

# Materialien und Bauelemente auf der Basis von mikrokristallinen SiGe:H und amorphen SiC:H Legierungen

Detektion des nahen infraroten und ultravioletten Spektralbereichs

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von  
**Mathias Krause**  
aus Bramsche

Jülich  
September 2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Heribert Wagner  
Korreferent: Prof. Dankward Schmid

Tag der mündlichen Prüfung: 08.01.2002

## Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Materialien und Bauelementen, die der Detektion des nahen infraroten (NIR) und ultravioletten (UV) Spektralbereichs dienen und mittels eines Niedertemperatur-PECVD Prozesses hergestellt werden.

Aufgrund ihrer kleinen Bandlücke wurden als Absorbermaterialien für NIR Strahlung mikrokristallines Silizium Germanium ( $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ) und Germanium ( $\mu\text{c-Ge:H}$ ) gewählt, die mit einem in Wasserstoff verdünnten Gemisch der Prozeßgase Silan und German präpariert wurden. Über den Germangehalt im Plasma wird die Germaniumkonzentration im Festkörper verändert, während die Wasserstoffverdünnung maßgeblich die Mikrostruktur der Schichten beeinflusst. Mit abnehmender Wasserstoffverdünnung geht bei festem Germangehalt das mikrokristalline Wachstum infolge einer Ausweitung der heterogenen, substratnahen Wachstumszone in ein amorphes Wachstum über. Begleitet wird der Übergang von einem starken Abfall der Dunkelleitfähigkeit. Erhöht man den Germaniumgehalt, verschiebt sich der Übergang zu höheren Wasserstoffverdünnungen, die optische Absorption steigt stark an und die Defektdichte nimmt zu.

$\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  und  $\mu\text{c-Ge:H}$  Schichten wurden als 200 nm dünne intrinsische Absorber in PIN Dioden eingebaut. Dioden mit guten optoelektronischen Eigenschaften konnten in einem schmalen Parameterbereich der Wasserstoffverdünnung des Absorbers realisiert werden. Die Grenzen dieses Bereichs werden für hohe Wasserstoffverdünnungen durch einen hohen Dunkelstrom und im Falle niedriger Verdünnungen durch den Einfluß des heterogenen Wachstums bestimmt. Wird der Germangehalt erhöht, verschiebt sich dieser schmale Parameterbereich zu höheren Wasserstoffverdünnungen und mit der Zunahme der Defektdichte verringert sich die Sammeleffizienz der Dioden. Die höhere Absorption im NIR führt jedoch zu einem Gewinn in der langwelligen spektralen Antwort. Diese konnte durch die Implementierung sowohl rauher Substrate als auch effizienter Rückkontakte deutlich angehoben werden. Für eine germaniumreiche Diode mit einer Absorberschichtdicke von nur 200 nm wurde eine spektrale Empfindlichkeit im Kurzschlußfall von 19% bei einer Wellenlänge von 1.1  $\mu\text{m}$  erreicht.

Für die Entwicklung von UV sensitiven Dioden wurden amorphe Silizium Kohlenstoff Legierungen (a-Si(C):H) als Absorbermaterialien eingesetzt. Da die Optimierung des Diodendesigns im Vordergrund stand, wurden sowohl Dioden in Substrat- und Superstratkonfiguration als auch PIN und PN Dioden untersucht. Eine optimierte PIN Struktur in Substratkonfiguration mit semitransparentem Silberfrontkontakt zeigt hier bei einer Wellenlänge von 310 nm eine Quanteneffizienz von 36% und eine hohe Unterdrückung der Antwort im sichtbaren Spektralbereich. Über eine Erhöhung der Schichtdicke des Silberfrontkontaktes läßt sich zudem die Empfindlichkeit dieses Sensors von einem breitbandigen UV- zu einem schmalbandigen UV-B-Spektrum variieren.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Einführung in die Dünnsensoren</b>	<b>5</b>
1.1 Das optische Spektrum . . . . .	5
1.2 Technologie kristalliner Halbleiter . . . . .	6
1.3 Multikanalsensoren in Dünnsensortechnologie . . . . .	7
<b>2 Präparation und Charakterisierung</b>	<b>11</b>
2.1 Material . . . . .	11
2.1.1 Präparation . . . . .	11
2.1.2 Materialcharakterisierung . . . . .	12
2.2 Bauelemente . . . . .	15
2.2.1 Präparation . . . . .	15
2.2.2 Modelle zur Beschreibung der Bauelemente . . . . .	16
2.2.3 Charakterisierung der Bauelemente . . . . .	19
2.2.4 Einfluß eines Serienwiderstands . . . . .	23
<b>3 Mikrokristallines (Silizium) Germanium</b>	<b>27</b>
3.1 Grundlagen verwandter Materialien . . . . .	27
3.1.1 Mikrokristallines Wachstum: $\mu\text{c-Si:H}$ . . . . .	27
3.1.2 Kristallines Silizium Germanium . . . . .	29
3.1.3 Bisherige Untersuchungen an $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ und $\mu\text{c-Ge:H}$ . . . . .	30
3.2 Materialeigenschaften von $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ . . . . .	32
3.2.1 Präparation . . . . .	32
3.2.2 Struktur und Komposition . . . . .	33
3.2.3 Optische Eigenschaften . . . . .	49
3.2.4 Elektrische Eigenschaften . . . . .	58
3.2.5 Zusammenfassung . . . . .	66
3.3 Materialeigenschaften von $\mu\text{c-Ge:H}$ . . . . .	67

3.3.1	Präparation . . . . .	67
3.3.2	Struktur . . . . .	67
3.3.3	Optische Eigenschaften . . . . .	72
3.3.4	Elektrische Eigenschaften . . . . .	74
3.3.5	Zusammenfassung . . . . .	75
<b>4</b>	<b>Mikrokristalline (Silizium) Germanium Dioden zur NIR Detektion</b>	<b>77</b>
4.1	Wissenschaftliches Umfeld . . . . .	77
4.1.1	Bisherige Arbeiten an $\mu\text{c-Si:H}$ Dioden . . . . .	77
4.1.2	Bisherige Arbeiten an $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ Dioden . . . . .	78
4.2	Verdünnungsserie von $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ Dioden mit 10% Germangehalt . . . . .	79
4.2.1	Präparation . . . . .	79
4.2.2	Die Diode im Dunkeln . . . . .	80
4.2.3	Die beleuchtete Diode . . . . .	84
4.2.4	Zusammenfassung . . . . .	95
4.3	Verdünnungsserien von $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ -Dioden bis zu 30% Germangehalt . . . . .	96
4.3.1	Präparation . . . . .	96
4.3.2	Die Diode im Dunkeln . . . . .	96
4.3.3	Die beleuchtete Diode . . . . .	100
4.3.4	Zusammenfassung . . . . .	107
4.4	Weitere Optimierungsmöglichkeiten . . . . .	108
4.4.1	Depositionsparameter des Absorbers: Die Leistung . . . . .	108
4.4.2	Absorberdesign: Dickenvariation . . . . .	112
4.4.3	Diodendesign: Rauhe Substrate und effiziente Rückreflektoren . . . . .	114
4.4.4	Zusammenfassung . . . . .	118
4.5	Mikrokristalline Germanium Dioden . . . . .	119
4.5.1	Präparation . . . . .	119
4.5.2	Messungen bei 200K . . . . .	120
4.5.3	Temperaturabhängige Messungen $200\text{ K} < T < 300\text{ K}$ . . . . .	125
4.5.4	Zusammenfassung . . . . .	130
<b>5</b>	<b>Dünne amorphe Silizium (Kohlenstoff) Dioden zur UV Detektion</b>	<b>131</b>
5.1	Grundlagen . . . . .	131
5.1.1	Amorphe Materialien . . . . .	131
5.1.2	Bisherige UV-Sensoren auf Basis von $\text{a-Si(C):H}$ . . . . .	132
5.2	Optimierung der Dioden . . . . .	132

5.2.1	Dioden in Superstratkonfiguration . . . . .	133
5.2.2	Diodendesign in Substratkonfiguration . . . . .	137
5.2.3	Variationen des Silber-Frontkontaktes . . . . .	141
5.3	Zusammenfassung . . . . .	143
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>145</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Das optische Spektrum . . . . .	5
1.2	Skizze eines Dreifarbensensors mit der spektralen Empfindlichkeiten der drei Dioden . . . . .	9
2.1	Super- und Substratkonfiguration als Bauelementkonzepte . . . . .	15
2.2	Dunkelkennlinie und Ersatzschaltbild einer realen Diode . . . . .	20
2.3	Einfluß eines Serienwiderstandes in Abhängigkeit der Kenngrößen der Diode . . . . .	24
3.1	Skizze des Wachstums von $\mu\text{c-Si:H}$ in Abhängigkeit der Wasserstoffverdünnung . . . . .	28
3.2	Direkte und indirekte Bandlücke von unverspanntem $\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ und verspanntem $\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . . . . .	30
3.3	Depositionsraten für Schichten bei 30 W und $\text{GC} = 10\%$ , $20\%$ und $30\%$ und bei 10 W und $\text{GC} = 10\%$ als Funktion von $(\text{S}+\text{G})\text{C}$ . . . . .	32
3.4	Ramanspektren für drei hochverdünnte Schichten mit $\text{GC} = 10\%$ , $20\%$ und $30\%$ und 30W . . . . .	34
3.5	Ramanspektren für $\text{GC} = 10\%$ und $\text{GC} = 30\%$ mit verschiedener Verdünnung bei 30 W . . . . .	35
3.6	Ramanspektren bei $\text{GC} = 10\%$ und ausgewählten $(\text{S}+\text{G})\text{C}$ bei verschiedener Depositionsleistung . . . . .	36
3.7	Ge Konzentrationsprofil der $10\%$ Verdünnungsserie bei 30 W . . . . .	37
3.8	Ge Konzentrationen der Verdünnungsserien mit $\text{GC} = 10\%$ , $20\%$ und $30\%$ , über SIMS und RBS bestimmt . . . . .	38
3.9	Skizze des Komposition und Struktur in Abhängigkeit de Wasserstoffverdünnung . . . . .	40
3.10	Peakpositionen der drei Hauptschwingungsmoden für Schichten mit hoher Wasserstoffverdünnung im Vergleich zu Literaturdaten . . . . .	44
3.11	Position des Si-Si Peaks bei $\text{GC} = 10\%$ , $20\%$ und $30\%$ und bei 10 W und 30 W als Funktion von $(\text{S}+\text{G})\text{C}$ . . . . .	47

3.12	Position des Si-Si Peaks bei GC = 10% und bei 10 W und 30 W als Funktion von (S+G)C . . . . .	48
3.13	Optische Absorption der Verdünnungsserie für GC = 10% und 30 W . . .	49
3.14	Optische Absorption der Verdünnungsserien für GC = 20% und 30% bei 30 W . . . . .	50
3.15	Optische Absorption der Verdünnungsserie bei GC = 10% und einer Depositionsleistung von 10 W . . . . .	51
3.16	Optische Absorption der hochverdünnten, stark kristallinen Schichten innerhalb der Verdünnungsserien bei 30 W . . . . .	53
3.17	Optische Absorption der annähernd amorphen Schichten innerhalb der Verdünnungsserien . . . . .	57
3.18	Dunkel- und Photoleitfähigkeit der Verdünnungsserien mit GC = 10%, GC = 20% und GC = 30% bei 30W . . . . .	59
3.19	Dunkel- und Photoleitfähigkeit der bei 10 W und 30 W deponierten Schichten mit GC = 10% . . . . .	60
3.20	Dunkelleitfähigkeit der drei hochverdünnten $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ Schichten im Vergleich mit intrinsischen Leitfähigkeiten von c- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ bei Raumtemperatur . . . . .	61
3.21	Ramanspektren der $\mu\text{c-Ge:H}$ Schichten mit (G)C = 0.2%, 0.5% und 1.0% mit unterschiedlicher Anregungs-/Detektionsrichtung . . . . .	68
3.22	Hellfeld TEM Aufnahmen und Feinbereichsbeugungsbilder für $\mu\text{c-Ge:H}$ Schichten mit (G)C = 0.5% und 1.0% . . . . .	69
3.23	Absorptionskoeffizient der $\mu\text{c-Ge:H}$ Schichten mit (G)C = 0.2%, 0.5% und 1.0% . . . . .	72
3.24	Dunkelleitfähigkeit der $\mu\text{c-Ge:H}$ Schichten als Funktion des Germangehaltes (G)C im Vergleich zu den Dunkelleitfähigkeiten einer kristallinen Probe . . . . .	74
4.1	Skizze der $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ PIN Diode . . . . .	79
4.2	Dunkelkennlinien der Verdünnungsserie bei GC = 10% . . . . .	81
4.3	Solarzellenkenngrößen der GC = 10% Verdünnungsserie . . . . .	84
4.4	Quanteneffizienz der GC = 10% Verdünnungsserie bei U = 0 V . . . . .	85
4.5	Einfluß der Rekombinationsprozesse der GC = 10% Verdünnungsserie . . . . .	87
4.6	Gemessene Quanteneffizienz für (S+G)C = 2.5% im Vergleich zum extrapolierten Anteil absorbierter Photonen . . . . .	89
4.7	Spannungsabhängige QE der GC = 10% Verdünnungsserie . . . . .	91

4.8	Temperaturabhängige Quanteneffizienzmessungen an drei Dioden der GC = 10% Verdünnungsserie . . . . .	92
4.9	Dunkelkennlinien der Verdünnungsserien bei GC = 20% und 30% . . . . .	97
4.10	Sättigungsstromdichten und Idealitätsfaktoren der Verdünnungsserien bei GC = 10%, 20% und 30% . . . . .	98
4.11	Offene Klemmenspannung und Kurzschlußstromdichte für die Verdünnungsserien mit GC = 10%, 20% und 30% . . . . .	101
4.12	Füllfaktor für die Verdünnungsserien mit GC = 10%, 20% und 30% . . . . .	102
4.13	Quanteneffizienzen der Verdünnungsserien für GC = 20% und GC = 30% . . . . .	103
4.14	Spannungsabhängige QE der Verdünnungsserien für GC = 20% und 30% . . . . .	104
4.15	Einfluß der Rekombinationsprozesse auf den FF der GC = 10% Verdünnungsserie . . . . .	106
4.16	Sättigungsstromdichte und Diodenidealitätsfaktor für die Verdünnungsserien bei Leistungen mit 10 W und 30 W . . . . .	109
4.17	Vergleich der Kurzschlußströme und Füllfaktoren FF als Funktion von (S+G)C für zwei verschiedene Leistungen 10 W und 30 W für GC = 10% und GC = 20% . . . . .	111
4.18	Solarzellkenngrößen der Dioden bei (G)C = 10% und (S+G)C = 2.5% als Funktion der Absorberschichtdicke . . . . .	113
4.19	Quanteneffizienzen QE im Kurzschlußfall und $QE(-0.2V)/QE(0V)$ der Dioden der Dickenserie bei (G)C = 10% und (S+G)C = 2.5% . . . . .	114
4.20	Quanteneffizienzen QE der Diode mit GC = 10% und (S+G)C = 2.5% auf glattem und rauhem Substrat. Abschätzung der optischen Wegverlängerung durch Lichtstreuung und -reflexion . . . . .	115
4.21	Quanteneffizienzen QE der Dioden mit GC = 10%, 20% und 30% auf rauhem Substrat mit TCO/Silber Rückreflektor . . . . .	117
4.22	Dunkelstromkennlinien der Verdünnungsserien der $\mu c$ -Ge:H-Dioden . . . . .	120
4.23	Solarzellenkenngrößen der Verdünnungsserie der $\mu c$ -Ge:H Dioden bei T = 200 K . . . . .	121
4.24	Methode zur Separation des Serienwiderstands . . . . .	123
4.25	Füllfaktoren der Verdünnungsserie und der Diode mit modifizierten Kontakten bei T = 200 K im Vergleich mit extrapolierten Werten $FF_{elim}^{superpos}$ und $FF_{elim}^{hell}$ . . . . .	124
4.26	Füllfaktor und Kurzschlußstrom dreier ausgewählter Dioden (G)C = 0.2%, 0.5% und 1.0% und einer Diode mit (G)C = 0.2% und modifizierter Kontaktkonfiguration als Funktion der Temperatur T . . . . .	126

4.27	Füllfaktoren der Diode in Standard- und modifizierter Konfiguration mit $(G)C = 0.2\%$ und $(G)C = 1.0\%$ im Vergleich mit den jeweiligen extrapolierten Werten $FF_{elim}^{superpos}$ und $FF_{elim}^{hell}$ als Funktion der Temperatur $T$ . . . . .	127
4.28	Die gemessenen Kurzschlußstromdichten $J_{SC}$ der Diode in Standard- und modifizierter Konfiguration mit $(G)C = 0.2\%$ und $(G)C = 1.0\%$ im Vergleich mit den jeweiligen extrapolierten Werten $J_{SC}^{hell}$ als Funktion der Temperatur $T$ . . . . .	128
4.29	Quanteneffizienzen der drei Dioden mit $(G)C = 0.2\%$ , $0.5\%$ und $1.0\%$ bei einer Temperatur von $250\text{ K}$ . . . . .	129
5.1	Skizze der Glas/Zno/PIN/Ag Diode in Superstratkonfiguration . . . . .	133
5.2	Spektrale Empfindlichkeit der Dioden in Superstratkonfiguration mit einer mit verschiedenen Absorber- und TCO Schichtdicken . . . . .	134
5.3	Wellenlängenabhängige Absorbanz in den verschiedenen Schichten der Diode für eine TCO Schichtdicke von $80\text{nm}$ und $660\text{nm}$ . . . . .	136
5.4	Spektrale Empfindlichkeit und Quanteneffizienz in logarithmischer Auftragung der vier Dioden unterschiedlicher Bauelementkonzeption (PIN, NIP, PN, NP) in Substratkonfiguration . . . . .	138
5.5	Dunkelstromdichte der vier Dioden unterschiedlicher Bauelementkonzeption (PIN, NIP, PN, NP) in Substratkonfiguration . . . . .	139
5.6	Quanteneffizienz der drei PIN Dioden in Substratkonfiguration mit unterschiedlichen Schichtdicken . . . . .	140
5.7	Quanteneffizienz der PIN Diode $C$ mit variiertes Schichtdicke des Silber-Frontkontaktes und Transmittanz von Silber . . . . .	142

# Tabellenverzeichnis

3.1	Germaniumgehalte der kristallinen und der amorphen Phase für Schichten mit 30 W für $GC = 10\%$ , $20\%$ und $30\%$ und mit 10 W für $GC = 10\%$ , abgeschätzt aus den SIMS Messungen. Die relative Ungenauigkeit beträgt ca. $10\%$ . . . . .	41
3.2	Abschätzung der Verschiebung der Absorptionskanten . . . . .	53
3.3	Dunkelleitfähigkeiten der Schichten mit amorpher Charakteristik im Vergleich mit jener von amorphen Schichten . . . . .	64
4.1	Der Einfluß des Serienwiderstands auf den Füllfaktor für die Serie mit $GC = 10\%$ . . . . .	86
4.2	Solarzellenkenngrößen von drei Dioden für $GC = 10\%$ , $20\%$ und $30\%$ auf glattem TCO Substrat mit Silberrückreflektor und auf rauhem AsahiU Typ Glas mit TCO/Silber Rückreflektor. . . . .	116
5.1	Schichtdicken der TCO, P-, I- und N-Schicht der fünf untersuchten Dioden in Superstratkonfiguration. . . . .	134
5.2	Strukturen der Dioden (PIN, NIP, PN, NP) in Substratkonfiguration mit angegebenen Schichtdicken. . . . .	138
5.3	Schichtdicken der PIN Dioden <i>A-C</i> in Substratkonfiguration. . . . .	140
5.4	Maxima und Halbwertsbreiten der Quanteneffizienz der optimierten PIN Diode in Substratkonfiguration in Abhängigkeit der Dicke des Ag Frontkontaktes. . . . .	142



# Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Meßgröße	Einheit
$\alpha$	Absorptionskoeffizient	$\text{cm}^{-1}$
$E_a$	Aktivierungsenergie bei der Dunkelleitfähigkeit	eV
$E_F$	Ferminiveau	eV
$E_{Gap}$	Energielücke	eV
$E_C$	Energie an der Leitungsbandkante	eV
$E_V$	Energie an der Valenzbandbandkante	eV
$E_{04}$	Energie bei $\alpha(h\nu) = 10^4 \text{ cm}^{-1}$	eV
$E_{3.5}$	Energie bei $\alpha(h\nu) = 10^{3.5} \text{ cm}^{-1}$	eV
FF	Füllfaktor einer Solarzelle	o.E.
G	Generationsrate	$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
GC	Verhältnis der Gasflüsse $[\text{GeH}_4]/([\text{GeH}_4]+[\text{SiH}_4])$	%
(G)C	Verhältnis der Gasflüsse $[\text{GeH}_4]/[\text{H}_2]$	%
$\Phi$	Photonenfluß	$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
$J$	Stromdichte	$\text{Acm}^{-2}$
$J_{dunkel}$	Dunkelstromdichte einer Diode	$\text{Acm}^{-2}$
$J_{photo}$	Photostromdichte einer Diode	$\text{Acm}^{-2}$
$J_{SC}$	Kurzschlußstromdichte einer Solarzelle	$\text{mAcm}^{-2}$
$J_0$	Sperrspannungssättigungsstromdichte	$\text{Acm}^{-2}$
$k$	Wellenvektor	$\text{cm}^{-1}$
$\lambda$	Wellenlänge des Lichtes	nm
$\mu$	Beweglichkeit der Ladungsträger	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
$n$	Diodenidealitätsfaktor	o.E.
$n_i$	Konzentration der freien Ladungsträger	$\text{cm}^{-3}$
$N_C$	effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes	$\text{cm}^{-3}$
$N_V$	effektive Zustandsdichte des Valenzbandes	$\text{cm}^{-3}$
$\nu$	Anregungsfrequenz des PECVD-Plasmas	Hz
$p$	Depositionsdruck	Torr
$P$	Plasmaleistung des PECVD-Plasmas	W
$P_{ill}$	Leistungsdichte des einfallenden Lichtes	$\text{Wcm}^{-2}$
$P_{max}$	Leistungsdichte am Punkte maximaler Leistung	$\text{Wcm}^{-2}$

## Symbolverzeichnis

---

$QE(\lambda, V)$	Quanteneffizienz	o.E.
$R(\lambda)$	Reflexionskoeffizient	o.E.
$R_P$	Parallelwiderstand einer Diode	$\Omega$
$R_S$	Serienwiderstand einer Diode	$\Omega$
$R_{Sh}$	Shuntwiderstand einer Diode	$\Omega$
$R_{TCO}$	TCO-Serienwiderstand einer Diode	$\Omega$
$SR(\lambda, V)$	spektrale Empfindlichkeit	A/W
$(S+G)C$	Verhältnis der Gasflüsse $([GeH_4]+[SiH_4])/[H_2]$	%
$(S)C$	Verhältnis der Gasflüsse $[SiH_4]/[H_2]$	%
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit	S/cm
$\sigma_d$	Dunkelleitfähigkeit	S/cm
$\sigma_{photo}$	Photoleitfähigkeit	S/cm
T	Temperatur	K
$T(\lambda)$	Transmissionskoeffizient	o.E.
$T_S$	Substrattemperatur	$^{\circ}C$
$\tau$	Lebensdauer	$s^{-1}$
U	elektrische Spannung	V
$U_{max}$	Spannung am Punkte maximaler Leistung	V
$V_{OC}$	offene Klemmenspannung	V
$[H_2]$	Gasfluß von Wasserstoff (analog für andere Gase)	sccm

### Konstanten

### Wert

$c_0$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2.99123123 \cdot 10^9 \text{ ms}^{-1}$
h	Plancksche Konstante	$6.126676 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
k	Boltzmannkonstante	$1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
q	Elementarladung	$1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

# Einleitung

Die Entwicklung von Halbleitersensoren zur Detektion ortsabhängiger spektraler Verteilungen elektromagnetischer Strahlungsintensitäten stellt für die Dünnschichttechnologie eine Herausforderung dar. Der Weg, halbleitende Materialien plasmaunterstützt aus der Gasphase abzuscheiden (PECVD), bietet hier den Vorteil einer großflächigen und kostengünstigen Herstellung bei niedrigen Temperaturen auf verschiedenen Substraten. Gerade die niedrige Prozeßtemperatur erlaubt es, optische Sensoren und ihre Vor- und Nachverarbeitungselektronik sowohl vollständig durch Dünnschichtverfahren (z.B. Street et al., 1998; Fujieda et al., 1993) als auch durch Kombination mit Bauelementen kristalliner Halbleitertechnologie (z.B. Zhu et al., 1994) prozessieren zu können.

Im Bereich der Detektion des sichtbaren Spektralbereichs (VIS) hat die Entwicklung von Sensoren aus amorphen Materialien darüberhinaus gezeigt, daß sich durch die Möglichkeit, intrinsische und dotierte Schichten einstellbarer Bandlücken aufeinanderfolgend abzuscheiden, neue Bauelementstrukturen wie z.B. gestapelte Multispektralsensoren realisieren lassen (Tsai und Lee, 1988; Stiebig et al., 1995). Mit diesen Strukturen ist es gelungen, sowohl eine simultane Auslesung der Spektralanteile als auch eine Farbtrennung zu erreichen, die ein Metameriefehler unterhalb der Wahrnehmungsgrenze zeigt (Knipp et al., 1999).

Eine Erweiterung des detektierbaren Spektralbereichs über den Bereich des sichtbaren Lichtes in den ultravioletten bzw. infraroten Spektralbereich hinaus ist für viele technische Anwendungsgebiete, wie z.B. Astronomie, medizinische Meßtechnik oder Fernerkundung, interessant. Hier bietet sich die Dünnschichttechnologie als vielversprechende Alternative zur kristallinen Halbleitertechnologie an. Sie ermöglicht die Präparation von Absorbermaterialien, die sich über die Wahl der Depositionsbedingungen variieren und deren optoelektronische Eigenschaften sich an die Anforderungen der Detektoranwendung anpassen lassen. Zum einen läßt sich für hydrogenisierte amorphe Materialien durch die Zulegierung von Germanium bzw. Kohlenstoff zu Silizium die optische Bandlücke<sup>1</sup> von 1.1 eV (für a-Ge:H) bis 2.6 eV (für a-C:H) ändern (Luft und Tsuo, 1993). Zum anderen läßt sich durch die Variation der Depositionsbedingungen auch die Mikrostruktur der Schichten entscheidend modifizieren, so daß mikrokristalline

---

<sup>1</sup>Streng genommen ist für amorphe Materialien keine klare Bandlücke gegeben. Eine optische Bandlücke wird über die Festlegung einer Grenzenergie definiert, unterhalb derer der Absorptionskoeffizient unter einen bestimmten Wert, z.B.  $10^{3.5}\text{cm}^{-1}$ , fällt.

Materialien realisiert werden können (Vepřek und Mareček, 1968; Matsuda, 1983). Diese Materialien weisen im Vergleich zu ihren amorphen *pendants* niedrigere Bandlücken auf. Während neben der stabilen  $\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ -Legierung die Zulegierung von Kohlenstoff in kristallines Silizium aufgrund der geringen Löslichkeit des Kohlenstoffs in der kristallinen Si-Diamantstruktur nur bis Kohlenstoffkonzentrationen von wenigen Prozent möglich ist, lassen sich Silizium Germanium Legierungen ( $\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ) in beliebiger Komposition schaffen. Da die indirekte Bandlücke von kristallinem Germanium bei 0.66 eV liegt, läßt sich auch für die  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Legierungen eine ähnliche Variation der Bandlücke von 1.14 eV bis hinab zu 0.66 eV vermuten. Mikrokristallines SiGe stellt daher ein vielversprechendes Absorbermaterial für die Detektion im Nahen Infraroten Spektralbereich (NIR) dar. Für optische Sensoren von ultraviolettem Licht (UV) bietet sich demgegenüber a-SiC:H wegen dessen hoher Bandlücke an, da die Anforderung einer hohen Empfindlichkeit im UV in vielen Anwendungen an eine Unterdrückung der spektralen Antwort im sichtbaren Spektralbereich gekoppelt ist. Die Entwicklung und Optimierung dieser zwei Arten von Dünnschicht-Photodetektoren ist Ziel dieser Arbeit.

Mikrokristallines Silizium Germanium ( $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ) stellt ein Materialsystem dar, welches bisher nur in wenigen Publikationen untersucht wurde (z.B. Ganguly et al., 1998; Houben et al., 1999; Cho et al., 1997). Die Entwicklung von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Dioden wird daher in dieser Arbeit begleitet von der Erforschung der strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften des Materials. Der Blick wird dabei gerade durch die Verwandtschaft zu  $\mu\text{c-Si:H}$  gelenkt, das in den letzten Jahren intensiv untersucht worden ist (MRS, 1990-2001). So wird der Wasserstoffverdünnung während des PECVD Prozesses, deren Variation für  $\mu\text{c-Si:H}$  einen Übergang der Mikrostruktur von mikrokristallin zu amorph bedingt (Matsuda, 1983; Houben et al., 1998), auch in der Untersuchung von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  eine zentrale Rolle als Variationsparameter zugewiesen. Um neben der Mikrostruktur auch den Germaniumgehalt verändern zu können, wird als zweiter wesentlicher Parameter das Verhältnis der Prozeßgase German und Silan variiert (Ganguly et al., 1997; Carius et al., 1998). Eine weitere Erniedrigung der Bandlücke kann mit mikrokristallinem Germanium ( $\mu\text{c-Ge:H}$ ) als Absorbermaterial erreicht werden. Dieses Materialsystem wird in einem PECVD Prozeß durch eine Verdünnung des Prozeßgases German in Wasserstoff realisiert.

Die Realisierung von Bauelementen mit den Absorbermaterialien  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  und  $\mu\text{c-Ge:H}$  kann von der Entwicklung von  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden profitieren, die hauptsächlich durch die photovoltaische Forschung vorangetrieben wurde (Wang und Lucovsky, 1990; Meier et al., 1994). Diese Synergien deuten zudem ein weiteres Anwendungsfeld der hier untersuchten mikrokristallinen Materialien an. So können  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  und  $\mu\text{c-Ge:H}$  als Absorbermaterialien mit kleiner Bandlücke in *bottom* Dioden von Stapelso-larzellen eingesetzt werden. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich jedoch vornehmlich

auf das Anwendungsfeld der Sensorik.

Da demgegenüber a-SiC:H ein intensiv erforschtes Material darstellt (Bullot und Schmidt, 1987), liegt der Schwerpunkt der Arbeit an a-SiC:H Dioden nicht in der Entwicklung des Materials, sondern in der Optimierung der Bauelementstrukturen hinsichtlich einer hohen Empfindlichkeit im UV und einer starken Unterdrückung im VIS. Diese Arbeit schließt sich an eine Entwicklung von UV sensitiven Photodioden an (Fang et al., 1992; Caputo et al., 1998) und versucht durch Variation der Substratkonfiguration, des Diodendesigns und der lichtdurchlässigen Vorderkontakte neue Optimierungsmöglichkeiten zu eröffnen (Topič et al., 2001).

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

- Im ersten Kapitel wird eine Einführung in die Detektion optischer Strahlung gegeben und Bauelementkonzepte in kristalliner und Dünnschicht-Technologie skizziert.
- Das zweite Kapitel beschreibt die experimentellen Präparations- und Untersuchungsmethoden, die in dieser Arbeit zur Erforschung des Materials und der Bauelemente angewandt werden.
- Im dritten Kapitel werden nach einer kurzen Einführung in verwandte Materialsysteme die strukturellen, optischen und elektrischen Materialeigenschaften von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  und  $\mu\text{c-Ge:H}$  in Abhängigkeit der Depositionsparameter - Germaniumgehalt und Wasserstoffverdünnung - untersucht.
- Im vierten Kapitel werden Bauelemente realisiert und untersucht, deren Absorberschicht aus  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  besteht. Wiederum steht der Einfluß der Depositionsparameter der Absorberschicht auf das Bauelementverhalten im Mittelpunkt. Darüberhinausgehende Optimierungsmöglichkeiten durch Modifikation des Bauelement-, des Absorber- und des Materialdesigns werden aufgezeigt. Am Ende werden Dioden mit  $\mu\text{c-Ge:H}$  Absorberschichten vorgestellt.
- Die Entwicklung von UV Detektoren auf der Basis amorpher Materialien steht im Mittelpunkt des fünften Kapitels. Der Einfluß sowohl von unterschiedlichen Substraten als auch von verschiedenen Bauelementdesigns (PN, NP, PIN, NIP) wird diskutiert. Durch Modifikation der Schichtdicken der Halbleiterschichten und des dünnen, transparenten Silberkontakts wird ein UV Sensor mit hoher Empfindlichkeit im UV und hoher Unterdrückung der spektralen Antwort im sichtbaren Spektralbereich realisiert.
- Die Zusammenfassung der Ergebnisse ist Gegenstand des sechsten und letzten Kapitels.



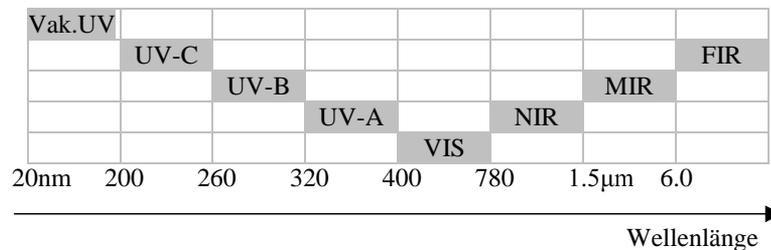
# 1 Einführung in die Dünnsensorik

---

*Die Dünnschichttechnologie stellt einen alternativen Ansatz zur Herstellung von Detektoren optischer Strahlung gegenüber kristalliner Halbleitertechnologie dar und eröffnet durch eine Kombination beider Technologien die Möglichkeit, billige und großflächige Sensoren zu verwirklichen. Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Detektorkonzepte, die sowohl in der herkömmlichen Technologie kristallinen Siliziums als auch in der Dünnschichttechnologie für die Detektion von Licht im ultravioletten, sichtbaren und nahem infraroten Spektralbereich eingesetzt werden.*

---

## 1.1 Das optische Spektrum



**Abbildung 1.1:** Das optische Spektrum mit der Einteilung in ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralbereich.

Abb. 1.1 zeigt den Ausschnitt des elektromagnetischen Spektrums vom Ultravioletten zum Infraroten, der als optische Strahlung bezeichnet wird. Der ultraviolette Spektralbereich wird unterteilt in UV-A, -B und -C und Vakuum-UV. Im infraroten Bereich wird nahes Infrarot (NIR), kurzwelliges Infrarot (SWIR), mittleres Infrarot (MIR) und fernes Infrarot (FIR) unterschieden<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Grenzen und Bezeichnungen sind jedoch nicht streng definiert (DIN 5031, Teil 7).

## 1.2 Technologie kristalliner Halbleiter

Die Detektion und Reproduktion ortsabhängiger, spektraler Verteilungen elektromagnetischer Strahlungsintensitäten ist ein wesentliches Anwendungsgebiet der Optoelektronik. Photochemische Aufnahmeverfahren sind in den letzten Jahrzehnten in vielen Anwendungsbereichen von digitalen Detektorverfahren verdrängt worden. Treibende Kraft dieser Entwicklung stellte der Fortschritt der Halbleitertechnologie dar und der entscheidenden Entwicklungssprung wird durch die Erfindung der CCD Technologie (*charge-coupled devices*) markiert (Boyle und Smith, 1970). Da die CCD Prozeßtechnologie von der fortschreitenden Entwicklung integrierter Schaltkreise profitierte, ebnete sie den Weg zu billigen Sensoren, die großflächig abgeschieden werden können. In einem CCD Aufnahmesystem wandelt ein Array von Pixel-Sensoren Licht in elektrische Signale um, die von der CCD als Ladungspakete zur Nachverarbeitungselektronik weitergeleitet werden. In den letzten Jahren konnte sich neben der CCD Technologie die Entwicklung von Sensoren mittels CMOS Technologie entwickeln. Sie ermöglicht über eine Integration einer Vorverarbeitungselektronik in den Pixel z.B. eine Datenreduktion oder Steigerung von Dynamik oder Kontrast.

**Selektive Detektion im UV, VIS und IR** Der folgende Überblick zeigt Beispiele von Detektorkonzepten auf, die auf der Technologie kristallinen Siliziums beruhen. Darüberhinausgehende Einführungen in die Sensorik optischer Strahlung liefern Keyes (1980) und Wagner et al. (1992).

Gerade die Detektion des sichtbaren Lichtes gewann durch die digitale Photographie an Bedeutung. Da das Herzstück einer herkömmlichen CCD eine MOS Kapazität darstellt, die in der Regel auf der Basis kristallinen Siliziums prozessiert wird, gelingt zwar eine Aufnahme eines Schwarz-/Weißbildes, die Transformation einer Spektralverteilung jedoch bedarf einer Anwendung von Farbfiltern. Diese werden auf der CCD verteilt, so daß die Farbinformation örtlich diskretisiert detektiert wird. Die Verteilung der Farbfilter mindert jedoch das Auflösungsvermögen.

Eine Erweiterung über den durch das sichtbare Licht abgedeckten Spektralbereich hinaus ist auch im Rahmen der CCD Technologie möglich.

Bei der Detektion von UV-A, -B und -C Licht stellt sich für Si basierte Detektoren jedoch das Problem, daß aufgrund der hohen Absorptionskoeffizienten Ladungsträgerpaare nahe der Oberfläche generiert werden und diese Gefahr laufen, dort zu rekombinieren. Um dieses zu verhindern, werden Wellenlängentransformer eingesetzt. Eine dünne Lumineszenz- oder Szintillationsschicht wird auf die Oberfläche des Detektors aufgebracht. Das einfallende Photon hoher Energie schafft neue niederenergetische Photonen, die tiefer in den Detektor eindringen und dort erkannt werden können (Blouke, 1980). Da diese UV intensivierten Photodioden (*UV enhanced photodiodes*) ebenfalls

mikrostrukturiert werden können, zeigen *UV enhanced CCD* ein ähnliches Auflösungsvermögen wie die CCD im sichtbaren Bereich. Dennoch weisen diese UV Detektoren oftmals keine ausreichende Qualität auf, so daß sie durch Hybridsysteme, bestehend aus Photokathoden, Micro-Channel Plates und CCD Aufnehmer, ersetzt werden.

Für NIR-Wellenlängen größer als  $1.1 \mu\text{m}$  können die einfallenden Photonen im Silizium keine Ladungsträgerpaare mehr generieren, so daß der Einsatz von *low bandgap* Halbleitern notwendig wird. Die Prozessierung von Halbleitern ausreichender Qualität hat sich jedoch lange Zeit als schwierig erwiesen, so daß Hybridsysteme, wie z.B. Arrays von HgCdTe Photodioden, die mit einer kristallinen Ausleseelektronik verbunden sind, und PtSi-Si Schottky-Barrrieren realisiert wurden. Letztere erlaubten zwar eine Prozessierung in einem Standardprozeß, erreichten jedoch nur eine geringe Quanteneffizienz von  $\sim 1\%$  (Knop, 1992). Ein weiterer Ansatz, der gerade infolge der rasanten Entwicklung optoelektronischer Telekommunikationssysteme an Bedeutung gewinnt, ist die Integration von *low bandgap* Materialien auf einer Si Elektronik. Vielversprechendes Material ist hier c-SiGe. Da Germanium jedoch eine um 4% größere Gitterkonstante aufweist, führt eine Deposition einer SiGe Schicht auf einer Si Schicht zu Verspannungen. Überschreitet die Legierungsschicht eine kritische Dicke (z.B. 15 nm für  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ ), relaxiert das Netzwerk unter Bildung einer hohen Versetzungsdichte an der Grenzfläche. Die drastisch reduzierte Beweglichkeit und der hohe Leckstrom verhindern sodann eine für industrielle Prozesse ausreichende Qualität. Der Fortschritt in der kristallinen Halbleitertechnologie eröffnete auch hier neue Lösungswege: So wurden Pufferschichten mit gradierter Komposition eingefügt, um die Gitterkonstanten und Bandlücken anzupassen. Auf diesem Wege war die Integration von SiGe bzw. Ge PIN Dioden möglich. Andere Ansätze, in denen c- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Materialien eingesetzt werden, bestehen in der Realisierung von ternären Halbleitern  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ , um die kritische Dicke zu erhöhen, in der Umsetzung von planaren SiGe/Si Photodetektoren, die als Wellenleiterstruktur fungieren, und in der Entwicklung von *multi quantum well* SiGe/Si Strukturen, die eine Detektion von Wellenlängen bis zu  $12 \mu\text{m}$  erlauben. Eine Übersicht über die Entwicklung von SiGe Photodetektoren geben Jutzi und Berroth (2000) und Zimmermann (2000).

## 1.3 Multikanalsensoren in Dünnschichttechnologie

**Die Dünnschichttechnologie** Eine alternative Herstellungsmethode für optische Sensoren stellt die PECVD Dünnschichttechnologie dar (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*). In einem Niedertemperatur PECVD Prozeß ( $T < 250^\circ\text{C}$ ) können amorphe und mikrokristalline Silizium Legierungen sowohl intrinsisch als auch dotiert abgeschieden werden. Die Deposition dieser Schichten ermöglicht die schnelle Prozessierung von

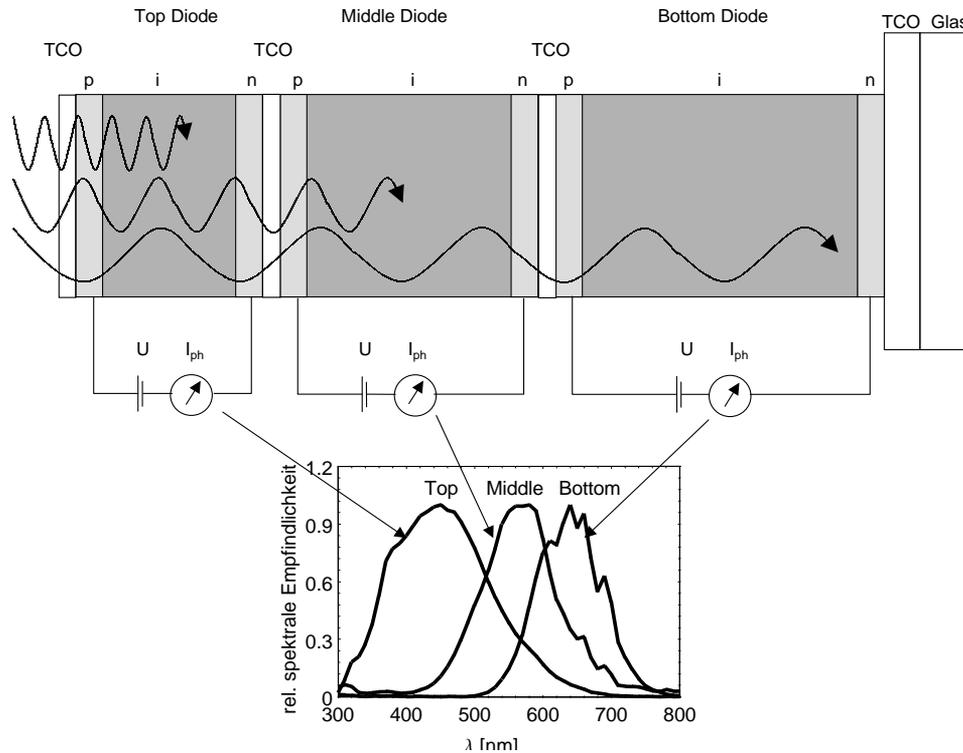
Bauelementen, bestehend aus Schichtenfolgen von P- und N-dotierten und intrinsischen Schichten. Die Absorberschichten können durch die Wahl der Legierung und der Depositionsbedingungen in ihrem Absorptionsverhalten an die Anforderungen angepaßt werden.

Die Dünnschicht-Detektoren können aufgrund der niedrigen Prozeßtemperaturen mit einer kristallinen Schaltungselektronik kombiniert werden, indem sie auf einen kristallinen ASIC (*Application Specific Integrated Circuit*) abgeschieden werden (Zhu et al., 1994). Der ASIC kann neben der Ausleselektronik z.B. noch Elemente einer Ansteuerelektronik oder einer Signalvorverarbeitung zur Datenreduktion enthalten.

**Multikanalsensoren** Durch die einfache Realisierung von Schichtenfolgen durch das PECVD Verfahren war der Weg für die Entwicklung von gestapelten Farbsensoren geebnet, die das Licht nicht an unterschiedlichen Orten aufnehmen, sondern in der Tiefe des Bauelements. Das Licht dringt in einen Pixel des Bauelements ein und generiert bei seinem Durchgang durch die Stapelfolge in unterschiedlicher Tiefe Ladungsträger. Diese Ladungsträger werden extrahiert und können einem Generationsgebiet zugeordnet werden. Da die Absorptionskoeffizienten mit abnehmender Wellenlänge zunehmen, wird in den ersten, dem Licht zugewandten Photodioden kurzwelliges Licht detektiert. Tieferliegende Dioden zeigen für langwelliges Licht ein Maximum der Empfindlichkeit. Nach der Entwicklung der ersten Zwei- und Dreifarbsensors aus zwei antiseriell geschalteten Dioden (Tsai et al., 1987; Tsai und Lee, 1988) wurden weitere Konzepte mit zwei und drei Kanälen entwickelt (Stiebig et al., 1995; Caputo et al., 1995; Knipp et al., 1998a). Um die gewonnene Information zu erhöhen, wurde die Erhöhung der Auslesekanäle von drei bis auf sechs untersucht (Knipp et al., 1999). Damit war es möglich, die Ausgangssignale der Kanäle besser auf die Empfindlichkeiten des menschlichen Auges abzustimmen.

Ein Beispiel eines gestapelten Sensors zeigt Abb. 1.2. Die intrinsische Schicht der dem Licht zugewandten Diode (*top* Diode) besteht aus a-SiC:H, das mit  $E_{Gap} = 2.0$  eV eine höhere Bandlücke als a-Si:H aufweist. Sie ist dünn, um möglichst nur blaues Licht zu detektieren. In die *middle* Diode, die ebenfalls eine a-SiC:H Schicht mit einer leicht verminderten Bandlücke von 1.95 eV als Absorber aufweist, gelangt das Licht, das durch den Durchgang durch die erste Diode im kurzwelligen Spektralbereich geschwächt wurde. Daher wird in dieser Diode Licht im mittleren Spektralbereich detektiert. In die *bottom* Diode ist eine dicke a-Si:H Absorberschicht mit einer niedrigen Bandlücke (1.74 eV) eingebaut, um das rote Licht zu erkennen. Die entstehenden spektralen Verläufe zeigen, daß die einzelnen Spektralbereiche deutlich voneinander getrennt werden können.

Im Rahmen der Optimierung eines Drei-Kanal-Sensors führten Knipp et al. (1999) eine zusätzliche vierte Diode ein, deren Absorber aus  $\mu$ c-Si:H bestand. Die spektrale Empfindlichkeit dieser Diode reichte in das Nahe Infrarot (NIR) hinein. Der Einsatz von



**Abbildung 1.2:** Beispiel eines Dreifarbensensors aus drei gestapelten PIN Dioden und spektrale relative Empfindlichkeit der drei Dioden eines Drei-Farben-Sensors (aus Knipp et al. (1998b))

$\mu\text{c-Si:H}$  zielt jedoch in diesem Fall auf eine farbmetrische Verbesserung der Abbildung der gemessenen Signale auf die Augenempfindlichkeiten.

**Dünnschichtmaterialien zur UV und NIR Detektion** Gegenstand dieser Arbeit ist demgegenüber die Entwicklung von Dünnschichtdioden, die an den Rändern des sichtbaren Spektralbereichs, im Ultravioletten (UV) und im Nahen Infraroten (NIR), ein getrenntes Signal liefern.

Die Detektion infraroten Lichtes fordert die Anwendung von Halbleitermaterialien mit kleiner Bandlücke. Die Dünnschichttechnologie bietet hier mit den mikrokristallinen Siliziumlegierungen vielversprechende Absorbermaterialien. Da die Zulegierung von Germanium zu kristallinem Silizium dessen Bandlücke von 1.14 eV bis hinunter zu 0.66 eV verringert, werden  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  und  $\mu\text{c-Ge:H}$  als Absorbermaterialien gewählt und untersucht. In Kapitel 3 und 4 werden die Untersuchungen an Materialien und Bauelementen vorgestellt.

Da für die Detektion ultravioletter elektromagnetischer Strahlung Halbleiter mit großer Bandlücke eingesetzt werden, bietet sich die Anwendung von a-SiC:H Legierungen als Absorbermaterial an. Deren Bandlücke kann durch die Wahl der Komposition zwischen 1.7 eV und 2.6 eV variiert werden. Die Grundlagen dieses Materials und die Untersuchungen der realisierten Bauelementstrukturen stellt Kapitel 5 vor.

## 2 Präparation und Charakterisierung

---

*Die Dünnschichttechnologie bietet mit dem Niedertemperatur PECVD Prozeß eine Präparationsmethode an, die über die Wahl der Präparationsbedingungen die Eigenschaften der Materialien und Bauelemente variieren und einstellen kann. Dieses Kapitel liefert eine Einführung in die Methoden der Präparation und Charakterisierung der im PECVD Prozeß hergestellten Materialien. Ihr folgt eine Übersicht über Bauelementstrukturen und deren experimentelle und theoretische Charakterisierungsmethoden.*

---

### 2.1 Material

#### 2.1.1 Präparation

Die amorphen und mikrokristallinen Materialien wurden mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD, *plasma enhanced chemical vapor deposition*) in einer 6-Kammer-PECVD Anlage hergestellt, die die Deposition von Schichten unterschiedlicher Materialeigenschaften in getrennten Kammern erlaubt. Der Aufbau der Anlage wird in (Vetterl, 2001) beschrieben.

Im PECVD Verfahren strömen Prozeßgase zwischen zwei Kondensatorplatten hindurch. Ein an dieser Kapazität angelegtes hochfrequentes elektrisches Wechselfeld führt zu einer Dissoziation der Gasmoleküle in einem Gasentladungsprozeß. Die Dissoziationsprodukte diffundieren, driften und lagern sich u.a. auf dem Substrat an, das von einer Kondensatorplatte gehalten wird. Dieser Prozeß ermöglicht neben der Realisierung von amorphen Materialien eine Präparation mikrokristalliner Materialien bei Temperaturen, die weit unterhalb der Temperatur von Präparationsmethoden liegen, in denen die Kristallisation thermisch unterstützt wird.

Zur Präparation der amorphen oder mikrokristallinen Materialien, basierend auf Silizium, Germanium, Kohlenstoff und deren Legierungen, werden als Prozeßgase Silan ( $\text{SiH}_4$ ), Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), German ( $\text{GeH}_4$ ) und Methan ( $\text{CH}_4$ ) genutzt. Die Struktur des Wachstums und die optoelektronischen Eigenschaften der Schichten lassen sich zudem

entscheidend durch die Verdünnung der Prozeßgase in Wasserstoff ( $H_2$ ) beeinflussen. Die Deposition dotierter Schichten gelingt durch die Beigabe von Dotiergasen. Hier führt eine Beigabe von Trimethylbor ( $B(CH_3)_3$ ) zu einer p-Dotierung und von Phosphin ( $PH_3$ ) zu einer n-Dotierung der verwendeten Silizium-Kohlenstoff Legierungen.

Neben der Gaszusammensetzung entscheidet eine Vielzahl weiterer Parameter über die Eigenschaften der präparierten Schichten. Die Geometrie des Reaktors mit der Gestaltung der Gaszuführung und der Kondensatorplatten (Größe, Abstand und Form) ist hier durch die Anlage weitgehend vorgegeben. So beträgt die maximale Größe des Substrates  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  und der Abstand der Kondensatorplatten ca. 2 cm. Leicht zu variierende Parameter sind neben der Anregungsfrequenz, auf der die Einteilung des Prozesses in rf-PECVD (mit einer üblichen Frequenz von 13.56 Mhz) und VHF-PECVD (mit höheren Frequenzen bis zu 100 MHz) basiert, der Druck  $p$ , die Temperatur  $T$  und die ins Plasma eingekoppelte Leistung  $P$ .

Eine Einführung in die Grundlagen der mittels PECVD präparierten Schichten wird für mikrokristalline Materialien in Kapitel 3.1.1 und für amorphen Silizium-Kohlenstoff in Kapitel 5.1 gegeben. Darüberhinausgehende Darstellungen finden sich z.B. in (Luft und Tsuo, 1993).

### 2.1.2 Charakterisierungsmethoden der mikrokristallinen Materialien

Die Materialuntersuchungen beschränkten sich auf die Charakterisierung der mikrokristallinen  $Si_{1-x}Ge_x:H$  Legierungen. Diese wurden hinsichtlich ihrer kompositionellen, strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften untersucht.

#### Untersuchungsmethoden der strukturellen und kompositionellen Eigenschaften

**Ramanspektroskopie** Die strukturellen Eigenschaften wie z.B. lokale Bindungsverhältnisse des Festkörpers können durch Ramanspektroskopie bestimmt werden. Das der Meßmethode zugrundeliegende physikalische Prinzip ist die inelastische Streuung eines Photons an einem Phonon unter Emission oder Absorption eines Energiequants. Experimentell wird monochromatisches Licht auf die Probe eingestrahlt. Im Spektrum des gestreuten Lichtes finden sich neben einer Linie mit der Frequenz  $\omega_0$  zwei symmetrisch liegende Spektrallinien der Frequenz  $\omega_0 \pm \omega_s$ . Während die zentrale Linie von der elastischen Streuung des Photons (Rayleigh-Streuung) herrührt, sind die zwei Linien (Stokes-, Anti-Stokes Linie) mit der Erzeugung bzw. Vernichtung eines Phonons verknüpft und geben daher Auskunft über das Phononenspektrum. Entscheidenden Einfluß auf das gewonnene Spektrum hat die Symmetrie des Festkörpers. Ist diese streng translationssymmetrisch, so gibt das gewonnene Spektrum aufgrund der

Erhaltung des Quasiimpulses die selektiven Anregungen erlaubter Übergänge an. Ist die Translationssymmetrie jedoch gebrochen, so ist der Quasiimpuls keine gute Quantenzahl und die Anregung von Phononen mit beliebigem Quasiimpuls ist möglich. Im Extremfall stellt hier das Ramanspektrum erster Ordnung die Phononenzustandsdichte dar. Zudem ist zu bemerken, daß das Volumen, aus dem das Ramansignal stammt, durch die Eindringtiefe des anregenden Photons bestimmt ist. Ist die Eindringtiefe klein gegenüber der Dicke der zu untersuchenden Schicht, stellt das Ramanspektrum eine Integration der Ramansignale über einen beschränkten Volumenbereich dar. Eine Darstellung der Grundlagen der Ramanstreuung an Festkörpern gibt Cardona (1982). Die hier verwendete Meßapparatur ist in (Hapke, 1995) beschrieben und zeigt eine Auflösung von  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

**Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)** TEM dient der Untersuchung struktureller Eigenschaften von Festkörpern. Zugrundeliegendes Meßprinzip ist die Beugung von Elektronen beim Durchgang durch dünne Schichten des zu untersuchenden Materials. Mithilfe eines Systems magnetostatischer Linsen werden die gebeugten oder transmittierten Elektronen auf einen Schirm abgebildet. Durch die Wahl der Apertur können die zur Abbildung beitragenden Elektronen eingeschränkt werden. Im Fall von Hellfeldaufnahmen, die in dieser Arbeit diskutiert werden, tragen nur ungebeugte Elektronen zur Abbildung bei. Kristallite, deren Orientierung eine Streuung fern des Nullstrahls bewirken, erscheinen dunkel. Aus den Elektronenbeugungsbildern kann zudem durch Auswertung der dreidimensionalen Verteilung von Beugungsintensitäten Auskunft über den kristallinen Volumenanteil und die Orientierungsverteilung der Kristallite im mikrokristallinen Material gewonnen werden. Eine ausführliche Beschreibung der Meß- und Auswertemethoden liefert Reimer (1986). Probenpräparation und Meßaufbau sind in (Houben, 1998) beschrieben.

**Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS)** SIMS dient zur tiefenaufgelösten Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Probe. In einer Vakuumkammer wird die Probe mit Primärionen (z.B.  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) bombardiert, deren kinetische Energie einige keV beträgt. Dadurch werden aus den obersten Atomlagen der Probe Sekundärionen und Neutralteilchen emittiert. Die Sekundärionen werden dann in einem Massenspektrometer gefiltert und detektiert. Mit zunehmender Meßdauer bildet sich ein Krater mit zunehmender Tiefe aus, welches eine tiefenaufgelöste Messung ermöglicht. Der Ionenbeschuß führt zu einer Durchmischung der Oberflächenschicht, deren Dicke die Tiefenauflösung der Meßmethode bestimmt. Infolgedessen kommt es zu einer Verschmierung des Profils, die aber durch geeignete Wahl der Strahlenergie und des Beschußwinkels minimiert werden kann. Da die untersuchten Proben gegen eine Referenz (z.B. eine epitaktisch gewachsene SiGe Schicht) gemessen wurden, beträgt die

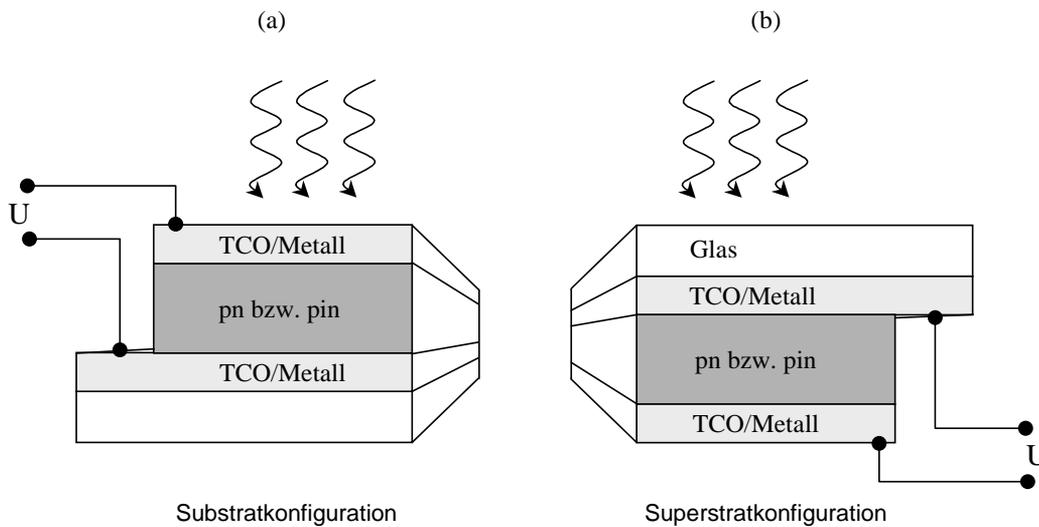
Ungenauigkeit der Messungen im Vergleich untereinander weniger als 5%. Da der Germaniumgehalt der Referenzprobe jedoch mittels RBS nur auf  $\pm 10\%$  bestimmt werden konnte, liegt der Fehler in der Bestimmung des absoluten Germaniumgehaltes höher.

**Rutherford Rückstreuung (RBS)** RBS ist gegenüber SIMS eine Methode, die eine ebenfalls tiefenaufgelöste, jedoch zerstörungsfreie Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Probe ermöglicht. Grundlage dieser Methode ist die Streuung monoenergetischer, leichter Ionen an Festkörperatomen.  $\text{He}^+$  Ionen werden auf die Probe geschossen und die rückgestreuten Teilchen werden in einem Vielkanalanalysator abhängig von ihrer Energie bestimmt. Unter der Annahme einer elastischen Streuung der Ionen am Potential der Festkörperatome läßt sich dann aus dem registrierten Spektrum mit der Kenntnis der Energie und Masse der Ionen und der Masse und des Streuquerschnitts der Targetatome ein Tiefenprofil der Targetatome aus einer Simulationsrechnung ermitteln. Das Auftreten von Sekundärionen und der Fehler in der Kenntnis der Streuquerschnitte führt auch hier zu Schwierigkeiten in der Bestimmung absoluter Werte. Der Fehler in der Bestimmung der Konzentrationen liegt bei 10%. Darüberhinaus ging in die hier durchgeführten Simulationsrechnungen der Ansatz einer homogenen Konzentrationsverteilung ein. Für Proben, die keine homogene Verteilung zeigen, sind die gewonnenen Ergebnisse nur bedingt aussagekräftig.

### Untersuchungsmethoden der optischen und elektrischen Eigenschaften

**Photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS)** Absorptionskoeffizienten wurden mithilfe von PDS bestimmt. Monochromatisches Licht wird auf die Probe eingestrahlt, die sich in einer Flüssigkeit ( $\text{CCl}_4$ ) befindet. Das absorbierte Licht führt zu einer Erwärmung der Probe und zu einer Ausbildung eines Dichtegradienten in der Flüssigkeit. Durch die Änderung des Brechungsindexprofils wird der Laserstrahl, der parallel zur Probenoberfläche die Flüssigkeit durchdringt, abgelenkt. Die registrierte Ablenkung ist proportional zur absorbierten Lichtleistung und kann deshalb zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten benutzt werden. Zu diesen PDS Messungen wurde simultan die Transmission der Schichten gemessen, so daß eine interferenzfreie Bestimmung der Absorptionskoeffizienten möglich ist. Bei stark inhomogenen Schichten läßt sich jedoch diese Interferenzfreiheit nicht mehr erreichen. Höhne (1997) bietet eine Beschreibung des Meßaufbaus.

**Dunkel- und Photoleitfähigkeit** Für Leitfähigkeitsmessungen wurden auf den auf Glas abgeschiedenen Schichten zwei Silberkontakte mit einer Dicke von 700nm aufgebracht. Aus Abstand (0.5 mm) und Breite (5 mm) der Elektroden und den Strom-Spannungskennlinien konnte die Leitfähigkeit ermittelt werden. Die Dunkelleitfähigkeit



**Abbildung 2.1:** Zwei Bauelementkonzepte: (a) Substratkonfiguration und (b) Superstratkonfiguration.

wurde unter Vakuumbedingungen bei einem Druck unter  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar gemessen. Einer Messung bei Raumtemperatur ging stets ein Temperschritt (30 min bei  $150^\circ\text{C}$ ) und eine langen Abkühlphase auf 300 K voraus. Eine Thermostatisierung ermöglichte zudem temperaturabhängige Messungen. Die Helleitfähigkeit wurde demgegenüber unter *ambienten* Bedingungen bei 300 K mithilfe eines Sonnensimulators unter einem AM1.5 Spektrum mit einer Intensität von  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  gemessen (vgl. Kap. 2.2.3).

## 2.2 Bauelemente

### 2.2.1 Präparation

Da im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Strukturen realisiert wurden, wird hier nur kurz auf die wesentlichen Charakteristika der Bauelementpräparation eingegangen. Eine detaillierte Beschreibung der spezifischen Präparationsmethoden der Dioden wird für  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Dioden in Kapitel 4 und für  $\text{a-Si(C):H}$  Detektoren in Kapitel 5 gegeben.

**Substrat- und Superstratkonfiguration** Zwei Bauelementkonzepte von Dünnschichtdioden können unterschieden werden: Die Superstrat- und Substratkonfiguration. Unterscheidungskriterium ist hierbei die Richtung des einstrahlenden Lichtes. Abb. 2.1 zeigt hier eine Skizze der beiden Konfigurationen. In der Substratkonfiguration ist die

Diode auf einem leitfähigen, i. a. nicht transparenten Substrat (z.B. *ASIC*) aufgebracht und das Licht fällt durch den transparenten, leitfähigen Frontkontakt auf die Diode. In der Superstratkonfiguration fällt das Licht durch das Substrat ein. Die Wahl der Konfiguration hängt hauptsächlich von den Anforderungen an die optische Einkopplung ab. So wird z.B. zur Detektion von sehr kurzwelligem UV-Licht auf die Superstratkonfiguration zurückgegriffen, da sie eine Optimierung des Frontkontaktes hinsichtlich minimaler Absorption zuläßt. Für die Detektion von langwelliger Strahlung kann demgegenüber auch die Substratkonfiguration realisiert werden. In photovoltaischen Anwendungen bedingt beispielsweise die Nutzung von Stahlsubstraten die Realisierung von Solarzellen in Substratkonfiguration. Werden hingegen mit TCO beschichtete Glassubstrate eingesetzt, so kann für die Solarzelle die Superstratkonfiguration eingesetzt werden.

**Substrate und Kontakte** Als Substrate werden zum einen Glassubstrate verwendet, auf denen in einem Sputterprozeß *Al*-dotiertes *ZnO* als *transparent conductive oxide (TCO)* aufgebracht wird. Zur Charakterisierung dieser Schichten wird auf (Kluth, 2001) verwiesen. Zum anderen kommt als rauhes Substrat kommerziell erhältliches 'AsahiU' Glas zum Einsatz. Nachdem auf das Substrat die Diode deponiert wurde, wurde ein Kontakt aufgebracht, der im Falle der Superstratkonfiguration als Rückkontakt, im Falle der Substratkonfiguration als Frontkontakt wirkt. Als Materialien kamen hier aufgedampfte Silberschichten und TCO Schichten, die mittels eines Sputterprozesses abgeschieden wurden, zum Einsatz.

**Halbleiterstrukturen** Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Halbleiterdioden realisiert. Durch aufeinanderfolgende Depositionen von dotierten und intrinsischen Schichten, deren Dicken über die Depositionszeiten auf Grundlage der Kenntnis der Depositionsraten eingestellt wurden, wurden sowohl *heterojunction* Dioden (PN und NP) als auch PIN und NIP Strukturen abgeschieden. In den *heterojunction* Dioden grenzen die dotierten Schichten direkt aneinander. In PIN und NIP Dioden wird die Raumladungszone durch eine intrinsische I-Schicht aufgeweitet. Die Nomenklatur folgt dabei der Reihenfolge, in der das Licht beim ersten Durchgang die einzelnen Schichten durchdringt. Über die Wahl der Materialien, der Schichtdicken und der Dotierungen wurden die elektrischen und optischen Eigenschaften der Bauelemente variiert.

### 2.2.2 Modelle zur Beschreibung der Bauelemente

Dieser Absatz stellt Modelle vor, die zur Beschreibung von Halbleiterdioden entwickelt worden sind. Nach einer Einführung in die analytischen Ein- und Zwei-Dioden Modelle wird die PIN Diode diskutiert.

**Ein-Dioden Modell** Das Strom-Spannungs-Verhalten einer idealen PN Diode im Dunkeln wird durch das Shockley Modell beschrieben (Shockley, 1950). Dessen Annahmen einer Quasineutralität und geringen Ladungsträgerinjektion führen zu einem Abfall der angelegten Spannung fast gänzlich über der Raumladungszone an der PN Grenzfläche und infolgedessen zu einer fast völligen Feldfreiheit außerhalb der Raumladungszone. In diesem feldfreien Gebieten ist der Transport somit ein Diffusionsprozeß von thermisch angeregten freien Ladungsträgern. Nimmt man weiter an, die Rekombination in der Raumladungszone sei vernachlässigbar, so gelangt man zu einer theoretischen Beschreibung der Strom-Spannungs-Charakteristik über

$$J_{dunkel}(U) = J_{Diff}(U) = J_{Diff,0} \left[ \exp \left( \frac{eU}{kT} \right) - 1 \right] \quad (2.1)$$

mit der angelegten Spannung  $U$ , der Temperatur  $T$ , der Boltzmannkonstante  $k$  und der Elementarladung  $e$ . Die Sättigungsstromdichte  $J_{Diff,0}$  ist mit der Ladungsträgerdichte  $n_i$  über

$$J_{Diff,0}(U) \sim n_i^2 \quad (2.2)$$

verknüpft und hängt zudem noch von der Diffusionslänge der Ladungsträger ab.

Werden Photonen auf die PN Diode eingestrahlt, werden im Bauelement Elektron-Loch-Paare generiert. Ladungsträger, die in den feldfreien Gebieten generiert werden, müssen bis zur Raumladungszone diffundieren, um zum Photostrom beizutragen. Da in einer diffusionskontrollierten Diode der Photostrom spannungsunabhängig ist, kann das Verhalten der beleuchteten Diode durch das Superpositionsprinzip des Dunkelstroms und des Photostroms mit

$$J(U) = J_{Diff,0} \left[ \exp \left( \frac{eU}{kT} \right) - 1 \right] - J_{Photo} \quad (2.3)$$

beschrieben werden (Sze, 1981).

**Das Zwei-Dioden-Modell** Läßt man in der Raumladungszone Generations- und Rekombinationsprozesse zu, so muß die U/I-Charakteristik durch einen weiteren Term ergänzt werden. Während in Sperrspannung die Emission, d.h. die Generation von Ladungsträgern der dominierende Prozeß ist, dominiert für Vorwärtsspannungen die Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszone. Für die Spannungsabhängigkeit dieses Rekombinationsstroms folgt nach (Sah et al., 1957)

$$J_{Rek} \sim J_{Rek,0} \left[ \exp \left( \frac{eU}{2kT} \right) - 1 \right] \quad (2.4)$$

mit

$$J_{Rek,0} \sim \sigma N_t n_i . \quad (2.5)$$

Der Einfangsquerschnitt ist hier mit  $\sigma$  und die Dichte der Rekombinationszentren mit  $N_t$  notiert. Im Gegensatz zu den Termen 2.1 und 2.2 geht hier die Ladungsträgerdichte linear ein und der Exponent zeigt den Vorfaktor  $e/2kT$ . Der Gesamtstrom in Vorwärtsspannung ergibt sich für das Zwei-Dioden-Modell als Summe der zwei Beiträge

$$J(U) = J_{Diff}(U) + J_{Rek}(U) . \quad (2.6)$$

**Die reale PN Diode** Experimentell beobachtet man jedoch für reale PN Dioden eine Dunkelstromcharakteristik, die unter Einführung eines Diodenidealitätsfaktors  $n$  mit

$$J(U) = J_0 \left[ \exp \left( \frac{qU}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (2.7)$$

für den flußgepolten Bereich angenähert werden kann. Eine Separation in Diffusions- und Rekombinationsterme läßt diese Näherung nicht zu.  $n$  gibt hauptsächlich Auskunft über den Ort der Rekombinationspfade. Erfolgt die Rekombination vornehmlich in der Rekombinationszone, d.h. in dem vom elektrischen Feld bestimmten Bereich, so wandert der Diodenfaktor gegen 2. Dominieren hingegen die Rekombinationsprozesse der feldfreien Diffusionsgebiete, so liegt  $n$  nahe 1.

**PIN Dioden** Weisen in einer PN Diode die dotierten Schichten eine zu hohe Defektdichte auf, rekombinieren die diffundierenden photogenerierten Ladungsträger, bevor sie die Raumladungszone erreicht haben. Daher nimmt der Photostrom drastisch ab. Um dies zu verhindern, kann zwischen die dotierten Schichten eine intrinsische Schicht, in der die Ladungsträger von Photonen generiert und vom elektrischen Feld getrennt werden, eingebaut werden.

Die Dunkelstromcharakteristik ergibt sich in diesem Fall einer PIN Diode im wesentlichen aus der Rekombination und der thermischen Generation von Ladungsträgern über Defektzustände. Für kleine Vorwärtsspannungen wird der Dunkelstrom hauptsächlich zu einem Rekombinationsstrom über Defekte in der Bandlücke. Injizierte Löcher fließen vom P-Kontakt zum Defekt und rekombinieren dort mit einem Elektron, das am N-Kontakt injiziert wurde. Im Falle hoher Vorwärtsspannungen können die injizierten Ladungsträger die gegenüberliegenden dotierten Schichten und Kontakte erreichen und rekombinieren dort. Auch diese Dunkelstromcharakteristik kann durch die Gleichung 2.7 näherungsweise beschrieben werden. Der Diodenfaktor  $n$  ist nun jedoch durch das Verhältnis der Rekombinationsanteile im Volumen (I-Schicht) und an den Grenzflächen (Metall/P, P/I, I/N, N/Metall) bestimmt. Dominiert die Volumenrekombination, so liegt der Diodenfaktor nahe 2. Bei einer vorherrschenden Rekombination an den Grenzflächen, bewegt sich  $n$  gegen 1. Experimentell werden jedoch auch Diodenfaktoren über 2 gefunden. In diesem Fall wird für hohe Spannungen die Injektion von La-

dungsträgern durch Raumladung begrenzt (*space charge limited current, SCLC*) (Sze, 1981).

Wird die PIN Diode beleuchtet, so werden in der intrinsischen Schicht Ladungsträgerpaare generiert. Die Extraktion dieser Ladungsträger ist nicht mehr diffusionskontrolliert, sondern wird durch die Drift der Ladungsträger in der durch die intrinsischen Schicht aufgeweiteten Raumladungszone bestimmt. Die Sammlung der generierten Ladungsträger hängt nun hauptsächlich von  $(\mu\tau E)$  mit der Beweglichkeit  $\mu$ , der Lebensdauer  $\tau$  und dem (ortsabhängigen) elektrischen Feld  $E$  ab. Dies führt dazu, daß der photogenerierte Strom nicht mehr unabhängig von der Spannung ist. Da das elektrische Feld in der Raumladungszone mit zunehmender Vorwärtsspannung abnimmt, wird der Einfluß der Rekombinationsprozesse in der Raumladungszone größer und der photogenerierte Strom nimmt ab. Die I/U Charakteristik muß nun durch

$$J(U) = J_0 \left[ \exp \left( \frac{eU}{nkT} \right) - 1 \right] - J_{Photo}(U) \quad (2.8)$$

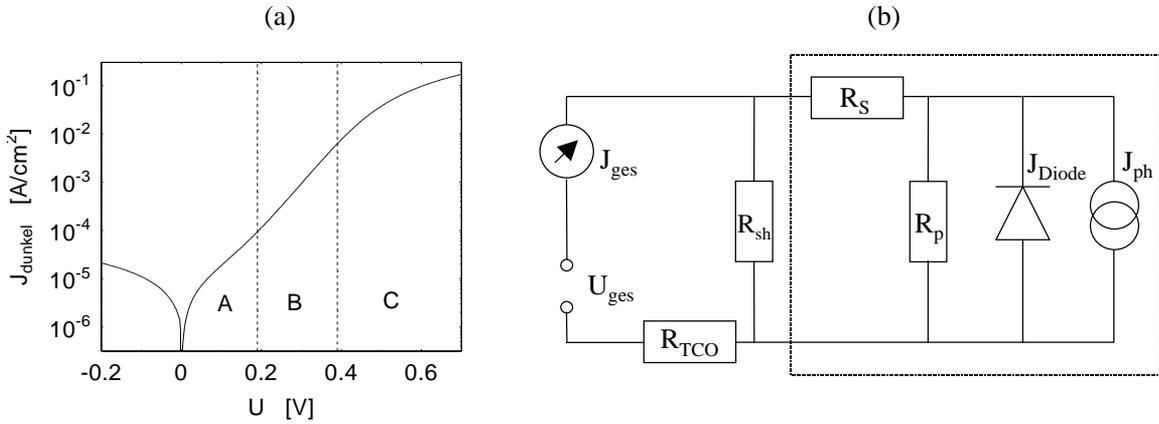
beschrieben werden. Ein spannungsunabhängiger photogenerierter Strom kann nur im Falle kleiner Spannungen und einer geringen Rekombination der photogenerierter Ladungsträger angenommen werden.

### 2.2.3 Charakterisierung der Bauelemente

**Dunkelkennlinien** Die Dunkelkennlinien wurden in der Regel bei 300 K unter *ambienten* Bedingungen gemessen. Temperaturabhängige Messungen der Dunkelkennlinien wurden in einem Kryostaten durchgeführt. Abb. 2.2 (a) zeigt exemplarisch eine Dunkelkennlinie, um die Herleitung der Meßgrößen zu demonstrieren. Diese Herleitung beruht auf dem Modell eines Ersatzschaltbildes, das in Abb. 2.2 (b) (für  $J_{Photo} = 0$ ) dargestellt ist. Der Serienwiderstand  $R_{TCO}$  des Bauelements umfaßt die Widerstände der externen Zuleitungen und des TCO. Der zweite Serienwiderstand  $R_S$  repräsentiert die ohmschen Kontakte der Diode und die Serienwiderstände des Halbleitermaterials. Die Parallelwiderstände  $R_p$  und  $R_{sh}$  können ihren Ursprung in kleinen Kurzschlüssen z.B. durch Löcher in der intrinsischen Schicht haben. Die Widerstände  $R_S$  und  $R_P$  sind hier gesondert definiert, da sie die Widerstände repräsentieren, die von der Generationsrate abhängen.

Faßt man die zwei Serienwiderstände zu  $R_{Serie}$  und die zwei Parallelwiderstände zu  $R_{Parallel}$  zusammen, so ergibt sich die Strom-Spannungscharakteristik im Dunkeln aus der Lösung der transzendenten Gleichung

$$J(U) = J_0 \cdot \left[ \exp \left( \frac{e(U - J(U) \cdot R_{Serie})}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{U - J(U) \cdot R_{Serie}}{R_{Parallel}}. \quad (2.9)$$



**Abbildung 2.2:** (a) Skizze einer Dunkelkennlinie mit von den im Text erläuterten Spannungsbereichen. (b) Ersatzschaltbild einer realen Diode aus Serien- und Parallelwiderstand, Photostromgenerator und idealer Diode.

Drei Spannungsbereiche (A-C) sind in der Dunkelkennlinie der Diode zu unterscheiden (Abb. 2.2 (b)). Im Bereich A überwiegt der Einfluß der Parallelwiderstände. Im Bereich C limitieren die Serienwiderstände den Strom. Im Bereich B hingegen zeigt sich eine exponentielle I/U-Charakteristik, ohne wesentlich von Serien- oder Parallelwiderständen beeinflusst zu sein. Hier ist eine numerische Näherung an die Gleichung 2.7 und eine Bestimmung der Sättigungsstromdichte und des Diodenidealitätsfaktors möglich.

**Quanteneffizienzen und spektrale Empfindlichkeiten** Die wellenlängenabhängige spektrale Empfindlichkeit der Detektoren wurde über eine Messung der differentiellen spektralen Antwort (DSR) bestimmt. Der Aufbau dieses Meßplatzes ist in (Bunte, 2000) beschrieben. Monochromatisches, „gechopptes“ Licht geringer Intensität beleuchtet die Diode. Über eine Lock-in Technik wird der resultierende Photostrom bei einer angelegten Spannung gemessen. Da gleichzeitig über eine Referenzdiode die Intensität des Meßstrahls  $E(\lambda)$  bestimmt wird, dessen Photonenflußdichte üblicherweise mehr als  $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  beträgt, wird über

$$SR(\lambda, U) = \frac{|J_{\text{Photo}}(U)|}{E(\lambda)} \quad (2.10)$$

die spannungsabhängige spektrale Empfindlichkeit  $SR(\lambda, U)$  und über

$$QE_{\text{ext}}(\lambda, U) = \frac{|J_{\text{Photo}}(U)|/q}{E(\lambda)/(h \cdot \nu)} = \frac{h \cdot c_0}{q} \cdot SR(\lambda, U) \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (2.11)$$

die externe Quanteneffizienz QE ermittelt. Die externe Quanteneffizienz gibt hierbei Auskunft über die Wahrscheinlichkeit, ein Ladungsträgerpaar zu sammeln, wenn ein Photon auf den Detektor trifft. Erst die Bestimmung einer internen Quanteneffizienz rechnet aus dieser Relation die Reflexions- und Transmissionsverluste  $R(\lambda)$  und  $T(\lambda)$  mittels

$$QE_{int}(\lambda, U) = \frac{QE_{ext}(\lambda, U)}{1 - R(\lambda) - T(\lambda)} \quad (2.12)$$

heraus und gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Ladungsträgerpaar zu sammeln, wenn ein Photon in dem Detektorsystem absorbiert wird. Für Messungen an Proben, die starke Interferenzen aufweisen, ist die Ermittlung der internen Quanteneffizienz nur schwer möglich. Da die Messung der Transmission und Reflexion sowie der Quanteneffizienz an verschiedenen Apparaturen durchgeführt wurden, gelang es nur in seltenen Fällen, die interne Quanteneffizienz mittels Gleichung 2.12 aus den Spektren mit deren starken Interferenzstrukturen zu bestimmen. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit externe Quanteneffizienzen diskutiert.

Photodetektoren sind durch die Form der SR bzw. QE Kurve bestimmt. So verlangt z.B. die Detektion eines kleinen Wellenlängenintervalls die Entwicklung eines schmalbandigen Detektors mit einer QE Kurve, deren Maximum deutlich ausgeprägt und deren Halbwertsbreite (FWHM = *full width at half maximum*) klein ist. Die Fähigkeit, kleine Wellenlängenintervalle zu detektieren, wird als Selektivität bezeichnet.

**Solarzellenkenngrößen** Um die Synergien zur Photovoltaik auszunutzen, wurden Kennlinien unter Beleuchtung aufgenommen. Solarzellen stellen wie Photodioden photoaktive Bauelemente dar. Im Gegensatz zur Photodiode, für die Empfindlichkeit und Geschwindigkeit bestimmende Kriterien sind, ist das Ziel der Solarzelle eine möglichst ausschöpfende Umwandlung des Sonnenspektrums in elektrische Energie. Wichtigstes Optimierungskriterium einer Solarzelle ist daher der Wirkungsgrad, der über die gewonnene elektrische Leistung pro einfallender Strahlungsleistung Auskunft gibt.

Die Hellkennlinien wurden mithilfe eines Sonnensimulators aufgenommen, der in (Bunte, 2000) beschrieben ist. Die Dioden wurden mit einem AM1.5 Spektrum mit einer Intensität von  $100 \text{ mW/cm}^2$  beleuchtet. Raumtemperaturmessungen wurden unter *ambienten* Bedingungen durchgeführt. Im Falle von temperaturabhängigen Untersuchungen wurde die Diode in einen Kryostaten eingebaut und durch ein Fenster beleuchtet. Aus den aufgenommenen Kennlinien wurden die Solarzellenkenngrößen Kurzschlußstromdichte  $J_{SC}$ , offene Klemmenspannung  $V_{OC}$ , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad  $\eta$  ermittelt.  $J_{SC}$  und  $V_{OC}$  sind definiert über

$$J_{SC} := J(U = 0) \quad (2.13)$$

$$V_{OC} := U(J = 0). \quad (2.14)$$

Über die Evaluation der maximalen Leistung  $P_{max}$

$$dP/dU|_{P_{max}} = 0 \quad (2.15)$$

wird der Füllfaktor mit

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (2.16)$$

und der Wirkungsgrad  $\eta$  mit

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{ill}} = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{ill}} \quad (2.17)$$

definiert.  $P_{ill}$  gibt die eingestrahlte Lichtleistung an.

Für Photodetektoren ist jedoch der Wirkungsgrad nicht entscheidend, sondern vielmehr die spektrale Verteilung des Photostroms. Auch wenn die Sammlung der Ladungsträger von der spektralen Verteilung abhängig ist, ermöglichen die Solarzellenkenngrößen unter einem definierten Spektrum dennoch einen einfachen Vergleich unterschiedlicher Bauelemente. So gibt der Füllfaktor Auskunft über die Sammeleffizienz des Detektors. Für Bauelemente im Bereich der Sensorik, in denen die Diode durch ihre Kapazität die Ladung integriert, ist FF darüberhinaus ein Maß der Stabilität des Signals. Die in einem Integrator gespeicherte Ladung führt zu einem Aufbau kleiner Spannungen in Vorwärtsrichtung, so daß ein niedriger Füllfaktor eine Verminderung des Photostrom und ein Verlust von Stabilität und auch Linearität zur Folge haben kann. Daneben ist der Füllfaktor auch ein Indiz zur Bewertung der Materialqualität.

Die Betrachtung der wesentlichen Solarzellenkenngrößen erlaubt also auch für Photodioden eine Bewertung und Optimierung der Bauelementeigenschaften. Daher wird in Kapitel 4 die Beschreibung und Optimierung der  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  und  $\mu\text{c-Ge:H}$  Dioden hauptsächlich im Hinblick auf diese Parameter durchgeführt.

**Weitere Charakterisierungsgrößen** Für spezifische Anwendungen der Photodioden sind neben der Empfindlichkeit noch weitere Größen von Bedeutung:

(a) *Die Geschwindigkeit*

Die dynamische Antwort einer Diode hängt neben den Drift- und Diffusionsprozessen der Ladungsträger von einer Vielzahl physikalischer Parameter ab, u.a. von der Besetzung und der Umladung von lokalisierten Zuständen. Dies kann in Ersatzschaltbildern über RC Glieder dargestellt werden. Als Maß dienen hier Zeitkonstanten  $\tau$  oder cut-off Frequenzen.

(b) *Linearität und Dynamik*

In vielen Detektoranwendungen ist eine lineare Abhängigkeit des Photostroms von

der Beleuchtungsstärke notwendig. Nichtlinearitäten entstehen z.B. durch Sättigungseffekte bei hohen Beleuchtungsstärken, hohen Rekombinationsbeiträgen oder durch den Einfluß des Dunkelstroms. Die Dynamik als das Verhältnis des maximalen Ausgangssignals zum Dunkelstrom entscheidet über den Umfang der detektierbaren Beleuchtungsstärken.

(c) *Signal-Rausch Verhalten*

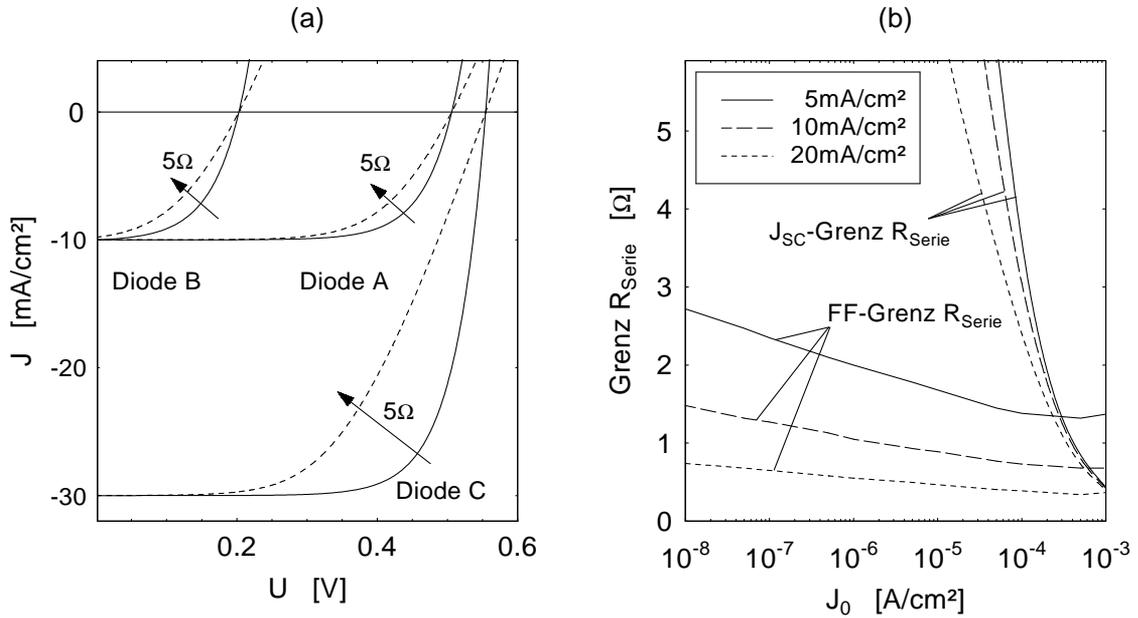
Die Detektion kleiner Signale wird limitiert durch das Signal-Rausch Verhältnis. Rauschquellen sind z.B. Rekombinationsprozesse, der Dunkelstrom oder das thermische Rauschen des Lastwiderstandes.

Im Rahmen dieser Arbeit steht die Untersuchung dieser Kriterien jedoch nicht im Mittelpunkt.

## 2.2.4 Einfluß eines Serienwiderstands

Das stationäre Verhalten einer Diode in einem äußeren Stromkreis kann durch das in Abb. 2.2 (b) gezeigte Ersatzschaltbild mit Parallel- und Serienwiderstand beschrieben werden. Da im Rahmen dieser Arbeit der Einfluß des Serienwiderstandes auf die Photodioden im Vergleich zu a-Si:H und  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden an Bedeutung gewinnt, wird im folgenden der Einfluß des Serienwiderstandes auf die Photodioden diskutiert. Durch den Spannungsabfall am Serienwiderstand wird die eigentliche Diode im beleuchteten Fall soweit in Vorwärtsspannung getrieben, daß ein Großteil des Photostroms über die Diode fließt und nicht mehr im äußeren Stromkreis detektiert wird. Während  $V_{OC}$  mit wachsendem Serienwiderstand konstant bleibt, vermindert sich FF und für sehr hohe  $R_{Serie}$  auch der Kurzschlußstrom. Dieser Einfluß ist jedoch abhängig von den Kenngrößen der Photodiode, wie folgende Diskussion zeigt.

Abb. 2.3 (a) zeigt mit den durchgezogenen Linien das Hellkennlinienverhalten von drei exemplarischen Dioden *A*, *B* und *C* mit  $R_{Serie} = 0 \Omega$ . Der Serienwiderstand bezieht sich dabei auf eine Diode mit einer Fläche von  $1 \text{ cm}^2$ . Die Kennlinie der Diode *A* wurde mit  $J_0 = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ,  $n = 1.7$  und  $J_{Photo} = 10 \text{ mA/cm}^2$  berechnet. Für die Diode *B* wurde im Vergleich zu den Kenngrößen der Diode *A* nur die Sättigungsstromdichte um drei Größenordnungen erhöht. Die Diode *C* wurde bestimmt, indem nur der Photostrom um den Faktor 3 gegenüber  $J_{Photo}$  der Diode *A* angehoben wurde. Die gestrichelten Linien zeigen die Kennlinien dieser Dioden, wenn  $R_{Serie}$  auf  $5 \Omega$  erhöht wird. Für die Diode *A* verringert sich der Füllfaktor von 72% auf 64%, für die Diode *B* von 53% auf 41% und für die Diode *C* von 74% auf 53%. Der Vergleich der Dioden *A* und *B* zeigt, daß mit zunehmendem  $J_0$  der Einfluß eines konstant bleibenden Serienwiderstandes auf FF größer wird, da  $V_{OC}$  absinkt. Für die Diode *B* nimmt daher der Füllfaktor stärker ab und sogar  $J_{SC}$  wird schon von  $10 \text{ mA/cm}^2$  auf  $9.8 \text{ mA/cm}^2$  verringert. Vergleicht man die



**Abbildung 2.3:** (a) Hellkennlinien von drei exemplarischen Dioden  $A$ ,  $B$  und  $C$  (die Kenngrößen werden im Text angegeben) mit  $R_{\text{Serie}} = 0 \Omega$  (durchgezogene Linie) und mit  $R_{\text{Serie}} = 5 \Omega$  (gestrichelte Linie). (b) Grenzserienswiderstände  $\text{Grenz } R_{\text{Serie}}$ , bei der sich der Füllfaktor um 2 Prozentpunkte und die Kurzschlußstromdichte relativ um 1% gegenüber dem Photostrom vermindert, als Funktion von  $J_0$  für drei Photostromdichten.

Füllfaktorverluste der Dioden  $A$  und  $C$ , so wächst mit zunehmendem  $J_{\text{Photo}}$  der Einfluß des Serienwiderstandes auf den Füllfaktor, da die Stromdichten im Punkt maximaler Leistung deutlicher vom Serienwiderstand begrenzt werden. Würde der Photostrom noch weiter erhöht, würde sich auch  $J_{\text{SC}}$  verringern.

Um diese Abhängigkeit des Einflusses von  $R_{\text{Serie}}$  zu quantifizieren, können Grenzen des Serienwiderstandes definiert werden. Überschreiten die Serienwiderstände der zu untersuchenden Dioden diese Grenzen, so werden Füllfaktor bzw. Kurzschlußstromdichte maßgeblich eingeschränkt. Der FF-Grenzserienwiderstand ist im folgenden als jener Serienwiderstand definiert, unter dessen Einfluß die Diode zwei Prozentpunkte im Füllfaktor verliert. Der  $J_{\text{SC}}$ -Grenzserienwiderstand wird als der Serienwiderstand definiert, für den der Kurzschlußstrom relativ um 1% abfällt. Abb. 2.3 (b) zeigt diese beiden Grenzserienswiderstände als Funktion von  $J_0$  für drei verschiedene Photoströme  $J_{\text{Photo}} = 5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  und  $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Der Diodenidealitätsfaktor  $n$  wurde für diese Grafik zu 1.7 gewählt. Die Grafik dokumentiert nochmals die Abhängigkeiten von den Kenngrößen, die in der Diskussion der Abb. 2.3 (a) gefunden wurden. Die Abhängigkeit vom Diodenfaktor  $n$  wird hier der Kürze wegen nicht diskutiert. Diese kurze Diskussion macht deutlich, daß eine Optimierung der Photodioden stets mit einer Op-

timierung des Kontaktdesigns unter Berücksichtigung der Kenngrößen der Photodiode einhergehen muß.

Eine Methode, den Einfluß eines Serienwiderstandes abzuschätzen, ergibt sich aus der Möglichkeit, bei hohem Parallelwiderstand durch Koordinatentransformation den Serienwiderstand zu eliminieren. Dazu sei eine Serienschaltung eines Widerstandes  $R_{Serie}$  und eines Bauelements mit der unbekanntem Stromspannungscharakteristik  $J(U)$  angenommen. Der das Bauelement durchfließende Strom ist identisch mit dem Gesamtstrom und die am Bauelement anliegende Spannung beträgt  $U_{ges} - J \cdot R_{Serie}$ . Eine Koordinatentransformation  $T^*$

$$T^* : U \rightarrow U - J(U) \cdot R_{Serie} \quad (2.18)$$

führt zur unbekanntem Charakteristik  $J(U)$ . Kann man aus der numerischen Extrapolation der Dunkelkennlinien den Serienwiderstand bestimmen, so können mit dieser Transformation die Hellkennlinien und die Solarzellenkenngrößen unter Annahme eines verschwindenden Serienwiderstandes abgeschätzt werden.



## 3 Untersuchung der Materialeigenschaften von $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ und $\mu\text{c-Ge:H}$ Schichten

---

*In diesem Kapitel werden nach einer Einführung in die zu  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  verwandten Materialien  $\mu\text{c-Si:H}$  und  $\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  die Eigenschaften von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ , präpariert in einem PECVD Prozeß, untersucht und diskutiert. Den Untersuchungen der Struktur und der Komposition folgt die Darstellung der optischen und elektrischen Eigenschaften. Im Anschluß daran werden vergleichbare Untersuchungen an  $\mu\text{c-Ge:H}$  vorgestellt. Ziel dieser Untersuchungen ist eine Charakterisierung der Schichten im Hinblick auf die Funktionalität als Absorbermaterial in PIN Dioden.*

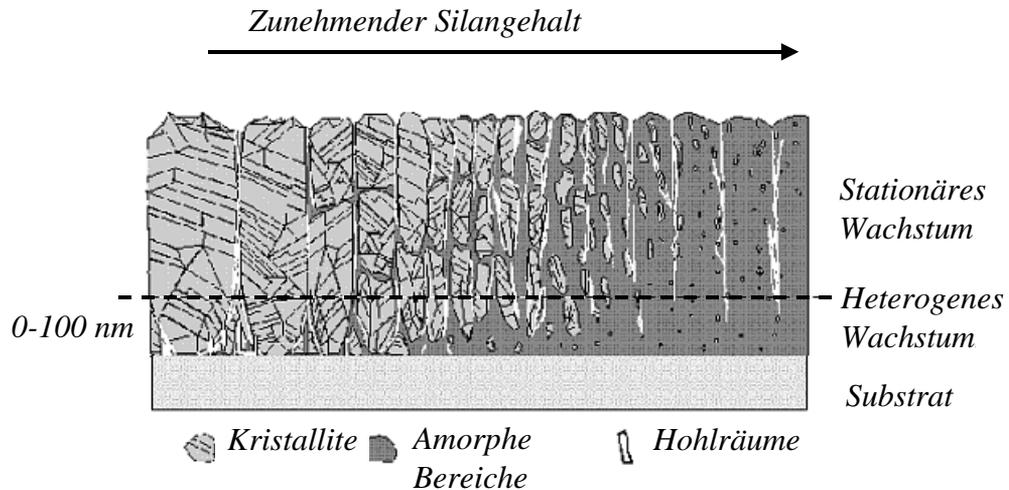
---

### 3.1 Grundlagen verwandter Materialien

#### 3.1.1 Mikrokristallines Wachstum: $\mu\text{c-Si:H}$

**Präparation** Mikrokristallines Silizium ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) kann wie amorphes Silizium ( $\text{a-Si:H}$ ) mittels PECVD Verfahren hergestellt werden. Die Depositionsparameter sind im Vergleich zur Deposition von  $\text{a-Si:H}$  leicht variiert. So wird das Prozeßgas Silan stark in Wasserstoff verdünnt. Da mit hoher Wasserstoffverdünnung die Depositionsraten klein sind, wird die Deposition unter höheren Anregungsfrequenzen (VHF) durchgeführt. Eine Deposition mikrokristalliner Materialien ist jedoch auch bei rf-Anregungsfrequenzen möglich (Rech et al., 1999). Die Wachstumsmechanismen und -charakteristika sowie elektrische und optische Eigenschaften sind in Abhängigkeit der Depositionsparameter untersucht worden (Houben et al., 1998; Finger et al., 1998; Goerlitzer et al., 1998).

**Mikrostruktur** Strukturell stellt  $\mu\text{c-Si:H}$  ein heterogenes Gemisch aus kristalliner und ungeordneter Phase, Korngrenzen und Hohlräumen dar. Die Verteilung der Phasen in Volumen und Geometrie hängt neben den Depositionsbedingungen auch von der Wahl



**Abbildung 3.1:** Skizze des Wachstums von  $\mu\text{c-Si:H}$  in Abhängigkeit der Wasserstoffverdünnung (entnommen aus Houben (1998)).

des Substrats ab. Auf Glas z.B. geht das kristalline Wachstum als Inselwachstum hervor, das durch einen Abstand der Nukleationskeime von etwa 5-10 nm bestimmt ist. Die Kristallite wachsen in konischer Form weiter, während amorphes Material oder Hohlräume die Zwischenräume ausfüllen (Tzolov et al., 1997). Dieser erste Bereich des Wachstums wird als Zone heterogenen Wachstums definiert (Houben, 1998). Mit fortschreitender Deposition wandelt sich das heterogene Wachstum in einen stationären Wachstumsprozeß. Kristalline Kolumnen mit einem Säulendurchmesser von bis zu 300 nm entstehen, deren innere Struktur durch kleine Kristalldomänen geprägt ist, die durch Korngrenzen, Zwillingskorngrenzen oder Stapelfehler voneinander getrennt sind. Im Rahmen des PECVD Prozesses erweist sich die Wasserstoffverdünnung als ein Parameter, unter deren Variation sich die Mikrostruktur signifikant ändert. Während für eine hohe Wasserstoffverdünnung ein mikrokristallines Wachstum gefunden wird, zeigt das Material bei niedrigerer Wasserstoffverdünnung eine amorphe Struktur.

Abb. 3.1 (entnommen aus Houben (1998)) zeigt diese Entwicklung des Wachstums bei Änderung der Wasserstoffverdünnung und weist den Übergang zwischen mikrokristallinem und amorphem Silizium als kontinuierlichen Übergang aus. Für hohe Wasserstoffverdünnung zeigt sich ein Wachstum einer dünnen heterogenen Zone mit Hohlräumen und darauffolgender, breiter kristalliner Kolumnen, während das Wachstum ungeordneter Phase unterdrückt wird. Mit zunehmendem Silangehalt, d.h. abnehmender Wasserstoffverdünnung, weitet sich an der Grenzfläche Substrat/Schicht die Zone

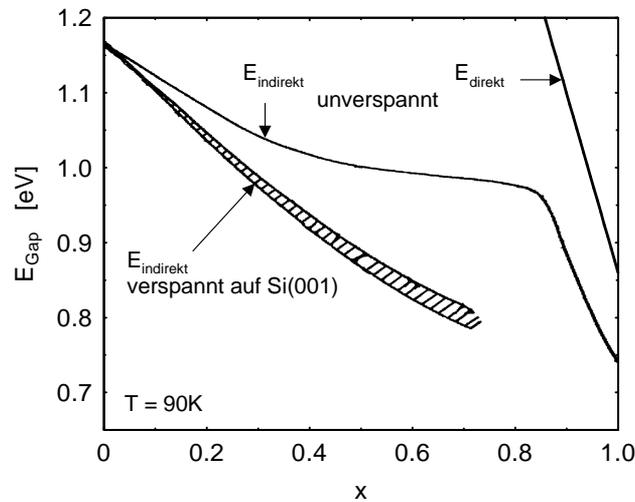
heterogenen Wachstums in Wachstumsrichtung aus. Amorphes Material und Hohlräume werden eingebaut und der Durchmesser der kristallinen Kolumnen nimmt ab. Für höhere Silangehalte kann ein Wachstum kristalliner Kolumnen nicht mehr aufrechterhalten werden und die Entstehung ungeordneter Phase ist bevorzugt.

Der hier im Rahmen der Änderung der Wasserstoffverdünnung beschriebene Übergang von mikrokristallinem zu amorphem Wachstum wird auch unter Variation anderer Depositionsparameter beobachtet. So führt eine Verringerung sowohl der Depositionsleistung als auch der Anregungsfrequenz zu einer Verschiebung in Richtung des amorphen Wachstums, falls die übrigen Depositionsparameter festgehalten werden.

### 3.1.2 Kristallines Silizium Germanium

Da sowohl kristallines Silizium als auch Germanium in Diamantstruktur kristallisiert und im Falle einer  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Legierung lediglich Si-Atome durch Ge-Atome ausgetauscht werden, zeigt  $c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ebenfalls Diamantstruktur. Die Si und Ge Atome weisen keine geordnete Verteilung auf. Die Gitterkonstante  $a_{\text{SiGe}}$  variiert für die  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Legierungen zwischen der Gitterkonstante für Silizium  $a_{\text{Si}}=5.430\text{\AA}$  und für Germanium  $a_{\text{Ge}}=5.658\text{\AA}$  in einer funktionellen Abhängigkeit von  $x$ , die leicht vom linearen Verhalten (*Vegard's rule*) abweicht (Dismukes et al., 1964). Da durch die zufällige Verteilung der Si und Ge Atome jedoch keine strenge Translationssymmetrie mehr Gültigkeit hat, ist z.B. der Quasiimpuls der Phononen keine gute Quantenzahl mehr und die Auswahlregeln für einen Phononenübergang sind geschwächt.

Für die elektronische Bandstruktur stellen Si und Ge die Grenzfälle einer  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Legierung dar. Für beide Halbleiter findet sich das Valenzbandmaximum im Zentrum der Brillouinzone am  $\Gamma$ -Punkt beim Kristallimpuls  $k=0$ . Das Leitungsbandminimum hingegen liegt für Si bei einem Wert von  $k \approx 0.85\pi/a$  in  $[100]$  Richtung, während es bei Ge am Rand der Brillouinzone in  $[111]$ -Richtung liegt (Chelikowsky und Cohen, 1976). Die beiden Halbleiter sind damit „indirekter Natur“. Für  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Legierungen findet der Wechsel der Si-artigen Bandstruktur zur Ge-artigen Bandstruktur bei  $x=0.85$  statt. Dies spiegelt sich in einer abrupten Änderung der funktionellen Abhängigkeit der Bandlücke vom Germaniumgehalt bei  $x=0.85$  wieder (Braunstein et al., 1958; Weber und Alonso, 1989). Abb. 3.2 dokumentiert diesen Verlauf. Gleichwohl hängt die indirekte Bandlücke bei epitaktisch gewachsenen SiGe Legierungen nicht allein von der Komposition ab. In die Abbildung ist ergänzend die Bandlücke von SiGe Legierungen eingezeichnet, die epitaktisch auf einer Si(100) Oberfläche aufgewachsen wurden. Die Bandlücke verkleinert sich in diesem Fall. Dies ist eine Folge von Verspannungen der Legierung (Van der Walle und Martin, 1986; Lang et al., 1985), da dem  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Netzwerk durch das pseudomorphe Wachstum auf Si(001) biaxial eine kleinere Gitterkonstante als im relaxierten Fall aufgezwungen wird. Die Abbildung zeigt zusätzlich noch den Ver-



**Abbildung 3.2:** Indirekte Bandlücke  $E_{\text{indirekt}}$  und direkte Bandlücke  $E_{\text{direkt}}$  von unverspanntem  $c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  und verspanntem  $c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  als Funktion der Germaniumkonzentration.

lauf der direkten Bandlücke. Ausgehend von  $c\text{-Ge}$ , das bei 0.8 eV eine direkte Bandlücke zeigt, schiebt diese mit zunehmendem Siliziumgehalt stark zu höheren Energien.

### 3.1.3 Bisherige Untersuchungen an $\mu c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ und $\mu c\text{-Ge:H}$

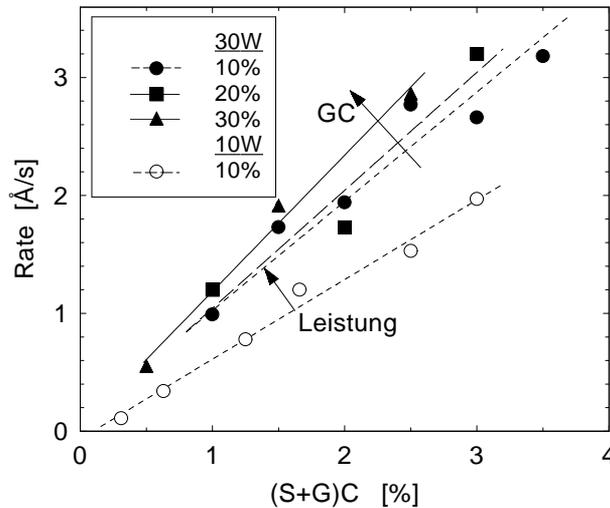
Mikrokristallines Silizium Germanium wurde bisher nur in wenigen Studien untersucht. Im Rahmen der Entwicklung amorpher SiGe Legierungen präparierten Fortmann et al. (1990) mikrokristalline Legierungen mittels PECVD.

Ganguly et al. (1997, 1998) untersuchten mittels Röntgendiffraktometrie und TEM die strukturellen Eigenschaften von PECVD- $\mu c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ . Augenmerk legten sie dabei auf die Beschreibung der Wachstumscharakteristika (Korngröße und bevorzugte Kristallitorientierung) als Funktion der Wasserstoffverdünnung. Carius et al. (1998) erweiterten die Präparationsbedingungen durch den Ersatz des Prozeßgases Silan durch Dilisan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ). Mit hochauflösenden TEM, HR-EDX und XRD, Raman und SIMS Messungen wurden Variationen der Struktur und Komposition in Abhängigkeit der Prozeßgasflüsse und der Wasserstoffverdünnung erforscht (Houben et al., 1999). So konnte an  $\mu c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  die Ähnlichkeit der Mikrostruktur mit  $\mu c\text{-Si:H}$  und eine räumlich homogene Komposition nachgewiesen werden. Ein Hinweis auf eine Separation in eine Si- und Ge-Phase wurde nicht gefunden. Carius et al. (1998) und Krause et al. (1999) führten neben strukturellen Untersuchungen auch optische Studien an den mit Disilan

präparierten Schichten durch. Carius et al. (2000) ergänzten ihre Studien der mikro- und makroskopischen Struktur durch Aussagen über die optischen und elektrischen Eigenschaften von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  aus Leitfähigkeits- und Hallmessungen. Huang et al. (2001) untersuchten ebenfalls die Struktur- und Transporteigenschaften von PECVD- $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Materialien und wählten als Variationsparameter ebenfalls die Wasserstoffverdünnung.

Im Vergleich dazu benutzten Cho et al. (1997) als weitere Präparationsmethoden für  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Reaktives Magnetron Sputtern mit c-Si und c-Ge Targets in einer Wasserstoffatmosphäre und einen *remote* PECVD (RPECVD) Prozeß mit Silan und German, verdünnt in Helium und Wasserstoff. Edelman et al. (1999b, 1999a) erforschten Struktur- und Transporteigenschaften von undotierten und dotierten  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Schichten, die durch thermische Kristallisation (SPC, *solid-Phase crystallization*) amorpher SiGe Legierungen im Vakuum bei Temperaturen zwischen 500°C und 900°C gewonnen wurden. Die Morphologie der SPC Schichten unterscheidet sich dabei fundamental von PECVD Schichten.

Dieser kurze Überblick macht deutlich, daß für  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ -Materialien bisher nur wenige Studien der strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften vorliegen. Ziel dieses Kapitels ist es daher, die Charakteristika der mittels PECVD präparierten  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ -Materialien systematisch als Funktion ihrer Depositionsparameter, insbesondere des Germangehaltes und der Wasserstoffverdünnung, darzustellen und zu erläutern.



**Abbildung 3.3:** Depositionsraten für Schichten bei 30 W und  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$  und bei 10 W und  $GC = 10\%$  als Funktion von  $(S+G)C$ .

## 3.2 Materialeigenschaften von $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ Schichten

### 3.2.1 Präparation

**Präparationsbedingungen** Die Wahl der Depositionsbedingungen orientierte sich an den Bedingungen, mit denen mikrokristallines Silizium guter Schichtqualität hergestellt werden kann (Hapke, 1995; Vetterl et al., 2000a). Bei den festen Depositionsparametern Druck  $p = 200 \text{ mT}$ , Temperatur  $T_S = 200^\circ\text{C}$  und Anregungsfrequenz von  $\nu = 95.7 \text{ MHz}$  wurden die untersuchten Schichten mit einem Gasgemisch aus Silan ( $\text{SiH}_4$ ), German ( $\text{GeH}_4$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) abgeschieden. Wesentliche Variationsparameter waren der Germangehalt  $GC = [\text{GeH}_4]/([\text{SiH}_4] + [\text{GeH}_4])$  und die Wasserstoffverdünnung der Prozeßgase bzw.  $(S+G)C$ , welches als  $(S+G)C = ([\text{SiH}_4] + [\text{GeH}_4])/[\text{H}_2]$  definiert wird. Der Wasserstofffluß wurde mit  $[\text{H}_2] = 200 \text{ sccm}$  konstant gehalten. Einen weiteren Variationsparameter stellte die eingekoppelte Leistung dar, die für eine zweite Verdünnungsserie bei  $GC = 10\%$  von 30 W auf 10 W vermindert wurde.

Als Substrate dienten mit Chrom beschichtetes Corning Glas für Ramanmessungen, um im Falle dünner Schichten das Untergrundsignal vom Glas zu minimieren, Corning Glas für die RBS Untersuchungen, die SIMS Analyse und die Messungen der elektrischen und optischen Eigenschaften. Die PDS Messungen wurden an Schichten auf Quarzglas durchgeführt.

**Depositionsraten** Abbildung 3.3 zeigt die Depositionsraten bei zwei verschiedenen Leistungen. Für eine Depositionsleistung von 30 W sind die Raten für GC = 10%, 20% und 30% und für eine Leistung von 10 W für GC = 10% als Funktion von (S+G)C aufgeführt. Die Rate wurde dabei aus Schichten ermittelt, die auf Corning Glas abgeschieden wurden. Die Dicke der untersuchten Schichten wurde mittels Profilometer (Sloan DEKTAK 3030 Auto II) bestimmt und lag je nach Depositionszeit zwischen 150 nm und 800 nm. Mit wachsendem (S+G)C und festem GC nimmt die Rate annähernd linear für alle GC zu, da unter konstantem Wasserstofffluß mehr Gasmoleküle Silan und German zur Dissoziation und letztendlich Dissoziationsprodukte zur Anlageung bereitstehen. Für festes (S+G)C und wachsendes GC steigt die Rate tendenziell leicht an. Eine naheliegende Begründung stellt eine höhere Einbaurrate<sup>1</sup> von Germanium in den Festkörper dar. Bei konstantem (S+G)C bleibt zwar die Summe der Silan- und Germanflüsse gleich, die Anzahl der eingebauten Ge Atome steigt jedoch mit wachsendem GC stärker, als sie für Si Atome fällt.

Erniedrigt man die Leistung von 30 W auf 10 W, so vermindert sich die Rate näherungsweise um den Faktor 2, da mit einer geringeren Depositionsleistung der Anteil der dissoziierten Moleküle sinkt.

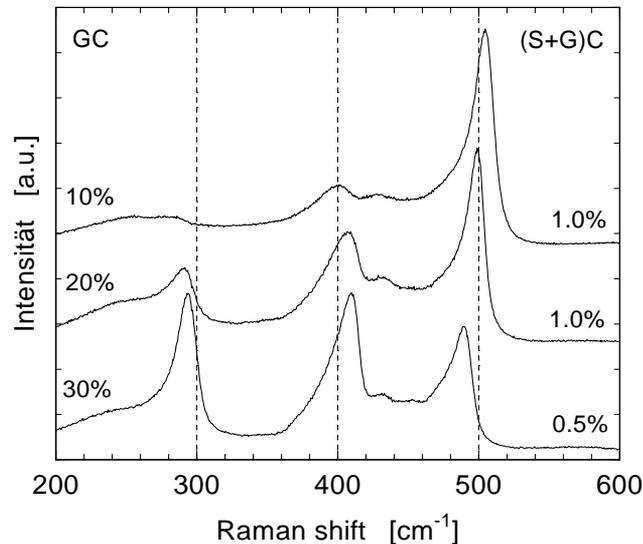
### 3.2.2 Die Struktur und Komposition der $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ Schichten

#### Experimentelle Ergebnisse

**Ramanspektren der hochverdünnten Schichten in Abhängigkeit von (S+G)C** Für drei hochverdünnte Schichten mit  $\{\text{GC}, (\text{S+G})\text{C}\} = \{10\%, 1.0\%\}$ ,  $\{20\%, 1.0\%\}$  und  $\{30\%, 0.5\%\}$  zeigt Abbildung 3.4 die Ramanspektren. Die Konfiguration wurde so gewählt, daß das anregende Licht mit  $\lambda=488$  nm auf die Oberfläche der Schicht trifft. Die Schichten wurden mit hoher Wasserstoffverdünnung abgeschieden, um einen hohen kristallinen Volumenanteil der mikrokristallinen Schichten zu gewährleisten.

In den Spektren sind für GC = 10% zwei und für GC = 20% und 30% drei signifikante Peaks zu erkennen. Diese Peaks können den LO-TO Schwingungsmoden Ge-Ge ( $\sim 300$   $\text{cm}^{-1}$ ), Si-Ge ( $\sim 400$   $\text{cm}^{-1}$ ) und Si-Si ( $\sim 500$   $\text{cm}^{-1}$ ) zugeordnet werden, wie sie von Ramanspektren kristalliner Legierungen bekannt sind (Feldman et al., 1966; Renucci et al., 1971; Brya, 1973). Alle drei Peaks weisen eine ähnliche Form auf, die sich durch einen flachen Anstieg auf der niederenergetischen Seite und einen steileren Abfall auf der hochenergetischen Flanke auszeichnet. Mit wachsendem GC jedoch ändert

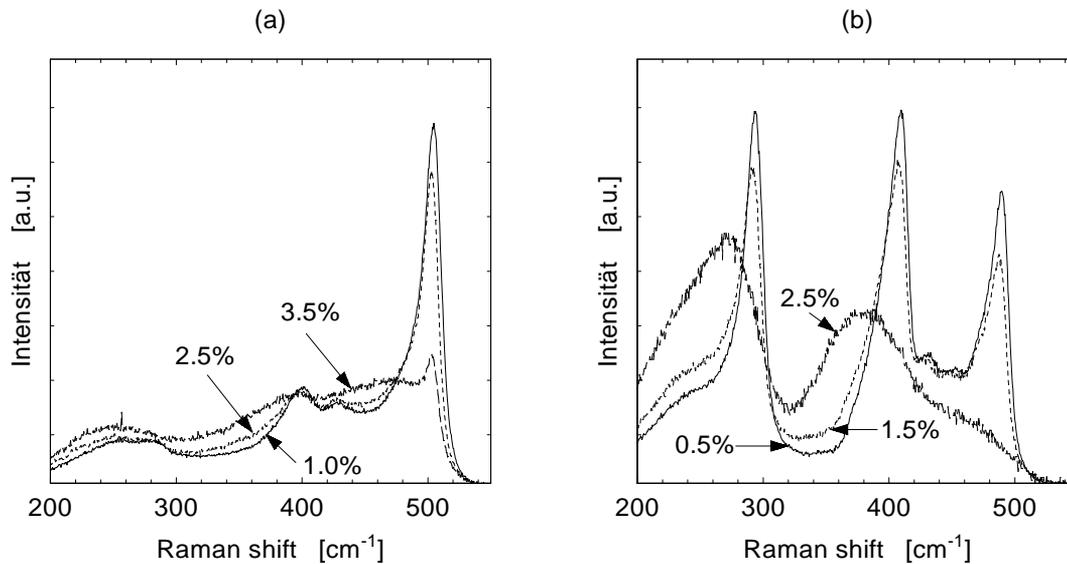
<sup>1</sup>Die Einbaurrate ist hier definiert als die Zahl der in den Festkörper eingebauten Ge Atome zu den im Plasma angebotenen Germanmolekülen. Sie hängt daher von der Dissoziationsrate, dem *sticking* Koeffizienten und weiteren Größen ab



**Abbildung 3.4:** Ramanspektren für drei hochverdünnte Schichten mit  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$  für eine Leistung von  $30\text{ W}$ .  $(S+G)C$  ist in der Nähe der rechten Achse notiert. Als vertikale Linien sind die Werte  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $400\text{ cm}^{-1}$  und  $500\text{ cm}^{-1}$  markiert.

sich signifikant sowohl das Verhältnis der Höhen bzw. der Integrale der Peaks als auch die Lage der Peaks. Dominiert für  $GC = 10\%$  die Si-Si Schwingungsmode bei nicht detektierbarer Ge-Ge Mode, so gewinnen für  $GC = 20\%$  die Si-Ge und Ge-Ge Mode an Gewicht. Im Falle von  $GC = 30\%$  überragen diese beiden Moden die Si-Si Mode an Höhe. Die Linienbreite der Si-Si Mode nimmt mit wachsendem GC zu, während die Ge-Ge Mode schmaler wird. Mit wachsendem GC verschiebt sich die Si-Si Mode zu kleineren Wellenzahlen, während die Ge-Ge und Si-Ge Moden zu höheren Wellenzahlen wandern. Ein zweites Merkmal neben diesen das Ramanspektrum dominierenden Peaks ist ein kleinerer Peak, der sich für die drei Schichten nahe der Si-Ge Schwingungsmode bei  $\sim 430\text{ cm}^{-1}$  findet. Im Vergleich zu den drei Hauptpeaks verändert sich dieser kaum in Position und Höhe. Für die Schicht mit  $GC = 30\%$  deutet sich ein weiterer kleiner Nebenpeak bei  $\sim 450\text{ cm}^{-1}$  an. Ergänzend läßt sich ein breiter Peak bei  $250\text{ cm}^{-1}$  lokalisieren. Nachweise weiterer Peaks, die amorphen Ramansignalen ähneln, sind nicht zu erkennen.

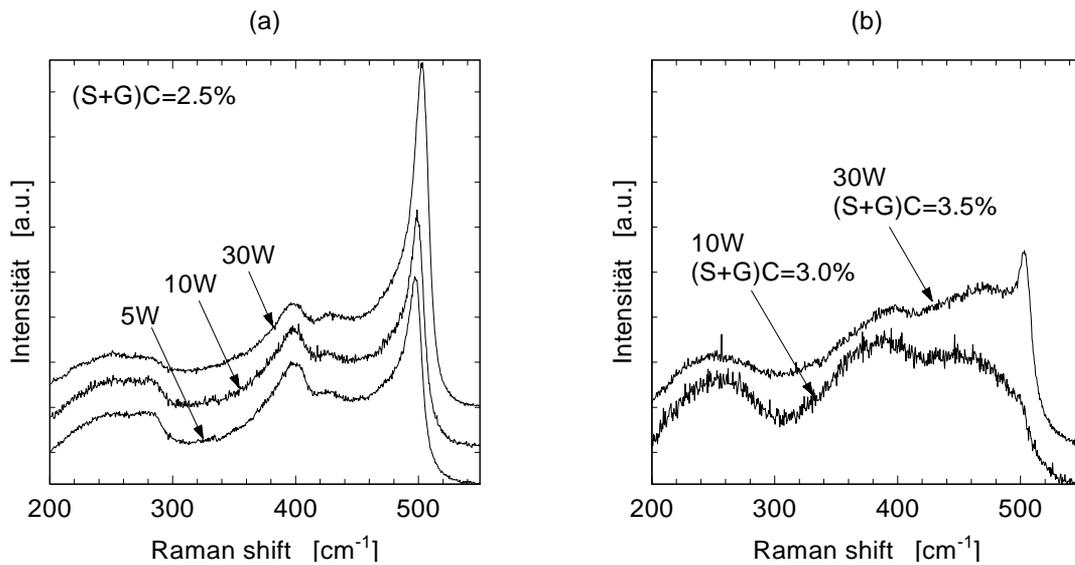
**Ramanspektren als Funktion von  $(S+G)C$**  Für den Fall  $GC = 10\%$  und  $30\%$  zeigt Abb. 3.5 (a) und (b) die Ramanspektren bei verschiedenen Wasserstoffverdünnungen  $(S+G)C$ . Die Spektren sind so normiert, daß ihre Integrale identisch groß sind. Für  $GC = 10\%$  in (a) führt eine Erhöhung von  $(S+G)C$  von  $1.0\%$  auf  $2.5\%$  nur zu einer



**Abbildung 3.5:** Ramanspektren der Schichten bei 30 W für (a)  $GC = 10\%$  und (b)  $GC = 30\%$  mit verschiedener Verdünnung.

leichten Veränderung der Spektren. Die Höhe des Si-Si Peaks nimmt ab und sowohl die niederenergetischen Flanken der Si-Si und der Si-Ge Mode als auch die breite Mode bei  $250\text{ cm}^{-1}$  steigen an. Zudem verschiebt sich der Si-Si Peak um  $2\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen. Der Nebenpeak bei  $430\text{ cm}^{-1}$  bleibt konstant. Für  $(S+G)C = 3.5\%$  verschwindet die Si-Si Mode fast ganz. Das Spektrum wird durch breite Peaks einer a-SiGe:H Legierung dominiert. Betrachtet man in Abb. 3.5 (b) eine Variation der Wasserstoffverdünnung für  $GC = 30\%$ , so führt ein Anstieg von  $(S+G)C$  von  $0.5\%$  auf  $1.0\%$  zu ähnlichen Beobachtungen wie für  $GC = 10\%$ . Die Peaks werden geschwächt und verschieben sich nach niedrigen Wellenzahlen, während die niederenergetischen Flanken der drei Peaks zunehmen. Die zwei kleinen Nebenpeaks zwischen der Si-Si und der Si-Ge Mode bleiben konstant. Für  $(S+G)C = 2.5\%$  zeigt das Ramanspektrum schließlich mit zwei ausgeprägten Peaks um  $270\text{ cm}^{-1}$  und  $380\text{ cm}^{-1}$  und einem leichten Peak bei  $\sim 460\text{ cm}^{-1}$  das Verhalten einer amorphen germaniumreichen SiGe Legierung. Im Falle eines Spektrums einer amorphen Struktur sind die Peaks gegenüber dem Spektrum einer kristallinen Probe mit vergleichbarem Germaniumgehalt zu kleineren Wellenzahlen verschoben, da sich durch die Aufweichung der  $k$ -Auswahlregel der Peak als Integral über das TO Band und nicht mehr als Übergang nahe  $k = 0$  ergibt (Street, 1991).

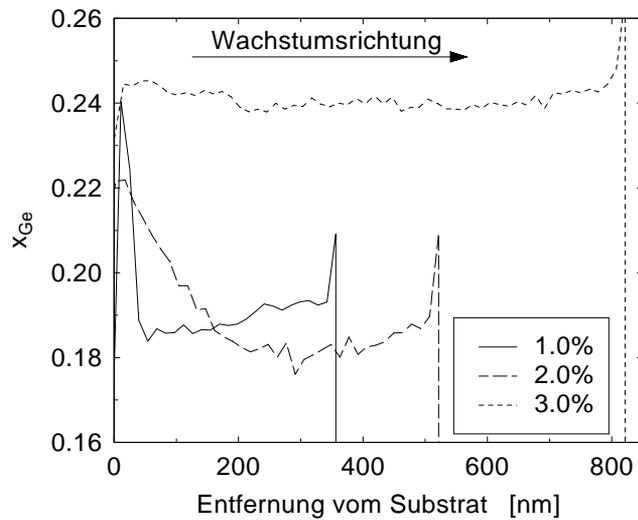
**Ramanspektren bei Variation der Leistung** Der Einfluß der Depositionsleistung wird in Abbildung 3.6 für  $GC = 10\%$  demonstriert. (a) zeigt die Ramanspektren dreier Schichten, die bei  $(S+G)C = 2.5\%$  und den Leistungen 5 W, 10 W und 30 W deponiert



**Abbildung 3.6:** Ramanspektren der Schichten für  $GC=10\%$  (a) mit  $(S+G)C = 2.5\%$  bei Depositionsleistungen von 5 W, 10 W, 30 W und (b) mit  $(S+G)C = 3.0\%$  bei 10 W und  $(S+G)C = 3.5\%$  bei 30 W.

wurden, während (b) den Vergleich für zwei Leistungen 10 W und 30 W bei höheren  $(S+G)C$  darstellt. Wenn in (a) die Leistung von 5 W über 10 W auf 30 W erhöht wird, gewinnt der Si-Si Peak gegenüber dem Si-Ge Peak an Gewicht und die Ge-Ge Mode der kristallinen Phase bei  $280\text{ cm}^{-1}$ , die sich bei kleinen Leistungen leicht andeutet, verschwindet. Dies deutet auf einen erniedrigten Einbau von Germanium mit höherer Depositionsleistung hin. Für den Fall höherer  $(S+G)C$  in (b) ist der Unterschied deutlicher. Obwohl die Schicht für 30 W mit einem höheren  $(S+G)C$  von 3.5% präpariert wurde, weist sie noch den Peak der Si-Si Mode auf. Die Schicht bei kleinerer Leistung von 10 W zeigt demgegenüber nur noch einen vernachlässigbaren Anteil einer kristallinen Mode. Im Vergleich zur 30 W Schicht ist der amorphe Ge-Ge Peak verstärkt.

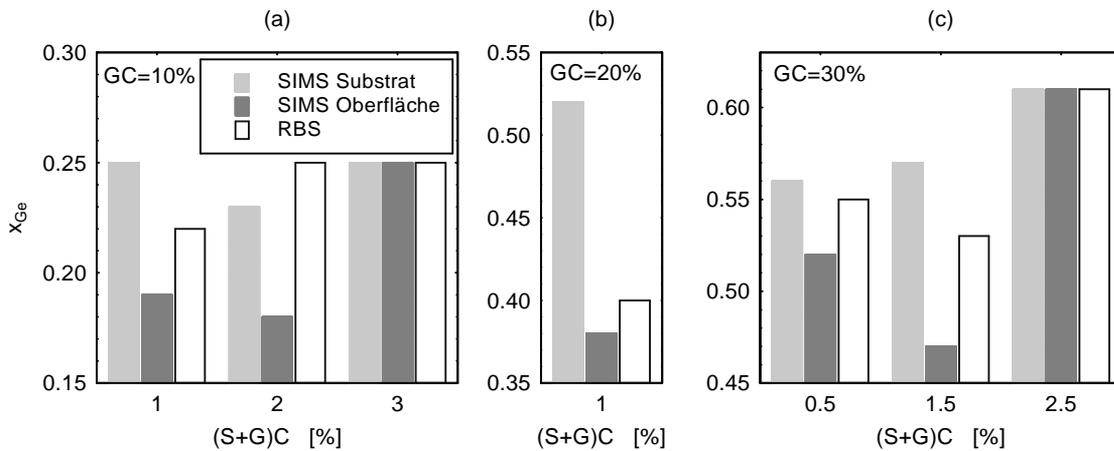
**Bestimmung der Komposition durch SIMS und RBS** Eine SIMS Analyse ermöglicht eine tiefenaufgelöste Messung der Komposition der zu untersuchenden Schichten. Hingewiesen sei an dieser Stelle noch einmal auf die Einschränkungen der Genauigkeit der SIMS Messungen. Da die Ge Konzentrationen gegenüber einer Referenz gemessen wurden, sind sie untereinander mit einem Fehler von weniger als 5% behaftet. Da der Germaniumgehalt der Referenzprobe, der über RBS bestimmt wurde, jedoch nur mit einer Genauigkeit von 10% bestimmt werden kann, liegt ihr absoluter Fehler höher.



**Abbildung 3.7:** Mittels SIMS bestimmtes Profil der Germaniumkonzentration für Schichten mit  $\text{GC} = 10\%$  und einer Depositionsleistung von  $30\text{ W}$  für  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 1.0\%$ ,  $2.0\%$ ,  $3.0\%$ .

**Konzentrationsprofil als Funktion von  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  für  $\text{GC} = 10\%$**  Abbildung 3.7 zeigt für  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Schichten, die mit  $\text{GC} = 10\%$ , einer Leistung von  $30\text{ W}$  und mit  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 1.0\%$ ,  $2.0\%$  und  $3.0\%$  deponiert wurden, das Tiefenprofil des Germaniumgehaltes  $x_{\text{Ge}}$ . Auf der Abzisse ist die aus Sputterzeit und Abtragsrate abgeschätzte Entfernung vom Substrat aufgetragen. Da die Schichtdicken unterschiedlich waren, enden die Graphen an unterschiedlichen Stellen. Der hohe Germaniumgehalt am Ende der Schicht ist ein Artefakt der beginnenden SIMS Analyse, bevor diese ein dynamisches Gleichgewicht erreicht. Alle Schichten zeigen am Substrat einen hohen Germaniumanteil. Bleibt der Germaniumanteil für die Schicht mit  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 3.0\%$  annähernd konstant bei  $0.245$ , so fällt er für die Probe mit  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 2.0\%$  von  $0.22$  am Substrat über fast  $200\text{ nm}$  hinweg auf einen Wert von  $0.19$  ab und steigt danach nur noch leicht. Für  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 1.0\%$  ist dieser Abfall bedeutend schärfer:  $x_{\text{Ge}}$  fällt in den ersten  $40\text{ nm}$  von  $0.25$  auf  $0.18$ . Mit zunehmendem  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  wird also die Zone in der Nähe des Substrats größer, in der der Germaniumgehalt abfällt. Dies deutet auf einen unterschiedlichen Einbau von Germanium in die amorphe und die kristalline Phase hin, da Raman und TEM-Messungen einen erhöhten Volumenanteil amorpher Phase in der Nähe des Substrates zeigen.

**Konzentrationen für  $\text{GC} = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$  als Funktion von  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$**  Die Schichten mit  $\text{GC} = 20\%$  und  $30\%$  zeigen ähnliche Profile der Ge Konzentration (nicht



**Abbildung 3.8:** Mittels SIMS bestimmte Ge Konzentrationen in der Nähe des Substrates und der Oberfläche und aus der RBS Analyse evaluierte Konzentrationen für Schichten bei 30 W und mit (a)  $GC = 10\%$ , (b)  $GC = 20\%$  und (c)  $GC = 30\%$  als Funktion von  $(S+G)C$ .

dargestellt): In unmittelbarer Substratnähe findet sich ein hoher Germaniumgehalt. Für niedrige  $(S+G)C$  fällt dieser in einem substratnahen Bereich auf einen Wert ab, der während der restlichen Deposition annähernd konstant bleibt. Mit wachsendem  $(S+G)C$  weitet sich die Zone, in der  $x_{Ge}$  sinkt, aus. Für die Schichten mit hohem  $(S+G)C$ , die eine amorphe Struktur zeigen, bleibt der Germaniumgehalt konstant. Zur Charakterisierung dieses Verlaufs wurden für ausgewählte Schichten mit  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$ , die bei 30 W abgeschieden wurden, der Germaniumgehalt in der Nähe des Substrates und der Oberfläche bestimmt. Abb. 3.8 zeigt eine Zusammenstellung dieser Werte. In diese Abbildung wurde das Ergebnis der RBS Analyse hinzugefügt. In dieser wurde der Germaniumgehalt evaluiert, indem versucht wurde, das RBS Spektrum mit dem Ansatz eines konstanten Germaniumgehalts über die gesamte Schicht in einer Simulationsrechnung zu reproduzieren.

In Abb. 3.8 (a) ist noch einmal das Ergebnis für  $GC = 10\%$  eingetragen. Für die Schichten mit  $(S+G)C = 1.0\%$  und  $2.0\%$  ist der Germaniumgehalt am Substrat deutlich gegenüber jenem im oberflächennahen Bereich erhöht. Für die beiden Schichten weichen die jeweiligen Konzentrationen am Substrat und an der Oberfläche untereinander nur leicht voneinander ab. Da die RBS Analyse ein konstantes Konzentrationsprofil voraussetzte, unterscheiden sich deren Ergebnisse deutlich von den SIMS Daten und können in diesen Fällen einer weiteren Auswertung nicht mehr dienen. Da für die Schicht mit  $(S+G)C = 3.0\%$  der Germaniumgehalt konstant bleibt (siehe Abb. 3.7), ermittelt hier RBS den identischen Wert.

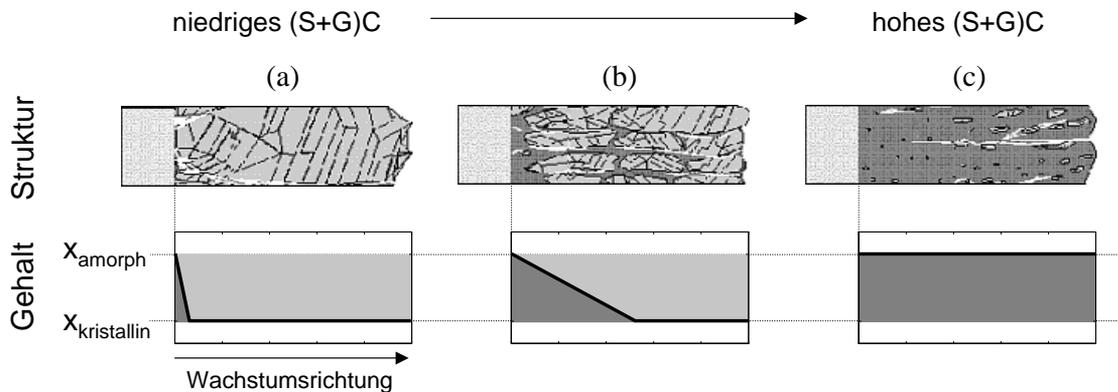
Für  $\text{GC} = 20\%$  (b) und  $30\%$  (c) zeigen die ausgewählten Schichten für kleine  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  ebenfalls einen höheren Germaniumanteil in Substrat- als in Oberflächennähe. Während die Konzentrationen in Oberflächennähe für  $\text{GC} = 10\%$  zwischen  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 1.0\%$  und  $2.0\%$  jedoch nur leicht schwanken, unterscheiden sie sich bei  $\text{GC} = 30\%$  für die Schichten mit  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 0.5\%$  und  $1.5\%$  stärker. Diese Schwankung ist bedingt durch die schwierige Auswertung der  $0.5\%$  Schicht. Da die Dicke dieser Schicht nur  $200\text{ nm}$  betrug, weist das Ge Konzentrationsprofil in der Nähe der Oberfläche noch keinen stationären Wert auf. Dieser Wert, der mit  $52\%$  angegeben wird, ist daher wahrscheinlich zu hoch bemessen, liegt jedoch noch im Rahmen des Fehlers. Für die Schicht mit  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 2.5\%$ , die vermutlich amorph ist, zeigt sich ähnlich der  $10\%$  Serie eine Identität der SIMS und der RBS Daten.

**Konzentrationsprofil bei verschiedener Leistung** Verringert man die Depositionsleistung von  $30\text{ W}$  auf  $10\text{ W}$ , so zeigt die SIMS Analyse qualitativ einen ähnlichen Verlauf (nicht dargestellt). Für den substratnahen Bereich ermittelt diese Analyse für Schichten mit kleinem  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  einen Germaniumgehalt von  $x_{\text{Ge}} \sim 0.32$ , der auf  $0.26$  in Oberflächennähe absinkt. Der korrespondierende RBS Wert liegt bei  $0.24$  und zeigt wieder die starke Abweichung infolge des unvollständigen Ansatzes. Eine Schicht, die eine amorphe Charakteristik aufwies, wurde nicht analysiert. Ein Vergleich zwischen den Proben, die mit  $10\text{ W}$  und mit  $30\text{ W}$  abgeschieden wurden, macht deutlich, daß über die gesamte Schicht der Germaniumgehalt der Probe mit niedriger Leistung höher liegt. Mit der Erniedrigung der Depositionsleistung von  $30\text{ W}$  auf  $10\text{ W}$  steigt  $x_{\text{Ge}}$  im Volumen von  $\sim 0.19$  auf  $\sim 0.26$  und am Substrat von  $\sim 0.24$  auf  $\sim 0.32$ .

## Diskussion

Für die Verdünnungsserien mit  $\text{GC} = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$  zeigt sich im groben eine ähnliche Entwicklung mit wachsendem  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  wie für mikrokristallines Silizium: Die Unordnung, die aus der ansteigenden niederenergetischen Flanke der Peaks und aus dem amorphen Untergrundsignal gedeutet werden kann, wächst, während das kristalline Signal schwächer wird. In dieser Diskussion wird daher zuerst die Abhängigkeit des Übergangsbereichs von  $\text{GC}$  dargestellt. Anschließend wird die Komposition der Schichten geklärt, bevor in einer ausführlichen Beschreibung die Ramanspektren erläutert werden.

**Der Übergang von mikrokristallinem zu amorphem Wachstum innerhalb der Verdünnungsserien** Ohne der später folgenden detaillierten Betrachtung der Ramanspektren vorzugreifen, ist das signifikante Merkmal der Ramandaten das Verschwinden der kristallinen Si-Si, Si-Ge und Ge-Ge Moden im Falle wachsenden  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  zugunsten



**Abbildung 3.9:** Für drei exemplarische Verdünnungen (a)-(c) ist die Struktur dargestellt. Unter der Annahme eines Germaniumgehaltes in der amorphen Phase  $x_{amorph}$  und in der kristallinen Phase  $x_{kristallin}$  sind die Tiefenprofile des Germaniumgehaltes der Schicht skizziert.

eines Ramanspektrums einer amorphen Struktur. In Analogie zu  $\mu c$ -Si:H ist die Definition eines Übergangsbereiches zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum möglich (Houben, 1998). Dieser Übergang ist im folgenden als jene Parameterregion definiert, jenseits derer die Schichten kaum mehr Anzeichen kristalliner Phase zeigen. Der Übergang ist mit wachsendem GC bei kleiner werdendem (S+G)C lokalisiert. So liegt dieser Übergang näherungsweise für GC = 10% bei (S+G)C = 3.5%, für GC = 20% bei 2.5% und für die 30% Serie bei 1.5%.

**Germaniumgehalte der amorphen und kristallinen Phase** Die SIMS Analyse gibt Auskunft über die Tiefenauflösung der Komposition. Die Kombination dieser Daten mit dem Wachstumsmodell mikrokristalliner Materialien (Houben, 1998; Houben et al., 1999), deren Gültigkeit durch die Ramanmessungen bestätigt wird, erlaubt eine Interpretation hinsichtlich des Einbaukoeffizienten von Ge in die zwei Phasen des Systems, die in Abb. 3.9 erläutert wird. Für die hochverdünnten Schichten in (a) stellt ein relativ dünner substratnaher Bereich die Zone heterogenen Wachstums dar. In dieser Phase ersetzt die kristalline Phase die amorphe Phase mit zunehmender Schichtdicke (Houben, 1998). Die SIMS Analyse zeigt in Substratnähe einen ebenfalls schmalen Bereich mit abnehmendem Germaniumgehalt. Da SIMS das Mittel der mit dem Volumenanteil gewichteten Germaniumgehalte der amorphen und kristallinen Phase bestimmt, läßt sich das gewonnene Profil mit der Annahme reproduzieren, daß amorphe und kristalline Phase unterschiedliche Germaniumgehalte aufweisen. Unter gleichen Depositionsbedingungen wird mehr Germanium in die amorphe Phase als in die kristalline Phase

eingebaut. Mit wachsendem (S+G)C (Abb. 3.9 (b)) zeigen Strukturuntersuchungen an  $\mu\text{c-Si:H}$  und  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ , daß sich die heterogene Zone ausweitet (Houben, 1998). In der SIMS Analyse vergrößert sich der Bereich, in dem der Germaniumgehalt absinkt. Für hohe (S+G)C (Abb. 3.9 (c)) zeigen die Schichten eine amorphe Struktur und der Germaniumgehalt bleibt hier über die gesamte Dicke konstant. Diese Ergebnisse unterstützen sowohl die Korrelation des Bereiches mit abfallendem  $x_{\text{Ge}}$  mit der Zone heterogenen Wachstums als auch die These, in die amorphe Phase werde mehr Germanium eingebaut.

Grob kann für die Proben eine Zuweisung des Germaniumgehaltes zu den beiden Phasen durchgeführt werden. Der Einbaukoeffizient für die kristalline Phase kann aus den SIMS Daten des oberflächennahen Bereichs der hochkristallinen Proben gewonnen werden, während der Wert nahe am Substrat bzw. der konstante Wert der amorphen Proben als Einbaukoeffizient der amorphen Phase gewählt werden kann. Tabelle 3.1 stellt die abgeschätzten Germaniumgehalte der amorphen und kristallinen Phase bei unterschiedlichem GC und einer Leistung von 30 W sowie bei GC = 10% und 10 W dar. Der Anteil des eingebauten Germaniums in der amorphen Phase ist stets deutlich höher

Leistung GC	30W			10W
	10%	20%	30%	10%
x (kristalline Phase)	0.19	0.38	0.47	0.26
x (amorphe Phase)	0.24	0.50	0.60	0.33

**Tabelle 3.1:** Germaniumgehalte der kristallinen und der amorphen Phase für Schichten mit 30 W für GC = 10%, 20% und 30% und mit 10 W für GC = 10%, abgeschätzt aus den SIMS Messungen. Die relative Ungenauigkeit beträgt ca. 10%.

als jener in der kristallinen Phase. Mit zunehmendem GC steigen diese beiden Konzentrationen jedoch nicht linear mit dem Germaniumgehalt an. Dies läßt sich jedoch aus den vermuteten, unterschiedlichen Einbauraten erklären. Die Zahl der eingebauten Atome ist für Ge proportional zu  $er_G \cdot GC$  und für Si proportional zu  $er_S \cdot (1 - GC)$  mit den Einbauraten  $er_G$  und  $er_S$  für Germanium bzw. Silizium. Der Anteil der Germaniumatome im Festkörper ergibt sich daher zu

$$x_{\text{Ge}} = \frac{er_G \cdot GC}{er_G \cdot GC + er_S \cdot (1 - GC)} \quad (3.1)$$

Nur im Falle identischer Einbauraten ist dieser Term proportional zu GC. Wählt man hingegen ein Verhältnis der Einbauraten von Germanium zu Silizium von 2.2, so erhält man für GC = 10%, 20% und 30% nach Gleichung 3.1 Germaniumkonzentrationen von

0.20, 0.36 und 0.48 und findet eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten für die kristalline Phase in Tab. 3.1. Die Werte für die amorphe Phase lassen sich demgegenüber durch ein Verhältnis der Einbauraten zwischen Ge und Si von 3.5 reproduzieren. Dies läßt für den Wachstumsprozeß folgende Deutung zu. Da die Dissoziationsraten der German- und Silanmoleküle allein vom Plasma abhängig sind, kann das unterschiedliche Verhältnis der Einbauraten für Si und Ge in der kristallinen und amorphen Phase nicht durch eine unterschiedliche Dissoziationsrate von Silan und German erklärt werden. Vielmehr deutet dies daraufhin, daß in der amorphen Phase ebenfalls Anlagerungs- und Ätzprozesse den erhöhten Einbau von Germanium bedingen.

Die Analyse der Germaniumkonzentrationen bei verschiedener Leistung zeigt, daß mit einer verminderten Depositionsleistung mehr Germanium in die beiden Phasen eingebaut wird. Dies kann z.B. als Folge einer Änderung des Verhältnis der Dissoziationsraten für Silan und German gedeutet werden, falls die Dissoziation von Ge nahe der Erschöpfung stattfindet. Ebenso kann durch unterschiedliche Leistungen auch das Verhältnis von Anlagerungs- und Ätzprozessen für Si und Ge verändert und damit der Germaniumgehalt beeinflusst werden.

**Die Ramanspektren kristalliner  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Schichten** Besonders für hohe Verdünnungen weisen die Ramanspektren von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  (Abb. 3.4) starke Ähnlichkeit zu Ramanspektren kristalliner SiGe Legierungen auf. Neben den zentralen Moden der Si-Si ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ), Si-Ge ( $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ) und Ge-Ge ( $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ ) Schwingungen zeigen die Ramanspektren die Existenz eines Nebenpeaks bei  $430 \text{ cm}^{-1}$ , eines breiten Untergrundes mit Schwerpunkt bei  $250 \text{ cm}^{-1}$  und einer asymmetrischen Verbreiterung der Peaks zur niederenergetischen Flanke. Jedes dieser Merkmale wird auch in kristallinen  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Materialien beobachtet. Die drei Hauptpeaks werden dort den LO-TO Moden zugeordnet (Renucci et al., 1971; Brya, 1973) und die Nebenpeaks zwischen Si-Si und Si-Ge Mode lokalisierten Si-Si Schwingungen (Alonso und Winer, 1989). Die Herkunft der breiten Mode bei  $250 \text{ cm}^{-1}$  wird nicht einheitlich interpretiert. Alonso und Winer (1989) vermuten sie in einer Superposition einer 2TA Mode und von Beiträgen einer 1LA Schwingung, die infolge von Unordnung auftreten.

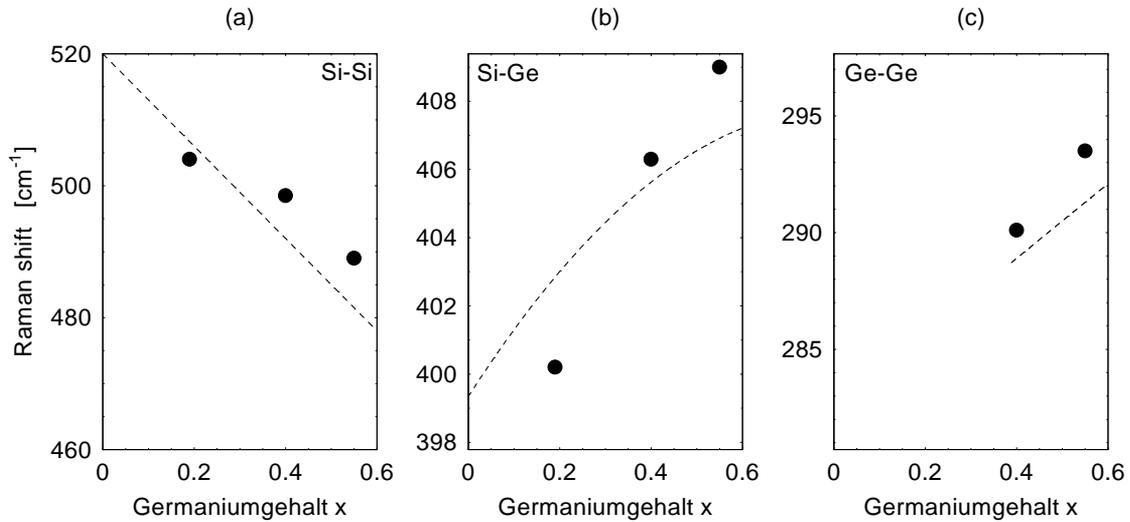
Die Ramanspektren werden im kristallinen Fall durch ein Cluster-Modell erklärt (Xinh, 1968; Menéndez et al., 1988) und in Simulationen von Superzellen bestätigt (Alonso und Winer, 1989; Franz et al., 1999). Die optischen Moden sind in Clustern gleichartiger Bindungspaare lokalisiert. Diese Lokalisierung führt zu einer Frequenzverschiebung der Ramanmoden. Dieser Verschiebung ist zudem eine Verschiebung als Folge lokaler Verspannungen überlagert. So kann für die Lage der Si-Si Mode experimentell die Abhängigkeit vom Germaniumgehalt zu  $\omega_{\text{Si-Si}} = (520 - 70 \cdot x) \text{ cm}^{-1}$  genähert werden (Alonso und Winer, 1989).

Da Si und Ge Atome in c- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  zufällig verteilt sind, findet sich keine Transla-

tionssymmetrie des Gitters und infolgedessen ist die  $k$ -Auswahlregel aufgeweicht. Bei strenger Translationssymmetrie verbotene Moden der ganzen Brillouinzone mischen sich daher dem Ramanspektrum hinzu. Dies führt zu einer Verbreiterung der Schwingungsmoden. Mit diesem Ansatz kann für germaniumreiche bzw. siliziumreiche Proben die asymmetrische Form der Ramanpeaks folgendermaßen erläutert werden: Nimmt man in erster Näherung die ungestörten Phonondispersionsrelationen der TO Mode für Si und Ge an, so zeigen diese um  $k = 0$  negative Steigung. Mit der Aufweichung der  $k$ -Auswahlregeln werden daher für größere  $k$  Vektoren Phononen kleinerer Energie hinzugemischt. Dies führt zu einer Verbreiterung der Moden gerade auf der niederenergetischen Flanke (Brya, 1973; Franz et al., 1999). Für  $\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Legierungen, die nicht mehr von einer Atomart dominiert werden, ist diese Argumentation schwieriger, da keine Phonondispersionsrelationen vorliegen. Auch hier wird die Verbreiterung der niederenergetischen Flanke als Folge des Wegfalls der strengen  $k$ -Auswahlregel gesehen (Brya, 1973). Aus diesem Grunde ist auch die Linienbreite in  $\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  stark kompositionsabhängig (Renucci et al., 1971; Brya, 1973).

**Zur Analyse der Ramanspektren** Während sich für die Analyse der  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Ramanspektren der breite Untergrundpeak bei  $250\text{ cm}^{-1}$  durch eine Überlagerung mit Signalen aus amorpher Phase einer detaillierten Auswertung entzieht, ist eine Auswertung der Lage, Breite und Integrale der Peaks gleichwohl möglich. Auf den Peak bei  $430\text{ cm}^{-1}$ , der für verschiedenes GC und (S+G)C in Höhe und Position annähernd konstant bleibt, soll hier nicht eingegangen werden. Betrachtet man die drei zentralen Moden, so sollte sich der Germaniumanteil aus den Ramanspektren vereinfacht abschätzen lassen. Bei einer statistischen Verteilung der Si und Ge Atome im Netzwerk sind die relativen Intensitäten proportional zur relativen Anzahl der jeweiligen Bindungspaare, d.h.  $(1-x)^2$ ,  $x^2$  und  $2x(1-x)$  für die Si-Si, Ge-Ge und Si-Ge Moden (Renucci et al., 1971). Rath et al. (2000) weisen jedoch schon im Falle der kristallinen  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Legierungen daraufhin, daß durch die oben genannten zusätzlichen Merkmale (u.a. der breite Peak bei  $250\text{ cm}^{-1}$ , die Nebenpeaks) eine Auswertung über einfache Curve-Fitting Prozeduren, wie sie z.B. Tsang et al. (1994) durchführen, starke systematische Fehler mit sich bringt. In mikrokristallinen Materialien ist dies darüberhinaus noch weniger möglich, da die zusätzlich auftretende Unordnung entscheidenden Einfluß auf die erlaubten und detektierten Ramanmoden nimmt. Eine Auswertung wäre also nur mit Kenntnis der Größe und des Einflusses der Unordnung möglich. Infolgedessen wird auch hier auf eine Auswertung der Integrale verzichtet und allein die Lage und Breite der Peaks diskutiert.

**Die Ramanspektren der hochverdünnten Schichten** Abb. 3.4 zeigte für die hochverdünnten  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Schichten kaum Beiträge amorpher Phase. Dies ermöglicht



**Abbildung 3.10:** Vergleich der Positionen der (a) Si-Si, (b) Si-Ge und (c) Ge-Ge Moden der hochverdünnten Schichten mit  $GC = 10\%$  und  $(S+G)C = 1.0\%$ ,  $GC = 20\%$  und  $(S+G)C = 1.0\%$  sowie  $GC = 30\%$  und  $(S+G)C = 0.5\%$  ( $\bullet$ ) mit den Literaturwerten für kristallines  $Si_{1-x}Ge_x$  (gestrichelte Linie) (Alonso und Winer, 1989).

einen Vergleich der Lage und Breite der Ramanmoden mit denen kristalliner SiGe Legierungen. Abb. 3.10 zeigt die Peakpositionen der drei Moden für die drei hochverdünnten Schichten in Abhängigkeit des Germaniumgehaltes. Als Germaniumgehalt wurde der annähernd stationäre Wert im oberflächennahen Bereich gewählt, der dem kristallinen Volumen zugeordnet werden kann (siehe Tab. 3.1). Zum Vergleich sind experimentell ermittelte Daten für c- $Si_{1-x}Ge_x$  dargestellt (Alonso und Winer, 1989). Für  $GC = 10\%$  (a) sind die Peaks der optischen Moden Si-Si und Si-Ge im Vergleich zu den kristallinen Werten zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Ge-Ge Mode ist im Falle  $GC = 10\%$  aufgrund des niedrigen Germaniumgehalts von ca. 20%, der nur zu einem relativen Anteil der Ge-Ge Bindungspaare von  $\sim 4\%$  führt, nicht detektiert worden. Für höhere GC liegen die drei optischen Moden indes bei höheren Wellenzahlen als die Moden der kristallinen Legierungen. Die Abweichungen der Si-Si Mode gegenüber dem Wert der kristallinen Legierung beträgt von  $\Delta\omega \sim -2 \text{ cm}^{-1}$  für  $GC = 10\%$  bis zu  $\Delta\omega \sim 8 \text{ cm}^{-1}$  für  $GC = 30\%$ . Die Si-Ge und Ge-Ge Moden liegen demgegenüber nahe an den kristallinen Moden.

Die Moden sind zudem gegenüber den Linien der kristallinen Legierungen stark verbreitert. Betragen die Linienbreiten für kristallines Material mit ähnlichem Germaniumgehalt für die Si-Si Mode  $3\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$  bzw. für die Si-Ge Mode  $8\text{-}12 \text{ cm}^{-1}$ , so liegen diese Werte für  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Materialien bei  $20\text{-}25 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $25\text{-}35 \text{ cm}^{-1}$ .

Ausgehend von der Beschreibung der Ramanspektren kristalliner Legierungen wer-

den im weiteren die Existenz eines amorphen Untergrundes, eine Variation im Germaniumgehalt, eine Abweichung lokaler Kompositionen von der statistischen Unordnung, Verspannungen und *finite size* Effekte als Gründe der Peakverschiebung und -verbreiterung diskutiert.

(1) *Überlagerung von Ramanspektren aus amorpher und kristalliner Phase:* Die Existenz einer amorphen Phase führt in den Ramanspektren von  $\mu\text{c-Si:H}$  zu einer Überlagerung der Grenzfälle des amorphen und kristallinen Netzwerks (Richter, 1982). Im Falle der mikrokristallinen Legierungen ist eine Separation der Signale aus amorpher und kristalliner Phase aus den Ramanspektren nur schwer möglich, da schon die kristallinen Legierungen ein Ramanspektrum zeigen, das a priori durch Nebenpeaks und Unordnungseffekte geprägt ist. Dennoch läßt sich aus der Gestalt der Ramanspektren für die hochverdünnten Schichten kein Anteil einer amorphen Phase feststellen, der ausreichend wäre, um einen Unterschied von mehr als  $2\text{ cm}^{-1}$  zwischen den Peaks der höherverdünnten Schichten und der entsprechenden kristallinen Legierungen zu erklären. Ebenso wenig kann über diesen Ansatz die Verbreiterung der Moden erklärt werden. Der Unterschied in der Lage und Breite der Ramanmoden muß somit hauptsächlich durch Modifikationen innerhalb der kristallinen Phase bedingt sein.

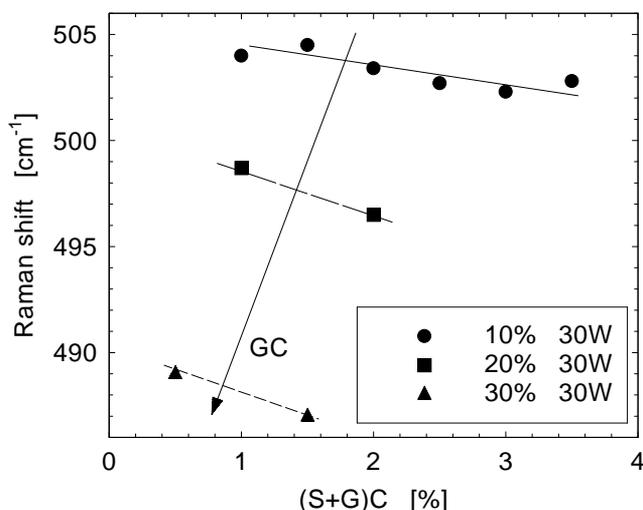
(2) *Variation des Germaniumgehaltes in Wachstumsrichtung:* Die SIMS Profilanalyse konnte nur näherungsweise belegen, daß der Germaniumgehalt in der kristallinen Phase während der Deposition konstant bleibt. Eine Variation des Germaniumgehaltes kann somit auch die Ursache einer Verschiebung der Peakposition darstellen. Dies kann jedoch aus mehreren Gründen ausgeschlossen werden: Zum einen verschiebt sich die Position der Si-Si Mode um bis zu  $\Delta\omega \sim 8\text{ cm}^{-1}$ . Dies ist jedoch nur über eine Änderung des Germaniumanteils um fast 10mol.% möglich. Auf eine Schwankung des Germaniumgehaltes in dieser Größenordnung gibt die SIMS Analyse jedoch keinen Hinweis. Zudem haben Houben et al. (1999) eine Homogenität der Komposition der kristallinen Phase in der Untersuchung einiger  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Schichten festgestellt. Zum anderen muß eine Variation des Germaniumgehaltes zu einer gegenläufigen Verschiebung der Si-Si und Ge-Ge Moden führen (Renucci et al., 1971) führen. Für GC = 20% und 30% finden sich die Positionen aller drei Ramanmoden jedoch bei höheren Wellenzahlen als in den entsprechenden kristallinen Legierungen.

(3) *Kompositionelle Unordnung:* Von der Variation des Germaniumgehaltes in Wachstumsrichtung ist die kompositionelle Unordnung (*compositional disorder*) zu unterscheiden. Kristallines SiGe zeigt eine statistisch zufällige Verteilung der Si und Ge Atome im Netzwerk, die die Position und Breite der Ramanlinien bestimmt. Im Falle des mikrokristallinen SiGe ist nicht auszuschließen, daß die Verteilung von der statistisch zufälligen Verteilung abweicht. So könnten z.B. durch den PECVD Wachstumsprozeß bestimmte Bindungskonfigurationen oder die Bildung kleiner Cluster bevorzugt sein. Houben et al. (1999) haben hier zwar eine homogene Verteilung der Komposition gezeigt, dies müß-

te jedoch für jeden Depositionsparametersatz neu geprüft werden. Im Extremfall, der Clusterbildung von Si bzw. Ge, wären Schwingungsmoden bei  $520\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $300\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Dieser Extremfall ist hier ausgeschlossen. Jedoch würde eine weniger starke Abweichung von der statistischen Verteilung zu einer Überlagerung verschiedener Moden und somit zu einer Linienverschiebung und Verbreiterung führen. Ein Einfluß der kompositionellen Unordnung auf die Lage der Moden kann also erwartet werden.

(4) *Verspannungen*: In kristallinem  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  wird ein starker Einfluß von Verspannungen des kristallinen Netzwerkes auf das Ramanspektrum beobachtet, falls diese künstlich erzeugt werden (Cerdeira et al., 1972, 1984; Lockwood und Baribeau, 1993; Tsang et al., 1994). Letzteres gelingt, indem  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  epitaktisch auf Si aufgewachsen wurde. Das Maß der Verspannung läßt sich sodann über die Differenz der Gitterkonstanten des Substrates und eines relaxierten Netzwerkes abschätzen. So wurde z.B. c- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  auf Si(001) aufgewachsen. Infolge des biaxialen kompressiven Stresses wurde die Si-Si Mode zu höheren Wellenzahlen um bis zu  $\Delta\omega = 5\text{ cm}^{-1}$  für  $x \sim 0.2$  und bis zu  $13\text{ cm}^{-1}$  für  $x \sim 0.4$  verschoben. Die anderen zentralen Si-Ge und Ge-Ge Moden zeigen eine ähnlich starke Verschiebung in dieselbe Richtung (Lockwood und Baribeau, 1993). Im Gegensatz zu  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  ist dieses Modellsystem jedoch klar definiert. Da  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  z.B. keine einheitliche Orientierung der Kristallite zeigt, ist es unzulässig, eine direkte Analogie zu ziehen. Dennoch zeigt der Vergleich die Möglichkeit auf, daß die Moden durch Verspannungen in dieselbe Richtung und in der beobachteten Größenordnung verschoben werden können. Verspannungen in  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  könnten lokaler Natur sein, z.B. im Falle verspannter Cluster gleichartiger Bindungspaare ähnlich dem kristallinen Fall (Menéndez et al., 1988). Sie könnten aber auch eine Folge des Wechselspiels zwischen Oberflächen- und Volumenspannung eines Kristallits darstellen. In Ramanspektren von  $\mu\text{c-Si:H}$  Materialien wird ebenfalls eine Verschiebung der Si-Si Mode von  $520$  auf  $518\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Dieser Verschiebung kann tensiler Streß als Ursache zugewiesen werden (Houben, 1998). Der Einfluß von Verspannungen muß daher als bedeutend gesehen werden.

(5) *Finite size Effekte*: Neben Verspannungen kann der Effekt kleiner Kristallitgrößen ebenfalls zu einer Verschiebung und Verbreiterung der Moden führen. Richter et al. (1981) und Cardona (1982) weisen diesen Lokalisierungseffekt für Silizium erst für Kristallitgrößen unter  $10\text{ nm}$  als gültig aus, zeigen ihn jedoch als eine Ursache einer Verbreiterung der  $\Gamma_{25'}$  Mode auf. Inwieweit die Existenz von Kristalliten die Position und Gestalt der Ramanmoden im Rahmen des Erklärungsmodells für c- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  verändern (Menéndez et al., 1988), kann hier nicht detailliert untersucht werden. Ein starker Einfluß muß jedoch erwartet werden, da die Lage der Peaks in den kristallinen Legierungen hauptsächlich von der Überlagerung von Verspannungs- und Lokalisierungseffekten bestimmt wird.

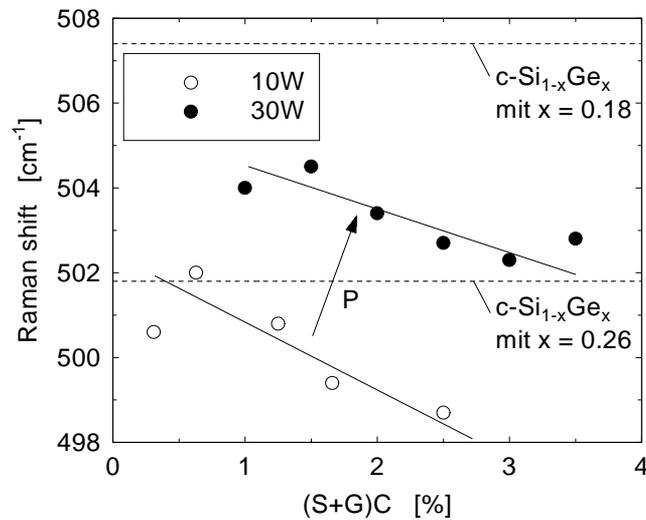


**Abbildung 3.11:** Position des Si-Si Ramanmoden bei  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$  und bei  $10\text{ W}$  und  $30\text{ W}$  als Funktion von  $(S+G)C$ .

Auch wenn die Diskussion keine eindeutige Klärung bringen kann, so stellen Verspannungen, Finite Size Effekte und Unordnungseffekte wahrscheinlich die Ursachen für die Verschiebung der Ramanmoden für  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  gegenüber den kristallinen Legierungen ähnlichen Germaniumgehalts dar. Die Ramanuntersuchungen zeigen somit, daß die Struktur der kristallinen Phase in  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  gegenüber der Struktur von  $\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  deutlich unterschieden werden muß.

**Die Ramanmoden innerhalb der Verdünnungsserien** Abbildung 3.11 zeigt eine Zusammenstellung der Positionen der Si-Si Peaks für die mit  $10\text{ W}$  und  $30\text{ W}$  präparierten Verdünnungsserien. Deutlich schiebt die Si-Si Mode mit zunehmendem GC zu niedrigeren Wellenzahlen. Bei festem GC wandert die Mode mit wachsendem  $(S+G)C$  tendenziell zu kleineren Wellenzahlen.

Da schon für die hochverdünnten Schichten die Ramanspektren aufgrund der Vielzahl physikalischer Einflußgrößen nur ansatzweise analysiert werden konnten, fällt eine Auswertung der Verdünnungsserien umso schwerer. Ein mit  $(S+G)C$  zunehmender amorpher Beitrag kann in diesem Fall zwar die Verschiebung aller Moden zu kleineren Wellenzahlen erklären. Eine Verschiebung der Si-Si Mode um bis zu  $3\text{ cm}^{-1}$  kann damit jedoch nicht begründet werden. Als weitere Faktoren müssen wiederum eine Variation im Germaniumgehalt, eine Änderung der Verspannungen, *finite size* Effekte und Unordnungseffekte diskutiert werden. Daß Unordnungseffekte hier eine entscheidene Rolle spielen, zeigt die Zunahme der niederenergetischen Flanke aller drei Moden mit zu-



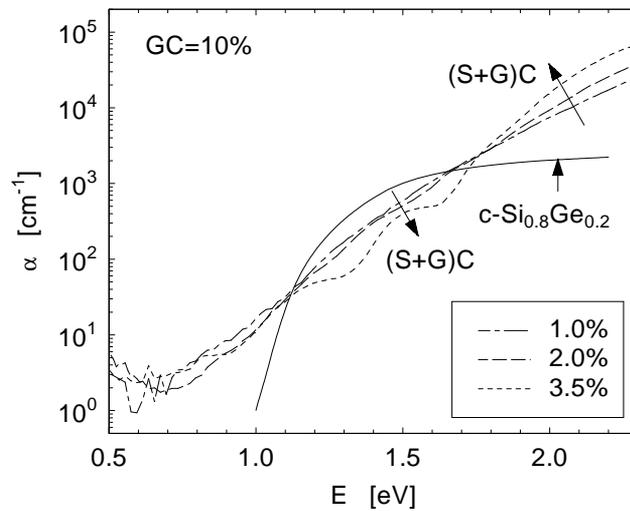
**Abbildung 3.12:** Position des Si-Si Peaks bei  $GC = 10\%$  für 10 W und 30 W als Funktion von  $(S+G)C$ .

nehmendem  $(S+G)C$  zuungunsten der Höhe der Moden. Als Beispiel sei hier noch die Änderung der Verspannung diskutiert. Legt man die Wachstumsstruktur mikrokristallinen Siliziums zugrunde, so zeichnet sich die Struktur für hohe Verdünnungen durch kristalline Domänen und Kolumnen aus, die durch Korngrenzen (z.B. Zwillingskorngrenzen) getrennt werden. Diese Konfiguration führt unter Stress zu hohen Verspannungen der kristallinen Phase. Mit abnehmender Verdünnung werden hingegen kleinere Kristallite in eine elastische amorphe Matrix eingebunden. Dies kann das Wechselspiel zwischen Oberflächen- und Volumenspannung entscheidend verändern, infolge dessen die Verspannungen in der kristallinen Phase mit zunehmendem  $(S+G)C$  abnehmen.

An dieser Stelle kann somit kein einheitliches Modell geliefert werden.

**Die Leistungsvariation** Abbildung 3.6 zeigte, daß mit kleinerer Leistung die Si-Si Moden zu kleineren Wellenzahlen verschieben und das Gewicht der Si-Ge Mode bzw. Ge-Ge Mode verstärkt wird. Zudem findet der Übergang zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum bei niedrigeren  $(S+G)C$  statt. Abbildung 3.12 zeigt für zwei Verdünnungsserien mit  $GC = 10\%$  die Verschiebung der Si-Si Moden als Funktion von  $(S+G)C$  für zwei Leistungen 10 W und 30 W. Für die niedrigere Leistung von 10 W liegen die Si-Si Moden bei niedrigeren Wellenzahlen.

Für diese Beobachtungen ist ein Interpretationsansatz schon durch die Ergebnisse der SIMS Messungen gegeben. Bei kleinerer Leistung wird mehr Germanium in die kristalline Phase eingebaut (vgl. Tab. 3.12). Für 30 W Proben konnte hier ein  $x_{Ge}$  von



**Abbildung 3.13:** Absorptionsspektren der bei 30 W präparierten Schichten für  $GC=10\%$  mit Ergänzung eines Absorptionsspektrum kristallinen  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  mit ähnlichem Germaniumgehalt (Braunstein et al., 1958).

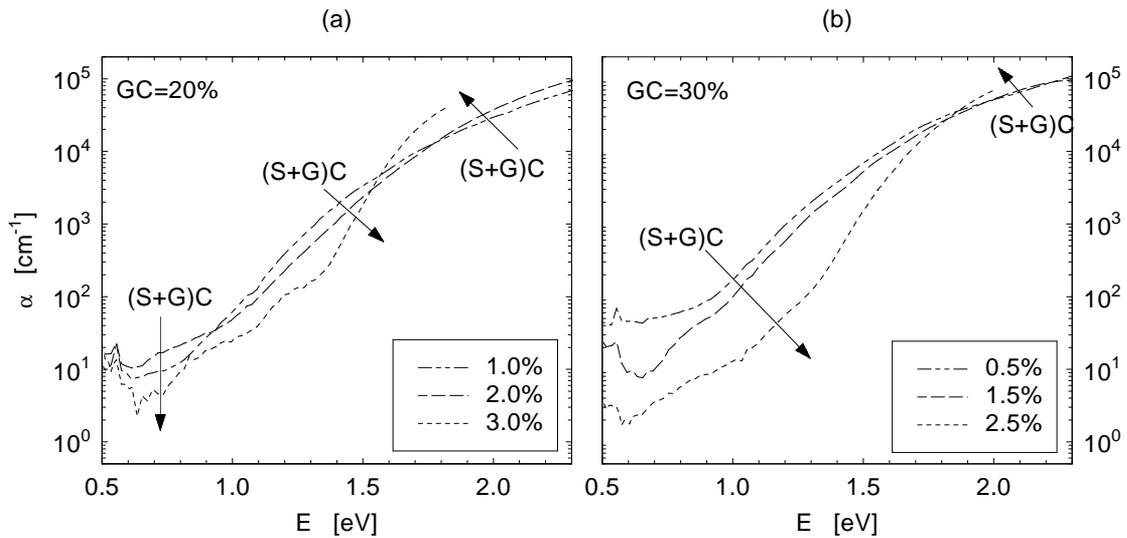
0.18, für die 10 W von 0.26 abgeschätzt werden. Vergleicht man die Positionen der Ramanmoden für kristallines SiGe mit  $x_{Ge} = 0.18$  und 0.26, die als gestrichelte Linien in Abb. 3.12 eingezeichnet sind, so findet sich eine Differenz von  $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ . Die Differenz der Peakpositionen im mikrokristallinen Fall, die ca. vier Wellenzahlen beträgt, wird somit hauptsächlich durch den unterschiedlichen Germaniumgehalt bedingt.

Die Erhöhung des Germaniumgehaltes kann zudem einen Grund darstellen, daß sich der Übergangsbereich mit niedrigerer Leistung zu kleineren (S+G)C verschiebt. Für  $\mu\text{c-Si:H}$  Schichten wird jedoch diese Verschiebung des Übergangsbereichs bei Variation der Leistung auch beobachtet (Vetterl, 2001), so daß vielmehr andere Plasmaprozesse hier eine zentrale Rolle spielen.

### 3.2.3 Die optischen Eigenschaften der $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ Schichten

#### Experimentelle Ergebnisse

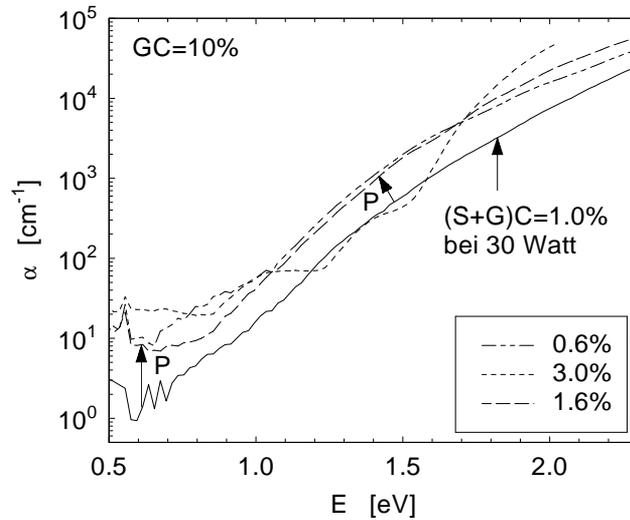
**Absorption für  $GC = 10\%$**  Die Abbildung 3.13 zeigt die über PDS ermittelten Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  für die Verdünnungsserie mit  $GC = 10\%$  und einer Depositionsleistung von 30 W. Zusätzlich sind die Absorptionskoeffizienten des kristallinen Materials  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  eingezeichnet (Braunstein et al., 1958; Humlíček et al., 1991), da die SIMS Analyse der mikrokristallinen Probe auf einen Germaniumgehalt der kristallinen Phase von 0.19 schließen ließ.



**Abbildung 3.14:** Absorptionsspektren der bei 30 W präparierten Schichten für (a)  $GC = 20\%$  und (b)  $GC = 30\%$  bei verschiedenem  $(S+G)C$ .

Für die Proben mit  $(S+G)C = 1.0\%$  und  $2.0\%$  liegen die Absorptionskurven nahe beieinander. Unterhalb einer Energie von ca.  $1.8 \text{ eV}$  liegt  $\alpha$  für  $(S+G)C = 2.0\%$  leicht unterhalb der Absorption für  $1.0\%$ , während oberhalb dieser Energie  $\alpha$  deutlich ansteigt. Die Absorption im *sub gap* Bereich ( $E < 1.0 \text{ eV}$ ) ist für  $(S+G)C = 2.0\%$  leicht niedriger als für  $1.0\%$ . Für die dritte Schicht mit einem hohen  $(S+G)C$  von  $3.5\%$  deuten „Restinterferenzen“ auf ein stark inhomogenes Schichtwachstum hin. Die Absorption dieser Schicht ist gegenüber den anderen Schichten bei hohen Energien ( $E > 1.8 \text{ eV}$ ) stark erhöht und im *sub gap* Bereich nur leicht angehoben. Ein Vergleich der Absorption der mikrokristallinen Materialien mit den in Abb. 3.13 (a) hinzugefügten Absorptionskurven der kristallinen Schichten  $c\text{-Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  zeigt, daß  $\alpha$  sowohl im *sub gap* Bereich als auch für Energien  $E > 1.7 \text{ eV}$  gegenüber den kristallinen Materialien stark erhöht ist. Im Energieintervall zwischen  $1.1$  und  $1.6 \text{ eV}$  liegt  $\alpha$  unterhalb von  $c\text{-Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ .

**Die Verdünnungsserien mit  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$**  Die Absorptionsdaten der Serien mit  $GC = 20\%$  und  $30\%$  sind in Abb. 3.14 (a) und (b) dargestellt. In beiden Serien ist für die niedrigverdünnten Schichten mit  $\{GC, (S+G)C\} = \{20\%, 3.0\%\}$  und  $\{30\%, 2.5\%\}$  die Absorptionscharakteristik einer amorphen Schicht zu sehen. Diese Charakteristik findet sich mit wachsendem  $GC$  bei kleiner werdendem  $(S+G)C$  und deutet damit wie schon die Strukturdaten auf eine Verschiebung des Übergangs zwischen amorphem und mikrokristallinem Wachstum hin. Das Absorptionsverhalten der höherverdünnten Schichten ist dem Verhalten der Schichten der  $10\%$  Serie ähnlich. Die beiden Kurven



**Abbildung 3.15:** Absorptionsspektren der Verdünnungsserie mit  $GC = 10\%$  und einer Depositionsleistung von  $10\text{ W}$  im Vergleich mit einem Spektrum einer hochverdünnten Schicht für  $GC = 10\%$ ,  $(S+G)C = 1.0\%$  und einer Leistung von  $30\text{ W}$ .

schneiden sich jeweils im Bereich hoher Energien. Dieser Schnittpunkt liegt für die 20% Serie bei einer Energie von  $1.8\text{ eV}$  und für die 30% Serie bei  $1.95\text{ eV}$ . Oberhalb dieser Energien steigt  $\alpha$  mit wachsendem  $(S+G)C$  wieder infolge des Beitrags der amorphen Phase an, für niedrigere sinkt er. Im *sub gap* Bereich ist die Absorption für diese Schichten im Vergleich zu kristallinen Proben wieder stark erhöht. Die Abhängigkeit der *sub gap* Absorption von  $(S+G)C$ , die im Falle der 10% Serie nur schwach war, wird mit steigendem  $GC$  jedoch betonter: Deutlich sinkt für  $GC = 30\%$  die *sub gap* Absorption mit wachsendem  $(S+G)C$  um mehr als eine Größenordnung.

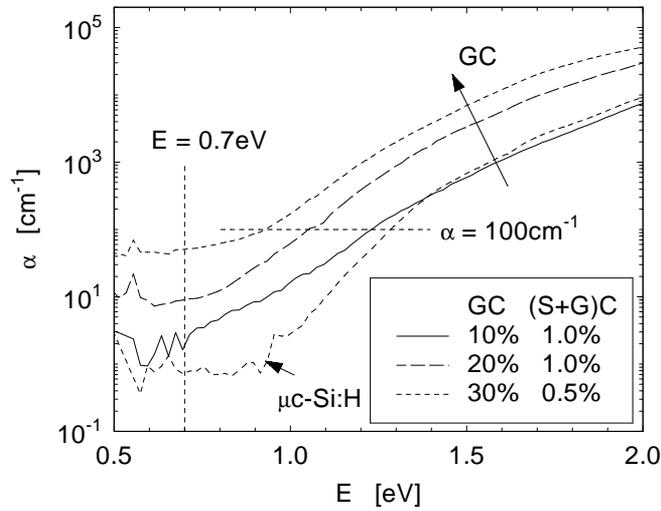
**Verschiedene Depositionsleistung** Abbildung 3.15 zeigt für eine Depositionsleistung von  $10\text{ W}$  und  $GC = 10\%$  die Absorptionskoeffizienten für  $(S+G)C = 0.6\%$ ,  $1.6\%$  und  $3.0\%$ . Zum Vergleich ist der Verlauf der Schicht mit  $GC = 10\%$ ,  $(S+G)C = 1.0\%$  und einer Leistung von  $30\text{ W}$  hinzugefügt. Mit Variation der Verdünnung sind für die  $10\text{ W}$  Serie wieder die signifikanten Merkmale sichtbar, wie sie oben für die drei Germangehalte beschrieben sind. Der charakteristische Absorptionsverlauf einer amorphen Schicht ist bei  $(S+G)C = 3.0\%$  sichtbar. Für die  $30\text{ W}$  Serie beobachtete man diesen Verlauf erst bei  $(S+G)C = 3.5\%$  (vgl. Abb. 3.13). Gegenüber den hochverdünnten Schichten der  $30\text{ W}$  Serie ist die Absorption der  $10\text{ W}$  Serie stark erhöht und die Absorptionskante zu niedrigeren Energien verschoben. Zudem steigt im *sub gap* Bereich die Absorption deutlich mit kleiner werdenden Leistung an.

## Diskussion

Die optische Absorption in kristallinen Halbleitern ist proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband. Für den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  direkter Halbleiter läßt sich die Relation  $\alpha^2 \sim E - E_{Gap}$  in der Nähe der Bandkante bestimmen. Für indirekte Halbleiter folgt  $\alpha$  der Relation  $\alpha^{1/2} \sim E - E_{Gap}$ . Da für indirekte Halbleiter aufgrund der Impulserhaltung Phononen am Übergang teilnehmen müssen, hängt das Matrixelement zudem von der Phononenzustandsdichte ab. Im Unterschied zu kristallinen Halbleitern fehlt amorphen Halbleitern die strenge Translationssymmetrie. Da der Impuls  $k$  keine gute Quantenzahl mehr darstellt, ergibt sich die Absorption als Integral über alle Übergänge, deren Energiedifferenz gleich der Energie des eingestrahlten Photons ist. Neben diesen Anregungsprozessen spielen in realen Halbleitern noch Anregungen aus bzw. in Defekte und lokalisierte Zustände unterhalb der Leitungsbandkante und oberhalb der Valenzbandkante (*tails*) eine große Rolle. Eine Diskussion der optischen Eigenschaften von  $\mu c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  muß daher der kristallinen und amorphen Phase Rechnung tragen und jeweils die Einflußgrößen Energielücke, Zustandsdichten und Übergangsmatrixelemente berücksichtigen.

**Die Absorption der stark kristallinen Schichten** Die hochverdünnten mikrokristallinen  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Legierungen zeigten in den Ramanspektren kaum einen Beitrag amorpher Phase. Daher beginnt diese Diskussion mit der Auswertung der Absorption dieser Schichten. Abbildung 3.16 zeigt die Zusammenschau der Absorptionsverläufe mit  $\{\text{GC}, (\text{S}+\text{G})\text{C}\} = \{10\%, 1.0\%\}$ ,  $\{20\%, 1.0\%\}$  und  $\{30\%, 0.5\%\}$ . Ergänzend eingezeichnet ist das Absorptionsverhalten einer  $\mu c\text{-Si:H}$ -Schicht, die mit einer Wasserstoffverdünnung von  $(\text{S})\text{C} = 4.0\%$  deponiert wurde (Vetterl, 2001). Offensichtlich wird in der Betrachtung der Absorptionsspektren, daß diese starke Ausläufer zu niedrigen Energien aufweisen und weder den Verlauf eines direkten noch eines indirekten Halbleiters zeigen. Eine Auswertung der Spektren ist daher mittels numerischer Annäherung an die oben beschriebenen Relationen nicht möglich. Deshalb ist die Energielücke auch nicht über die Definition  $\alpha(E_g) = 10 \text{ cm}^{-1}$  zugänglich, mit der Krause et al. (1999) für mit Disilan präparierten  $\mu c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Proben die Gap-Bestimmung durchführten. Der Vergleich der  $\mu c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Schichten zeigt deutlich, daß mit zunehmendem Germangehalt, d.h. zunehmender Ge Konzentration im Halbleiter, sich die Absorptionskurven zum einen zu kleinen Energien hin verschieben und sich zum anderen vor allem im Bereich kleiner Energien erhöhen. Die Absorption der  $\mu c\text{-Si:H}$ -Schicht liegt in diesem Bereich deutlich unterhalb der Absorption der Legierungen. Oberhalb von 1.4 eV gleicht sie sich jedoch der Kurve für  $\text{GC} = 10\%$  an.

Um die Frage zu beantworten, ob sich die Verschiebung der Absorptionskanten ähnlich dem Verhalten der Bandlücke für kristalline Legierungen verhält, wird diese Ver-



**Abbildung 3.16:** Vergleich der Absorptionsspektren für  $GC = 10\%$ ,  $GC = 20\%$  und  $GC = 30\%$  unter angegebener Verdünnung und bei einer Depositionsleistung von 30 W. Zusätzlich eingefügt ist der Absorptionsverlauf einer  $\mu\text{c-Si:H}$  Schicht.

schiebung quantitativ abgeschätzt, indem die Energien, für die  $\alpha(E_{2.0}) = 2.0 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  gilt, bestimmt werden. Dieser Wert wird gewählt, da für die drei Schichten die Absorption noch nicht stark durch die *sub gap* Absorption bestimmt zu sein scheint, so daß eine Approximation der Energien möglich erscheint. Tabelle 3.2 zeigt diese Werte für  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$ . Als Vergleich sind die Energiewerte  $E_{2.0}$  für die entsprechenden kristallinen Legierungen aufgeführt, die denselben Germaniumgehalt wie die mikrokristallinen Proben aufweisen (Braunstein et al., 1958). Die mikrokristallinen Ab-

Präparations- bedingungen	Germaniumgehalt		
	$(\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H})$	E mit $\alpha(E) = 2.0 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$ für $(\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H})$	$(\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x)$
10%, 30 W	0.19	1.32	1.25
20%, 30 W	0.4	1.13	1.16
30%, 30 W	0.55	1.02	1.10

**Tabelle 3.2:** Vergleich der Energien mit  $\alpha(E) = 2.0 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  für hochverdünnte Schichten mit hoher Kristallinität bei  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$  und 30 W mit den ebenso definierten Energien für kristalline Legierungen bei einem Germaniumgehalt vergleichbar  $x_{\text{Ge}}$  der mikrokristallinen Probe.

sorptionskurven schieben deutlich stärker gegen kleine Energien als die der kristallinen Legierungen. Dies kann in zweierlei Weise interpretiert werden. Zum einen kann folgen, daß es nicht die kristalline Phase ist, die die optische Absorption bestimmt. Zum anderen kann die kristalline Phase in  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  gegenüber  $\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  so modifiziert sein, daß sich deren Absorption fundamental wandelt. In der später folgenden Diskussion der Verdünnungsserien, die eine Separation der Beiträge der kristallinen und der amorphen Phasen zur optischen Absorption in Ansätzen ermöglicht, wird gezeigt werden, daß für Energien größer als 1.8 eV die amorphe Phase entscheidende Beiträge leistet. Für Energien jedoch, die nahe bzw. unter der Bandlücke der entsprechenden kristallinen Legierungen liegen, ist die Absorption entscheidend durch die kristalline Phase geprägt. Im folgenden werden daher der Einfluß von kompositioneller Unordnung, Verspannungen, *finite size* Effekten und Defekten in dieser Phase auf die Absorption diskutiert.

(1) *Kompositionelle Unordnung:* Wie in der Diskussion der Ramanspektren schon beschrieben, können im Fall von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  auch Abweichungen von der statistischen Verteilung der Legierungsatome im Netzwerk Eigenschaften der kristallinen Phase beeinflussen. Nimmt man zur Erläuterung des Einflusses auf die optischen Eigenschaften den Extremfall an, in der Legierung fänden sich Ge Cluster (eine These, die durch die Ramandaten nicht gestützt wird), so würden diese Cluster mit einem Absorptionskoeffizienten größer als  $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  für Energien bis hinab zu 0.8 eV zu einer starken Absorption führen, auch wenn sie nur einen geringen Volumenanteil aufweisen. Eine nicht so extreme Abweichung von der statistischen Verteilung der Si und Ge Atome führt somit zu einer Verschmierung der Absorptionskante. Da aber die kompositionelle Unordnung experimentell nicht auf atomarer Skala erforscht wurde, kann keine Aussage getroffen werden.

(2) *Verspannungen:* Da sich die Bandlücke verspannter kristalliner SiGe Legierungen mit wachsendem Germaniumgehalt stärker als für relaxierte Materialien ändert (vgl. Abb. 3.2), könnte die starke Verschiebung der Absorptionskante auf den Einfluß von Verspannungen hindeuten, wie er auch schon aus den Ramanuntersuchungen vermutet wurde. Es liegen jedoch im Gegensatz zur Diskussion der Ramanspektren keine Absorptionsdaten für verspannte kristalline  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Materialien vor, da diese experimentell aufgrund der sehr kleinen Schichtdicke pseudomorph aufgewachsener Schichten schwer zugänglich sind (Olajos, 2000). Eine Vergleich ist daher nicht möglich. An  $\mu\text{c-Si:H}$  zeigten jedoch zudem ellipsometrische Untersuchungen, daß unter dem Einfluß von Verspannungen die Maxima der dielektrischen Funktion abflachen und somit die optische Absorption beeinflussen (Jun, 2001). Verspannung muß somit ähnlich wie für die Ramanspektren als bedeutende Einflußgröße gesehen werden.

(3) *finite size Effekte:* *finite size* Effekte können auch in der Absorption ihren Einfluß zeigen. *Quantum confinement* Rechnungen an Halbleitern weisen nach, daß die

Bandlücke sich mit kleineren Längen aufweitet. Die Absorption für Energien, die kleiner als die Bandlücken entsprechender kristalliner bulk-SiGe Schichten sind, läßt sich vermittels dieses Ansatzes nicht erklären. Für die höherenergetische Absorption kann an dieser Stelle keine Aussage getroffen werden.

(4) *Defekte*: Die hohe *sub gap* Absorption kann ebenfalls zu einer Verschmierung der Absorptionskante führen. Diese Absorption erhöht sich mit wachsendem GC um mehr als eine Größenordnung. So steigt  $\alpha(E = 0.7 \text{ eV})$  von  $2 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{GC} = 10\%$  auf  $50 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{GC} = 30\%$  (siehe Hilfslinie in Abb. 3.2). Zwar wird in amorphen Materialien die *sub gap* Absorption hauptsächlich einer Defektabsorption aufgrund der hohen Dichte von *dangling bonds* zugewiesen. In mikrokristallinen Materialien ist diese Korrelation jedoch nicht eindeutig, da Punktdefekte, Komplexe von Punktdefekten und Versetzungen zur *sub gap* Absorption beitragen (Zammit, 1997). Dennoch gilt auch für  $\mu\text{c-Si:H}$ , daß die hohe *sub gap* Absorption durch Defekte infolge ungenügender Passivierung von *dangling-bonds* hervorgerufen werden kann. Für  $\mu\text{c-Si:H}$  zeigt Jun (2001), daß infolge einer Temperung bei  $500^\circ\text{C}$  die *sub gap* Absorption stark ansteigt. Da bei höheren Temperaturen der in die Schicht eingebaute Wasserstoff desorbiert und infolgedessen die *dangling bonds* nur ungenügend passiviert werden, steigt die resultierende Defektdichte und damit die Defektabsorption. Bei SiGe Legierungen kann das Desorptionsverhalten des Wasserstoffs schon bei kleineren Temperaturen eine bedeutende Rolle spielen, da die Energie der Ge-H Bindung schwächer als die einer Si-H Bindung ist (Matsuda et al., 1986). Schon bei Depositionstemperaturen von  $200^\circ\text{C}$  könnte der Einbau von Wasserstoff und die Passivierung von Defekten erschwert werden. Eine Erhöhung des Ge-Anteils resultiert sodann in einer Erhöhung der nicht abgesättigten *dangling-bonds* (z.B. an den Korngrenzen der Kristallite) und infolgedessen in einer höheren Defektabsorption.

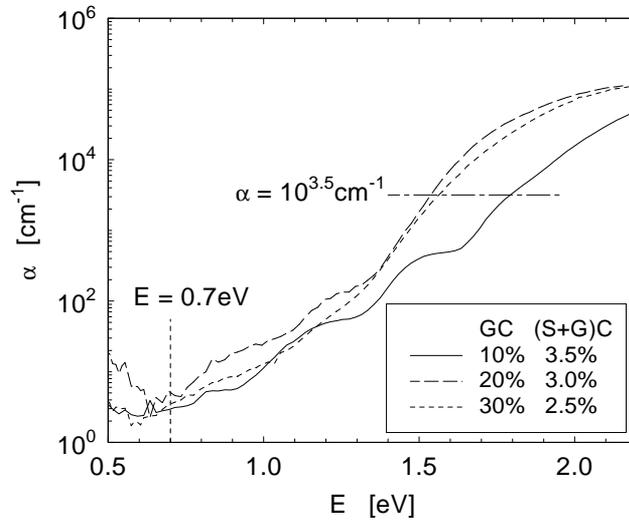
Diese Diskussion zeigt die Möglichkeiten auf, die das Absorptionsverhalten erläutern können. Eine direkte Korrelation der Einflußgrößen mit den Charakteristika der optischen Absorption kann jedoch nicht angegeben werden. Die diskutierten Faktoren (Unordnung, Verspannung, etc.) können ebenfalls Einfluß auf die Zustandsdichte nehmen, wodurch das Absorptionsverhalten im Vergleich zum kristallinen SiGe stark variieren kann. Dies kann auch eine Erklärung dafür sein, daß in Abb. 3.13 die Absorption der mikrokristallinen Schichten im Energiebereich zwischen  $1.2 \text{ eV}$  und  $1.65 \text{ eV}$  unterhalb der kristallinen Absorption liegt.

**Die Absorption als Funktion von (S+G)C:** Da die Ergebnisse der Ramanuntersuchungen nachwiesen, daß mit wachsendem (S+G)C der Volumenanteil der amorphen Phase zunimmt, ermöglicht eine Analyse der Verdünnungsserien evtl. eine Separation der Beiträge der amorphen bzw. kristallinen Phase zur optischen Absorption.

*Die Absorption für hohe Energien:* Betrachtet man die Verdünnungsserien, so läßt sich das Verhalten der Absorption bei hohen Energien ( $E > 1.2\text{ eV}$ ) in Abhängigkeit von (S+G)C ausgehend von einem einfachen Modell des Systems als Zweiphasensystem näherungsweise erläutern. Nimmt man vereinfachend an, mit variiertem (S+G)C veränderten sich nur die Anteile der amorphen und kristallinen Phase im Festkörper und nicht deren optische Eigenschaften, so läßt sich die Gesamtabsorption  $\alpha$  des Zweiphasensystems über den Ansatz einer Effektiven Medien Theorie abschätzen: Die Absorption bleibt mit unterschiedlicher Phasenzusammensetzung nur für jene Energien unverändert, für die der Absorptionskoeffizient der beiden Phasen gleich ist. Unterhalb dieser Energie sinkt mit wachsendem (S+G)C der Anteil amorpher Phase und die Absorption sinkt, da  $\alpha_{\text{amorph}}(E) \leq \alpha_{\text{kristall}}(E)$  gilt. Für höhere Energien  $\alpha_{\text{amorph}}(E) \geq \alpha_{\text{kristall}}(E)$  steigt mit wachsendem (S+G)C die Absorption. Dieses Verhalten wird im Bereich hoher Energien in Abb. 3.13 und 3.14 beobachtet.

Diesem Modell scheint jedoch das Verhalten der Absorption für hohe Energien im Falle niedriger (S+G)C zu widersprechen. Diese Schichten weisen laut den Strukturuntersuchungen nur einen geringen amorphen Volumenanteil auf. Dennoch liegt die Absorption dieser Schichten für hohe Energien jedoch signifikant über der Absorption der entsprechenden kristallinen Legierung. Dies kann durch einen hohen Absorptionskoeffizienten der amorphen Phase bedingt sein, der auch bei kleinen Volumenanteilen zu einem hohen Beitrag im Zwei Phasen System führt. Eine quantitative Analyse der Kurven in Abb. 3.13 zeigt jedoch, daß dieser Ansatz die Diskrepanz nicht erläutern kann. Es muß daher vermutet werden, daß sich mit veränderter Verdünnung nicht nur Volumenanteile sondern auch die Absorptionseigenschaften der Phasen (z.B. infolge von Verspannungen) in diesem Energiebereich wandeln.

*Die sub gap Absorption als Funktion von (S+G)C:* Betrachtet man die Absorption für Energien, die unterhalb der vermuteten Energielücke liegen, so kann dieses *sub gap* Verhalten nicht im Rahmen des oben dargestellten Modells effektiver Medien verstanden werden. Da die *sub gap* Absorption mit wachsendem (S+G)C abnimmt, scheint diese mit Eigenschaften der kristallinen Phase korreliert zu sein. Folgt man dem für hochverdünnte Schichten kurz diskutierten Modell, daß *dangling bonds* auch in der kristallinen Phase hauptsächlich zur Defektabsorption beitragen, so gelangt man zu folgendem vereinfachten Interpretationsansatz. Dieser Ansatz versucht das Wachstumsmodell für mikrokristalline Materialien mit deren optischen Eigenschaften zu verknüpfen. Im Fall hoher Wasserstoffverdünnung zeichnet sich die Struktur durch große Kristallite aus, während das Wachstum ungeordneter Phase unterdrückt wird. Die *dangling bonds* an den Korngrenzen der Kristallite werden daher nicht ausreichend passiviert, so daß eine hohe Defektdichte resultiert. Mit wachsendem (S+G)C werden die Kristallite kleiner und die Anzahl von Korngrenzen nimmt zu. Diese werden nun jedoch durch die



**Abbildung 3.17:** Vergleich der Absorptionsspektren der annähernd amorphen Schichten für  $GC = 10\%$ ,  $GC = 20\%$  und  $GC = 30\%$  bei einer Depositionsleistung von  $30\text{ W}$  unter angegebener Verdünnung.

zunehmende amorphe Phase passiviert und tragen nicht mehr maßgeblich zur *sub gap* Absorption bei.

Vergleicht man den Abfall der *sub gap* Absorption mit wachsendem (S+G)C für die drei Verdünnungsserien, so wird diese Abnahme mit zunehmendem Germaniumgehalt betonter. Dieses kann konsistent mit den bisherigen Ergebnissen interpretiert werden. Für stark kristalline Proben wächst die Anzahl der *dangling bonds* mit wachsendem Germaniumgehalt an. Der Einfluß der Passivierung ist daher deutlicher zu beobachten.

**Die annähernd amorphen Schichten für hohes (S+G)C** Die Materialien mit  $\{GC, (S+G)C\} = \{10\%, 3.5\%\}$ ,  $\{20\%, 3.0\%\}$  und  $\{30\%, 1.5\%\}$  zeigen Absorptionskurven, die dem Absorptionsverhalten einer amorphen Schicht ähneln und in Abb. 3.17 dargestellt sind. Die Verschiebung des Übergangs zwischen mikrokristallinen und amorphem Wachstum zu niedrigeren (S+G)C mit wachsendem GC werden also auch durch diese Messungen bestätigt. Unter der Annahme, daß die Bandlücke amorpher Materialien als  $E_{3.5}$ -Gap genähert werden kann<sup>2</sup>, kann aus den Absorptionsdaten eine Bandlücke der amorphen Materialien in Abhängigkeit von GC bestimmt werden (siehe horizontale Hilfslinie in Abb. 3.17). Mit wachsendem GC zeigt die Bandlücke kein einheitliches Verhalten. Die Abweichung von dem erwarteten monotonen Abfall kann z.B. in ei-

<sup>2</sup>Das optische  $E_{3.5}$ -Gap definiert den Energiewert, an dem der Absorptionskoeffizient den Wert  $\alpha = 10^{3.5} \text{ cm}^{-1}$  annimmt

nem Beitrag kleiner kristalliner Volumenanteile oder in Verspannungen des Netzwerkes begründet liegen.

Vergleicht man in einer zweiten Betrachtung die *sub gap* Absorption der amorphen Phasen als Funktion von GC, so steigt z.B. für  $E = 0.7 \text{ eV}$   $\alpha$  von  $2 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{GC} = 10\%$  auf  $5 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{GC} = 30\%$ . Dieser Anstieg ist weitaus schwächer als im Falle der stark kristallinen Proben. Dies unterstützt die Vermutung, daß der Unterschied der *sub gap* Absorption der hochverdünnten Proben (vgl. Abb. 3.16) mit Eigenschaften der kristallinen Phase korreliert.

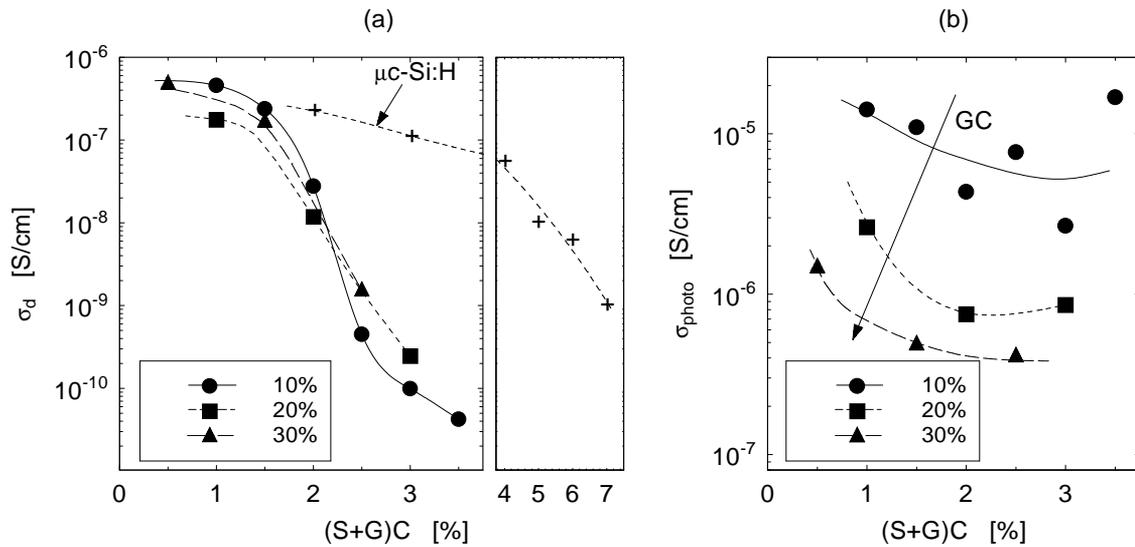
**Die Absorption bei Variation der Leistung** Schon die Untersuchungen der Komposition zeigten, daß mit kleinerer eingekoppelter Leistung der Anteil von Germanium zunimmt. Die Absorptionsdaten bestätigen dies nun, da mit kleinerer Leistung die Absorptionskante zu kleineren Energien in ähnlicher Weise verschoben wird, wie im Falle einer Erhöhung von GC. Auch die *sub gap* Absorption nimmt infolge des höheren Germaniumeinbaus deutlich zu. Eine verminderte Leistung führt zu einer Verschiebung des Übergang zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum nach kleineren  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$ . So beobachtet man in den PDS Messungen für  $\text{GC} = 10\%$  ein Absorptionsverhalten amorpher Schichten bei  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 3.5\%$  für eine Leistung von 30 W (vgl. Abb. 3.13) und bei  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 3.0\%$  für 10 W (vgl. Abb. 3.15). Diese Verschiebung wurde schon in der Auswertung der Ramanspektren diskutiert.

#### 3.2.4 Die elektrischen Eigenschaften der $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ Schichten

##### Experimentelle Ergebnisse

##### Elektrische Eigenschaften der Verdünnungsserien mit $\text{GC} = 10\%$ , $20\%$ und $30\%$

Die in koplanarer Anordnung gemessenen Dunkelleitfähigkeiten der Verdünnungsserien bei einer Depositionsleistung von 30 W sind in Abb. 3.18 (a) dargestellt. Diesen ist der Verlauf der Dunkelleitfähigkeiten einer  $\mu\text{c-Si:H}$  Verdünnungsserie hinzugefügt, die unter ähnlichen Depositionsbedingungen mit einer Leistung von 8 W abgeschieden wurde (Vetterl, 2001). Beginnt man die Beschreibung mit der Verdünnungsserie bei  $\text{GC} = 10\%$ , so sinkt deren Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_d$  für kleine  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  bis 1.5% nur leicht bei Werten um  $\sim 3 - 5 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$  und fällt jedoch zwischen 1.5% und 2.5% um drei Größenordnungen ab, bevor sie nach weiterem, schwächer werdenden Abfall einen Wert von  $4.2 \cdot 10^{-11} \text{ S/cm}$  für  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 3.5\%$  erreicht. Für die Serien mit  $\text{GC} = 20\%$  und  $30\%$  macht die geringe Zahl an Stützstellen eine quantitative Auswertung schwer möglich. Die eingezeichneten Linien sind daher als bloße Trendlinien zu verstehen, demonstrieren jedoch, daß signifikante Unterschiede zwischen den Serien nicht zu erkennen sind.



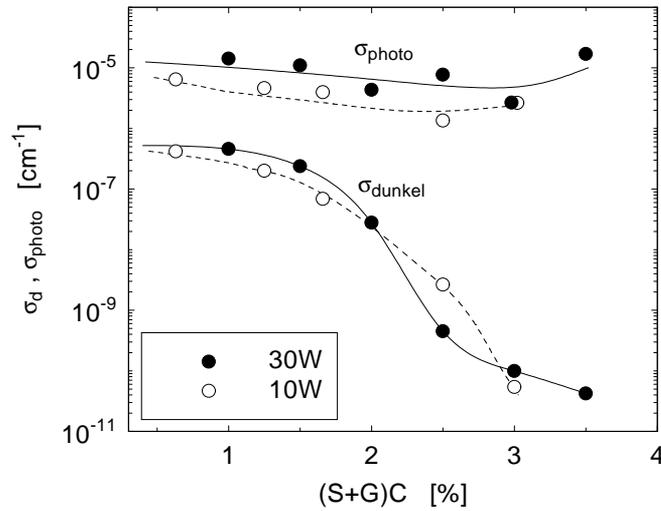
**Abbildung 3.18:** (a) Dunkel- und (b) Photoleitfähigkeit der bei 30 W deponierten Schichten mit  $GC = 10\%$ ,  $GC = 20\%$  und  $GC = 30\%$  als Funktion von  $(S+G)C$ . In (a) sind zusätzlich die Leitfähigkeitsdaten von  $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten eingetragen (Vetterl, 2001). Man beachte den Unterschied in den Skalierungen der Teilgraphiken.

Insbesondere scheint die Dunkelleitfähigkeit der hochverdünnten Zellen keiner klaren Abhängigkeit vom Ge Gehalt der Proben zu folgen. Auch der Bereich, in dem  $\sigma_d$  abfällt, verschiebt sich nicht signifikant mit GC. Für die nominell amorphen Schichten steigt jedoch  $\sigma_d$  mit zunehmendem GC an.

Die Dunkelleitfähigkeiten von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Schichten zeigen gegenüber der  $\mu\text{c-Si:H}$  Verdünnungsserie einen Abfall bei deutlich niedrigeren  $(S+G)C$  (Vetterl, 2001). Zudem findet dieser Abfall in einem deutlich kleineren Verdünnungsintervall statt. Der Vergleich zeigt aber auch, daß für  $(S+G)C \leq 1.5\%$  die Leitfähigkeit bei Werten liegen, die der Dunkelleitfähigkeit der  $\mu\text{c-Si:H}$  Proben für  $(S)C$  zwischen 2.0% und 4.0% entsprechen.

Abbildung 3.18 (b) zeigt die Photoleitfähigkeit der drei Serien. Mit steigendem  $(S+G)C$  fällt für alle Serien  $\sigma_{photo}$  ab. Nur für die 10% Serie findet sich für hohe  $(S+G)C$  wieder ein leichter Anstieg. Die Abnahme der Photoleitfähigkeit umfaßt jedoch weniger als eine Größenordnung. Für ansteigendes GC nimmt  $\sigma_{photo}$  signifikant ab.

**Elektrische Eigenschaften bei Variation der Depositionsleistung** Um den Einfluß der Depositionsleistung zu zeigen, sind in Abb. 3.19 die Dunkel- und Photoleitfähigkeiten für die Serien mit  $GC = 10\%$  und zwei verschiedenen Depositionsleistungen 10 W und 30 W dargestellt. Die Photoleitfähigkeit der Schichten für 10 W ist gegenüber 30 W



**Abbildung 3.19:** Dunkel- und Photoleitfähigkeit der bei 10 W und 30 W deponierten Schichten mit  $GC = 10\%$  als Funktion von  $(S+G)C$ .

leicht vermindert, die Dunkelleitfähigkeiten zeigen für die beiden Leistungen ähnliche Verläufe.

## Diskussion

**Zur Analyse der Dunkelleitfähigkeiten** Die Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_d$  eines Halbleiters ist nach

$$\sigma_d = e \cdot (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p) \quad (3.2)$$

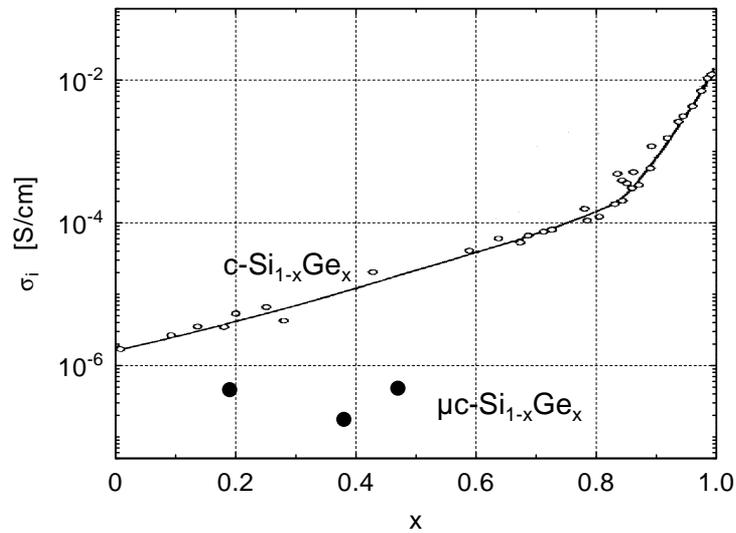
mit den Ladungsträgerdichten  $n$ ,  $p$  und den Beweglichkeit  $\mu_n$ ,  $\mu_p$  für Elektronen und Löcher verknüpft. Abhängig von der Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  bestimmen sich die Ladungsträgerdichten der Elektronen bzw. Löcher zu

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (3.3)$$

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (3.4)$$

mit den Zustandsdichten  $N_V$  und  $N_C$  und den Bandkantenenergien  $E_V$  und  $E_C$  für Valenz- bzw. Leitungsband. Die freie Ladungsträgerdichte  $n_i$  für intrinsische Halbleiter ergibt sich somit mit der Bandlücke  $E_g$  zu

$$n_i^2 = N_V N_C \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (3.5)$$



**Abbildung 3.20:** Dunkel-Leitfähigkeit der drei hochverdünnten  $\mu c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Schichten (ausgefüllte Kreise) im Vergleich mit intrinsischen Leitfähigkeiten von  $c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (offene Kreise und Linie) bei Raumtemperatur (Busch und Vogt, 1960).

Die Beweglichkeiten  $\mu$  der Ladungsträger stellen i.a. keine Konstante dar, sondern hängen von einer Vielzahl physikalischer Parameter ab. Für kristallines  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  werden hier neben der Abhängigkeit von der effektiven Masse der Ladungsträger deren Streuung an Phononen und Störstellen sowie *alloy scattering* diskutiert. Eine Übersicht der elektrischen Eigenschaften kristalliner SiGe Legierungen ist in (Schäffler, 1997) gegeben.

Für mikrokristalline Materialien muß in einer Diskussion der elektrischen Eigenschaften zusätzlich dem heterogenen Charakter des Systems Rechnung getragen werden.

**Die Dunkel-Leitfähigkeit der hochverdünnten Proben** Zur Analyse der Dunkel-Leitfähigkeiten der Schichten, die mit einem niedrigen (S+G)C abgeschieden wurden und eine hohe Kristallinität aufweisen, bietet sich der Vergleich mit den Dunkel-Leitfähigkeiten der entsprechenden kristallinen SiGe Legierungen an. Abbildung 3.20 (a) zeigt diesen Vergleich als Funktion des Germaniumgehaltes. Als ausgefüllte, kreisförmige Symbole sind die Werte der hier zu diskutierenden Proben eingezeichnet. Der Germaniumgehalt dieser Proben wurde entsprechend dem Gehalt in der kristallinen Phase notiert und Tab. 3.1 entnommen. Die Leitfähigkeiten der  $\mu c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Schichten liegen mit Werten zwischen  $1 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}^{-1}$  und  $5 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}^{-1}$  um ein bis zwei

Größenordnungen niedriger als für kristalline Legierungen und zeigen keine eindeutige Abhängigkeit vom Germaniumgehalt.

Hallmessungen an  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Materialien, die mittels des Prozeßgases Disilan hergestellt wurden und eine hohe Kristallinität aufwiesen, zeigten Beweglichkeiten der Ladungsträger, die mit Werten zwischen  $0.1 - 1.0 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  gegenüber den Beweglichkeiten in  $\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  von  $300 - 750 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  stark vermindert sind (Voigt, 2000; Carius et al., 2000). Die Einschränkung der Beweglichkeit scheint hier also den Transport maßgeblich zu dominieren.

Neben der Beweglichkeit kann die Veränderung der Ladungsträgerdichten den Transport beeinflussen. PDS Messungen (vgl. Abb. 3.16) ließen deutlich erkennen, daß sich mit wachsendem GC die Absorption nach kleinen Energien verschob und für hohe Energien anstieg. Eine Deutung dieser Beobachtung als Folge sowohl einer Variation der Bandlücke als auch der Zustandsdichten/Übergangsmatrixelemente hätte nach Gleichung 3.5 einen Anstieg der Ladungsträgerdichten und infolgedessen eine Erhöhung der Dunkelleitfähigkeiten mit wachsendem Germaniumgehalt erwarten lassen. Dieses wird nicht beobachtet. Es kann daher zum einen vermutet werden, daß andere Mechanismen den Transport maßgeblich bestimmen. So kann z.B. durch Dotierung das Fermi-niveau nicht mehr in der Mitte der Bandlücke liegen oder Fluktuationen des Germaniumgehaltes können auf den Ladungsträgertransport Einfluß nehmen. Zum anderen scheint eine Vielzahl von Zuständen zwar zur Absorption beizutragen, aber aufgrund ihres lokalisierten Charakters von Transportpfaden isoliert zu sein.

Das Verhalten der Dunkelleitfähigkeit der hochverdünnten Proben läßt somit die Vermutung zu, daß weniger der Germaniumgehalt maßgeblichen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften ausübt, sondern die strukturellen Eigenschaften des mikrokristallinen Systems. Ein einfacher Erklärungsansatz stellt hier die Überlegung dar, daß mit zunehmendem GC zwar die Bandlücke schiebt, aber der Gewinn durch eine weitere Reduzierung der Beweglichkeit infolge des heterogenen Wachstums des Materials kompensiert wird.

**Der Abfall der Dunkelleitfähigkeit mit wachsendem (S+G)C** Letztere Behauptung müßte sich an den Dunkelleitfähigkeiten in Abhängigkeit von (S+G)C prüfen lassen, da Ramanmessungen eine deutliche Änderung der Struktur gezeigt haben. Die Dunkelleitfähigkeiten fallen für  $\text{GC} = 10\% - 30\%$  in einem Bereich zwischen (S+G)C von  $1.5\%$  und  $3.0\%$  um mehrere Größenordnungen ab. Im Rahmen der Perkolationstheorie würde man einen ähnlich starken Abfall erwarten, wenn der kristalline Volumenanteil unter  $30\%$  sinkt. Der Abfall der Leitfähigkeit zwischen (S+G)C =  $1.5\%$  und  $2.5\%$  scheint jedoch nur schwach mit dem Anwachsen amorpher Volumenanteile im Festkörper korreliert zu sein. Dies wird zum einen in der Serie mit  $\text{GC} = 10\%$  deutlich: Die Probe mit (S+G)C =  $2.5\%$  besitzt eine niedrige Leitfähigkeit, während Ramanuntersuchungen ihr

eine hohe Kristallinität zuordnen. Zum anderen ist keine signifikante Verschiebung der abfallenden Flanke im (S+G)C Parameterraum mit wachsendem GC zu erkennen, während die Raman Daten eine Verschiebung der Übergangsregion zwischen mikrokristallinen und amorphem Wachstum mit wachsendem GC nachweisen.

Da mit dem Übergang von mikrokristalliner zu amorpher Struktur eine Zunahme der optischen Bandlücke und damit eine Abnahme der freien Ladungsträgerdichte einhergeht, wird im folgenden die Änderung der freien Ladungsträgerdichte diskutiert. Unter der vereinfachten Annahme, die Bandlücke variere bei gleichzeitiger Konstanz der Zustandsdichten, kann aus dem Abfall von  $\sigma_d$  diese Änderung abgeschätzt werden. Für GC = 10% ergibt sich hier eine Abnahme von 0.23 eV. Den physikalischen Mechanismen herauszufinden, der zu dieser Variation der Energielücke führt, ist an dieser Stelle nicht möglich. Sowohl der Einfluß von Verspannungen, der in kristallinem  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  zu einer Erniedrigung der Bandlücke führt, als auch eine Modifikation der elektronischen Bandstruktur durch *finite size* Effekte können hier Ausgangspunkte weiterer Untersuchungen darstellen. Da der Abfall auch bei  $\mu\text{c-Si:H}$  zu beobachten ist, können jedoch eine Variation des Germaniumgehaltes und Unordnungseffekte in der Komposition als alleinige Gründe ausgeschlossen werden.

Ein weiterer Interpretationsansatz kann vom Wegfall der Annahme intrinsischen Materials ausgehen und eine Verschiebung des Fermi-niveaus durch Sauerstoffverunreinigungen oder durch Defekte als Ursache der veränderten Ladungsträgerdichte sehen (Vetterl, 2001). Während Vetterl (2001) für  $\mu\text{c-Si:H}$  aufgrund von Studien an Materialien verschiedenen Sauerstoffgehalts eine n-Dotierung durch Sauerstoffverunreinigungen ausschließt, wurde dies für  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  bisher nicht untersucht.

Ebenso wie die Ladungsträgerdichte kann die Beweglichkeit der Ladungsträger im Halbleiter variieren und damit die Änderung der Dunkelleitfähigkeit begründen. Im Rahmen der Interpretation der Transporteigenschaften kristalliner  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Legierungen werden Streumechanismen an Gitterphononen, ionisierten *impurities* und an neutralen *impurities* sowie *alloy scattering* berücksichtigt. Für mikrokristalline Materialien hingegen muß zusätzlich die Mikrostruktur der kristallinen Phase in der Beschreibung der Beweglichkeit Rechnung getragen werden. Der Einfluß von Verspannungen und *finite size* Effekten auf die Beweglichkeiten der kristallinen Phase, die im Rahmen der Ramanuntersuchungen diskutiert wurden, kann hier nur schwer vorhergesagt werden. Da in  $\mu\text{c-Si:H}$  ein ähnlicher Abfall zu beobachten ist, können jedoch Einflußgrößen wie z.B. *alloy scattering* oder *compositional disorder* als alleinige Ursache des Abfalls ausgeschlossen werden. Zudem muß eine Analyse des Transports die heterogene Struktur berücksichtigen. Eine naheliegende Erklärung bietet sich aus der Korrelation mit den strukturellen Änderungen bei veränderter Wasserstoffverdünnung an. Mit steigendem (S+G)C nimmt das Wachstum amorpher Phase an den Korngrenzen der Kristallite zu. Als Folge entstehen Potentialbarrieren, die den Transport begrenzen und die Beweg-

lichkeit verkleinern.

In  $\mu\text{c-Si:H}$  Materialien wird ein ähnlicher Abfall der Dunkelleitfähigkeit beobachtet. Auch dort ist kein einheitliches Erklärungsmodell gefungen. Für die Interpretation des elektrischen Transports werden Perkolationsmodelle (Overhof et al., 1998; Carius et al., 1997), Limitierungen der Beweglichkeit durch defektreiche Barrieren in Anlehnung an polykristallines Silizium (Seto, 1975), Ansätze vermittels Effektiver Medium Theorie (Jun et al., 2001) und Kombinationen aus Hoppingmechanismen und Transport in ausgedehnten Bandausläufern (Harder, 1998) diskutiert.

**Die Dunkelleitfähigkeit der annähernd amorphen Schichten** Die Dunkelleitfähigkeiten der Schichten jeder Serie, welche mit dem höchsten (S+G)C präpariert wurden und laut Ramanuntersuchungen einen sehr hohen amorphen Volumenanteil aufweisen, wachsen mit zunehmendem GC. Tabelle 3.3 stellt einen Vergleich zwischen den Leitfähigkeiten dieser Schichten, die vermutlich defektreich sind, und amorpher SiGe Legierungen dar, die hinsichtlich ihres Einsatzes in Solarzellen optimiert wurden (Lundszien, 2000). Die Leitfähigkeiten der untersuchten Schichten liegen unterhalb derer der amorphen Schichten. Die Größenordnung der Variation mit zunehmendem Germaniumgehalt ist jedoch ähnlich.

		GC = 10%	GC = 20%	GC = 30%
Proben mit amorpher	$x_{\text{Ge}}$	0.24	0.5	0.61
Charakteristik	$\sigma_d$ [S/cm]	$4.2 \cdot 10^{-11}$	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-9}$
a-Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> gleichen Ge Gehalts	$\sigma_d$ [S/cm]	$4 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-9}$

**Tabelle 3.3:** Für die niedrigverdünnten Schichten der Verdünnungsserien mit GC = 10%, 20% und 30%, die eine amorphe Charakteristik aufweisen, wird der aus SIMS ermittelte Germaniumgehalt und die Dunkelleitfähigkeit aufgelistet. Im Vergleich dazu werden die Leitfähigkeiten amorpher SiGe Legierungen mit entsprechender Ge Konzentration dargestellt (Lundszien, 2000).

**Zur Analyse der Photoleitfähigkeit** Eine Auswertung der Photoleitfähigkeit wird durch die Überlagerung von Absorptionsvermögen und Transporteigenschaften erschwert. Nach

$$\sigma_{\text{photo}} = e \cdot n \cdot \mu \quad (3.6)$$

und

$$G = n/\tau \quad (3.7)$$

mit der Generationsrate G und der Lebensdauer  $\tau$  folgt für das sogenannte  $\mu\tau$ -Produkt die Relation

$$(\mu\tau) = \frac{\sigma_{\text{photo}}}{eG}. \quad (3.8)$$

**Die Photoleitfähigkeit in Abhängigkeit von (S+G)C und GC** Für die drei Serien bei 30 W wird eine mit wachsendem (S+G)C schwach abfallende Photoleitung gemessen. Dieser Abfall könnte zum einen einer verringerten Absorption, zum anderen einer Änderung des  $\mu\tau$ -Produkts zugewiesen werden. Auf eine stark verringerte Absorption mit wachsendem (S+G)C deuten die PDS Messungen nur im Bereich niedriger Energien, während der gegenläufige Trend für Energien oberhalb  $\sim 1.8$  eV beobachtet wird. Weist man demgegenüber der Verringerung der Photoleitfähigkeit eine Verkleinerung des  $\mu\tau$ -Produkts als Grund zu, so kann dies sowohl auf eine Erhöhung der Defektdichte als auch auf eine Erniedrigung der Beweglichkeit mit wachsendem (S+G)C hindeuten. Die erste Deutung findet sich in einem Widerspruch zu den Absorptionsdaten (vgl. Abb. 3.13 und 3.14). Da die *sub gap* Absorption mit wachsendem (S+G)C abnahm, wurde auf eine abnehmende Defektdichte geschlossen. Eine Abnahme der Photoleitfähigkeit weist daher eher daraufhin, daß mit Zunahme von (S+G)C die Beweglichkeit der Ladungsträger abnimmt. Nimmt man an, die Beweglichkeit werde vornehmlich durch Barrieren eingeschränkt, so lassen sich die Beobachtungen auch hier mit dem Strukturmodell korrelieren. Für niedrige (S+G)C zeichnet sich das System durch breite, sich über die Schichtdicke erstreckende kristalline Kolumnen aus. Da die Korngrenzen jedoch nicht ausreichend passiviert sind, ist die Defektdichte hoch. Die Anzahl der Barrieren ist jedoch gering. Mit wachsendem (S+G)C werden die Kristallite kleiner und die Korngrenzen werden mittels ungeordneter Phase teilweise passiviert. So nimmt die Defektdichte zwar ab und die Lebensdauer der Ladungsträger  $\tau$  steigt. Der barrierenlimitierte Transport führt jedoch zu einer Verminderung der Beweglichkeit  $\mu$  der Ladungsträger, so daß das  $\mu\tau$  Produkt abnimmt.

Diese Deutung lehnt sich an die Interpretation im Falle von  $\mu\text{c-Si:H}$  an Brammer et al. (1999) an, da die Leitfähigkeiten von  $\mu\text{c-Si:H}$  ähnliche Abhängigkeiten von der Wasserstoffverdünnung zeigen. Die Abnahme der Defektdichte wird dort zusätzlich durch *ESR* Messungen belegt (Baia Neto et al., 2001).

Der Vergleich der Photoleitfähigkeitskurven zwischen den Verdünnungsserien mit GC = 10%, 20% und 30% zeigt deutlich, daß die Photoleitfähigkeit mit wachsendem GC abnimmt. Da mit zunehmendem Germaniumgehalt die Defektdichte zunimmt (siehe Abb. 3.16), erhöht sich die Rekombination der photogenerierten Ladungsträger. Dieser Prozeß dominiert, obwohl mit einem erhöhten Germaniumgehalt die Absorption steigt und mehr Ladungsträger generiert werden.

**Die Dunkel-/Photoleitfähigkeit bei Leistungsvariation** Die Dunkelleitfähigkeit der Serie mit GC = 10% und 10 W als Funktion von (S+G)C verhält sich ähnlich der Serie für 30 W, obwohl die Schichten laut den *RBS*- und Ramanuntersuchungen einen leicht unterschiedlichen Germaniumgehalt aufweisen. Ähnlich den Serien mit verschiedenem Germaniumgehalt GC zeigt sich auch hier, daß die Änderung des Germaniumgehaltes im

Material das Dunkelleitfähigkeitsverhalten nur schwach zu bestimmen scheint.

Die Photoleitfähigkeit fällt jedoch für festes (S+G)C mit niedrigerer Leistung leicht zu kleineren Werten ab. Dies kann auf eine Vergrößerung der Defektdichte hindeuten und ist konsistent mit der höheren Defektabsorption für Schichten kleinerer Leistung.

#### 3.2.5 Zusammenfassung

In  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Materialien beobachtet man mit Variation der Wasserstoffverdünung einen Übergang von mikrokristallinen zu amorphem Wachstum. Mit Erhöhung des Germaniumgehalts im Plasma steigt der Germaniumgehalt im Festkörper und der strukturelle Übergang verschiebt sich zu niedrigeren (S+G)C.

Die Mikrostruktur von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  zeigt Beiträge kristalliner und ungeordneter Phase und ähnelt jener von mikrokristallinem Silizium. In die ungeordnete Phase wird mehr Germanium eingebaut als in die kristalline Phase. Zudem erscheint die kristalline Phase gegenüber mono-(bzw. poly-)kristallinem SiGe durch Verspannungen, *finite size* Effekte und Unordnung modifiziert.

Dieses ist konsistent mit den Beobachtungen der optischen Absorption, die sich nicht ausschließlich aus einem Zwei-Phasen-System erklären läßt. Mit wachsendem Germaniumgehalt schiebt die Absorptionskante infolge einer Verkleinerung der Bandlücke nach niedrigen Energien und die Absorption erhöht sich. Die im *sub gap* Bereich stark betonte Zunahme der Absorption weist daraufhin, daß mit zunehmendem Germaniumgehalt die Defektdichte steigt. Mit wachsendem (S+G)C nimmt die *sub gap* Absorption ab, was die Deutung einer abnehmenden Defektdichte nahelegt. Diese Abnahme könnte mit einer verbesserten Passivierung der *dangling bonds* an den kristallinen Korngrenzen durch ungeordnete Phase verknüpft sein.

Die Dunkelleitfähigkeit hingegen zeigt eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der (S+G)C als vom Germaniumgehalt. Weder die Verschiebung der Absorptionskante noch die Verlagerung der strukturellen Übergangsregion mit variiertem Germaniumgehalt spiegelt sich in den Leitfähigkeiten wieder. Mit wachsendem (S+G)C sinkt die Dunkelleitfähigkeit vermutlich infolge einer Abnahme der freien Ladungsträgerdichte und der Beweglichkeit stark ab. Demgegenüber sinkt die Photoleitfähigkeit signifikant mit wachsendem Germaniumgehalt, da das  $\mu\tau$  Produkt infolge einer höheren Defektdichte absinkt. Da mit wachsendem (S+G)C sich die Zone heterogenen Wachstums ausdehnt, wird die Beweglichkeit limitiert und die Photoleitfähigkeit sinkt.

Das Verhalten von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ , das mit einer variierten Depositionsleistung abgeschlossen wurde, läßt sich dadurch erklären, daß mit niedrigerer Leistung mehr Germanium in den Festkörper eingebaut wird.

### 3.3 Materialeigenschaften von $\mu\text{c-Ge:H}$ Schichten

Bisher wurden  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Materialien untersucht, deren Germaniumgehalt zwischen 18% und 60% betrug. In diesem Kapitel werden die Präparation von  $\mu\text{c-Ge:H}$  Schichten beschrieben und deren strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften untersucht.

#### 3.3.1 Präparation

Ausgehend von den Depositionsparametern, die für  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  ein mikrokristallines Wachstum von Schichten guter Qualität gewährleisten, wurden  $\mu\text{c-Ge:H}$  Schichten mit ähnlichen Parametern präpariert. Sie wurden mit einem Gasgemisch aus German ( $\text{GeH}_4$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) mit verschiedenen  $(\text{G})\text{C}^3 = [\text{GeH}_4]/[\text{H}_2]$  zwischen 0.2% und 1.0% abgeschieden. Die festen Depositionsparameter umfaßten einen Druck von  $p = 200 \text{ mT}$ , eine Temperatur von  $T_S = 200^\circ\text{C}$ , eine Depositionsleistung von 30 W und eine Anregungsfrequenz von  $\nu = 95.7 \text{ MHz}$ .

Als Substrat diente mit Chrom beschichtetes Corning Glas für Ramanuntersuchungen, ein oxidiertes Si-Wafer zur TEM Analyse und Corning Glas für die Messungen der elektrischen Eigenschaften sowie Quarzglas für die PDS Untersuchungen.

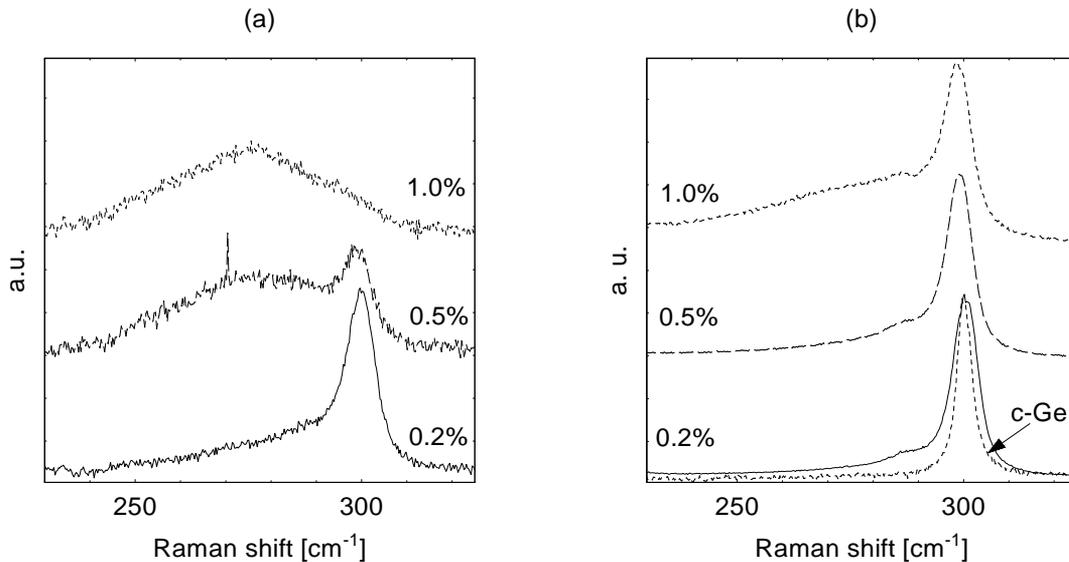
Für die Raten der auf Corning Glas abgeschiedenen Schichten mit  $(\text{G})\text{C} = 0.2\%$ ,  $0.5\%$  und  $1.0\%$  wurde mit  $0.4 \text{ \AA/s}$ ,  $1.0 \text{ \AA/s}$  bzw.  $2.1 \text{ \AA/s}$  eine annähernd lineare Relation zwischen  $(\text{G})\text{C}$  und Rate gefunden.

#### 3.3.2 Die Struktur der $\mu\text{c-Ge:H}$ -Schichten

##### Experimentelle Ergebnisse

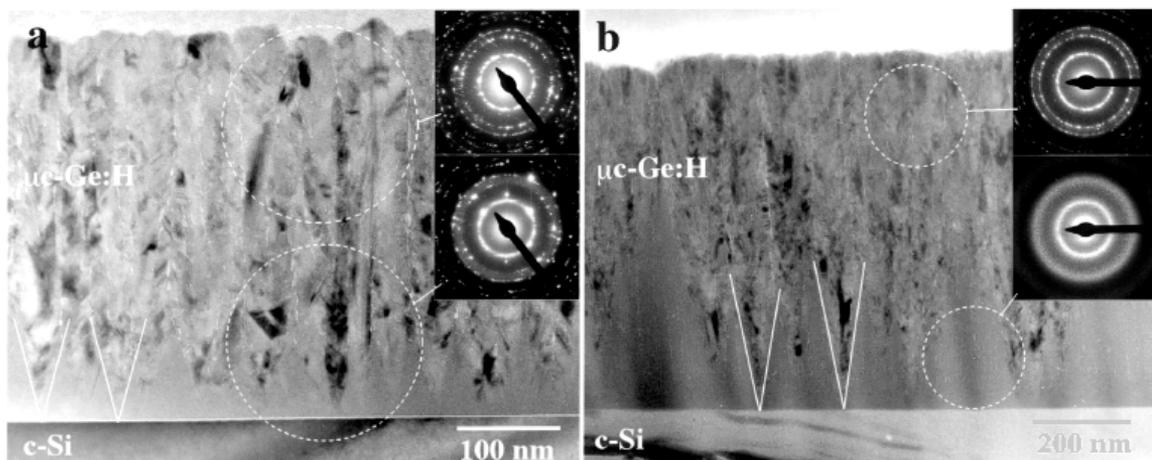
**Bestimmung der strukturellen Eigenschaften durch Raman Spektroskopie** Abbildung 3.21 zeigt die Ramanspektren von drei  $\mu\text{c-Ge:H}$ -Schichten mit  $(\text{G})\text{C} = 0.2\%$ ,  $0.5\%$  und  $1.0\%$ , die mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 647 \text{ nm}$  detektiert wurden. Die zwei Graphen (a) und (b) unterscheiden sich in der Richtung der Anregung und Detektion. Während das Licht in (a) durch das Glassubstrat auf die Probe trifft, dringt in (b) das Licht in die Schichtoberfläche ein. Da der experimentell bestimmte Absorptionskoeffizient für  $\lambda = 647 \text{ nm}$  bei  $1.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  für  $(\text{G})\text{C} = 0.2\%$  bzw. bei  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  für  $(\text{G})\text{C} = 1.0\%$  liegt, beträgt die Eindringtiefe des Laserlichtes  $80 \text{ nm}$  bzw.  $50 \text{ nm}$ . Das Ramansignal gibt also Auskunft über die Struktur in einem schmalen räumlichen Intervall nahe des Substrates in (a) und nahe der Schichtoberfläche in (b). In Abb. 3.21 (b) ist zusätzlich ein Ramanspektrum einer einkristallinen Germanium-Probe eingezeichnet.

<sup>3</sup>Die Nomenklatur  $(\text{G})\text{C}$  wird hier eingeführt, um den Parameter streng vom Parameter  $\text{GC}$  für die Deposition von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Materialien zu trennen.



**Abbildung 3.21:** Ramanspektren der  $\mu\text{c-Ge:H}$  Schichten mit  $(G)C = 0.2\%$ ,  $0.5\%$  und  $1.0\%$  mit unterschiedlicher Anregungs-/Detektionsrichtung: Das Laserlicht fällt in (a) durch das Glassubstrat auf die Probe, in (b) direkt auf die Schichtoberfläche. In (b) ist ergänzend das Ramanspektrum einer kristallinen Germaniumprobe eingezeichnet.

In der Nähe des Substrates zeigt sich für  $(G)C = 0.2\%$  die Ge-Ge Schwingungsmode im Kristallinen bei  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Linienbreite von  $8.1 \text{ cm}^{-1}$  und einer breit auslaufenden niederenergetischen Flanke. Mit zunehmendem  $(G)C$  wird diese Ge-Ge Mode schwächer, während eine breite Verteilung bei  $275 \text{ cm}^{-1}$  zunimmt, die charakteristisch für amorphes Germanium ist. Für  $(G)C = 1.0\%$  lässt sich kein kristallines Ramansignal detektieren. Das Ramansignal in (b), das die Struktur nahe der Schichtoberfläche detektiert, zeigt für die drei Schichten eine dominierende Ge-Ge Mode bei  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ . Die Position dieser Mode verschiebt sich von  $300.4 \text{ cm}^{-1}$  für  $(G)C = 0.2\%$  über  $299.1 \text{ cm}^{-1}$  für  $(G)C = 0.5\%$  zu  $298.7 \text{ cm}^{-1}$  für die  $1.0\%$  Probe und die Linienbreite erhöht sich von  $6.6 \text{ cm}^{-1}$  auf  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich findet sich bei  $\sim 287 \text{ cm}^{-1}$  ein weiterer, schwacher Peak. Mit steigendem  $(G)C$  nimmt die breite Verteilung für Wellenzahlen unter  $300 \text{ cm}^{-1}$  zu. Das Gewicht dieses Beitrags aus amorphem Netzwerk oder Korngrenzen ist jedoch nicht so stark wie in den Ramanspektren des substratnahen Materials in (a). Vergleicht man das Ramanspektrum der stark kristallinen Probe bei  $(G)C = 0.2\%$  mit dem Spektrum der einkristallinen Probe, so ist die Ge-Ge Mode der mikrokristallinen Probe zwar an einer ähnlichen Position zu finden, sie ist aber insbesondere auf der niederenergetischen Flanke verbreitert. Die kristalline Probe weist keinen Peak bei  $287 \text{ cm}^{-1}$  auf.



**Abbildung 3.22:** Hellfeld TEM Querschnittsaufnahme zweier  $\mu\text{c-Ge:H}$  Schichten, die auf Silizium aufgewachsen wurden, mit (a)  $(\text{G})\text{C} = 0.5\%$  und (b)  $(\text{G})\text{C} = 1.0\%$ . Die eingefügten Bilder geben die Feinbereichsbeugungsbilder wieder, die an den markierten Regionen mit einem Aperturdurchmesser von 200nm gemessen wurden.

**Bestimmung der Struktur durch TEM** Abbildung 3.22 stellt für die Schichten mit (a)  $(\text{G})\text{C} = 0.5\%$  und (b)  $(\text{G})\text{C} = 1.0\%$  TEM-Hellfeldaufnahmen und Feinbereichsbeugungsbilder dar. Die Feinbereichsbeugungsbilder, die für jede Schicht sowohl in Substrat- als auch in Oberflächennähe aufgenommen worden sind, sind oben rechts in die jeweilige TEM Aufnahme eingefügt.

Die TEM-Querschnittsaufnahmen zeigen für beide Schichten in unmittelbarer Substratnähe einen vorwiegend amorphen Volumenanteil der Schicht, während die Schichtoberfläche eine hohe Kristallinität zeigt. Das Wachstum geht aus Nukleationszentren hervor, deren Dichte sich von einem Nächsten-Nachbarn-Abstand von  $\sim 40$  nm für  $(\text{G})\text{C} = 0.5\%$  auf 80 nm für 1.0% vergrößert. Aus diesen Nukleationszentren wachsen kegelförmige kristalline Strukturen, bevor sie in homogen wachsende Kolonnen übergehen. Für die Schicht mit  $(\text{G})\text{C} = 0.5\%$  zeigt das Wachstum eine Tendenz zur Bildung von Kolonnen, deren Struktur von Kristalldomänen mit einer Größe von ca. 20 nm bzw. von durchgehenden einkristallinem Wachstum geprägt ist. Für die Schicht mit  $(\text{G})\text{C} = 1.0\%$  bestehen die kristallinen Kolonnen aus z.T. aufeinander wachsenden Kristalliten mit wechselnder Orientierung und weisen Durchmesser von ca. 50 nm auf.

Die hohe Kristallinität der Kegel und den amorphen Charakter der sie umgebenden Matrix zeigen die Feinbereichsbeugungsbilder, deren Untersuchungsbereich über eine Beugungsblende auf die gekennzeichneten Regionen mit einem Durchmesser von 200 nm beschränkt wurde. Die oberen der in Abb. 3.22 (a) und (b) eingefügten Beugungsbilder, die die Detektion in der Nähe der Schichtoberfläche zeigt, weisen wohldefinierte Debye-

Scherrer Ringe der Bragg-Reflexe auf, die jedoch auf keine einheitliche Kristallorientierung schließen lassen. Für  $(G)C = 0.5\%$  in (a) treten in den Debye-Scherrer Ringen weniger, dafür aber deutlichere Bragg-Reflexe auf als für  $(G)C = 1.0\%$  in (b), korrespondierend mit größeren kristallinen Domänen in (a). In der Nähe des Substrates (siehe die unteren Feinbereichsbeugungsbilder in Abb. 3.22) bestimmen für  $(G)C = 1.0\%$  diffuse Beugungsmaxima aus amorphem Germanium das Beugungsbild, für  $(G)C = 0.5\%$  sind diesen die Bragg-Reflexe kristalliner Domänen überlagert.

Als ein weiteres Charakteristikum der kristallinen Phase sind in den Hellfeldaufnahmen Streifenkontraste von Zwillingdomänen zu erkennen.

#### Diskussion

Das Wachstum mikrokristallinen Germaniums ähnelt dem Wachstum von mikrokristallinem Silizium. Es zeichnet sich durch kristalline Strukturen aus, die kegelförmig aus Nukleationskeimen hervorzunehmen und in eine amorphe Matrix eingebettet sind, bevor sie nach Ende der Phase heterogenen Wachstums Kolonnen von Kristalliten bilden.

**Wachstumsstruktur am Substrat** Mit Erhöhung von  $(G)C$  von  $0.5\%$  auf  $1.0\%$  erhöht sich nach Analyse der TEM-Hellfeldaufnahmen die Entfernung benachbarter Nukleationszentren von  $40\text{ nm}$  auf  $80\text{ nm}$ . Die damit einhergehende Erniedrigung des kristallinen Volumenanteils am Substrat mit wachsendem  $(G)C$  wird sowohl durch die Feinbereichsbeugungsbilder als auch durch die Ramanmessung bestätigt.

Die Dicke der Schicht heterogenen Wachstums vergrößert sich mit wachsendem  $(G)C$ . Naheliegender Grund ist die kleinere Nukleationsdichte. Für  $(G)C = 0.5\%$  zeigt die TEM Aufnahme eine Dicke der heterogenen Schicht von ca.  $100\text{ nm}$ , während sich die heterogene Phase für  $(G)C = 1.0\%$  etwa über die Hälfte der Schichtdicke (ca.  $400\text{ nm}$ ) ausbreitet. Die Feinbereichsbeugungsbilder in Oberflächennähe und die Ramanspektren, die mit Richtung auf die Oberfläche detektiert wurden, bestätigen dies wiederum, indem sie für  $(G)C = 0.5\%$  überwiegend kristalline Beiträge nachweisen, während sie für  $(G)C = 1.0\%$  noch deutliche amorphe Charakteristika finden. Ähnliche Beobachtungen des Nukleationsverhalten wurden auch für  $\mu\text{c-Si:H}$  gefunden. Dort ist der Nächste-Nachbar-Abstand der Nukleationskeime bei ähnlich hohen Verdünnungen jedoch deutlich geringer, so daß die Dicke der heterogenen Phasenzusammensetzung selten größer als  $30\text{--}50\text{ nm}$  wird und damit auch der kristalline Volumenanteil bei kleinen Schichtdicken deutlich erhöht ist.

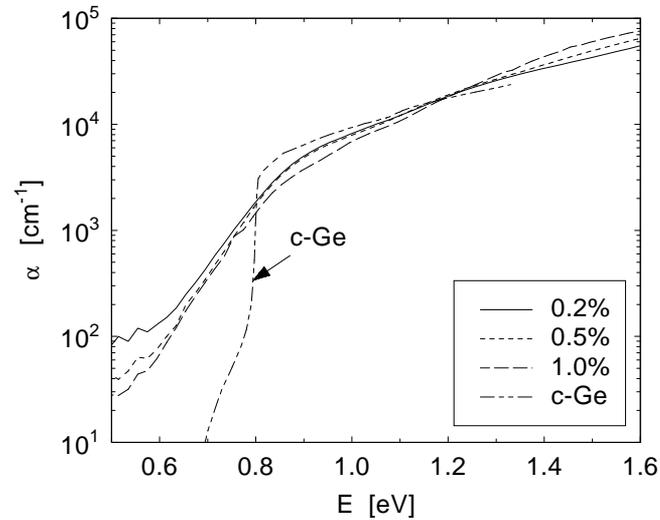
Der Übergangsbereich zwischen amorphem und mikrokristallinem Wachstum, der sich für  $\mu\text{c-Si:H}$  unter ähnlichen Depositionsbedingungen bei  $(S)C \sim 5\text{--}6\%$  findet, muß für  $\mu\text{c-Ge:H}$  schon bei  $(G)C = 1.0\%$  lokalisiert werden. Der Trend, daß sich mit zunehmendem Germaniumgehalt im Festkörper der Übergangsbereich zu höheren Verdün-

nungen verschiebt, der schon für  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  gefunden wurde (siehe Kapitel 3.2), setzt sich fort. An dieser Stelle kann die These geprüft werden, daß die Zulegierung von Germanium durch die entstehende kompositionelle Unordnung das mikrokristalline Wachstum zerstöre und daher zu einer Verschiebung des Übergangsbereiches zu größeren Wasserstoffverdünnungen führe. In diesem Fall wäre erwartet worden, daß sich mit steigendem Germaniumgehalt der Übergangsbereich aufgrund der geringeren Unordnung für siliziumarmes, mikrokristallines Germanium wieder nach höheren (S+G)C verschiebt. Die kontinuierliche Verschiebung des Übergangsbereichs deutet daraufhin, daß ein anderer Prozeß die Ursache für die Verschiebung des Übergangsbereichs darstellen muß.

**Struktur der kristallinen Phase** Der Einfluß der Wasserstoffverdünnung auf die Struktur der kristallinen Phase wird durch die TEM Aufnahmen dokumentiert. Für kleine (G)C wird das Wachstum durchgehender Kolumnen bevorzugt. Diese kristallinen Kolumnen setzen sich aus kristallinen Domänen einer Breite von ca. 20 nm zusammen, die durch Zwillingskorngrenzen voneinander getrennt sind. Dieses Verhalten ist dem Verhalten von  $\mu\text{c-Si:H}$  Materialien, das unter hohen Wasserstoffverdünnungen präpariert wurde, sehr ähnlich. Auch hier finden sich Domänengrößen von 20 nm (Houben et al., 1998). Ebenso zeigen sowohl die TEM Aufnahmen als auch die Ramanstrukturdaten Hinweise auf Zwillingskorngrenzen, die auch für  $\mu\text{c-Si:H}$  beobachtet wurden (Houben et al., 1998). Für  $\mu\text{c-Si:H}$ , dessen Si-Si Mode bei  $520\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert ist, weisen Houben et al. (1998) die Existenz einer Mode bei  $\sim 495\text{ cm}^{-1}$  als Indiz für das Vorliegen einer hexagonalen Modifikation des Siliziumnetzwerkes aus (Kobliska, 1973). Diese beruht auf einem Polytypismus, der durch Stapelfehler und Zwillingskorngrenzen hervorgerufen wird. Im Falle des  $\mu\text{c-Ge:H}$  legt die Detektion einer ähnlichen Mode bei  $287\text{ cm}^{-1}$  neben der Ge-Ge Mode bei  $\sim 300\text{ cm}^{-1}$  und die in den TEM Aufnahmen erkennbare Bevorzugung verzwillingter Strukturen der Kristallite diese Interpretation ebenfalls nahe.

Wird (G)C von 0.5% auf 1.0% erhöht, so zeigen die TEM Aufnahmen, daß vermehrt einzelne, kleine Kristallite abgeschieden werden. Das Wachstum langgestreckter Kolumnen wird hier unterdrückt, indem nach kurzer Zeit das Wachstum abbricht und neue Kristallite zu nukleieren scheinen. Die Zwischenräume werden durch amorphe Phase oder *voids* aufgefüllt. Diese mit sinkender Wasserstoffverdünnung abnehmende Tendenz, langgestreckte Kolumnen auszubilden, ist für  $\mu\text{c-Si:H}$  auch beobachtet worden. Das Wachstum vieler kleiner Kristallite findet sich für  $\mu\text{c-Si:H}$  in der Deutlichkeit jedoch nicht.

Gleichwohl fällt die Deutung der Verschiebung der kristallinen Ge-Ge Ramanmode mit variierter Wasserstoffverdünnung wie im Falle von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  auch hier schwer. Mit steigendem (G)C schiebt die Mode für (G)C = 0.2% von  $300.5\text{ cm}^{-1}$  nach



**Abbildung 3.23:** Absorptionskoeffizienten der  $\mu\text{c-Ge:H}$  Schichten mit  $(G)C = 0.2\%$ ,  $0.5\%$  und  $1.0\%$  und einer kristallinen Germaniumprobe.

$298.7 \text{ cm}^{-1}$  für  $(G)C = 1.0\%$ . Auch diese Verschiebung kann ähnlich der Diskussion der Verschiebung der Si-Si Mode der mikrokristallinen Legierungen nicht allein aus dem Anstieg des amorphen Untergrundes begründet werden. Hier können wieder *finite size* Effekte, Verspannungen oder Unordnungseffekte eine Rolle spielen.

### 3.3.3 Die optischen Eigenschaften der $\mu\text{c-Ge:H}$ -Schichten

#### Experimentelle Ergebnisse

Das Absorptionsverhalten der  $\mu\text{c-Ge:H}$  Materialien ist in Abb. 3.23 für  $(G)C = 0.2\%$ ,  $0.5\%$  und  $1.0\%$  dargestellt. Ergänzend sind die Absorptionskoeffizienten von kristallinem Germaniums eingefügt (entnommen aus Landolt-Börnstein (1982)). Während die kristalline Absorption einen indirekten Bandübergang bei  $E = 0.67 \text{ eV}$  (MacFarlane et al., 1957) und einen direkten Übergang bei  $0.80 \text{ eV}$  (Allen und Cardona, 1983) zeigt, läßt sich kein signifikanter Hinweis auf einen direkten Bandübergang in den Spektren der drei Schichten finden. Deren Absorption ist gegenüber der Absorption des kristallinen Ge im *sub gap* Bereich  $E \leq 0.8 \text{ eV}$  stark erhöht. Auch für Energien  $E \geq 1.2 \text{ eV}$  übersteigt  $\alpha$  der  $\mu\text{c-Ge:H}$  Proben die Absorption der c-Ge Kristalle. Die innerhalb der Verdünnungsserie beobachteten Tendenzen sind denen der  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Serien ähnlich (vgl. Kap. 3.2.3). Mit wachsendem  $(G)C$  nimmt unterhalb von  $1.2 \text{ eV}$  der Absorptionskoeffizient ab, für größere Energien steigt er hingegen an. Bei  $E = 1.2 \text{ eV}$  und  $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  schneiden mikrokristalline und kristalline Spektren sich.

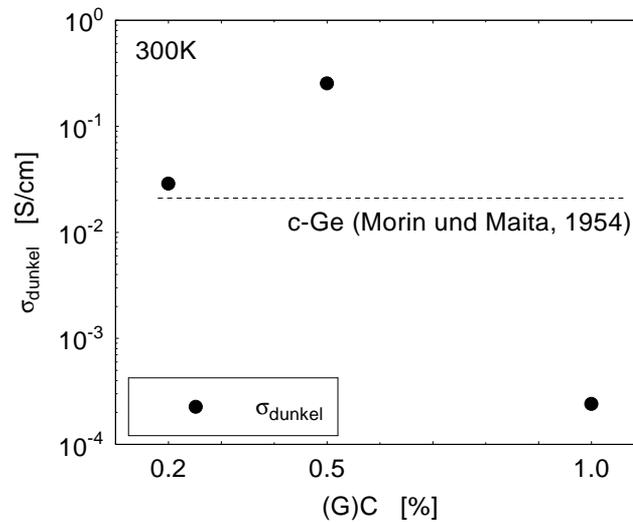
## Diskussion

**Die hochverdünnte Schicht** Obwohl die hochverdünnte Schicht mit  $(\text{G})\text{C} = 0.2\%$  laut den Ramanuntersuchungen nur einen geringen amorphen Anteil in Substratnähe zeigt, ist die Absorption für hohe Energien ( $E \geq 1.2 \text{ eV}$ ) gegenüber der Absorption von c-Ge erhöht. Dies kann zum einen in den hohen Absorptionskoeffizienten der amorphen Phase begründet liegen, die auch für kleine amorphe Volumenanteile unter der Annahme eines Zweiphasensystem zu einem hohen  $\alpha$  führen können. Zum anderen können Zustandsdichten bzw. die Übergangsmatrixelemente erhöht sein.

Die starke *sub gap* Absorption kann auch hier nicht eindeutig zugewiesen werden. Ebenso wie in der Diskussion der Absorptionsspektren der  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Materialien können hier Defekte, Verspannungen und *finite size* Effekte zu einer Erhöhung der Absorption unterhalb der Bandlücke des kristallinen Materials führen. Vergleicht man die *sub gap* Absorption zwischen den hochverdünnten  $\mu\text{c-Ge:H}$  Schichten und  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Schichten (vgl. Abb. 3.16, so steigt mit wachsendem Germaniumgehalt die *sub gap* Absorption kontinuierlich. In Kap. 3.2.3 wurde der Interpretationsansatz vorgeschlagen, mit einer Erhöhung des Germaniumgehalts werde aufgrund der geringeren Energie von Ge-H gegenüber Si-H Bindungen die Desorption von Wasserstoff erleichtert und somit die Passivierung der Korngrenzen vermindert. Diese Interpretation wird durch die Beobachtungen an  $\mu\text{c-Ge:H}$  unterstützt.

Wesentlicher Unterschied zwischen der optischen Absorption von  $\mu\text{c-Ge:H}$  und c-Ge ist jedoch, daß für  $\mu\text{c-Ge:H}$  kein steiler Anstieg in der Nähe des direkten Bandübergangs bei  $0.8 \text{ eV}$  gefunden wurde. Daß die elektronische Bandstruktur hier soweit modifiziert wurde, daß kein direkter Übergang mehr stattfindet, kann an dieser Stelle jedoch nicht behauptet werden. Defekte, Potentialfluktuationen, Unordnung, Verspannungen und fehlende Translationssymmetrie können auch für direkte Übergänge zu einer Aufweichung der Bandkanten führen, da die  $k$ -Auswahlregel nicht mehr streng gilt. Diese Effekte könnten gemeinsam mit der hohen *sub gap* Absorption dazu führen, daß der direkte Übergang nicht mehr als scharfer Sprung in  $\alpha$  detektiert werden kann. Eine Veränderung der Zustandsdichte des kristallinen Anteils könnte die Absorptionsbeiträge im *sub gap* Bereich und für Energien  $E > 1.2 \text{ eV}$  anheben, während die Absorption um  $0.8 \text{ eV}$  reduziert wird.

**Die Abhängigkeit von (G)C** Das Verhalten der Absorption für hohe Energien ( $E > 1.0 \text{ eV}$ ) kann in Anlehnung an die Argumentation der funktionellen Abhängigkeit der Absorptionskurven von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  von  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  mit der Modellvorstellung eines Zwei-Phasen-Systems erläutert werden. Mit zunehmendem  $(\text{G})\text{C}$  nimmt der amorphe Anteil zu und dies führt für die Energiebereiche, in denen der Absorptionskoeffizient amorphen Materials jenen von kristallinem Material übersteigt, zu einer Zunahme der



**Abbildung 3.24:** Dunkelleitfähigkeit der  $\mu\text{c-Ge:H}$  Schichten als Funktion des Germaniumgehaltes (G)C und als gestrichelte Linie die Dunkelleitfähigkeit von *c-Ge*.

Absorption. Dies gilt für die Energien  $E > 1.2 \text{ eV}$ .

Ebenso wie im Falle der Legierungen nimmt die *sub gap* Absorption mit zunehmendem (G)C ab. Auch wenn hier wieder betont werden muß, daß viele Phänomene zur niederenergetischen Absorption beitragen können (Unordnung, Verspannung, Punktdefekte) läßt sich auch dieses Verhalten als Hinweis auf eine Abnahme der Defektdichte infolge besserer Passivierung der Defekte durch amorphe Phase deuten. Um dies zu untermauern, müssen weitere Untersuchungen wie z.B. *ESR* Messungen durchgeführt werden.

### 3.3.4 Die elektrischen Eigenschaften der $\mu\text{c-Ge:H}$ -Schichten

#### Experimentelle Ergebnisse

**Dunkelleitfähigkeit bei Raumtemperatur** Abb. 3.24 (a) zeigt die Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_d$  der drei Schichten zusammen mit der intrinsischen Leitfähigkeit kristallinen Germaniums bei 300 K (Morin und Maita, 1954). Da nur drei Proben vermessen worden sind und diese kein signifikant monotones Verhalten der Dunkelleitfähigkeit zeigen, kann keine eindeutige funktionelle Abhängigkeit für  $\sigma_d$  von (G)C bestimmt werden. Signifikant ist, daß die Dunkelleitfähigkeit der mikrokristallinen Proben für (G)C = 0.2% und 0.5% höher ist als die kristallinen Germaniums und für (G)C = 1.0% um drei Größenordnungen abfällt. Eine Evaluation der Photoleitfähigkeit war nicht möglich, da Dunkel- und Helleitfähigkeiten an unterschiedlichen Meßapparaturen gemessen wur-

den und die Photoleitfähigkeit für die Schichten bis  $\text{GC} = 0.5\%$  erheblich kleiner als die Dunkelleitfähigkeit war, so daß die Messungen ohne Lock-in Technik nicht auswertbar waren.

#### Diskussion

**Dunkelleitfähigkeit bei Raumtemperatur** Die intrinsische Dunkelleitfähigkeit von  $c\text{-Ge}$  liegt bei  $2 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  (Morin und Maita, 1954). Diese wird von  $\sigma_d$  der  $\mu c\text{-Ge:H}$  Proben im Bereich hoher Verdünnung übertroffen. Aus den Absorptionsmessungen an  $\mu c\text{-Ge:H}$  ließ sich auf eine hohe Zustandsdichte bzw. erhöhte Übergangselemente für Energien sowohl im *sub gap* als auch im Bereich von Energien  $E > 1.2 \text{ eV}$  schließen. Im Falle einer erhöhten Zustandsdichte würde eine hohe Ladungsträgerdichte folgen. Diese im Vergleich zu  $c\text{-Ge}$  stark erhöhte Ladungsträgerdichte könnte die hohen Leitfähigkeiten erklären. Neben der Ladungsträgerdichte kann jedoch auch die Beweglichkeit stark von der kristallinen Proben abweichen. Sowohl für  $\mu c\text{-Si:H}$  (Harder, 1998) als auch für  $\mu c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  (Voigt, 2000) finden sich jedoch gegenüber den kristallinen Proben verminderte Beweglichkeiten, so daß hier ein Anstieg der Beweglichkeit nicht wahrscheinlich erscheint.

Der Abfall der Dunkelleitfähigkeit für  $(\text{G})\text{C} = 1.0\%$  kann im allgemeinen einer Abnahme der Ladungsträgerdichte oder der Beweglichkeit zugewiesen werden. Die Abnahme der Ladungsträgerdichte kann wieder motiviert werden, da mit zunehmendem  $(\text{G})\text{C}$  sich die Mikrostruktur, wie TEM und Raman belegen, vom mikrokristallinen dem amorphen Wachstum nähert. Dieses Verhalten spiegelt sich jedoch nicht in einer Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien mit wachsendem  $(\text{G})\text{C}$ . Ebenso zeigten jedoch die TEM Aufnahmen für Schichten mit wachsendem  $(\text{G})\text{C}$ , daß kleine, aufeinanderfolgende Kristallite anstelle durchgehender Kristallite wachsen und die Zahl der Korngrenzen ansteigt. Aus diesen kann eine Limitierung der Beweglichkeit aufgrund der Barrieren folgen (Hapke, 1995).

#### 3.3.5 Zusammenfassung

Mikrokristallines Germanium ähnelt in den Abhängigkeiten der Struktur und der optischen sowie elektrischen Eigenschaften von den Depositionsparametern stark mikrokristallinem Silizium.

Mit steigendem  $(\text{G})\text{C}$  findet ein Übergang zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum statt, der gegenüber  $\mu c\text{-Si:H}$  zu höheren Verdünnungen verschoben ist. Das mikrokristalline Wachstum zeichnet sich auch hier durch das Wachstum kolumnarer Strukturen aus, die in amorphe Matrix eingebettet sind. Da die Nukleationsdichte jedoch gegenüber  $\mu c\text{-Si:H}$  verringert ist, weitet sich die Zone heterogenen Wachstums

aus. Auch das Wachstum kristalliner Kolumnen ist nur für hohe Verdünnungen von großen, mitunter durchgehenden Kristalliten geprägt; im Übergangsbereich wird dies durch das bevorzugte Wachstum kleiner Kristallite beschränkt.

Die optische Absorption ist geprägt von einer hohen *sub gap* Absorption, die vermutlich infolge abnehmender Defektdichte mit zunehmendem (G)C abnimmt. Zudem findet sich kein Hinweis auf die Existenz eines direkten Überganges. Die mit wachsendem (G)C abnehmende Leitfähigkeit deutet ebenso wie im Falle der  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Legierungen auf eine Verminderung der Ladungsträgerdichte und der Beweglichkeit hin.

## 4 Untersuchung von $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ und $\mu\text{c-Ge:H}$ PIN Dioden zur NIR Detektion

---

*Die optoelektronischen Eigenschaften von mikrokristallinem (Silizium) Germanium ermöglichen dessen Einsatz als Absorber in NIR Detektoren. Im Rahmen dieses Kapitels werden PIN Bauelemente mit  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  I-Schicht untersucht, die unter Variation der Wasserstoffverdünnung und des Germangehaltes deponiert wurden, und Ansätze zur Optimierung dieser Detektoren dargestellt. Darüberhinaus werden im letzten Teil dieses Kapitels die optoelektronischen Eigenschaften von  $\mu\text{c-Ge:H}$  Dioden beschrieben.*

---

### 4.1 Wissenschaftliches Umfeld

#### 4.1.1 Bisherige Arbeiten an $\mu\text{c-Si:H}$ Dioden

Die Entwicklung von optoelektronischen Bauelementen mit mikrokristalliner Absorberschicht wurde in erster Linie von der photovoltaischen Anwendung getrieben. Auf diesem Gebiet zeigten sich  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden als vielversprechende Alternative zur kristallinen Wafertechnologie oder zu anderen Dünnschichttechnologien. Nach der Präparation erster Solarzellen (Wang und Luovsky, 1990) in einem rf PECVD Prozeß war ein entscheidender Entwicklungssprung durch die Anwendung des VHF PECVD Prozeß markiert (Meier et al., 1994), der erhöhte Depositionsraten und bessere Materialqualität ermöglichte. Die Nutzung von rauen Substraten (Löffl et al., 1997), die Einbettung der  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden in Stapelsolarzellen (Meier et al., 1996) und die Kombination hoher Depositionsdrücke mit niedriger Anregungsfrequenz in einem PECVD Prozeß (Rech et al., 1999) stellten weitere Punkte einer Entwicklung dar, die zu Wirkungsgraden von bis zu 10.7% für Einzelzellen (Yamamoto et al., 1999) und bis zu 12% für Stapelsolarzellen (Lambertz et al., 2000; Yamamoto et al., 2000) führten.

Im Zuge dieser Optimierung wurden die elektronischen und optischen Eigenschaften der  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden in Abhängigkeit des Bauelementdesigns und der Präparationsbedin-

gungen der  $\mu\text{c-Si:H}$  Absorberschicht untersucht. Sowohl für PIN Strukturen in Superstratkonfiguration als auch für PIN Strukturen in Substratkonfiguration (Vetterl et al., 2000a) stellte sich die Wasserstoffverdünnung als ein wesentlicher Parameter heraus, der infolge seines Einflusses auf die strukturellen und optoelektronischen Materialeigenschaften auch die Zelleigenschaften entscheidend bestimmt. Für beide Zellkonzepte wurde in der Nähe des Übergangsbereiches zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum der Absorberschicht ein Parameterbereich gefunden, der die Realisierung von  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden hoher Qualität zuließ. Mit Unterstützung umfangreicher Materialuntersuchungen (Finger et al., 1998; Houben, 1998; Goerlitzer et al., 1998) und Simulationen des optoelektronischen Verhaltens (Zimmer et al., 1998; Brammer et al., 1999, 2001) öffneten sich Zugänge zur Interpretation (Finger et al., 2000), die jedoch bisher keine geschlossene Erklärung liefern konnten. Für die Interpretation des Bauelementverhaltens erscheint jedoch eine Separation in Grenzflächeneffekte (z.B. der Einfluß von Kontaktpotentialen oder des Halbleiter/Metall Kontaktes) und Volumeneffekte im Bulkmaterial (z.B. Defektdichte, Barrieren) notwendig.

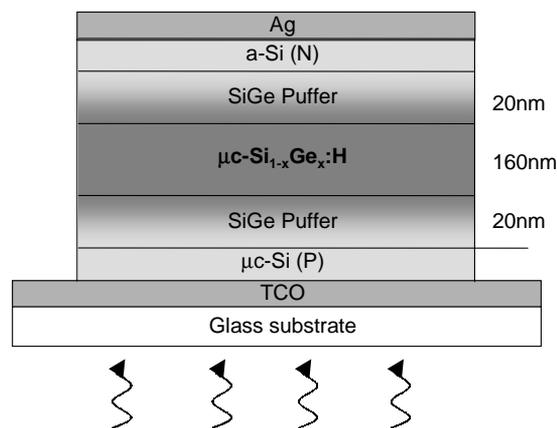
#### 4.1.2 Bisherige Arbeiten an $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ Dioden

Ausgehend von der gewonnenen Erfahrung im Bereich der  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden sind Bauelemente realisiert worden, deren Absorberschicht aus mikrokristallinen Silizium Germanium Legierungen bestand. Ganguly et al. (1997) präparierten eine Schottkydiode, indem auf eine  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ -Schicht mit  $x \approx 0.5$  ein semitransparenter Silberkontakt aufgebracht wurde. Sie erreichten eine deutliche Erhöhung des Kurzschlußstromes gegenüber Schottky-Dioden aus amorphen Legierungen ähnlicher Geometrie. Carius et al. (1998) untersuchten für PIN Solarzellen auf rauhem Substrat mit einem 150 nm dicken  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Absorber mit zunehmendem  $x$  das optoelektronische Verhalten in Abhängigkeit vom Germaniumgehalt. Auf diesen Studien aufbauend bewerteten Krause et al. (1999) die Rolle gradierter Kompositionspuffer an den Grenzflächen. Ihnen gelang eine Präparation einer 200 nm dicken Diode, die einen Kurzschlußstrom von mehr als  $25 \text{ mA/cm}^2$  aufwies. Die ersten systematischen Studien zum Einfluß der Wasserstoffverdünnung auf die Güte von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  PIN Solarzellen stellten Krause et al. (2000b, 2000a) dar.

## 4.2 Verdünnungsserie von $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ -Dioden mit 10% Germengehalt

Die Bedeutung der Wasserstoffverdünnung während der Deposition von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Materialien im PECVD-Prozess wurde im Rahmen der Materialcharakterisierung deutlich. Dieses Kapitel geht der Frage nach, welchen Einfluss die Wasserstoffverdünnung des Absorbermaterials auf die Eigenschaften einer  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ -Diode besitzt. Dies wird in der Untersuchung einer Serie von Dioden zu klären versucht, deren Absorber bei einem konstanten Germengehalt von  $\text{GC} = 10\%$  und variierter Wasserstoffverdünnung abgeschieden wurde.

### 4.2.1 Präparation



**Abbildung 4.1:** Skizze des Aufbaus einer  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  PIN Diode auf glattem TCO Substrat mit Ag-Rückkontakt. Der Absorber ist dreigeteilt. Zwischen zwei Kompositionsgardierungen wird  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  abgeschieden.

Die PIN Dioden wurden auf einem Gassubstrat abgeschieden, auf dem eine glatte 700nm dünne TCO Schicht ( $\text{ZnO:Al}$ ) als Frontkontakt gesputtert wurde. Abb. 4.1 skizziert den Aufbau dieser PIN Diode in Superstratkonfiguration. Als dotierte Schichten wurden eine  $\mu\text{c-Si:H}$  (P)- und eine  $a\text{-Si:H}$  (N)-Schicht gewählt, die jeweils ca. 10 nm dünn waren und zwischen denen der intrinsische  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Absorber und die Kompositionspuffer abgeschieden wurden. Als Rückkontakt wurde eine 700 nm dicke Ag-Schicht aufgedampft.

Die gesamte Schichtdicke des Absorbers betrug 200 nm. Diese geringe Dicke wurde gewählt, da die Untersuchung der Materialeigenschaften eine signifikante Erhöhung der Defektdichte mit zunehmendem Germaniumgehalt gezeigt hatte. Diese Zunahme der Defektdichte würde eine Auswertung der Kennlinienparameter erschweren bzw. nicht mehr zulassen.

Da frühere Untersuchungen die Notwendigkeit eines Kompositionspuffers an den Grenzflächen zeigten (Krause et al., 1999), wurde das Bauelementdesign im Vergleich zu  $\mu\text{c-Si:H}$ -Dioden leicht modifiziert. Der Absorber umfasste drei Bereiche:

- (a) An der P/I Grenzfläche wurde über eine Variation des Germangehalts von 0% auf 10% eine Kompositionsgradierung in den ersten 20 nm der Absorberschicht geschaffen.
- (b) Über 160 nm hinweg wurde das Material unter konstantem  $\text{GC} = 10\%$  abgeschieden.
- (c) In den letzten 20 nm der I-Schicht wurde der Gemengehalt wieder von 10% auf 0% verringert.

Die Bereiche (a)-(c) wurden unter konstanter Wasserstoffverdünnung (S+G)C abgeschieden. In der Darstellung und Diskussion der Ergebnisse werden die Dioden mit den Parametern der mittleren Schicht notiert.<sup>1</sup>

In der untersuchten Serie wurde bei festem Germangehalt von 10% die Wasserstoffverdünnung zwischen  $(\text{S+G})\text{C} = 0.5\%$  und  $4.0\%$  variiert. Die anderen Abscheideparameter wurden zu  $p = 200 \text{ mT}$ ,  $T_S = 200^\circ\text{C}$ ,  $P = 30 \text{ W}$  und  $\nu = 95.7 \text{ MHz}$  gewählt.

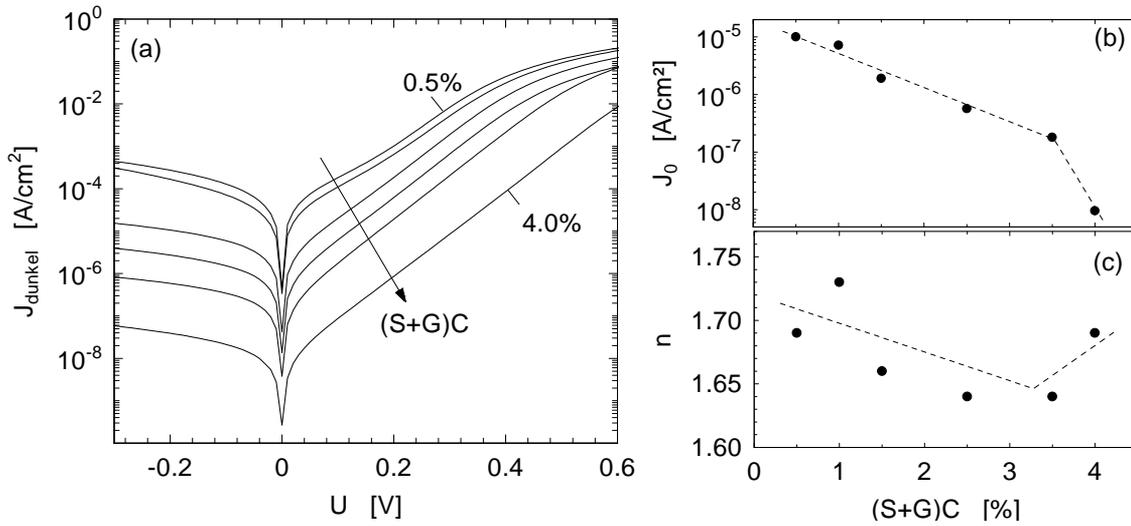
### 4.2.2 Die Diode im Dunkeln

#### Experimentelle Ergebnisse

Abb. 4.2 (a) zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommenen Dunkelkennlinien der Serie mit Variation von (S+G)C zwischen  $0.5\%$  und  $4.0\%$ . Mit zunehmendem (S+G)C schieben die Dunkelkennlinien nahezu parallel zu kleineren Stromdichten. Das Abknicken der Dunkelkennlinien für hohe Stromdichten (für Spannungen  $> 0.5 \text{ V}$ ) läßt sich durch den Einfluß des parasitären Serienwiderstands des TCO Kontaktes erklären. Aus den Dunkelkennlinien konnte die Größe dieser Serienwiderstände extrapoliert werden, die zwischen  $0.5 \Omega$  und  $1.3 \Omega$  für eine  $1 \text{ cm}^2$  große Diode betrug. Der lineare Verlauf der I/U Kennlinie der Proben mit (S+G)C =  $0.5\%$  und  $1.0\%$  für kleine Spannungen resultiert aus einem parasitären Parallelwiderstand.

---

<sup>1</sup>Die Notation "Eine Diode mit  $\text{GC} = 10\%$ " gibt also Auskunft über die Depositionsbedingungen der mittleren Absorberschicht



**Abbildung 4.2:** (a) Dunkelkennlinien, (b) Sättigungsstromdichten  $J_0$  und (c) Diodenidealitätsfaktoren  $n$  der  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ -Dioden präpariert mit  $GC = 10\%$  und verschiedenem  $(S+G)C$  [%] = 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.5.

Aus den Dunkelkennlinien (Abb. 4.2 (a)) wurde mittels numerischer Näherung des exponentiellen Bereichs an die Stromspannungscharakteristik einer idealen Diode (Gleichung 2.7) die Sättigungsstromdichte  $J_0$  und der Diodenidealitätsfaktor  $n$  ermittelt und in Abb. 4.2 (b) und (c) dargestellt. Die Evaluation für die Proben mit  $(S+G)C = 0.5\%$  und  $1.0\%$  weist einen größeren Fehler auf, da der Einfluß des Parallel- sowie des Serienwiderstands eine Bestimmung eines exponentiellen Abschnitts in der Dunkelkennlinie schwer zuläßt. Die Sättigungsstromdichte  $J_0$  fällt mit wachsendem  $(S+G)C$  um mehr als 3 Größenordnungen ab und erreicht für die Diode mit  $(S+G)C = 4.0\%$  Werte um  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>. Demgegenüber zeigt der Diodenidealitätsfaktor  $n$  eine leichte Abnahme bis zu  $(S+G)C = 3.5\%$ . Da jedoch ein absoluter Fehler von  $\pm 0.02$  angenommen werden muß, kann der Verlauf auch als annähernd konstant charakterisiert werden und würde damit den parallelen Verlauf der Dunkelkennlinien widerspiegeln.

## Diskussion

Sättigungsstromdichte und Diodenidealitätsfaktor hängen maßgeblich von der Ladungsträgerdichte  $n_i$ , den Beweglichkeiten  $\mu$  der Ladungsträger und den Rekombinationsprozessen in der Raumladungszone und an den Grenzflächen ab (siehe Kapitel 2.2.2). In einer Diskussion der Bauelementeigenschaften muß also versucht werden, die Material- und Bauelementeigenschaften zu verknüpfen. Da jedoch die Deposition des Absorber-

materials auf einer mikrokristallinen P-Schicht erfolgt, sind die Erkenntnisse aus den Materialdaten aus Kapitel 3.2 nicht einfach übertragbar. Dies erfordert eine detaillierte Betrachtung der Serie.

**Die Abhängigkeiten von (S+G)C:** Eine Abnahme der Sättigungsstromdichte wird hauptsächlich durch einen Abfall der freien Ladungsträgerdichte oder der Defektdichte bedingt. Für den Diodenidealitätsfaktor ist zudem die Variation der Beweglichkeit einflußreich. Daher werden im folgenden diese drei Einflußgrößen diskutiert.

*Die freie Ladungsträgerdichte:* Dieser erste Interpretationsansatz wird dadurch unterstützt, daß die Ladungsträgerdichte von hochkristallinen Schichten deutlich höher als die amorpher Schichten ist. In diesem Sinne wurde in Kapitel 3.2.4 auch der Abfall von  $\sigma_d$  gedeutet. Vergleicht man die Größenordnungen, um die  $J_0$  und  $\sigma_d$  abfallen, so findet man bei Variation von (S+G)C zwischen 0.5% und 4.0% für  $J_0$  eine Abnahme um drei Größenordnungen und für  $\sigma_d$  um 4–5 Größenordnungen. Werden diese allein durch die Abhängigkeiten von der Ladungsträgerdichte bewirkt (vgl. Gleichungen 2.1, 2.4 und 3.2), so müßte  $\sigma_d$  stets schwächer als  $J_0$  abfallen. Zum einen wird eine Korrelation hier durch die mangelnde Übertragbarkeit elektrischer Eigenschaften der Materialien auf Glas und auf mikrokristalliner P-Schicht erschwert. Zudem wurde die Dunkelleitfähigkeit senkrecht zur Wachstumsrichtung vermessen, während der elektrische Transport in der Diode parallel zur Wachstumsrichtung verläuft. Zum anderen zeigt sich aber, daß eine Beschreibung der Phänomene als Folge der Variation eines Parameters zu kurz greift, zumal im Rahmen dieses vereinfachten Ansatzes die leichte Abnahme des Diodenidealitätsfaktors  $n$  nicht geklärt werden kann. Im Rahmen des Shockleymodells (siehe Kapitel 2.2.2) resultiert bei einer Konstanz der restlichen Parameter nach den Gleichungen 2.6 eine starke Abnahme der freien Ladungsträgerdichte näherungsweise in einer Zunahme von  $n$ .

*Die Defektdichte:* Daher wird nun die Abnahme der Defektdichte mit wachsendem (S+G)C als weitere Einflußgröße diskutiert. Da die Sättigungsstromdichte  $J_0$  nach Gleichung 2.4 proportional zur Defektdichte ist, müßte die Defektdichte um bis zu drei Größenordnungen abnehmen, um den Abfall von  $J_0$  allein durch ihr Verhalten erklären zu können. PDS Messungen zeigten für die 10% Serie jedoch kein eindeutiges Indiz, daß die Defektdichte mit zunehmendem (S+)C abnimmt. Gleichwohl kann der leichte Abfall des Diodenfaktors mit diesem Ansatz erläutert werden. Fällt die Defektdichte im Volumen ab, so verschiebt sich das Gewicht der Rekombinationsprozesse vom Volumen zu den Grenzflächen und der Diodenfaktor nimmt nach den Gleichungen 2.1 und 2.4 ab.

*Die Beweglichkeit:* Die Materialuntersuchungen zeigten, daß sich mit zunehmendem (S+G)C die Zone heterogenen Wachstums ausweitet. Die leichte Abnahme der Photo-

leitfähigkeit deutete dort daraufhin, daß mit wachsendem (S+G)C vermehrt Barrieren in die elektrischen Transportpfade eingebaut werden und die Beweglichkeit abnimmt. Sieht man von der Erhöhung der mittleren Bandlücke durch die Barrieren ab, so resultiert im Zwei-Dioden-Modell eine Variation der Beweglichkeit nur dann in einer Änderung der Sättigungsstromdichte, falls es den Ladungsträgern im Kurzschlußfall gelingt, zu den Kontakten zu gelangen und dort zu rekombinieren. Für  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden mit einer Absorberschichtdicke von  $1\ \mu\text{m}$  ist dies jedoch nicht der Fall (Brammer, 2001). Für die hier untersuchten Dioden wird dies ebenfalls vermutet. Der Diodenidealitätsfaktor hingegen hängt gleichwohl von der Beweglichkeit ab. Für den Fall einer Zunahme von Barrieren erhöht sich die Volumenrekombination, da weniger Ladungsträger die Kontakte erreichen, und der Diodenfaktor  $n$  vergrößert sich. Die experimentell bestimmte leichte Abnahme kann somit nicht über diesen Ansatz erläutert werden.

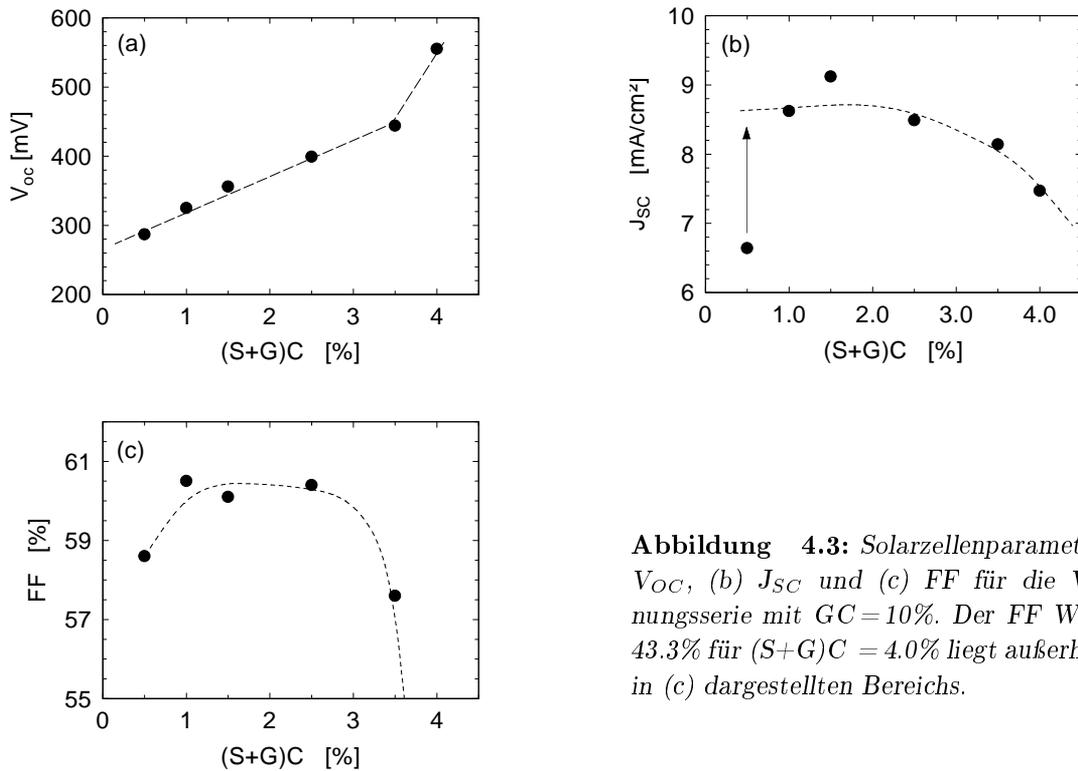
Zusammenfassend muß der Abfall der Sättigungsstromdichte gerade in der Nähe des Übergangsbereichs einer Abnahme der Ladungsträgerdichte zugewiesen werden. Darüberhinaus deuten die Ergebnisse auf eine Abnahme der Defektdichte hin. Dies Verhalten der Defektdichte ist experimentell durch PDS Messungen jedoch nicht belegt.

**Vergleich mit  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden** Die Beobachtungen für  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Dioden mit  $\text{GC} = 10\%$  hinsichtlich der Sättigungsstromdichte ähneln denen von Verdünnungsserien bei  $\mu\text{c-Si:H}$ -Dioden, die mit einer Absorberschichtdicke von  $1\ \mu\text{m}$  präpariert worden sind (Vetterl et al., 2000a; Brammer et al., 1999). Dort nimmt die Sättigungsstromdichte von  $\sim 10^{-6}\ \text{A/cm}^2$  auf  $\sim 10^{-9}\ \text{A/cm}^2$  ab, wenn der Silangehalt (S)C von  $2.0\%$  auf  $7.2\%$  steigt<sup>2</sup>. Der Abfall von  $J_0$  ist somit ebenso wie der Abfall der Dunkelleitfähigkeit im Falle  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  gegenüber  $\mu\text{c-Si:H}$  zu höheren Wasserstoffverdünnungen verschoben, da der Übergangsbereich zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum sich ebenso verschiebt.

Ein einheitliches Erklärungsmodell ist jedoch auch noch nicht für  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden gefunden. Vetterl et al. (2000a, 2000b) erläutern in Studien an Verdünnungsserien an PIN Dioden in Substratkonfiguration die Abnahme der Sättigungsstromdichte mit einer Erniedrigung der Defektdichte des Materials. In dem Verhalten des Diodenidealitätsfaktors, der im Gegensatz zu den hier dargestellten Beobachtungen signifikant von 2.0 auf 1.5 abfällt, finden Vetterl et al. (2001) ergänzend ein Indiz, daß die Volumenrekombination zugunsten der Grenzflächenrekombination abnimmt. In einer Simulationsstudie demonstrieren Brammer et al. (2001) jedoch, daß eine Abnahme sowohl der Ladungsträgerdichte als auch der Defektdichte notwendig ist, um die Beobachtungen zu erklären.

---

<sup>2</sup>(S)C wird in den Arbeiten u.a. von Vetterl et al. (2000a) und Brammer et al. (1999) mit der Bezeichnung SC notiert und ist als  $[\text{SiH}_4]/([\text{SiH}_4]+[\text{H}_2])$  definiert.



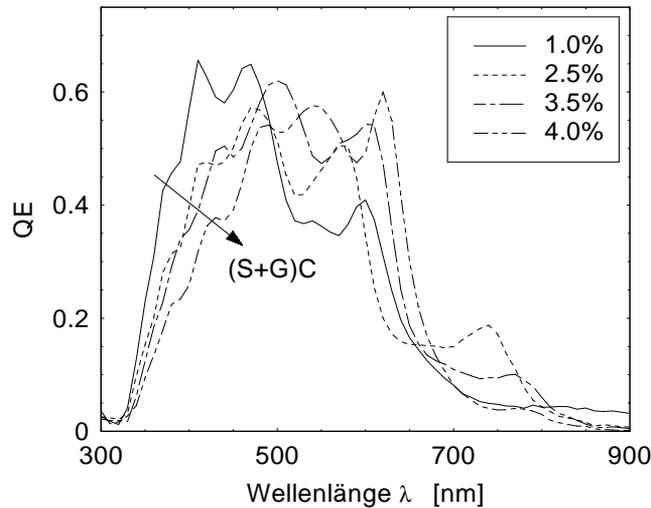
**Abbildung 4.3:** Solarzellenparameter (a)  $V_{OC}$ , (b)  $J_{SC}$  und (c) FF für die Verdünnungsserie mit  $GC = 10\%$ . Der FF Wert von 43.3% für  $(S+G)C = 4.0\%$  liegt außerhalb des in (c) dargestellten Bereichs.

### 4.2.3 Die beleuchtete Diode

#### Experimentelle Ergebnisse

**Die Solarzellenkenngrößen** Unter Beleuchtung mit einem AM1.5 Spektrum wurden für die Verdünnungsserie Hellkennlinien aufgenommen und die Solarzellenparameter  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  und FF bestimmt. Die gemessenen Werte sind in der Abb. 4.3 (a)-(c) dargestellt.

- (a) Die offene Klemmenspannung  $V_{OC}$  steigt mit zunehmendem (S+G)C von 280 mV auf 580 mV. Dies spiegelt den Abfall der Dunkelkennlinie wider. Folgt dieser Anstieg bis  $(S+G)C = 3.5\%$  noch einer linearen Abhängigkeit, wächst die offene Klemmenspannung für  $(S+G)C = 4.0\%$  offenbar in dem Maße stärker an, in dem die Dunkelkennlinie für diese Verdünnung abfällt.
- (b) Der Kurzschlußstrom  $J_{SC}$  bleibt für kleine (S+G)C näherungsweise konstant bei  $J_{SC} \sim 8.6 \text{ mA/cm}^2$  und sinkt oberhalb  $(S+G)C > 2.5\%$  ab. Für die Diode mit  $(S+G)C = 0.5\%$  sei darauf hingewiesen, daß die niedrige Kurzschlußstromdichte durch eine dünnere Absorberschicht bedingt ist.
- (c) Der Füllfaktor FF steigt für kleine (S+G)C von  $FF = 58.6\%$  auf ein Wert zwi-



**Abbildung 4.4:** Quanteneffizienz  $QE$  für die Verdünnungsserie mit  $GC = 10\%$  und verschiedenem  $(S+G)C$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$ .

schen 60.1% und 60.4% für  $(S+G)C$  zwischen 1.0% und 2.5% und fällt für größere  $(S+G)C$  rapide ab. Für  $(S+G)C = 4.0\%$  liegt er unterhalb von 45% (dieser Wert ist in der Abbildung nicht mehr dargestellt). Dieser starke Abfall deutet auch hier auf erhöhte Rekombinationsverluste hin.

**Quanteneffizienz bei  $U = 0V$**  Um Aufschluß über die Mechanismen zu erhalten, die zum Abfall von  $J_{SC}$  führen, ist in Abb. 4.4(a) das Ergebnis von Messungen der externen Quanteneffizienz an einer Auswahl der Proben der Verdünnungsserie mit  $(S+G)C = 1.0\%$ , 1.5% und 2.5% dargestellt. Für alle Dioden setzt die Empfindlichkeit bei ungefähr  $\lambda = 330\text{ nm}$  ein, da das als TCO Kontakt genutzte  $\text{ZnO:Al}$  erst unterhalb seiner Bandlücke von ca. 3.5 eV transparent wird. Im mittleren Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 650 nm wird der Signalverlauf durch deutliche Interferenzerscheinungen geprägt. Für Wellenlängen oberhalb  $\lambda = 650\text{ nm}$  fällt die Quanteneffizienz ab.

Vergleicht man die  $QE(\lambda)$  der Dioden der Verdünnungsserie untereinander, so zeigen sich deutliche Unterschiede im blauen Spektralbereich. Dort fällt  $QE$  mit zunehmendem  $(S+G)C$  ab. Im roten Spektralbereich findet sich hingegen keine klare Abhängigkeit der Quanteneffizienz von  $(S+G)C$ , da der Einfluß der Interferenzen eine klare Evaluation unmöglich macht. Der stark unterschiedliche wellenlängenabhängige Verlauf mit veränderlichem  $(S+G)C$  deutet neben der Verschlechterung der Materialqualität auch auf eine Verschiebung der Orte hoher Rekombination hin.

## Diskussion

In Absatz 2.2.4 wurde der Einfluß des Serienwiderstands auf die Hellkennlinien dargestellt. Dieser wird daher abgeschätzt, bevor die Verläufe der Solarzellenkenngrößen diskutiert werden.

**Einfluß des Serienwiderstandes für die beleuchtete Diode** Während für die Dunkelkennlinien der Einfluß des Serienwiderstandes separiert werden konnte, ist dies im Falle der Solarzellenparameter nicht einfach möglich. Ausgehend vom Ersatzschaltbild einer idealen Diode wurden in 2.2.4 die Grenzen bestimmt, jenseits derer ein Serienwiderstand maßgeblich den Füllfaktor bzw. den Kurzschlußstrom beeinflusst. Die Dioden der Verdünnungsserie weisen einen Serienwiderstand um  $1 \Omega$  für eine Diodenfläche von  $1 \text{ cm}^2$  auf, der u.a. durch den Serienwiderstand des TCO, der dotierten Schichten und Kontaktwiderständen bestimmt ist.

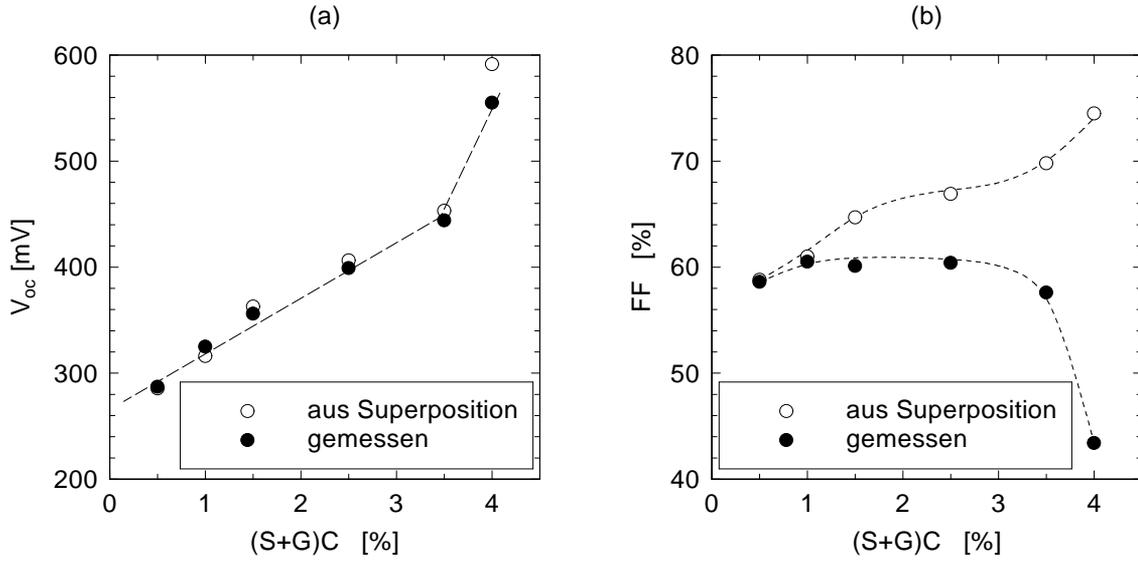
(S+G)C [%]	0.5	1.0	1.5	2.5	3.5	4.0
FF <sub>gemessen</sub> [%]	56.8	60.5	60.1	60.5	57.5	43.4
FF <sub>extrapoliert</sub> [%]	57.7	61.5	61.7	62.2	57.6	43.4

**Tabelle 4.1:** Vergleich der gemessenen Füllfaktoren und der Werte, ermittelt über eine Extrapolation unter Eliminierung des Serienwiderstandes für die Proben der Verdünnungsserie.

Eine einfache Methode, den Einfluß des Serienwiderstandes für die untersuchten Proben zu bewerten, ist die Abschätzung einer Hellkennlinie, in der der Einfluß des Serienwiderstandes eliminiert wird. In 2.2.4 wurde dargelegt, daß der Serienwiderstand über die Koordinatentransformation

$$(U, J) \rightarrow (U - J * R_{\text{Serie}}, J) \quad (4.1)$$

bei hinreichend großem Parallelwiderstand herausgerechnet werden kann. Da der Serienwiderstand aus den Dunkelkennlinien im Bereich hoher Spannungen ermittelt wird und somit nur eine extrapolierte Größe darstellt, kann diese Methode nur als Abschätzung dienen. Wendet man diese Transformation auf die Hellkennlinien der Verdünnungsserie an, so wird deutlich, daß der Kurzschlußstrom vom Serienwiderstand unbeeinflusst bleibt. Demgegenüber verschlechtert sich der Füllfaktor um bis zu 1.6 Prozentpunkte. Dies demonstriert Tabelle 4.1 in einem Vergleich der gemessenen und ohne  $R_S$  extrapolierten FF. Der Einfluß des Serienwiderstandes führt jedoch nicht zu



**Abbildung 4.5:** Vergleich der offenen Klemmspannungen  $V_{OC}$  und der Füllfaktoren  $FF$  zwischen den gemessenen Werten und den auf Grundlage des Superpositionsprinzips aus Dunkel- und Photostrom abgeschätzten Werten. Da der Photostrom spannungsunabhängig angenommen wird, vernachlässigen letztere Werte Beiträge durch die Rekombination photogenerierter Ladungsträger.

grundsätzlich anderen Tendenzen. Somit wird im folgenden eine Diskussion des Einflusses des Serienwiderstandes nur dann weitergehenden Diskussionen vorangeschaltet, wenn sich der Einfluß als bedeutend erweist.

**Die offene Klemmspannung** Das Verhalten der offenen Klemmspannung  $V_{OC}$  (siehe Abb. 4.3) läßt sich in erster Näherung aus dem Dunkelverhalten der Dioden erklären. Nimmt man vereinfachend das Superpositionsprinzip zwischen Dunkelstrom und Photostrom einer idealen, vom Einfluß parasitärer Widerstände freien Diode

$$J(U) = J_{dunkel} + J_{Photo} = J_0 \left( \exp \left( \frac{qU}{nkT} \right) - 1 \right) - J_{Photo} \quad (4.2)$$

unter Vernachlässigung der Rekombination photogenerierter Ladungsträger (daher ist  $J_{Photo}$  unabhängig von  $U$ ), so bestimmt sich die offene Klemmspannung  $V_{OC}^*$  zu

$$V_{OC}^* = \frac{nkT}{q} \cdot \ln \left( \frac{J_{Photo}}{J_0} + 1 \right) . \quad (4.3)$$

Wählt man nun als Näherung des Photostroms die Kurzschlußstromdichte der untersuchten Dioden, so kann gemeinsam mit den Kenngrößen der Dunkelkennlinie (Sättigungsstromdichte  $J_0$  und Diodenidealitätsfaktor  $n$ ) ein stromloser Spannungspunkt

$V_{OC}^*$  für den Fall, daß keine photogenerierten Ladungsträger rekombinieren, abgeschätzt werden. Vorausgesetzt wird durch die Wahl des Kurzschlußstrom als Photostrom, daß im Kurzschlußfall keine Rekombination photogenerierter Ladungsträger auftritt. Dies ist jedoch nur als Näherung gültig, da spätere spannungsabhängige Quanteneffizienzmessungen Rekombinationsbeiträge bei  $U = 0$  zeigen.

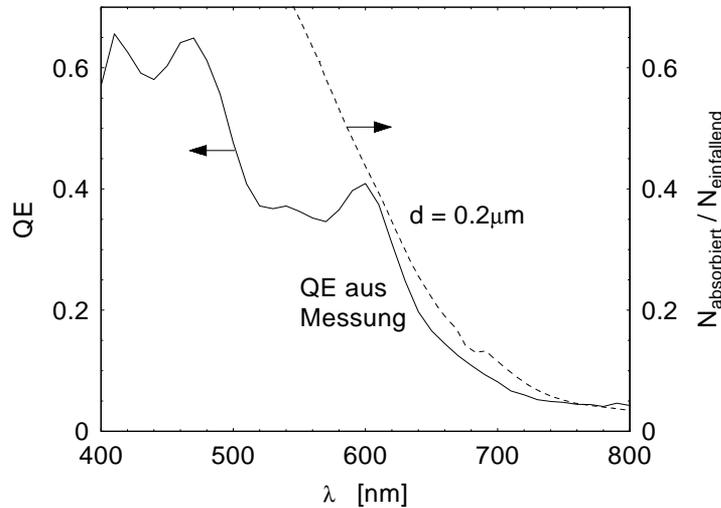
Unter Verwendung der Kenngrößen der Dunkel I/U Charakteristik (Abb. 4.2 (a)) und des Kurzschlußstroms (Abb. 4.3 (c)) wird für die Verdünnungsserie  $V_{OC}^*$  bestimmt und in Abb. 4.5 (a) mit dem gemessenen Wert verglichen. Die aus den Dunkelkennlinien gewonnenen, stromlosen Spannungspunkte  $V_{OC}^*$  steigen mit zunehmendem (S+G)C an und erklären damit die steigende Tendenz der gemessenen Werte als Folge der Abnahme des Dunkelstroms. Auch der starke Anstieg des  $V_{OC}$  für (S+G)C = 4.0% läßt sich so zum großen Teil aus dem stark abfallenden Dunkelstrom erklären. Die größere Differenz zwischen  $V_{OC}$  und  $V_{OC}^*$  erklärt sich für diesen Punkt durch eine Erhöhung der Rekombinationsbeiträge.

**Der Füllfaktor zwischen Dunkelstrom- und Rekombinationslimitierungen** Ebenso wie für das Verhalten der offenen Klemmenspannung kann für den Füllfaktor der Vergleich zwischen dem gemessenen Wert und jenem Wert  $FF^*$  angestellt werden, der wieder über das Superpositionsprinzip unter Vernachlässigung der Rekombination photogenerierter Ladungsträger ermittelt wurde. In dieser Kalkulation ist ergänzend der Serienwiderstand berücksichtigt worden. Die transzendente Gleichung

$$J(U) = J_{dunkel} + J_{Photo} = J_0 \left[ \exp \left( \frac{q(U - R_{Serie} * J(U))}{nkT} \right) - 1 \right] - J_{Photo} \quad (4.4)$$

wurde mit den aus den Dunkelkennlinien bestimmten Größen  $n$ ,  $J_0$  und  $R_{Serie}$  gelöst.

Abb. 4.5 (b) stellt den Vergleich zwischen dem gemessenen FF und dem extrapolierten  $FF^*$  dar. Für kleine (S+G)C liegt  $FF^*$  nur leicht über dem gemessenen. Das Dunkelstromverhalten läßt keine höheren FF zu und limitiert somit das Hellkennlinienerhalten. Mit zunehmendem (S+G)C wächst  $FF^*$  an, da der Dunkelstrom drastisch absinkt. Der gemessene FF folgt jedoch nicht diesem Anstieg, sondern fällt gegenüber jenem mit wachsendem (S+G)C ab, so daß er ein Maximum durchläuft und für hohe (S+G)C stark absinkt. Der Füllfaktor wird für wachsendes (S+G)C also nicht mehr durch Elemente limitiert, die in dem einfachen Superpositionsprinzip berücksichtigt werden. Der Abfall für hohe (S+G)C ist von zwei Faktoren bedingt. Zum einen sinkt das Feld innerhalb der Raumladungszone am Punkt maximaler Leistung  $U_{Max}$ , da auch  $U_{Max}$  mit abnehmendem Dunkelstrom tendenziell zunimmt. Das schwächere Feld führt dazu, daß die Extraktion der photogenerierten Ladungsträger, die von  $\mu\tau E$  abhängt (vgl. wie Kap. 2.2.2), vermindert wird. Zum anderen wächst mit zunehmendem (S+G)C die Rekombination infolge der sich ausweitenden heterogenen Phase.



**Abbildung 4.6:** Gemessene Quanteneffizienz für  $(S+G)C = 2.5\%$  im Vergleich zum extrapolierten Anteil absorbierten Photonen mithilfe der experimentell ermittelten Absorptionsverläufe unter Vernachlässigung von Reflexions- und Interferenzerscheinungen. Pfeile geben die zugeordnete Achse an.

**Der Kurzschlußstrom und die Quanteneffizienz als Indiz der Rekombination** Die im Verhalten des FF und  $V_{OC}$  angedeuteten Rekombinationsprozesse lassen sich in der Auswertung der Stromdichten analysieren. Der Kurzschlußstrom  $J_{SC}$  fällt für  $(S+G)C > 2.5\%$  ab, während sich für kleinere  $(S+G)C$   $J_{SC}$  annähernd konstant verhält. Dies deutet ebenso wie FF und  $V_{OC}$  auf eine Dominanz des Rekombinationsbeitrags schon im Kurzschlußfall für  $(S+G)C > 2.5\%$  hin. Dies wird im folgenden an den Quanteneffizienzmessungen der Abb. 4.4 diskutiert.

Bevor jedoch näher auf die Interpretation der Quanteneffizienzmessungen in Abhängigkeit von  $(S+G)C$  eingegangen wird, wird das grobe Aussehen der QE geklärt. Während die Quanteneffizienz bei ca. 330 nm infolge beginnender Transparenz des ZnO:Al Kontaktes steigt, muß der Abfall der Quanteneffizienz bei 650 nm geklärt werden, da dies scheinbar im Widerspruch zu den oben erläuterten hohen Absorptionskoeffizienten von  $\mu\text{C-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  steht. Da es sich um glatte Strukturen mit einer Absorberschichtdicke von 200 nm handelt, erhält man mit

$$N_{\text{absorbiert}} = N_{\text{einfallend}} (1 - \exp(-\alpha(\lambda) * d)) \quad (4.5)$$

und den aus PDS Messungen gewonnenen Absorptionskoeffizienten (vgl. Kap. 3.2.3) die wellenlängenabhängige Absorbanz im Falle des einfachen Durchgangs unter Vernachlässigung von Reflexionsverlusten. Abb. 4.6 zeigt den Vergleich der errechneten Absorbanz

mit der gemessenen Quanteneffizienz am Beispiel der Diode mit  $(S+G)C = 2.5\%$ . Die Absorbanz für eine Dicke von 200 nm liegt leicht höher als die gemessene Quanteneffizienz. Mangelnde Übertragbarkeit der Absorptionseigenschaften von Einzelschichten auf eingebaute Schichten, Interferenzerscheinungen, Reflexions- und Rekombinationsverluste machen eine quantitative Analyse hier unmöglich. Dennoch wird deutlich, daß der frühe Abfall der QE Folge der geringen Absorberschichtdicke ist.

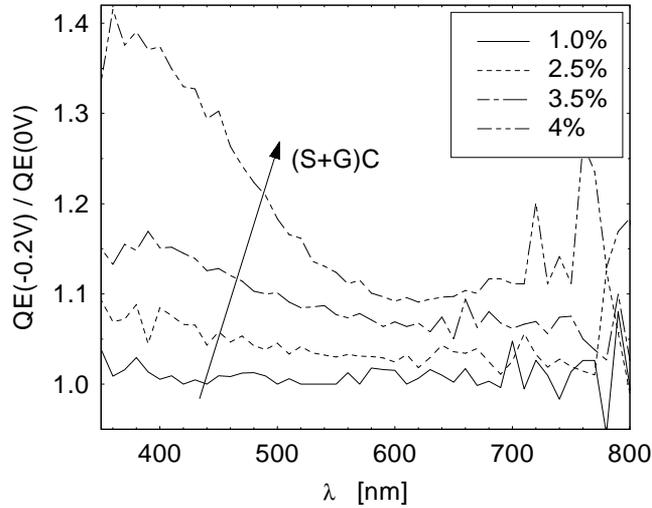
Betrachtet man die Abhängigkeiten der QE als Funktion von  $(S+G)C$  in Abb. 4.4, so fiel QE im kurzwelligen Spektralbereich signifikant ab. Da Photonen kleiner Wellenlänge wegen des hohen Absorptionskoeffizienten des Materials vornehmlich Ladungsträger in der Nähe der P/I Grenzfläche generieren, während langwelliges Licht homogen über die Absorberschicht Ladungsträgerpaare generiert, deutet ein Zusammenbruch der QE im Blauen auf eine Zunahme der Rekombinationsbeiträge in der Nähe der P/I Grenzfläche.

Dieses Anwachsen der Rekombinationsbeiträge mit wachsendem  $(S+G)C$  deutete schon die Photoleitfähigkeit an, die mit wachsendem  $(S+G)C$  abfällt (vgl. Kap. 3.2.4). Da gleichzeitig jedoch aus dem Verhalten der *sub gap* Absorption kein Indiz einer Zunahme der Defektdichte gefunden wird, können die erhöhten Rekombinationsbeiträge dem Einfluß des heterogenen Wachstums zugewiesen werden. In der Zone heterogenen Wachstums wird die Beweglichkeit durch Barrieren limitiert. Die Rekombination photogenerierter Ladungsträger nimmt in diesem Fall auch dann zu, wenn die Defektdichte konstant bleibt bzw. abnimmt. Es sei bemerkt, daß der Vergleich zwischen Photoleitfähigkeit und Kurzschlußströmen wieder kritisch zu betrachten ist, da  $\sigma_{photo}$  lateral und  $J_{SC}$  parallel zur Wachstumsrichtung vermessen wurden.

Mit dem dargestellten Interpretationsansatz kann vor dem Hintergrund des Modells kristallinen Wachstums die Veränderung der Orte starker Rekombination mit Änderungen der Mikrostruktur korreliert werden<sup>3</sup>. Das Wachstum sowohl von  $\mu c$ -Si:H als auch von  $\mu c$ -Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>:H zeigt, wie in Absatz 3.1.1 erläutert, eine Zone heterogenen Wachstums, die sich in der Nähe der P/I Grenzfläche bildet und mit zunehmendem (S)C bzw.  $(S+G)C$  ausweitet. In dieser heterogenen Zone wächst an den Korngrenzen der Kristallite mit wachsendem  $(S+G)C$  vermehrt amorphes Material, das elektrisch als Potentialbarriere wirkt. Durch diese Barrieren wird die Extraktion der photogenerierten Ladungsträger erschwert und die Rekombinationswahrscheinlichkeit erhöht sich. Da der Anteil ungeordneter Phase an der P/I Grenzfläche groß ist (vgl. Diskussion der SIMS Daten in Kap. 3.2.2), verstärkt sich der Einfluß für die Rekombinationsprozesse, die die vom blauen Licht generierten Ladungsträger erfahren. Die leichte Abnahme

---

<sup>3</sup>Die Diskussion kann jedoch an dieser Stelle lediglich phänomenologisch geführt werden, da durch den Einsatz von Kompositionsgradierungen in die Absorberschicht die Gültigkeit des Modells des mikrokristallinen Wachstums nur angenommen werden kann. Inwieweit Wachstumsprozesse durch die Variation des Germangehalts forciert bzw. gebremst werden, soll hier nicht erörtert werden und kann nur mittels Raman bzw. TEM Aufnahmen direkt an den PIN Dioden geklärt werden.

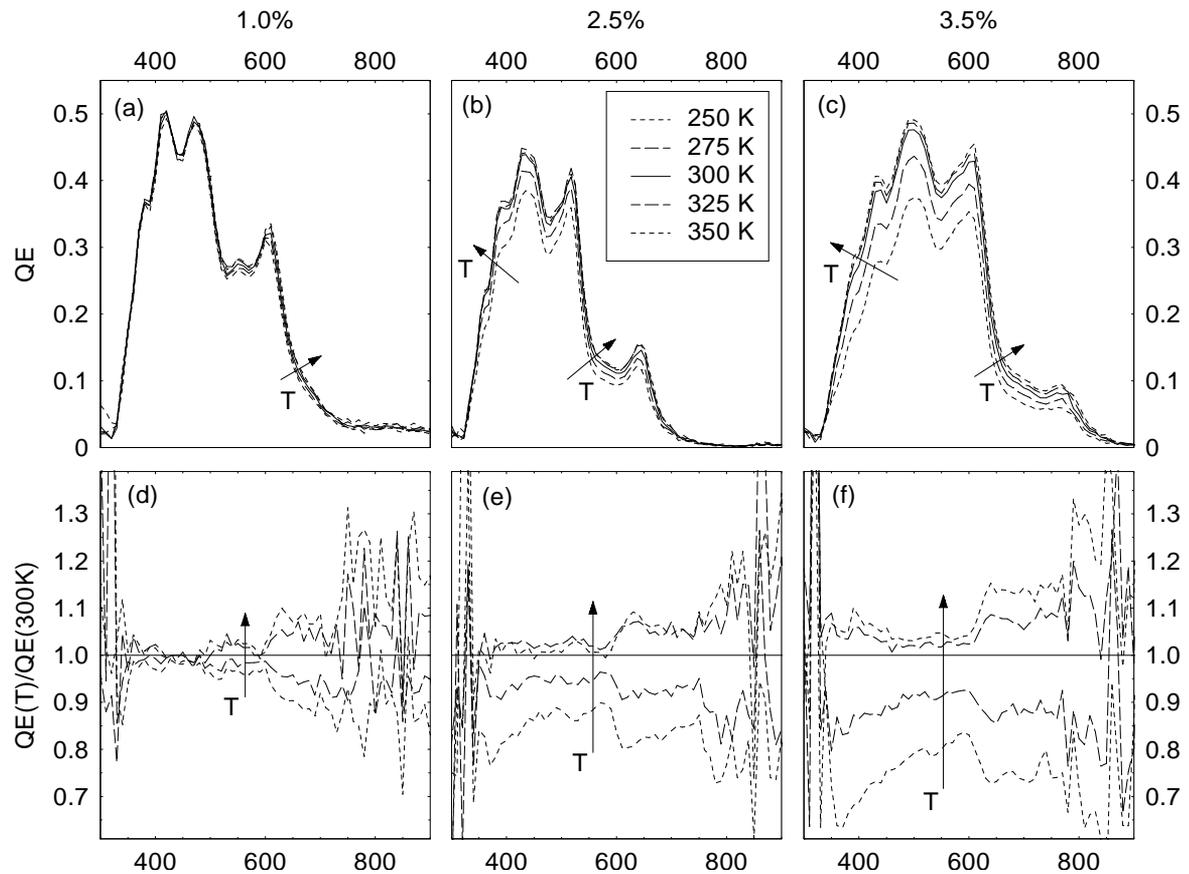


**Abbildung 4.7:** Verhältnis  $QE(-0.2V)/QE(0V)$  in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  für vier Dioden bei  $GC = 10\%$  und  $30\text{ W}$  mit  $(S+G)C = 1.0\%$ ,  $2.5\%$ ,  $3.5\%$  und  $4\%$ .

auch im roten Spektralbereich weist auch auf eine leichte Verschlechterung der Qualität des im Bereich des stationären Wachstums abgeschiedenen Materials hin. An dieser Stelle sei aber daraufhingewiesen, daß bei einer Schichtdicke von  $200\text{ nm}$  der Zustand stationären Wachstums unter bestimmten Bedingungen nicht erreicht wird (vgl. Kap. 3.2.2). In diesem Fall - und dies gilt mit zunehmendem  $(S+G)C$  mehr - erstreckt sich die Nukleationszone über die gesamte Absorberschicht. Ebenso kann die Extraktion von Ladungsträgern aus der P-Schicht infolge des Einflusses der Nukleationszone oder von Banddiskontinuitäten an der Grenzfläche verschlechtert werden.

**Spannungsabhängige Quanteneffizienzen** Um die These zu bestätigen, die Rekombination photogenerierter Ladungsträger steige mit zunehmendem  $(S+G)C$  und diese Tendenz verstärkte sich in der Nähe der P/I Grenzfläche, wurden spannungsabhängige QE Messungen durchgeführt. Abb. 4.7 zeigt in einer relativen Auftragung die wellenlängenabhängige Erhöhung der Quanteneffizienz bei einem Spannungssprung von  $U = 0\text{ V}$  auf  $-0.2\text{ V}$ . Die Werte für Wellenlängen kleiner als  $350\text{ nm}$  und größer als  $800\text{ nm}$  wurden hier nicht dargestellt, da sie durch die Fehlerbehaftung der niedrigen QE Werte in diesen Bereichen sehr stark streuen.

In Gegenspannung steigt für die Dioden mit  $(S+G)C \geq 2.5\%$  die QE im dargestellten Wellenlängenbereich, da infolge des höheren Feldes über der I-Schicht zusätzliche Ladungsträger extrahiert werden können. Da  $QE(-0.2V)/QE(0V)$  darüberhinaus mit zunehmendem  $(S+G)C$  größer wird, wächst die Rekombination im Kurzschlußfall



**Abbildung 4.8:** Quanteneffizienzen  $QE(T)$  der Proben mit  $(S+G)C = 1.0\%$ ,  $1.5\%$  und  $2.5\%$  bei verschiedenen Temperaturen  $T = 250\text{ K}$ ,  $275\text{ K}$ ,  $300\text{ K}$ ,  $325\text{ K}$  und  $350\text{ K}$  in (a) absoluter Auftragung und (b) in relativer Auftragung  $QE(T)/QE(300\text{ K})$ .

mit ansteigendem  $(S+G)C$ . Betrachtet man diese Relationen wellenlängenabhängig, so nimmt  $QE$  in Gegenspannung für festes  $(S+G)C$  im kurzwelligen Bereich stärker als im langwelligen Bereich zu. Die Rekombinationsprozesse laufen also bevorzugt in der Nähe der P/I Grenzfläche ab und können über eine Gegenspannung kompensiert werden. Erhöht man  $(S+G)C$ , so wird der Unterschied im  $QE$  Verhalten im blauen und roten Spektralbereich größer. Die spannungsabhängigen  $QE$  Messungen unterstützen damit die Interpretationen der Kurzschlußströme und der -quanteneffizienzen.

**Temperaturabhängige DSR** In der obigen Interpretation wurde die Behauptung aufgestellt, der Transport werde mit zunehmendem  $(S+G)C$  von Barrieren limitiert. Dies läßt sich in temperaturabhängigen Quanteneffizienzmessungen analysieren. Abb. 4.8 stellt die Ergebnisse dieser temperaturabhängigen Messungen der Quanteneffizi-

enz in (a)-(c) in absoluter Auftragung und in (d)-(e) mit  $\text{QE}(T)/\text{QE}(300\text{ K})$  in einer relativen Auftragung am Beispiel dreier Proben  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 1.0\%$ ,  $1.5\%$  und  $2.5\%$  dar.

Betrachtet man zunächst den langwelligen Spektralbereich der QE, so schiebt mit zunehmender Temperatur für alle Dioden die abfallende Flanke zu höheren Wellenlängen. Dies kann der Änderung der Bandlücke mit der Temperatur (*gap shift*) zugeordnet werden. Mit zunehmender Temperatur wird die Bandlücke eines Halbleiters kleiner und folgt in erster Näherung der Relation

$$E_g = E(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (4.6)$$

mit dem Varshni Koeffizienten  $\alpha$ , der Debye-Temperatur  $\beta$  und dem Bandabstand  $E(0)$  bei 0 K (Sze, 1981).

Da die *gap shift* im langwelligen Spektralbereich zu erkennen ist, wird die Verschiebung  $\Delta E(T)$  der abfallenden Flanken der Quanteneffizienzkurven gegenüber den Flanken bei  $T = 300\text{ K}$  für  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 1.0\%$ ,  $2.5\%$  und  $3.5\%$  ausgewertet. Da die Temperatur zwischen  $250\text{ K}$  und  $350\text{ K}$  variiert wurde, läßt dies Auswertung jedoch nur eine Bestimmung der Varshni Koeffizienten  $\alpha$  zu. Numerische Regression ergibt für  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 1.0\%$  einen Koeffizienten  $\alpha$  von  $2.5 \cdot 10^{-4}\text{ eV/K}$ , für  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 2.5\%$  den Wert  $3.2 \cdot 10^{-4}\text{ eV/K}$  und für  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 3.5\%$   $\alpha = 4.3 \cdot 10^{-4}\text{ eV/K}$ . Diese Werte liegen nahe den Literaturwerten für die kristallinen Halbleiter, die sich für die indirekten Bandlücken im Falle von Si zu  $\alpha = 4.73 \cdot 10^{-4}\text{ eV/K}$  und von Ge zu  $\alpha = 6.3 \cdot 10^{-4}\text{ eV/K}$  ergeben Sze (1981). Die *gap shift* ist damit für das Verhalten der langwelligen QE verantwortlich. Daneben kann jedoch die Verschiebung der Quanteneffizienz im langwelligen Spektralbereich mit der Temperatur noch durch eine Änderung der Extraktion der Ladungsträger oder der Interferenzerscheinungen (Brechungsindex) überlagert werden.

Im Wellenlängenintervall zwischen  $375\text{ nm}$  und  $600\text{ nm}$  zeigt die Quanteneffizienz für die Diode bei  $\text{GC} = 1.0\%$  in (a) und (d) für Wellenlängen unterhalb von  $500\text{ nm}$  ein annähernd temperaturunabhängiges Verhalten. Zwischen  $500\text{ nm}$  und  $600\text{ nm}$  führt eine Erhöhung der Temperatur über  $300\text{ K}$  zu einer Erhöhung der QE. Dies kann als Aktivierung des Transports interpretiert werden. Oberhalb von  $600\text{ nm}$  muß die Änderung der QE schon der *gap shift* zugeordnet werden, da die Dicke der Schicht hier schon die QE abfallen läßt. Da sich der Ladungsträgertransport der Diode mit  $\text{GC} = 1.0\%$  nur leicht aktivieren läßt und die vorangegangenen Diskussionen nur ein geringes Maß an Rekombination erwarten lassen, deutet dies auf einen annähernd ungehinderten Transport hin.

Wird nun  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  auf  $2.5\%$  erhöht (Abb. 4.8 (b),(e)), so wächst  $\text{QE}(T)/\text{QE}(300\text{ K})$  deutlicher mit steigender Temperatur. Dieser Anstieg folgt keiner linearen Relation, sondern Charakteristika eines aktivierten Prozesses, der im Falle einer einfachen Ak-

tivierung durch die Relation  $J \sim \exp(-E_a/kT)$  beschrieben werden kann. Für Temperaturen  $T > 300\text{K}$  werden die Ladungsträger aktiviert, während sie für  $T < 300\text{K}$  eingefroren werden. Im Gegensatz zu  $(S+G)C = 1.0\%$  weist  $QE(T)/QE(300\text{K})$  hier im Bereich kleiner Wellenlängen ( $\lambda \sim 400\text{nm}$ ) höhere Werte auf als für größere Wellenlängen ( $\lambda \sim 600\text{nm}$ ). Die Zone nahe der P/I Grenzfläche zeichnet sich also mit wachsendem  $(S+G)C$  durch einen Anstieg der thermischen Aktivierbarkeit aus. Eine Erhöhung von  $(S+G)C$  auf  $3.5\%$  führt zu einer Verstärkung der schon für  $2.5\%$  beobachteten temperatur- und wellenlängenabhängigen Tendenzen in der Quanteneffizienz (Abb. 4.8 (c),(f)).

Die Ergebnisse unterstützen damit die Interpretation, der Transport werde mit zunehmendem  $(S+G)C$  von Barrieren limitiert, die vornehmlich in der Nähe der P/I Grenzfläche zu finden sind. An dieser Stelle muß jedoch betont werden, daß eine thermisch aktivierte Extraktion von Ladungsträgern nicht zwangsläufig auf einen barrierenlimitierten Transport hindeutet. Weitere Faktoren, die ebenfalls eine thermische Aktivierung zeigen, können den Transport beeinflussen. Die Korrelation mit den Strukturdaten läßt die hier gegebene Interpretation jedoch naheliegend erscheinen.

**Vergleich der Ergebnisse mit Studien an  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden** Vergleicht man diese Ergebnisse mit Studien an  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden, so fanden Vetterl (2001), Brammer et al. (1999) und Bunte (2000) ähnliche Beobachtungen an  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden. Analog zu den Dunkelkennlinien, deren signifikanter Abfall für  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden bei einem deutlich höherem  $(S)C$  von  $5-7\%$  liegt, verschiebt sich für die hier untersuchte Verdünnungsreihe der Bereich hoher Rekombinationsverluste infolge des Einflusses des heterogenen Wachstums zu höheren Verdünnungen. Für  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden brechen Strom und Füllfaktor erst für  $(S)C = 6\%$  zusammen. Für kleinere  $(S)C$  zwischen  $2\%$  und  $6\%$  zeigen die  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden hingegen ein Verhalten, in dem der Füllfaktor hauptsächlich durch den Dunkelstrom bestimmt wird. Deutliche Abweichungen von dem aus der Superposition zu erwartenden Füllfaktor finden sich in diesem Bereich nicht. Zudem wird für diesen Bereich keine Erhöhung der Quanteneffizienz in Sperrichtung beobachtet. Der Einfluß der Rekombination photogenerierter Ladungsträger ist in diesem Bereich vernachlässigbar. Daher wird vermutet, daß die Defekte im  $\mu\text{c-Si:H}$  Absorber weitestgehend durch amorphe Phase passiviert sind. Brammer et al. (1999) unterstützten die Interpretation der Messungen an  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden durch Bauelementsimulationen, die an strukturelle Untersuchungen mikrokristallinen Siliziums (Houben, 1998) anknüpften. Indem in dem Modell in der Zone heterogenen Wachstums mit wachsendem  $(S)C$  mehr und höhere Potentialbarrieren implementiert wurden, gelang es, den Abfall sowohl der Füllfaktoren als auch der QE im blauen Spektralbereich quantitativ als Folge der mit zunehmendem  $(S)C$  breiter werdenden Zone heterogenen Wachstums nachzuweisen.

Ein deutlicher Unterschied zeigt sich in dem Umfang des Parameterbereichs, der

kaum Rekombinationsbeiträge zeigt und eine gute Defektpassivierung aufweist. Dieser Bereich ist für die  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Dioden stark eingengt. Darüberhinaus deutet der Rekombinationsbeitrag schon für  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 1.5\%$  sogar daraufhin, daß eine Defektpassivierung auch für kleine  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  nur unzureichend erfolgt.

Auch wenn die Analogie zu den Ergebnissen der  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden offensichtlich scheint, sei hier betont, daß die Zone in der Nähe der P/I Grenzfläche des  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Absorbers zusätzlich durch eine Kompositionsgradierung geprägt ist. Diese Kompositionsgradierung wird auf die Struktur und die Verteilung der Defekte und Barrieren Einfluß nehmen.

#### 4.2.4 Zusammenfassung

Infolge einer Verminderung der freien Ladungsträgerdichte und der Defektdichte schieben die Dunkelkennlinien für eine Verdünnungsserie von Dioden mit  $\text{GC} = 10\%$  mit wachsendem  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  nahezu parallel zu kleineren Werten. Dieses Verhalten bestimmt für die beleuchtete Diode den Anstieg der offenen Klemmenspannung und limitiert im Bereich kleiner  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  den Füllfaktor. Für größere  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  fällt FF ab, da sich mit dem Übergang zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum die Zone heterogenen Wachstums stark ausdehnt. Dies führt auch für den Kurzschlußstrom nach einem konstanten Verlauf für kleine  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  zu einem Abfall aufgrund erhöhter Rekombinationsprozesse für wachsendes  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$ . Diese Rekombinationsprozesse können für hohes  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  verstärkt in der Nähe der P/I Grenzfläche lokalisiert werden. Ihren Ursprung finden diese erhöhten Rekombinationsbeiträge darin, daß der Transport in der Zone heterogenen Wachstums durch Barrieren limitiert wird. Da diese Zone sich mit wachsendem  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  ausprägt und ausweitet, steigt die Rekombination photogenerierter Ladungsträger.

## 4.3 Verdünnungsserie von $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ -Dioden mit bis zu 30% Germangehalt

Im vorangegangenen Absatz wurde das Verhalten von  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ -Dioden erläutert, deren Absorber mit unterschiedlicher Wasserstoffverdünnung, aber bei konstantem Germangehalt von 10% präpariert wurde. In diesem Abschnitt werden Dioden betrachtet, deren Absorber unter Änderung des Germangehaltes deponiert wurden. Für jeden Germangehalt wurden Wasserstoffverdünnungsreihen untersucht.

### 4.3.1 Präparation

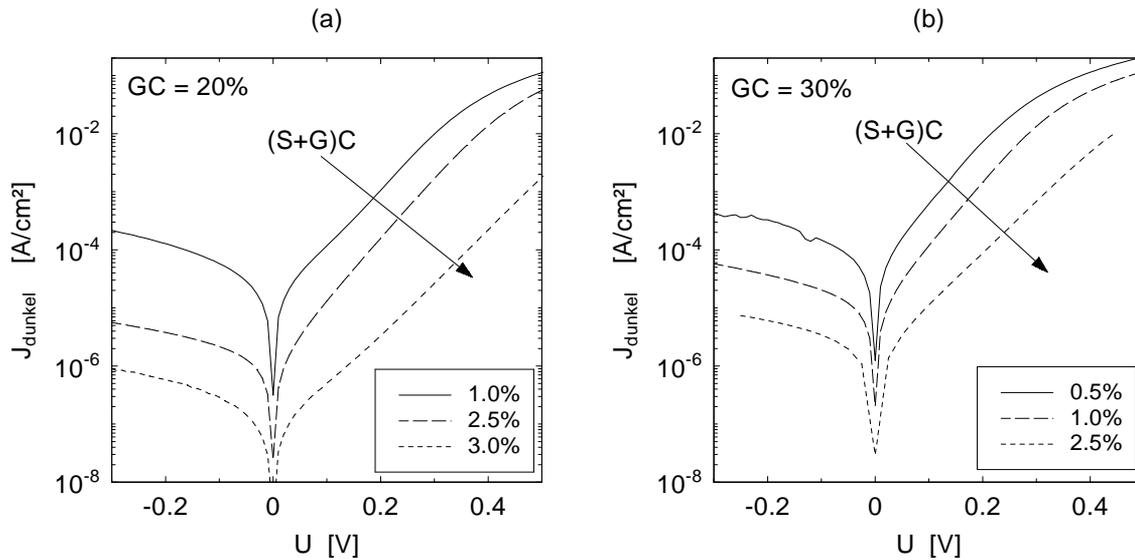
Der Aufbau der Dioden der in diesem Absatz untersuchten Serien ist mit jenem der GC=10% Serie, der in Absatz 4.2.1 dargestellt wurde, bis auf den Germangehalt während der Deposition des Absorbers identisch. Dieser wird hier zu 20% und 30% gewählt. Infolgedessen läuft die Gradierung der Prozeßgasflüsse z.B. an der P/I Grenzfläche von Silan auf den jeweiligen Germangehalt. Dieser Kompositionsgradierungspuffer beschränkt sich jedoch, wie oben beschrieben, auf einen 20 nm breiten Bereich am Anfang und Ende der intrinsischen Schicht. Für jeden Germangehalt wurde eine Serie von Dioden präpariert, in denen verschiedene Wasserstoffverdünnungen während der Präparation des Absorbers gewählt wurden. Für die Serie mit GC = 20% wurde (S+G)C zwischen 1.0% und 3.0%, für GC = 30% zwischen 0.5% und 2.5% variiert.

### 4.3.2 Die Diode im Dunkeln

#### Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 4.9 zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommenen Dunkelkennlinien der Serien (a) für GC = 20% mit Variation von (S+G)C zwischen 1.0% und 3.0% und (b) für GC = 30% mit (S+G)C zwischen 0.5% und 2.5%. Der Serienwiderstand begrenzt für hohe Stromdichten deutlich den weiteren Stromzuwachs.

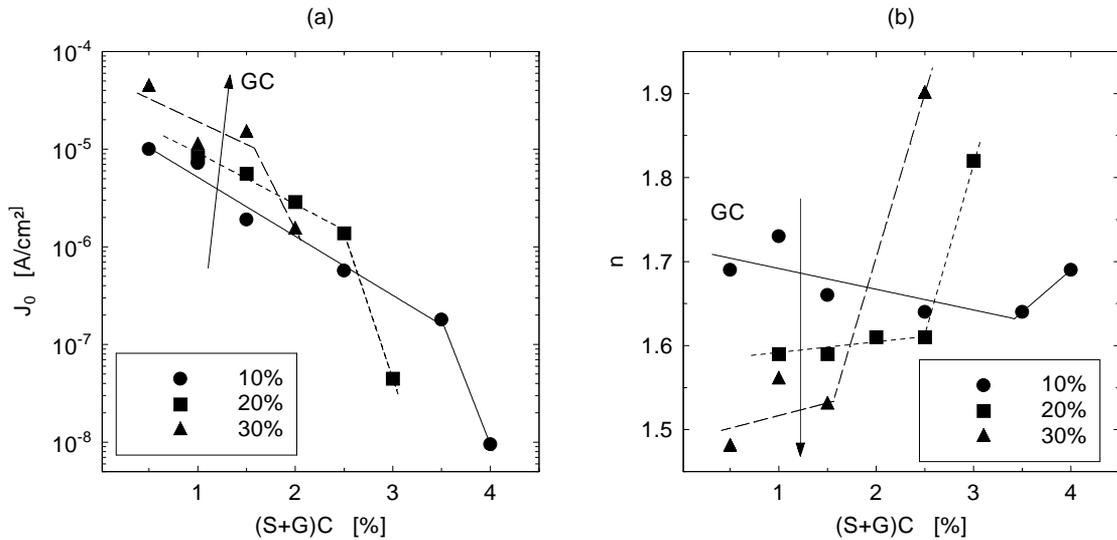
Für beide Serien nimmt der Dunkelstrom mit wachsendem (S+G)C wie im Falle GC = 10% (vgl. Abb. 4.2) ab. Für das höchst gewählte (S+G)C sinkt die Dunkelkennlinie für beide Verdünnungsreihen stark ab. Zudem werden die Dunkelkennlinien mit steigendem (S+G)C leicht flacher. Die Änderung der Sättigungsstromdichten bzw. der Idealitätsfaktoren als Funktion von (S+G)C ist in Abb. 4.10 (a) bzw. (b) dokumentiert. In diese Abbildungen sind zusätzlich die Ergebnisse der 10% Verdünnungsreihe eingetragen. Die eingefügten Linien müssen als Tendenzlinien verstanden werden. Für die 20% Serie folgt der Abfall der Sättigungsstromdichte zwischen 1.0% und 2.5% einer exponentiellen Abhängigkeit von (S+G)C ähnlich der 10% Serie, bevor  $J_0$  bei (S+G)C = 3.0%



**Abbildung 4.9:** Dunkelkennlinien der  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ -Dioden bei 30 W, (a) mit  $\text{GC} = 20\%$  und verschiedenem  $(\text{S}+\text{G})\text{C} [\%] = 1.0, 2.5, 3.0$  und (b) mit  $\text{GC} = 30\%$  und verschiedenem  $(\text{S}+\text{G})\text{C} [\%] = 0.5, 1.0, 2.5$ .

stark absinkt. Dieser Abfall ist gegenüber jenem der 10% Serie bei  $(\text{S}+\text{G}) = 4\%$  zu kleineren  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  verschoben und deutet auf ein Absorbermaterial hin, das vornehmlich amorphe Struktur besitzt. Die Serie für  $\text{GC} = 30\%$  läßt die Beobachtung ähnlich deutlicher Trends nicht zu.  $J_0$  nimmt tendenziell ab und sinkt bei  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 2.5\%$  stark. Ein Vergleich der Sättigungsstromdichten für  $\text{GC} = 10\%, 20\%$  und  $30\%$  zeigt, daß für die Bereiche zwischen  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 1.0\%$  und  $1.5\%$ , in denen  $J_0$  für alle Dioden näherungsweise einer exponentiellen Abhängigkeit von  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  gehorcht, die Sättigungsstromdichte für festes  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  mit steigendem  $\text{GC}$  zunimmt (siehe Pfeil in Abb. 4.10). Diese Zunahme umfaßt bei einer Variation von  $\text{GC}$  von  $10\%$  zu  $30\%$  jedoch maximal eine Größenordnung und deutet auf einen Einfluß der Bandlücke oder der Defektdichte hin.

Für die Darstellung der Idealitätsfaktoren in Abb. 4.10 (b) sei darauf hingewiesen, daß die Werte stark fehlerbehaftet sind ( $\pm 0.04$ ). Deutet sich für  $\text{GC} = 20\%$  zwischen  $1.0\%$  und  $2.5\%$  und für  $\text{GC} = 30\%$  zwischen  $0.5\%$  und  $1.5\%$  im Gegensatz zur 10% Serie zwar eine leichte Anhebung des Idealitätsfaktors an, so muß im Rahmen der Fehler die Behauptung dieser Trends abgeschwächt werden. Deutlich hingegen ist der starke Anstieg von  $n$  für jene Parameterpunkte, welche sich schon durch den starken Abfall des Sättigungsstroms auszeichneten und auf einen hohen amorphen Anteil des Absorbers hindeuten. Diese Punkte verschieben sich mit wachsendem  $\text{GC}$  analog zur Verschiebung von  $J_0$  zu niedrigeren  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$ . Ein Vergleich der Idealitätsfaktoren für das Intervall zwischen  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 1.0\%$  und  $2.0\%$  zeigt, daß  $n$  mit steigendem  $\text{GC}$  abnimmt.



**Abbildung 4.10:** (a) Sättigungsstromdichten und (b) Idealitätsfaktoren der Dunkelstromkennlinien der Dioden bei 30 W für  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$  als Funktion von  $(S+G)C$ .

## Diskussion

**Die Abhängigkeit des Dunkelstromverhalten von  $(S+G)C$**  Bevor die Sättigungsstromdichte bei hohen  $(S+G)C$  stark abnimmt, fällt sie für die drei Serien näherungsweise exponentiell und in ähnlicher Weise ab. Dies deutet auf einen Mechanismus hin, der unabhängig vom Germaniumgehalt der Verdünnungsserie zu einer Verminderung von  $J_0$  mit steigendem  $(S+G)C$  führt. Dieser Abfall kann ähnlich wie die Verdünnungsserie mit  $GC = 10\%$  mithilfe der zwei Interpretationsansätze erläutert werden, daß die freie Ladungsträgerdichte bzw. die Defektdichte des Absorbermaterials abnimmt. Die letzte These wird für die  $GC = 20\%$  und  $30\%$  Serie stark durch die Beobachtung gestützt, daß die *sub gap* Absorption mit zunehmendem  $(S+G)C$  stark abnimmt (vgl. Kapitel 3.2.3). Diese Beobachtung zeigte sich für die  $10\%$  Serie nicht in ähnlicher Deutlichkeit. Für hohe  $(S+G)C$  fällt  $J_0$  stark ab, da mit dem Übergang zum amorphen Wachstums die Ladungsträgerdichte deutlich absinkt.

Der Diodenidealitätsfaktor  $n$  zeigt für  $GC = 20\%$  und  $30\%$  im Gegensatz zur  $10\%$  Serie im Bereich kleiner  $(S+G)C$  einen leichten Anstieg. Bezugnehmend auf die Diskussion der  $10\%$  Serie kann dies auf den starken Einfluß von Barrieren hinweisen, die verhindern, daß die Ladungsträger die Kontakte erreichen. Für hohe  $(S+G)C$  wächst  $n$  stark an und erreicht Werte über 2. Dieser Effekt läßt sich nur erklären, indem über das Modell kristalliner PN Dioden hinausgegangen wird. Für PIN Dioden mit defektreicher intrinsischer Schicht kann infolge von Raumladungen innerhalb der I-Schicht die Injek-

tion der Ladungsträger beschränkt werden (*space charge limited current*, SCLC)). Mit wachsendem (S+G)C werden infolge einer Zunahme von Barrieren in der Zone heterogenen Wachstums Ladungsträger lokal angesammelt. Da diese Ladung die Injektion weiterer Ladungsträger schwächt, sinkt für hohe Spannungen der Dunkelstrom ab. Der Dunkelstrom für kleine Spannungen steigt hingegen als Folge der hohen Rekombination. Der Diodenidealitätsfaktor steigt sodann mit zunehmender heterogener Zone an.

**Die Abhängigkeit des Dunkelstromverhalten von GC** Zunächst werden die Bereiche betrachtet, in denen  $J_0$  nur mäßig mit zunehmendem (S+G)C sinkt. Die Sättigungsstromdichten unterscheiden sich hier näherungsweise bei festem (S+G)C nur durch einen Faktor. Mit einer Erhöhung von GC von 10% auf 20% verdoppelt und auf 30% vervierfacht sich  $J_0$ . Diese Erhöhung kann mit einer Zunahme sowohl der Ladungsträgerdichte als auch der Defektdichte verknüpft werden.

Der Ansatz einer variablen Ladungsträgerdichte wird hier durch die Absorptionsmessungen gestützt (siehe Kap. 3.2.3). Ein zunehmender Germaniumgehalt führt sowohl zu einer Rotverschiebung der Absorptionskante als auch zu einer Erhöhung der Absorption und wurde näherungsweise mit einer Verkleinerung der Bandlücke verknüpft. Interpretiert man die Steigerung von  $J_0$  als Funktion von GC als Folge einer Änderung der Bandlücke, so kann man für den vereinfachten Fall konstanter Zustandsdichten die Änderung der Bandlücken abschätzen. Nimmt man mit Gleichung 2.6 die Relation  $J_0 \sim n_i^\alpha$  an, so folgt für  $\alpha = 1$  eine Änderung der Bandlücke um ca. 35 meV und für  $\alpha = 2$  um ca. 17 meV bei Verdopplung von  $J_0$ . Im Vergleich dazu ändern sich die Bandlücken kristallinen  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  für GC = 10%, 20% und 30%, zwischen 40 meV und 50 meV, wenn man die in Kapitel 3.2.2 ausgewiesenen Germaniumgehalte der kristallinen Phase von  $x_{\text{Ge}} = 0.18, 0.38$  und  $0.47$  zugrundelegt. Diese Abschätzung muß jedoch kritisch betrachtet werden, da sich mit steigendem GC in den Materialuntersuchungen eine stark ansteigende *sub gap* Absorption und eine abfallende Photoleitfähigkeit (siehe Kap. 3.2.4) zeigte und diese Beobachtungen als Hinweise zunehmender Defektdichte gedeutet wurden. Diese kann für die Steigerung der Sättigungsstromdichte ebenso verantwortlich sein. Eine quantitative Korrelation kann hier nicht hergeleitet werden. Jedoch ist der Umfang, um den sich bei festem (S+G)C und bei Steigerung des Germangehalts von 10% auf 30% *sub gap* Absorption, Photoleitfähigkeit und Sättigungsstromdichte verändern, ähnlich groß und beträgt weniger als eine Größenordnung.

Für alle drei Serien fällt  $J_0$  für das jeweils höchstgewählte (S+G)C ab. Diese Wert für (S+G)C verkleinert sich mit zunehmendem GC. Dies spiegelt die Verschiebung des Übergangs zwischen mikrokristallinem und heterogenem Wachstum zu höheren Wasserstoffverdünnungen mit wachsendem Germaniumgehalt wider.

Der Diodenidealitätsfaktor  $n$  fällt für zunehmendes GC und festes (S+G)C ab. Dieses Verhalten läuft den Beobachtungen in Kapitel 3.2.3 entgegen. Dort legten die *sub*

*gap* Absorption und die Photoleitfähigkeiten eine Zunahme der Defektdichte mit zunehmendem GC nahe. Wird diese angenommen und eine gleichmäßige Verteilung der Defekte über das Volumen vorausgesetzt, so würde nach Kapitel 2.2.2 infolge einer Zunahme der Volumenrekombination eine Vergrößerung des Diodenidealitätsfaktors mit wachsendem GC erwartet werden. Auch die Interpretation, daß für höheres GC die heterogene Phase bei kleinerem (S+G)C einsetzt und infolgedessen der Transport von Barrieren limitiert wird, führt zu einer Erhöhung von  $n$ . Die Verminderung von  $n$  kann somit an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Bei jener Verdünnung, bei der auch  $J_0$  stark absinkt, steigt der Idealitätsfaktor  $n$  bis zu Werten um zwei an. Jenseits der Übergangsregion zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum wird hauptsächlich defektreiches, heterogenes Material abgeschieden. Die Rekombination über Defekte im Volumen nimmt stark zu und der Diodenfaktor steigt an. Diodenfaktoren nahe 2 und darüberhinaus deuten hier auf einen raumladungsbegrenzten Strom (SCLC), wie er oben schon diskutiert wurde.

Am Ende dieser kurzen Diskussion muß jedoch auf eine Schwierigkeit der Interpretation hingewiesen werden. Da  $J_0$  und  $n$  sowohl von der Komposition als auch von der Position im Phasendiagramm des mikrokristallinen und amorphen Wachstums abhängen, ist ein Vergleich für festes (S+G)C nur bedingt aussagekräftig, da Wachstumseigenschaft und optisches Gap nicht voneinander separiert werden können.

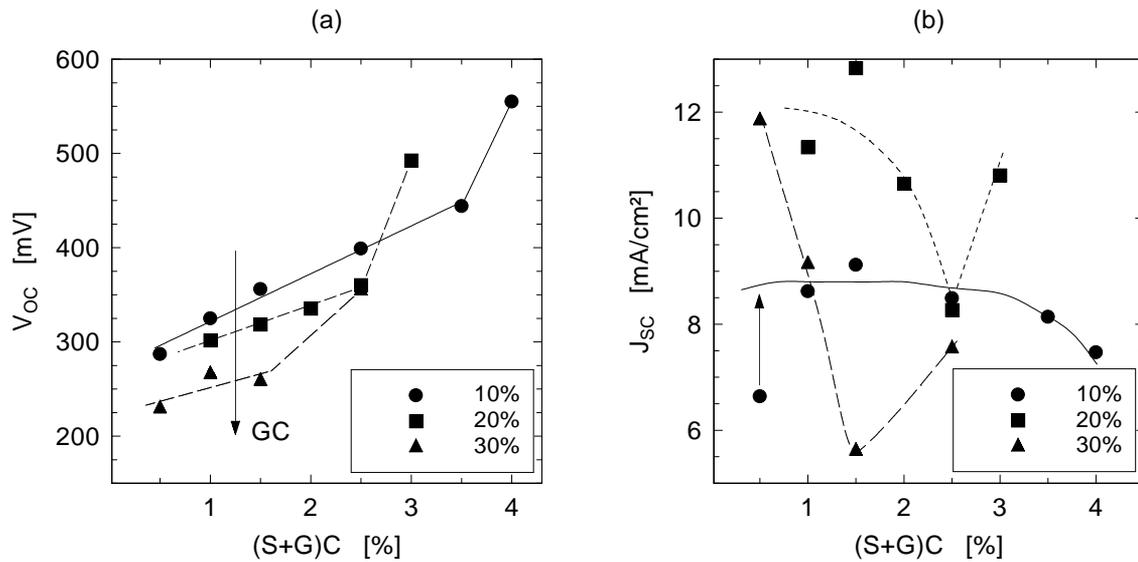
### 4.3.3 Die beleuchtete Diode

#### Experimentelle Ergebnisse

**Die Messung der Solarzellenkenngrößen** Abbildung 4.11 (a) zeigt den Verlauf der offenen Klemmenspannung  $V_{OC}$  für die Verdünnungsserien mit GC = 10%, 20% und 30%. Im allgemeinen nimmt mit steigendem (S+G)C  $V_{OC}$  zu, da der Dunkelstrom absinkt. Steigt  $V_{OC}$  für die 10% Serie für kleine (S+G)C anfangs linear mit wachsendem (S+G)C und für (S+G)C = 4.0% stark an, so beobachtet man für GC = 20% einen linearen Verlauf von  $V_{OC}$  für (S+G)C zwischen 1.0% und 2.5%, während die Diode mit (S+G)C = 3.0% einen größeren  $V_{OC}$  Wert liefert, als die lineare Relation erwarten ließe. Für die 30% Serie steigt  $V_{OC}$  für kleine (S+G)C leicht an, bevor  $V_{OC}$  für (S+G)C = 2.5% stark zunimmt.

Zwischen (S+G)C = 1.0% und 2.0% fällt  $V_{OC}$  bei festem (S+G)C mit steigendem Germangehalt (siehe Pfeil). Zudem schiebt der Punkt, an dem  $V_{OC}$  springt, zu kleineren (S+G)C. Das Verhalten der offenen Klemmenspannung spiegelt somit die Verschiebung der Dunkelkennlinien wider.

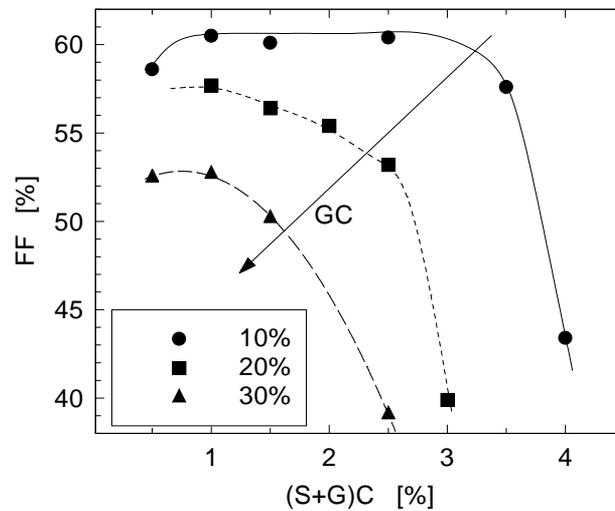
Abbildung 4.11 (b) gibt den Verlauf der Kurzschlußstromdichten  $J_{SC}$  für die Verdün-



**Abbildung 4.11:** (a) Offene Klemmenspannung  $V_{OC}$  und (b) Kurzschlußstromdichte  $J_{SC}$  für  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$  als Funktion von  $(S+G)C$ .

nungsserien als Funktion von  $(S+G)C$  wieder. Für  $GC = 10\%$  (Kapitel 4.2.3) bleibt  $J_{SC}$  bis  $(S+G)C = 2.5\%$  annähernd konstant und sinkt für höhere  $(S+G)C$  ab. Mit zunehmendem  $GC$  verschiebt sich der Bereich, in dem hohe Stromdichten erreicht werden, nach kleineren  $(S+G)C$ . Für die Serie mit  $20\%$  Germangehalt fällt  $J_{SC}$  für  $(S+G)C > 2.0\%$ , nachdem für  $(S+G)C$  ein Maximalstrom von  $12.8 \text{ mA/cm}^2$  erreicht wurde. Für  $(S+G)C = 3.0\%$  hingegen steigt  $J_{SC}$  nochmals an. Für die Dioden mit  $GC = 30\%$  ist der Maximalwert der Stromdichte bei der höchsten gewählten Wasserstoffverdünnung von  $0.5\%$  mit  $11.8 \text{ mA/cm}^2$  erreicht.  $J_{SC}$  sinkt mit zunehmendem  $(S+G)C$  bis auf einen Wert von  $5.2 \text{ mA/cm}^2$  ab, bevor er auch hier - ähnlich der  $20\%$  Serie - für  $(S+G)C = 2.5\%$  wieder anwächst.

Das Verhalten der Füllfaktoren als Funktion von  $(S+G)C$ , dargestellt in Abb. 4.12, weist für die Verdünnungsserien mit  $GC = 20\%$  und  $30\%$  mit variiertem  $GC$  einen der  $10\%$  Serie ähnlichen funktionellen Zusammenhang auf. Einem Anstieg des FF für kleine  $(S+G)C$  folgt mit steigendem  $(S+G)C$  das Erreichen eines Maximums und ein starker Abfall für höhere  $(S+G)C$ . Zwei deutliche Unterschiede sind zu erkennen, falls der Germangehalt verändert wird. Zum einen schiebt der Punkt, ab dem der FF zusammenbricht, mit größer werdendem  $GC$  nach kleineren  $(S+G)C$ . Zum anderen erniedrigt sich mit steigendem  $GC$  der FF. Lag das Maximum des FF für  $10\%$  noch bei ungefähr  $60\%$ , so fällt es für  $20\%$  auf  $57.7\%$  und für  $30\%$  auf  $52.7\%$ .

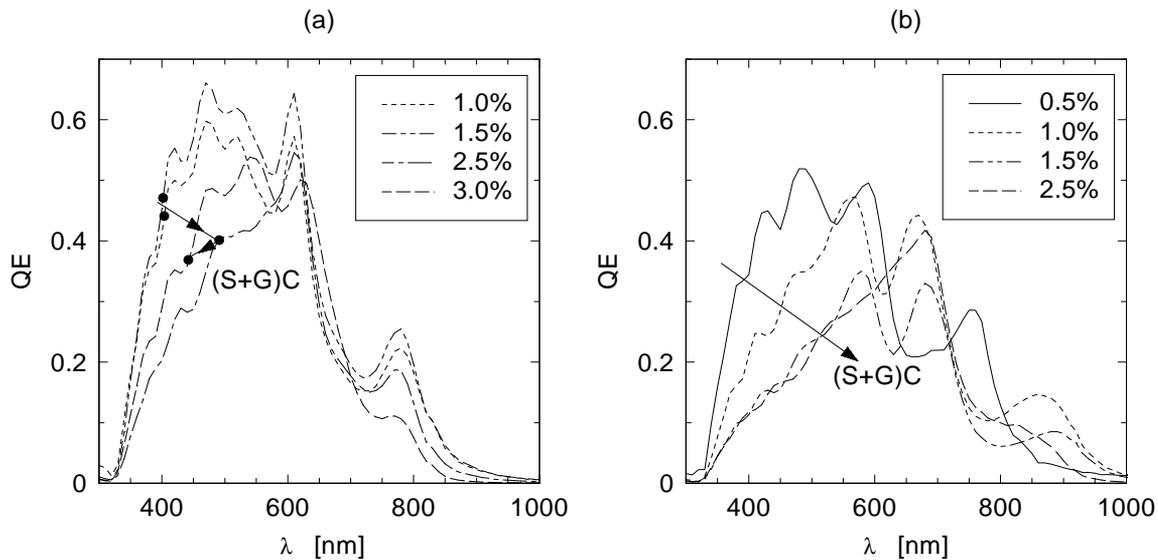


**Abbildung 4.12:** Füllfaktor  $FF$  für Dioden bei 30 W mit  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$  als Funktion von  $(S+G)C$ .

**Die Messung der Quanteneffizienzen** Um auch für diese Serien Aussagen über Rekombinationsmechanismen machen zu können, wurden die externen Quanteneffizienzen der Dioden ermittelt. Abb. 4.13 dokumentiert den Verlauf dieser Quanteneffizienzen für (a)  $GC = 20\%$  und (b)  $GC = 30\%$ .

Betrachtet man zunächst in (a) nur die Serie mit  $GC = 20\%$ , so spiegelt sich in der QE des kurzwelligen Spektralbereichs das Verhalten des Kurzschlußstromes wider: Während die Dioden mit  $(S+G)C = 1.0\%$  und  $1.5\%$  eine hohe spektrale Antwort im kurzwelligen Spektralbereich zeigen, fällt die QE analog zu  $J_{SC}$  für  $2.5\%$  ab und nimmt für ein  $(S+G)C$  von  $3.0\%$  wieder zu. Diese starke Abhängigkeit der blauen Antwort deutet wieder auf starke Rekombinationsprozesse in der Nähe der P/I Grenzfläche. Das Verhalten im langwelligen Spektralbereich ist hier aufgrund der Überlagerung mit Interferenzerscheinungen nicht so deutlich. Die Werte der Quanteneffizienz scheinen für den Spektralbereich über  $700\text{ nm}$ , d.h. in den abfallenden Flanken der QE Kurve, mit steigendem  $(S+G)C$  abzunehmen.

Für die Verdünnungsserie mit  $GC = 30\%$  (Abb. 4.13 (b)) ist das Verhalten der QE im kurzwelligen Spektralbereich deutlicher. Dort nimmt mit steigendem  $(S+G)C$  die Quanteneffizienz stark ab. Der Gewinn, der sich im Kurzschlußstrom für  $(S+G)C = 2.5\%$  ergibt, rührt hier nicht wie für die  $20\%$  Probe von einem Ansteigen der QE im Blauen her, sondern geht zurück auf eine erhöhte QE im mittleren Spektralbereich ( $600\text{-}750\text{ nm}$ ), die der QE Kurve einen merkwürdigen Verlauf gibt. Im langwelligen Bereich läßt sich keine eindeutige Tendenz erkennen.

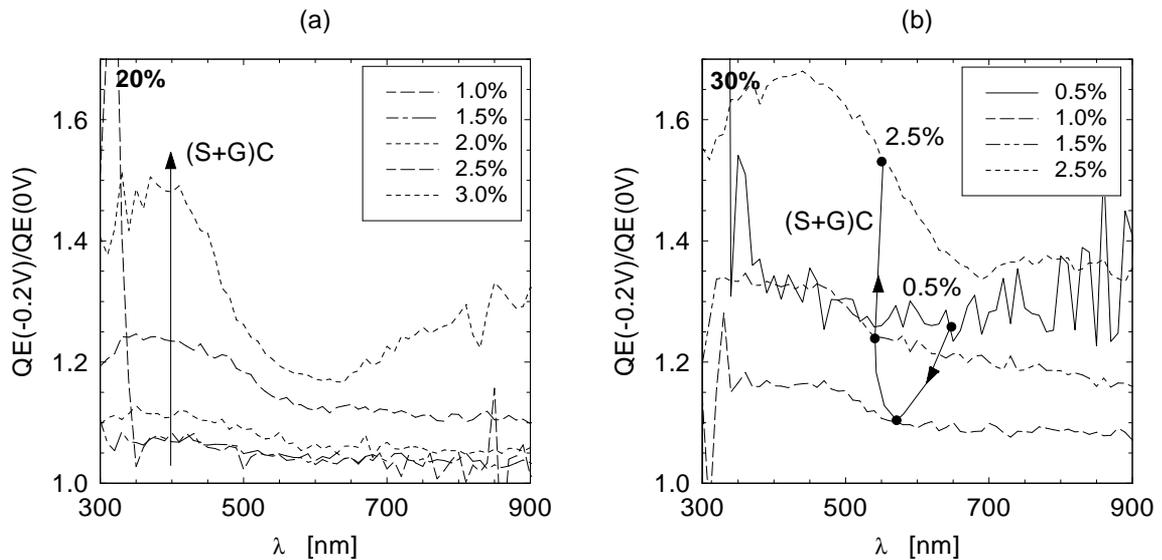


**Abbildung 4.13:** Quanteneffizienzen der Verdünnungsserien mit (a)  $GC = 20\%$  und (b)  $GC = 30\%$  für ausgesuchte  $(S+G)C$

## Diskussion

**Die offene Klemmenspannung** In der Diskussion der Dioden mit  $GC = 10\%$  (vgl. Kap 4.2) erschien die offene Klemmenspannung in erster Näherung durch die Charakteristik der Dunkelkennlinie und für zunehmendes  $(S+G)C$  zusätzlich durch ansteigende Rekombinationsprozesse bestimmt. Für die Serien mit  $GC = 20\%$  und  $30\%$  zeigt sich ähnliches. Der Anstieg von  $V_{OC}$  korreliert mit dem Abfall der Dunkelkennlinien. An dieser Stelle wird jedoch darauf verzichtet, den Vergleich zwischen den experimentellen Werten und Werten, die aus dem Superpositionsprinzip von Dunkel- und Photostrom extrapoliert wurden, zu schildern, da die Interpretationen hinsichtlich der Rekombinationsmechanismen im Verhalten des Füllfaktors, des Stromes und der Quanteneffizienzen deutlicher werden.

**Der Kurzschlußstrom und die Quanteneffizienz** Sowohl die  $GC = 20\%$  Serie als auch die  $30\%$  Serie zeigten ein ähnliches Verhalten im Kurzschlußstrom und in den Quanteneffizienzen. Um diese Ähnlichkeit besonders für die Transport- und Rekombinationsmechanismen zu bestätigen, wurden auch für diese beiden Verdünnungsserien spannungsabhängige Quanteneffizienzen aufgenommen, wie dies schon in Kapitel 4.2.3 für die Serie mit  $GC = 10\%$  dargestellt wurde. Abbildung 4.14 zeigt die wellenlängenabhängige QE bei  $-0.2\text{V}$  im Vergleich zur QE bei  $0\text{V}$  in relativer Auftragung  $QE(-0.2\text{V})/QE(0\text{V})$  für  $GC = 20\%$  in (a) und  $GC = 30\%$  in (b).



**Abbildung 4.14:** Wellenlängenabhängige QE bei  $-0.2V$  im Vergleich zur QE bei  $0V$  in relativer Auftragung  $QE(-0.2V)/QE(0V)$  für die 30 W Dioden mit  $GC = 20\%$  in (a) und  $GC = 30\%$  in (b) für ausgesuchte  $(S+G)C$ .

Für jede Diode der beiden Serien zeigt die relative QE, daß in Gegenspannung zusätzliche Ladungsträger extrahiert werden können. Betrachtet man zunächst die Serie mit  $GC = 20\%$ , so bleibt  $QE(-0.2V)/QE(0V)$  für  $(S+G)C = 1.0\%$  über den gesamten Wellenlängenbereich konstant bei  $\sim 1.05$ . Erhöht man  $(S+G)C$ , so steigt der relative Gewinn in der spektralen Antwort im gesamten Wellenlängenbereich an, zeigt aber auch hier wieder deutlich einen stärkeren Anstieg im kurzwelligen als im langwelligen Spektralbereich. Dieser Trend verstärkt sich in der Verdünnungsserie bis hin zur Diode mit  $(S+G)C = 3.0\%$ . Dort zeigt sich neben einem ausgeprägten Anstieg der Antwort für kleine Wellenlängen auch eine starke Zunahme der QE für große Wellenlängen.

Für die Verdünnungsserie mit  $GC = 30\%$  ist der Verlauf von  $QE(-0.2V)/QE(0V)$  bis auf die Diode mit  $(S+G)C = 0.5\%$  der 20% Serie ähnlich. Für  $0.5\%$  beträgt der relative Gewinn ungefähr 30% in Gegenspannung über den gesamten Wellenlängenbereich und zeigt damit ein Verhalten, welches der 10% und 20% Serie entgegenläuft.  $QE(-0.2V)/QE(0V)$  sinkt dann für die 1.0% Probe ab und beträgt für kleine Wellenlängen 1.17 mit absteigender Tendenz hin zu 1.08 bei größeren Wellenlängen. Wird  $(S+G)C$  weiter erhöht, so zeigen sich die schon für die 20% Serie beschriebenen Trends.

Diese Beobachtungen lassen sich analog zur Verdünnungsserie mit  $GC = 10\%$  (siehe Kap.4.2.3) deuten. Einer Deposition eines Absorbers mit guten mikrokristallinen Materialeigenschaften folgt mit zunehmendem  $(S+G)C$  die Abscheidung von Material in der Übergangszone zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum, welches

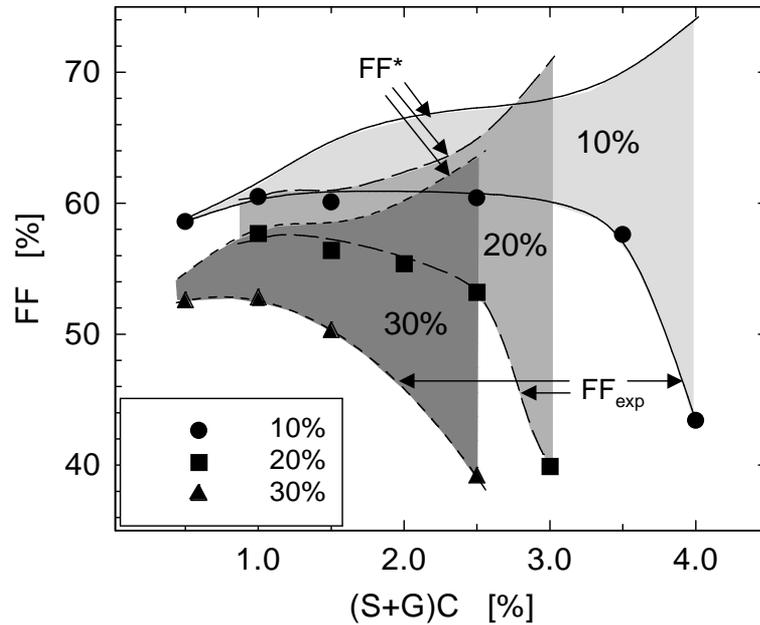
durch eine Ausweitung der Zone heterogenen Wachstums ausgezeichnet ist. Die damit einhergehende Zunahme der Barrieren im gesamten Absorber und insbesondere in der Nähe der P/I Grenzfläche führt zu einem Anstieg der Rekombinationsprozesse. Ebenso wie für die 10% Serie findet man hier jedoch keinen Parameterbereich, der sich durch eine ausreichende Defektpassivierung auszeichnet. Das Verhalten der Diode mit  $\{\text{GC}, (\text{S}+\text{G})\text{C}\} = \{10\%, 0.5\%\}$  kann im Rahmen dieser Interpretation nicht geklärt werden. Für hohe (S+G)C weisen die hohen Rekombinationsverluste auf eine schlechte Materialqualität infolge des hauptsächlich heterogenen Charakters des Absorbers hin. Dennoch wächst für diesen Depositionsbereich der Kurzschlußstrom leicht an. Weder die Absorptionmessungen noch die elektrischen Messungen geben jedoch für die Materialien, die jenseits des Übergangs zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum liegen, eine eindeutige Charakteristik an, die den Anstieg von  $J_{SC}$  klären könnte.

Vergleicht man für die drei verschiedenen Serien den Gewinn in QE in Gegenspannung bei festem (S+G)C, so steigt dieser für alle Wellenlängen deutlich mit wachsendem GC an. Dies weist auf die mit wachsendem GC ansteigende Defektdichte hin (vgl. Kap. 3.2.3).

**Der maximal erreichte Strom** Der maximal erreichte Strom nimmt bei einer Erhöhung des Germangehalts von 10% auf 20% von  $9.1 \text{ mA/cm}^2$  auf  $12.8 \text{ mA/cm}^2$  zu. Für die 30% Serie liegt er jedoch mit  $11.8 \text{ mA/cm}^2$  geringer als jener für 20%. Für kleinere (S+G)C läßt sich in diesem Fall vermutlich ein höherer Strom erreichen. Die Absorptionsdaten (vgl. Kap. 3.2.3) lassen mit wachsendem GC einen deutlich höheren Kurzschlußstrom erwarten. Da die elektronischen Eigenschaften jedoch drastisch schlechter werden, können die photogenerierten Ladungsträger nicht extrahiert werden.

**Das Füllfaktorverhalten** Die Verdünnungsserien zeigen einen ähnlichen Verlauf des Füllfaktors. Einem Anstieg für kleine (S+G)C folgt nach dem Erreichen eines Maximum, das mit zunehmendem GC nach kleineren (S+G)C schiebt, ein deutlicher Abfall. Mit zunehmendem GC sinkt zudem der FF ab. Eine Bewertung dieses Verhaltens gerade im Bereich mit niedrigem (S+G)C gelingt wieder, indem analog zur 10% Verdünnungsserie ein  $\text{FF}^*$  ermittelt wird (für die Definition vgl. Kap.4.2.3).  $\text{FF}^*$  beschreibt das Verhalten einer Diode, wenn die Rekombination photogenerierter Ladungsträger vernachlässigt wird. Ein Vergleich von  $\text{FF}^*$  und den gemessenen FF liefert eine Abschätzung des Einflusses der Rekombinationsprozesse.

Hingewiesen sei an dieser Stelle darauf, daß in den aus den Kenngrößen der Dunkelkennlinien berechneten  $\text{FF}^*$  der Serienwiderstand Berücksichtigung fand. Numerische Eliminierung dieses Serienwiderstandes führt zu einer Erhöhung des FF um bis zu vier Prozentpunkten. Der Serienwiderstand besitzt also hier mitunter schon erheblichen Ein-



**Abbildung 4.15:** Füllfaktor  $FF$  für  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$  (Markierungen sowie untere Trendlinien) und die aus der Superposition zwischen Dunkel- und Photostrom ermittelten Werte für den  $FF$  (obere Trendlinien) als Funktion von  $(S+G)C$ . Die Differenz der beiden Trendlinien ist für jedes  $GC$  eingefärbt.

fluß auf den Füllfaktor. Zudem ist für die Bestimmung einer hypothetischen, auf dem Dunkerverhalten basierenden Hellecharakteristik die Kenntnis des Photostroms notwendig. Die Festlegung dieses Photostroms ist jedoch schwierig, da schon im Kurzschlußfall photogenerierte Ladungsträger rekombinieren.

In Abb. 4.15 sind die kalkulierten  $FF^*$  neben den gemessenen  $FF$  der drei Verdünnungsserien dargestellt. Die gemessenen Werte sind durch Symbole und eine Trendlinie verdeutlicht, die abgeschätzten Werte nur in Form einer Trendlinie. Die Differenz der beiden Trendlinien ist eingefärbt und kann als Maß der Rekombination dienen. Die Trendlinien für die aus dem Dunkerverhalten bestimmten  $FF^*$  zeigen eine steigende Charakteristik mit einer deutlichen Erhöhung bei hohen  $(S+G)C$ . Dies spiegelt das Verhalten der Dunkelkennlinien wieder, die mit steigendem  $(S+G)C$  nach kleineren Stromdichten schieben und somit höhere Füllfaktoren ermöglichen. Da für kleine  $(S+G)C$  die Dunkelkennlinien mit ansteigendem  $GC$  ansteigen, sinken die extrapolierten Werte  $FF^*$ , wenn  $GC$  zunimmt. Ein Vergleich dieser Werte mit den gemessenen Füllfaktoren zeigt nun charakteristische Abhängigkeiten des Diodenverhaltens in Abhängigkeit von  $(S+G)C$  auf. Für kleine  $(S+G)C$  liegen die gemessenen  $FF$  Werte leicht

unterhalb der Trendlinie für  $\text{FF}^*$ . Die Hellcharakteristik wird von der Dunkelkennlinie bestimmt, ohne daß die Rekombination photogenerierter Ladungsträger den Transport schwächt. Da in diesem Parameterbereich der extrapolierte  $\text{FF}^*$  mit zunehmendem GC absinkt, fallen auch die experimentell ermittelten Füllfaktoren ab. Mit weiter ansteigendem  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  folgen die gemessenen Füllfaktoren nicht mehr der Trendlinie für  $\text{FF}^*$ . Sie steigen schwächer und fallen für größere  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  ab, da photogenerierte Ladungsträger als Folge der Ausweitung der Zone heterogenen Wachstums vermehrt durch Barrieren behindert werden und rekombinieren. Da der Übergang zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum mit wachsendem GC zu kleineren  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  schiebt, wird der Bereich hoher Füllfaktoren schmaler. Für wachsendes GC wird zudem die Differenz der Füllfaktoren für ein festes  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  größer, da die Rekombinationsanteile mit wachsendem GC infolge einer höheren Defektdichte steigen. Für die jeweils höchst gewählten  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  der Verdünnungsserien bricht der Füllfaktor gegenüber  $\text{FF}^*$  zusammen. Ebenso wie die starke Zunahme des Diodenidealitätsfaktors der unbeleuchteten Diode ist dies Folge der heterogenen Materialstruktur des hauptsächlich amorphen Materials.

Auch für die Serien mit  $\text{GC} = 20\%$  und  $30\%$  findet sich somit im Gegensatz zu  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden kein ausgedehnter Bereich, in dem die Füllfaktoren nahe den extrapolierten Werten liegen und somit auf eine ausreichende Defektpassivierung des Absorbermaterials hindeuten.

#### 4.3.4 Zusammenfassung

Das Verhalten der beleuchteten Diode erklärt sich aus dem Wechselspiel der Abhängigkeiten der Dunkelkennlinie und der Rekombinationsprozesse von Wasserstoffverdünnung und Germaniumgehalt. Mit wachsendem  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  sinkt für festes GC die Dunkelkennlinie und ermöglicht höhere Füllfaktoren. Diese werden jedoch nicht erreicht, da der Übergang zwischen mikrokristallinem und amorphem Verhalten von einer Zunahme der Rekombinationsprozesse geprägt ist. Diese Rekombinationsprozesse können mit der barrierenreichen Zone heterogenen Wachstums verknüpft werden. Da mit wachsendem GC für festes  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  zum einen die Dunkelkennlinien ansteigen und zum anderen die Defektdichte der Absorbermaterialien ansteigt, verschlechtert sich der FF mit zunehmendem Germaniumgehalt. Der Übergang zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum verschiebt sich mit wachsendem GC nach kleineren  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  und infolgedessen verengt sich der Bereich, in dem gute Absorbereigenschaften eine gute Diodenperformance mit hohen Füllfaktoren ermöglichen, ein.

## 4.4 Optimierungsmöglichkeiten für $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ -Dioden

In den vorangehenden zwei Kapiteln wurden über den Germaniumgehalt während der Deposition des Absorbers der Germaniumgehalt variiert und durch die Wasserstoffverdünnung in erster Linie die strukturellen Eigenschaften des Absorbers variiert. Dieses Kapitel umfasst Untersuchungen, die der Optimierung der Diode dienen. Grob können diese in drei Gruppen eingeteilt werden.

- *Variation der Depositionsparameter des Absorber*  
Hier wird als zusätzlicher Parameter die ins Plasma eingekoppelte Leistung während der Deposition verändert.
- *Variation des Absorberdesigns*  
Die Schichtdicke des Absorbers wird variiert, um die Stromausbeute zu erhöhen.
- *Variation des Diodendesigns*  
Sowohl die optische Einkopplung in den Absorber als auch der optische Weg im Absorber kann durch eine Optimierung des Diodendesigns erhöht werden. Hier werden die Anwendung rauher Substrate und effizienter Rückreflektoren untersucht.

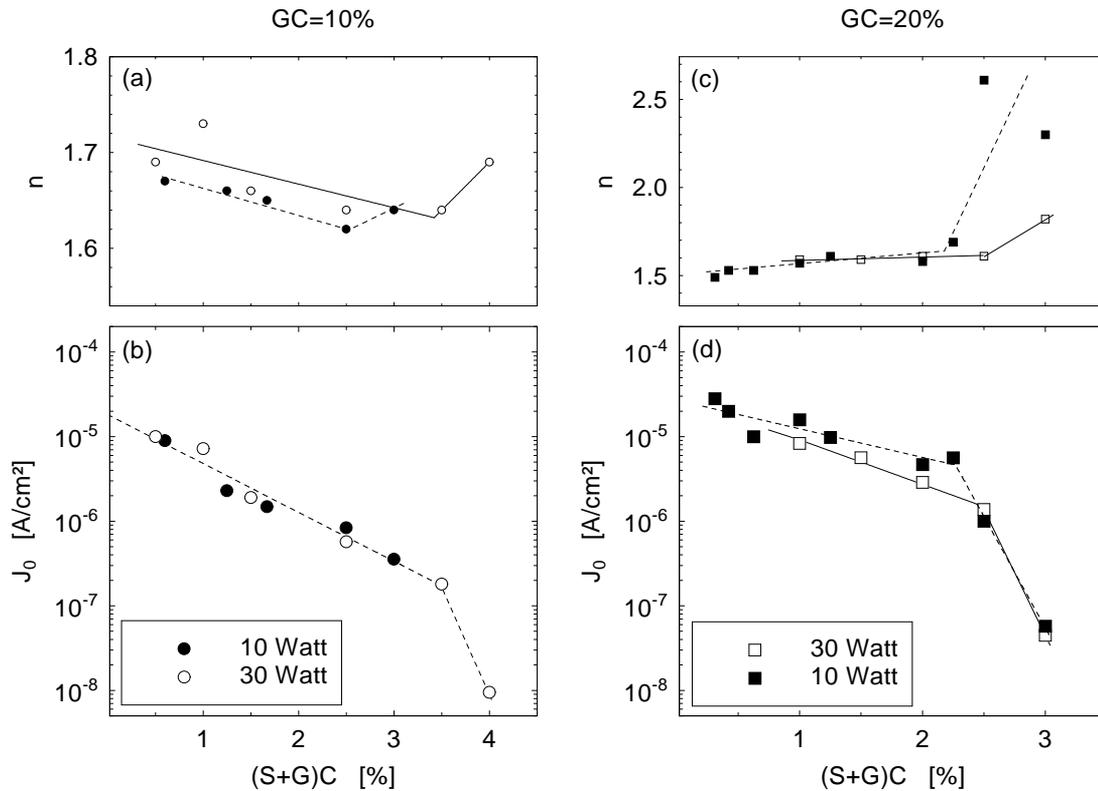
### 4.4.1 Depositionsparameter des Absorbers: Die Leistung

#### Präparation

Ergänzend zu den bisherigen Serien mit einer Depositionsleistung von 30 W wurden zwei Serien von Dioden mit  $\text{GC} = 10\%$  und  $20\%$  untersucht, deren Absorber bei einer eingestellten Leistung von 10 W und verschiedener Verdünnung zwischen  $(\text{S}+\text{G})\text{C} = 0.3\%$  und  $3.0\%$  abgeschieden wurde. Die anderen Präparationsbedingungen sind mit denen des vorangegangenen Kapitels 4.3.1 identisch. Auch die Struktur der Diode mit einem 200 nm dünnen Absorber ist unverändert.

#### Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

**Die Diode im Dunkeln** Für die beiden Verdünnungsserien, die mit einer Leistung von 10 W deponiert wurden, wurden Dunkelkennlinien aufgenommen. Abbildung 4.16 zeigt die aus den Serien mit  $\text{GC} = 10\%$  und  $\text{GC} = 20\%$  ermittelten Diodenidealitätsfaktoren und Sättigungsstromdichten im Vergleich mit Ergebnissen der Verdünnungsserien bei 30 Watt. Die 10% Serie für 10 W (Abb. 4.16 (b)) zeigt einen exponentiellen Abfall der Sättigungsstromdichte bei Variation von  $(\text{S}+\text{G})\text{C}$  zwischen  $0.3\%$  und  $3.0\%$ , der mit



**Abbildung 4.16:** Diodenidealitätsfaktor  $n$  bzw. Sättigungsstromdichte  $J_0$  für  $GC = 10\%$  in (a) bzw. (b) und für  $GC = 20\%$  in (c) bzw. (d) als Funktion von  $(S+G)C$  für die Depositionsleistungen von 10 W und 30 W.

dem Abfall der 30 W Serie annähernd übereinstimmt. Ein starker Einbruch für hohe  $(S+G)C$  ist bis zu 3.0% noch nicht zu registrieren. Die Idealitätsfaktoren der 10 W Serie verhalten sich ebenso ähnlich wie die der 30 W Serie (Abb. 4.16 (a)). Der leichte Anstieg für  $(S+G)C = 3.0\%$  mag hier auf einen Übergang zum amorphen Wachstum des Absorbers hindeuten.

Die Verdünnungsserie mit  $GC = 20\%$  zeigt in Abb. 4.16 (d) für kleine  $(S+G)C$  bis zu 2.25% ein stark streuendes, näherungsweise exponentiell abfallendes Verhalten für  $J_0$ , bevor  $J_0$  für höhere  $(S+G)C$  zwischen 2.25% und 3.0% um zwei Größenordnungen abfällt. Der Verlauf differiert leicht von jenem für die 20% Serie bei 30W. Der Punkt, an dem  $J_0$  stark abfällt, schiebt leicht zu kleineren  $(S+G)C$  und deutet auf eine Verschiebung der Übergangsregion zwischen mikrokristallin und amorphem Wachstum hin. Im mittleren Verdünnungsbereich liegt  $J_0$  der 10 W Serie leicht oberhalb der Werte der 30 W Serie. Dies kann Folge einer leicht verkleinerten Bandlücke oder einer Zunahme an Defekten sein. Der Verlauf der Idealitätsfaktoren bestätigt die Tendenzen

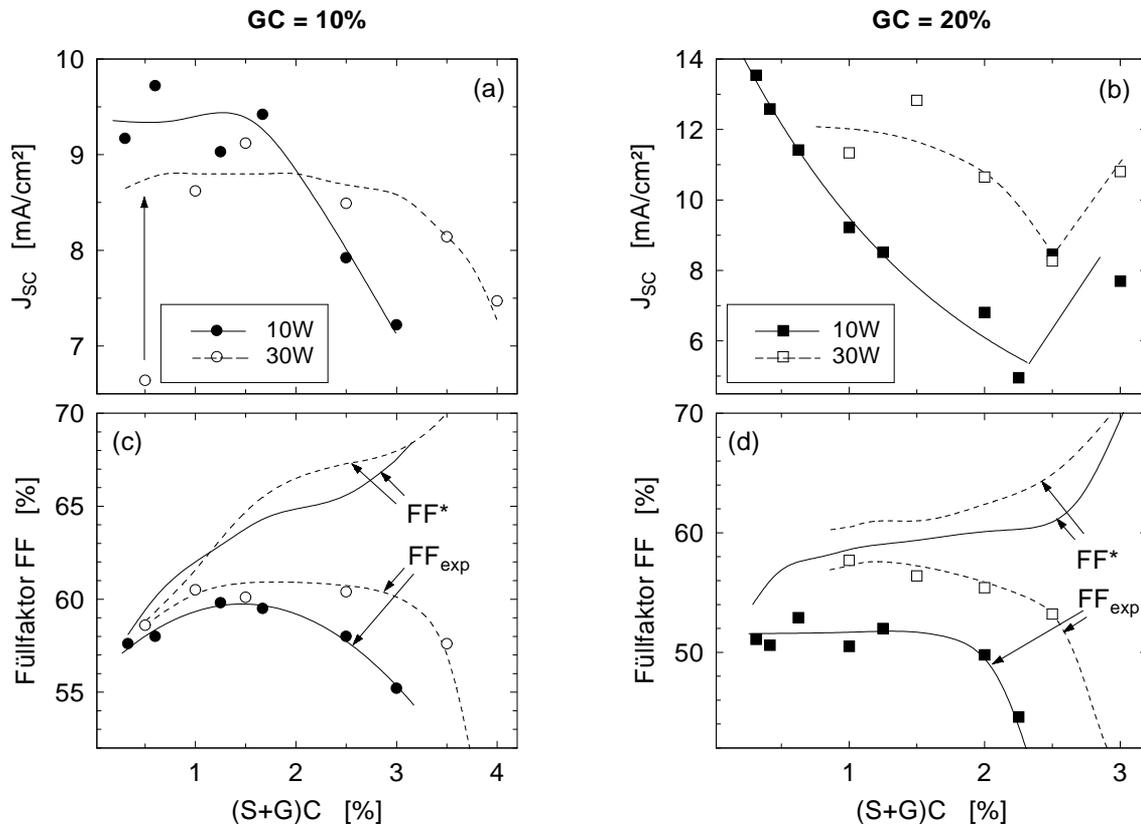
(Abb. 4.16 (c)). Für kleine (S+G)C steigt  $n$  ähnlich der 30 W Serie leicht an und erhöht sich schon für (S+G)C = 2.5% auf Werte um 2.8, während ein ähnlicher Sprung für die 30 W Serie erst bei (S+G)C = 3.0% beobachtet wird.

Der Vergleich der Verdünnungsserien mit unterschiedlicher Leistung zeigt, daß sich der Übergangsbereich zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum mit abnehmender Leistung leicht zu kleineren (S+G)C verschiebt. Dies zeigten schon die Materialuntersuchungen an Schichten verschiedener Leistung in Kapitel 3. SIMS und Ramanmessungen (vgl. Tab. 3.1) belegten, daß mit niedrigerer Leistung unter ansonsten identischen Depositionsbedingungen mehr Germanium eingebaut wird. In PDS Messungen (Abb. 3.15) wurde deutlich, daß mit niedrigerer Leistung die Bandlücke sich vermindert und die Defektdichte zunimmt. Dies kann neben der Verschiebung des Übergangsbereiches die erhöhte Sättigungsstromdichte für kleine (S+G)C der 20% Serie bei 10 W erklären.

Vetterl (2001) beobachtet jedoch auch bei  $\mu\text{C-Si:H}$  Dioden eine Verschiebung des Übergangsbereiches zu kleinerem (S)C mit abnehmender Leistung, so daß davon ausgegangen werden muß, daß die Zunahme des Germaniumgehalts nicht die einzige Ursache der Verschiebung darstellt.

**Die beleuchtete Diode** Abb. 4.17 stellt den Vergleich der Kurzschlußströme und Füllfaktoren zwischen den Serien mit verschiedener Leistung für GC = 10% und für GC = 20% dar. Auf die Darstellung der offenen Klemmenspannung  $V_{OC}$  wird hier verzichtet. Ein ansteigendes  $V_{OC}$  mit wachsendem (S+G)C erweist sich auch für die 10 W Serie hauptsächlich als Widerspiegelung des Dunkelkennlinienverhaltens.

Die in Abb. 4.17 (a) dargestellten  $J_{SC}$  Verläufe der beiden Verdünnungsserien bei 10 W und 30 W für GC = 10% weisen die gleiche Tendenz als Funktion von (S+G)C auf. Für kleine (S+G)C ist  $J_{SC}$  jedoch für die Verdünnungsserie mit 10 W gegenüber der Verdünnungsserie mit 30 W leicht erhöht. Des weiteren fällt  $J_{SC}$  schon bei 2.5% signifikant ab, während dies für die 30W Serie bei 3.5% geschieht. Die Kurzschlußströme der 20% Verdünnungsserien bei 10 W und 30 W (Abb. 4.17 (b)) zeigen ähnliche Ergebnisse. Für kleine (S+G)C übersteigt die Stromdichte der 10 W Serie mit einem sehr hohen Wert von 13.6 mA/cm<sup>2</sup> für (S+G)C = 0.3% deutlich die Stromdichten für 30W. Mit zunehmenden (S+G)C fällt jedoch  $J_{SC}$  der 10 W Serie deutlich schneller als die 30 W Serie ab und erreicht bei (S+G)C = 2.25% nur noch ein  $J_{SC}$  von 5.0 mA/cm<sup>2</sup>, bevor  $J_{SC}$  für höhere (S+G)C wieder leicht ansteigt. Für die 30 W Serie findet der Einbruch in  $J_{SC}$  erst bei einem höheren (S+G)C von  $\sim 2\%$  statt. Zudem ähnelt dieser Verlauf der 20% Serie bei 10 W stark dem Verhalten von  $J_{SC}$  für GC = 30% bei einer Leistung von 30W. Diese Ergebnisse reflektieren also auch hier deutlich den höheren Einbau von Germanium und die Verschiebung des Übergangsbereiches bei niedrigerer Leistung. Als



**Abbildung 4.17:** Die Abbildung (a) und (b) zeigt den Vergleich der Kurzschlußströme für (a)  $GC = 10\%$  und (b)  $GC = 20\%$  als Funktion von  $(S+G)C$  bei zwei Leistungen 10 W und 30 W. Für  $GC = 10\%$  in (c) und  $GC = 20\%$  in (d) ist der Vergleich der gemessenen Füllfaktoren  $FF$  (Markierungen sowie untere Trendlinien) und der aus der Superposition zwischen Dunkel- und Photostrom ermittelten Werte für den  $FF$  (obere Trendlinien) als Funktion von  $(S+G)C$  für zwei verschiedene Leistungen 10 W und 30 W dargestellt.

Folge dessen erhöht sich der maximal erreichbare Kurzschlußstrom.

Die Betrachtung der Füllfaktoren bestätigt die bisherigen Ergebnisse. In Abbildung 4.17(c) und (d) sind neben den gemessenen  $FF$  (Symbole und untere Trendlinie) die Werte  $FF^*$  (nur obere Trendlinie) dargestellt, die in Kapitel 4.2.3 eingeführt worden sind. Die Differenz der beiden Werte gilt als Maß der Rekombination photogenerierter Ladungsträger. Für die 10% Serie zeigen die Füllfaktoren bei 10 W einen ähnlichen Verlauf wie bei 30 W. Sie sind jedoch für kleine  $(S+G)C$  leicht erniedrigt und sinken schon ab  $(S+G)C = 2.0\%$  deutlich (Abb. 4.17 (c)). Aus dem Vergleich der Differenzen der Trendlinien läßt sich vermuten, daß die Rekombination über den gesamten Verdünnungsbereich für 10 W größer als für 30 W ist. Der bei niedriger Leistung erhöhte

Germaniumanteil führt zu einer höheren Defektdichte und somit zu einer Absenkung von FF. Zudem setzt aufgrund der Verschiebung des Übergangs zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum der Abfall des FF bei kleinerem (S+G)C ein. Der Vergleich der Verdünnungsserien bei 20% in Abb. 4.17 (d) bringt ähnliche Resultate.

## 4.4.2 Absorberdesign: Dickenvariation

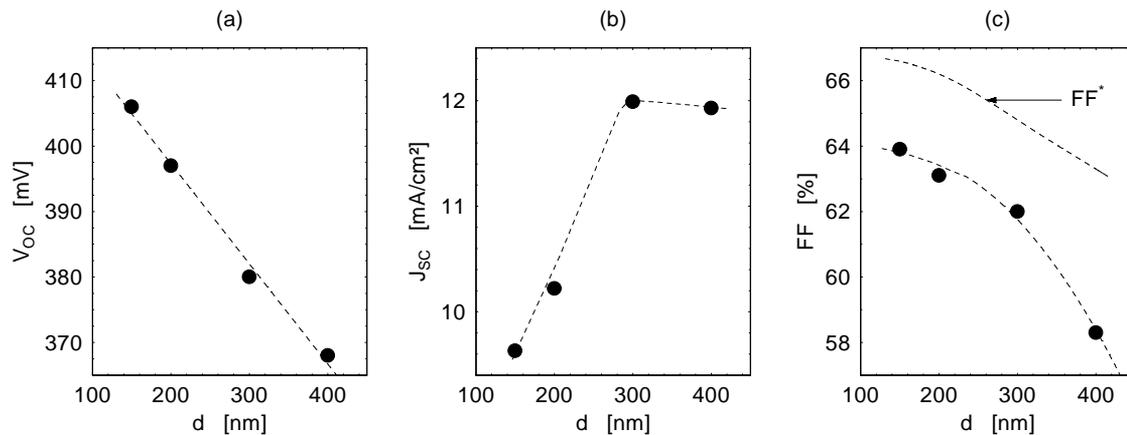
### Präparation

Für einen ausgewählten Parametersatz wurde eine Serie deponiert, in der die Dicke der Absorberschicht variiert wurde. Die Gradierung des Germangehaltes blieb jedoch auf die vorderen und hinteren 20 nm der Absorberschicht beschränkt. Die Wasserstoffverdünnung wurde zu  $(S+G)C = 2.5\%$  gewählt, da der FF der entsprechenden Diode mit einer 200 nm dünnen Absorberschicht weder von der Dunkelkennliniencharakteristik noch von Rekombinationsprozessen stark limitiert wurde und einen hohen Füllfaktor aufwies. Die I-Schichtdicken wurden zu  $d = 150$  nm, 200 nm, 300 nm und 400 nm gewählt.

### Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

**Die Diode im Dunkeln** Auf eine graphische Darstellung der Dunkelkennlinien wird verzichtet. Eine Analyse ergibt, daß die Sättigungsstromdichte  $J_0$  von  $0.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  für  $d = 150$  nm um den Faktor 2 auf  $1.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  für  $d = 400$  nm steigt. Der Diodenfaktor fällt hingegen leicht von 1.64 auf 1.58 ab. Der Anstieg der Sättigungsstromdichte mit zunehmender Dicke des Absorbers läßt sich im Rahmen des Shockleymodells erläutern, da der Rekombinationsstrom, der für PIN Dioden die Volumenrekombination umfaßt, linear mit der Breite der Raumladungszone ansteigt.

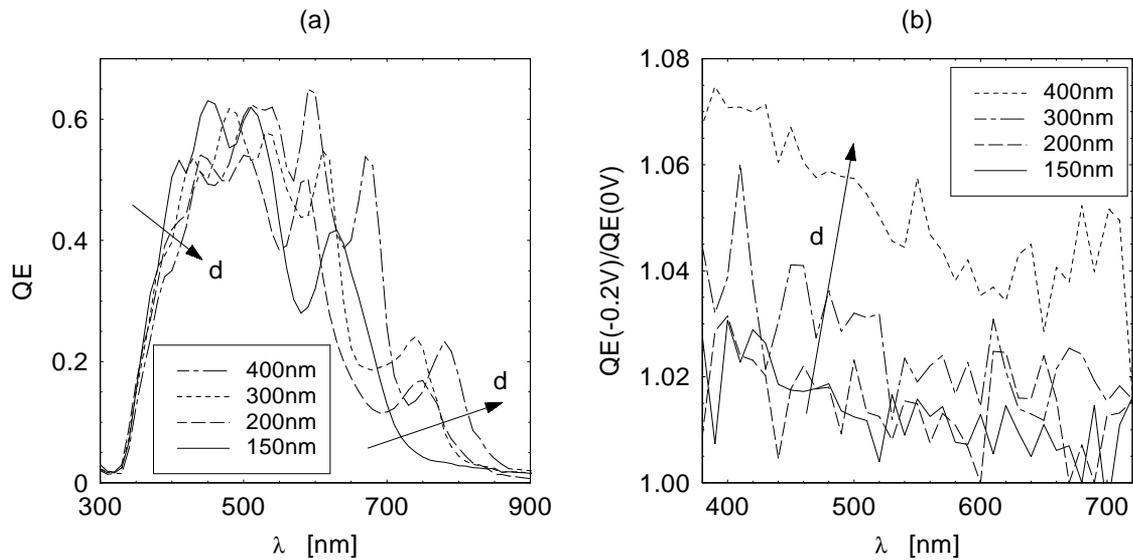
**Die beleuchtete Diode** Abb. 4.18 zeigt den Verlauf der offenen Klemmenspannung  $V_{OC}$  in (a), des Kurzschlußstroms  $J_{SC}$  in (b) und des Füllfaktors FF in (c) in Abhängigkeit der Absorberschichtdicke. Die offene Klemmenspannung  $V_{OC}$ , die mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, folgt wieder eng dem Verhalten der Dunkelkennlinien. Der Kurzschlußstrom  $J_{SC}$  steigt von  $9.5 \text{mA}/\text{cm}^2$  für  $d = 150$  nm auf  $12 \text{mA}/\text{cm}^2$  für  $d = 300$  nm an. Eine weitere Erhöhung der I-Schichtdicke auf 400 nm bringt keinen Zugewinn in  $J_{SC}$  mehr. Der Zuwachs des Stromes wird durch die Rekombination photogenerierter Ladungsträger über die erhöhte Zahl der Defekte im Volumen und der abnehmenden Feldstärke in der Raumladungszone ( $E \sim U/d$ ) limitiert. Diese Deutung wird auch durch das Verhalten des Füllfaktors unterstützt. Dieser fällt kontinuierlich von ungefähr 64% für  $d = 150$  nm auf 58% für  $d = 400$  nm ab. Der Vergleich mit den ergänzend



**Abbildung 4.18:** (a) Offene Klemmspannung  $V_{OC}$ , (b) Kurzschlußstrom  $J_{SC}$  und (c) Füllfaktor  $FF$  der Dioden bei  $(G)C = 10\%$  und  $(S+G)C = 2.5\%$  als Funktion der Absorberschichtdicke. In (c) ist ergänzend  $FF^*$  eingetragen, der einen unter Absehung von Rekombination photogenerierter Ladungsträger berechneten Füllfaktor anzeigt.

ingezeichneten extrapolierten Füllfaktoren  $FF^*$ , die mit wachsender Dicke infolge eines ansteigenden Dunkelstromes absinken, zeigt, daß für die Diode mit  $d = 400$  nm die Rekombination photogenerierter Ladungsträger gegenüber den dünneren Dioden zunimmt.

Abb. 4.19 (a) zeigt die Darstellung der Quanteneffizienzen dieser Dickenserie. Eine Interpretation der Daten wird hier erschwert, da die Interferenzstruktur stark von den Schichtdicken geprägt wird. Für die dünne Diode mit  $d = 150$  nm wird eine hohe Quanteneffizienz im kurzwelligen und eine geringe QE im langwelligen Spektralbereich gefunden. Während mit zunehmender Dicke die abfallende Flanke der QE nach höheren Wellenlängen schiebt, fällt im kurzwelligen Spektralbereich die Quanteneffizienz ab, da das Feld über die intrinsische Schicht abnimmt und die generierten Ladungsträger verstärkt rekombinieren. Diese erhöhten Rekombinationsprozesse und deren Lokalisierung in der Nähe des P/I Grenzfläche bestätigt die Messung der spannungsabhängigen Quanteneffizienzen in Abb. 4.19 (b):  $QE(-0.2V)/QE(0V)$  steigt mit zunehmender Dicke über den gesamten Spektralbereich an und nimmt zum kurzwelligen Spektralbereich hin zu.

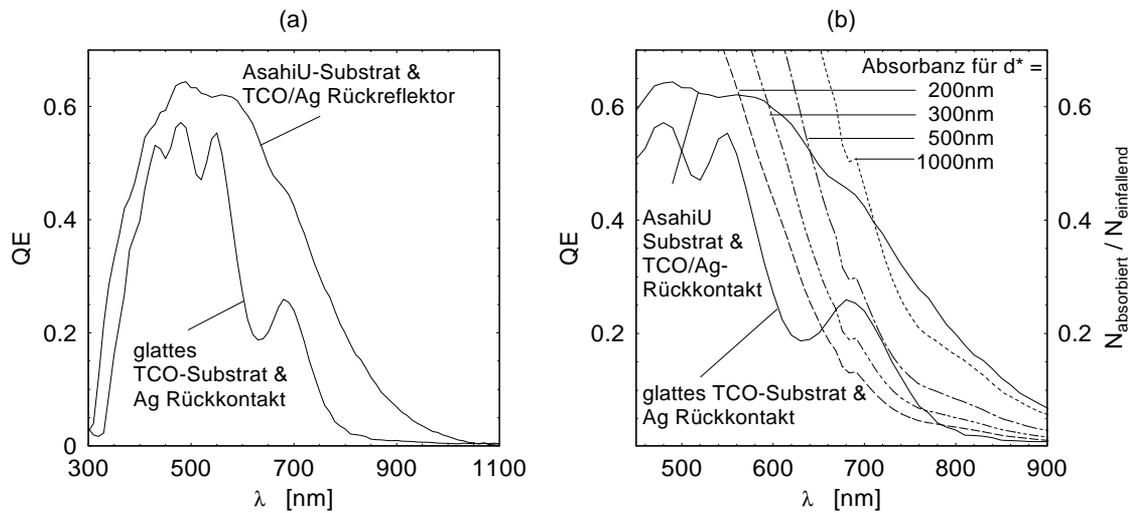


**Abbildung 4.19:** (a) Quanteneffizienzen  $QE$  bei einer Spannung von  $0V$  und (b) relativer Gewinn  $QE(-0.2V)/QE(0V)$  der Dioden der Dickenserie bei  $(G)C = 10\%$  und  $(S+G)C = 2.5\%$ .

### 4.4.3 Diodendesign: Rauhe Substrate und effiziente Rückreflektoren

#### Präparation

Als rauhes Substrat wurde kommerziell erhältliches 'AsahiU'-Typ TCO Glas verwendet, deren leitfähige, transparente Schicht aus  $\text{SnO}$  besteht. Um eine Reduktion des  $\text{SnO}$  durch das wasserstoffreiche Plasma zu vermeiden, wurde auf das AsahiU Glas eine wenige Monolagen dünne Chromschicht aufgebracht. Diese Chromschicht führt zu einer leichten Verschlechterung der Transmissionseigenschaften. Als Rückreflektor wurde ein Stapel aus einer 80 nm dünnen TCO Schicht ( $\text{ZnO:Al}$ ) und einer 700 nm dicken Silberschicht abgeschieden. Dieses Rückkontaktdesign wird auch standardmäßig in  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden eingesetzt (Kluth, 2001). Aus den Verdünnungsserien für  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$  wurden die Dioden mit jener Wasserstoffverdünnung ausgewählt, die für Füllfaktor und Kurzschlußstrom auf glattem Substrat hohe Werte ermöglichten. So wurden die drei Dioden  $\{GC, (S+G)C\} = \{10\%, 2.5\%\}$ ,  $\{20\%, 1.0\%\}$  und  $\{30\%, 0.5\%\}$  auf rauhem Substrat und mit  $\text{ZnO/Ag}$ -Rückkontakt präpariert und deren Bauelementeigenschaften mit den entsprechenden Eigenschaften glatter Strukturen mit Ag Rückkontakt verglichen.



**Abbildung 4.20:** (a) Quanteneffizienzen  $QE$  der Diode mit  $GC = 10\%$  und  $(S+G)C = 2.5\%$  auf glattem TCO Substrat und Silber Rückkontakt sowie auf rauhem AsahiU Typ Glas mit TCO/Silber Rückreflektor; (b) Vergleich der absteigenden Flanken der Quanteneffizienz der Diode mit  $GC = 10\%$  und  $(S+G)C = 2.5\%$  sowohl auf rauhem AsahiU Substrat und ZnO/Ag Rückreflektor als auch auf glattem ZnO mit Ag Rückkontakt mit den aus den Absorptionsdaten gewonnenen Absorbanzen bei einfachem Durchgang und bei verschiedener Dicke 200nm, 300nm, 500nm und 1000nm.

## Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Der Einfluß des veränderten Bauelementdesign wird zu Beginn anhand der Diode für  $GC = 10\%$  und anschließend für verschiedene Germengehalt dargestellt und diskutiert.

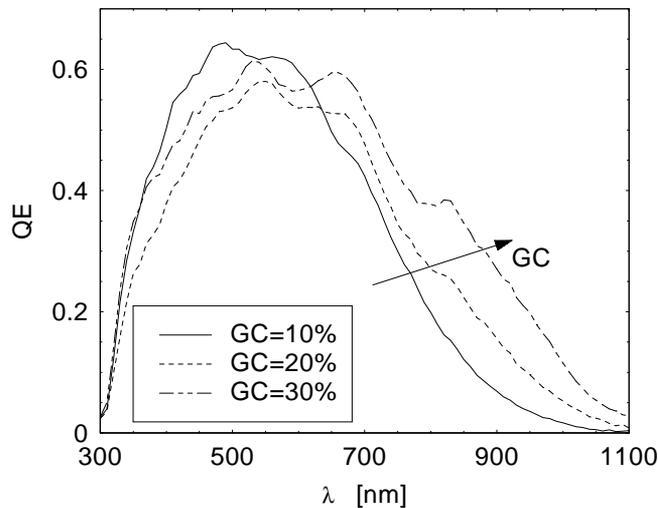
**Die Diode mit  $\{GC, (S+G)C\} = \{10\%, 2.5\%\}$**  Die Kenndaten der Hellkennlinien für die Diode mit  $GC = 10\%$  und  $(S+G)C = 2.5\%$  verändern sich unter Variation des Diodendesigns wie folgt. Für die Diode auf rauhem Substrat sinken gegenüber der glatten Struktur  $V_{OC}$  von 392mV auf 380mV und FF von 63.8% auf 59.9%. Die Kurzschlußstromdichte steigt jedoch deutlich von 9.4 mA/cm<sup>2</sup> auf 15.7 mA/cm<sup>2</sup> an. Die Veränderungen in  $V_{OC}$  und FF werden hauptsächlich durch das Dunkelkennlinienverhalten der Dioden bestimmt und können durch ein leicht verändertes Schichtwachstum auf rauhem Substrat oder durch eine Modifikation infolge des TCO Sputterprozesses bedingt sein.

Um die Erhöhung des Kurzschlußstromes um 67% zu klären, ist in Abb. 4.20 (a) der Vergleich der Quanteneffizienzen der beiden Konfigurationen dargestellt. Die QE der rauhen Struktur zeigt keine Interferenzstrukturen, da die Lichtausbreitung durch die Streuung am rauhen Substrat größtenteils inkohärent ist. Desweiteren liegt die QE

im gesamten Spektralbereich oberhalb der QE der glatten Struktur. Im kurzwelligen Spektralbereich steigt QE der rauhen Struktur schon für Wellenlängen über 310 nm gegenüber  $\lambda = 330$  nm der glatten Struktur. Dies ist Folge der unterschiedlichen Transmissionseigenschaften der Substrate, da das AsahiU Substrat schon für kleinere Wellenlängen transparent wird. Im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 600 nm läßt sich die Erhöhung der QE durch eine reduzierte Reflexion der Struktur erklären. Im langwelligen Spektralbereich erhöht sich die QE, da die abfallende Flanke der QE zu langen Wellenlängen schiebt. Diese Flanke verschiebt sich um annähernd 100 nm im Vergleich zur glatten Struktur, da sowohl durch die Streuung am rauhen Substrat als auch durch Reflexion am TCO/Ag-Rückkontakt der Weg des Lichtes im Absorber verlängert wird. Abbildung 4.20 (b) zeigt den Versuch, diese Wegverlängerung aus Absorptionsdaten abzuschätzen. Dazu wurde analog zu den Berechnungen für Abb. 4.6 die Absorbanz einer glatten Schicht mit variiertter Dicke unter Vernachlässigung von Reflexionen berechnet, falls das Licht nur einmal durch die Schicht hindurchläuft. Die dieser Berechnung zugrundeliegenden Absorptionskoeffizienten wurden den optischen Untersuchungen entnommen, auch wenn die Absorptionsdaten einer Einzelschicht nur näherungsweise auf eine in die Diode eingebaute Absorberschicht übertragbar sind. Neben diesen Daten der Absorbanz für Schichtdicken von 200 nm, 300 nm, 500 nm und 1000 nm sind die beiden Ergebnisse der experimentellen QE Messungen eingefügt. Die QE der 200 nm dünnen, glatten Diode liegt für Wellenlängen  $\lambda > 650$  nm oberhalb der für eine Schichtdicke von 200 nm kalkulierten Absorbanz. Dies ist kein Widerspruch, da auch in der glatten Probe Reflexionen am Rückkontakt auftreten. Die rauhe Struktur weist jedoch eine Quanteneffizienz auf, die auf Weglängen von mehr als  $1\mu\text{m}$  hindeuten. Der optische Weg wird über Mehrfachreflexionen an den Grenzflächen, die zu einem *light trapping* Effekt führen können (Löfl et al., 1997), verlängert.

{GC,(S+G)C}	FF [%]		$V_{OC}$ [mV]		$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	
	glatt	rauh	glatt	rauh	glatt	rauh
{10%, 2.5%}	63.8	59.9	392	380	9.4	15.7
{20%, 1.0%}	57.7	52.7	302	275	11.3	16.2
{30%, 0.5%}	52.5	45.5	229	196	11.8	18.6

**Tabelle 4.2:** Solarzellenparameter FF,  $V_{OC}$  und  $J_{SC}$  für die Dioden mit {GC,(S+G)C} = {10%, 2.5%}, {20%, 1.0%} und {30%, 0.5%} auf glattem TCO Substrat mit Silber-rückreflektor und auf rauhem AsahiU Typ Glas mit TCO/Silber Rückreflektor.



**Abbildung 4.21:** Quanteneffizienzen  $QE$  der Dioden mit  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$  ( $(S+G)C$  gewählt respektive zu  $2.5\%$ ,  $1.0\%$  und  $0.5\%$ ) auf rauhem AsahiU Typ Glas mit TCO/Silber Rückreflektor.

**Die Dioden mit verschiedenem Germengehalt** Präpariert und untersucht man die weiteren ausgewählten Dioden mit  $GC = 20\%$  und  $GC = 30\%$ , so ergibt sich für die Kenngrößen  $FF$ ,  $V_{OC}$  und  $J_{SC}$  der Vergleich, der in Tabelle 4.2 dokumentiert ist. Die Füllfaktoren der rauhen Strukturen liegen stets niedriger als jene der glatten Strukturen und fallen mit größer werdendem  $GC$  ab. Dies spiegelt sowohl den Beitrag sowohl des Dunkelstroms als auch des Serienwiderstandes wider. Die offene Klemmenspannungen  $V_{OC}$  der rauhen Strukturen liegen zwischen  $12\text{ mV}$  und  $33\text{ mV}$  unterhalb der der glatten Strukturen, obwohl der Photostrom ansteigt. Der ansteigende Dunkelstrom überkompensiert diesen Effekt jedoch.

Der Kurzschlußstrom  $J_{SC}$  steigt für die rauhen Strukturen um bis zu  $67\%$  an. Dieser Anstieg wurde für die Diode mit  $\{GC, (S+G)C\} = \{10\%, 2.5\%\}$  schon in Abb. 4.20 (a) erläutert. Abb. 4.21 zeigt die Quanteneffizienzen im Kurzschlußfall für die drei rauhen Strukturen mit TCO/Ag Rückkontakt für  $GC = 10\%$ ,  $20\%$  und  $30\%$ . Sie weisen nur schwache Interferenzstrukturen auf. Das uneinheitliche Verhalten der  $QE$  im kurzwelligen Spektralbereich ist schwer zu erklären, da die drei Absorber zwar in der Nähe des Übergangs zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum deponiert wurden, der Einfluß des Nukleationsbereiches jedoch nicht vergleichbar ist. Die abfallende Flanke der  $QE$  schiebt mit wachsendem  $GC$  deutlich nach höheren Wellenlängen, da der Absorptionskoeffizient im langwelligen Spektralbereich mit wachsendem  $GC$  zunimmt. Dies führt zu einer Erhöhung der Kurzschlußstromdichte mit wachsendem  $GC$

von  $15.7 \text{ mA/cm}^2$  über  $16.2 \text{ mA/cm}^2$  zu  $18.5 \text{ mA/cm}^2$  (Tab. 4.2). Für die Anwendung als NIR Detektor ist ein Vergleich der QE für hohe Wellenlängen ( $\lambda = 1 \mu\text{m}$ ) interessant. Hier steigt QE von 1.6% für die rauhe Struktur bei  $\text{GC} = 10\%$  auf 11.5% für  $\text{GC} = 30\%$ .

Das Potential dieser Entwicklung des Diodendesigns zeigt eine germaniumreiche  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  PIN Diode auf, deren 200 nm dünner Absorber mit Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) anstelle von Monosilan präpariert wurde (Krause et al., 1999). Der hohe Germaniumgehalt von ca. 60%, die effiziente Streuung und Reflexion an Vorder- und Rückseitenkontakt führen dazu, daß die absteigende Flanke der Quanteneffizienzen sich im Vergleich zu der oben diskutierten Diode mit  $\{\text{GC}, (\text{S}+\text{G})\text{C}\} = \{30\%, 0.5\%\}$  um weitere 40 nm ins NIR schiebt, so daß die Quanteneffizienz bei  $\lambda = 1.1 \mu\text{m}$  19% beträgt. Der Kurzschlußstrom steigt für diese PIN Diode auf  $25 \text{ mA/cm}^2$ .

#### 4.4.4 Zusammenfassung

Vergleicht man die Optimierungslinien, so wird deutlich, daß trotz der Gewinne, die durch dickere Absorberschichten und effiziente Lichteinkopplung erreicht werden, das Hauptaugenmerk weiterer Optimierungsarbeit auf die Verbesserung der Materialeigenschaften gelegt werden muß. Die Variation der Depositionsleistung bietet hier nur einen Ansatzpunkt. Eine weitere Möglichkeit könnte eine Erniedrigung der Depositionstemperatur sein, um die vermutete Desorption von Wasserstoff aus dem Material zu verhindern. Erst mit einem defektärmeren Absorber kann eine Verbreiterung der intrinsischen Schicht über  $0.5 \mu\text{m}$  zu einer deutlich höheren Stromausbeute bei hohem Füllfaktor führen. Der Einsatz von rauhen Substraten bzw. anderen Substratkonfigurationen verspricht darüberhinaus einen zusätzlichen Stromgewinn gerade im NIR Spektralbereich. Das Potential dieser Optimierungsarbeit demonstriert eine Diode mit einer Absorberschichtdicke von 200 nm, deren Kurzschlußstrom  $25 \text{ mA/cm}^2$  und deren NIR Quanteneffizienz bei  $\lambda = 1.1 \mu\text{m}$  einen hohen Wert von 19% erreichten.

## 4.5 Entwicklung von $\mu\text{c-Ge:H}$ -Dioden

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Entwicklung von Bauelementen mit einem  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Absorber ( $x < 0.6$ ) dargestellt. In diesem Kapitel werden PIN Dioden untersucht, deren Absorberschicht zum großen Teil aus mikrokristallinem Germanium ( $\mu\text{c-Ge:H}$ ) besteht.

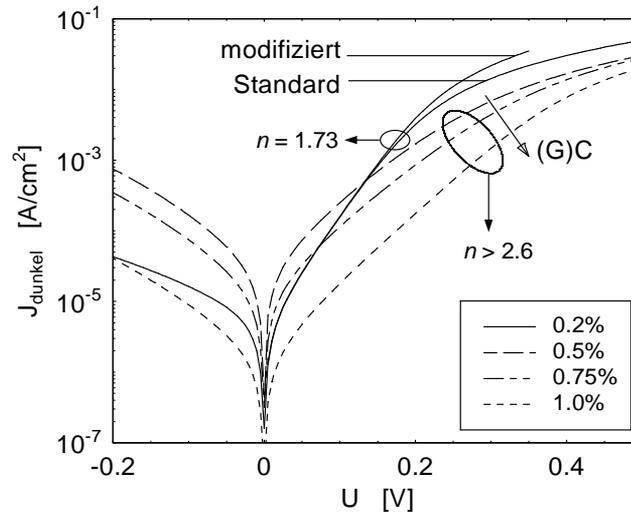
### 4.5.1 Präparation

Die  $\mu\text{c-Ge:H}$  Dioden wurden auf glattem ZnO:Al abgeschieden, das auf Glas gesputtert wurde. Als Rückkontakt wurde eine 700 nm dicke Ag Schicht aufgedampft. Ähnlich wie die  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Dioden wurden eine p-dotierte mikrokristalline und eine n-dotierte amorphe Siliziumschicht genutzt, da die Deposition dotierter Germaniumschichten nicht möglich war. Da eine abrupter Wechsel der Depositionsgase Silan und German an der P/I-Grenzfläche zu einer schlechten Diodenqualität führte, wurde der Absorber mithilfe von gradierten Kompositionsschichten folgendermaßen deponiert:

- (a) eine 30 nm dünne Pufferschicht, in der die Komposition von Silizium zu Germanium über eine kontinuierliche Änderung der Prozeßgase von Silan zu German variierte;
- (b) eine 50 nm dünne mikrokristalline Germaniumschicht;
- (c) eine 30 nm dünne Pufferschicht mit einer Kompositionsgradierung von Germanium zu Silizium.

Die Wasserstoffverdünnung wurde während der Abscheidung des Absorbers konstant gehalten. Auch in diesem Kapitel steht die Untersuchung einer Verdünnungsserie im Vordergrund. (G)C wurde dabei zu 0.2%, 0.35%, 0.5%, 0.75% und 1.0% gewählt. Hier sei auf die von GC zu unterscheidende Definition mit  $(\text{G})\text{C} = [\text{GeH}_4]/[\text{H}_2]$  hingewiesen. Um den Einfluß eines Serienwiderstandes abzuschätzen, wurde die Diode mit  $(\text{G})\text{C} = 0.2\%$  nicht allein in der standardisierten Kontaktkonfiguration vermessen, sondern in ihrer Kontaktkonfiguration modifiziert. Durch Verringerung des Weges, den die Ladungsträger durch das TCO zu den Silberleitungsbahnen zurücklegen, konnte der Serienwiderstand halbiert werden.

Bei Raumtemperatur zeigen Germaniumdioden einen hohen Dunkelstrom. Um diesen zu mindern, wurden die Dioden bei Temperaturen zwischen 200 K und 300 K vermessen. Der Darstellung der experimentellen Ergebnisse für die niedrige Temperatur von 200 K wird daher an zwei ausgewählten Proben die Betrachtung bei variiertem Temperatur folgen.



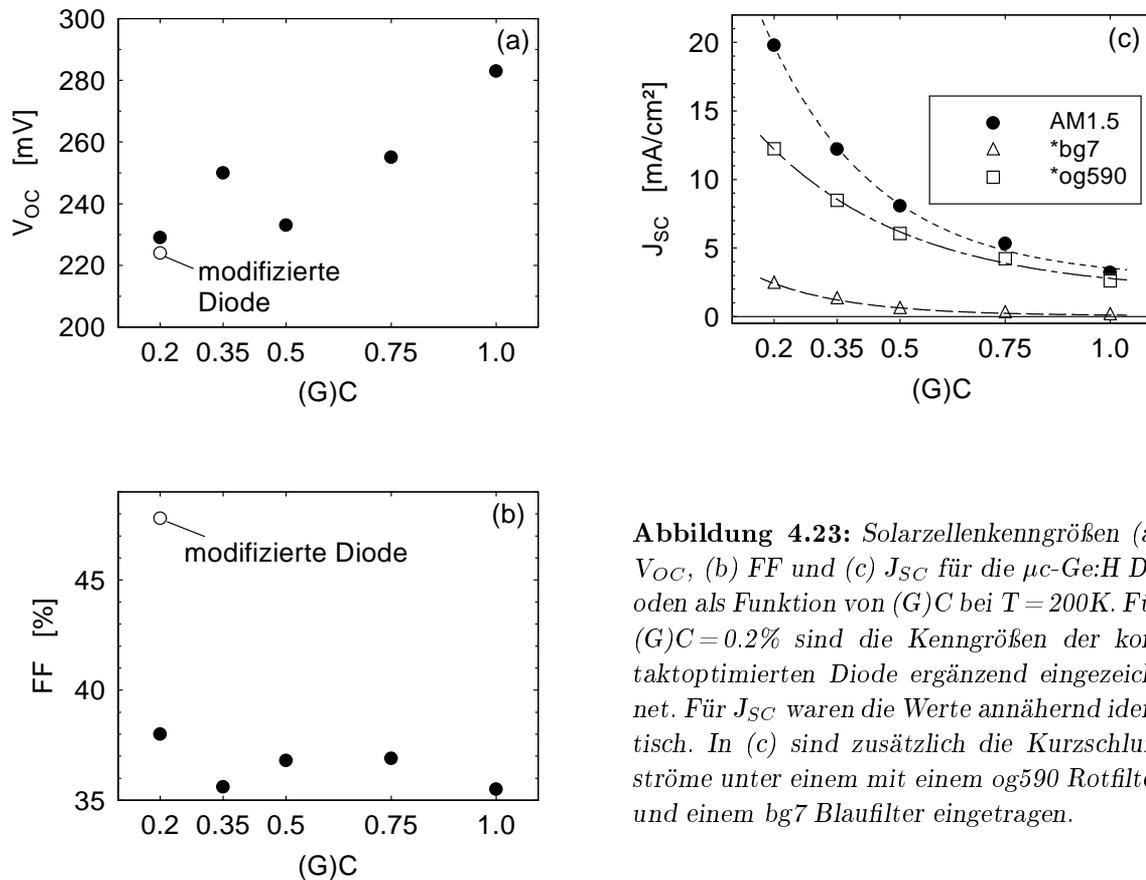
**Abbildung 4.22:** Dunkelstromdichten der  $\mu\text{c-Ge:H}$ -Dioden mit verschiedener Verdünnung: (G)C = 0.2%, 0.35%, 0.5%, 0.75% und 1.0% (gemessen bei 200 K).

## 4.5.2 Messungen bei 200K

### Experimentelle Ergebnisse

**Die Diode im Dunkeln** Abbildung 4.22 zeigt die Dunkelkennlinien der Verdünnungsreihe bei 200 K. Die Schar der Dunkelkennlinien wird schon für Spannungen größer als 0.3 V vom Serienwiderstand  $R_{\text{Serie}}$  bestimmt, da zum einen die Stromdichten groß sind und zum anderen die Dioden mit einer Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  hohe Serienwiderstände  $R_{\text{Serie}}$  zwischen  $4 \Omega$  und  $6 \Omega$  aufweisen. Um den Einfluß dieses Serienwiderstandes abzuschätzen, ist die Grafik durch die Dunkelkennlinie der Diode mit (G)C = 0.2% ergänzt, deren Serienwiderstand durch eine Modifikation der Kontakte von  $4.7 \Omega$  auf  $2.8 \Omega$  verringert wurde. Die Dunkelkennlinie knickt daher erst bei höheren Spannungen ab. Grundsätzlich kann man die Schar der Dunkelkennlinien in zwei Gruppen einteilen. Die mit (G)C = 0.2% hochverdünnte Diode zeigt einen steilen Verlauf mit einem Idealfaktor von 1.73. Für die Dioden, deren Absorber mit einer höheren (G)C abgeschieden wurden, fällt die Dunkelkennlinie mit zunehmendem (G)C ab und der Idealfaktor liegt zwischen 2.6 und 3.1. Dies weist auf die schlechte Materialqualität der Absorberschichten hin.

**Die beleuchtete Diode** Die Abbildung 4.23 stellt die gemessenen Kenngrößen der Dioden dar. Die offene Klemmenspannung  $V_{OC}$  in (a) zeigt eine über den Temperaturbereich um ca. 80 mV ansteigende Tendenz. Für die kontaktmodifizierte Zelle



**Abbildung 4.23:** Solarzellenkenngrößen (a)  $V_{OC}$ , (b)  $FF$  und (c)  $J_{SC}$  für die  $\mu\text{c-Ge:H}$  Dioden als Funktion von  $(G)C$  bei  $T = 200\text{K}$ . Für  $(G)C = 0.2\%$  sind die Kenngrößen der kontaktoptimierten Diode ergänzend eingezeichnet. Für  $J_{SC}$  waren die Werte annähernd identisch. In (c) sind zusätzlich die Kurzschlußströme unter einem mit einem og590 Rotfilter und einem bg7 Blaufilter eingetragen.

(in der Grafik mit (o) markiert) ist  $V_{OC}$  gegenüber der Standardkonfiguration leicht vermindert. In Abb. 4.23 (b) ist eine Zusammenfassung der Füllfaktoren für die Verdünnungsserie und für die kontaktmodifizierte Diode mit  $(G)C = 0.2\%$  bei  $200\text{K}$  dargestellt. Die in Standardkonfiguration präparierten Dioden weisen kein signifikantes Verhalten auf. Der Füllfaktor  $FF$  der Diode mit vermindertem Serienwiderstand ist jedoch deutlich größer als jener der Diode in Standardkonfiguration, so daß sich der Einfluß des Serienwiderstands hier als bedeutend erweist. Die Kurzschlußströme der Verdünnungsserie zeigt Abb. 4.23 (c). Mit zunehmendem  $(G)C$  sinken diese deutlich von  $20\text{ mA}/\text{cm}^2$  auf  $3.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ . In die Grafik sind zusätzlich die Kurzschlußströme für Beleuchtungen unter blau- bzw. rotgefiltertem Licht dargestellt. Die Abnahme des Kurzschlußstromes unter blauem Filter ist betonter als für das rotgefilterte Licht. Das Verhältnis  $J_{SC,blau}:J_{SC,rot}:J_{SC,AM1.5}$  für die Diode mit  $(G)C = 0.2\%$  ist gegeben durch  $0.12 : 0.62 : 1.0$ , während es sich für die Diode mit  $(G)C = 1.0\%$  zu  $0.04 : 0.81 : 1.0$  bestimmen läßt. Der Vergleich der Kurzschlußströme unter AM1.5 Beleuchtung zwischen den Dioden bei  $(G)C = 0.2\%$  und unterschiedlicher Kontaktierung weist nur eine kleine

Differenz des Kurzschlußstromes für 200K auf, so daß die Werte der kontaktoptimierten Zelle nicht in die Grafik eingetragen wurden.

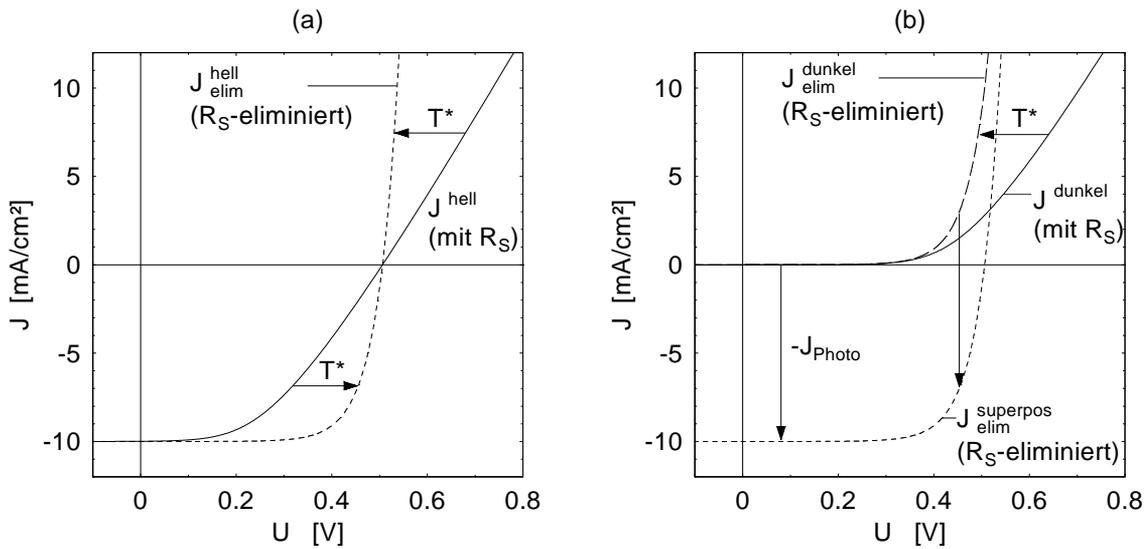
## Diskussion

**Die Dunkelkennlinie bei 200K** Die Dunkelkennlinienschar in Abb. 4.22 teilte sich in zwei Gruppen. Die Diode mit  $(G)C = 0.2\%$  zeigte einen Idealfaktor von 1.7, während dieser bei den Dioden mit höherem  $(G)C$  bei Werten größer als 2.5 lag. Von dicken PIN Dioden aus amorphem Silizium ist bekannt, daß der Idealfaktor jenseits der 2 liegen kann. Dies ist eine Folge hoher Defektdichte und von Barrieren, die zu einer hohen Volumenrekombination führen, den Dunkelstrom für niedrige Spannungen anheben und für höhere Spannungen die Injektion von Ladungsträgern durch Raumladung behindern. Insofern kann hier analog auf eine schlechte Qualität des Absorbermaterials geschlossen werden. Da die Materialuntersuchungen deutlich zeigten, daß der Übergang zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum für  $\mu\text{c-Ge:H}$  bei sehr hohen Verdünnungen liegt, wird die schlechte Materialqualität hier schon dem Wachstum einer heterogenen, hauptsächlich amorphen Struktur zugewiesen.

**Zur Analyse der Hellkennlinien** Die Differenzen in den Messungen des Füllfaktors zwischen den  $(G)C = 0.2\%$  Dioden mit unterschiedlicher Kontaktkonfiguration deuten den starken Einfluß des Serienwiderstandes an. Im folgenden wird daher die Methode vorgestellt, mit der versucht wird, den Einfluß des Serienwiderstandes und der Rekombination photogenerierter Ladungsträger zu separieren.

In den Auswertungen der Hellkennliniencharakteristik werden drei Kennlinienverläufe verglichen. Ausgehend von den experimentell gewonnenen Dunkel- und Hellkennlinien werden zwei weitere hypothetische Verläufe mittels einfacher Algorithmen bestimmt, die in Abb. 4.24 graphisch skizziert sind.

- Die experimentell ermittelte Kennlinie  
Die gemessene Kurve steht unter dem parasitären Einfluß des Serienwiderstandes und unter dem Einfluß der Rekombination photogenerierter Ladungsträger. Aus dieser Kennlinie ermittelte Kenngrößen werden ohne Suffix notiert.
- Die  $R_{\text{Serie}}$ -eliminierte Hellcharakteristik  
Diese Charakteristik liefert näherungsweise die Kennlinie für den Fall, daß die Diode keinen Serienwiderstand aufweise, aber noch durch Rekombinationsverluste photogenerierter Ladungsträger bestimmt sei. Den Algorithmus verdeutlicht Abb. 4.24 (a). Über die Transformation  $T^*$ , die in Kapitel 2.2.4 definiert wurde, wird eine Kennlinie für einen verschwindenden Serienwiderstand abgeschätzt. Der in die Transformation eingehende Serienwiderstand wurde numerisch aus den



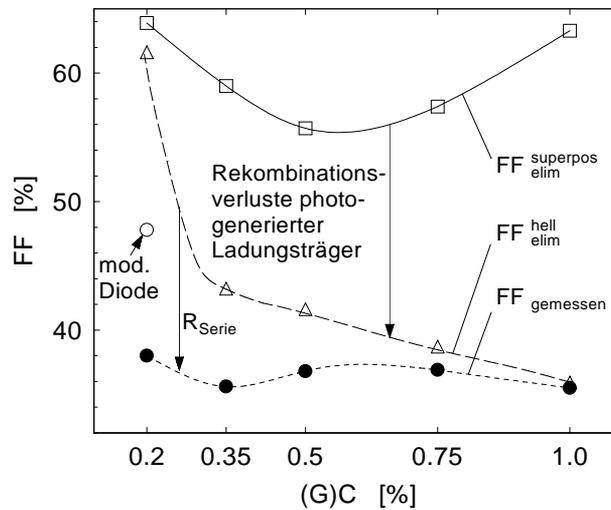
**Abbildung 4.24:** Methode zur Bestimmung der (a)  $R_S$ -eliminierten Hellcharakteristik  $J_{elim}^{hell}$  und (b) der Hellcharakteristik  $J_{elim}^{superpos}$ , die aus dem Superpositionsprinzip zwischen Dunkel- und Photostrom gewonnen wird, nachdem in der Dunkelcharakteristik  $R_S$  eliminiert wurde.  $T^*$  ist die in Kapitel 2.2.4 eingeführte Transformation, mit der ein Serienwiderstand eliminiert werden kann.

Dunkelkennlinien gewonnen, so daß die Abschätzung nur für den Fall eines beleuchtungsunabhängigen Serienwiderstands gültig ist. Eine Kenngröße  $A$ , die in diesem Sinne abgeschätzt wurde, wird als  $A_{elim}^{hell}$  definiert.

- Die  $R_{Serie}$ -eliminierte, aus Superposition zwischen Dunkel- und Photostrom gewonnene Kennlinie

Diese Kennlinie schätzt das Verhalten der Diode für den Fall ab, daß weder die Rekombination photogenerierter Ladungsträger noch der parasitäre Serienwiderstand Einfluß auf die Diode nehmen. Abb. 4.24 (b) zeigt den Algorithmus. Zuerst wird über die Transformation  $T^*$  der Serienwiderstand aus dem Dunkelstromverhalten eliminiert. Die so gewonnene Kennlinie wird in einem zweiten Schritt mit dem als konstant angenommenen Photostrom superpositioniert. Problematisch ist hier, auf welchen Wert der konstante Photostrom festgelegt wird, da seine Kenntnis schon das Wissen um die Größe der Rekombinationsbeiträge z.B. in Kurzschlußspannung voraussetzt. Kenngrößen, die aus diesem Algorithmus hervorgehen, werden notiert zu  $A_{elim}^{superpos}$ .

Ein Vergleich der drei Kennlinien bzw. von Kenngrößen, die aus diesen ermittelt wurden, ermöglicht eine Abschätzung der Beiträge des Serienwiderstandes und der



**Abbildung 4.25:** Die gemessenen Füllfaktoren der Verdünnungsserie und der Diode mit modifizierten Kontakten im Vergleich mit den extrapolierten Werten  $FF_{elim}^{superpos}$  und  $FF_{elim}^{hell}$ .

Rekombination photogenerierter Ladungsträger. Eine exakte quantitative Analyse ist mit dieser Abschätzung jedoch nicht möglich.

**Die beleuchtete Diode bei 200K** Für die Diskussion der Solarzellenkenngrößen wird das oben skizzierte Verfahren der Separation des Serienwiderstandes angewendet. Abbildung 4.25 stellt neben den gemessenen Füllfaktoren FF (●) die extrapolierten  $FF_{elim}^{superpos}$  (□) und  $FF_{elim}^{hell}$  (△) dar. Die Differenz von  $FF_{elim}^{hell}$  und FF schätzt den parasitären Einfluß des Serienwiderstandes ab, während die Differenz zwischen  $FF_{elim}^{superpos}$  und  $FF_{elim}^{hell}$  eine Abschätzung für den Einfluß der Rekombination photogenerierter Ladungsträger darstellt. Diese Abschätzung enthält jedoch keine Aussage über die Herkunft des Serienwiderstandes. Dieser kann durch die elektrische Leitfähigkeit sowohl des TCO und der Leitungsbahnen als auch der Absorbermaterialien und durch Kontaktpotentiale hervorgerufen werden.

Die Abschätzungen lassen deutlich einen Trend erkennen. Während aus der Dunkelkennlinie unter Vernachlässigung der Einflüsse von Serienwiderstand und Rekombination Füllfaktoren zwischen 56% und 64% zu erwarten wären (siehe den Verlauf für  $FF_{elim}^{superpos}$ ), liegen die gemessenen Werte unter 40%. Die Analyse zeigt, daß für die Diode mit (G)C = 0.2% der parasitäre Einfluß des Serienwiderstands den niedrigen FF bestimmt. Rekombinationsverluste photogenerierter Ladungsträger vermindern den FF nur leicht. Eine Verkleinerung des Serienwiderstands führt daher auch zu einer starken

Steigerung des FF, wie der Füllfaktor der Diode bei  $(G)C = 0.2\%$  mit modifizierter Kontaktkonfiguration zeigt. Für die Dioden mit  $(G)C \geq 0.35\%$  dominieren Rekombinationsverluste den FF maßgeblich und verstärken sich mit zunehmendem  $(G)C$ . In diesen Fällen weisen die Dioden infolge einer schlechter Materialqualität des Absorbers niedrige FF auf, so daß der Serienwiderstand FF nicht mehr maßgeblich verschlechtern kann. Mit der oben angewandten Methode läßt sich zudem zeigen, daß der Einfluß eines Serienwiderstandes auf den Kurzschlußstrom bei  $T = 200\text{ K}$  vernachlässigbar ist. Der starke Abfall der Kurzschlußstromdichte (Abb. 4.23 (c)) kann daher in Analogie zu den in Kapitel 4.2 und 4.3 diskutierten Verdünnungsserien interpretiert werden. Hohe Rekombinationsbeiträge, die ihren Ursprung in der mit  $(G)C$  zunehmenden heterogenen Struktur finden, verhindern die Extraktion der Ladungsträger und führen zu einer drastischen Abnahme des Kurzschlußstromes. Da  $J_{SC}$  unter blauem Licht stark abfällt, können die Rekombinationszentren und Barrieren wieder verstärkt in der Nähe der P/I Grenzfläche lokalisiert werden.

Die Dioden mit  $(G)C > 0.2\%$  werden daher ähnlich wie die Dioden mit hohem  $(S+G)C$  der  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Serien von der Dominanz der hauptsächlich heterogenen Phase im Absorber bestimmt.

### 4.5.3 Temperaturabhängige Messungen $200\text{ K} < T < 300\text{ K}$

#### Experimentelle Ergebnisse

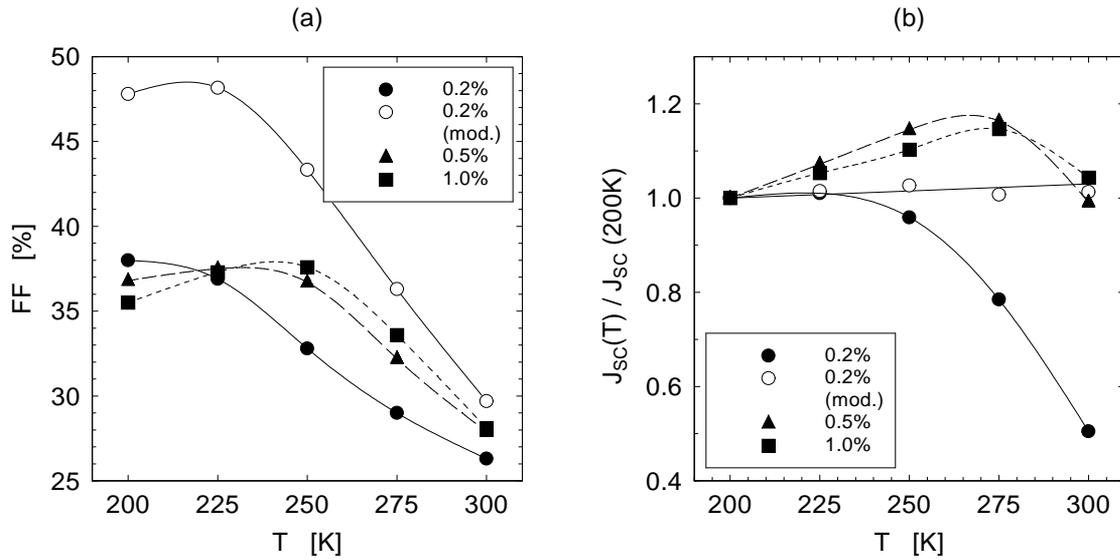
Um auch für diese Bauelemente die Transporteigenschaften und gegebenenfalls die Möglichkeit, den Transport thermisch zu aktivieren, zu analysieren, wurden an diesen Dioden temperaturabhängige Messungen für Temperaturen zwischen  $200\text{ K}$  und  $300\text{ K}$  durchgeführt.

**Die Diode im Dunkeln** Drei wesentliche Beobachtungen zeigen die temperaturabhängigen Messungen der Dunkelkennlinien.

(1) *Zunahme der Sättigungsstromdichte:* Bei  $T = 200\text{ K}$  liegen die Sättigungsstromdichten  $J_0$  zwischen  $2 \cdot 10^{-6}\text{ A/cm}^2$  und  $5 \cdot 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ . Mit zunehmender Temperatur steigt  $J_0$  der Dioden an, so daß für  $T = 300\text{ K}$  die Sättigungsstromdichte zwischen  $3\text{ mA/cm}^2$  und  $5\text{ mA/cm}^2$  liegt.

(2) *Zweiteilung der Kennlinienschar:* Auch mit erhöhter Temperatur bleibt der Idealitätsfaktor der Diode mit  $(G)C = 0.2\%$  annähernd bei 1.7. Für  $(G)C \geq 0.35\%$  bleibt er größer als 2.

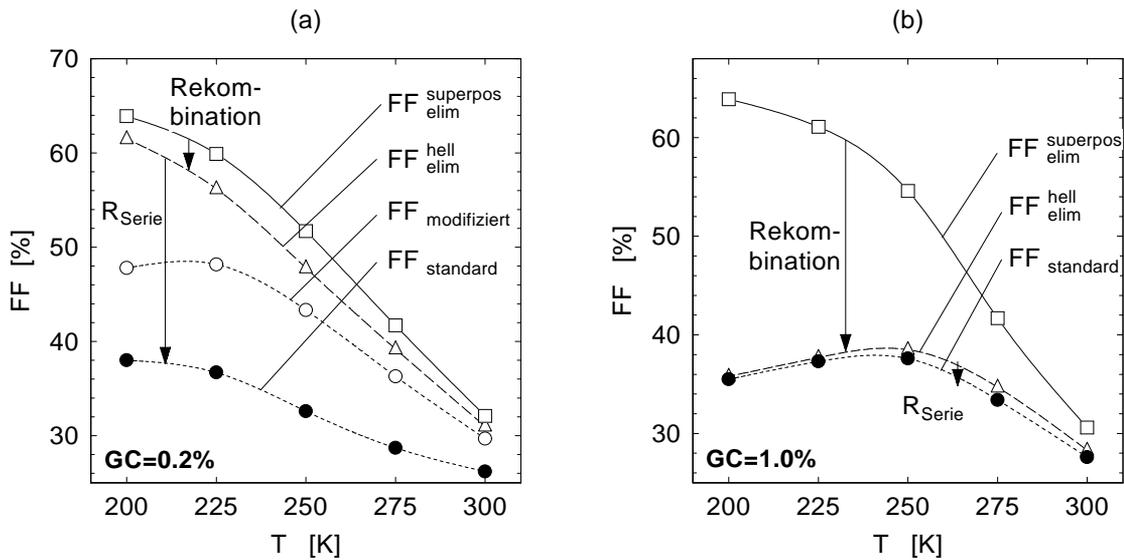
(2) *Abnahme des Serienwiderstandes:* Der Serienwiderstand  $R_{\text{Serie}}$  beträgt bei einer Temperatur von  $200\text{ K}$  zwischen  $4.2\ \Omega$  und  $5.6\ \Omega$ . Dieser Widerstand verringert sich mit steigender Temperatur und erreicht bei  $300\text{ K}$  Werte zwischen  $1.7\ \Omega$  und  $2.6\ \Omega$ . Die



**Abbildung 4.26:** (a) Füllfaktor  $FF$  und (b) relative Änderung  $J_{sc}(T)/J_{sc}(200K)$  dreier ausgewählter Dioden  $(G)C = 0.2\%$ ,  $0.5\%$  und  $1.0\%$  als Funktion der Temperatur  $T$ . Hinzugefügt sind die Werte der Diode mit  $(G)C = 0.2\%$  und modifizierter Kontakt-konfiguration (mod.).

Diode mit  $(G)C = 0.2\%$  mit modifizierter Kontaktkonfiguration zeigt einen Abfall von  $R_{serie}$  von  $2.8 \Omega$  auf  $0.8 \Omega$ . Dies deutet daraufhin, daß der Serienwiderstand nicht allein vom TCO Kontakt bestimmt wird. Dessen Temperaturabhängigkeit wurde hier jedoch nicht untersucht.

**Die beleuchtete Diode** Beleuchtet man die Dioden mit einem AM1.5 Spektrum, so sinkt die offene Klemmenspannung  $V_{OC}$  der Dioden mit der Temperatur (nicht dargestellt) von Werten zwischen 200 meV und 300 meV bei  $T = 200$  K auf sehr kleine Werte zwischen 40 meV und 80 meV bei  $T = 300$  K. Dieser Abfall reflektiert den Anstieg der Sättigungsstromdichte  $J_0$ . Da die Messung der Füllfaktoren bei 200 K den Einfluß von Serienwiderstand und Rekombination deutlich gemacht hat, erscheint das temperaturabhängige Verhalten des Füllfaktors von besonderem Interesse. Abbildung 4.26 (a) stellt die Füllfaktoren in Abhängigkeit der Temperatur für die Dioden mit  $(G)C = 0.2\%$ ,  $0.5\%$  und  $1.0\%$  in Standardkonfiguration und für die Diode  $(G)C = 0.2\%$  in optimierter Kontaktkonfiguration dar. Der Füllfaktor der Dioden in Standardkonfiguration bleibt auch für höhere Temperaturen unter 40% und fällt für  $T \geq 250K$  stetig bis fast 25% ab. Das Maximum des FF, das für alle drei Dioden in Standardkonfiguration zwischen 39% und 40% liegt, schiebt dabei mit wachsendem  $(G)C$  zu höheren Temperaturen. Für die kontaktoptimierte Diode, deren Füllfaktor bei 200 K 48% betrug, sinkt der Füllfaktor



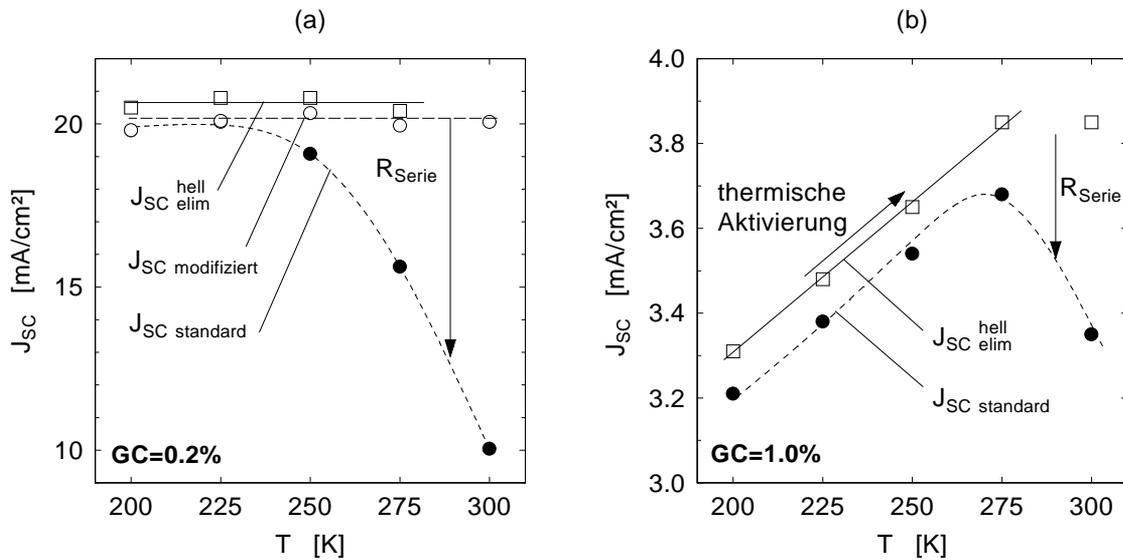
**Abbildung 4.27:** Die gemessenen Füllfaktoren der Diode in Standard- und modifizierter Konfiguration mit  $(G)C = 0.2\%$  (a) und  $(G)C = 1.0\%$  (b) im Vergleich mit den jeweiligen extrapolierten Werten  $FF_{elim}^{superpos}$  und  $FF_{elim}^{hell}$ .

auf 30% bei  $T = 300$  K.

Abbildung 4.26 (b) zeigt ergänzend die relative Änderung der Kurzschlußströme  $J_{SC}(T)/J_{SC}(200\text{ K})$  als Funktion der Temperatur sowohl für die Dioden mit  $(G)C = 0.2\%$ ,  $0.5\%$  und  $1.0\%$  in Standardkonfiguration als auch für die Diode  $(G)C = 0.2\%$  mit vermindertem Serienwiderstand. Für die Diode mit  $(G)C = 0.2\%$  in Standardkonfiguration bleibt  $J_{SC}$  bis zu einer Temperatur von  $225$  K konstant und fällt stark für höhere Temperaturen. Demgegenüber verändert sich  $J_{SC}$  für die kontaktoptimierte Diode kaum, so daß der Abfall im ersten Fall als Folge des Serienwiderstandes gedeutet werden muß. Für die beiden Dioden mit  $(G)C = 0.5\%$  und  $1.0\%$  steigt  $J_{SC}$  im Temperaturintervall zwischen  $200$  K und  $275$  K an und fällt erst dann signifikant ab.

## Diskussion

**Der Füllfaktor zwischen Rekombinations- und Widerstandslimitierung** Wertet man zunächst das Verhalten des Füllfaktors in Abhängigkeit der Temperatur nach dem oben für  $200$  K durchgeführten Verfahren aus, so ist eine Separation des Serienwiderstands für die Dioden möglich. Abbildung 4.27 zeigt die Füllfaktoren der drei Kennlinien für die zwei Dioden mit  $(G)C = 0.2\%$  in (a) und  $1.0\%$  in (b) als Funktion der Temperatur. Für die Diode mit  $(G)C = 0.2\%$  fällt  $FF_{elim}^{superpos}$  von  $64\%$  bei  $T = 200$  K auf  $32\%$  bei  $300$  K ab und spiegelt damit den Anstieg der Sättigungsstromdichte wider.

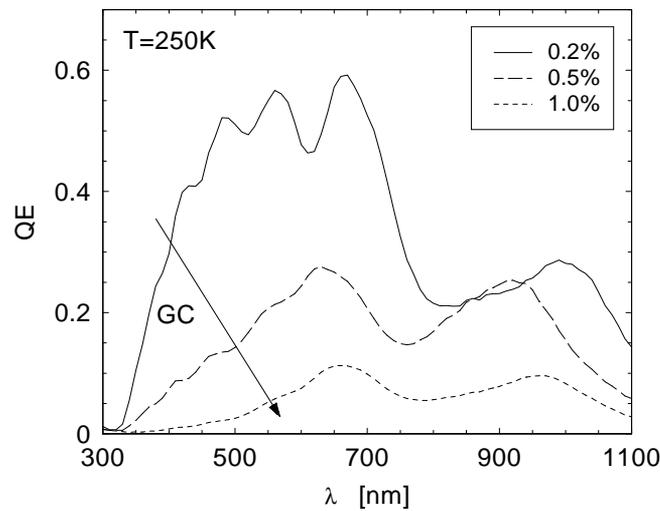


**Abbildung 4.28:** Die gemessenen Kurzschlußstromdichten  $J_{SC}$  der Diode in Standard- und modifizierter Konfiguration mit  $(G)C = 0.2\%$  (a) und  $(G)C = 1.0\%$  (b) im Vergleich mit den jeweiligen extrapolierten Werten  $J_{SC}^{hell\ elim}$ .

Die Werte  $FF_{elim}^{hell}$  liegen nur wenige Prozentpunkte darunter und demonstrieren den geringen Beitrag von Rekombinationsprozesse photogenerierter Ladungsträger. Über den gesamten Temperaturbereich ist der Serienwiderstand der dominierende Faktor, der den FF maßgeblich gegenüber  $FF_{elim}^{superpos}$  vermindert. Dies bestätigt die Diode mit  $(G)C = 0.2\%$  in optimierter Kontaktkonfiguration. Der geringe Serienwiderstand führt zu einem signifikanten Anstieg des FF. Eine weitere Verkleinerung des Serienwiderstandes verspricht hier für Temperaturen von 200K Füllfaktoren bis zu 62%. Im Falle der Diode mit  $(G)C = 1.0\%$  nimmt  $FF_{elim}^{superpos}$  ähnlich der 0.2% Diode ab. Die Dunkelcharakteristik ermöglicht somit ähnlich hohe Füllfaktoren. Die Rekombination photogenerierter Ladungsträger stellt jedoch den dominierenden Verlustmechanismus in FF dar, da  $FF_{elim}^{hell}$  nur leicht oberhalb der gemessenen Füllfaktoren liegt. Während für die 1.0% Diode die heterogene Wachstumsstruktur die Bauelementeigenschaften bestimmt, wird die 0.2% Diode durch den Einfluß des Serienwiderstandes dominiert.

**Die thermische Aktivierung des Kurzschlußstroms** In Abbildung 4.28 sind für  $(G)C = 0.2\%$  in (a) und  $(G)C = 1.0\%$  in (b) neben den gemessenen Kurzschlußströmen wiederum die extrapolierten Werte  $J_{SC}^{hell\ elim}$  aufgetragen und geben Auskunft über den Einfluß des Serienwiderstands. Auf die Darstellung des Wertes für  $T = 300\text{ K}$  und  $(G)C = 0.2\%$  wurde verzichtet, da dieser stark fehlerbehaftet war.

Für die Diode mit  $(G)C = 0.2\%$  in Standardkonfiguration fällt der Kurzschluß-



**Abbildung 4.29:** Quanteneffizienzen der drei ausgewählten Dioden  $(G)C = 0.2\%$ ,  $0.5\%$  und  $1.0\%$  im Kurzschlußfall bei einer Temperatur von  $250\text{ K}$ .

strom allein infolge des hohen Serienwiderstands ab. Dies belegt sowohl der Verlauf von  $J_{SC}^{hell}$  dieser Diode als auch der  $J_{SC}$  Verlauf der kontaktoptimierten Diode. Im Falle eines verschwindenden Serienwiderstandes bleibt der Kurzschlußstrom annähernd konstant. Ein Hinweis auf eine thermische Aktivierung findet sich nicht. Der Fall  $(G)C = 1.0\%$  stellt sich differenzierter dar. Schätzt man den Kurzschlußstrom ohne den Einfluß von  $R_{Serie}$  ab, so steigt der kalkulierte Wert  $J_{SC}^{hell}$  für Temperaturen bis  $275\text{ K}$  und nimmt dann leicht ab. Der Anstieg der experimentell ermittelten Kurzschlußströme für Temperaturen bis  $275\text{ K}$  kann somit als thermische Aktivierung gedeutet werden, während der Abfall für hohe Temperaturen Folge des Einflusses von  $R_{Serie}$  ist.

Der sowohl mit wachsender Temperatur als auch mit abnehmendem  $(G)C$  steigende Einfluß des Serienwiderstandes erklärt sich aus den Überlegungen in Kapitel 2.2.4. Mit zunehmender Temperatur wächst  $J_0$  stark an und mit abnehmendem  $(G)C$  steigt der Photostrom  $J_{Photo}$ . Mit diesen beiden Größen wächst der Einfluß eines Serienwiderstandes.

**Die Quanteneffizienz im NIR** Für die Dioden wurden bei  $T = 250\text{ K}$  Quanteneffizienzen aufgenommen. Diese Temperatur wurde gewählt, da dort für die Diode mit  $(G)C = 1.0\%$  die thermische Aktivierung des Transports hoch ist und der Serienwiderstand den Kurzschlußstrom noch nicht dominiert. Abb. 4.29 zeigt die wellenlängenabhängigen Verläufe für die drei Dioden mit  $(G)C = 0.2\%$ ,  $0.5\%$  und  $1.0\%$ . Mit zunehmendem  $(G)C$  nimmt QE ab. Dieser Abfall, der wiederum im blauen Spektral-

bereich sehr betont ist, deutet analog zur Interpretation in Kapitel 4.2 auf den starken Einfluß der heterogenen Struktur in der Nähe der P/I Grenzfläche und im gesamten Absorber hin.

Für die hochverdünnte  $\mu\text{c-Ge:H}$  Diode mit  $(\text{G})\text{C} = 0.2\%$  erreicht QE bei  $\lambda = 1.1 \mu\text{m}$  jedoch 14.3%. Zudem verspricht eine Verminderung des Serienwiderstandes für diese Diode eine deutliche Erhöhung des FF auf 60%.

#### 4.5.4 Zusammenfassung

$\mu\text{c-Ge:H}$  Dioden verhalten sich in Abhängigkeit der Verdünnung ähnlich wie  $\mu\text{c-Si:H}$  bzw.  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Dioden. Da jedoch bei Raumtemperatur die Sättigungsstromdichte hoch ist, ist der FF stark durch den Einfluß eines parasitären Widerstandes limitiert. Nur für  $(\text{G})\text{C} = 0.2\%$  kann eine Diode realisiert werden, die bei niedrigerer Temperatur und vermindertem Serienwiderstand gute optoelektronische Eigenschaften zeigt. Die Eigenschaften der Dioden für Verdünnungen von  $(\text{G})\text{C} > 0.2\%$  sind hingegen schon von der heterogenen Struktur und der schlechten Materialqualität des Absorbermaterials soweit limitiert, daß eine Verminderung weder der Temperatur noch des Serienwiderstandes eine deutliche Verbesserung bringt. Der Einsatz von  $\mu\text{c-Ge:H}$  Dioden verlangt somit niedrige Betriebstemperaturen, eine Optimierung der Kontaktkonfigurationen und eine Abscheidung von hochverdünntem Absorbermaterial. Das Potential dieser Dioden wird jedoch durch die Diode bei  $(\text{G})\text{C} = 0.2\%$  mit einem 110 nm dünnen Absorber aufgezeigt. Für diese Diode wird bei einem Kurzschlußstrom von  $\sim 20 \text{ mA/cm}^2$  eine Quanteneffizienz von annähernd 15% bei  $\lambda = 1.1 \mu\text{m}$  gemessen.

# 5 Entwicklung von dünnen a-Si(C):H Dioden zur UV Detektion

---

*In diesem Kapitel wird die Entwicklung von Dünnschicht-Photodetektoren für ultraviolettes Licht auf der Basis von amorphen Silizium-Kohlenstoff Legierungen dargestellt. Schwerpunkt der Untersuchung stellt nicht die Entwicklung der Materialien dar, sondern die Optimierung des Diodendesigns. Hohe Sensitivität im Nicht-Vakuum-UV Spektralbereich und eine Unterdrückung der spektralen Antwort im sichtbaren Bereich sind dabei die zentralen Optimierungskriterien. Nach einer kurzen Einführung in das wissenschaftliche Umfeld werden die Optimierungslinien beschrieben.*

---

## 5.1 Grundlagen

### 5.1.1 Amorphe Materialien

Amorphe Materialien zeichnen sich gegenüber kristallinen Materialien durch ein Fehlen einer Fernordnung aus. Eine Variation der Bindungswinkel und -längen führt zu Verspannungen im Netzwerk. Erst das Aufbrechen der schwachen Bindungen führt zu einer Relaxation des Netzwerkes.

Infolgedessen ist die elektronische Struktur von amorphen Halbleitern gegenüber kristallinen Halbleitern modifiziert. Zwar ähnelt sich die Zustandsdichte, die für halbleitende Materialien hauptsächlich durch die Nahordnung bestimmt wird. An den Bandkanten finden sich jedoch Bandausläufer (*tails*), in denen die Zustandsdichte exponentiell zur Bandmitte hin abfällt. Sie sind Folge der Variation der Bindungswinkel und -längen. Die aus den aufgebrochenen Bindungen entstehenden freien Valenzen (*dangling bonds*) bilden zudem Defektzustände, die als lokalisierte geladene oder neutrale Zustände innerhalb der Bandlücke liegen. Eine teilweise Passivierung dieser Defekte wird durch Wasserstoff ermöglicht.

Da für amorphe Materialien die strenge Translationssymmetrie gebrochen ist, bedarf

eine Anregung eines Elektrons aus dem Valenz- ins Leitungsband keiner Beteiligung eines Phonons mehr. Infolgedessen verhält sich z.B. a-Si:H wie ein direkter Halbleiter, dessen Bandlücke stark vom Wasserstoffgehalt des amorphen Netzwerks abhängt und zwischen 1.6 eV und 1.9 eV liegt.

Ausgehend vom amorphem Silizium kann durch Zulegierung von Germanium und Kohlenstoff die Bandlücke von  $\sim 1.1$  eV (a-Ge:H) bis zu  $\sim 2.6$  eV (a-C:H) variiert werden. Die Legierungen weisen jedoch schlechtere elektronische Eigenschaften auf. A-SiGe:H bzw. a-SiC:H zeigt eine mit abnehmender bzw. zunehmender Bandlücke wachsende Defektdichte (Finger und Beyer, 1998; Bulloot und Schmidt, 1987; Fölsch, 1993).

Weiterführende Darstellungen der Eigenschaften amorpher Halbleiter bieten Street (1991) und Luft und Tsuo (1993).

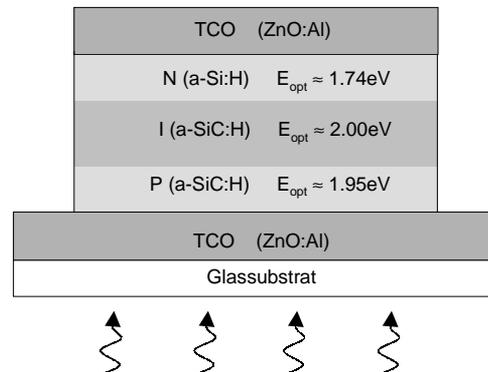
### 5.1.2 Bisherige UV-Sensoren auf Basis von a-Si(C):H

Sowohl a-Si:H als auch a-SiC:H wurden bisher aufgrund ihrer optischen Absorptionseigenschaften im UV Spektralbereich als Absorbermaterialien eingesetzt. Fang et al. (1992), Mütze et al. (1999) und Mandracci et al. (1999) zeigten Photodioden mit einer hohen Sensitivität im nahen UV bis hinab zu 350 nm. Für den Vakuum-UV Bereich stellten de Cesare et al. (1995), de Cesare et al. (1996) und Caputo et al. (1998) Photodioden vor. Die in diesen Publikationen untersuchten Dioden weisen eine vergleichbare Struktur auf. Auf einem Substrat, das eine schlechte Reflektivität zeigt, wird eine PIN Struktur mittels PECVD Verfahren aufgebracht. Dabei wird für die Photodioden vorwiegend a-SiC:H als intrinsische Schicht eingesetzt. Als Frontkontakt werden für die im Nahen UV sensitiven Dioden dünne TCO Schichten und für die Vakuum UV Dioden Metallfingerstruktur (*metal grid*) eingesetzt (de Cesare et al., 1996; Caputo et al., 1998).

Caputo et al. (1998) gelang es so, eine Vakuum UV Photodiode zu entwickeln, die Quanteneffizienzen von ca. 80% bei  $\lambda = 500$  nm, von 10% bei 300 nm und 0.05% bei 700 nm aufweist. Hier zeigt sich schon eine hohe Sensitivität im UV und eine starke Unterdrückung der Sensitivität im Bereich des sichtbaren Lichtes.

## 5.2 Optimierung der Dioden

Die Optimierung der Dioden zielt auf die Entwicklung von Dioden zur Detektion im Nicht-Vakuum-Spektralbereich. Auf eine Entwicklung von Vakuum UV Detektoren wird hier verzichtet, da die Anwendungsfelder, in denen Vakuum UV Detektoren eingesetzt werden, zumeist so kostenintensiv sind, daß der Anwendung billiger Detektoren die Nutzung teurer, hochpräziser UV Detektoren vorgezogen wird.



**Abbildung 5.1:** Skizze der Glas/TCO/PIN/Ag Diode in Superstratkonfiguration. Komposition und optische Bandlücke der Schichten sind angegeben.

Im Rahmen dieses Kapitels werden zuerst Bauelemente in Superstratkonfiguration untersucht. Im Anschluß daran werden unterschiedliche Diodenstrukturen in Substratkonfiguration entwickelt.

### 5.2.1 Dioden in Superstratkonfiguration

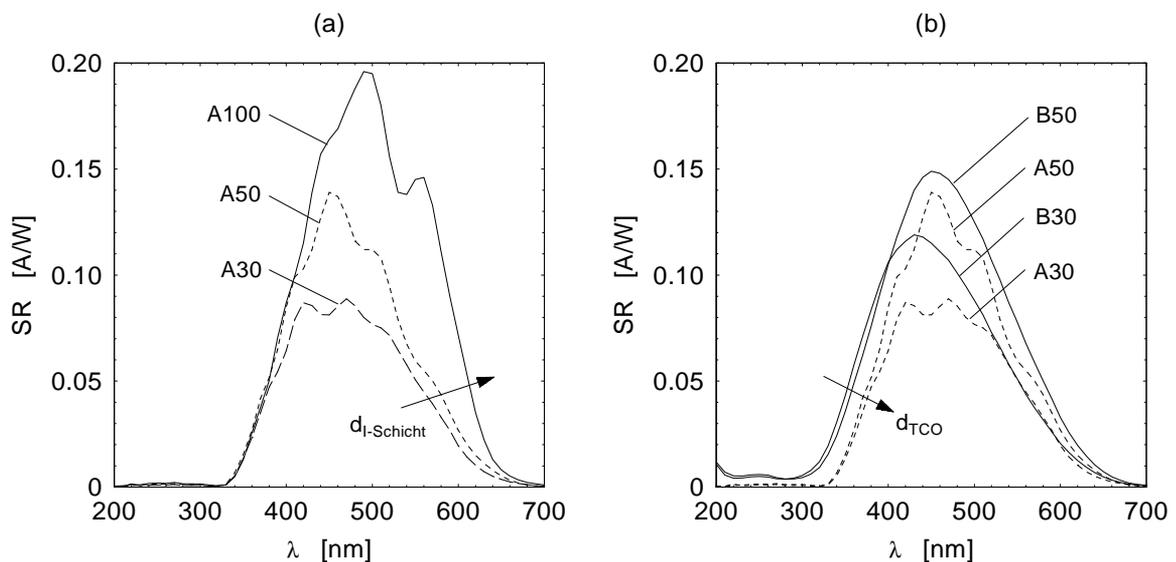
#### Präparation

In diesem Absatz werden PIN Dioden in Superstratkonfiguration<sup>1</sup> untersucht, d.h. das zu detektierende Licht fällt durch das Substrat auf die Diode. Abb. 5.1 zeigt eine Skizze der Struktur, die als Schichtstapel aus Glas/TCO/P-I-N/Ag realisiert wurde. Als TCO wurde ähnlich wie in Kapitel 4 ZnO:Al genutzt, dessen optoelektronische Eigenschaften in (Kluth, 2001) beschrieben sind. Die P-Schichten wurden mit einem Gasgemisch aus Silan, Methan und dem Dotiergas Trimethylbor (TMB) als *wide bandgap* Schicht mit einer Bandlücke von 1.95 eV deponiert. Da keine *wide bandgap* N-Schicht zur Verfügung stand, wurde die N-Schicht mit einem Gemisch von Silan und Phosphin mit einer Energielücke von 1.74 eV hergestellt. Die I-Schicht wurde als *wide bandgap* a-SiC:H-Schicht ( $E_{gap} = 2.0$  eV) mit den Gasen Silan und Methan, die in Wasserstoff verdünnt wurden, realisiert. In den Untersuchungen wurde die Dicke sowohl der TCO- als auch der intrinsischen Schicht variiert.

<sup>1</sup>Hier sei noch einmal auf die Notation hingewiesen. PIN, NIP o.ä. gibt Auskunft über die Reihenfolge der Schichten, beginnend mit der Schicht, welche zuerst vom Licht durchdrungen wird, und endend bei jener, die der Lichtquelle abgewandt ist. 'Super-' bzw. 'Substratkonfiguration' weist hingegen daraufhin, welches Bauelementdesign nach Kapitel 2.2.1 gewählt wurde.

Diode	Dicke der TCO-Schicht	Dicke der Schicht [nm]		
		P	I	N
A100	700	20	100	20
A50	700	20	50	10
A30	700	20	30	10
B50	80	20	50	10
B30	80	20	30	10

**Tabelle 5.1:** Schichtdicken der TCO, P-, I- und N-Schicht der fünf untersuchten Dioden in Superstratkonfiguration.



**Abbildung 5.2:** Spektrale Empfindlichkeit (a) der Dioden mit einer dicken TCO Schicht mit verschiedener Absorberschichtdicke und (b) der Dioden mit einer TCO Schichtdicke von 700nm und 80nm für zwei verschiedene Absorberschichtdicken.

## Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

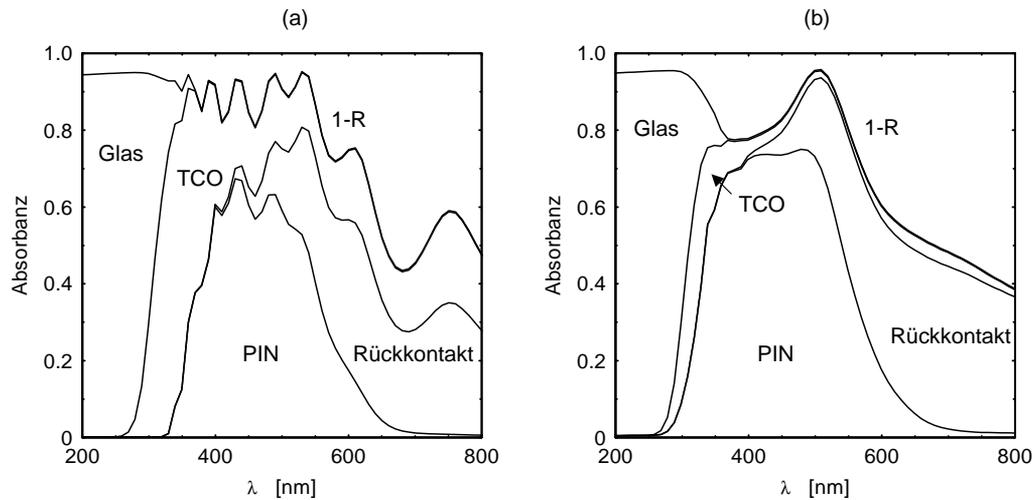
**Spektrale Empfindlichkeiten** Tabelle 5.1 zeigt die Schichtdicken der untersuchten Strukturen. Abb. 5.2 (a) und (b) stellen die spektralen Empfindlichkeiten SR dieser Dioden dar. Für die Dioden A100, A50 und A30 in (a), die mit einer dicken TCO Schicht und verschiedener Absorberschichtdicke deponiert wurden, setzt SR bei  $\lambda = 340$  nm ein und ist im Anstiegsbereich bis  $\lambda = 380$  nm für die drei Dioden identisch. Je größer die Schichtdicke ist, desto größer wird das Maximum von SR infolge einer höheren Zahl

an absorbierten Photonen und somit an generierten Ladungsträgern. Mit zunehmender Schichtdicke schiebt das Maximum und die abfallende Flanke der spektralen Empfindlichkeit nach hohen Wellenlängen. Die spektrale Empfindlichkeit erreicht Maxima von 88mA/W bei  $\lambda = 470$  nm für A30, von 138mA/W bei  $\lambda = 450$  nm für A50 und von 195mA/W bei  $\lambda = 490$  nm für A100. Die Linienbreite (FWHM) zeigt keine monotone Abnahme. Dieser Wert ist jedoch wegen der auftretenden Interferenzen nur bedingt aussagekräftig. Im Vergleich zu A30 und A50 hat A100 eine etwas dickere N-Schicht. Diese hat jedoch keine Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften des Detektors.

Betrachtet man in Abb. 5.2 (b) den Vergleich der spektralen Empfindlichkeiten der Dioden mit einer Absorberschichtdicke von 30 nm und 50 nm für die zwei unterschiedlichen TCO Schichtdicken  $d_{TCO} = 80$  nm und 700 nm, so kann man die Wellenlängenbereiche deutlich unterscheiden, in denen die beiden Parameter einen Einfluß besitzen. Für Wellenlängen  $\lambda < 400$  nm entscheidet vornehmlich die Dicke des TCO über den Verlauf. Je dünner die TCO Schicht, desto deutlicher verschiebt sich die ansteigende Flanke der SR zu niedrigeren Wellenlängen. Für  $\lambda > 550$  nm bestimmt die Schichtdicke des Absorbers hauptsächlich den Verlauf. Aufgrund einer erhöhten Generation von Ladungsträgern in der Absorberschicht wandert die abfallende Flanke der SR zu höheren Wellenlängen. Im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 550 nm tragen beide Parameter maßgeblich zur Gestalt der SR bei. SR erhöht sich mit geringerer TCO Schichtdicke, da mehr Photonen den Absorber erreichen, und mit zunehmender Absorberschichtdicke, da mehr Photonen absorbiert werden und somit mehr Ladungsträger generieren.

**Zur Analyse der Absorptionsverluste** Die experimentellen Ergebnisse der spektralen Empfindlichkeit lassen sich aus einer Analyse der optischen Absorption in den einzelnen Schichten erläutern. Abb. 5.3 zeigt hier für eine exemplarische Diodenkonfiguration mit zwei verschiedenen Schichtdicken die Absorbanz (Topič, 2001). Die Absorbanz ist aus optischen Simulationen eines Mehrschichtpaketes gewonnen worden. Die Diodenkonfiguration unterscheidet sich jedoch leicht von der hier untersuchten. Während die hier untersuchten Proben einen TCO Rückkontakt aufweisen und daher kaum Reflexion des Lichtes am Rückkontakt zurück in das Bauelement zeigen, ist für diese Abbildung die Diode durch einen Silberrückkontakt ausgezeichnet. Dieser Ag-Rückkontakt führt zu einer Absorption der Photonen im Ag, zum anderen zu einer Reflexion eines Teils der Photonen zurück ins Bauelement. Die Rolle des TCO Frontkontaktes wird jedoch auch in dieser Diodenkonfiguration deutlich.

Bis zu einer Wellenlänge von ca.  $\lambda = 300$  nm sind die Verluste hauptsächlich durch die Absorption im Glassubstrat und in der Reflexion zu finden. Licht mit einer Wellenlänge oberhalb von 300 nm erreicht das TCO und wird dort entsprechend der Dicke und des Absorptionskoeffizienten des TCO absorbiert. Mit steigender Schichtdicke nimmt



**Abbildung 5.3:** Exemplarische, wellenlängenabhängige Absorbanz in den verschiedenen Schichten einer Glas/TCO/PIN/Ag Diode für eine TCO Schichtdicke von (a) 660nm und (b) 80nm.

daher die Zahl absorbiertes Photonen im TCO zwischen 300 nm und 350 nm stark zu und die Absorption in den P-,I- und N-Schichten setzt bei höheren Wellenlängen ein. Dies führt in Abb. 5.2 (b) zu einer Verschiebung der ansteigenden Flanke der spektralen Empfindlichkeit um 22 nm, wenn die TCO Schichtdicke von 80 nm (für die Dioden B50, B30) auf 700 nm (für die Dioden A50, A30) erhöht wird. Das Licht, welches die aktiven Schichten durchdrungen hat, wird in dieser Skizze teilweise im Rückkontakt absorbiert. Die unterschiedlichen Interferenzverläufe der Absorptionsverluste im Wellenlängenbereich bis  $\lambda=600$  nm, wie sie die Skizze zeigt, resultieren aus den unterschiedlichen Interferenzbedingungen der Mehrfachreflexionen am TCO und am Ag Kontakt.

**Limitierungen des Superstratkonzeptes** In seiner UV Empfindlichkeit werden Sensoren in Superstratkonfiguration hauptsächlich durch die hohen Absorptionsverluste im Glas und TCO limitiert. Empfindlichkeiten für Wellenlängen unterhalb  $\lambda = 300$  nm sind nicht möglich. Eine Verringerung der Dicke des TCO Kontaktes führt hier zwar zu einer deutlichen Verschiebung von SR zu niedrigen Wellenlängen. Eine weitere Verminderung wird jedoch dadurch begrenzt, daß der Serienwiderstand der Kontaktkonfiguration ansteigt. Wie in Kapitel 2.2.4 ausgeführt, kann dies zu einer Minderung der Stabilität und Ausbeute der Diode führen. Zudem wird das Zeitverhalten durch hohe RC-Konstanten verschlechtert.

### 5.2.2 Diodendesign in Substratkonfiguration

Da die Absorptionsverluste im Glas gerade für UV Licht hoch sind, werden im folgenden Dioden in Substratkonfiguration präpariert. Neben der PIN und NIP Struktur wurden *heterojunction* Strukturen (PN und NP) realisiert und untersucht. Für diese *heterojunction* Dioden wird vermutet, daß sich in Analogie zu kristallinen PN Dioden an der PN-Grenzfläche eine dünne Raumladungszone ausbildet, infolge dessen die Absorberschicht minimiert wird und die spektrale Empfindlichkeit ein schmalbandiges Verhalten zeigt. In einer zweiten Serie wurde die PIN Konfiguration durch Variation einzelner Schichtdicken optimiert.

#### Präparation

Die Struktur der Dioden ähnelt in ihrer Präparationsreihenfolge der Skizze 5.1. Als Substrat diente für alle Dioden wieder ein mit TCO (ZnO:Al) beschichtetes Corning Glas, da dieses Substrat eine hohe Transmission für den VIS Spektralbereich zeigt und daher wenige Photonen am Rückkontakt in das Bauelement reflektieren werden. Die Dicke der TCO Schicht wurde zu 80 nm gewählt. Da extrem dünne Dioden häufig Kurzschlüsse zeigten und die Rauigkeit des Substrates als Ursache vermutet wurde, wurde das TCO Substrat durch Variation der Bedingungen während des Sputterprozesses und durch darauffolgende Reinigungsschritte optimiert. Mit dem hier gewählten Substrat gelang eine deutliche Reduktion der von Kurzschlüssen zerstörten Dioden. Auf dieses TCO-Substrat wurden die P-, I- und N-Schichten unter den Depositionsbedingungen der letzten Serie (vgl. Kap. 5.2.1) abgeschieden.

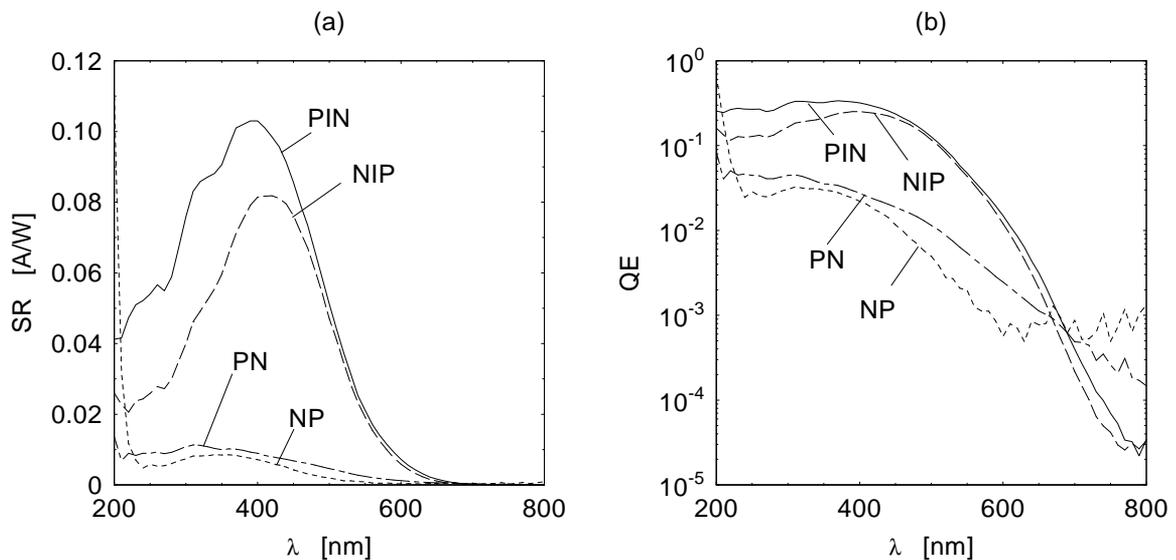
In einer ersten Serie wurde die Reihenfolge der aktiven Schichten variiert, indem vier Konfigurationen (PIN, NIP, PN und NP) realisiert wurden. Als Vorderkontakt wurde eine 10 nm dünne semitransparente Silberschicht aufgedampft. In einer zweiten Serie wurde für die PIN Konfiguration die Schichtdicke des Absorbers variiert.

#### Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

**Diodenkonfigurationen PIN, NIP, PN und NP** Tabelle 5.2 listet die Schichtdicken der einzelnen Schichten der untersuchten Dioden auf. Um die Strukturen vergleichen zu können, blieb die Gesamtdicke mit 45 nm identisch. Die Dicke der ersten Schicht, durch die das Licht in das Bauelement eindringt, wurde dabei stets zu 5 nm gewählt. Abb. 5.4 zeigt in (a) die spektrale Antwort der vier Dioden und in (b) zur besseren Unterscheidung deren Quanteneffizienzen in logarithmischer Auftragung. Vergleiche der Strukturen untereinander zeigen eine deutlich höhere spektrale Antwort der PIN und der NIP Strukturen gegenüber den NP und PN Strukturen, da die Implementierung einer intrinsischen Schicht zu einer erhöhten Sammlung der photogenerierten Ladungsträger

Dioden struktur	Dicke der Schicht [nm]		
	vorne	I-Layer	hinten
NIP	5	30	10
PIN	5	30	10
NP	5	-	40
PN	5	-	40

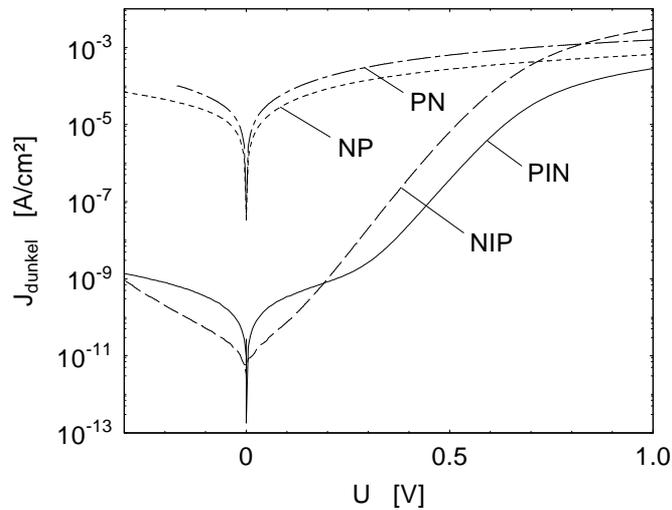
**Tabelle 5.2:** Strukturen der Dioden (PIN, NIP, PN, NP) in Substratkonfiguration mit angegebenen Schichtdicken.



**Abbildung 5.4:** (a) Spektrale Empfindlichkeit und (b) Quanteneffizienz in logarithmischer Auftragung der vier Dioden unterschiedlicher Bauelementkonzeption (PIN, NIP, PN, NP) in Substratkonfiguration.

ger in der PIN bzw. NIP Struktur gegenüber den *heterojunction* Dioden führt. In den *heterojunction* Dioden ist das  $\mu\tau$ -Produkt der Minoritätsladungsträger aufgrund der höheren Defektdichte in den dotierten Schichten erniedrigt. Photogenerierte Ladungsträger werden daher vorwiegend nur aus einer wenige nm dünnen Raumladungszone an der PN-Grenzfläche gesammelt.

Die höchste spektrale Antwort im UV findet sich für die PIN Diode, die z.B. für  $\lambda = 310$  nm die spektrale Antwort der NIP Diode um den Faktor 2 übersteigt. Zwei Gründe führen zu dieser niedrigeren Antwort der NIP Diode. Zum einen ist die Bandlücke der N-Schicht niedriger als die der P-Schicht. Damit steigt das Absorptionsvermögen der Schicht und infolgedessen ebenso die Absorptionsverluste in dieser Schicht.



**Abbildung 5.5:** Dunkelstromdichte der vier Dioden unterschiedlicher Bauelementkonzeption (PIN, NIP, PN, NP) in Substratkonfiguration.

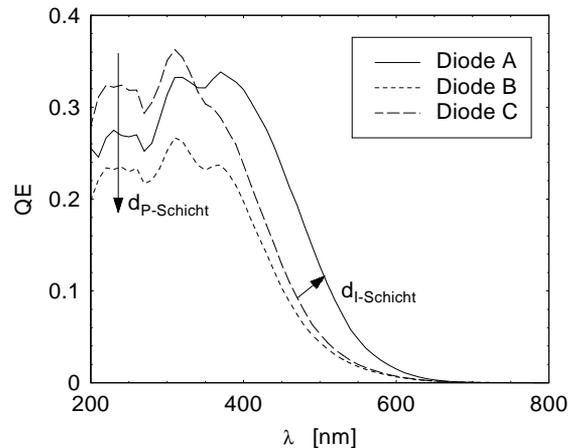
Zum anderen stellt das PIN Vielschichtsystem eine Diode dar, die im Rahmen der Entwicklung dünner Topdioden für photovoltaische Stapelzellen hinsichtlich einer optischen Anpassung optimiert worden ist. Für die NIP Diode ist dies nicht der Fall. Die Depositionsbedingungen der Anlage lassen z.B. keine Präparation einer N-Schicht mit großer Bandlücke zu.

Die spektrale Antwort der NP und PN Strukturen ist gegenüber den PIN und NIP Strukturen um fast eine Größenordnung vermindert. Die logarithmische Auftragung der Quanteneffizienzen der Strukturen in Abb. 5.4 (b) gibt das Verhalten der *heterojunction* Dioden deutlicher wieder. Die PN Diode weist im gesamten Spektralbereich eine höhere Quanteneffizienz als die NP Diode auf und gerade für  $\lambda > 450$  nm fällt QE wesentlich langsamer als für die NP Struktur ab. Diese höhere spektrale Antwort zwischen 500 und 600 nm der PN Struktur wird durch die höhere Absorption innerhalb der 40 nm dicken N-Schicht hervorgerufen, die eine kleinere Bandlücke besitzt. Zudem legt diese Beobachtung nahe, daß die Sammelwahrscheinlichkeit für einige 10 nm von der Grenzfläche entfernt photogenerierte Ladungsträger nicht verschwindet, die Ladungsträger also nicht vollends rekombinieren. Die im Vergleich zu den PIN und NIP Dioden hohe QE für Wellenlängen größer als 700 nm läßt sich als systematischer Meßfehler erkennen, da infolge des hohen Dunkelstromes ein hohes Rauschsignal auftritt.

Der Dunkelstrom stellt selbst ein wichtiges Optimierungskriterium dar. Abb. 5.5 zeigt die Dunkelströme der PIN, NIP, PN und NP Dioden. Die *heterojunction* Dioden

Diode	Dicke der Schicht [nm]		
	P	I	N
A	5	30	10
B	8	10	20
C	3	10	20

**Tabelle 5.3:** Schichtdicken der PIN Dioden A-C in Substratkonfiguration.



**Abbildung 5.6:** Quanteneffizienz der drei PIN Dioden in Substratkonfiguration mit unterschiedlichen Schichtdicken.

weisen im Spannungsbereich zwischen  $-0.2\text{ V}$  und  $0.3\text{ V}$  einen um viele Größenordnungen höheren Dunkelstrom auf. Die dünne Raumladungszone führt für diese Dioden zu einer hohen Injektion von Ladungsträgern. Dieser hohe Injektionsstrom wird jedoch für beide *heterojunction* Dioden über den gesamten Spannungsbereich durch den Serienwiderstand des Bauelements limitiert, während die PIN und NIP Dioden erst für Spannungen  $U > 0.7\text{ V}$  begrenzt werden.

Ein Vergleich der PIN und NIP Struktur zeigt, daß die PIN Struktur eine niedrigere Sättigungsstromdichte aufweist. Die Ursache ist noch ungeklärt. Es wird vermutet, daß  $J_0$  im Falle extrem dünner Dioden sehr sensitiv hinsichtlich der Metall/Halbleiter Grenzfläche und der Schichtdicken der dotierten Schichten ist. Zudem folgt der Dunkelstrom der NIP Diode unter Sperrspannung weder einer bekannten Diodencharakteristik noch einem Verlauf, der unter dem Einfluß eines Parallelwiderstandes zu erwarten wäre. Einen Ansatz, dieses Verhalten zu erklären, bietet die Berücksichtigung von Tunnelprozessen der Ladungsträger und von Rekombinationsmechanismen über Defektzustände (*trap assisted tunneling*)(Jankovec et al., 2001).

**Schichtdickenvariation der PIN Struktur** Da die PIN Diode die höchste UV Empfindlichkeit unter den vier untersuchten Strukturen zeigte, wurde diese Struktur durch Variation einzelner Schichtdicken optimiert. Die Schichtdicken der drei untersuchten Dioden A, B und C sind in Tab. 5.3 aufgelistet. Während sich die Diode A hauptsächlich in der Schichtdicke des intrinsischen Absorbers von den Dioden B und C

unterscheidet, wurden zwischen den Dioden *B* und *C* die Dicke der lichtzugewandten P-Schicht variiert. Abbildung 5.6 zeigt die Quanteneffizienzen der Dioden *A* – *C* dieser Variationsserie.

Die drei Dioden weisen eine hohe QE ( $QE > 20\%$ ) im Spektralbereich zwischen  $\lambda = 200$  nm und 400 nm und eine hohe Unterdrückung der spektralen Antwort im VIS auf. Die abfallende Flanke im langwelligen Spektralbereich schiebt für die Diode *A* gegenüber den Dioden *B* und *C* aufgrund der erhöhten Dicke der intrinsischen Schicht zu höheren Wellenlängen. Über diesen Parameter läßt sich die Unterdrückung im VIS Spektralbereich einstellen. Die spektrale Antwort im UV Bereich wird hingegen stark durch die Dicke der P-Schicht beeinflusst. Deren Abnahme von 8 nm (Diode *A*) auf 3 nm (Diode *B*) führt zu einer Erhöhung um 10 Prozentpunkte in QE zwischen  $\lambda = 200$  nm und 300 nm. Eine weitere Verringerung der P-Schicht erhöht die Empfindlichkeit nicht mehr stark. Da sich mit der Schichtdicke auch die Ladung in den dotierten Schichten verringert, reicht diese bei zu geringer Dicke nicht mehr aus, um das interne Feld aufzubauen und die Extraktion der Ladungsträger zu ermöglichen.

### 5.2.3 Variationen des Silber-Frontkontaktes

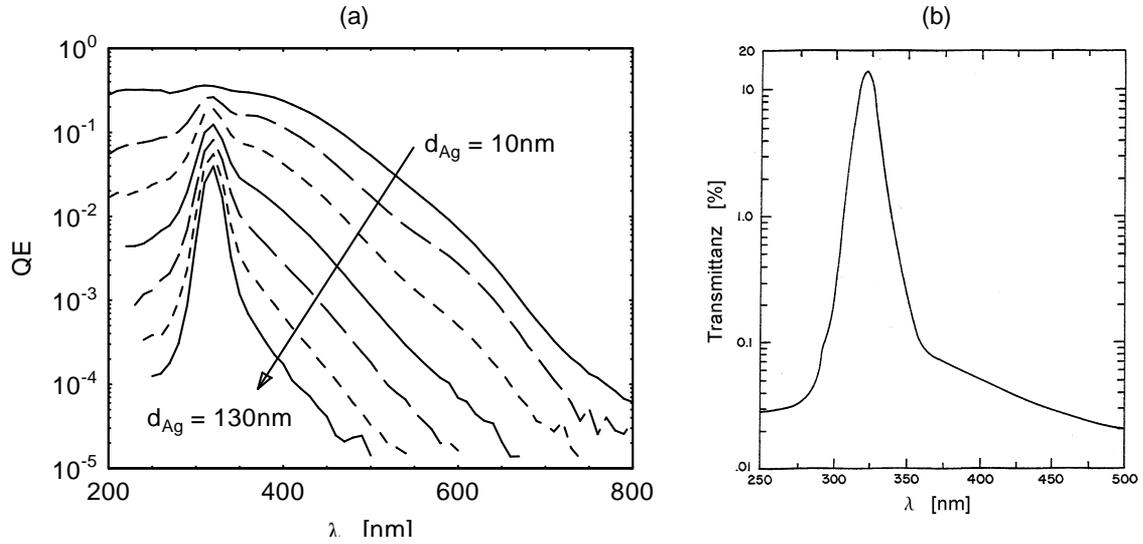
Bisher wurden Dioden in Substratkonfiguration mit einer 10 nm dünnen Ag Schicht als Frontkontakt untersucht. In diesem Abschnitt wird die Schichtdicke dieses Kontaktes variiert, um die Bandpaß-Transmissionseigenschaften von Ag auszunutzen.

#### Präparation

Für die Diodenstruktur *C* des letzten Abschnittes wird die Dicke des Ag Vorderkontaktes sukzessiv um je 20 nm von 10 nm auf 130 nm erhöht.

#### Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Abb. 5.7(a) stellt in logarithmischer Darstellung die Quanteneffizienz der Diode mit variiertes Silberschichtdicke  $d_{Ag}$  dar. Die Modifikationen der Quanteneffizienzen resultieren aus den Transmissionseigenschaften des Silbers. Dessen Transmittanz ist in Abb. 5.7(b) für den Spektralbereich zwischen 200 nm und 500 nm dargestellt. Erhöht sich die Schichtdicke des Silberkontaktes von 10 nm auf 130 nm, so verringert sich die QE für die Wellenlänge  $\lambda = 320$  nm, für die Silber eine maximale Transmission zeigt, nur um den Faktor 8. Die deutlich verminderte Transmission für sowohl größer als auch kleiner werdende Wellenlänge führt zu einem Frontkontakt mit Bandpaßeigenschaften. Durch die Verringerung der Ag-Schichtdicke verringert sich die Breite der spektralen Empfindlichkeit (FWHM) von 250 auf 21 nm. Tabelle 5.4 stellt die maximale spektrale



**Abbildung 5.7:** (a) Quanteneffizienz der PIN Diode C mit variiert Schichtdicke des Silber-Frontkontaktes:  $d_{Ag} = 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130\text{nm}$ . (b) Transmittanz von Silber.

Empfindlichkeit und die Selektivität als Halbwertsbreite (FWHM) für vier Schichtdicken des Silberkontaktes auf.

Das Maximum der Transmittanz bei 320 nm ermöglicht somit mit steigender Silberschichtdicke eine höhere Selektivität der Detektion. Die spektrale Antwort im VIS Spektralbereich wird weitgehend unterdrückt.

Ausgehend von dieser Modifikation des Frontkontaktes bieten sich noch weitere Optimierungsmöglichkeiten an. Ein Beispiel stellt die Anwendung von Metallfingern als Frontkontakt dar. Dies wird zu einer weiteren Verminderung der Absorptionsverluste in den Fensterschichten führen. Gleichfalls wird jedoch die aktive Fläche verringert.

Ag Schichtdicke [nm]	10	50	90	130
$QE_{Max}$ [%]	35.4	19.0	8.2	3.9
FWHM [nm]	$\geq 200$	40	25	20

**Tabelle 5.4:** Maxima und Halbwertsbreiten der Quanteneffizienz der PIN Diode C (in Substratkonfiguration) in Abhängigkeit der Schichtdicke des Ag Frontkontaktes.

## 5.3 Zusammenfassung

Die vorgestellte Superstratkonfiguration erweist sich aufgrund der hohen Absorptionsverluste in TCO und Glas nur für die Detektion von Wellenlängen  $\lambda > 320$  nm als anwendbar. Für kleinere Wellenlängen ist es notwendig, Dioden in Substratkonfiguration zu entwickeln. Der Vergleich unterschiedlicher Diodenstrukturen (PIN, NIP, PN, NP) in Substratkonfiguration mit semitransparenten Silber-Frontkontakten zeigt zum einen, daß die Quantenausbeute der PIN und NIP Strukturen durch den Einbau der intrinsischen Schicht deutlich gegenüber den PN und NP Strukturen erhöht und der Dunkelstrom erheblich erniedrigt ist. Zum anderen ist die PIN der NIP Konfiguration überlegen, da diese Diodenstruktur im Rahmen bisheriger Solarzellenforschung als Topdiode erforscht und optimiert worden ist. Nutzt man die Transmissionseigenschaften eines Silber-Frontkontaktes aus, so kann durch Wahl der Ag Schichtdicke ein spektrales Antwortverhalten mit einem Maximum bei  $\lambda = 320$  nm und einer einstellbaren Selektivität realisiert werden. Diese einstellbare Selektivität, die neben einer Variation der Ag Schichtdicke auch über die Variation der Schichtdicken der aktiven Halbleiterschichten ermöglicht wird, eröffnet diesen Sensoren ein weites Anwendungsfeld (z.B. in der Bewertung von Sonnenstrahlung hinsichtlich deren Schädlichkeit für die menschliche Haut).



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Materialien und Dünnschicht-Bauelementen zur Detektion elektromagnetischer Strahlung sowohl des nahen infraroten (NIR) als auch des ultravioletten (UV) Spektralbereichs. Zu diesem Zweck wurden Sensoren mittels Niedertemperatur PECVD Verfahren ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) präpariert. Für die NIR Detektion wurden mikrokristallines Silizium-Germanium ( $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ) bzw. mikrokristallines Germanium ( $\mu\text{c-Ge:H}$ ) als Absorbermaterialien eingesetzt, während zur UV Detektion amorphe Silizium Kohlenstoff ( $\text{a-Si(C):H}$ ) Schichten in die Dioden eingebaut wurden.

Da  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  und  $\mu\text{c-Ge:H}$  bisher wenig erforschte Materialsysteme darstellen, wurde die Entwicklung der  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  und  $\mu\text{c-Ge:H}$  Dioden von Studien der Materialeigenschaften begleitet. Im Falle der Silizium Germanium Legierungen, die mit einem in Wasserstoff verdünnten Gemisch aus den Prozeßgasen Silan und German präpariert wurden, läßt sich über eine Variation des Verhältnisses des Germanflusses zum Silanfluß der Germaniumgehalt variieren. Die Mikrostruktur wird maßgeblich durch das Verhältnis von German und Silan zu Wasserstoff (S+G)C beeinflusst. Vergrößert sich dieses bei festem Germangehalt, weitet sich die Zone heterogenen Wachstums aus und die mikrokristalline Struktur geht in eine ungeordnete, amorphe Struktur über. In der ungeordneten Phase zeigt sich zudem ein höherer Germaniumgehalt als in der kristallinen Phase. Optische und elektrische Untersuchungen lassen die Deutung zu, daß mit dem Übergang zur amorphen Struktur Defektdichte und Ladungsträgerdichte abnehmen. Infolge der Ausweitung der heterogenen Phase wird jedoch der elektrische Transport verstärkt durch Barrieren limitiert. Diese generelle Abhängigkeit von der Wasserstoffverdünnung findet sich bei verschiedenen Germangehalten. Wenn der Germangehalt erhöht wird, verschiebt sich jedoch der strukturelle Übergang zu kleineren (S+G)C. Mit einem erhöhten Einbau von Germanium nimmt die optische Absorption, aber auch die Defektdichte zu. Dies deutet daraufhin, daß die Wasserstoffdesorption für germaniumreiche Siliziumlegierungen erhöht ist und infolgedessen die Defektpassivierung vermindert ist.

Die  $\mu\text{c-Ge:H}$  Materialien zeigen eine dem  $\mu\text{c-Si:H}$  ähnliche Mikrostruktur. Die Realisierung mikrokristallinen Wachstums gelingt jedoch nur für extrem hohe Wasserstoffverdünnungen. Das optische Absorptionsspektrum, das für kristallinem Germanium u.a. durch einen direkten Übergang bei 0.8 eV geprägt wird, wird für  $\mu\text{c-Ge:H}$  von Än-

derungen der Zustandsdichte, Verspannungseffekten und eine starke *sub gap* Absorption bestimmt. Mit zunehmendem amorphen Volumenanteil wird der elektrische Transport für  $\mu\text{c-Ge:H}$  durch Barrieren limitiert. Weitergehende Untersuchungen gerade für  $\mu\text{c-Ge:H}$  versprechen auch für  $\mu\text{c-Si:H}$  neue Erkenntnisse, da diese Materialsysteme eine enge Verwandtschaft zeigen.

$\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  wurde als Absorbermaterial in PIN Dioden mit einem 200 nm dünnen Absorber eingebaut. Hält man den Germengehalt fest, so sinken die Dunkelkennlinien mit zunehmendem Verhältnis von German und Silan zu Wasserstoff (S+G)C im Übergangsbereich stark ab. Im beleuchteten Fall zeigt sich bei festem Germengehalt, daß der Füllfaktor nur in einem schmalen Parameterbereich der Wasserstoffverdünnung hohe Werte erreicht. Die Grenzen des Parameterbereichs werden dadurch bestimmt, daß für niedrigere (S+G)C der ansteigende Dunkelstrom den Füllfaktor limitiert und für höhere (S+G)C sich die Zone heterogenen Wachstums ausweitet, so daß die Rekombinationsbeiträge photogenerierter Ladungsträger zunehmen. Doch selbst in dem schmalen Parameterbereich ist die Defektpassivierung des Absorbermaterials im Gegensatz zu  $\mu\text{c-Si:H}$  Dioden unzureichend, für die sich ein ausgedehnter Parameterbereich mit hoher Defektpassivierung findet. Wird der Germengehalt erhöht, verschiebt sich der schmale Parameterbereich zu niedrigeren (S+G)C und verengt sich, da das Wachstum der heterogenen Zone bei kleineren (S+G)C einsetzt. Ebenso nehmen die maximalen Füllfaktoren ab, da die Defektdichte mit zunehmendem Germaniumgehalt ansteigt. Die maximal erreichbare Kurzschlußstromdichte und insbesondere die spektrale Antwort im NIR wird jedoch erhöht.

Diese beiden Größen können sowohl durch die Implementierung rauher Substrate und effizienter Rückkontakte als auch durch eine Erhöhung der Absorberschichtdicke deutlich angehoben werden. Das Potential dieser Optimierungen ist jedoch durch die optoelektronischen Eigenschaften des abgeschiedenen Absorbermaterials beschränkt. Die generellen Tendenzen zeigen jedoch die möglichen Anwendungsfelder auf. Im Bereich der Photovoltaik bietet sich der Einsatz als Absorbermaterial für *bottom* Zellen in Stapelsolarzellen nur für  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Materialien mit geringem Germaniumgehalt an. Die starke Verminderung der offenen Klemmenspannung und des Füllfaktors bei hohen Germengehalten kann durch den hohen Kurzschlußstrom nicht kompensiert werden. In der NIR Sensorik hingegen stellt insbesondere die offene Klemmenspannung kein entscheidendes Kriterium dar. Daher bietet sich hier der Einsatz von germaniumreichen Legierungen an. Für die NIR Detektion wird das Potential durch eine Diode aufgezeigt, die bei einer Absorberschichtdicke von 200 nm eine Kurzschlußstromdichte von  $\sim 25 \text{ mA/cm}^2$  und eine spektrale Empfindlichkeit von 19% bei einer Wellenlänge von  $1.1 \mu\text{m}$  erreicht.

Erstmals wurden Dioden mit  $\mu\text{c-Ge:H}$  Absorberschicht präpariert. Gute Dioden-

eigenschaften konnten nur im Bereich extrem hoher Wasserstoffverdünnung erreicht werden. Die Effizienz der Dioden ist jedoch bei Raumtemperatur durch einen hohen Dunkelstrom und den parasitären Einfluß des Serienwiderstandes limitiert. Mit einer Verminderung der Betriebstemperatur auf 200 K und einer Modifikation der Kontaktkonfiguration gelang es, für die Diode mit extrem hoher Wasserstoffverdünnung den Füllfaktor maßgeblich zu verbessern. Eine weitere Optimierung der Kontaktkonfiguration verspricht eine Steigerung des Füllfaktors auf  $\sim 65\%$  bei einer Temperatur von 200 K. Diese Diode, deren Absorberschicht mit einer extrem hohen Wasserstoffverdünnung präpariert wurde, zeigt zudem eine Stromausbeute von  $20 \text{ mA/cm}^2$  und eine Quanteneffizienz von  $15\%$  bei  $\lambda=1100 \text{ nm}$  und demonstriert damit das Potential dieser neuartigen NIR Dioden.

Die umfangreichen Untersuchungen zeigen jedoch, daß der Schwerpunkt weiterer Optimierungen der  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  und  $\mu\text{c-Ge:H}$  Dioden auf der Verbesserung der Materialeigenschaften des Absorbermaterials liegen muß.

Die Entwicklung der UV Dioden, in denen amorphe Silizium Kohlenstoff Legierungen (a-Si(C):H) als Absorbermaterial eingesetzt wurden, setzte bei der Optimierung des Diodendesigns an. Die Substratkonfiguration besitzt gegenüber der Superstratkonfiguration Vorteile in der Detektion des ultravioletten Spektralbereichs, da für letztere die Absorptionsverluste im Glas und TCO hoch sind. Ein Vergleich von *hetero junction* Dioden (PN und NP) und Bauelementen mit intrinsischer Absorberschicht (PIN und NIP) zeigt, daß die PIN und NIP Dioden aufgrund der hohen Extraktion photogenerierter Ladungsträger bei geringer Injektion der Ladungsträger deutlich höhere spektrale Empfindlichkeiten als die *hetero junction* Dioden erreichen. Da die PIN Struktur häufig in photovoltaischen Anwendungen als Topdiode eingesetzt wurde und daher schon eine weit optimierte Struktur darstellte, weist sie gegenüber der NIP Struktur eine bessere optische Anpassung auf und ist dieser überlegen. Ausgehend von dieser PIN Struktur gelang über eine Variation der Schichtdicken der Halbleiterschichten eine Realisierung eines UV Sensors, der bei einer Wellenlänge von  $310 \text{ nm}$  eine hohe Quanteneffizienz von  $36.3\%$  und im VIS eine hohe Unterdrückung der spektralen Antwort zeigt. Darüberhinaus ermöglicht eine Erhöhung der Schichtdicke des semitransparenten Silberfrontkontaktes, die Selektivität des Sensors einzustellen. Dessen spektrale Empfindlichkeit kann so zwischen einem breiten UV Spektrum bis zu einem schmalbandigen UV-B Spektrum variiert werden.

Neben der weiteren Optimierung der Materialien und der Einzeldioden ist für spezifische Anwendungen auch die Implementierung dieser Dioden in gestapelte Sensoren sinnvoll, um die Vorteile dieser Sensorstruktur, eine hohe Auflösung und eine Vermeidung eines Moiré Effektes, zu nutzen. Dies eröffnet z.B. in Astronomie oder industrieller Qualitätskontrolle neue Anwendungsfelder multispektraler Dünnschichtsensoren.



# Literaturverzeichnis

- ALLEN, P. B. und CARDONA, M., 1983. Temperature Dependence of the Direct Gap of Si and Ge. *Physical Review B* **27**, 4760.
- ALONSO, M. I. und WINER, K., 1989. Raman spectra of c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys. *Physical Review B* **39**(14), 10056.
- BAIA NETO, A. L., LAMBERTZ, A., CARIUS, R. und FINGER, F., 2001. Spin Density and Conductivity upon Transition from Microcrystalline to Amorphous Growth. *Physica Status solidi (a)* **186**(1), R4–R6.
- BLOUKE, M. E. A., 1980. Ultraviolet Downconverting Phosphor for Use with Silicon CCD Imagers. *Applied Optics* **19**, 3318.
- BOYLE, W. und SMITH, G., 1970. Charge Coupled Semiconductor Devices. *Bell Syst. Tech. J.* **49**, 587.
- BRAMMER, T., 2001. Mündliche Mitteilung.
- BRAMMER, T., BIRMANS, F., KRAUSE, M., STIEBIG, H. und WAGNER, H., 2001. Illumination Dependence of Microcrystalline PIN Diodes. *Materials Research Society Symposium Proceedings* in print.
- BRAMMER, T., STIEBIG, H., ZIMMER, J., LAMBERTZ, A. und WAGNER, H., 1999. Study of the Optoelectronic Properties of  $\mu\text{c-Si:H}$  PIN Solar Cells. In *Proceedings of 35<sup>th</sup> Int. Conf. on Microelectronics, Devices and Materials and Workshop on Microsystem, MIDEM*. Ljubljana, Slowenien, S. 289.
- BRAUNSTEIN, R., MOORE, A. R. und HERMAN, F., 1958. Intrinsic Optical Absorption in Germanium-Silicon Alloys. *Physical Review* **109**(3), 695.
- BRYA, W. J., 1973. Raman Scattering in Ge-Si Alloys. *Solid State Communications* **12**, 253.
- BULLOT, J. und SCHMIDT, M., 1987. Physics of Amorphous Silicon-Carbon Alloys. *Physica Status Solidi (b)* **143**, 345.

- BUNTE, E., 2000. Charakterisierung von Solarzellen auf der Basis von mikrokristallinen Silizium-Germanium-Legierungen. Diplomarbeit, TU Braunschweig.
- BUSCH, G. und VOGT, O., 1960. Intrinsic Optical Absorption in Germanium-Silicon Alloys. *Helv. Phys. Acta* **33**, 437.
- CAPUTO, D., DE CESARE, G. AMD IRRERA, F. und TUCCI, M., 1998. Metastability Effect in Solar Blind UV Amorphous Silicon Carbide Photodetector. *Journal of Non-Crystalline Solids* **230**, 1316.
- CAPUTO, D., IRRERA, F., PALMA, F., S., R. und TUCCI, M., 1995. Bias Controlled Amorphous Si/Si:C Photodiodes. *Solid State Phenomena* **44-46**, 943.
- CARDONA, M., 1982. *Light Scattering in Solids* (Springer).
- CARIUS, R., FINGER, F., BACKHAUSEN, U., LUYSBERG, M., HAPKE, P., HOUBEN, L., OTTE, M. und OVERHOF, H., 1997. Electronic Properties of Microcrystalline Silicon. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **467**, 283.
- CARIUS, R., FÖLSCH, J., LUNDSZIEN, D., HOUBEN, L. und FINGER, F., 1998. Microcrystalline Silicon-Germanium Alloys for Absorption Layers in Thin Film Solar Cells. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **507**, 813.
- CARIUS, R., KRAUSE, M., FINGER, F., VOIGT, F. und STIEBIG, H., 2000. Structural and Electronic Properties of Microcrystalline Silicon-Germanium Alloys. *Varna Proceedings* , 1.
- CERDEIRA, F., BUCHENAUER, C. J., POLLAK, F. H. und CARDONA, M., 1972. Stress-Induced Shifts of First-Order Raman Frequencies of Diamond- and Zinc-Blende-Type Semiconductors. *Physical Review B* **5(2)**, 580.
- CERDEIRA, F., PINCZUK, A., BEAN, J. C., BATLOGG, B. und WILSON, B. A., 1984. Raman Scattering from  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  strained-layer superlattices. *Applied Physics Letter* **45(10)**, 1138.
- DE CESARE, G. AMD IRRERA, F., PALMA, F., TUCCI, M., JANNITTI, E., NALETTO, G. und NICOLSI, P., 1995. Amorphous silicon/silicon carbide photodiodes with excellent sensitivity and selectivity in the vacuum ultraviolet spectrum. *Applied Physics Letters* **67(3)**, 334.
- DE CESARE, G. AMD IORIO, V., IRRERA, F., PALMA, F. und TUCCI, M., 1996. Amorphous Silicon UV Photodetectors with Rejection of the Visible Spectrum. *Journal of Non-Crystalline Solids* **198-200**, 1198.

- CHELIKOWSKY, J. R. und COHEN, M. L., 1976. Nonlocal Pseudopotential Calculations for the Electronic Structure of Eleven Diamond and Zinc-blende Semiconductors. *Physical Review B* **14**, 556.
- CHO, S. M., WOLFE, D., HE, S. S., CHRISTENSEN, K., MAHER, D. M. und LUCOVSKY, G., 1997. Deposition of Microcrystalline Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> ( $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>) Alloys by Reactive Magnetron Sputtering. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **358**, 781.
- DISMUKES, J. P., EKSTROM, L. und PAFF, R. J., 1964. Lattice Parameters and Density in Germanium Silicon Alloys. *Journal of Physical Chemistry* **68**, 3021.
- EDELMAN, F., RAZ, T., KOMEM, Y., STÖLZER, M., WERNER, P., ZAUMSEIL, P., OSTEN, H.-J., GRIESCHE, J. und CAPITAN, M., 1999a. Stability and Transport Properties of Microcrystalline Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> films. *Thin Solid Films* **337**, 152.
- EDELMAN, F., RAZ, T., KOMEM, Y., STÖLZER, M. und ZAUMSEIL, P., 1999b. Highly Doped Microcrystalline SiGe Films: Structure and Transport Properties. *Solid State Phenomena* **67-68**, 149.
- FANG, Y., HWANG, S., CHEN, K., LIU, C., TSAI, M. und KUO, L., 1992. An Amorphous SiC/Si Heterojunction P-I-N-Diode for Low-Noise and High-Sensitivity UV Detector. *IEEE Transactions on Electron Devices* **39**(2), 292.
- FELDMAN, D. W., ASHKIN, M. und PARKER JR., J. H., 1966. Raman Scattering by Local Modes in Germanium-Rich Silicon-Germanium Alloys. *Physical Review Letters* **17**, 1209.
- FINGER, F. und BEYER, W., 1998. Growth of a-SiGe:H alloys by PECVD - Optimization of Growth Parameters, Growth Rates, Microstructure and Material Quality. In *Properties of Amorphous Silicon and Its Alloys*, herausgegeben von Searle, T. (London, UK: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers).
- FINGER, F., MÜLLER, J., MALTEN, C. und WAGNER, H., 1998. Electronic States in Hydrogenated Microcrystalline Silicon. *Philosophical Magazine B* **77**(3), 805.
- FINGER, F., VETTERL, O., CARIUS, R., LAMBERTZ, A., SCHOLTEN, C., HOUBEN, L. und LUYSBERG, M., 2000. Microcrystalline Silicon Solar Cells: Relation between Material Properties and Device Performance. In *Proceedings of the 11<sup>st</sup> ISCMP*. Varna, Bulgarien. in Druck.
- FÖLSCH, J., 1993. Amorphe Silizium-Kohlenstoff-Filme für Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Silylmethanen. Dissertation, Universität Stuttgart.

- FORTMANN, C. M., ALBRIGHT, D. E., CAMPBELL, I. H. und FAUCHET, P. M., 1990. The Effect Of Hydrogen On The Structure and Electro-Optical Properties Of Silicon-Germanium Alloys. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **164**, 315.
- FRANZ, M., DOMBROWSKI, K. F., RÜCKER, H., DIETRICH, B., PRESSEL, K., BARZ, A., KERAT, U., DOLD, P. und BENZ, K. W., 1999. Phonons in  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ . *Physical Review B* **59**(16), 10614.
- FUJIEDA, L., STREET, R., WEISFIELD, R., NELSON, S., NYLEN, R., PEREZ-MENDEZ, V. und CHO, G., 1993. High Sensitivity Readout of 2D a-Si Image Sensors. *Japanese Journal of Applied Physics* **32**, 198.
- GANGULY, G., FUKAWA, M., IKEDA, T. und MATSUDA, A., 1998. A Study of Growth-Mechanism and Properties of Microcrystalline Silicon-Germanium. *Journal of Non-Crystalline Solids* **227-230**, 1069.
- GANGULY, G., IKEDA, T., KAJIWARA, K. und MATSUDA, A., 1997. Microcrystalline Silicon Germanium: An Attractive Bottom-Cell Material for Thin-Film Silicon-Based Tandem-Solar-Cells. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **467**, 681.
- GOERLITZER, M., BECK, N., TORRES, P., KROLL, U., KEPFNER, H., MEIER, J., KÖHLER, J., WYRSCH, N. und SHAH, A. V., 1998. Structural Properties and Electronic Transport in Intrinsic Microcrystalline Silicon Deposited by the VHF-GD Technique. *Journal of Non-Crystalline Solids* **227-230**, 996.
- HAPKE, P., 1995. VHF-Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium ( $\mu\text{c-Si:H}$ ): Einfluß der Plasmaanregungsfrequenz auf die strukturellen und elektrischen Eigenschaften. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- HARDER, N., 1998. Elektrischer Transport in dotierten und undotierten mikrokristallinen Siliziumschichten. Diplomarbeit, Universität Leipzig.
- HÖHNE, N., 1997. Photothermische Defelektions-Spektroskopie als Charakterisierungsmethode für Dünnschichtsolarzellen aus amorphem Silizium. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- HOUBEN, L., 1998. Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium: Merkmale der Mikrostruktur und deren Deutung im Sinne von Wachstumsvorgängen. Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf.
- HOUBEN, L., CARIUS, R., LUNDSZIEN, D., FÖLSCH, J., FINGER, F., LUYSBERG, M. und WAGNER, H., 1999. Structural Properties of Microcrystalline Silicon-Germanium Films. *Philosophical Magazine Letters* **79**(2), 71.

- HOUBEN, L., LUYSBERG, M., HAPKE, P., VETTERL, O., FINGER, F. und WAGNER, H., 1998. Structural Investigations of Microcrystalline Silicon in the Transition from Highly Crystalline to Amorphous Growth. *Philosophical Magazine A* **77**, 1447.
- HUANG, S., CHEN, K., SHI, J., HUANG, X., XU, J., GANGULY, G. und MATSUDA, A., 2001. Very High Hydrogen Dilution Induced Novel Phenomena of Electronic Transport Properties in Hydrogenated Microcrystalline Silicon-Germanium Thin Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Method. *Japanese Journal of Applied Physics* **40**, 40.
- HUMLÍČEK, J., LUKES, F. und SCHMIDT, E., 1991. Handbook of Optical Constants of Solids II. In *Light Scattering in Solids*, herausgegeben von Palik, E. (Academic Press, New York), S. 607.
- JANKOVEC, M., TOPIČ, M., STIEBIG, H., KRAUSE, M., KRČ, J., VUKADINOVIČ, M. und SMOLE, F., 2001. Numerical and Experimental Study of a-Si:H Based Ultraviolet Sensitive Detectors. eingereicht.
- JUN, K. H., 2001. Mündliche Mitteilung.
- JUN, K. H., BRAMMER, T., CARIUS, R., STIEBIG, H. und WAGNER, H., 2001. Application of Anisotropic Effective Medium Theory to Transport Study of Hydrogenated Microcrystalline Silicon. eingereicht.
- JUTZI, M. und BERROTH, M., 2000. SiGe-Based Photodetectors for Optical Communication Applications. In *Properties of silicon germanium and SiGe:carbon*, herausgegeben von Kasper, E., Bd. 24 von *EMIS datareviews series* (London: Inst. of Electrical Engineers), S. 115.
- KEYES, R., 1980. *Optical and Infrared Detectors*, Bd. 19 von *Topics in Applied Physics*. 2. Aufl. (Berlin: Springer).
- KLUTH, O., 2001. Texturierte Zinkoxidschichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- KNIPP, D., KRAUSE, M., HERZOG, P., STIEBIG, H. und KÖNIG, F., 1999. Amorphous Silicon Based Multi-Channel Sensors with reduced Metameric Errors. In *Proceedings of 35<sup>th</sup> Int. Conf. on Microelectronics, Devices and Materials and Workshop on Microsystem, MIDEM*. Ljubljana, Slowenien, S. 289.
- KNIPP, D., STIEBIG, H., FÖLSCH, J., FINGER, F. und WAGNER, H., 1998a. Amorphous Silicon Based nipiin structure for color detection. *Journal of Applied Physics* **83**(3), 1463.

- KNIPP, D., STIEBIG, H., FÖLSCH, J. und WAGNER, H., 1998b. Four terminal color detector for digital signal processing. *Journal of Non-Crystalline Solids* **227-230**, 1321.
- KNOP, K., 1992. Image Sensors. In *Optical Sensors*, herausgegeben von Wagner, E., Dändliker, R. und Spenner, K., Bd. 6 von *Sensors. A Comprehensive Survey. Edited by W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel* (Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH), S. 233.
- KOBLISKA, R. J. SOLIN, S. A., 1973. Raman Spectra of Wurtzite Silicon. *Physical Review B* **8**(8), 3799.
- KRAUSE, M., BUNTE, E., STIEBIG, H., CARIUS, R. und WAGNER, H., 2000a. Microcrystalline Silicon Germanium Solar Cells. In *Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Conference of Photovoltaic Solar Energy Conversion*. Glasgow, UK, S. 413.
- KRAUSE, M., CARIUS, R., STIEBIG, H., FINGER, F., LUNDSZIEN, D. und WAGNER, H., 1999. Role of Bandgap Grading for the Performance of Microcrystalline Silicon Germanium Solar Cells. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **557**, 591.
- KRAUSE, M., CARIUS, R., STIEBIG, H. und WAGNER, H., 2000b. Near Infrared Detectors and Solar Cells Based on Microcrystalline Silicon Germanium. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **609**, 13.7.
- LAMBERTZ, A., LUNDSZIEN, D., DASGUPTA, A., VETTERL, O., REETZ, W., RECH, B., FINGER, F. und WAGNER, H., 2000. Current Matching in Stacked PIN Solar Cells with  $\mu\text{c-Si:H}$  Absorber Layer. In *Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Conference of Photovoltaic Solar Energy Conversion*. Glasgow, UK, S. 541.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1982. Landolt-Börnstein New Series. Group III, vol. 17/1.3, ed. Madelung, O. (Berlin, Springer). Abb. 4 und Abb. 14.
- LANG, D. V., PEOPLE, R., BEAN, J. C. und SERGENT, A. M., 1985. Measurement of the Band Gap of  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  Strained-Layer Heterostructures. *Applied Physics Letters* **47**, 1333.
- LÖFFL, A., WIEDER, S., RECH, B., KLUTH, O., BENEKING, C. und WAGNER, H., 1997. Al-doped ZnO Films for Thin-Film Solar Cells with Very Low Sheet Resistance and Controlled Texture. In *Proceedings of 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Conference*. Barcelona, Spanien, S. 2089.

- LOCKWOOD, D. J. und BARIBEAU, J.-M., 1993. Strain-Shift Coefficients for Phonons in  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  epilayers on silicon. *Journal of Applied Physics* **74**(5), 3177.
- LUFT, W. und TSUO, Y., 1993. *Hydrogenated Amorphous Silicon Alloy Deposition Processes* (Marcel Dekker, Inc.).
- LUNDSZIEN, D., 2000. Entwicklung von amorphen Silizium-Germanium-Legierungen für den Einsatz in Stapelsolarzellen. Dissertation, Heinrich Heine Universität Düsseldorf.
- MACFARLANE, G. G., MCLEAN, T. P., QUARRINGTON, J. E. und ROBERTS, V., 1957. *Physical Review* **108**, 1377.
- MANDRACCI, P., RASTELLO, M., RAVA, P., GIULIANI, F. und GIORGIS, F., 1999. Stability and Quantum Efficiency of a Novel Type of a-Si:H/a-SiC:H Based UV Detector. *Thin Solid Films* **337**(1-2), 232.
- MATSUDA, A., 1983. Formation Kinetics and Control of Microcrystallite in  $\mu\text{-Si:H}$  from glow discharge. *Journal of Non-Crystalline Solids* **59&60**, 767.
- MATSUDA, A., KOYAMA, M., IKUCHI, N., IMANISHI, Y. und TANAKA, K., 1986. Guiding Principle in the Preparation of High-Photosensitive Hydrogenated Amorphous Si-Ge Alloys from Glow-Discharge Plasma. *Japanese Journal of Applied Physics* **25**, L54.
- MEIER, J., DUBAIL, S., FISCHER, R. F. D., KEPPNER, H. und SHAH, A., 1994. Intrinsic Microcrystalline Silicon ( $\mu\text{-Si:H}$ ) - A Promising New Thin Film Solar Cell Material. In *Proceedings of the 1<sup>st</sup> World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*. Hawaii, USA, S. 409.
- MEIER, J., TORRES, P., PLATZ, R., DUBAIL, S., KROLL, U., ANNA SELVAN, J. A., PELLATON VAUCHER, N., HOF, C., KEPPNER, H., SHAH, A., UFERT, K.-D., GIANNOULES, P. und KOEHLER, J., 1996. On the Way towards High Efficiency Thin Film Silicon Solar Cells by the "micromorph" Concept. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **420**, 3.
- MENÉNDEZ, J., PINCZUK, A., BEVK, J. und MANNAERTS, J. P., 1988. Raman Study of Order and Disorder in SiGe Ultrathin Superlattices. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **6**, 1306.
- MORIN, F. J. und MAITA, J. P., 1954. *Physical Review* **94**, 1525.
- MRS, 1990-2001. Material Research Society Symposium Proceedings.

- MÜTZE, F., SEIBEL, K., SCHNEIDER, B., HILLEBRAND, M., BLECHER, F., LULE, T., KELLER, H., RIEVE, P., WAGNER, M. und BÖHM, M., 1999. UV Imagers in TFA Technology. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **557**, 815.
- OLAJOS, J., 2000. Influence of Strain on the Optical Properties of SiGe. In *Properties of silicon germanium and SiGe:carbon*, herausgegeben von Kasper, E., Bd. 24 von *EMIS datareviews series* (London: Inst. of Electronical Engineers), S. 115.
- OVERHOF, H., OTTE, M., SCHMIDTKE, M., BACKHAUSEN, U. und CARIUS, R., 1998. The Transport Mechanism in Micro-crystalline Silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids* **992**, 227.
- RATH, S., GRIGORESCU, C., HSIEH, M., VOUDOURIS, E. und STRADLING, R. A., 2000. Polarization-Dependent Raman Spectroscopic Protocols for Calibration of the Alloy Composition and Strain in Bulk and Thin-Film  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . *Semiconductor Science and Technology* **15**, L1.
- RECH, B., ROSCHEK, T., MÜLLER, J., WIEDER, S. und WAGNER, H., 1999. Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells Prepared at High Deposition Rates Using RF (13.56MHz) Plasma Excitation Frequencies. In *Tech. Digest of the 11<sup>th</sup> Int. PVSEC*. Sapporo, Japan, S. 241.
- REIMER, L., 1986. *Transmission Electron Microscopy*. 3. Aufl. (Berlin: Springer Verlag).
- RENUCCI, M. A., RENUCCI, J. B. und CARDONA, M., 1971. Raman Scattering in Si-Ge Alloys. In *Light Scattering in Solids*, herausgegeben von Balkanski, M. (Paris: Flammarion), S. 326.
- RICHTER, H., 1982. Elektronen Phononen in mikrokristallinem Silizium. Dissertation, Universität Stuttgart.
- RICHTER, H., WANG, Z. P., und LEY, L., 1981. The One Phonon Raman Spectrum in Microcrystalline Silicon. *Solid State Communications* **39**, 625.
- SAH, C. T., NOYCE, R. N. und SHOCKLEY, W., 1957. Carrier Generation and Recombination in p-n Junction and p-n Junction Characteristics. *Proc. IRE* **45**, 1228.
- SCHÄFFLER, F., 1997. High-Mobility Si and Ge Structures. *Semiconductor Science and Technology* **12**, 1515.
- SETO, J. Y. W., 1975. The Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films. *Journal of Applied Physics* **46**(12), 5247.

- SHOCKLEY, W., 1950. *Electrons and Holes in Semiconductors* (D. Van Nostrand).
- STIEBIG, H., GIEHL, J., KNIPP, D., RIEVE, P. und BÖHM, M., 1995. Amorphous Silicon Three Color detector. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **377**, 815.
- STREET, R., APTE, R., GRANBERG, T., MEI, P., READY, S., SHAH, K. und WEISFIELD, R., 1998. High Performance Amorphous Silicon Image Sensor arrays. *Journal of Non-Crystalline Solids* **227-230**, 1306.
- STREET, R. A., 1991. *Hydrogenated Amorphous Silicon*. 1. Aufl. (University of Chicago Press).
- SZE, S. M., 1981. *Physics of Semiconductor Devices*. 2. Aufl. (John Wiley & Sons).
- TOPIČ, M., 2001. nach Simulationsrechnungen.
- TOPIČ, M., STIEBIG, H., KRAUSE, M. und WAGNER, H., 2001. Adjustable Ultraviolet-Sensitive Detectors Based on Amorphous Silicon. *Applied Physics Letters* **78**(16), 2387.
- TSAI, H. und LEE, S., 1988. Amorphous SiC/Si Three-Color detector. *Applied Physics Letters* **52**(4), 275.
- TSAI, H., LEE, S. und LIN, W., 1987. An Amorphous SiC/Si Two-Color detector. *IEEE Electron Device Letters* **8**(8), 365.
- TSANG, J. C., MOONEY, P. M., DACOL, F. und CHU, J., 1994. Measurements of Alloy Composition and Strain in Thin  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  Layers. *Journal of Applied Physics* **75**(12), 8098.
- TZOLOV, M., FINGER, F., CARIUS, R. und HAPKE, P., 1997. Optical and Transport Studies on Thin Microcrystalline Silicon Prepared by Very High Frequency Glow Discharge for Solar Cell Applications. *Journal of Applied Physics* **81**, 7376.
- VEPŘEK, S. und MAREČEK, V., 1968. The Preparation of Thin Layers of Ge and Si by Chemical Hydrogen Plasma Transport. *Solid-State Electronics* **11**, 683.
- VETTERL, O., 2001. On the Physics of Microcrystalline Silicon Thin Film Solar Cells. Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf.
- VETTERL, O., FINGER, F., CARIUS, R., HAPKE, P., HOUBEN, L., KLUTH, O., LAMBERTZ, A., MÜCK, A., RECH, B. und WAGNER, H., 2000a. Intrinsic Microcrystalline Silicon: A New Material for Photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **62**, 97.

- VETTERL, O., LAMBERTZ, A., DASGUPTA, A., FINGER, F., RECH, B., KLUTH, O. und WAGNER, H., 2000b. Effects of Structural Properties of  $\mu\text{c-Si:H}$  Absorber Layers on Solar Cell Performance. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **609**, A15.2.1.
- VETTERL, O., LAMBERTZ, A., DASGUPTA, A., FINGER, F., RECH, B., KLUTH, O. und WAGNER, H., 2001. Thickness Dependence of Microcrystalline Silicon Solar Cell Properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **66**, 345.
- VOIGT, F., 2000. Hall-Effekt und Rekombination in mikrokristallinen Silizium-Germanium-Dünnschichten. Diplomarbeit, Carl v. Ossietzky Universität Oldenburg.
- WAGNER, E., DÄNDLIKER, R. und SPENNER, K., Hg., 1992. *Optical Sensors*, Bd. 6 von *Sensors. A Comprehensive Survey*. Edited by W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH).
- VAN DER WALLE, C. G. und MARTIN, R. M., 1986. Theoretical Calculations of Heterojunction Discontinuities in the Si/Ge System. *Physical Review B* **34**, 5621.
- WANG, C. und LUCOVSKY, G., 1990. Intrinsic Microcrystalline Silicon Deposited by Remote PECVD: A New Thin-Film Photovoltaic Material. In *Proceedings of the 21<sup>st</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Kissimimee, USA, S. 1614.
- WEBER, J. und ALONSO, M. I., 1989. Near-band-gap Photoluminescence of Si-Ge Alloys. *Physical Review B* **40**, 5683.
- XINH, N. X., 1968. Theory of First-Order Raman Scattering by Crystals of the Diamond Structure Containing Substitutional Impurities. In *Localized Excitations in Solids* (New York: Plenum), S. 167.
- YAMAMOTO, K., YOSHIMI, M., TAWADA, Y., OKAMOTO, Y., NAKAYIMA, A. und IGARI, S., 1999. Thin-film poly-Si Solar Cells on Glass Substrates Fabricated at Low Temperature. *Applied Physics A* **69**, 179.
- YAMAMOTO, K., YOSHIMI, M., TAWADA, Y., OKAMOTO, Y., NAKAYIMA, A. und IGARI, S., 2000. Thin film Poly-Si Solar Cell Fabricated at Low Temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids* **266-269**, 1082.
- ZAMMIT, U., 1997. In *Semiconductors and Semimetals*, herausgegeben von Willardson, R. und Weber, E. (Academic Press), S. 151.
- ZHU, Q., STIEBIG, H., RIEVE, P., GIEHL, J., SOMMER, M. und BÖHM, M., 1994. New Type of Thin Film Color Image Sensor. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **336**, 843.

- ZIMMER, J., STIEBIG, H., HAPKE, P., und WAGNER, H., 1998. Study of the Electronic Transport in pin Solar Cells Based on Microcrystalline Silicon. In *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> W.C. and E. on Photovoltaic Solar Energy Conference*. Wien, Österreich, S. 796.
- ZIMMERMANN, H., 2000. *Integrated Silicon Optoelectronics*, Bd. 3 von *Springer Series in Photonics*, Kap. 6 (Berlin: Springer), S. 145.



Herzlich danke ich

Herrn Prof. Dr. Heribert Wagner, Leiter des Instituts für Photovoltaik am Forschungszentrum Jülich, für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen, und für sein Engagement und Interesse.

Herrn Prof. Dr. Dankward Schmid für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit und sein Interesse an dieser Arbeit.

Dr. Helmut Stiebig, Leiter der Arbeitsgruppe „Bauelementanalyse und Sensorik“, für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit. Seine Ideen, seine Motivation und seine Diskussionsfreude tragen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit.

Dr. Reinhard Carius für seine Betreuung der Materialstudien dieser Arbeit. Seine Unterstützung gab dieser Arbeit wichtige Impulse.

Torsten Brammer, Mitdoktorand über die letzten Jahren hinweg, für die sehr gute Zusammenarbeit.

Dr. Dietmar Knipp für die Einführung in die Bauelementpräparation und Mikrostrukturierung und die sehr gute Kooperation in den ersten zwei Jahren.

Dr. Friedhelm Finger für seine Diskussionsbereitschaft und die Möglichkeit, die Depositionen der Halbleitermaterialien an der 6-Kammer Anlage durchführen zu können.

Dr. Marko Topič für die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der UV Sensorik.

Eerke Bunte für die eifrige Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen seiner Diplomarbeit.

Dr. Lothar Houben für die Durchführung der TEM Analyse und seine konstruktive Kritik; Uwe Zastrow für die Durchführung der SIMS Messungen; Wilfried Reetz und Franz Birmans für die Unterstützung bei der Vermessung der Dioden; Josef Klomfaß und Markus Hülsbeck für die Durchführung der optischen und strukturellen Materialuntersuchungen; Hilde Siekmann und Gunnar Schöpe für die Bereitstellung von TCO-Substraten und -Kontakten; Silke Michel für die Herstellung der Metallkontakte; Andreas Lambertz und Johannes Wolff für die Unterstützung an der Depositionsanlage; Dr. Oliver Vetterl für die hilfreichen Tips.

Dr. H.L. Bay für die Durchführung der RBS Analyse.

## *Dank*

---

Franz-Josef Schroeteler, Franz Ringelmann, Jochen Müller und Mona Nonn für die Unterstützung im Reinraum und die Bereitstellung von Masken.

Andrea Mülheims für ihre Unterstützung in Verwaltungs- und Organisationsfragen und ihre stete Hilfsbereitschaft.

allen Mitgliedern des Instituts für Photovoltaik für die gute Zusammenarbeit und das schöne Arbeitsklima.

meinen Eltern, meinen Geschwistern und meinen Freunden.