

# Schlussbericht

über das vom  
Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderte  
Projekt

## Ortsaufgelöste elektrisch detektierte magnetische Resonanz

im Verbundprojekt

**EPR-Solar**

durchgeführt von

**apl. Prof. Dr. Martin S. Brandt**

Walter Schottky Institut, Technische Universität München,  
Am Coulombwall 4, 85748 Garching  
Tel.: 089 289-12758, Fax: 089 289-12737  
E-Mail: [brandt@wsi.tum.de](mailto:brandt@wsi.tum.de)

**Förderkennzeichen: 03SF0328B**

Bewilligungszeitraum: 01.01.2008 – 31.12.2012

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung**

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

## Kurzdarstellung

Zur photovoltaischen Wandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie werden Solarzellen verwendet, für deren Herstellung eine Vielzahl von Halbleitermaterialien zur Verfügung steht. Wegen ihrer hohen Absorption zeichnen sich amorphe Halbleiter für diese Anwendung besonders aus. Diese starke Absorption erlaubt es, sehr dünne Solarzellen herzustellen, die nur einen geringen Material- und Energieeinsatz erfordern. Jedoch zeigen alle amorphen Materialien strukturelle Metastabilitäten, die gewöhnlich zu einer Degradation der photovoltaischen Eigenschaften während des Betriebs von Solarzellen aus amorphen Halbleitern führen. Im Falle des amorphen hydrogenisierten Siliziums (a-Si:H) wird diese Metastabilität nach ihren Entdeckern Staebler-Wronski-Effekt genannt. Systematische Studien dieses Effektes insbesondere in den 1980er Jahren haben gezeigt, dass es in a-Si:H unter Beleuchtung zu einer Zunahme ungesättigter Silizium-Bindungen (sogenannter dangling bonds) kommt, die als Rekombinationszentren wirken und zu einer Abnahme der Photoleitfähigkeit in dünnen a-Si:H-Filmen sowie zu einer Reduktion des Wirkungsgrades entsprechender Solarzellen führen. Es ist deshalb für die Verwendung von amorphen Halbleitern in der Photovoltaik von besonderer Bedeutung, die Struktur und die Erzeugung dieser ungesättigten Bindungen genau zu verstehen. Die dangling bonds sind paramagnetisch und lassen sich daher am Besten mit Hilfe magnetischer Resonanzmethoden untersuchen. So sind ihre Signatur mit einem g-Faktor von 2,0055 in der Elektronenspinresonanz (ESR) und die Dynamik der Entstehung der dangling bond-Defekte experimentell wohl etabliert [1,2]. Im Gegensatz zu einigen analogen Defekten in kristallinen Halbleitern ist die ESR-Signatur allerdings vergleichsweise strukturlos und erlaubt bis heute keine Rückschlüsse auf die genaue mikroskopische Struktur der dangling bonds in a-Si:H. Ebenso gibt es eine Vielzahl von Vorschlägen, wie es zu der Bildung der ungesättigten Bindungen unter Beleuchtung kommt. Ein allgemein akzeptiertes Modell, das insbesondere zu einer systematischen Optimierung des Materials verwendet werden könnte, gibt es jedoch noch nicht.

Hier setzt das Verbundprojekt EPR-Solar an. **Aufgabenstellung** des Projektes war es, die Methode der ESR weiterzuentwickeln mit dem Ziel, neue Erkenntnisse über Struktur und Erzeugungsdynamik der dangling bond-Defekte in a-Si:H zu gewinnen. Thema der Arbeiten an der Technischen Universität München war es dabei, zu erkunden, in wie weit sich die Methode der elektrisch detektierten magnetischen Resonanz (EDMR) in Richtung einer ortsauflösenden Mikroskopie weiterentwickeln lässt.

**Voraussetzungen:** Da die EDMR auf Spinauswahlregeln basiert und nicht, wie die klassische ESR, auf einer thermischen Polarisation, ist diese Methode zur Entwicklung einer neuartigen Mikroskopiemethode hervorragend geeignet. Die Arbeitsgruppe an der TU München befasst sich seit Jahren mit den Grundlagen und Anwendungen der EDMR und hat mehrfach die höchsten Nachweisempfindlichkeiten demonstrieren können, u.a. von  $10^6$  Defekten in a-Si:H-Feldeffektransistoren bei Zimmertemperatur [3] und 100 Donatoren in c-Si:P-Nanostrukturen bei 5 K [4]. (Zum Vergleich: Die besten ESR-Spektrometer können bei Zimmertemperatur nur Proben untersuchen, in denen wenigstens  $10^{11}$  dangling bond-Defekte enthalten sind [5].) Darüber hinaus ist die Gruppe führend in der Entwicklung neuer Verfahren auf dem Gebiet der gepulsten EDMR. Sie verfügt über im Ganzen fünf ESR- und EDMR-Spektrometer, mit denen insbesondere Breitband- und Niederfrequenzexperimente bis hinunter zu wenigen MHz durchgeführt werden können. Das Projekt konnte daher direkt am aktuellen **Stand der Technik** in Bezug auf EDMR anknüpfen. Gleichzeitig erlaubte die Beschaffung eines ausgereiften kommerziellen Kraftmikroskops die zeitnahe Bearbeitung der wissen-

schaftlichen Fragestellungen. Eigene Entwicklungsarbeiten waren daher nur für kommerziell nicht erhältliche Komponenten nötig und konnten somit auf ein Mindestmaß reduziert werden konnten.

**Planung und Ablauf:** Das Verbundprojekt wurde im Laufe des Jahres 2007 geplant und beantragt. Gleichzeitig wurde mit einer Reihe von Vorexperimenten im Rahmen von Diplomarbeiten begonnen. Die Beschaffung des Kraftmikroskops, auf dessen Basis das EDMR-Mikroskop konstruiert wurde, erfolgte nach Projektbeginn 2008, die Erweiterung um die Möglichkeit, EDMR durchzuführen, 2009, die Inbetriebnahme, Optimierung und Demonstration der Ortsauflösung in den folgenden Jahren. Parallel dazu wurden die Methoden der gepulsten EDMR um die Möglichkeit, mittels gepulster optischer Anregung Rekombinationszeiten zu messen, erweitert.

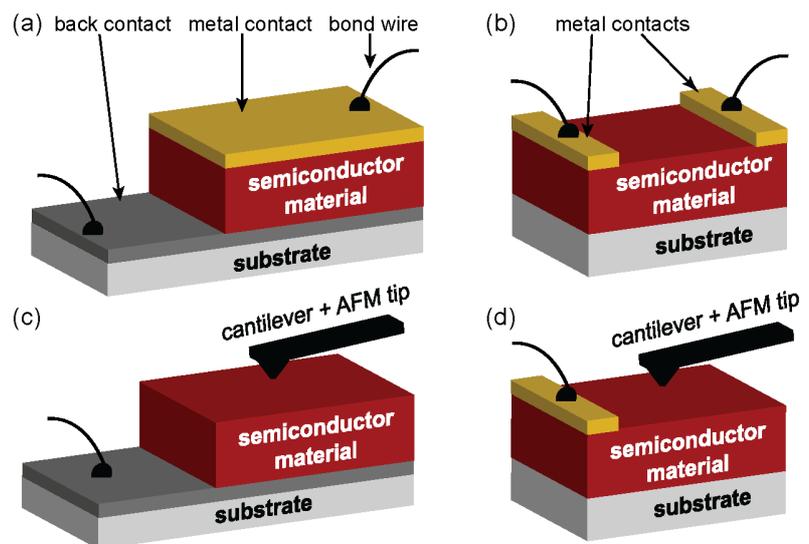
Das Projekt wurde in enger **Zusammenarbeit** mit den Verbundpartnern bearbeitet. Insbesondere wurden die EDMR-Modifikationen des Mikroskops in Kooperation mit der FU Berlin entwickelt. Diverse Teststrukturen (dünne Filme, lateral strukturierte Solarzellen, isopenangereichertes Material) wurden vom FZ Jülich vorcharakterisiert bereitgestellt. Schließlich kam es zu einem intensiven Austausch mit dem HZB und der FU Berlin über Pulssequenzen für die EDMR, die zu der Neuentwicklung eines Lock-In-Verfahrens für gepulste EDMR geführt haben, das zu ganz entscheidenden Empfindlichkeitszunahmen führt und inzwischen von vielen Gruppen weltweit verwendet wird.

## Eingehende Darstellung

Im Folgenden wird im Einzelnen auf die Arbeitspakete und die dabei erzielten Ergebnisse eingegangen. Weitere Details zum entwickelten Mikroskop können einer Vorveröffentlichung entnommen werden, die auf dem Preprint-Server arXiv ([www.arxiv.org](http://www.arxiv.org)) frei zur Verfügung steht [P1]. Die Arbeitspakete 2.1A und F werden gemeinsam behandelt.

### AP2.1B Integration von Nanosonden mit Mikrowellenresonatoren

Bis zu Beginn des Projektes wurden EDMR-Experimente ausschließlich mit Hilfe von zwei ortsfesten, meist durch Aufdampfen aufgebracht elektrischer Kontakte durchgeführt, die die Zu- und Abfuhr des, das zu untersuchende Bauelement durchfließenden, Stromes erlauben. Abbildung 1 (a) zeigt dies für den Fall einer sog. Sandwich-Geometrie (z.B. einer Solarzelle), Abb. 1 (b) für einen dünnen Film mit koplanarer Kontaktgeometrie. Ziel des Projektes

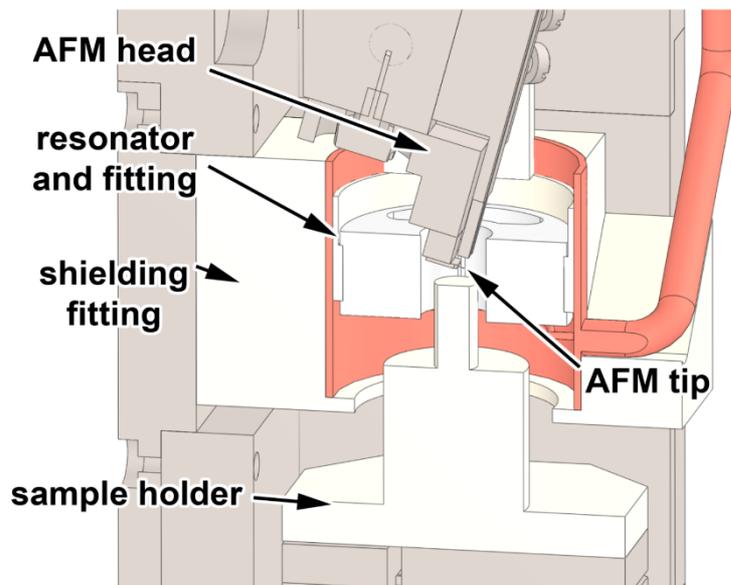


war es, jeweils einen der ortsfesten Kontakte durch einen beweglichen Kontakt zu ersetzen, wie in Abb. 1 (c) und 1 (d) skizziert. Dazu wird ein Kontakt durch die Spitze eines

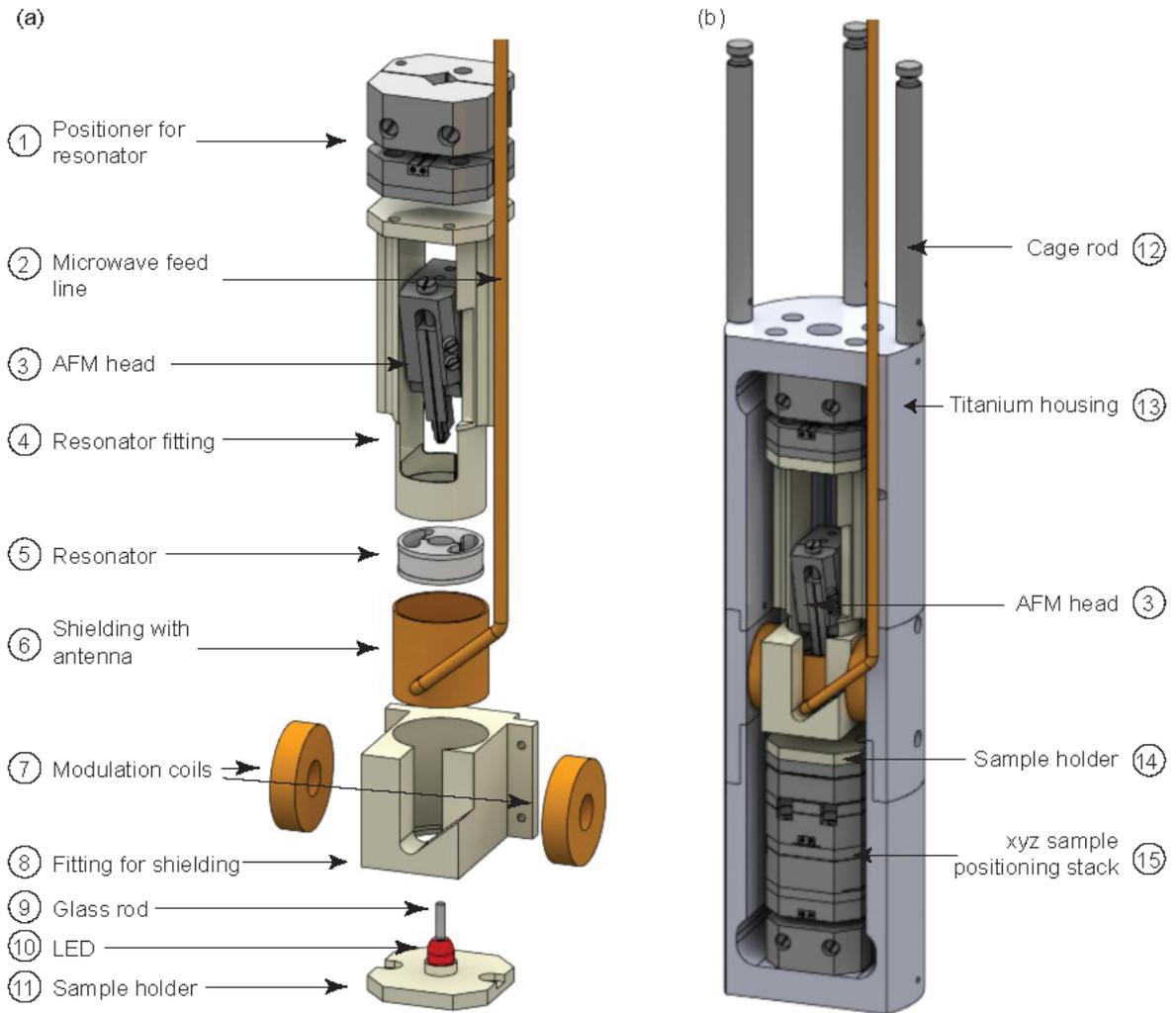
**Abbildung 1** Darstellung der relevanten Kontaktgeometrien. (a) zeigt die sog. Sandwich-Geometrie, (b) eine koplanare Kontaktgeometrie. Ziel des Projektes war es, jeweils einen der Kontakte durch einen beweglichen Kontakt zu ersetzen, wie in (c) und (d) skizziert.

sog. conductive atomic force microscopes (cAFM) ersetzt, das eine Standardmethode zur ortsauflösenden Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von Halbleiternanostrukturen ist. Es handelt sich dabei um ein Kraftmikroskop, das im sog. mechanischen Kontaktmodus betrieben wird, und in dem die Spitze wie in Abb. 1 (c) und 1 (d) skizziert auch einen elektrischen Kontakt darstellt. Solche cAFM-Systeme sind kommerziell zu erwerben. Da das im Rahmen des Projektes zu konstruierende EDMR-Mikroskop bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern betrieben werden soll, wurde zunächst ein Hersteller gesucht, der ein entsprechendes System kostengünstig bereitstellen konnte. Auf der Basis von Standardkomponenten der Firma attocube wurde dann ein flexibles cAFM-System zusammengestellt, das in einen der fünf zur Verfügung stehenden ESR-Magneten eingefügt und für die für Beaufschlagung mit Mikrowellen im X-Band modifiziert werden konnte. Einen Querschnitt durch das System zeigt Abb. 2, in der die AFM-Spitze und der Probenhalter zu sehen sind sowie der Mikrowellenresonator und die dazu notwendige Halterung.

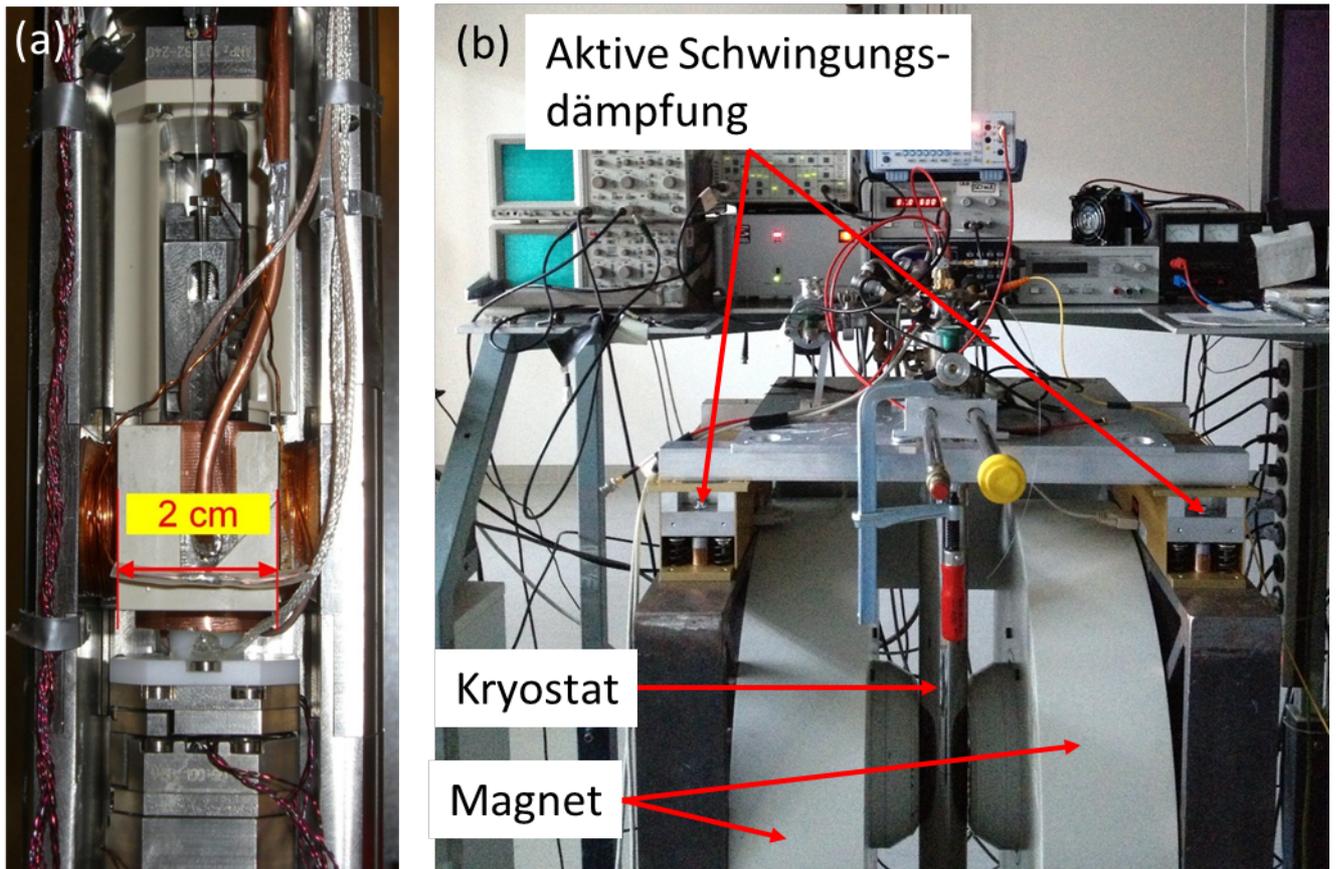
In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner FU Berlin wurde ein 3-Loop 2-Gap Resonator ausgesucht, um die für die EDMR benötigte Mikrowelle bereitzustellen. Diese Resonatoren zeichnen sich durch eine hohe Toleranz gegenüber dem Einbringen von metallischen Strukturen aus, wie z.B. den AFM-Spitzen und den für EDMR-Messungen notwendigen zweiten Rück- bzw. Seiten-Kontakten. Resonator, die für die Anbindung an das bestehende Mikrowellensystem notwendige Antenne und Abschirmung wurden im Rahmen zweier Diplomarbeiten systematisch charakterisiert und optimiert. Eine genaue Explosionszeichnung und eine Gesamtansicht des schließlich realisierten EDMR-Mikroskops sind in Abb. 3 (a) und (b) sowie 4 (a) zu sehen, eine Übersichtsaufnahme des Gesamtsystems, bestehend aus Magnet, Mikrowellenbrücke, Kryostat und EDMR-Mikroskop (eingebaut in den Kryostat) findet sich in Abb. 4 (b).



**Abbildung 2** Querschnitt durch das EDMR-Mikroskop. Zu sehen sind AFM-Spitze, Probenhalter, Mikrowellenresonator und die dazu notwendige Halterung.



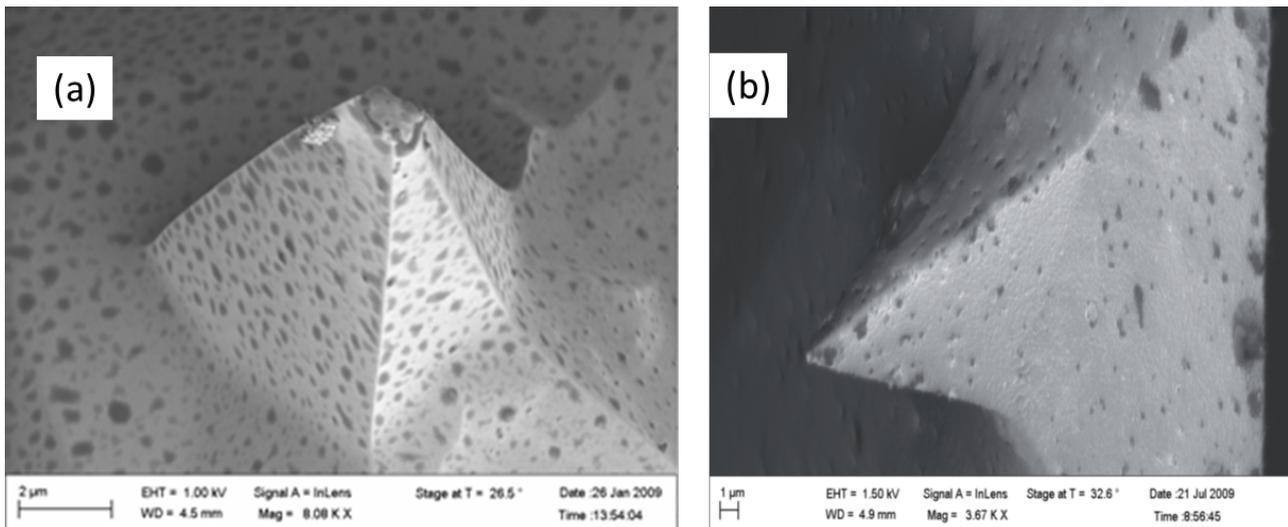
**Abbildung 3** (a) Explosionszeichnung und (b) Gesamtansicht des entwickelten EDMR-Mikroskopkopfes.



**Abbildung 4** (a) Gesamtansicht des Mikroskopkopfes. (b) Übersichtsaufnahme des Gesamtsystems, bestehend aus Magnet, Schwingungsdämpfung, Kryostat und EDMR-Mikroskop (eingebaut in den Kryostat).

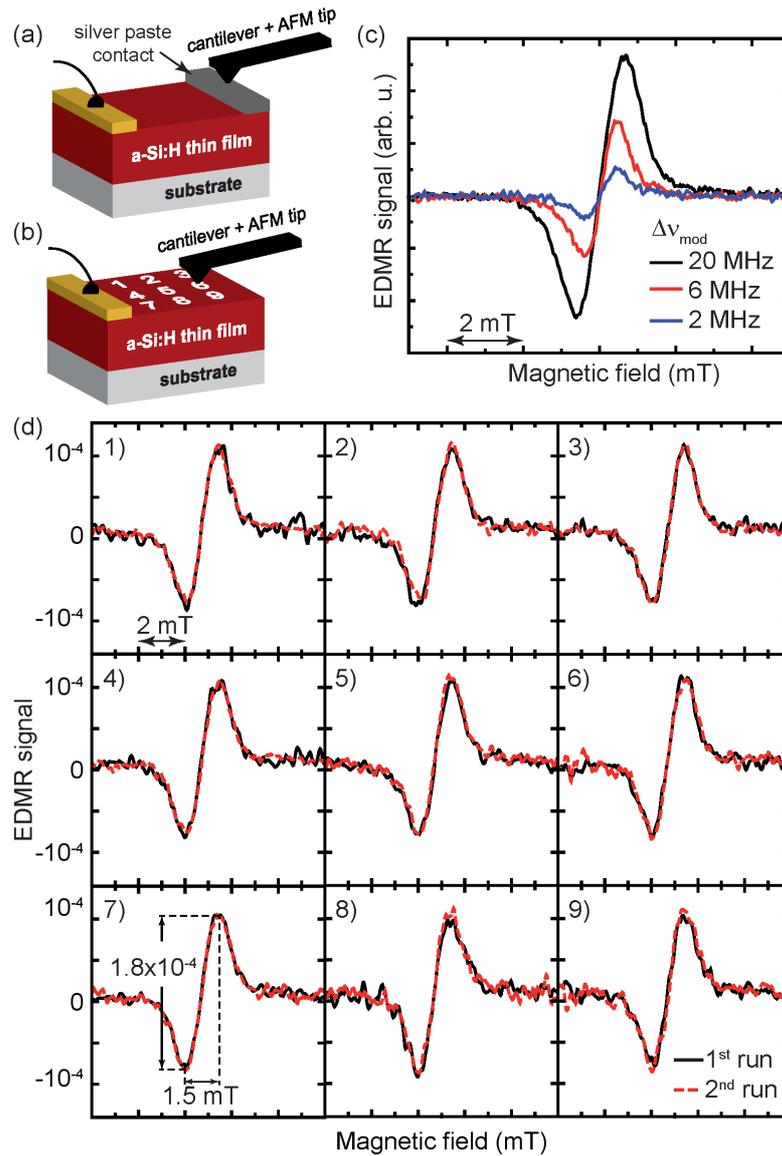
### AP2.1C Ortsaufgelöste EDMR-Messung mit STM- und SNOM-Sonden

Mit dem so konstruierten EDMR-Mikroskop auf der Basis eines cAFM wurden erste ortsaufgelöste EDMR-Messungen in der Messgeometrie von Abb. 1 (d) durchgeführt. Dazu musste zunächst in sehr zeitaufwendigen Studien die Messung der cAFM und dort insbesondere die dazu verwendete AFM-Spitze optimiert werden. Zur Verfügung standen hier Ganzmetallspitzen aus Wolfram, Spitzen aus dotiertem kristallinem Silizium sowie Si-Spitzen, die mit dotiertem Diamant, Platin oder Platin/Iridium-Legierungen beschichtet sind. Wolfram oxidiert schnell, sodass die Oberfläche von Spitzen aus diesem Material regelmäßig aufwendig bearbeitet werden muss und sich daher für unsere Experimente als wenig geeignet erwies. Reine Silizium-Spitzen hatten nicht die notwendige Leitfähigkeit und Platin-beschichtete Spitzen erwiesen sich als wenig haltbar (Abb. 5 (a)), sodass nur Diamant- bzw. Pt/Ir-beschichtete Spitzen im weiteren Verlauf des Projektes zum Einsatz kamen (Abb. 5 (b)). Zum Kontaktieren kleiner Metallkontakte erwiesen sich Pt/Ir-beschichtete Spitzen mit einer Kraftkonstante von 3 N/m als besonders geeignet. Im Falle des direkten Ankontaktierens einer a-Si:H Dünnschichtprobe waren sehr hohe Anpressdrücke erforderlich, die nur mit Spitzen, die eine Kraftkonstante von 43 N/m hatten, erreicht werden konnten. Diesen hohen Anpressdrücken widerstanden nur Beschichtungen aus leitfähigem Diamant.



**Abbildung 5** Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer (a) Pt/Ir-beschichteten und einer (b) Diamant-beschichteten AFM-Spitze nach mehreren EDMR-Messungen.

Auf der Basis dieser Vorexperimente wurde dann orts aufgelöste EDMR mit einem beweglichen Kontakt demonstriert anhand eines dünnen undotierten Films aus a-Si:H, der mit einem aufgedampften Cr/Au-Kontakt und einem Kontakt aus sog. Leitsilber versehen war (Abb. 6 (a)). EDMR ließ sich mit dieser Probe sowohl messen, wenn die AFM-Spitze den Silberkontakt berührte (Abb. 6 (c)), wie auch, wenn die AFM-Spitze den a-Si:H-Film direkt kontaktierte (Abb. 6 (b)). Die hohe damit erreichbare Reproduzierbarkeit zeigt Abb. 6 (d), für die der Kontakt an neun verschiedene Stellen in einem 3x3-Muster zweimal verschoben wurde. Damit wurde **Meilenstein 1**, ein funktionsfähiger Probenkopf zur Messung orts aufgelöster EDMR unter Verwendung eines lokalen elektrischen Kontaktes, erfüllt.

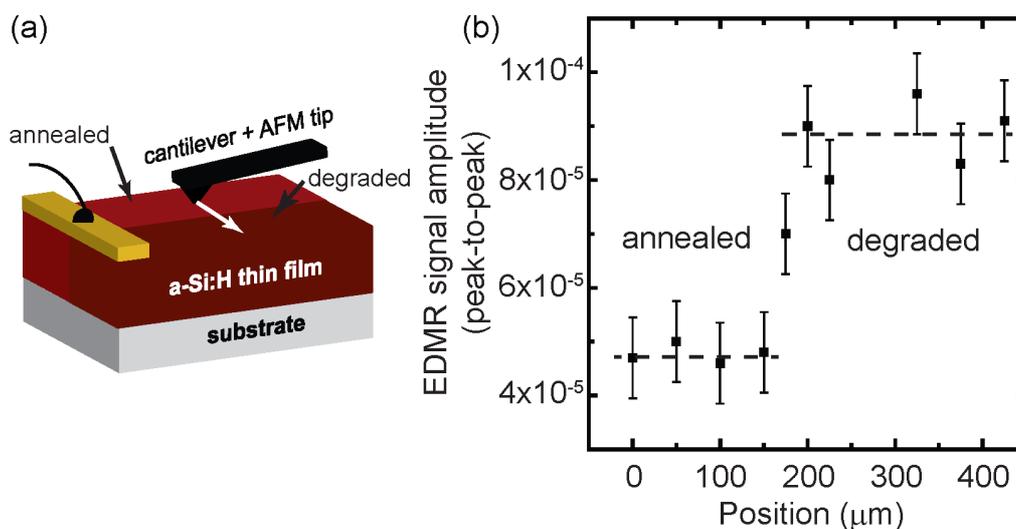


**Abbildung 6** Kontaktgeometrien (a) zur Untersuchungen des Einfluss der AFM-Spitze auf das EDMR-Signal und (b) zum direkten Ankontaktieren des a-Si:H-Dünnsfilms mit einer AFM-Spitze. (c) EDMR-Spektren, die in Kontaktgeometrie (a) für verschieden Modulationsamplituden gewonnen wurden. (d) EDMR-Spektren, die in zwei Durchläufen bei direkter Ankontaktierung des a-Si:H-Dünnsfilms durch eine AFM-Spitze gemessen wurden.

## AP2.1D Anwendung der orts aufgelösten EDMR auf laterale Defektübergitter

Zur Demonstration der Anwendung des EDMR-Mikroskops auf laterale Defektübergitter musste zunächst (wiederum recht zeitaufwändig) eine Degradation von dünnen Filmen bzw. Solarzellen aus a-Si:H identifiziert werden, die eine stabile Messung im Mikroskop erlaubte. Dazu wurden eine Vielzahl von Degradationsmethoden getestet, u.a. Dauerstrich- und gepulste Degradation durch Licht, Elektronenstrahl-Degradation und Degradation durch Effusion von Wasserstoff. Da die zur Verfügung stehenden Proben unter einer gewissen mechanischen Vorspannung waren, führte die letzte Methode zu einem Ablösen der Filme und war damit nicht geeignet. Die lange Messzeit, die mit den EDMR-Mikroskopie-Experimenten verbunden ist, führt darüber hinaus zu einer lichtinduzierten Reduktion der Defektkonzentration in Elektronen-bestrahltem Material, sodass sich nur durch Licht degradierte Proben als für diese Experimente sinnvoll nutzbar herausstellten.

Ein Experiment, das die laterale Auflösung von unterschiedlichen Defektkonzentrationen demonstriert, ist in Abb. 7 zusammengefasst. Hier wurde ein Film, dessen vordere Hälfte degradiert wurde, mit Hilfe eines beweglichen EDMR-Kontaktes untersucht, der in etwa 90  $\mu\text{m}$  Entfernung von einem aufgedampften Cr/Au-Kontakt über die Grenze zwischen dem degradierten und dem nichtdegradierten Teil der Probe geführt wurde. Man erkennt, dass die mittlere EDMR-Signalamplitude beim Übergang vom nichtdegradierten auf das degradierte Material um einen Faktor 2 ansteigt. Die erreichte Auflösung ist, wie zu erwarten, mit ungefähr 50  $\mu\text{m}$  in etwa von der Größe des Abstandes Spitze/aufgedampfter Seitenkontakt.



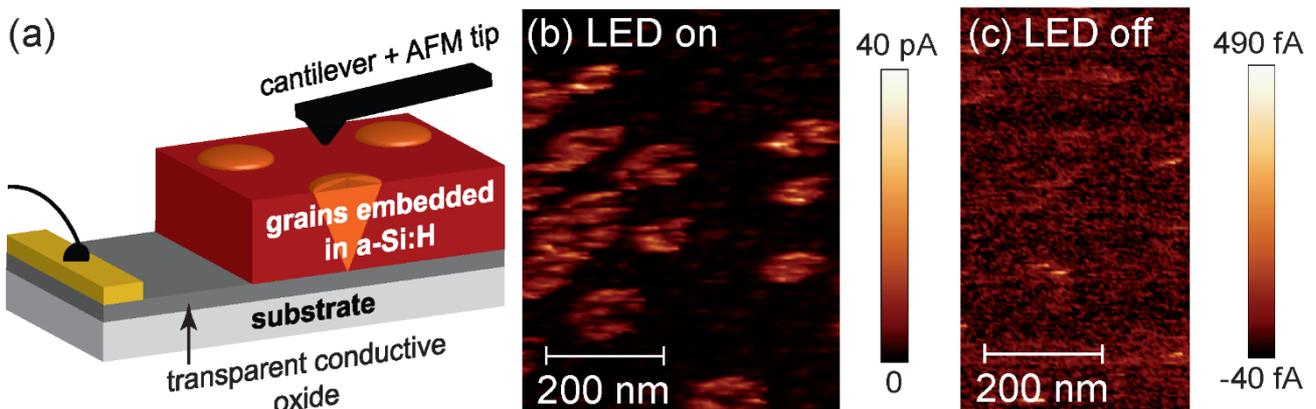
**Abbildung 7 (a)** Untersuchung einer a-Si:H-Dünnschichtprobe, deren vordere Hälfte degradiert wurde, mit Hilfe eines beweglichen EDMR-Kontaktes, der in etwa 90  $\mu\text{m}$  Entfernung von einem aufgedampften Cr/Au-Kontakt über die Grenze zwischen dem degradierten und dem nichtdegradierten Teil der Probe geführt wurde. (b) Die mittlere EDMR-Signalamplitude beim Übergang vom nichtdegradierten auf das degradierte Material steigt um einen Faktor 2 an. Das Mikroskop ist somit in der Lage, laterale Defektstrukturen nachzuweisen.

## AP2.1E Untersuchung der Rekombination in a-Si:H- und $\mu\text{c-Si}$ -Filmen

Das entwickelte EDMR-Mikroskop zeichnet sich im Hinblick auf seine Konstruktion durch eine Besonderheit aus, die für die Messung von komplizierten Heterostrukturen von großem Vorteil ist: Um eine Abschattung durch die AFM-Spitze zu vermeiden, wird die zu untersuchende Probe durch den Probenhalter selbst beleuchtet. Da aus Platzgründen die nötige Optik für das Fokussieren des Lichtes einer externen Beleuchtungsquelle nicht in den Mikroskopkopf eingebaut werden konnte, wurde

eine Leuchtdiode mit aufgebrachtem Lichtleiter, der aus Glas besteht und gleichzeitig als Auflage für die Probe dient (unterer Teil von Abb. 3 (a)), in den Probenhalter integriert. Diese einzigartige Konstruktion erlaubt eine großflächige und homogene Beleuchtung, die u.a. die Untersuchung von Filmen aus a-Si:H und  $\mu\text{c-Si}$  erlaubt.

Ein Beispiel dazu ist in Abb. 8 dargestellt. Abbildung 8 (b) zeigt eine Karte des Photostroms durch einen solchen Mischfilm aus in amorphem Silizium eingebetteten Siliziumkristallen, Abbildung 8 (c) eine Karte des Dunkelstroms. Man erkennt die eingebetteten  $\mu\text{c-Si}$ -Bereiche als hoch photoleitend, während in der Dunkelstromkarte fast keine Struktur vorhanden ist. Diese Art der Beleuchtung erlaubt eine Charakterisierung der heterogenen Strukturen in der Photoleitung auf einem Empfindlichkeitsniveau, das dem der konventionellen cAFM entspricht, ermöglicht zudem aber auch eine homogene Beleuchtung, wie sie in ähnlichen Arbeiten zu cAFM noch nicht demonstriert wurde [6].



**Abbildung 8** Kontaktgeometrie zur Untersuchung der lokalen Photo- und Dunkel leitfähigkeit einer Mischprobe, die aus in amorphem Silizium eingebetteten Siliziumkristallen besteht. (b) zeigt eine Karte des Photostroms, (c) eine Karte des Dunkelstroms

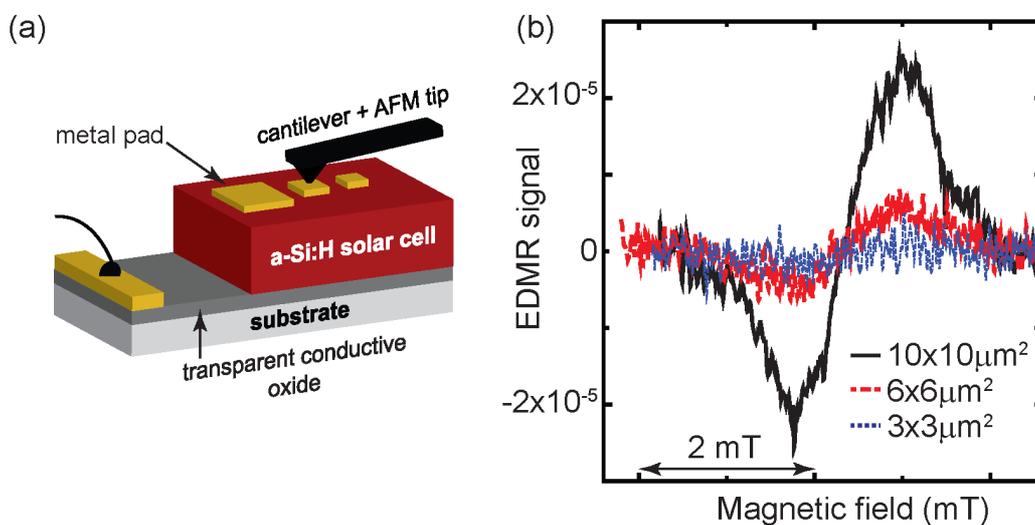
## AP2.1A und F Anwendung der orts aufgelösten EDMR auf Solarzellen und Untersuchung der Skalierbarkeit

Auf der Basis der anderen Arbeitspakete wurde schließlich die EDMR-Mikroskopie auf Solarzellen angewendet und deren Skalierbarkeit untersucht. Da Vorexperimente gezeigt haben, dass eine direkte Untersuchung von Solarzellen in der Geometrie nach Abb. 1 (c) wegen eines zu geringen EDMR-Signals nicht möglich war, wurden pin-Strukturen verwendet, auf die Cr/Au-Kontakte mit unterschiedlicher Größe aufgedampft wurden und die mit Hilfe der beweglichen Spitze ankontaktiert wurden. Abbildung 9 zeigt die Kontaktstruktur sowie die gemessenen EDMR-Spektren.

Unter optimierten Bedingungen (Messung nach Lichtdegradation und unter Beleuchtung mit dem Licht einer blauen LED) war die Beobachtung der EDMR-Signatur von Solarzellen hinunter bis zu Kontaktflächen von  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  möglich (Abb. 9 (b)). Damit wurde zwar die in **Meilenstein 2** anvisierte Ortsauflösung von 200 nm nicht erreicht. Allerdings wurde mit dem hier entwickelten EDMR-Mikroskop eine Empfindlichkeit von 20 fA demonstriert, die der konventioneller EDMR-Systeme ohne beweglichen Kontakt entspricht!

Entscheidend für diese erfolgreichen Experimente ist die weitestgehende Unterdrückung eines Rauschens durch den beweglichen Kontakt. Das Erreichen der dazu notwendigen mechanischen Stabilität hat sich als wesentlich komplizierter herausgestellt, als zu Anfang des Projektes erwartet.

Das Problem ist in Abb. 10 ausführlicher dargestellt. Bei mechanischen Vibrationen arbeitet die (härtere) bewegliche Spitze den metallischen Kontakt auf der Oberfläche der Solarzelle auf, es kommt zur Bildung eines Grabens im Metall, der schließlich zu einer stochastischen Unterbrechung des elektrischen Kontaktes führt, die im linken Panel der Abb. 10 beispielhaft wiedergegeben ist. Eine AFM-Aufnahme eines entsprechenden Grabens zeigt Abb. 11. Dieses Verhalten kann nur durch aufwendige Verfahren unterdrückt werden. Dazu wurde aus Mitteln der TU München eine aktive Schwingungsdämpfung in das EDMR-Mikroskop integriert (siehe Abb. 4 (b)). Zusätzlich wurde für das Experiment eines der extra für Mikroskopie-Anwendungen gebauten Labore des neuen Zentrums für Nanotechnologie und Nanomaterialien (ZNN) des Walter Schottky Instituts zur Verfügung gestellt. Ohne diese Maßnahmen wären die Ergebnisse dieses Arbeitspakets und damit die Highlights des Projektes nicht möglich gewesen.

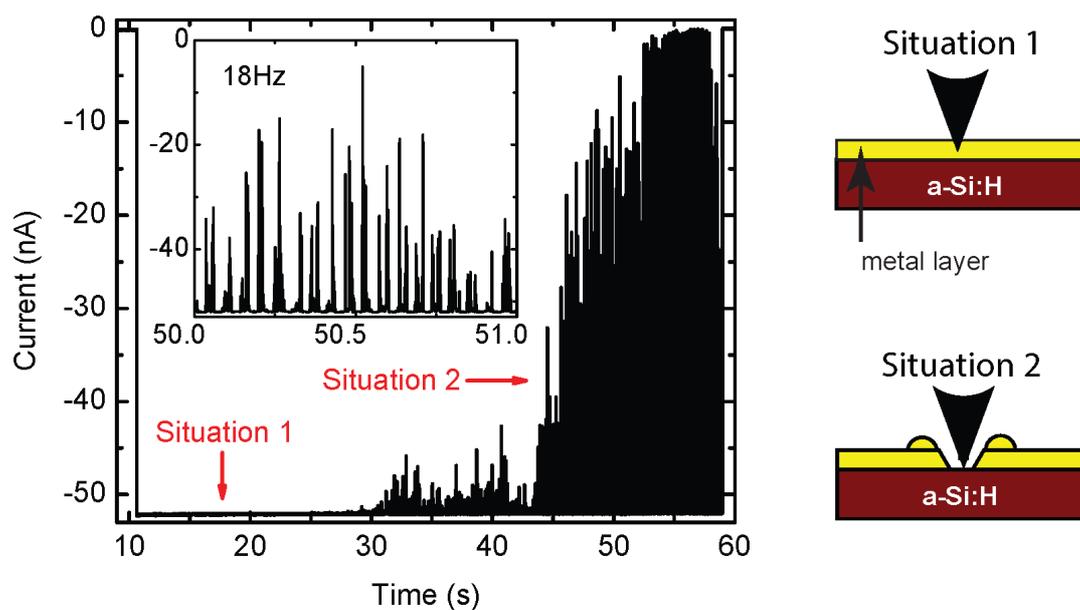


**Abbildung 9 (a)** Kontaktgeometrie zur Untersuchung der Skalierbarkeit der EDMR an amorphen Solarzellen. **(b)** Die für drei verschiedene Kontaktgrößen erhaltenen EDMR-Spektren zeigen, dass eine Auflösung von wenigstens  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  mit dem EDMR-Mikroskop erreicht wurde.

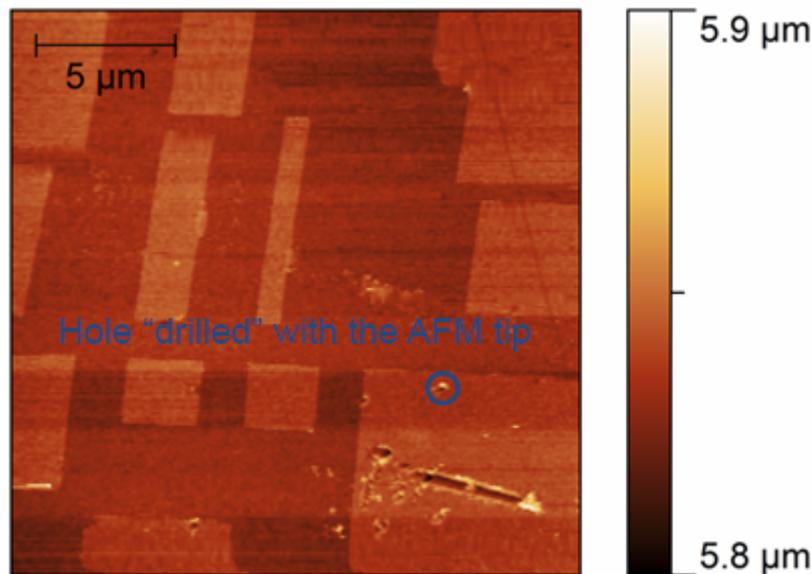
Ein Vergleich der mit dem EDMR-Mikroskop erreichten Empfindlichkeit (in Einheiten von Spins pro Wurzel der Detektionsbandbreite) mit denen anderer konventioneller ESR- und EDMR-Spektrometer ist in Tab. 1 zusammengestellt. Es wird deutlich, dass das EDMR-Mikroskop fast den Nachweisempfindlichkeitsrekord von Ref. [3] einstellt. Jenes Ergebnis wurde allerdings unter Verwendung hochspezifischer Antennenstrukturen erreicht, die zu sehr hohen Mikrowellenfeldern führen und nicht auf abbildende Systeme angewendet werden können.

Method	Temperature	Sensitivity (Spins/Hz <sup>0.5</sup> )	Material system / Line width	Reference
EDMR-Microscope	300 K	≈ 8x10 <sup>6</sup>	a-Si:H 0.8 mT	P1
Continuous ESR	300 K	≈ 6.6x10 <sup>9</sup>	Tempol in Benzen 0.3 mT	5
Continuous ESR	300 K	4.3x10 <sup>9</sup>	DPPH 0.14 mT	10
Continuous EDMR	300 K	≈ 4.5x10 <sup>5</sup>	a-Si:H 0.8 mT	3
Continuous EDMR	5 K	≈ 400	c-natSi:P 0.22 mT	4, 11
pulsed ESR	300 K	3x10 <sup>7</sup>	γ-irradiated SiO <sub>2</sub> <0.1mT	9, 12
pulsed ESR	10 K	3.2x10 <sup>4</sup>	c- <sup>28</sup> Si:P 0.008 mT	9, 13

**Tabelle 1** Zusammenstellung bereits publizierter Empfindlichkeiten von ESR/EDMR-Spektrometern.



**Abbildung 10** Bei mechanischen Vibrationen arbeitet die (härtere) bewegliche Spitze den metallischen Kontakt auf der Oberfläche der Solarzelle auf und es kommt zur Bildung eines Grabens im Metall, der schließlich zu einer stochastischen Unterbrechung des elektrischen Kontaktes führt, wie im linken Teil der Abbildung beispielhaft gezeigt.



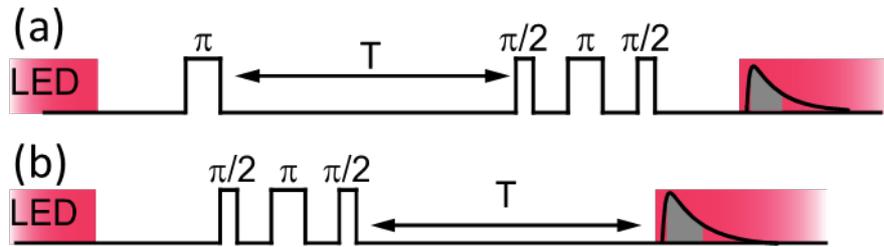
**Abbildung 11** Eine AFM-Aufnahme eines Grabens und mehrerer Löcher, die durch den hohen Anpressdruck der AFM-Spitze in Verbindung mit mechanischen Vibrationen in den Metallkontakt gearbeitet wurden.

## AP2.1G Erhöhung der Ortsauflösung durch plasmonische und nanomagnetische Sonden

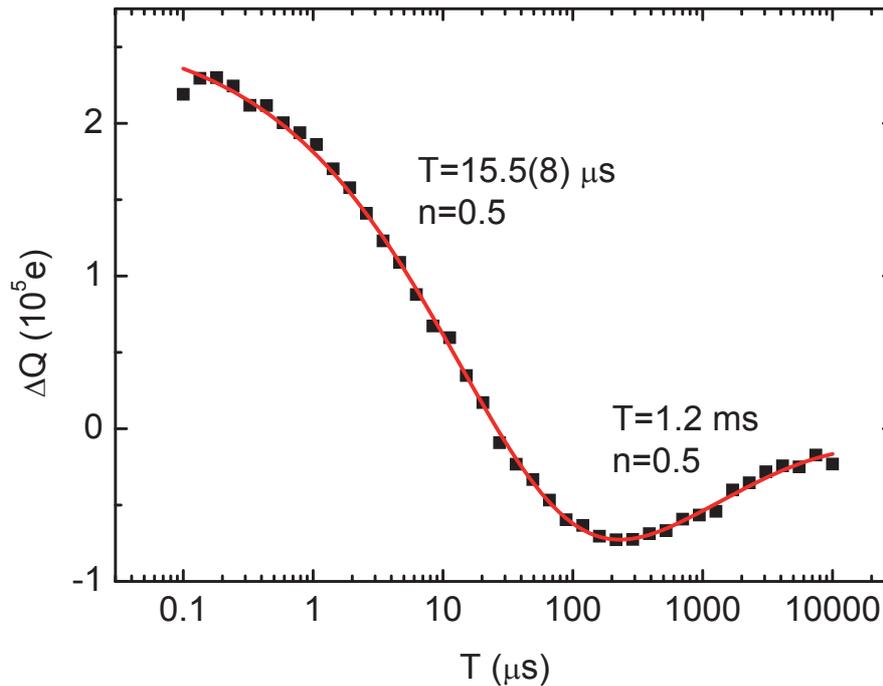
Die aufwendigen Arbeiten an AP2.1F haben eine weitere Optimierung mit Hilfe anderer Sonden nicht mehr erlaubt.

## AP2.1H Korrelation der ortsaufgelösten EDMR mit Messungen der Rekombinationslebensdauer

In der vorangehenden Arbeitspaketen wurde EDMR ausschließlich im Dauerstrich-Modus verwendet, d. h. die Mikrowelle wurde kontinuierlich eingestrahlt. Die Mikrowelle lässt sich jedoch auch vorteilhaft pulsen, wie die Kollegen des HZB 2003/2006 zeigten. Zur Messung der Rekombinationszeiten ist es jedoch notwendig, auch die optische Anregung der Ladungsträger zu zeitlich zu variieren. Entsprechende Pulssequenzen zur Messung der Rekombinationszeit von Elektronen und dangling bond-Defekten mit antiparalleler relativer Spinorientierung (Abb. 12 (a)) und paralleler Spinorientierung (Abb. 12 (b)) wurden im Rahmen dieses AP entwickelt [V3, P2]. Da der Überlapp der Resonanzsignaturen von Elektronen im Leitungsbandausläufer und von dangling bonds in a-Si:H eine eindeutige Trennung in gepulsten EDMR-Experimenten nicht erlaubt, wurden diese Messungen zunächst an Phosphor-dotierten kristallinen Siliziumwafern durchgeführt. Diese Strukturen entsprechen den Emittern in Solarzellen aus kristallinem Silizium und sind daher direkt für die Photovoltaik relevant. Abbildung 13 zeigt die so gewonnenen Ergebnisse, mit Zeiten von 15 μs und 1,2 ms für die beiden Rekombinationen.



**Abbildung 12** Pulssequenzen zur Messung der Rekombinationszeit von Elektronen und dangling bond-Defekten mit (a) antiparalleler relativer Spinorientierung und (b) paralleler Spinorientierung.



**Abbildung 13** Zerfall des Detektionsecho in Abhängigkeit der Wartezeit  $T$ . Die beiden Zeitkonstanten  $15 \mu\text{s}$  und  $1,2 \text{ ms}$  entsprechenden den Rekombinationszeiten der Spinpaare mit antiparalleler bzw. paralleler Spinausrichtung.

Schließlich wurde ein Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit der gepulsten EDMR entwickelt, das auf sog. phase-cycling und schneller Modulation beruht und somit niederfrequentes Rauschen unterdrückt [V2]. Es beruht auf der Variation der Phase eines (oder mehrerer) Mikrowellenpulse, wie in Abb. 14 dargestellt. Eine schnelle Modulation der Phase erhöht das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in Experimenten an der TU München um etwa einen Faktor 100 und erlaubt damit hochgenaue Messungen z.B. der Hyperfeinstruktur von dangling bond-Defekten an der Si/SiO<sub>2</sub>- oder auch Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Grenzfläche [V4]. Es ist zu hoffen, dass die hier entwickelten neuen hochempfindlichen Methoden in Zukunft auch relevante strukturelle Information an Rekombinationszentren in a-Si:H liefern [7].

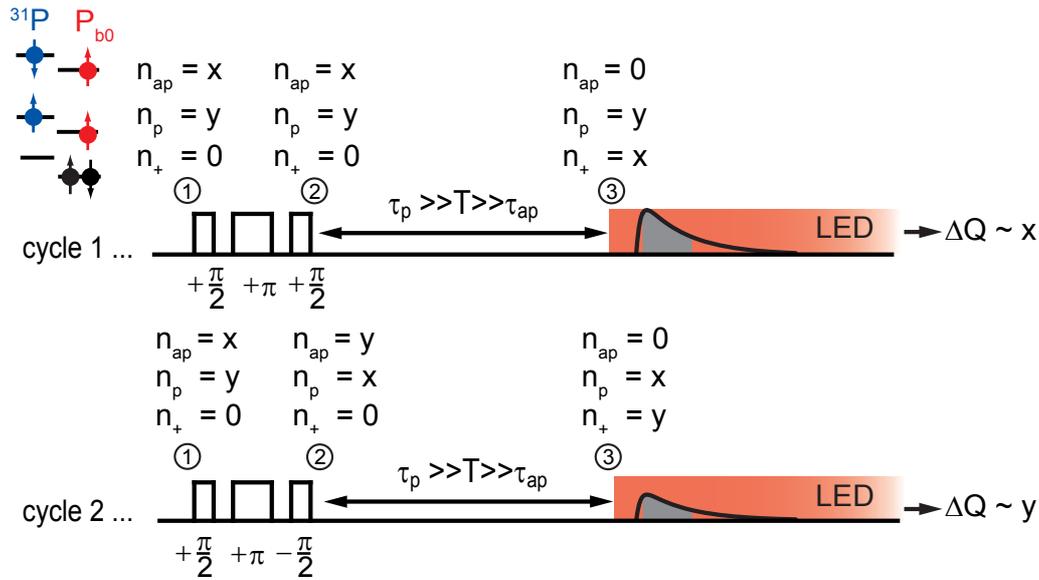


Abbildung 14 Pulsschema zur Lock-in-Detektion gepulster EDMR-Signale.

## Investitionen

Die Investitionsmittel wurden hauptsächlich für ein sehr modulares Kraftmikroskop verwendet, das bei hohen Magnetfeldern und tiefen Temperaturen arbeiten kann. Die flexible Steuerungssoftware wurde auf die Bedürfnisse der EDMR angepasst. Das Auslesen der Auslenkung des Kantilevers der AFM-Spitze geschieht mittels eines speziellen Infrarotlasers, um keine Photoleitung in den zu untersuchenden Proben anzuregen. Das auf der Basis dieses AFM entwickelte EDMR-Mikroskop ist unter AP2.1B ausführlich beschrieben.

Das EDMR-Mikroskop lässt sich mit Hilfe eines Kryostaten auf Helium-Temperaturen um 5 K abkühlen. Damit sollten sich die Vibrationen, die die Kontaktqualität beeinträchtigen, nochmals deutlich verringern lassen. Auch lassen sich viele Testsysteme, die von hohem Interesse für die orts aufgelöste Messung spinabhängigen Transports von Interesse sind wie z.B. Phosphor-Donatoren in kristallinem Silizium, erst bei tiefen Temperaturen untersuchen. Als Beispiel für die Anwendung der hier entwickelten Mikroskops bei tiefen Temperaturen zeigt Abb. 15 eine cAFM-Karte eines c-Si Wafer bei 30 K, in dem ein leitfähiger Kanal durch Implantation von Phosphor-Atomen generiert wurde.

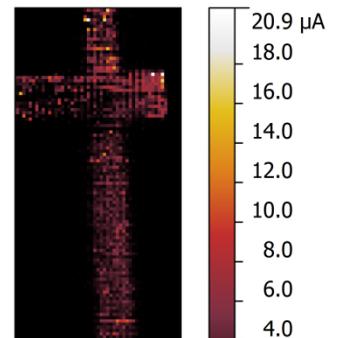


Abbildung 15 cAFM-Karte eines c-Si Wafers bei 30K unter Verwendung des Kryostaten. Die hellen Bereiche entsprechen einem leitfähigen Kanal, der durch das Implantieren von Phosphor-Atomen erzeugt wurde.

Die aufgrund eines Aufstockungsantrags bewilligte Aufrüstung der Mikrowellenbrücke hat die sehr erfolgreichen Untersuchungen des AP21.H zu Pulssequenzen ermöglicht.

## **Bewertung der Forschungs- und Entwicklungsergebnisse und des Nutzens**

Das Projekt hat es erlaubt, die hochempfindliche Methode der elektrisch detektierten magnetischen Resonanz um eine höchst wichtige Facette, die Ortsauflösung, zu erweitern. Parallel zu dieser Entwicklung erfolgte die Erweiterung dieser Methode auch im Hinblick auf gepulste Anregung, wobei dieses Projekt erstmalig die gepulste optische Anregung von Ladungsträgern in der EDMR demonstrieren und nutzen konnte. Zusammen mit der Erweiterung der Frequenzspektrums durch die Kollegen der FU Berlin ist somit im Rahmen von EPR-Solar ein ganz erheblicher methodischer Fortschritt auf dem Gebiet der magnetischen Resonanz erreicht und publiziert worden. Dieser Vorsprung sollte es ermöglichen, auch in den nächsten Jahren führend an der Entwicklung und Anwendung magnetischer Resonanzverfahren zur Untersuchung von Defekten in Halbleiterbauelementen, insbesondere zur photovoltaischen Energiewandlung, arbeiten zu können. So fördert die DFG bereits eine Weiterverwendung des hier entwickelten Mikroskops in der Quanteninformationsverarbeitung im Rahmen des SFB 631. Diese Ergebnisse wurden möglich durch die Zurverfügungstellung einer Doktorandenstelle sowie der Komponenten eines hochmodernen und hochflexiblen Kraftmikroskops durch den Zuwendungsgeber, während die restlichen Komponenten u.a. zur Schwingungsdämpfung durch den Zuwendungsempfänger bereitgestellt wurden.

## **Arbeiten anderer Forschungsgruppen im Berichtszeitraum**

Die Arbeitsgruppe von A. Blank (Technion, Haifa) arbeitet seit mehreren Jahren an der Weiterentwicklung gepulster ESR-Spektrometer für bildgebende Verfahren mit einer angestrebten Ortsauflösung  $< 1 \mu\text{m}$ . Hierfür wurde ein spezieller Tieftemperaturmesskopf für ein ESR-Mikroskop entwickelt, der in Ref. [8,9] ausführlich beschrieben ist. Als Resonator kommt ein sog. Surface Loop-Gap-Resonator zum Einsatz, der sich durch ein sehr kleines aktives Volumen in der Größenordnung einiger tausend  $\mu\text{m}^3$  auszeichnet. Die Ortsauflösung wird durch den Einsatz von Gradientenfeldern in allen drei Raumrichtungen erreicht. Mit diesem Aufbau konnte für eine isotoopenreine, phosphordotierte kristalline  $^{28}\text{Si}$  Probe bei einer Temperatur von 9.5 K eine Auflösung von ungefähr  $0.5 \times 0.75 \times 10 \mu\text{m}^3$  im gepulsten ESR-Betrieb demonstriert werden. In den veröffentlichten technischen Zeichnungen des Tieftemperaturmesskopfes sind bereits die für einen EDMR-Betrieb nötigen Anschlüsse vorgesehen. Es ist also in absehbarer Zeit mit ersten Ergebnissen zu EDMR-Experimenten zu rechnen, in denen die Ortsauflösung mittels Gradientenfeldern erzeugt wird, komplementär zu den in diesem Projekt untersuchten beweglichen Kontakten. Jedoch ist zu vermuten, dass die Empfindlichkeit der Experimente mit Gradientenfeldern durch dieselben Rauschprozesse limitiert werden wird, die auch die oben beschriebene Ortsauflösung beschränken.

## Veröffentlichungen des Projekts

### Veröffentlichungen in referierten Zeitschriften

- V1. *Electrically Detected Double Electron Electron Resonance: Exchange Interaction of  $^{31}\text{P}$  Donors and  $\text{Pb}_0$  Defects at the Si/SiO<sub>2</sub> Interface*  
M. Suckert, F. Hoehne, L. Dreher, M. Kuenzl, H. Huebl, M. Stutzmann, M. S. Brandt  
Molecular Physics, im Druck (TMPH-2013-0304)
- V2. *Lock-in detection for pulsed electrically detected magnetic resonance*  
F. Hoehne, L. Dreher, J. Behrends, M. Fehr, H. Huebl, K. Lips, A. Schnegg, M. Suckert, M. Stutzmann, M. S. Brandt  
Reviews of Scientific Instruments **83**, 043907 (2012)
- V3. *Nuclear Spin Dynamics of Ionized Phosphorus Donors in Silicon*  
L. Dreher, F. Hoehne, M. Stutzmann, M. S. Brandt  
Physical Review Letters **108**, 027602 (2012)  
ausgewählt für Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology **25**, Februar 2012, und Virtual Journal of Quantum Information **12**, Februar 2012
- V4. *Electrically detected electron-spin-echo envelope-modulation: A highly sensitive technique for resolving complex interface structures*  
F. Hoehne, J. Lu, A. R. Stegner, M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rohrmüller, W. G. Schmidt, U. Gerstmann  
Physical Review Letters **106**, 196101 (2011)
- V5. *Coplanar stripline antenna design for optically detected magnetic resonance on semiconductor quantum dots*  
F. Klotz, H. Huebl, D. Heiss, K. Klein, J. J. Finley, M. S. Brandt  
Reviews of Scientific Instruments **82**, 074707 (2011)
- V6. *High-resolution electrical detection of free induction decay and Hahn echoes in phosphorus-doped silicon*  
J. Lu, F. Hoehne, A. R. Stegner, L. Dreher, M. Stutzmann, M. S. Brandt, H. Huebl  
Physical Review B **83**, 235201 (2011)  
ausgewählt für Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology **23**, Juni 2011, und Virtual Journal of Quantum Information **11**, Juni 2011
- V7. *Electrical Detection of Coherent Nuclear Spin Oscillations in Phosphorus-Doped Silicon Using Pulsed ENDOR*  
F. Hoehne, L. Dreher, H. Huebl, M. Stutzmann, M. S. Brandt  
Physical Review Letters **106**, 187601 (2011) Editors' Suggestion  
ausgewählt für Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology **23**, Mai 2011, und Virtual Journal of Quantum Information **11**, Mai 2011

## Preprints

- P1. *The EDMR Microscope - Combining Conductive Atomic Force Microscopy with Electrically Detected Magnetic Resonance*  
K. Klein, B. Hauer, B. Stoib, M. Trautwein, S. Matich, H. Huebl, O. Astakhov, F. Finger, R. Bittl, M. Stutzmann, M. S. Brandt  
arXiv:1308.3167; eingereicht bei Review of Scientific Instruments (14.8.2013)
- P2. *Time Constants of Spin-Dependent Recombination Processes*  
F. Hoehne, L. Dreher, M. Suckert, D. P. Franke, M. Stutzmann, M. S. Brandt  
arXiv:1307.4039; Physical Review B, im Druck

## Konferenzbeiträge

- K1. *EDMR in an Atomic Force Microscope*  
K. Klein, B. Hauer, B. Stoib, M. Trautwein, F. Hrubesch, M. Stutzmann, M. S. Brandt  
Workshop „Spins as Functional Probes in Solar Energy Research“, Berlin (2013)
- K2. *Recent Progress in Pulsed EDMR*  
M. S. Brandt  
Workshop „Spins as Functional Probes in Solar Energy Research“, Berlin (2013)
- K3. *Electrically Detected Magnetic Resonance of a-Si:H Films: The Influence of the Contact Geometry*  
K. Klein, B. Hauer, S. Matich, O. Astakhov, F. Finger, M. Stutzmann, M. S. Brandt  
Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco (2012)
- K4. *Spatially resolving magnetic resonance by scanning EDMR (sEDMR)*  
K. Klein, B. Hauer, B. Stoib, M. Trautwein, M. Stutzmann, M. S. Brandt  
Workshop “Advanced EPR for material and solar energy research”, Berlin (2011)
- K5. *Pulsed electrically detected magnetic resonance of electron and nuclear spins*  
F. Hoehne, L. Dreher  
Workshop “Advanced EPR for material and solar energy research”, Berlin (2011)
- K6. *Defects and recombination in disordered silicon: a look back*  
M. Stutzmann  
Workshop “Advanced EPR for material and solar energy research”, Berlin (2011)
- K7. *Paramagnetic states in Phosphorus-doped  $\mu\text{-Si}$*   
K. Klein, M. Eberl, O. Ashtakov, F. Finger, M. Stutzmann, M. S. Brandt  
23<sup>rd</sup> International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Utrecht, 2009
- K8. *Investigation of defect and phosphorus related states in very thin films of  $\mu\text{-Si}$*   
K. Klein, M. Eberl, B. Stoib, A. R. Stegner, M. Stutzmann, M. S. Brandt, O. Ashtakov, F. Finger  
DPG Frühjahrstagung, Dresden, 2009

- K9. *Scanning EDMR – Developing A New Magnetic Resonance Technique*  
K. Klein, M. Trautwein, B. Stoib, M. Stutzmann, M. S. Brandt  
1<sup>st</sup> International Workshop on the Staebler-Wronski Effect, Berlin, 2009
- K10. *Kinetics of the light-induced degradation of a-Si:H*  
M. S. Brandt  
1<sup>st</sup> International Workshop on the Staebler-Wronski Effect, Berlin, 2009
- K11. *The Staebler-Wronski-Effect: what we know and what we don't know...*  
M. Stutzmann  
1<sup>st</sup> International Workshop on the Staebler-Wronski Effect, Berlin, 2009
- K12. *Spin-Pair Formation in Phosphorus-Doped Silicon*  
F. Hoehne, H. Huebl, B. Galler, A. R. Stegner, M. Stutzmann, M. S. Brandt  
Materials Research Society, Fall Meeting 2008, Boston

## Literaturangaben

1. *Light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon: A systematic study*  
M. Stutzmann, W. B. Jackson, C. C. Tsai, Physical Review B **32**, 23 (1985).
2. *An alternative degradation method for amorphous hydrogenated silicon: The constant degradation method*  
M.S. Brandt, M. Stutzmann, Journal of Applied Physics **75**, 2507 (1994)
3. *Carrier transport in amorphous silicon-based thin-film transistors studied by spin-dependent transport*  
G. Kawachi, C. F. O. Graeff, M.S. Brandt, M. Stutzmann, Physical Review B **54**, 7957 (1996)
4. *Electrically detected magnetic resonance in ion-implanted Si:P nanostructures*  
D. R. McCamey, H. Huebl, M. S. Brandt, W. D. Hutchinson, J. C. McCallum, R. G. Clark, A. R. Hamilton, Applied Physics Letters **89**, 182115 (2006).
5. *New Frontiers in X-Band CW-EPR Sensitivity*  
D.C. Maier, Bruker Reports **114**, 13 (1997)
6. *Local photoconductivity of microcrystalline silicon thin films measured by conductive atomic force microscopy*  
M. Ledinsky, A. Fejfar, A. Vetushka, J. Stuchlik, B. Rezek, and J. Kocka, Physica Status Solidi RRL **5**, 373 (2011).
7. *Electrical detection of electron-spin-echo envelope modulations in thin-film silicon solar cells*  
M. Fehr, J. Behrends, S. Haas, B. Rech, K. Lips, A. Schnegg, Physical Review B **84**, 193202 (2011).
8. *Cryogenic electron spin resonance microimaging probe*  
Y. Twig, E. Dikarov, A. Blank, Journal of Magnetic Resonance **218**, 22 (2012)
9. *Induction-detection electron spin resonance with sensitivity of 1000 spins: En route to scalable quantum computations*  
A. Blank, E. Dikarov, R. Shklyar, Y. Twig, Physics Letters A **377**, 1937 (2013)
10. *Planar microresonators for EPR experiments*  
R. Narkowicz, D. Suter, R. Stonies, Journal of Magnetic Resonance **175**, 275 (2005).
11. *Coherent spin manipulation and electrical detection of phosphorus donor spins in silicon*  
H. Huebl, Doktorarbeit, Walter Schottky Institut, TU München (2007)
12. *Paramagnetic Resonance of Lattice Defects in Irradiated Quartz*  
R. A. Weeks, Journal of Applied Physics **27**, 1376 (1956).
13. *Electron spin relaxation times of phosphorus donors in silicon*  
A. M. Tyryshkin, S. A. Lyon, A. V. Astashkin, A. M. Raitsimring, Physical Review B **68**, 193207 (2003).