinkt, und eine wachsende Zahl von CH_3 Gruppen Silizium-Bindungen blockiert. Ein Film kann danach nur noch entstehen, wenn auch C-Atome an der räumlichen Vernetzung mitwirken. Als Konsequenz sättigt sich der Gehalt an Wasserstoff und fällt schließlich bei hohem Kohlenstoffanteil ab. Gleichzeitig verlangsamt sich das Wachstum der Filme erheblich. Die geringe Dichte läßt vermuten, daß eine Polymer-ähnliche Struktur entsteht, die über Si-Atome vernetzt wird.

Die ESR-Spektren weisen ebenfalls auf wesentliche strukturelle Veränderungen oberhalb eines C-Gehaltes von $x = 0,5$ hin. Die Spektren bestehen aus einer einzigen nahezu symmetrischen Linie, deren g -Wert von der Zusammensetzung abhängt. Wie Fig. 6.4 zeigt, ist der g -Wert bis $x = 0,4$ praktisch konstant und die Linienparameter ($g = 2,0055$ und $\Delta H_{\text{pp}} = 8\text{G}$) zeigen, daß freie Si-Bindngen die dominierenden paramagnetischen Defekte darstellen. Bei höheren x nimmt der g -Wert ab und erreicht oberhalb von $x = 0,6$ den für C-Dangling Bonds typischen Wert ($g \approx 2,003$). Die Spindichte N_s steigt mit dem Gehalt an C-Atomen drastisch an und erreicht bei $x \approx 0,5$ Werte um 10^{19}cm^{-3} . Diese Zunahme deutet sich auch in einer Zunahme der Defektabsorption (Fig. 6.1) an. Für C-reiche Filme fällt N_s wieder ab. Ähnlich zu dem optischen Verhalten der Filme deutet Fig. 6.4 wiederum die drastischen Strukturänderungen dieses Legierungssystems bei $x \approx 0.5$ an.

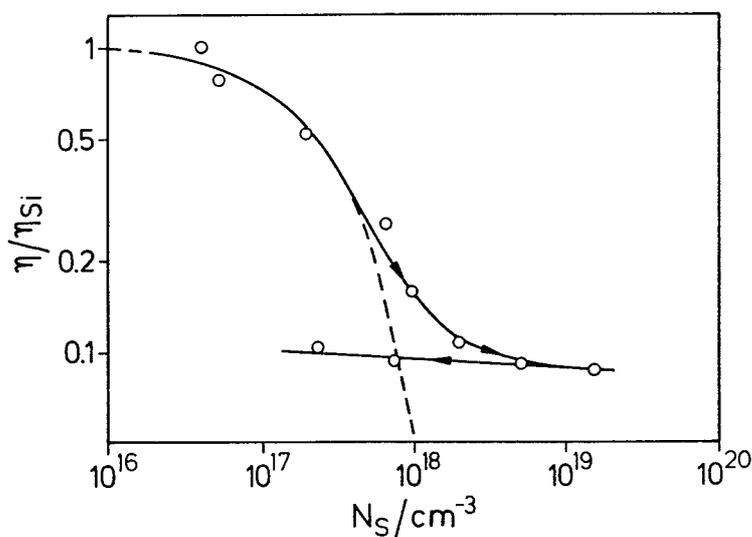


Fig. 6.5
Quantenausbeute der Photolumineszenz (normiert auf $\eta_{\text{Si}} = 0,3$) als Funktion der Defektdichte N_s .

Um die Rolle der Defekt bei der Rekombination zu studieren, haben wir zunächst stationäre und zeitaufgelöste Photolumineszenz /4/ untersucht. Fig. 6.5 zeigt die Quantenausbeute η der Photolumineszenz bei 77K als Funktion der Spindichte. Dabei wurde η relativ zu dem Wert einer guten a-Si:H Probe bestimmt. Es zeigt sich auch hier, daß man zwei Bereiche zu unterscheiden hat:

- (1) $x < 0,5$. Die Quantenausbeute sinkt stark mit der Spindichte. Der Verlauf der Kurve kann in einem Modell beschrieben werden, in dem der relevante Rekombinationsschritt für den nichtstrahlenden Prozeß der Tunnelübergang eines Elektrons aus dem Bandausläufer zu den Defekten ist. Das Verhalten ist weitgehend ähnlich dem von a-Si:H.
- 2) $x > 0,5$. Die Quantenausbeute hängt kaum von N_s ab. Offenbar sind die C-Dangling bonds hier keine relevanten Rekombinationszentren. Es ist noch unklar, wodurch hier die strahlende Rekombination begrenzt wird.

Zusammenfassend: Bei kleinen x kann man die Struktur der a-Si_{1-x}C_xH Filme als tetraedrisch koordiniertes Netzwerk ansehen, das hauptsächlich aus Si-Si-Bindungen aufgebaut ist. C-Atome werden dabei als CH₂ bzw. CH₃ Gruppen eingebaut und sättigen, ähnlich wie H-Atome selbst, freie Bindungen ab. Bei höheren x bricht diese Struktur zusammen und vermutlich entsteht eine Struktur mit Polymerketten und Ringen. Das ist schon deshalb zu erwarten, weil C die Fähigkeit zu dreifacher (sp²) und vierfacher (sp³) Koordination besitzt. Möglicherweise sind bei den C-reichen Filmen die elektronischen Eigenschaften, insbesondere die Energielücke, durch das Verhältnis der Zahl der sp² und sp³-Bindungen bestimmt, wie man das auch bei a-C:H vermutet.

Literatur

- / 1/ J. Sotiropoulos, G. Weiser, J. Non-Cryst. Solids 92 (1987) 95
- / 2/ J. Sotiropoulos, G. Weiser, 12th ICALS, Prague 1987, J. Non-Cryst. Solids
- / 3/ S. Liedtke, K. Jahn, F. Finger, W. Fuhs, 12th ICALS, Prague 1987, J. Non-Cryst. Solids
- / 4/ W. Siebert, R. Carius, W. Fuhs, K. Jahn, phys. stat. sol. (b) 140 (1987) 311

7. Einfluß der Fermienergie auf die Stabilität des Wasserstoffeinbaus in amorphem Silizium und a-Si-Legierungen.

Einleitung

Die elektronischen Eigenschaften von hydrogeniertem amorphem Silizium (a-Si:H) und a-Si-Legierungen hängen weitgehend davon ab, inwieweit freie Bindungen des amorphen Netzwerks durch Wasserstoff abgesättigt sind. Die Stabilität des Wasserstoffeinbaus wird durch zwei Prozesse begrenzt: Wasserstoff-Diffusion in kompaktem Material und Wasserstoff-Desorption von inneren und äußeren Oberflächen. In dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit beide Prozesse von der Dotierung bzw. der Lage des Fermi-niveaus abhängen.

Experimentelle Details

Die Schichten wurden durch Plasmadeposition aus unverdünnten Gasen (SiH_4 , SiD_4 , GeH_4) hergestellt. Zur Bor- und Phosphordotierung wurden dem Prozeßgas Diboran (B_2H_6) und Phosphin (PH_3) zugesetzt. Zur Messung der Wasserstoff-Desorption wurden Effusionsmessungen an Schichten durchgeführt, die auf Grund der niedrigen Herstellungstemperatur von ca. 50 °C eine Hohlraumstruktur aufweisen [1]. Die Aufheizrate bei der Effusion betrug 20°C/min. Die Wasserstoff-Diffusion wurde aus Tiefenprofilen von Wasserstoff und Deuterium in getemperten Schichtstrukturen aus (kompaktem) deuteriertem und hydrogeniertem Material bestimmt [2]. Die Tiefenprofile wurden durch SIMS (Sekundärionen-Massenspektrometrie) mit einem Zerstäubungsstrahl aus 9 keV Sauerstoffionen gemessen. Alternativ wurde der Wasserstoff-Diffusionskoeffizient auch aus der Lage des Wasserstoff-Effusionspeaks bestimmt [1]. Die Lage des Fermi-niveaus E_F ergab sich aus Thermokraft- und Leitfähigkeitsmessungen.

Ergebnisse

Typische Ergebnisse der Effusionsmessungen an a-Si:H Schichten mit einer Hohlraumstruktur sind in Abb. 1 dargestellt. Aufgetragen ist die Effusionsrate dN/dt von Wasserstoff als Funktion der Temperatur für undotiertes (UD), Bor- und Phosphor-dotiertes a-Si:H, das bei einer Substrattemperatur von 40°C hergestellt wurde. In allen drei Fällen treten zwei Effusionsmaxima auf, von denen jeweils das

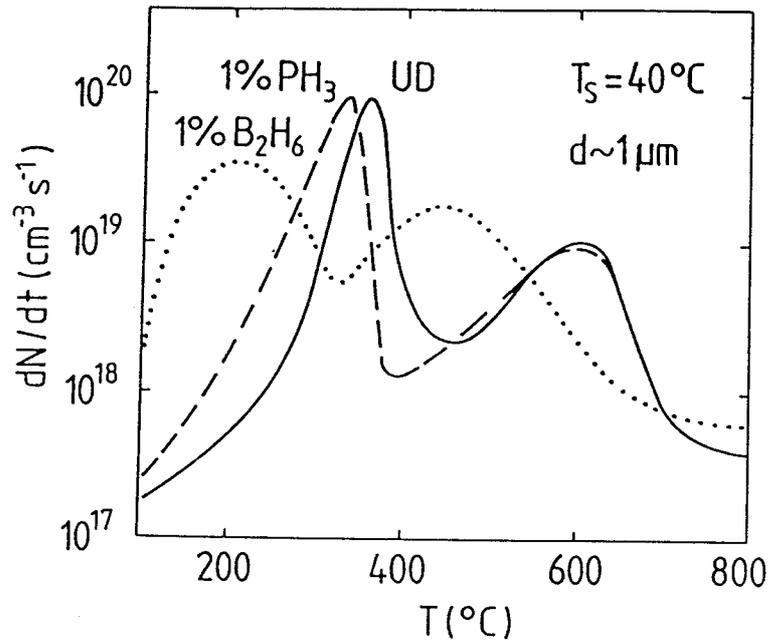


Abb. 1. Wasserstoff-Effusionsrate dN/dt als Funktion der Temperatur T für undotiertes (UD), Phosphor- und Bor-dotiertes a-Si:H (Substrattemperatur $T_s = 40^\circ\text{C}$).

Niedertemperaturmaximum der Desorption von Wasserstoff von den Oberflächen einer Hohlraumstruktur (Voidstruktur) zugeordnet wird, während das Hochtemperaturmaximum auf die diffusionsbegrenzte Effusion von Wasserstoff aus kompaktem Material zurückgeführt wird [1]. Dieses kompakte Material bildet sich wahrscheinlich erst während des Effusionsvorgangs. Die Ergebnisse zeigen, daß bei dotierten Schichten die Wasserstoff-Desorption bei tieferen Temperaturen erfolgt als bei undotiertem Material, wobei für p-leitendes Material (1% B_2H_6) die Verschiebung des Effusionsmaximums stärker ist als für n-Typ (1% PH_3) a-Si:H. Eine ähnliche dotierungsabhängige Verschiebung der Effusionsspektren wurde auch für amorphe Legierungen von Silizium mit Kohlenstoff, Stickstoff und Germanium festgestellt. Exemplarische Ergebnisse für a-Si:C:H sind in Abb. 2a und für a-Si:Ge:H in Abb. 2b dargestellt. Der Verschiebungseffekt tritt bei a-Si Legierungen allerdings nicht immer auf. Abb. 3 zeigt die durch eine Dotierung von 1% B_2H_6 induzierte Verschiebung des Niedertemperatur-Effusionspeaks als Funktion des Kohlenstoffgehalts. Mit eingetragen ist die durch die Bor-Dotierung induzierte Leitfähigkeitsänderung. Es zeigt sich, daß die Dotierungs-induzierte Verschiebung des Effusionspeaks dann verschwindet, wenn auch der Dotierungseffekt der eingegebenen Fremdatome auf die Leitfähigkeit verschwindet, z.B. weil mit wachsendem Kohlenstoffgehalt die Defektzustandsdichte ansteigt.

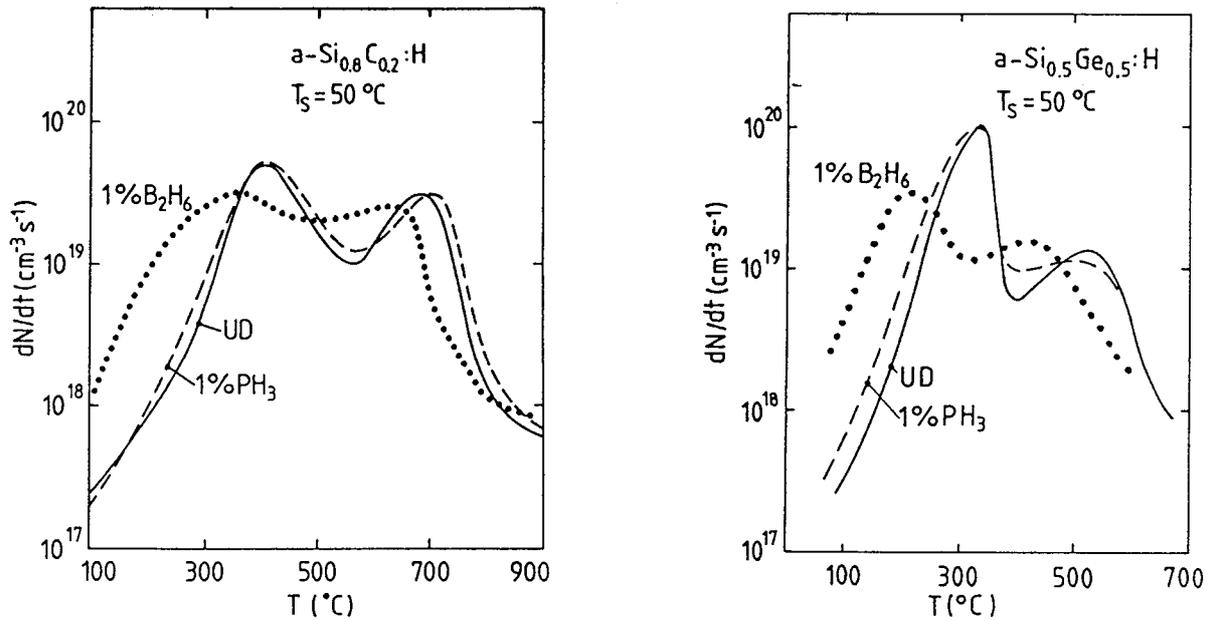


Abb. 2. Wasserstoff-Effusionsrate dN/dt als Funktion der Temperatur T für undotiertes (UD), Phosphor- und Bor-dotiertes $a\text{-Si:C:H}$ (a) und $a\text{-Si:Ge:H}$ (b).

Dieses Ergebnis zeigt, daß der Verschiebungseffekt mit der Lage des Fermi-niveaus und nicht mit der Anwesenheit von Bor oder Phosphor in den Schichten zusammenhängt.

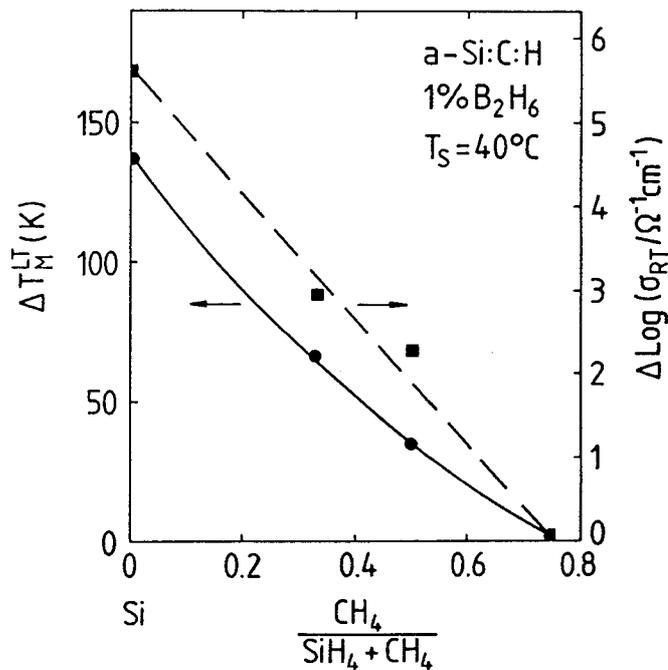


Abb. 3. Dotierungs-induzierte Verschiebung des Niedertemperatur-Effusionspeaks ΔT_M^{LT} und Erhöhung der Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur (Dotierniveau: 1% B_2H_6) als Funktion der Komposition für $a\text{-Si:C:H}$.

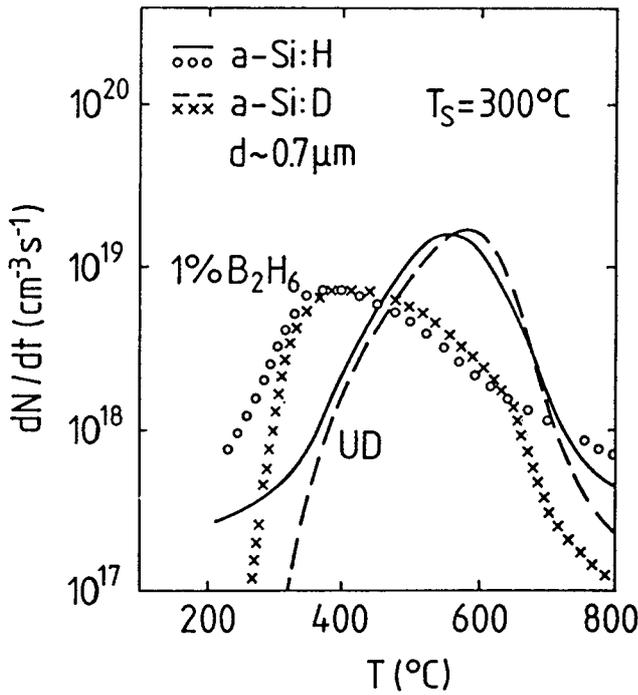


Abb. 4. Effusionsspektren von Bor-dotierten und undotierten (UD) a-Si:H und a-Si:D Schichten (T_S = 300°C).

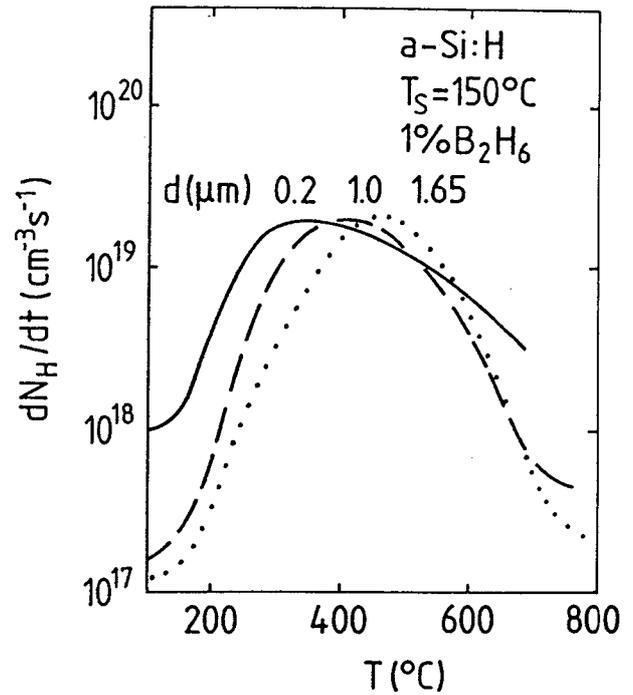


Abb. 5. Effusionsspektren von Bor-dotierten a-Si:H Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke.

Typische Effusionsspektren von Wasserstoff und Deuterium von kompakten undotierten und Bor-dotierten a-Si:H und a-Si:D Schichten, die bei einer Substrattemperatur von 300°C hergestellt wurden, sind in Abb. 4 dargestellt. Für die Wasserstoffeffusion aus a-Si:H und Deuteriumeffusion aus a-Si:D ergibt sich praktisch kein Unterschied, abgesehen vom Untergrundsignal bei tiefen und hohen Temperaturen, das bei Deuterium tiefer liegt als beim Wasserstoff. Aus der Lage des Effusionspeaks T_M kann der Wasserstoff bzw. Deuterium-Diffusionskoeffizient $D = D_0 \exp(-E_D/kT)$ nach der Formel

$$\ln(D/E_D) = \ln(\beta/k)(d/\pi T_M)^2 = \ln(D_0/E_D) - E_D/kT_M \quad (1)$$

bestimmt werden (k ist die Boltzmann-Konstante), wenn Effusionsmessungen an Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke d oder an gleichen Proben mit unterschiedlicher Aufheizrate β durchgeführt werden [1]. Abb. 5 zeigt Effusionsmessungen für Bor-dotierte Schichten, die mit unterschiedlicher Schichtdicke, aber sonst unter gleichen Bedingungen hergestellt worden waren. Die dünneren

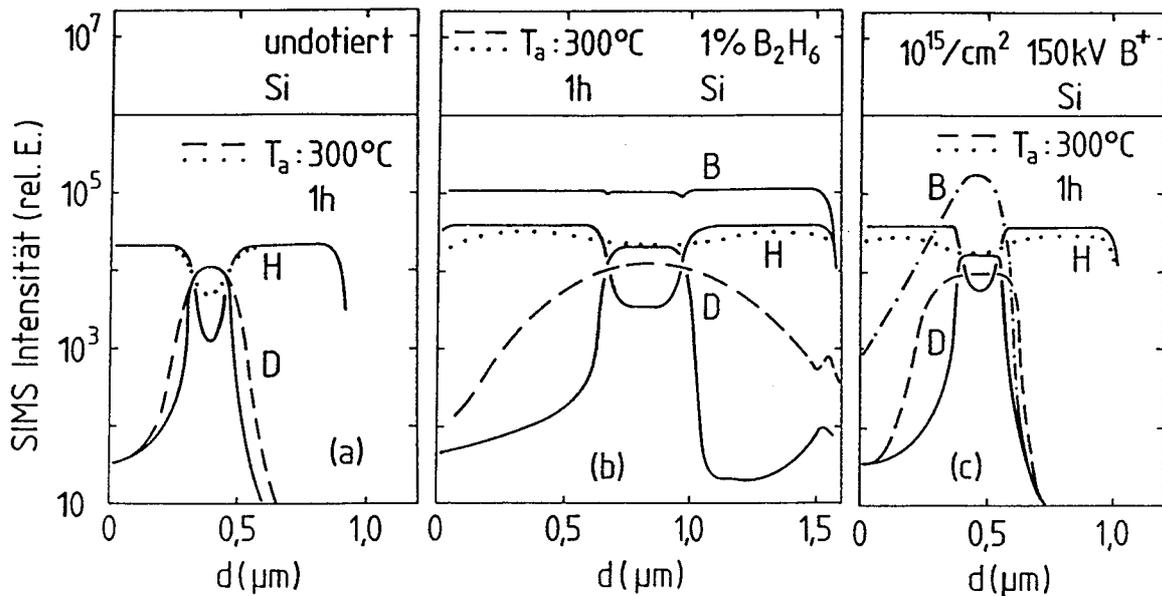


Abb. 6. SIMS Tiefenprofile von H, D, B und Si von ungetemperten und bei $T_a = 300^\circ\text{C}$ für eine Stunde getemperten Schichtstrukturen aus a-Si:H und a-Si:D_B (a) undotiert, (b) dotiert mit 1% B₂H₆, (c) implantiert mit 10¹⁵/cm² 150 keV Bor-Ionen.

Schichten zeigen das Effusionsmaximum bei niedrigeren Temperaturen als die dickeren. Der sich nach Gleichung 1 ergebende Wasserstoff-Diffusionskoeffizient ist in Abb. 7 mit eingetragen.

Typische SIMS Tiefenprofile von Deuterium, Wasserstoff, Bor und Silizium von ungetemperten und getemperten Schichtstrukturen aus (kompaktem) deuteriertem und hydrogeniertem amorphem Silizium sind in Abb. 6 dargestellt. Diese Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von $T_s = 275^\circ\text{C}$ (undotiertes Material) bzw. 200°C (Bor-dotiertes Material) hergestellt. Es zeigt sich, daß die Interdiffusion von Deuterium und Wasserstoff bei Bor-dotiertem Material (Abb. 6b) nach Tempern bei 300°C (für eine Stunde) wesentlich stärker ist als bei undotiertem (Abb. 6a). Ionenimplantations-Experimente ergeben, daß eine erhöhte Interdiffusion auch dann auftritt, wenn Bor durch Implantation in die Schicht gebracht wird (Abb. 6c). Demnach wird die erhöhte Interdiffusion nicht durch eine unterschiedliche Wachstumsstruktur der Schichten hervorgerufen. Durch Anpassung der Tiefenprofile von Deuterium in Abb. 6a,b mit einer komplementären Fehlerfunktion kann der Diffusionskoeffizient D von Deuterium in a-Si:H bestimmt werden [2]. Das Ergebnis gilt auch für Wasserstoff, denn nach der Literatur [2] und nach den Ergebnissen von Abb. 4 unterscheiden sich die

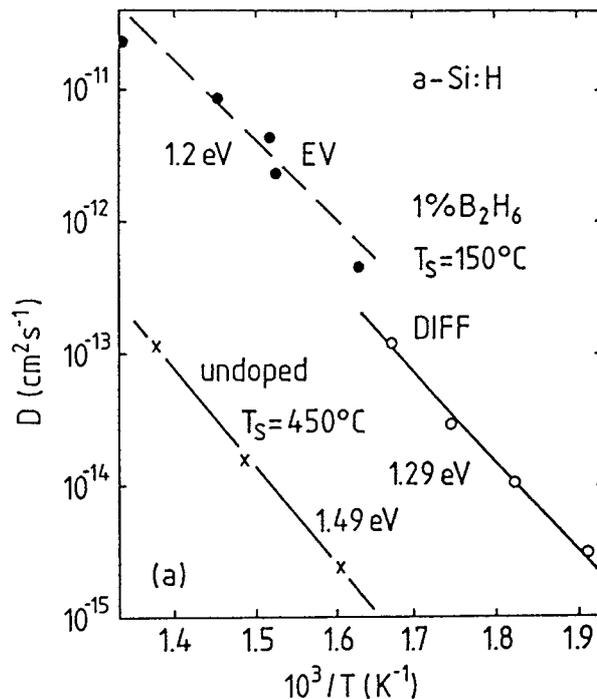


Abb. 7. Diffusionskoeffizient von Wasserstoff (Deuterium) von Bor-dotiertem und undotiertem a-Si:H als Funktion von $1/T$. DIFF wurde durch Messung der D-H Interdiffusion, EV wurde durch Messung der Effusion bestimmt.

Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff und Deuterium nur geringfügig. In Abb. 7 ist der Diffusionskoeffizient D logarithmisch als Funktion von $1/T$ für undotiertes und Bor-dotiertes Material aufgetragen. Mit eingetragen sind die Ergebnisse der Effusionsmessungen an Bor-dotiertem a-Si:H (EV). Es zeigt sich, daß eine Dotierung von a-Si:H mit 1% B_2H_6 zu einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten um etwa zwei Größenordnungen und zu einer Erniedrigung der Diffusions-Aktivierungsenergie von ca. 1,5 eV auf 1,2 - 1,3 eV führt. Der geringfügige Unterschied zwischen den Ergebnissen aus Effusion und Interdiffusion kann auf die Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zurückgeführt werden [3]. Im Effusionsexperiment ist bei einer Heizrate von 20 K/min. die effektive Diffusionszeit viel kürzer als die Diffusionszeit von 10 Minuten bis einige Stunden, wie sie bei der D-H Interdiffusion angewandt wurde. Als Ursache für die Zeitabhängigkeit wurde vorgeschlagen, daß die Diffusion von Wasserstoff über Haftstellen unterschiedlicher Tiefe erfolgt [3]. Zusätzlich kann sich eine Zeitabhängigkeit der Diffusion auch dadurch ergeben, daß diffundierender atomarer Wasserstoff (bzw. Deuterium) an Oberflächen von

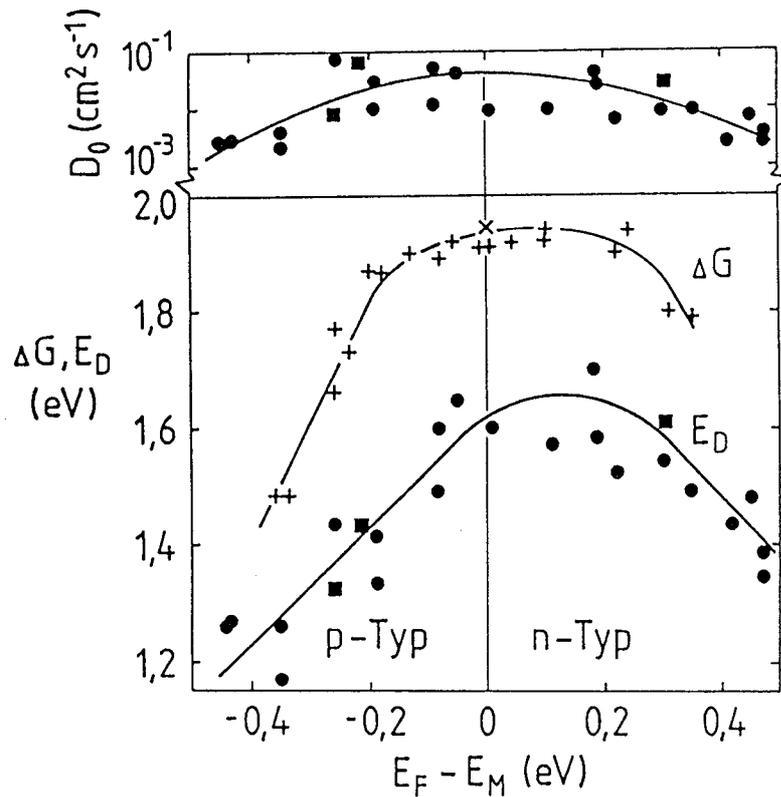


Abb. 8. Diffusionsenergie E_D , Diffusionsvorfaktor D_0 und Desorptionsenergie ΔG als Funktion der Fermienergie E_F (E_M bezeichnet die Mitte der verbotenen Zone). ($\bullet, +$): einfach dotiert, (\blacksquare, \times): kompensiert.

Mikrovoids zu molekularem Wasserstoff rekombiniert, der dann in kompaktem Material nicht mehr diffundieren kann. Die Diffusionsenergie E_D und der Diffusionsvorfaktor D_0 sind in Abb. 8 als Funktion der Fermienergie relativ zur Gapmitte, $E_F - E_M$, dargestellt. Um den Einfluß der Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten weitgehend zu reduzieren, wurden hier nur Tiefenprofile mit etwa konstanter Deuterium-Diffusionslänge $l = (Dt)^{1/2} = 3 \times 10^{-6} - 3 \times 10^{-5}$ cm ausgewertet. $E_F - E_M$ in Abb. 8 wurde durch

$$|E_F - E_M| = kT (\ln (2\sigma / \sigma_{O^*})) + (E_C - E_M)_O \quad (2)$$

aus der Leitfähigkeit σ bestimmt. $\sigma_{O^*} = 4,6 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $(E_C - E_M)_O = 0,87$ eV sind hierbei der Vorfaktor und die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit für Proben, bei denen das Fermienergie nach Thermokraftmessungen in Gapmitte liegt. Im Gegensatz zu $\log D_0$ zeigt E_D eine relativ starke Abhängigkeit von der Fermienergie. Bei $E_F - E_M = 0,15$ eV ist E_D am größten und fällt in Richtung der Bandkanten nahezu proportional zu $E_F - E_M$ ab. Zum Vergleich ist in

Abb. 8 auch die Fermienergie-Abhängigkeit der freien Energie ΔG der Wasserstoff-Desorption dargestellt. ΔG wurde durch Anpassung des Niedertemperatur-Effusionsmaximums (siehe Abb. 1) mit der Ratengleichung für Oberflächendesorption

$$d(N/N_0)/dt = (kT/h) (1-(N/N_0))^n \exp(-\Delta G/kT) \quad (3)$$

bestimmt. (N_0 und N sind hierbei die ursprünglichen bzw abgegebenen Wasserstoff-Konzentrationen, h ist das Plancksche Wirkungsquantum. Die Reaktionsordnung n folgt experimentell zu $n = 1$). Wieder wurde die Lage des Ferminiveaus aus der Leitfähigkeit (im Effusionsmaximum) durch Formel 2 bestimmt, wobei $\sigma_0^* = 1,4 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $(E_C - E_M)_0 = 0,93 \text{ eV}$ gesetzt wurden. Qualitativ ergibt sich für ΔG eine sehr ähnliche Ferminiveau-Abhängigkeit wie für E_D . Auch hier liegt das Maximum etwas oberhalb der Gapmitte. Lediglich der Abfall zum Valenzband hin verläuft steiler als bei E_D und kann mit $\Delta G = 2(E_F - E_M) + \text{konst.}$ angenähert werden. Abb. 8 zeigt auch Ergebnisse von kompensierten Proben, die sowohl Phosphor als auch Bor enthalten. Die Werte für D_0 , E_D und ΔG stimmen mit den Ergebnissen für einfach dotierte Proben überein. Das bestätigt, daß nicht die Anwesenheit von Bor oder Phosphor, sondern die damit verbundene Verschiebung des Ferminiveaus die beobachteten Veränderungen in Desorption und Diffusion von Wasserstoff hervorruft.

Diskussion

Die qualitativ ähnliche Ferminiveau-Abhängigkeit von Diffusion und Desorption von Wasserstoff in a-Si:H deutet auf eine gemeinsame Ursache hin. Gemeinsam für beide Prozesse in amorphem Silizium ist offenbar, daß Si-H Bindungen aufgebrochen werden. Nach den gegenwärtigen Vorstellungen [1,3] wird bei der Diffusion atomarer Wasserstoff abgespalten und diffundiert im Zwischengitter, bis er eine (schwache) Si-Si Bindung bricht und wieder an Si gebunden ist. Die Oberflächen-Desorption [1] dagegen wird als ein Prozeß angesehen, bei dem zwei benachbarte Si-H Bindungen aufbrechen und H_2 gebildet wird, das dann durch die Hohlraumstruktur die Schicht verläßt. Entsprechend kann die Fermienergie-Abhängigkeit von Diffusion und Desorption von Wasserstoff dadurch erklärt werden, daß die Si-H Abspaltungsenergie $E(\text{Si-H})$ in Silizium von der Fermi-

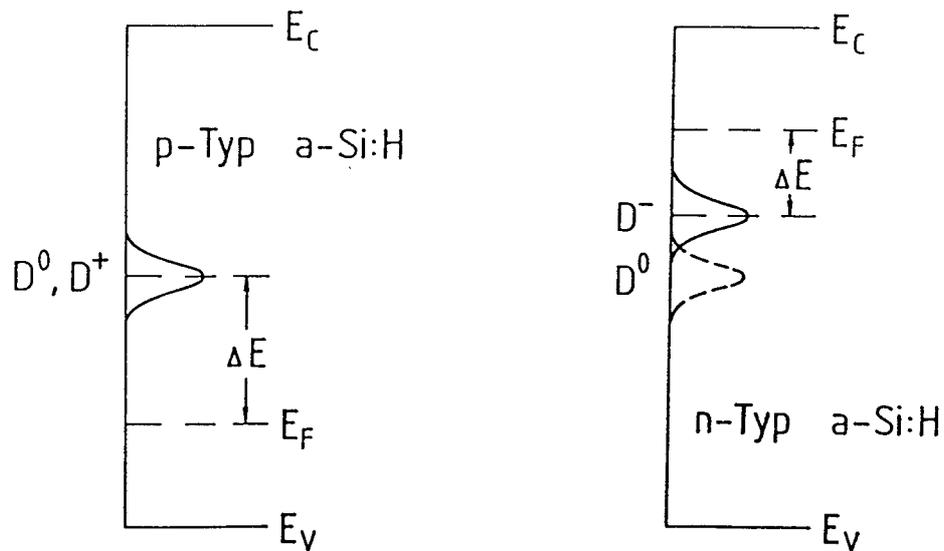


Abb. 9. Schematisches Modell zur Beschreibung der Fermi-niveau-Abhängigkeit der Si-H Abspaltungsenergie.

energie abhängt und bei Verschiebung von E_F zu den Bandkanten hin abfällt. Da die Abspaltungsenergie in die Desorptionsenergie doppelt und in die Diffusionsenergie dagegen nur einfach eingeht, zeigt ΔG in Abb. 8 einen steileren Abfall bei Verschiebung von E_F zum Valenzband hin als E_D .

Die Fermienergie-Abhängigkeit von $E(\text{Si-H})$ und insbesondere die Asymmetrie für n- und p-leitendes Material kann durch ein Modell erklärt werden, das in Abb. 9 schematisch dargestellt ist. Es nimmt an [3], daß beim Aufspalten einer Si-H Bindung ein neutrales Si Dangling Bond entsteht. Dieses hat seinen elektronischen Zustand (D^0) nahe der Gapmitte. Liegt nun das Fermi-niveau durch Dotierung oberhalb oder unterhalb von E_M , so wird die Si-H Abspaltungsenergie durch die Energie reduziert, die bei dem simultanen Übergang von einem Loch (für p-leitendes a-Si:H) oder einem Elektron (für n-Typ Material) in den Dangling Bond Zustand gewonnen wird. Da die dabei entstehenden Zustände (D^+) bzw. (D^-) auf Grund der unterschiedlichen Korrelationsenergie asymmetrisch in der verbotenen Zone liegen, kann für p-Typ a-Si:H mehr Energie gewonnen werden als für n-Material. Es ist anzumerken, daß die vorliegenden Ergebnisse auch eine geringere Stabilität des Wasserstoffeinbaus erwarten lassen, wenn das Fermi-niveau anderweitig, z.B. durch Anlegen eines elektrischen Feldes, verschoben wird.

Literatur

1. W. Beyer und H. Wagner, J. Non-Cryst. Solids 59-60 (1983) 161.
2. D.E. Carlson und C.W. Magee, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 81.
3. R.A. Street, C.C. Tsai, J. Kakalios und W.B. Jackson, Philos. Mag. B56 (1987) 305.

8. Publikationen im Berichtszeitraum 1.7.1986 – 30.6.1989

1. Photoluminescence in a-Si_{1-x}C_x:H Films, W. Siebert, R. Carius, W. Fuhs, K. Jahn, *phys. stat. sol. (b)* **140**, 311 (1987)
2. IR-Spectroscopy and Structure of RF Magnetron Sputtered a-Si:C Films, H. Rübél, B. Schröder, W. Fuhs, J. Krauskopf, K. Bethke, *phys. stat. sol. (b)* **139**, 131 (1987)
3. The Meyer-Neldel Rule in Field-Effect Measurements and the Microscopic Prefactor of the Conductivity in a-Si:H, R. Schumacher, P. Thomas, K. Weber, W. Fuhs, *Solid State Commun.* **62**, 15 (1987)
4. Photoluminescence of Doped and Undoped Amorphous Si/Ge Alloys, R. Carius, F. Finger, W. Fuhs, *J. Non-Cryst. Sol.* **97/98**, 1067 (1987)
5. Electronic Properties of Plasma Deposited Amorphous Semiconductor Films, W. Fuhs, in: *CRC-Uniscience Series*, J. Mort (ed.), 1987
6. Amorphous Silicon Solar Cells, W. Fuhs, *Solar & Wind Techn.* **4**, 7 (1987)
7. Thermal and Optical Quenching of the Photoconductivity in a-Si:H Films, R. Carius, W. Fuhs, K. Weber, *Disordered Semiconductors*, eds. M. Kastner et al. (Plenum Press Corp. 1987) p. 369
8. Defect States in a-Si_{1-x}Ge_x:H Studied by Electron Spin Resonance, F. Finger, W. Fuhs, G. Beck, R. Carius, *J. Non-Cryst. Sol.* **97/98**, 1015 (1987)
9. Photoluminescence and Photoconductivity of a-Si:H at High Electric Fields, K. Jahn, R. Carius, W. Fuhs, *J. Non-Cryst. Sol.* **97/98**, 575 (1987)
10. Defect States and Recombination in a-Si_{1-x}C_x:H Films, S. Liedtke, K. Jahn, F. Finger, W. Fuhs, *J. Non-Cryst. Sol.* **97/98**, 1083 (1987)
11. Correlation of structure and optical properties of a-Si_{1-x}C_x:H alloys, J. Sotiropoulos and G. Weiser, *J. Non-Cryst. Sol.* **97/98**, 1087 (1987)
12. Gap-state distribution in n-type and p-type a-Si:H from optical absorption, K. Pierz, B. Hilgenberg, H. Mell and G. Weiser, *J. Non-Cryst. Sol.* **97/98**, 63 (1987)
13. Optical Properties of a-Si_{1-x}C_x:H alloys, J. Sotiropoulos and G. Weiser, *J. Non-Cryst. Sol.* **92**, 95 (1987)
14. Radiative Recombination in a-Si:H FETs, R. Carius, *Material Research Society, Conf. Proceed. (Anaheim 1987)*
15. Determination of the microscopic prefactor of the conductivity of a-Si:H using temperature dependent field-effect measurements, F. Djandji, P.G. LeComber, R. Schumacher, P. Thomas, K. Weber, *J. Non-Cryst. Sol.* **97/98**, 543 (1987)

16. Comparative study of structure and hydrogen incorporation in glow-discharge a-Si:C:H and a-Si:N:H alloys, W. Beyer, H. Wagner and H. Mell, MRS Symp. Proceed. 95 (1987)
17. Composition and thermal stability of glow-discharge a-Si:C:H and a-Si:N:H alloys, W. Beyer and H. Mell in: Disordered Semiconductors, Eds. M.A. Kastner et al. (Plenum Publishing Corporation (1987)), p. 641
18. Drift mobility in n- and p-conducting a-Si:H, M. Hoheisel, W. Fuhs, Phil. Mag. B57, 411 (1988)
19. Hyperfine Interaction in Phosphorus-doped Amorphous Si-Ge Alloys, F. Finger, W. Fuhs, R. Carius, Phil. Mag. Lett. 57, 235 (1988)
20. Temperature Dependent Effects in Field Effect Measurements on a-Si:H Thin-Film Transistors, R. Schumacher, P. Thomas, K. Weber, W. Fuhs, F.Djandji, P.G. LeComber, R. Schropp, Phil. Mag. B58, 389 (1988)
21. Optically Detected Magnetic Resonance (ODMR) in a-Si_{1-x}Ge_x:H Alloys, J. Ristein, F. Finger, W. Fuhs, S. Liedtke, Solid State Commun. 67, 211 (1988)
22. Defect States in Boron and Phosphorus Doped a-Si:H Alloys, F. Finger, W. Fuhs, Material Research Soc. Symp. Proceed. 118, 635 (1988)
23. Transient Photocurrents in a-Si:H Diodes, H. Wiczorek, W. Fuhs, phys. stat. sol. (a) 109 (1988)
24. Comparative Study of Doping-induced Defects in a-Si:H (Li) and a-Si:H (P), K. Pierz, W. Fuhs, H. Mell, Proc. 19th Intern. Conf. on Physics of Semiconductors (Warsaw 1988)
25. Recombination in a-Si:H—Temperature and Field Quenching of the Photoluminescence, W. Fuhs, K. Jahn, Amorphous Silicon and related Materials (World Scient. Publ. Co., H. Fritzsche ed.) 1988, p. 767
26. Amorphous Hydrogenated Silicon-Germanium Alloys, W. fuhs, Physica Scripta, Vol. T25, 268 (1989)
27. Bonded Hydrogen and Trapped H₂ in a-Si_{1-x}Ge_x:H Alloys, E.J. Vanderheiden, G.A. Williams, P.C. Taylor, F. Finger and W. Fuhs, MRS-Conf. Proceed. (Reno 1989)
28. Deep Trapping of Carriers in a-Si:H Solar Cells, H. Wiczorek and W. Fuhs, phys. stat. sol. (a) 114, 413 (1989)
29. Dünnfilm-Solarzellen aus amorphem Silizium, W. Fuhs, in: Technologie Monitor Solarenergie des Hess. Ministers für Wirtschaft und Technik, p. 175 (1989 ISBN3-89205-0067-8)
30. Defects and Recombination in a-Si_{1-x}Ge_x:H, W. Fuhs and F. Finger, J. Non-Cryst. Solids 114, 387 (1989)

31. Field-dependent Recombination in a-Si:H, K.Jahn, W. Fuhs and K. Pierz, J. Non-Cryst. Solids 114, 307 (1989)
32. Effect of Electron Bombardment and Annealing on the Hyperfine Structure in a-Si:H(P), S. Schütte, F. Finger and W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids 114, 411 (1989)
33. Lifetime Distribution in the Photoluminescence of a-Si:H and a-Si_{1-x}C_x:H. M. Bort, R. Carius, W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids 114, 280 (1989)
34. Photoluminescence and optically detected magnetic Resonance of a-Si_{1-x}C_x:H, S. Liedtke, K. Lips, M. Bort, K. Jahn, W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids 114, 522 (1989)
35. Defect Spectroscopy in a-Si:H using IR-excited Luminescence and Electron Spin Resonance, J. Ristein, J. Hantala, P.C. Taylor, J. Non-Cryst. Solids 114, 444 (1989)
36. Correlation between Defect Density and Fermilevel position in a-Si:H, K. Pierz, W. Fuhs and H. Mell, J. Non-Cryst. Solids 114, 651 (1989)
37. Local bonding of Si in a-Si_{1-x}C_x alloys studied by X-ray emission, G. Wiech, W. Zahorowski and G. Weiser, J. Non-Cryst. Solids 114, 483 (1989)
38. Temperature dependence of the optical absorption edge in a-Si:H, G. Weiser and H. Mell, J. Non-Cryst. Solids 114, 298 (1989)
39. Evidence for energy dependent optical matrix elements in the electroabsorption spectra of amorphous semiconductors, G. Weiser, J. Non-Cryst. Solids 114, 250 (1989)
40. Si-K-emission bands of nitrogen-rich a-Si₁N_x:H, G. Wiech, W. Zahorowski, A. Simunek, H. Mell and G. Weiser, J. Non-Cryst. Solids 114, 492 (1989)
41. DLTS-Study of Defect Creation in Amorphous-Silicon Thin-Film-Transistors, N. Nickel, W. Fuhs and H. Mell, J. Non-Cryst. Solids 115, 159 (1989)