

Die elektronische Struktur des  
amorph-kristallinen  
Silizium-Heterostruktur-Kontakts

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Lars Korte

aus

Göttingen

Marburg/Lahn 2006

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als Dissertation

angenommen am:	24.05.2006
Erstgutachter:	Prof Dr. W. Fuhs
Zweitgutachter:	Prof Dr. W. Heimbrod
Tag der mündlichen Prüfung:	23.06.2006

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>1 Theoretische und experimentelle Grundlagen</b>	<b>6</b>
1.1 Optische Eigenschaften von Festkörpern – die dielektrische Funktion . . .	7
1.1.1 Optische Absorption und Eindringtiefe . . . . .	8
1.1.2 Optisches Matrixelement . . . . .	10
1.2 Photoleitung . . . . .	10
1.3 Photoelektronenspektroskopie bei kleinen Anregungsenergien . . . . .	13
1.3.1 Vorbemerkung: Energieskalen, Austrittsarbeit, Ionisierungsenergie	15
1.3.2 Ein einfaches Modell der Photoemission . . . . .	16
1.3.3 Varianten der Photoemission . . . . .	25
1.4 Experimentelle Details zur PES-Apparatur . . . . .	28
1.4.1 Photoelektronenspektroskopie mit Nah-UV-Anregung . . . . .	29
1.5 Oberflächenphotospannung (SPV) . . . . .	34
<b>2 Zustandsdichte dicker <i>a</i>-Si:H-Schichten</b>	<b>38</b>
2.1 NUPS-Messungen . . . . .	38
2.2 Amorphes Silizium – Modellfunktionen für die Zustandsdichte . . . . .	41
2.2.1 Normierung der gemessenen Spektren auf eine Zustandsdichte . .	43
2.3 Anpassung der <i>a</i> -Si:H-Modellzustandsdichte an Photoemissions-Messungen	46
2.3.1 Anpassung an NUPS-Messungen . . . . .	46
2.3.2 Anpassung an CFSYS-Messungen . . . . .	49
2.3.3 Vergleich von $E_v^H - E_F$ mit Messungen der Aktivierungsenergie . .	51
2.3.4 Anpassung an <i>Total Yield</i> -Messungen . . . . .	51
2.4 Vergleich äußere Photoemission – Photoleitung . . . . .	54
2.5 Anpassung der Modell-Zustandsdichte an Photoleitungs-Messungen . . .	60
2.6 Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	62
2.6.1 Methodisches . . . . .	62
2.6.2 Materialparameter der spektroskopierten Schichten . . . . .	64
<b>3 Zustandsdichte ultradünner <i>a</i>-Si:H-Schichten</b>	<b>66</b>
3.1 intrinsische <i>a</i> -Si:H-Schichten . . . . .	67

3.2	$p^+ / n^+$ -dotierte <i>a</i> -Si:H-Schichten . . . . .	70
3.3	<i>n</i> -dotierte <i>a</i> -Si:H-Schichten . . . . .	71
3.3.1	Variation der Dotierung . . . . .	72
3.3.2	Variation der Depositionstemperatur . . . . .	73
3.4	Korrelation der <i>a</i> -Si:H-Zustandsdichte mit den Eigenschaften der <i>a</i> -Si:H/ <i>c</i> - Si-Grenzfläche . . . . .	74
3.4.1	intrinsische <i>a</i> -Si:H-Schichten . . . . .	76
3.4.2	<i>n</i> -dotierte <i>a</i> -Si:H-Schichten – Dotierserie . . . . .	78
3.5	Diskussion . . . . .	80
3.5.1	intrinsische <i>a</i> -Si:H-Schichten – Urbachenergie und <i>dangling bond</i> - Dichte . . . . .	80
3.5.2	dotierte <i>a</i> -Si:H-Schichten – $p^+ / n^+$ -Dotierung und <i>n</i> -Dotierserie . . . . .	84
3.5.3	Ferminiveau- <i>pinning</i> . . . . .	89
3.5.4	Depositionstemperatur-Serie $n^+$ -dotierter Schichten . . . . .	91
3.5.5	Vergleich der SPV-Messungen mit NUPS und Diskussion . . . . .	92
3.6	Zusammenfassung . . . . .	97
<b>4</b>	<b>Der amorph-kristalline Silizium-Heteroübergang</b>	<b>100</b>
4.1	Zustandsdichte der Wasserstoff-terminierten <i>c</i> -Si-Oberfläche . . . . .	101
4.2	Valenzbandoffset am <i>a</i> -Si:H/ <i>c</i> -Si-Heteroübergang . . . . .	104
4.3	Diskussion . . . . .	111
4.3.1	NUPS an kristallinem Silizium . . . . .	111
4.3.2	NUPS an ultradünnen amorphen Siliziumschichten . . . . .	114
4.4	Zusammenfassung . . . . .	122
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>124</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>128</b>
<b>A</b>	<b>Streuung niederenergetischer Photoelektronen in Halbleitern</b>	<b>131</b>
<b>B</b>	<b><i>a</i>-Si:H-Modellzustandsdichte und apparative Verbreiterung</b>	<b>137</b>
<b>C</b>	<b>Beschreibung der benutzten Proben</b>	<b>147</b>
	<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>150</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>153</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>168</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>169</b>

# Einführung

Halbleiter-Heterostrukturen sind sowohl unter technologischen als auch unter grundlagenphysikalischen Aspekten ein wichtiger Bereich aktueller Forschung, wie eine Unzahl von Veröffentlichungen beweist: Allein zum Thema „Silizium-Heterostrukturen“ liefert eine Literaturrecherche jährlich 150–200 Publikationen in referierten Zeitschriften, eine lange Reihe von Monographien fasst den Erkenntnisstand zusammen (z. B. Capasso und Margaritondo 1987; Margaritondo 1988; Mönch 1995, 2004).

Der Übergang zwischen amorphen und kristallinen Halbleitern, insbesondere der amorph-kristalline Silizium-(*a*-Si:H/*c*-Si)-Heteroübergang, nimmt in diesem Zusammenhang eine Sonderrolle ein: Die nicht verschwindende Zustandsdichte in der Bandlücke des amorphen Siliziums führt dazu, dass die Eigenschaften des Heterokontakts zwischen den beiden „Extremen“ eines Metall-Halbleiter-(Schottky-)Kontakts und eines Halbleiter-Isolator-Übergangs wie dem Si/SiO<sub>2</sub>-System liegen. Die Bandlücke sowie die Konzentration und energetische Verteilung von Zuständen variieren mit den Präparationsbedingungen der *a*-Si:H-Schicht. In Hetero-Kontaktsystemen hat dies Auswirkungen auf den elektronischen Transport und die Rekombination von Ladungsträgern. Weitere wichtige Aspekte sind die Möglichkeit, mit *a*-Si:H eine effiziente Passivierung der nicht abgesättigten Bindungen der *c*-Si-Oberfläche zu erreichen (Laades 2005; Laades u. a. 2004; Froitzheim u. a. 2002), sowie die Dotierbarkeit des amorphen Siliziums, die die Realisierung von Hetero-*p/n*-Übergängen erlaubt.

Die Anwendungen solcher *a*-Si:H/*c*-Si-*p/n*-Übergänge erstrecken sich von Hocheffizienz-Solarzellen mit Wirkungsgraden > 21% (Taguchi u. a. 2005) über Photodetektoren für biochemische Anwendungen (de Cesare u. a. 2006) bis hin zu Leuchtdioden (Bresler u. a. 2004). Diese Dissertation entstand im Rahmen eines deutschlandweiten Netzwerk-Projekts (Schmidt u. a. 2004) zur Entwicklung einer *a*-Si:H/*c*-Si-Hochleistungs-Heterostrukturensolarzelle. Das *a*-Si:H bildet dabei mit einer Dicke um 10 nm den ultradünnen Emitter der Solarzelle. Mit diesem Konzept soll nicht nur ein konkurrenzfähiger Wirkungsgrad erzielt werden (erreicht wurden > 18%, v. Maydell u. a. 2006a), sondern im Fokus steht vor allem die Entwicklung eines physikalischen Verständnisses für die grundlegenden Prinzipien und die Mechanismen, die die Zelleffizienz begrenzen.

In diesem Kontext werden in der vorliegenden Arbeit die elektronischen Eigenschaften der dünnen *a*-Si:H-Schichten und ihr Einfluss auf die *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche untersucht. Zur Bestimmung von elektronischen Größen wie der Lage des Fermi-niveaus relativ zu

den Bandkanten und von Defektdichten in der Bandlücke sind für Schichtdicken um 10 nm die klassischen Methoden wie Leitfähigkeitsmessungen oder *photothermal deflection spectroscopy* ungeeignet. Als experimentelle Technik zur Messung dieser Parameter wird daher die durch ultraviolettes Licht angeregte Photoelektronenspektroskopie (UV-PES) eingesetzt. Sie ist mit ihrer geringen Anregungsenergie ( $h\nu = 4\text{--}7\text{ eV}$ ) ein „Exot“ unter den photoelektronenspektroskopischen Methoden. Die kleine Anregungsenergie führt einerseits zu einer großen Informationstiefe von  $\sim 5\text{--}10\text{ nm}$ , andererseits zu einem großen Anregungsquerschnitt für die interessierenden Bandlückenzustände des *a*-Si:H. Daher eignet die UV-PES sich ideal zur Bestimmung der über die Tiefe gemittelten elektronischen Zustandsdichte für die ultradünnen Schichten. Für dickere Schichten liefert sie entsprechend nur Informationen über den oberflächennahen Bereich und wird deshalb durch volumensensitive Photostrom-Messungen in einer Variante des *constant photocurrent mode* (CPM – Pierz u. a. 1991; Schmidt u. a. 2001) ergänzt. Zur Untersuchung der Rekombinationskinetik an der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche werden ergänzend zeitaufgelöste Messungen der Oberflächenphotospannung (SPV – Lam 1971; Kronik u. a. 1995) durchgeführt.

Da kristallines bzw. amorphes Silizium die klassischen Modellsysteme für die Erforschung kristalliner bzw. amorpher Festkörper sind, kann auf eine große Wissensbasis zurückgegriffen werden (Street 1991b; Searle 1998). Die Forschung an amorphem Silizium hat sich allerdings bisher im Wesentlichen auf die Eigenschaften dicker *a*-Si:H-Schichten ( $\geq$  einige 10–100 nm) beschränkt. Für die ultradünnen ( $\sim 10\text{ nm}$ ), auf dem kristallinen Silizium mittels PECVD deponierten *a*-Si:H-Schichten stellt sich die Frage, wie ihre strukturellen und elektronischen Eigenschaften sich aufgrund der Nähe zweier Grenzflächen (der Vakuum/*a*-Si:H- und der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche) von denen dicker Schichten unterscheiden. Außerdem ist zu untersuchen, inwieweit neben den *a*-Si:H-Wachstumsparametern die Morphologie der *c*-Si-Oberfläche (Oberflächenorientierung, chemische Vorbehandlung  $\rightarrow$  H-Terminierung/Adsorbate etc.), das Wachstum beeinflussen und Auswirkungen auf die Qualität der *a*-Si:H-Schichten haben.

Die Dichte oberflächennaher Defekte in dicken *a*-Si:H-Schichten wurde von Winer und Ley (1987); Winer u. a. (1988a) mit einer Variante der UV-PES, der *Total Yield*-Spektroskopie, untersucht. Dabei wurden gegenüber dem *a*-Si:H-Volumen erhöhte Defektdichten gefunden. Ähnliches wird durch den Vergleich von CPM- mit *photothermal deflection spectroscopy* (PDS)-Messungen gefunden (Chahed u. a. 1991; Curtins und Favre 1988; Hata u. a. 1990) – erstere misst im Wesentlichen Volumen-Defektdichten, letztere mittelt über Volumen- und Oberflächen-Defekte. Fujiwara u. a. (1999, 2004); Fujiwara und Kondo (2005) stellen durch *attenuated total reflection*-Messungen an dünnen *a*-Si:H-Schichten auf *c*-Si, ähnlich den hier untersuchten, einen Zusammenhang mit einem erhöhten Wasserstoffgehalt in der Nähe der Grenzfläche fest.

Eine weitere hochinteressante Frage ist die nach der relativen energetischen Lage der

Bandlücken der beiden am Heterokontakt beteiligten Materialien, d. h. nach den Diskontinuitäten in den Bandkanten (Bandoffsets) an der Grenzfläche. Der Valenzbandoffset kann mit UV-PES gemessen werden, weil man für geringe Schichtdicken der *a*-Si:H-Schicht aufgrund der großen Informationstiefe im gemessenen Spektrum neben der *a*-Si:H-Zustandsdichte auch Beiträge des *c*-Si-Substrats findet. Es ist zu erwarten, dass diese Spektren als Superposition der Zustandsdichte von dicken *a*-Si:H-Schichten mit der des bloßen *c*-Si-Substrats zu beschreiben sind. Die Verschiebung der beiden Spektren gegeneinander sollte dann direkt und – im Gegensatz zu Methoden wie der Kapazitätsspektroskopie – ohne weitere Annahmen den *offset* zwischen der *a*-Si:H- und der *c*-Si-Valenzbandkante liefern. Von Sebastiani u. a. (1995) wurde der Valenzbandoffset im *a*-Si:H/*c*-Si(100)-System mit UV-PES untersucht, allerdings nur für intrinsisches *a*-Si:H bei zwei Depositionstemperaturen. Böhmer und Lüth (2000) haben eine entsprechende Messung für den  $\mu$ c-Si/*a*-Si:H-Übergang durchgeführt. In beiden Fällen wurde nicht versucht, die gefundenen Ergebnisse zu theoretischen Modellen des Bandoffset am Heterokontakt (z. B. Tersoff 1984; Mönch 2004) in Beziehung zu setzen.

In der Dissertation von Laades (2005) wurden schließlich die Rekombinationseigenschaften der amorph-kristallinen Silizium-Grenzfläche untersucht, im Wesentlichen mit Messungen der Oberflächen-Photospannung, die dort erstmals als Charakterisierungsmethode für den *a*-Si:H/*c*-Si-Kontakt etabliert wurde. Dort wurden PECVD-Präparationsbedingungen wie die Substrattemperatur oder die Dotierung der *a*-Si:H-Schicht systematisch untersucht mit dem Ziel, einen Satz von Parametern zu finden, der die Grenzflächenrekombination minimiert.

Insgesamt ist der Kenntnisstand zum *a*-Si:H sowie zum *a*-Si:H/*c*-Si-System wie folgt zusammenzufassen: Die elektronische Zustandsdichte in der Bandlücke des amorphen Siliziums sind für das Volumen sehr gut, für die oberflächennahen Bereiche dicker Schichten ebenfalls recht gut untersucht. An ultradünnen *a*-Si:H-Schichten (Schichtdicken im Bereich von 10 nm) auf *c*-Si wurden mit Ausnahme der zitierten Untersuchungen zum Bandoffset – dort wurde aber die gemessene Photoelektronen-Ausbeute nicht auf eine Zustandsdichte normiert – keine Untersuchungen der elektronischen Struktur durchgeführt. Dabei ist bekannt, dass die strukturellen Eigenschaften solch dünner Schichten ebenso wie der Randbereiche dicker Schichten sich deutlich von den *a*-Si:H-Volumeneigenschaften unterscheiden; als Beispiel wurde die hohe Wasserstoffkonzentration genannt. Methoden wie die Oberflächenphotospannung charakterisieren die Heterogrenzfläche, liefern aber nur mittelbar Informationen über die ultradünne Schicht.

Damit kann das Ziel der vorliegenden Arbeit umrissen werden: Es werden erstmalig systematische photoelektronenspektroskopische Untersuchungen der Zustandsdichte und der Lage des Fermi-niveaus in ultradünnen *a*-Si:H-Schichten auf kristallinem Siliziumsubstrat präsentiert. Außerdem wird untersucht, ob die gefundenen Ergebnisse

mit den Rekombinationsparametern an der  $a$ -Si:H/ $c$ -Si-Grenzfläche verknüpft werden können. Schließlich wird der Frage nachgegangen, ob der *Bandoffset* an der  $a$ -Si:H/ $c$ -Si-Grenzfläche mit den  $a$ -Si:H-Depositionsparametern bzw. der Schichtdotierung variiert.

Im ersten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der eingesetzten Messmethoden zusammengestellt. Schwerpunkte sind dabei die Streumechanismen für Photoelektronen, die die Informationstiefe der UV-PES begrenzen, und die Energieauflösung, mit der die PES-Spektren gemessen werden können.

Sowohl für die PES als auch die Photoleitung ist die Festlegung der Valenzbandkante im gemessenen Spektrum und die Normierung zur Umrechnung der gemessenen Photoelektronen-/Photoleitungsausbeute auf eine Zustandsdichte nicht trivial. Dieses Thema wird im zweiten Kapitel diskutiert, und es wird ein analytisches Modell für die  $a$ -Si:H-Zustandsdichte entwickelt. Dann werden Messungen der drei im Rahmen der Arbeit genutzten PES-Varianten UPS, *constant final state yield spectroscopy* (CFSYS) und *Total Yield*-Spektroskopie sowie der Photoleitung an dicken ( $\sim 300$  nm)  $a$ -Si:H-Schichten durchgeführt, und es wird geprüft, ob das Zustandsdichte-Modell die Messungen konsistent beschreiben kann.

Nach diesen Vorarbeiten werden im dritten Kapitel Zustandsdichte-Messungen an  $a$ -Si:H-Depositionsserien mit Variation der Depositionstemperatur und der Dotierung vorgestellt. Die Ergebnisse zur Variation der  $a$ -Si:H-Defektparameter mit den Depositionsbedingungen werden mit den entsprechenden Literaturdaten zu dicken Schichten verglichen und mit SPV-Messungen der Rekombinations-Zeitkonstanten an den gleichen Proben korreliert. Außerdem wird der Frage nachgegangen, ob aus den SPV-Messungen eine verlässliche Bestimmung der  $c$ -Si Bandverbiegung nahe der Grenzfläche möglich ist.

Im Schlusskapitel wird der *offset* zwischen der  $a$ -Si:H- und der  $c$ -Si-Valenzbandkante bestimmt. Dieser *offset* wird erstmals systematisch als Funktion der Substrat- und der  $a$ -Si:H-Schichtdotierung untersucht. Die gefundenen Ergebnisse werden darauf überprüft, ob sie sich im Rahmen des klassischen Anderson-Modells (Anderson 1962) für Hetero-Kontakte verstehen lassen, oder ob erweiterte Modelle notwendig sind, die aus der Volumen-Bandstruktur der am Heterokontakt beteiligten Materialien sogenannte Ladungsneutralitätsniveaus entwickeln, die sich an der Grenzfläche angleichen (Tersoff 1984).

Insgesamt wird damit ein Gesamtbild der elektronischen Zustandsdichte ultradünner amorpher Silizium-Schichten auf kristallinem Substrat entwickelt und zu den Rekombinationseigenschaften der  $a$ -Si:H/ $c$ -Si-Grenzfläche in Beziehung gesetzt. Für die technologische Seite ergibt sich daraus ein tieferes Verständnis des Einflusses von Variationen in den  $a$ -Si:H-Präparationsbedingungen auf Größen wie den *Bandoffset*, die  $c$ -Si-Bandverbiegung oder die Grenzflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit, und damit letztlich



auf die Eigenschaften von Bauelementen wie *a*-Si:H/*c*-Si-Heterostruktur-Solarzellen, die diesen Heteroübergang nutzen.

# 1 Theoretische und experimentelle Grundlagen

Für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wird als wichtigste Methode die Photoelektronenspektroskopie (PES) eingesetzt. Die hier genutzte Variante der PES benutzt Licht im nahen UV-Bereich ( $h\nu = 4\text{--}7\text{ eV}$ ,  $\lambda = 310\text{--}177\text{ nm}$ ) zur Anregung der Photoelektronen. In diesem Energiebereich wird heute – im Gegensatz zu den 60er–80er Jahren – praktisch keine Photoelektronenspektroskopie mehr betrieben. Zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften der zu charakterisierenden ultradünnen *a*-Si:H-Schichten (energetische Verteilung der Zustandsdichte, Defektkonzentrationen etc.) ist die Nah-UV-Photoelektronenspektroskopie aber sowohl in der unteren Nachweisgrenze für Zustandsdichten als auch in der Informationstiefe, über die die Messgrößen bestimmt werden können, ideal geeignet. Dies soll in den folgenden Abschnitten herausgearbeitet werden.

Neben der PES werden in Abschnitt 2.4 Photoleitungsmessungen (*photoconductivity* – PC) vorgestellt, und auch für die z. B. in Kapitel 3 benutzten Oberflächenphotospannungsmessungen (SPV) werden optisch generierte Ladungsträger als „Sonde“ für die elektronischen Eigenschaften der amorph-kristallinen Silizium-Grenzfläche eingesetzt. Abgesehen von den Unterschieden in der Detektion der generierten Ladungsträger unterscheiden sich diese Techniken vor allem in der Energie der anregenden Photonen: In der PES ist die untere Grenze der Anregungsenergie durch die Austrittsarbeit des spektroskopierten Materials gegeben. Für die PC liefert dagegen bereits die Beleuchtung mit Photonenenergien unter einem eV (Wellenlängen oberhalb von 1200 nm) einen Beitrag zur Photoleitfähigkeit. Aufgrund der genannten Gemeinsamkeiten der eingesetzten Methoden erscheint die folgende Gliederung sinnvoll: Zunächst werden in diesem Kapitel einige allgemeine Vorbemerkungen zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von Festkörpern zusammengestellt. Anschließend wird kurz auf die Photoleitung eingegangen und dann im Hauptteil dieses Kapitels die Photoelektronenspektroskopie bei kleinen Anregungsenergien diskutiert. Die Darstellung orientiert sich an der von Ley (1984b).

## 1.1 Optische Eigenschaften von Festkörpern – die dielektrische Funktion

Alle erwähnten Messmethoden nutzen die Antwort eines Systems (der Probe) auf elektromagnetische Strahlung der Kreisfrequenz  $\omega$ . Die lineare Systemantwort wird beschrieben durch die komplexe dielektrische Funktion  $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , die über

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad \text{und} \quad (1.1)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad (1.2)$$

mit dem Brechungsindex  $n$  und dem Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  verbunden ist. In der *random phase*-Näherung (Vernachlässigung der Impuls- $(k)$ -Erhaltung) ist der Beitrag der Elektronen zur Absorption proportional zur Summe aller möglichen optischen Übergänge zwischen besetzten Anfangs-*(initial-)*Zuständen (Index  $i$ ) und unbesetzten End-*(final-)*Zuständen (Index  $fi$ ), die durch die Anregungsenergie  $\hbar\omega$  getrennt sind:

$$\epsilon_2(\omega) = \left( \frac{2\pi e}{m_e \omega} \right)^2 \frac{1}{V} \sum_{i,fi} |P_{i,fi}^\mu|^2 \delta(E_i - E_{fi} - \hbar\omega), \quad (1.3)$$

dabei ist  $V$  das Probenvolumen,  $E_i$  die Energie des Anfangs- und  $E_{fi}$  die des Endzustands,  $m_e$  und  $e$  bezeichnen Masse und Ladung des Elektrons.  $P_{i,fi}^\mu$  ist das Matrixelement einer Komponente  $\mu$  des Impulsoperators  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  zwischen den Zuständen  $\langle i|$  und  $|fi\rangle$ ,

$$P_{i,fi}^\mu = \langle i| \mathbf{e}_\mu \cdot \mathbf{p} |fi\rangle \quad (1.4)$$

mit dem Einheitsvektor  $\mathbf{e}_\mu$  in Richtung  $\mu$ . Für unpolarisiertes Licht erhält man im Mittel  $|P^\mu|^2 = \frac{1}{3} |P|^2 \equiv \frac{1}{3} P^2$ .

Im Kristall ist der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  eine Erhaltungsgröße, weil  $\langle i|$  und  $|fi\rangle$  Blochzustände und damit Eigenzustände von  $\mathbf{k}$  sind.  $P_{i,fi}^\mu$  ist dann (ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung mit Phononen) nur für  $\mathbf{k}$ -erhaltende Übergänge von Null verschieden, d. h. nur direkte Übergänge liefern Beiträge zu Gl. (1.3).

In amorphen Halbleitern gibt es keine Fernordnung, so dass der  $\mathbf{k}$ -Vektor keine Größe ist, die bei optischen Übergängen erhalten werden muss. Ersetzt man die Summation in Gl. (1.3) durch eine Integration über die Energie  $E$  und nimmt außerdem an, dass das Matrixelement  $P_{i,fi}^\mu$  ersetzt werden kann durch ein mittleres  $P(\omega)$ , das nur noch von der

Anregungsenergie abhängig ist, dann erhält man (z. B. Tauc u. a. 1966)

$$\epsilon_2(\omega) = \left( \frac{2\pi e}{m_e \omega} \right)^2 P^2(\omega) a^3 \int f(E) N(E) \times \\ \times [1 - f(E + \hbar\omega)] N(E + \hbar\omega) dE \quad (1.5)$$

$$= \left( \frac{2\pi e}{m_e \omega} \right)^2 P^2(\omega) a^3 \int N_b(E) N_{ub}(E + \hbar\omega) dE \quad (1.6)$$

$$\approx \left( \frac{2\pi e}{m_e \omega} \right)^2 P^2(\omega) a^3 \int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F} N(E) N(E + \hbar\omega) dE \quad (1.7)$$

Dabei sind  $N_b(E) = f(E) N(E)$  und  $N_{ub}(E) = [1 - f(E)] N(E)$  die Dichten von besetzten und unbesetzten Zuständen<sup>1</sup>,  $a$  der mittlere interatomare Abstand, und  $f(E)$  ist die Fermifunktion. Das Integral wird als Spektralfunktion oder optische Zustandsdichte (*joint density of states* - JDOS) bezeichnet, es erstreckt sich zunächst über alle Elektronenenergien  $E$ . Die Näherung in Gl. (1.7) ergibt sich durch Einsetzen der Stufenfunktion als Näherung für die Fermifunktion.

### 1.1.1 Optische Absorption und Eindringtiefe

Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion ist über

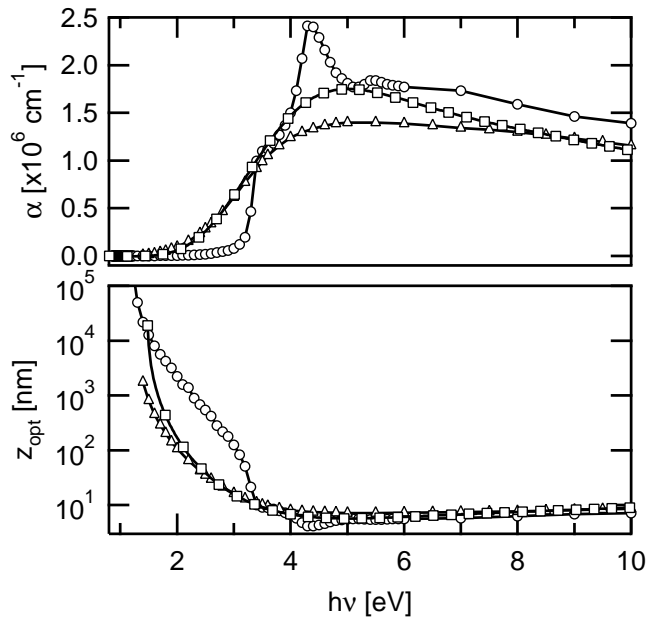
$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{n \lambda} \epsilon_2(\omega) = \frac{\omega}{n c_0} \epsilon_2(\omega) \quad (1.8)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  verbunden ( $\lambda$  ist die Wellenlänge im Vakuum,  $c_0$  die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit). Beleuchtet man die Probe (die sich im positiven Halbraum,  $z > 0$ , befindet) mit dem Photonenfluss  $\Phi_{ph}^0(\hbar\omega)$ , dann wird dieser von der durch die Gln. (1.7, 1.8) beschriebenen Absorption bedämpft, und es gilt für den Photonenfluss in einer Tiefe  $z$ :

$$\Phi_{ph}(\hbar\omega, z) = \Phi_{ph}^0 \exp(-\alpha(\hbar\omega) z). \quad (1.9)$$

In Abb. 1.1 sind die Absorptionskoeffizienten  $\alpha(h\nu)$  ( $h\nu = \hbar\omega$ ) für kristallines und amorphes Silizium aufgetragen. Definiert man nun eine optische Anregungs-/Absorptionstiefe  $z_{opt} = \alpha^{-1}$  – bei dieser Tiefe in der Probe hat der Photonenfluss entsprechend Gl. (1.9) etwa 63% seiner Anfangsintensität  $\Phi_{ph}^0$  verloren – dann erhält man die ebenfalls in Abb. 1.1 aufgetragenen Daten  $z_{opt}(h\nu)$ .

<sup>1</sup>Für (ideale) nichtentartete Halbleiter ohne elektronische Zustände in der Bandlücke ist  $N_b \equiv N_v$  und  $N_{ub} \equiv N_l$ . Die hier gewählte Notation ist aber allgemeiner und für  $a$ -Si:H mit  $N \neq 0$  in der Bandlücke sinnvoller.



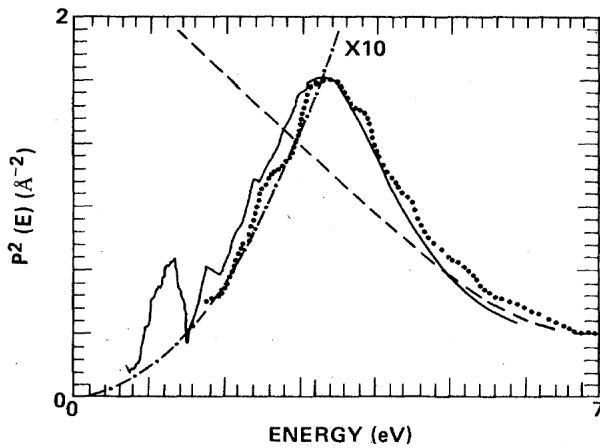
**Abbildung 1.1:** Absorptionskoeffizient  $\alpha$  (oben) und optische Anregungstiefe  $z_{\text{opt}} := \alpha^{-1}$  (unten, halblogarithmische Skala) über der Photonenenergie. Daten für  $\circ$ : *c*-Si (Adachi 1999),  $\triangle$ : *a*-Si und  $\square$ : *a*-Si:H (Piller 1985).

Die Abbildung zeigt, dass im für die hier betrachteten Messmethoden relevanten Bereich von Photonenenergien (etwa 1–7 eV) die Absorption sowohl im kristallinen als auch im amorphen Material über viele Größenordnungen variiert, weil die Absorptionskante der Valenzelektronen in diesem Intervall liegt. Damit ändert sich auch die Anregungstiefe  $z_{\text{opt}}$ , die für die Photoleitung identisch ist mit der Informationstiefe. Sie variiert für den Energiebereich zwischen einigen 100 meV und etwa 2 eV von praktisch unendlich (*c*-Si, *a*-Si:H) bzw. einigen 10  $\mu\text{m}$  (*a*-Si) bis hinab zu  $z_{\text{opt}}(2 \text{ eV}) \sim 100 \text{ nm}$ .

Im Bereich der für die Photoelektronenspektroskopie bei Nah-UV-Anregung relevanten Photonenenergien ist  $\alpha$  für *c*-Si praktisch konstant<sup>2</sup>,  $\alpha(4\text{--}7 \text{ eV}) = 1,5\text{--}2,4 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  (Adachi 1999). Ähnliches gilt für *a*-Si:H wobei hier die breiten Peaks, die man in der dielektrischen Funktion um 2,5 eV ( $\epsilon_1$ ) bzw. 3,6 eV ( $\epsilon_2$ ) findet, mit zunehmendem Wasserstoffgehalt der Schichten zu höheren Photonenenergien schieben – um  $\sim 0,3 \text{ eV}$  bei 25 at.% H, siehe z. B. (Searle 1998; Adachi 1999; Feng u. a. 1992). Dennoch kann man auch hier  $\alpha$  als nahezu konstant annehmen:  $\alpha(4\text{--}7 \text{ eV}) = 1,3\text{--}1,9 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  (Adachi 1999). Damit erhält man in diesem Energiebereich  $z_{\text{opt}} \approx 6\text{--}7 \text{ nm}$ .

Für die Photoelektronenspektroskopie ist allerdings neben der Anregungstiefe auch die durch Streuung begrenzte Austrittstiefe der generierten Photoelektronen bestimmend für die Informationstiefe. Man findet, dass in der Nah-UV-Photoelektronenspektroskopie Anregungstiefe und Photoelektronen-Austrittstiefe in der gleichen Größenordnung liegen ( $\rightarrow$  Anhang A.1, S. 134).

<sup>2</sup>Trotz der ausgeprägten Struktur von  $(\epsilon_1, \epsilon_2)$  in diesem Energiebereich, siehe z. B. (Feng u. a. 1992).



**Abbildung 1.2:** Impulsmatrixelement  $P^2$  über der Photonenergie (hier:  $E \equiv \hbar\omega$ ) für  $a$ -Si:H, aus (Jackson u. a. 1985). —: Messdaten; ---: Näherung  $P^2 \propto E^{-2}$ , d. h.  $R^2 \propto E^{-4}$ , wie nach dem Modell von Penn (1962) zu erwarten (s. Text).

### 1.1.2 Optisches Matrixelement

In die dielektrische Funktion geht nach Gl. (1.7) das optische Impulsmatrixelement  $P^2(\hbar\omega)$  ein. Über Kommutatorrelationen lässt sich zeigen, dass  $P^2$  verknüpft ist mit dem mittleren Dipolmatrixelement  $R^2(\hbar\omega) = |\overline{R_{i,fi}}|^3$ : Es gilt  $P^2(\hbar\omega) = m_e^2 \omega^2 R^2(\hbar\omega) / \hbar^2$ . In amorphem Silizium wurde  $R^2(\hbar\omega)$  von Jackson u. a. (1985) bestimmt zu

$$R^2(\hbar\omega) = \begin{cases} \approx 10 \text{ \AA}^2 & \text{für } \hbar\omega = 0,6 \dots 3,4 \text{ eV} \\ \propto (\hbar\omega)^{-5} & \text{für } \hbar\omega > 3,4 \text{ eV} . \end{cases} \quad (1.10)$$

Die Auftragung des Impulsmatrixelements aus dieser Arbeit ist in Abb. 1.2 dargestellt.

Die zitierten Ergebnisse werden von Wraback und Tauc (1992) durch Femtosekunden-pump-probe-Messungen der Abkühlrate heißer Ladungsträger in  $a$ -Si:H im Wesentlichen bestätigt: Der Plateau-Wert für  $R^2$  wird in dieser Arbeit zu  $7 \text{ \AA}^2$  bestimmt, und der Abfall für  $\hbar\omega > 3,5 \text{ eV}$  ist  $\propto (\hbar\omega)^{-4}$ . Letzteres ist konsistent mit dem entsprechenden Verhalten des von Penn (1962) vorgeschlagenen isotropen Modells fast freier Elektronen mit sphärischer Brillouinzone und Bandlücke, das aber nur für Elektronenenergien deutlich oberhalb der Bandlückenenergie eine gute Näherung darstellt. Näherungsweise entspricht dieses Modell dem Verhalten eines klassischen gedämpften harmonischen Oszillators mit Resonanzenergie  $3,4 \text{ eV}$  (nahe dem Penn-gap von  $\sim 3,6 \text{ eV}$ ).

Im Folgenden wird mit der Näherung  $R^2 \propto (\hbar\omega)^{-5}$  gearbeitet.

## 1.2 Photoleitung

Wie die noch zu diskutierende Photoelektronenspektroskopie gehört auch die Photoleitung (Abb. 1.3) zu den Messmethoden, die sich die Generation von Photoelektronen

<sup>3</sup>  $R_{i,fi} = \langle i | \mathbf{r} | fi \rangle$  ist dabei analog zu Gl. (1.4) definiert.

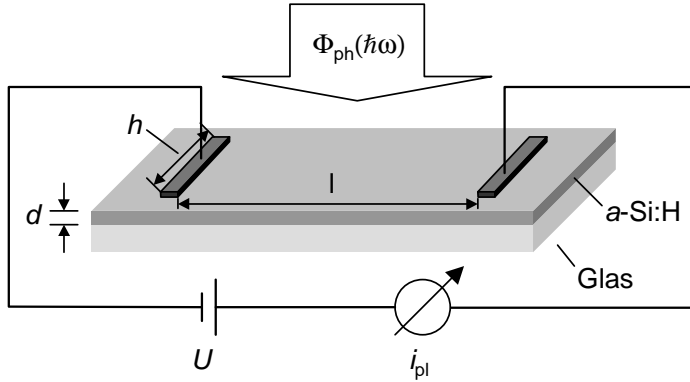


Abbildung 1.3: Prinzipieller Aufbau eines Photoleitungsexperiments.

zunutze machen. Sie ist neben der photothermischen Deflektionsspektroskopie (PDS) eine der Standardmethoden, um die optische Absorption von Bandlückenzuständen des amorphen Siliziums zu messen (z. B. Vaněček u. a. 1984; Pierz u. a. 1991, 1987). Genauer bestimmen beide Methoden den Absorptionsgrad  $A(\hbar\omega)$ , d. h. den Anteil des eingestrahlt Lichts, der in der Probe absorbiert wird. Dieser ist proportional zur Absorptionskonstanten  $\alpha$ , hängt aber auch von der Schichtdicke und Interferenzeffekten aufgrund von Mehrfachreflexionen in der Schicht ab (Ley 1984b).

Bei der Photoleitung wird eine Probe der Dicke  $d$  mit dem Absorptionsgrad  $A$  auf der Fläche  $l \cdot h$  mit einem Photonenfluss  $\Phi_{\text{ph}}$  [Photonen/cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>] beleuchtet. Dann werden  $A \Phi_{\text{ph}}$  Photonen/cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> absorbiert und im beleuchteten Volumen  $d l h$  freie Elektronen mit der Rate

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \eta A \Phi_{\text{ph}} l h \cdot \frac{1}{d l h} = \frac{\eta A \Phi_{\text{ph}}}{d} \quad (1.11)$$

generiert. Dabei ist  $\eta$  die Generationseffizienz (Quantenausbeute),  $n$  die über das angeregte Volumen gemittelte Elektronendichte. Die generierten Photoelektronen haben relativ zur Leitungsbandkante zunächst Energien zwischen 0 eV und  $\hbar\omega - E_g$  ( $E_g$  ist die Bandlücke), thermalisieren aber innerhalb weniger Nanometer durch inelastische Stöße. An koplanaren ohmschen Kontakten (Abstand  $l$ ) kann eine Spannung  $U$  angelegt werden, und der Photostrom  $i_{\text{pl}} = \sigma_{\text{PL}} \frac{h d}{l} U$  wird gemessen. Mit der Elementarladung  $e$  der Lebensdauer  $\tau$  und der Mobilität  $\mu$  der generierten Ladungsträger erhält man nach einigen Zwischenschritten (Ley 1984a) für die Photoleitfähigkeit  $\sigma_{\text{PL}}$  den Ausdruck

$$\sigma_{\text{PL}} = \eta \mu \tau \frac{e A \Phi_{\text{ph}}}{d} = \eta \mu \tau e \alpha \Phi_{\text{ph}}, \quad (1.12)$$

wobei noch ausgenutzt wurde, dass im Grenzfall schwacher Absorption,  $\alpha d \ll 1$ ,  $A = \alpha d$  ist. Diese Bedingung garantiert im Übrigen eine homogene Anregung im Probenvolumen, wie sie durch Vernachlässigung der Ortsabhängigkeit bereits implizit angenommen wurde. Sie ist für *a*-Si:H-Schichtdicken von einigen 10 bis 100 nm nur für Photonenenergien  $< 2$  eV, d. h. die Region der Bandlücke erfüllt (vgl. Abb. 1.1).

Unter der Annahme, dass das Produkt  $\eta \mu \tau$  unabhängig von der Anregungsenergie ist, findet man also durch Einsetzen der Gl. (1.8) für  $\alpha$ , dass die Photoleitfähigkeit im Wesentlichen proportional zur in Abschnitt 1.1.1 eingeführten optischen Zustandsdichte multipliziert mit der Anregungsenergie ist, denn mit Gln. (1.7,1.8) und einem im relevanten Energiebereich konstanten Dipolmatrixelement  $R^2$ , Gl. (1.10), gilt

$$\sigma_{\text{PL}}(\hbar\omega) \propto \frac{\hbar\omega}{n} \epsilon_2(\hbar\omega) \quad (1.13)$$

$$\propto \hbar\omega \int N_{\text{b}}(E) N_{\text{ub}}(E + \hbar\omega) \, dE \quad (1.14)$$

$$\propto \hbar\omega \int_{E_{\text{F}} - \hbar\omega}^{E_{\text{F}}} N(E) N(E + \hbar\omega) \, dE. \quad (1.15)$$

Dabei wurde im zweiten Schritt noch die Energieabhängigkeit des Brechungsindex vernachlässigt, im dritten die Fermifunktion durch die Stufenfunktion genähert. Der Brechungsindex variiert um einen Faktor kleiner 2 im Intervall 0–4 eV. Die Annahme der Konstanz des Produkts  $\eta \mu \tau$  ist nach Loveland u. a. (1973) gerechtfertigt, solange die Photoelektronen in ausgedehnte Zustände angeregt werden<sup>4</sup>. Eine zusätzliche Komplikation kann sich aus der Abhängigkeit der Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  von der Überschussladungsträgerkonzentration ergeben<sup>5</sup> – man findet für den Photostrom  $i_{\text{pl}} \propto (A \Phi_{\text{ph}})^{\gamma}$  mit  $0,5 \leq \gamma \leq 1$  (Loveland u. a. 1973, und Zitate in Ley (1984a)). Dieses Problem kann man entweder durch die Bestimmung und Berücksichtigung von  $\gamma$  beseitigen, oder man führt die Beleuchtungsintensität nach, so dass der Photostrom  $\sigma_{\text{PL}}$  konstant bleibt. Der letztere Fall wird als *constant photocurrent mode* (CPM) bezeichnet. Eine weitere Variante, die in der vorliegenden Arbeit genutzt wird, ist die Beleuchtung mit einer konstanten, intensiven Zusatz-(*bias*-)beleuchtung, um die Rekombinationskinetik ( $\tau$  und  $\gamma$ ) konstant zu halten; die monochromatische Messbeleuchtung ist demgegenüber eine kleine Störung, und es wird  $\sigma_{\text{PL}}(\hbar\omega) = \sigma_{\text{PL}}^{\text{Mono+Bias}}(\hbar\omega) - \sigma_{\text{PL}}^{\text{Bias}}$  gemessen (Wronski u. a. 1982).

Die Photoleitung kann also generell Aussagen zu  $N(E)$  und zur Lage von  $E_{\text{F}}$  (bzw. des Quasiferminiveaus für Elektronen  $E_{\text{Fn}}$ ) machen: Die Photoleitfähigkeit ist direkt proportional zur Faltung der Dichte von besetzten (Valenzband-)Zuständen  $N_{\text{b}}$ , und unbesetzten (Leitungsband-)Zuständen  $N_{\text{ub}}$ . Ist die Zustandsdichte im Bereich um  $E_{\text{F}}$  endlich ( $\neq 0$ ), dann ist die Lage von  $E_{\text{F}}$  relativ zur Leitungsbandkante durch den Einsatzpunkt der Photoleitfähigkeit gegeben: Bei  $\hbar\omega = E_{\text{F}} - E_{\text{l}}$  reicht die Photonenenergie gerade aus, um Elektronen von der Umgebung des Fermi-niveaus ins Leitungsband an-

<sup>4</sup>Dies werden wir uns in Abschnitt 2.4 zunutze machen, um den Abstand des Fermi-niveaus  $E_{\text{F}}$  von der Beweglichkeitskante im Leitungsband  $E_{\text{l}}^{\text{h}}$  zu bestimmen.

<sup>5</sup> $\tau$  hängt von der Rekombinationsgeschwindigkeit der Ladungsträger ab, diese wiederum vom Besetzungszustand der rekombinationsaktiven Defekte in der Bandlücke. Es stellt sich ein Gleichgewicht von Generation und Rekombination ein, zu den Details siehe z. B. (Orton und Blood 1990).



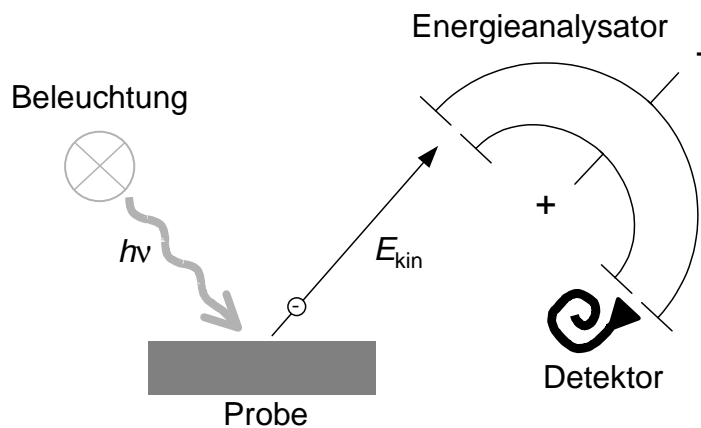


Abbildung 1.4: Prinzipskizze eines Aufbaus zur Photoemissionsspektroskopie.

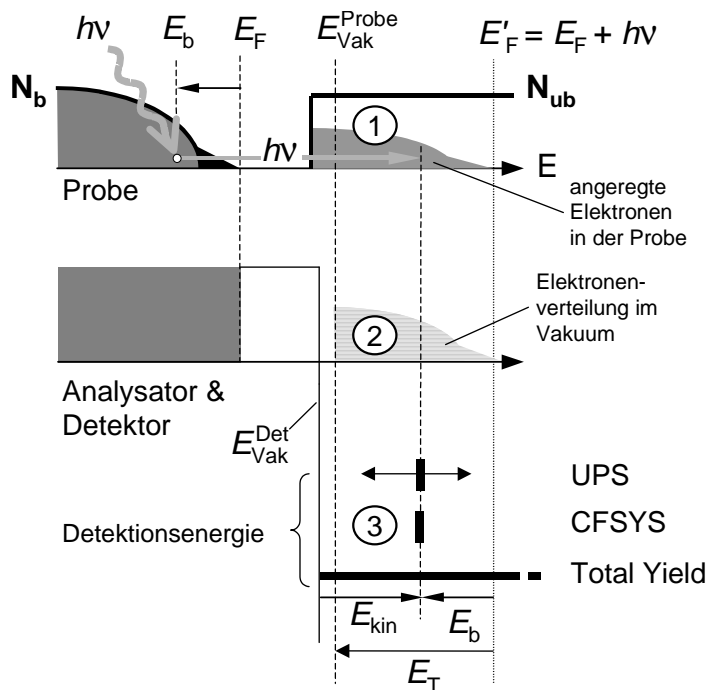
zuregen. Um aus dem gemessenen Spektrum  $\sigma_{\text{PL}}(\hbar\omega)$  z. B. die Bandlücke zu bestimmen, müssen darüber hinaus Annahmen über den Verlauf  $N(E)$  gemacht werden.

### 1.3 Photoelektronenspektroskopie bei kleinen Anregungsenergien

#### Einführung

Auch der den in der Photoelektronenspektroskopie gemessene Photoemissionsstrom hat seine Ursache in der Generation von Elektron-Loch-Paaren durch Beleuchtung. Die PES nutzt den experimentell von Hertz (1887) in Karlsruhe und Hallwachs (1888) in Dresden gefundenen und von Einstein (1905) theoretisch erklärten äußeren Photoeffekt zur Spektroskopie der elektronischen Zustände von Materialien. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 1.4 skizziert: Von der Lichtquelle monochromatisch emittierte Photonen mit der Energie  $\hbar\omega \equiv h\nu$  – die Lichtquelle kann z. B. eine Röntgenröhre, eine Gasentladungslampe oder auch eine Xenon-Hochdrucklampe mit Monochromator sein – beleuchten die zu untersuchende Probe und regen ihre Elektronen aus besetzten Zuständen unterhalb des Ferminiveaus  $E_{\text{F}}$  an in unbesetzte Zustände oberhalb  $E_{\text{F}}$  (Abb. 1.5).

Die energetische Verteilung der Photoelektronen und die Tiefe, bis zu der diese Anregung möglich ist, werden wie in Abschnitt 1.1.1 erläutert von der optischen Absorption bestimmt. Im Unterschied zum Photostrom wird aber der Photoemissionsstrom nicht durch die Gesamtkonzentration generierter Überschussladungsträger bestimmt. Stattdessen können die angeregten Photoelektronen nur dann die Probe verlassen und zum Photoemissionsstrom beitragen, wenn sie die Oberfläche der Probe erreichen und ihre nach eventuellen inelastischen Stößen noch verbleibende Energie zum Überwinden der Austrittsbarriere  $e\phi_{\text{p}}$  zum Außenraum ausreicht. Dadurch ist einerseits die Informationstiefe auf die wenigen Nanometer begrenzt, innerhalb derer die Thermalisierung von Elektronen mit Startenergien von einigen eV oberhalb der Leitungsbandkante statt-



**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung des Photoemissionsprozesses und der relevanten Energien. Die Elektronen in den besetzten Zuständen,  $N_b$ , werden monochromatisch mit  $h\nu$  in die unbesetzten Zustände,  $N_{ub}$ , angeregt (1). Nach Austritt ins Vakuum wird die resultierende Energieverteilung der Elektronen (2) in drei Modi gemessen (3). Bezugsenergie ist dabei das Vakuumniveau  $E_{Vak}^{Det}$  des Detektors, der Abstand dazu ist  $E_{kin}$ . Probe und Detektor werden elektrisch leitend verbunden, so dass ihre Fermi-niveaus  $E_F$  sich angleichen. Die Bindungsenergie  $E_b$  wird relativ zu  $E_F$  gemessen.

findet. Andererseits ist die Verteilung der kinetischen Energien der Photoelektronen im Außenraum ein gutes Abbild der Verteilung unmittelbar nach der Anregung, weil nur wenige oder gar keine Stöße stattfinden konnten, die diese Verteilung hätten verändern können.

Man bestimmt nun für die in den Außenraum emittierten Photoelektronen entweder mit Hilfe eines energieselektiven Analysators ihre kinetische Energie  $E_{kin}$  und damit die ursprüngliche Energie der Elektronen in der Probe, oder es werden alle die Probe verlassenden Elektronen unabhängig von ihrer Energie detektiert. Die energieselektive Zählung der photoemittierten Elektronen ist der Weg, der in den heute meist genutzten PES-Varianten UPS und XPS gegangen wird. Heute weniger gebräuchlich, zu Beginn der Photoelektronenspektroskopie aber ebenfalls häufig genutzt<sup>6</sup>, ist die sogenannte *Total Yield*-Spektroskopie. Hier ist statt der kinetischen Energie  $E_{kin}$  die Anregungsenergie  $h\nu$  der bei der Messung variierte Parameter. Die Energieselektivität der UPS entfällt: Es werden alle Elektronen gezählt, die die Austrittsbarriere ins Vakuum überwinden können.

Die Kombination von UPS und *Total Yield* führt schließlich auf eine dritte Variante: Man kann wie bei *Total Yield* die Anregungsenergie variieren, zusätzlich aber mit einem Energieanalysator – wie bei UPS/XPS – eine kinetische Energie (die *final state* Energie) auswählen, bei der der Photoelektronenfluss bestimmt wird. Im Gegensatz zur UPS

<sup>6</sup>Z. B. (Ladenburg 1907), zit. nach (Bonzel und Kleint 1995); für Metalle wurde die entsprechende Theorie von Fowler (1931) entwickelt. Erste Messungen an Silizium von Gobel und Allen (1962).

wird die *final state* Energie konstant gehalten, üblicherweise wird sie knapp oberhalb der Austrittsarbetskante gewählt. Wie in Abschnitt 2.3.2 deutlich werden wird, bietet diese Methode, die *constant final state yield*-Spektroskopie (CFSYS), die größte Informationstiefe (um 10 nm) und niedrigste Nachweisgrenze für Defekte im Bereich der Bandlücke ( $\leq 10^{15}$  Zustände/cm<sup>-3</sup>eV<sup>-1</sup>). Sie wird daher in dieser Arbeit als Hauptmethode eingesetzt, um Zustandsdichten  $N_b(E)$  im amorphen Silizium und den Bandoffset  $\Delta E_v$  an der a-Si:H/c-Si-Grenzfläche zu bestimmen.

Das Ergebnis dieser Messungen ist im wesentlichen ein Abbild der Dichte der besetzten Zustände des spektroskopierten Materials. In Abschnitt 1.3.3 werden die Unterschiede zwischen den angesprochenen Varianten der Photoelektronenspektroskopie genauer vorgestellt, zuvor soll aber die oben gegebene Darstellung der PES präzisiert werden. Dazu wird die bereits implizit gebrauchte Zerlegung des Photoemissionsprozesses in die Schritte Anregung – Transport – Emission benutzt, die auf ein Modell von Spicer (1958) zurückgeht.

### 1.3.1 Vorbemerkung: Energieskalen, Austrittsarbeit, Ionisierungsenergie

Energien in PES-Spektren werden üblicherweise als Bindungsenergien  $E_b$  relativ zur Fermienergie  $E_F$  angegeben (vgl. Abb. 1.5). Zustände „unterhalb“ von  $E_F$  (von Elektronen besetzte Zustände) haben Bindungsenergien  $E_b < 0$ . Die Energiebarriere zum Außenraum, die sog. Austrittsarbeit der Probe  $e\phi_p$ , liegt einige eV (typ. 4–6 eV) oberhalb von  $E_F$ . Das gemessene Photoelektronen-Spektrum wird dann auf der einen Seite ( $E_b = 0$ ) von der Fermikante begrenzt, auf der anderen bei der *Threshold*-Energie  $E_T$  davon, dass die bei der Energie  $E_b$  angeregten Elektronen gerade noch einen ausreichenden Impuls besitzen, um die Austrittsarbetsbarriere zu überwinden. Die genannten Energieskalen sind über

$$E_b = E_{\text{kin}} - (h\nu - e\phi_{\text{det}}) \quad (1.16)$$

ineinander umzurechnen. Die Austrittsarbeit  $e\phi_{\text{det}}$  des Elektronendetektors (*nicht* der Probe!) ist dabei eine Gerätekonstante, die durch eine Eichmessung bestimmt wird. Bei der Eichmessung wird die Fermikante eines Metalls<sup>7</sup> spektroskopiert, und an das gemessene Spektrum wird die durch die Analysatorauflösung (s. u., Abschn. 1.4) verbreiterte Fermifunktion angepasst. Damit ist die Fermienergie ( $E_b = 0$ ) festgelegt. Ist die Probe elektrisch leitend mit dem Energieanalysator verbunden, dann gleichen sich die Ferminiveaus von Analysator und Probe an, so dass  $E_F$  das gemeinsame Bezugsniveau für die genannten Energieskalen ist. Man erhält  $e\phi_{\text{det}}$  aus Gl. (1.16).

Ist die Bindungsenergieskala festgelegt, dann kann mit

$$h\nu - E_T = e\phi_p, \quad (1.17)$$

<sup>7</sup>In der vorliegenden Arbeit wurden polykristalline Gold-Schichten von  $\sim 100$  nm Dicke verwendet, die unmittelbar vor der Eichmessung im UHV thermisch aufgedampft wurden.

aus der „Breite“ des Spektrums  $E_F - E_T$  die Austrittsarbeit der Probe berechnet werden. Für Halbleiter ist allerdings die Ionisierungsenergie  $E_I$  die interessantere Größe ( $\rightarrow$  Kap. 4), d. h. der Abstand zwischen Vakuumniveau und Valenzbandkante  $E_V$ . Hat man  $E_V$  und  $E_T$  auf der Bindungsenergieskala (also relativ zu  $E_F$ ) bestimmt, dann ist

$$h\nu - E_T - E_V = E_I. \quad (1.18)$$

### 1.3.2 Ein einfaches Modell der Photoemission

Prinzipiell handelt es sich bei der Photoemission um einen Mehrteilchen-Prozess. Solange allerdings elektronische Korrelationseffekte vernachlässigt werden können, genügt auch eine Beschreibung im Ein-Teilchen-Bild, das für das Schema in Abb. 1.5 bereits implizit angenommen wurde. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich durch die erwähnte Zerlegung des Photoemissionsprozesses in drei Stufen nach Spicer (1958)<sup>8</sup>. Es wird angenommen, dass die Schritte

- Anregung eines Elektrons durch Absorption eines Photons (Photoionisation)
- Bewegung des angeregten Elektrons durch die Probe und Streuprozesse
- Überwindung der Energiebarriere, Austritt ins Vakuum

voneinander unabhängig sind und sequentiell erfolgen. Dann kann der Ausdruck für die interessierende Größe, den primären Photostrom  $I_p$ , als Produkt von Funktionen dargestellt werden, die diese Schritte beschreiben und abhängig sind von der Anregungsenergie  $h\nu$  und der betrachteten Energie  $E$ :

$$I_p(E, h\nu) = J(E, h\nu) \cdot T(E) \cdot D(E). \quad (1.19)$$

Die Transferfunktion  $T(E)$  beschreibt dabei den Transport der Photoelektronen durch die Probe,  $D(E)$  ihren Austritt ins Vakuum.

In der Transferfunktion wird inelastische Streuung insofern berücksichtigt, als die inelastisch gestreuten Elektronen aus der Verteilung  $I_p(E)$  entfernt werden,  $T(E) < 1$ . Ein Elektron der Energie  $E$  sollte allerdings nach einem inelastischen Stoß nicht verschwinden, sondern mit einer Energie  $E' < E$  weiter in der Verteilung der Photoelektronen vorhanden sein. Daher erhält man für den Gesamtstrom den Ausdruck

$$I_{\text{ges}}(E, h\nu) = I_p(E, h\nu) + I_s(E, h\nu) \quad (1.20)$$

mit der Verteilung der inelastisch gestreuten Sekundärelektronen  $I_s$ .

<sup>8</sup>Vgl. auch mit den äquivalenten Modellen zur inneren Photoemission, z. B. (Mönch 2004, S.64), und zur ballistischen Elektronen-Emissionsmikroskopie (BEEM), (Bell und Kaiser 1988; Kaiser und Bell 1988)

Im Folgenden sollen die Beiträge der Einzelfaktoren zu den Gln. (1.19, 1.20) diskutiert werden. Abweichend von der „logischen“ Reihenfolge wird dabei der Einfluss der Streuung auf  $T(E)$  (und  $I_s$ ) als Letztes hinzugenommen, um zunächst die grundlegenden Prozesse besprechen zu können. Die Überlegungen zur Streuung bilden die Grundlage für eine Bewertung des Einflusses von Streuprozessen auf die Bestimmung des Valenzbandoffsets an der  $a$ -Si:H/ $c$ -Si-Grenzfläche. In der Literatur sind sowohl zu energieabhängigen Streuraten im Bereich von Anregungsenergien  $h\nu = 4\text{--}7\text{ eV}$  als auch zum Einfluss dieser Streuprozesse auf NUV-PES-Spektren kaum relevante Informationen zu finden.

### Photoionisation – $J(E, h\nu)$

Die Photoionisation kann analog zum Ausdruck für  $\epsilon_2(\omega)$ , Gl. (1.3), geschrieben werden, allerdings interessiert hier die Verteilung über der Energie, d. h. das Integral entfällt zunächst (und tritt bei der Beschreibung der *Total Yield*-Spektroskopie wieder auf). Die unmittelbar nach der Anregung vorliegende Verteilung von Photoelektronen ist damit (vgl. auch Gl. (1.8))

$$J(E, h\nu) \propto h\nu \epsilon_2(h\nu) \propto h\nu^{-1} \sum_{i, f_i} \left| P_{i, f_i}^{\mu} \right| \delta(E_i - E_{f_i} - h\nu) \delta(E - E_{f_i}) \quad (1.21)$$

$$\propto h\nu^{-1} P^2(E) N_b(E) N_{ub}(E + h\nu) \quad (1.22)$$

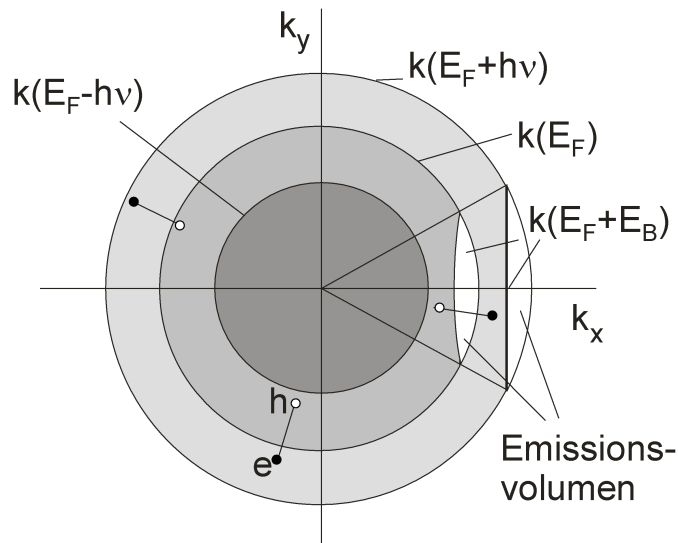
$$\propto h\nu R^2(E) N_b(E) N_{ub}(E + h\nu). \quad (1.23)$$

Dabei wählt  $\delta(E - E_{f_i})$  aus der Summe in Gl. (1.21) die interessierende Endenergie  $E = E_{f_i}$  aus, beschreibt also die Wirkung des Energieanalysators; für die zweite Zeile wurden die gleichen Näherungen ( $\mathbf{k}$  keine Erhaltungsgröße etc.) wie für Gl. (1.7) gemacht. Man sieht, dass die Verteilung der angeregten Elektronen direkt proportional ist zur Dichte der besetzten (Valenzband-)Zustände  $N_b$ , gewichtet mit dem optischen Matrixelement  $R^2$  und der Dichte der unbesetzten (Leitungsband-)Zustände  $N_{ub}$ .

### Austritt ins Vakuum, Fowler- und Kane-Modell – $D(E)$

Für die Rechnungen der folgenden Abschnitte liegt der Energienullpunkt beim Grundzustand für die Leitungs/Valenzelektronen, für das freie Elektronengas also im Ursprung der Fermikugel – abweichend von der Konvention in der übrigen Arbeit, wo Energien entweder auf  $E_F$  (Bindungsenergieskala) oder  $E_v$  bezogen werden. Für das freie Elektronengas mit z. B.  $n_e = 10^{23}\text{ cm}^{-3}$  ist  $E(\mathbf{k} = \mathbf{0}) - E_F \approx 7\text{ eV}$ .

Für Anregungsenergien  $h\nu$  knapp oberhalb der Austrittsarbeit kann die Austrittsfunktion der Photoelektronen,  $D(E)$  in Gl. (1.19), für den einfachsten Fall eines freien Elektronengases mit Hilfe eines von Fowler (1931) beschriebenen Modells berechnet werden. Diese Theorie liefert für die Beschreibung von *Total Yield*-Messungen an Metallen,



**Abbildung 1.6:** Schnitt durch die Fermi-Kugel des freien Elektronengases im  $k$ -Raum. Mittelgrau: Kugelschale der mit der Anregungsenergie  $h\nu$  erreichbaren Zustände. Hellgrau: Kugelschale, in der sich die angeregten Zustände befinden. Weiß: Bereich, in dem sich die zur Emission beitragenden Elektronen befinden.

z. T. auch an Halbleitern (Gobeli und Allen 1962), in der Umgebung der Austrittsarbeit sehr gute Resultate<sup>9</sup>. In der Literatur (Grobman u. a. 1975, gerechnet für Germanium) finden sich Arbeiten, die zu dem Schluss kommen, dass dieses Modell sogar der quantenmechanischen Beschreibung (d.h. der Berechnung von Transmissionskoeffizienten für ebene Wellen) überlegen sei. Wir werden allerdings sehen, dass  $D(E)$  im Fowler/Kane-Formalismus mit wachsender Photonenenergie nur langsam ansteigt, im Gegensatz zum in PES-Messungen gefundenen steilen Anstieg der Photoemissionsrate an der Austrittsarbeit. Das zeigt, dass die Berücksichtigung der im folgenden Abschnitt (ab S. 21) diskutierten Streuprozesse unabdingbar ist. Am Ende des Abschnitts über Streuprozesse wird daher der Verlauf des Produkts  $D(E)T(E)$  über der Energie diskutiert.

**Freies Elektronengas – Fowler-Modell:** Die Fermifläche  $k(E_F)$  des freien Elektronengases mit der Dispersionsrelation  $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \mathbf{k}^2$  ist eine Kugel. Abb. 1.6 zeigt einen zweidimensionalen Schnitt, wobei die Probenoberfläche senkrecht auf der  $k_x$ -Richtung steht. Bei Anregung mit der Photonenenergie  $h\nu$  können nur Elektronen aus den Zuständen zwischen  $E_F - h\nu$  und  $E_F$  angeregt werden. Die so angeregten Elektronen mit Impuls  $\hbar\mathbf{k}$  befinden sich dann in der Kugelschale zwischen  $E_F$  und  $E_F + h\nu$ , ihre Impulsverteilung sei isotrop (dies gilt sicher für unpolarisiertes Licht und amorphe Materialien). Es stellt sich nun die Frage, welche dieser angeregten Elektronen aus der Probe ins Vakuum austreten können, um dort detektiert zu werden. Nimmt man an, dass sich

<sup>9</sup>Wobei schon früh darauf hingewiesen wurde, dass die Tatsache, dass eine *Total Yield*-Messung dem von Fowler gefundenen Zusammenhang folgt, wenig über die Physik des Photoemissionsprozesses aussagt (Wooten und Stuart 1969). Shalaev (1994) hat gezeigt, dass das „Fowler-Gesetz“ eine Folge der linearen Abhängigkeit der Austrittsfunktion von der Elektronenenergie in der Umgebung von  $e\phi_p$  ist. Ein Rückschluss aus der Beobachtung eines „Fowler-Gesetzes“ auf das Vorliegen von direkten elektronischen Übergängen (wie normalerweise angenommen) ist nicht zwingend.

das Potential beim Übergang aus der Probe ins Vakuum nur senkrecht zur Grenzfläche ändert, nämlich um den Betrag der Austrittsarbeit  $e\phi_p = E_{\text{vak}} - E_F$ , dann muss die Impulskomponente  $p_{\parallel} = \hbar(k_y, k_z)$  des austretenden Elektrons parallel zur Grenzfläche erhalten bleiben. Zur Überwindung der Austrittsbarriere muss für den Impuls senkrecht zur Grenzfläche gelten:

$$p_{\perp} = \hbar k_x \geq \sqrt{2m_e(E_F + e\phi_p)}. \quad (1.24)$$

Dieser Ausdruck definiert die in Abb. 1.6 weiß gezeichnete Kugelkalotte mit dem halben Öffnungswinkel

$$\cos \Theta = \sqrt{\frac{E_F + e\phi_p}{E}}. \quad (1.25)$$

Misst man den Photoelektronenstrom energieselektiv bei  $E_{\text{kin}}$  (UPS-, CFSYS-Modus), dann ist der Transmissionskoeffizient einfach der Quotient aus der Oberfläche der Kugelkappe mit Öffnungswinkel  $\Theta(E = E_{\text{kin}})$ , Gl (1.25), und der Oberfläche der gesamten Kugel zu  $E = E_{\text{kin}}$ , d.h.

$$D(E) = \frac{1}{2} \left( 1 - \sqrt{\frac{E_F + e\phi_p}{E}} \right). \quad (1.26)$$

Für den *Total Yield*-Fall erhält man dagegen mit der Darstellung Gl. (1.21) für den Photostrom sowie der zusätzlichen Bedingung, dass Gl. (1.24) erfüllt werden muss (Entwicklung für  $h\nu - e\phi_p \ll e\phi_p$ ):

$$I_p(h\nu) \propto \int_{(e\phi_p + E_F - h\nu)^{1/2}}^{E_F^{1/2}} dk_{\perp} \int_0^{(E_F - k_{\perp}^2)^{1/2}} k_{\parallel} dk_{\parallel} \quad (1.27)$$

$$\propto (h\nu - e\phi_p)^2. \quad (1.28)$$

Daraus ergibt sich, dass  $e\phi_p$  aus einer linearen Extrapolation von  $\sqrt{I_p(h\nu)}$  gegen Null bestimmt werden kann – allerdings gilt die obige Rechnung nur für  $T = 0$ , für endliche Temperaturen erhält man eine Beziehung der Form

$$\log \left( \frac{I_p}{T^2} \right) = B + \log f \left( \frac{h\nu - e\phi_p}{kT} \right) \quad (1.29)$$

mit der Konstanten  $B$  und einer Funktion  $f$ , die sich aus der Reihenentwicklung des Ausdrucks für  $I_p$  um  $E_F$  bei endlicher Temperatur ergibt (Fowler 1931).

**Halbleiter – Kane-Modell:** Für die Photoelektronen-Ausbeute in der Umgebung der Austrittsbarriere vereinfacht sich die obige Diskussion für Halbleiter insofern, als der Effekt der Fermifunktion bei endlicher Temperatur (außer für entartet dotierte Proben) vernachlässigt werden kann. Dafür gehört die optische Anregung mit der niedrigstmöglichen Energie z. B. für Germanium und das hier interessierende Silizium zu einem

indirekten Übergang. Die Theorie von Kane (1962) beschreibt diesen Fall sowie weitere denkbare Varianten (direkte optische Anregung ohne/mit elastischer Streuung, Anregung aus Oberflächenzuständen, ...) durch Entwicklung der aus Energieerhaltung,  $h\nu = E_1(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$ <sup>10</sup>, und der Bedingung Gl. (1.24) an den Elektronenimpuls folgenden Rechnungen analog zu Gl. (1.28). Die Entwicklung bis zur niedrigsten nicht verschwindenden Ordnung um den Einsatzpunkt  $E_T$  der Photoemission ergibt

$$I_p(h\nu) \propto (h\nu - E_T)^p \quad (1.30)$$

mit  $p$  zwischen 1 und 5/2. Messungen (Gobeli und Allen 1962) ergeben für die (111)-orientierte *c*-Si-Oberfläche in der Tat eine lineare Abhängigkeit ( $p = 1$ ), die nach Kane mit einer direkten optischen Anregung ohne Streuung erklärt werden kann.

**Berücksichtigung der Streuprozesse –  $T(E) D(E)$ :** Die Gln. (1.28, 1.30) beinhalten jeweils parabolische Zustandsdichten und vernachlässigen Streuprozesse,  $T(E) \equiv 1$ . Setzt man in Gl. (1.26) einen typischen Wert für die Austrittsarbeit von  $E_F + e\phi_p = 4\text{ eV}$  ein, dann findet man, dass  $D(E)$  selbst an einem Punkt 1 eV oberhalb der Austrittsarbetskante auf nur 10% des Maximalwertes  $D(E \gg e\phi_p) = 0,5$  (alle in den positiven Halbraum emittierten Elektronen können in den Außenraum gelangen) angewachsen ist. ( $\rightarrow$  Abb. 1.9). NUPS-Messungen erreichen dagegen das Maximum in der Photoelektronenausbeute schon ca. 200 meV oberhalb des Einsatzpunktes der Photoemission, siehe z. B. Abbildung 2.1 auf S. 39 im Experimententeil. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten UPS und NUPS-Messungen zeigen außerdem, dass die Steigung der Austrittsarbetskante sowohl für beide PES-Modi als auch im Vergleich von kristallinem mit amorphem Silizium im Wesentlichen identisch ist. Hierfür sind zwei Ursachen denkbar:

Es wäre möglich, dass die Annahme falsch ist, die Parallelkomponente des Impulses der Photoelektronen sei eine Erhaltungsgröße. Stattdessen müsste gelten:  $E_{\text{kin}} = E - e\phi_p$ . Dies ist allerdings zumindest für kristallines Silizium ausgeschlossen, denn an *c*-Si wurden, beginnend mit der Arbeit von Uhrberg u. a. (1985), eine Vielzahl von winkelaufgelösten UPS-Messungen (*angle resolved UPS* – ARUPS) durchgeführt, die ohne die  $k_{\parallel}$ -Erhaltung keine interpretierbaren Ergebnisse liefern (zur Theorie siehe z. B. Schattke und Hove (2003, Ch. 4f)). Die Spektren in (Uhrberg u. a. 1985) zeigen ähnlich steile Austrittsarbetskanten wie die hier gemessenen. Leider existieren keine winkelaufgelösten Messungen an amorphem Silizium<sup>11</sup>, aber schon die Notwendigkeit, die scharfen Austrittsarbetskanten von *c*-Si zu erklären, erfordert einen anderen Ansatz: Es ist zu vermuten, dass Streuprozesse und die endliche Eindringtiefe des Lichtes über

<sup>10</sup> $E_1(\mathbf{k})$  und  $E_v(\mathbf{k})$  sind die Dispersionsrelationen für Impuls- und Leitungsband

<sup>11</sup>Weil hier keine für das üblicherweise mit ARUPS durchgeführte Bandstruktur-*mapping* verwertbaren Peak-Strukturen gefunden werden.

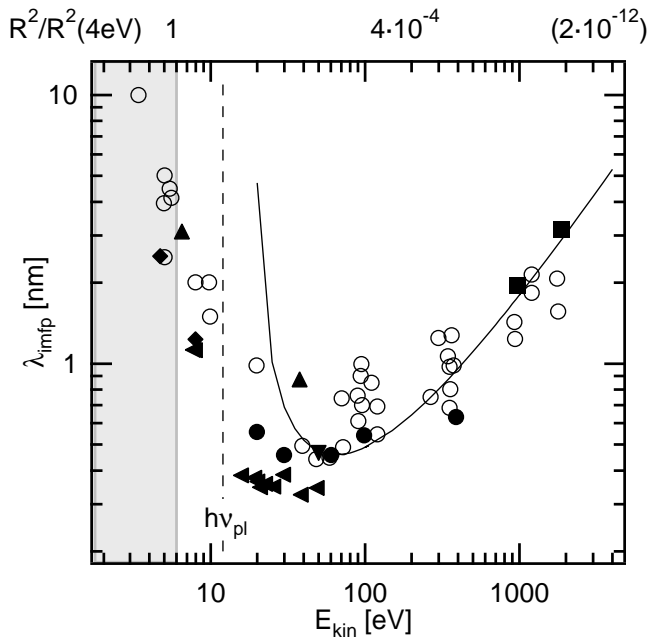


die Transmissionsfunktion  $T(E)$  berücksichtigt werden müssen. Dies soll im folgenden Abschnitt geschehen.

### Bewegung des Elektrons durch die Probe, Streuprozesse und mittlere freie Weglänge – $T(E)$

Die Vernachlässigung der extrinsischen Wechselwirkungen und des entsprechenden Energieverlustes der Photoelektronen durch die sogenannte „abrupte Näherung“ kann durch semiempirische Ansätze teilweise kompensiert werden, die die Energieabhängigkeit des Faktors  $T(E)$  in Gl. (1.19) beschreiben. Zum Beispiel berücksichtigen Berglund und Spicer (1964) in einer Variante des Drei-Stufen-Modells elastische sowie einmalige inelastische Stöße des Photoelektrons auf seinem Weg in den Außenraum. Den einzelnen Stoßprozessen wird im Allgemeinen eine, unter Umständen energieabhängige, mittlere freie Weglänge  $\lambda(E)$  zugeordnet. Diese ist über die Gruppengeschwindigkeit  $v_g$  mit der Streurrate  $1/\tau$  verknüpft,  $\lambda = v_g \tau$ . Im betrachteten Energiebereich sind quasielastische Wechselwirkungen mit akustischen Phononen ( $e-ph'$  - Energieverlust in der Größenordnung der Debyeenergie, 10-100 meV) und elastische Stöße mit neutralen Störstellen (Defekten) sowie energiedissipative Elektron-Elektron-Stöße ( $e-e'$ ) als Streumechanismen in Betracht zu ziehen. Kane (1966, 1967) hat für *c*-Si gezeigt, dass  $e-e$ - und  $e-ph$ -Stöße für Elektronen im hier interessierenden Energiebereich  $E_v + 4 \text{ eV} < E < E_v + 7 \text{ eV}$  in der Tat vergleichbare Stoßraten haben. Erst oberhalb der Plasmonenenergie (Silizium:  $h\nu_{pl} \approx 16,7 \text{ eV}$ ) kommt die Anregung von Plasma-Oszillationen der Valenzelektronen als Energieverlustmechanismus hinzu, der die mittlere freie Weglänge zwischen inelastischen Stößen  $\lambda_{imfp}$  stark reduziert.

Dies wird auch in der Zusammenstellung experimenteller Daten  $\lambda_{imfp}(E_{kin})$  (Abb. 1.7), der sogenannten „universellen Kurve“ deutlich. Über der Grafik ist noch das Dipolmatrixelement  $R^2(E)$  relativ zu  $R^2(4 \text{ eV})$  (nach Gl. (1.10)) angegeben. Hauptmerkmal der Auftragung ist das breite Minimum im Bereich 10–100 eV mit  $\lambda_{imfp}$  in der Größenordnung des interatomaren Abstands – hier arbeiten oberflächensensitive PES-Methoden (UPS). Die durchgezogene Kurve zeigt eine Rechnung (für Metalle, nach Quinn (1962)) zum Beitrag der Plasmonen-Streuung, die den Hauptbeitrag zum Minimum liefert. Die in dieser Arbeit genutzten Methoden arbeiten mit Anregungsenergien  $\leq 7 \text{ eV}$ , also ist für eine Austrittsarbeit  $e\phi_p$  von 4 eV der erreichbare Bereich von kinetischen Energien etwa der in Abb. 1.7 grau hinterlegte. Photoelektronenspektroskopie in diesem Energiebereich ist also für das oberflächennahe Volumen sensitiv. Dies gilt auch für Energien oberhalb von einem keV (XPS) – die Extrapolation von  $R^2$  lässt allerdings erwarten, dass dann der Anregungsquerschnitt nicht mehr ausreicht, um messbare Photoelektronen-Flüsse aus Valenzband- oder Bandlückenzuständen zu generieren. Dies wird auch experimentell gefunden, sodass der Nah-UV-Bereich den einzigen Zugang für PES an



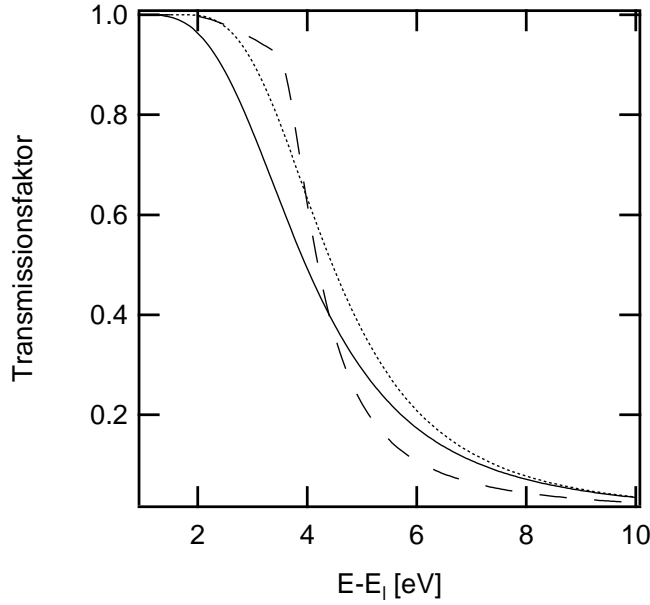
**Abbildung 1.7:** Gemessene inelastische mittlere freie Weglängen  $\lambda_{\text{imfp}}$  über der kinetischen Energie für verschiedene Metalle (○, aus Feldman und Mayer 1986) und Silizium (■, ▲, ▼, ◆: Zusammenstellung nach (Ley 1984b, Fig. 3.3); ▲: Daten aus (Pi u. a. 2000)).  $h\nu_{\text{pl}} = 12 \text{ eV}$  ist die für die Berechnung der Plasmonen-Streuung (—) nach Quinn (1962) angenommene Plasmafrequenz. Grau hinterlegt: Für die NUPS-, CFSYS- und *Total Yield*-Messungen in der vorliegenden Arbeit erreichbare Energien. Oben: Dipolmatrixelement  $R^2$  relativ zu  $R^2(4 \text{ eV})$ , s. Text.

Bandlückenzuständen bietet.

Die Abbildung macht gleichzeitig deutlich, dass für Energien unterhalb 5 eV praktisch keine Daten  $\lambda_{\text{imfp}}(E)$  verfügbar sind. Daher wurden Rechnungen zur analytisch recht gut zugänglichen Elektron-Elektron-Streuung durchgeführt. Sie finden sich zusammen mit einer kurzen Diskussion der quasielastischen Elektron-Phonon-Streuung in Anhang A und können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Für kristallines Silizium kann die Streurrate  $\tau^{-1}(E)$  der Elektron-Elektron-Streuung im Rahmen einer *random phase*-Näherung beschrieben werden, was die Erweiterbarkeit auf amorphes Silizium ( $k$  keine Erhaltungsgröße) zulässig erscheinen lässt.
- Durch ein Doppelintegral über die Zustandsdichte wird jegliche „Feinstruktur“ der Bänder geglättet. Damit kann man die „universelle“ Form von  $\lambda_{\text{imfp}}(E)$  verstehen.
- Die Elektron-Phonon-Streuung führt zu einer zufälligen Verteilung der Impulse der Photoelektronen, solange ihre Rate nicht die der Elektron-Elektron-Streuung deutlich übersteigt. Dass sie für kristallines Silizium zu vernachlässigen ist, zeigt sich in der Tatsache, dass winkelaufgelöste PES-Messungen Strukturen abbilden, die von der  $E(k)$ -Relation des untersuchten Materials herrühren (s. o.).

Die Effekte der Streuung und der in Abschnitt 1.1.1 diskutierten endlichen Eindringtiefe der anregenden Photonen auf die Photoelektronen kann durch ein Modell von



**Abbildung 1.8:** Transmissionsfaktoren  $T(E)$  nach Gl. (1.31). --: für  $c$ -Si, berechnet aus den in Abb. A.2 dargestellten inelastischen mittleren freien Weglängen mit optischen Absorptionskonstanten aus Abb. 1.1 und einem phänomenologischen Modell für die Streurrate, Gl. (A.3) (nach Cartier u. a. 1993). —: für  $c$ -Si, nach einem analytischen Modell mit der Näherung parabolischer Bänder, Gl. (A.2), und so normiert, so dass beide Kurven bei  $E - E_1 = 7$  eV identische Werte liefern (Childs und Dyke 1999). ···: für  $a$ -Si:H, Gl. (A.2) mit  $E_g = 1,7$  eV und sonst identischen Parametern wie bei der Rechnung für  $c$ -Si.

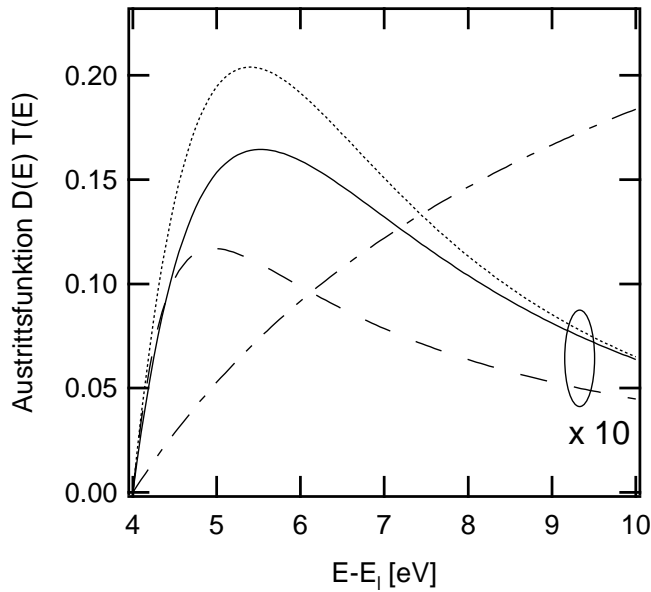
Berglund und Spicer (1964) beschrieben werden. Dabei werden die Beiträge aller Photoelektronen berücksichtigt, die ohne oder mit maximal einem inelastischen Stoß den Außenraum erreichen. Zur Modellierung der in dieser Arbeit verwendeten Photoelektronenspektroskopie bei Anregungsenergien knapp oberhalb der Austrittsbarriere,  $h\nu \geq e\phi_p$ , ist dies sicher ausreichend: Ein angeregtes Elektron verliert bei einem  $e$ - $e$ -Streuprozess eine Energie von  $2 - 3$  eV ( $\Delta E \geq 2E_g$ , da ein Elektron und ein Loch angeregt werden). Spätestens nach zwei Elektron-Elektron-Stößen darf man also sicher davon ausgehen, dass das betrachtete Elektron nicht mehr die nötige kinetische Energie besitzt, um die Austrittsbarriere zu überwinden. Dann erhält man einen Transmissionsfaktor (Cardona und Ley 1978, S. 85)

$$T(E) = \frac{\lambda_{\text{imfp}}(E)/\lambda_{\text{phot}}(h\nu)}{1 + \lambda_{\text{imfp}}(E)/\lambda_{\text{phot}}(h\nu)}, \quad (1.31)$$

wobei  $\lambda_{\text{phot}} = \alpha^{-1}$ . Mit im Anhang berechneten Streuraten (Gl. (A.2)) und Gl. (1.31) kann man die in Abbildung 1.8 aufgetragenen Transmissionskoeffizienten  $T(E)$  und schließlich das Produkt  $T(E)D(E)$ , Abb. 1.9, berechnen. Zum Vergleich ist in dieser Abbildung der Austrittskoeffizient nach dem Fowler-Modell unter Vernachlässigung der Transmission,  $T \equiv 1$ , ebenfalls dargestellt.

Aus diesen Auftragen und den Überlegungen, deren Resultat sie sind, lassen sich drei Schlussfolgerungen ziehen:

- Die endliche inelastische mittlere freie Weglänge bedämpft den Photoelektronenstrom stark. Mit den hier gewählten Parametern findet man, dass nur 1–2% der generierten Photoelektronen den Außenraum erreichen.



**Abbildung 1.9:** Austrittsfunktion  $D(E)T(E)$  über der Energie relativ zur Leitungsbandkante  $E_1$ . Es wurde  $E_F = E_1$  gesetzt und mit einer Austrittsarbeit  $e\phi_p = 4\text{ eV}$  gerechnet.  $\cdots$ : Austrittskoeffizient  $D(E)$  ( $T \equiv 1$ ) nach Fowler, Gl. (1.26);  $--, —$ :  $D(E)T(E)$  für  $c\text{-Si}$  nach Gl. (1.31), berechnet aus den in Abb. A.2 dargestellten freien Weglängen und mit dem Faktor 10 skaliert;  $\cdots$ :  $D(E)T(E)$  für  $a\text{-Si:H}$  ( $E_g = 1,7\text{ eV}$ ) mit der gleichen Skalierung.

- Der genaue Verlauf der  $D(E)T(E)$ -Kurve (Maximumsposition, Steigungen vor und nach dem Maximum) hängt über  $D(E)$  von der Austrittsarbeit sowie über  $T(E)$  vom Verhältnis zwischen optischer Absorption und inelastischer freier Weglänge ab. Da für letztere in Ermangelung experimenteller Daten nur die obigen Abschätzungen herangezogen werden können, ist Abb. 1.9 eher qualitativ zu verstehen.
- Die bisherigen Rechnungen liefern nur den Beitrag  $I_p$  der nicht oder nur elastisch gestreuten Elektronen zum Gesamtstrom. Es ist *nicht* notwendig und auch nicht angezeigt, die Verteilung der gestreuten Elektronen,  $I_s$ , als Erklärung für das Maximum im Bereich der Austrittsarbeit (Abb. 1.9) heranzuziehen. In der Tat ist diese Erklärung, obwohl gelegentlich in der Literatur von entsprechenden Überlegungen zu PES bei höheren Anregungsenergien übernommen, sogar falsch. Sowohl die gestreuten Photoelektronen als die im Streuprozess der Paargeneration erzeugten haben nämlich wegen der geringen Anregungsenergien der NUV-PES im wesentlichen Energien deutlich unterhalb der Austrittsarbeit (z. B. Kane 1967), so dass sie keinen signifikanten Beitrag zur Verteilung der Photoelektronen im Außenraum liefern können.

### Zusammenfassung und Diskussion

Der vorausgehende Abschnitt lässt sich wie folgt zusammenfassen: Es wurde gezeigt, wie sich die Photoemission im hier relevanten Energiebereich ( $h\nu = 4\text{--}7\text{ eV}$ ) durch das Spicersche Drei-Stufen-Modell beschreiben lässt. Vernachlässigt man zunächst die

Energieabhängigkeit von  $T(E)$  und  $D(E)$ , dann ist die gemessene Kurve  $I_{\text{ges}}(E_{\text{kin}}, h\nu) \approx I_{\text{p}}(E_{\text{kin}}, h\nu)$  eine Faltung der Zustandsdichte der besetzten Zustände mit den unbesetzten Zuständen und der Analysatorfunktion, multipliziert mit dem optischen Matrixelement. Im Gegensatz zu den „konventionellen“ PES-Varianten XPS und UPS erlaubt die geringe Anregungsenergie außerdem, den Anteil  $I_s$  inelastisch gestreuter Elektronen auch in der Umgebung der Austrittsarbetskante ( $h\nu \approx e\phi_p$ , d. h.  $E_{\text{kin}}$  klein) zu vernachlässigen. Die Hinzunahme von  $D(E)T(E)$  erklärt schließlich (qualitativ) die Form des Spektrums in der Umgebung der Austrittsarbetskante.

Das Drei-Stufen-Modell der PES macht zwei wesentliche und sehr gravierende Näherungen (Cardona und Ley 1978, Kap. 2): Oberflächeneffekte werden allein durch die Austrittsfunktion  $D(E)$  berücksichtigt – für die Rechnung werden Volumen-Eigenzustände bzw. die entsprechenden Dispersionsrelation angenommen. Außerdem werden stationäre Ein-Elektron-Eigenfunktionen zur Berechnung von Übergangsmatrixelementen benutzt, obwohl die Endzustände der Photoionisation hoch angeregt sind. Diese Näherungen scheinen gerechtfertigt, weil die mittlere freie Weglänge für die kleinen benutzten Anregungsenergien groß wird gegen interatomare Abstände und die Ausdehnung der Oberflächenzustände. Das Matrixelement  $R^2(h\nu)$ , in dessen Berechnung die Form der Wellenfunktionen ebenfalls eingehen würde, wird dem Experiment entnommen,  $R^2(h\nu) \propto h\nu^{-5}$ . Die endliche Lebensdauer angeregter Zustände und die Wechselwirkung des Photoelektrons mit dem Loch, das es hinterlässt, werden im Ein-Teilchen-Bild nur durch den Transportfaktor  $T$  berücksichtigt. Sie würden sich aber vor Allem auf Intensitäten von Peak-Strukturen auswirken, z. B. in winkelaufgelöstem PES (Cardona und Ley 1978, Kap. 6).

Inelastische Streuung begrenzt die Austrittstiefe der Photoelektronen für Energien von einigen zehn bis hundert eV auf wenige Å. Regt man mit Energien unterhalb der Plasmonenenergie an, dann wächst die mittlere freie Weglänge  $\lambda_{\text{imfp}}$  stark an und kann für  $E_{\text{kin}} < 3\text{--}4\text{ eV}$  die Größenordnung 10 nm erreichen. Damit ist die PES bei diesen Energien ideal geeignet, ultradünne Schichten mit Dicken in der gleichen Größenordnung zu charakterisieren. Der im Vergleich von PES mit volumensensitiven Methoden wie *photothermal deflection spectroscopy* (PDS) häufig genannte Nachteil der geringen Informationstiefe wendet sich hier zum Vorteil.

### 1.3.3 Varianten der Photoemission

In diesem Abschnitt sollen die drei eingesetzten Photoelektronenspektroskopie-Modi Nah-UV-PES (NUPS), *constant final state yield spectroscopy* (CFSYS) und *Total Yield-Spektroskopie* nebeneinandergestellt und noch einmal die relevanten Unterschiede verdeutlicht werden. Die Darstellung orientiert sich dabei am Energieschema in Abb. 1.5.

### UPS mit Nah-UV-Anregung (NUPS)

Bei der UPS mit Nah-UV-Anregung (NUPS) wird mit einer konstanten Photonenenergie  $h\nu$  angeregt, und der Photoelektronenstrom (bzw. die Photoelektronen-Zählrate, [detektierte Elektronen/s]) wird in Abhängigkeit von der kinetischen Energie gemessen. Damit gilt Gl. (1.23), und aus Gl. (1.19) folgt mit einem konstantem Matrixelement  $R^2$ <sup>12</sup>:

$$I_p^{\text{UPS}}(E_{\text{kin}}) \propto T(E_{\text{kin}}) \cdot D(E_{\text{kin}}) \cdot N_b(E_{\text{kin}} - h\nu) \cdot N_{\text{ub}}(E_{\text{kin}}). \quad (1.32)$$

An dieser Gleichung werden die Vor- und Nachteile der NUPS deutlich: Da  $h\nu$  konstant ist, entfällt die Notwendigkeit, sich Gedanken über die Energieabhängigkeit des Matrixelements zu machen. Andererseits muss man die Photonenenergie so groß wählen, dass noch ein signifikanter Teil der Verteilung  $N_b$  oberhalb von  $e\phi_p$  liegt. Für eine höhere Photonenenergie ist  $R^2 \propto h\nu^{-5}$  nicht mehr maximal, die untere Nachweisgrenze für die Zustandsdichte wird verringert. Außerdem müssen nun die Energieabhängigkeiten sowohl der Leitungsbandzustandsdichte  $N_{\text{ub}}(E) \equiv N_1(E)$  als auch des Transport- und des Austrittsfaktors berücksichtigt werden. Da der Transportfaktor entsprechend Abb. 1.8 stark mit der Energie variiert, erhält man eine von  $E_{\text{kin}}$  abhängige Informationstiefe, was die Auswertung von Messungen an dünnen Schichten (Schichtdicke in der Größenordnung der Informationstiefe) erschweren kann.

In der experimentellen Umsetzung besitzt der Energieanalysator eine endliche Energieauflösung (vgl. den folgenden Abschnitt). Damit ist die  $\delta$ -Funktion in Gl. (1.21) durch eine Funktion mit einer entsprechenden Halbwertsbreite zu ersetzen, und in Gl. (1.32) wird über ein Intervall um  $E_{\text{kin}}$  gemittelt.

### Constant Final State Yield - Spektroskopie

Bei der *constant final state yield*-Spektroskopie wird die kinetische Energie, bei der Photoelektronen detektiert werden, festgehalten ( $E_{\text{kin}} = E_{\text{kin}}^0$ ),  $h\nu$  wird variiert. Damit wird das Abbild der besetzten Zustände ( $N_b$ ) in den unbesetzten Zuständen ( $N_{\text{ub}}$ ) am Analysator (bei  $E_{\text{kin}}^0$ ) „vorbeigeschoben“. In Gl. (1.23) ist also die *final state*-Energie konstant, und auch die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände  $N_{\text{ub}}(E_{\text{kin}}^0)$  ist für das CFSYS-Spektrum eine Konstante. Gleiches gilt für die nur von der kinetischen Energie abhängigen Faktoren  $T(E_{\text{kin}})$  und  $D(E_{\text{kin}})$ .

Allerdings kann die Reflektivität der Probe mit der Anregungsenergie variieren. Deshalb wird neben dem Photoelektronen-Strom  $I(E_{\text{kin}}, h\nu)$  auch der auf die Probe einstrahlte Photonenfluss  $\Phi_{\text{ph}}(h\nu)$  [Photonen/s] sowie der Fluss der reflektierten Photonen  $\Phi_{\text{ph}}^{\text{refl}}(h\nu)$  gemessen. Dann kann die Reflektivität  $R = \Phi_{\text{ph}}^{\text{refl}} / \Phi_{\text{ph}}$  berechnet werden, und

<sup>12</sup>Zu den Energieskalen siehe die Diskussion auf S. 15 und Abb. 1.5.

die innere Photoelektronen-Ausbeute lässt sich über

$$Y_{\text{int}}(E_{\text{kin}}, hv) := \frac{I(E_{\text{kin}}, hv)}{e(1 - R(hv)) \Phi_{\text{ph}}} \quad (1.33)$$

berechnen. Diese Größe ist auch um die Variationen  $\Phi_{\text{ph}}(hv)$  im Photonenfluss der Lampe-Monochromator-Kombination, die in dem für diese Arbeit genutzten Aufbau zur Anregung benutzt wird, bereinigt.

Aus Gl. (1.33) wird dann mit Gln. (1.19, 1.23) und  $Y_{\text{int}} \propto I_{\text{ges}}$

$$Y_{\text{int}}^{\text{CFSYS}}(hv; E_{\text{kin}}^0) \propto hv R^2(hv) N_{\text{b}}(E_{\text{kin}}^0 - hv). \quad (1.34)$$

Dabei wurde der Beitrag  $I_{\text{s}}$  gestreuter Photoelektronen vernachlässigt. Anhang A und die Diskussion im vorangehenden Abschnitt zeigen, dass dies gerechtfertigt ist. Mit Hilfe von Gl. (1.16) kann  $Y_{\text{int}}^{\text{CFSYS}}(hv; E_{\text{kin}}^0)$  auf die Bindungsenergieskala umgerechnet werden.

Bis auf die Bestimmung der Energieabhängigkeit von  $R^2(hv)$  ist dieser PES-Modus offensichtlich mit den wenigsten Annahmen verbunden, man erhält (bis auf die Normierung) direkt die Dichte der besetzten Zustände. Auch die Informationstiefe bleibt, solange die Variationen in der Absorptionslänge  $1/\alpha(hv)$  nicht zu groß werden, konstant. Da  $T$  monoton mit  $E_{\text{kin}}$  fällt, kann durch Wahl einer kleinen *final state*-Energie die Informationstiefe maximiert werden.

Auf der experimentellen Seite ist die mit  $hv$  variierende Energieauflösung des Monochromators für die anregende Strahlung zu berücksichtigen (folgender Abschnitt), der zu einer Mittelung über die Anregungsenergie  $hv \propto E_{\text{b}}$  wie im NUPS-Fall, hier aber mit einer energieabhängigen Halbwertsbreite, führt.

### **Total Yield-Spektroskopie**

In der *Total Yield*-Spektroskopie werden alle bei einer Anregungsenergie  $hv$  aus der Probe austretenden Photoelektronen detektiert, unabhängig von ihrer kinetischen Energie. Deshalb entfällt der den Energieanalysator beschreibende Faktor  $\delta(E - E_{fi})$  in Gl. (1.21), und man erhält einen Ausdruck analog zur optischen Absorption, Gl. (1.8), die mit der Zustandssumme für die dielektrische Funktion  $\epsilon_2$ , Gl. (1.3), verknüpft ist. Allerdings ist im Vergleich zu  $\epsilon_2$  zu berücksichtigen, dass die *final state*-Energie oberhalb der Austrittsarbeit  $e\phi_{\text{p}}$  liegen muss, damit der entsprechende Summand zum Photostrom beitragen kann. Die Überlegungen zu Gl. (1.7) führen dann auf ein Integral mit entsprechend geänderter unterer Integrationsgrenze. Da ebenfalls  $hv$  variiert wird, ist auch hier  $Y_{\text{int}}$  die relevante Messgröße,

$$Y_{\text{int}}^{\text{TY}}(h\nu) \propto h\nu^{-1} P^2(h\nu) \int_{e\phi_p - h\nu}^{E_F} T(E) D(E) N(E) N(E + h\nu) dE \quad (1.35)$$

$$\propto h\nu R^2(h\nu) \int_{e\phi_p - h\nu}^{E_F} T(E) D(E) N(E) N(E + h\nu) dE. \quad (1.36)$$

Für die Umrechnung auf eine Bindungsenergieskala, Gl. (1.16), muss die Austrittsarbeit  $e\phi_p$  bekannt sein, da die Festlegung einer Energieskala über  $E_{\text{kin}}^0$  (wie bei CFSYS) nicht gegeben ist.  $e\phi_p$  wird entweder aus (N)UPS-Messungen der Austrittsarbeitskante bestimmt, oder z. B. durch Messung des Kontaktpotentials mit Hilfe der Kelvin-Sonde (Anderson 1935; Cardona und Ley 1978).

Für die Auswertung von *Total Yield*-Messungen an *a*-Si:H werden üblicherweise die Funktionen  $T(E_{\text{kin}})$ ,  $D(E_{\text{kin}})$  und die Dichte der unbesetzten Zustände ( $N(E + h\nu) \equiv N_{\text{ub}}(E + h\nu) \equiv N_1(E + h\nu)$  für die gewählten Integrationsgrenzen) als energieunabhängig angenommen, so dass die entsprechenden Faktoren vor das Integral gezogen werden können und man durch Differentiation von Gl. (1.36) mit  $R^2 \propto h\nu^{-5}$  einen Ausdruck für die Dichte der besetzten Zustände erhält:

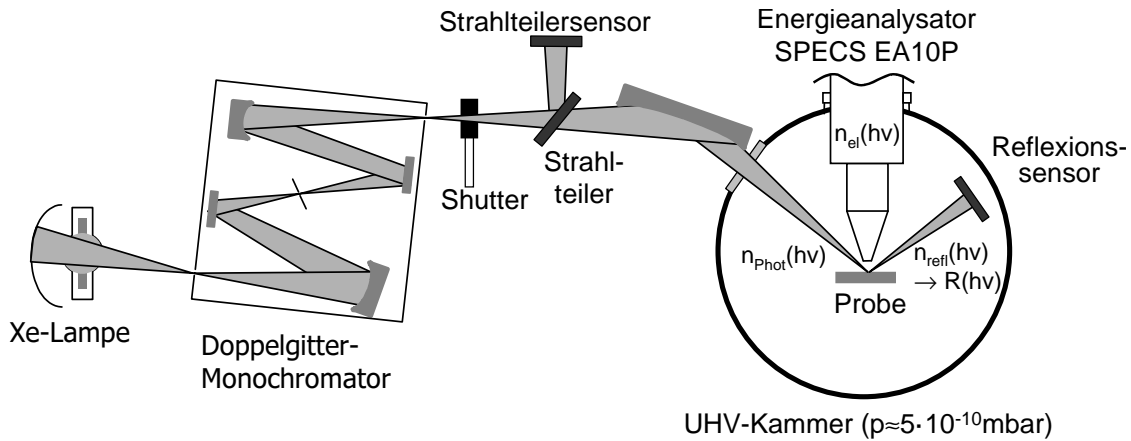
$$N_b(h\nu) \propto (h\nu)^4 \left[ 4 \frac{Y_{\text{int}}^{\text{TY}}(h\nu)}{h\nu} + \frac{\partial}{\partial h\nu} Y_{\text{int}}^{\text{TY}}(h\nu) \right]. \quad (1.37)$$

Die Annahme einer konstanten Zustandsdichte  $N_1$  ist für *a*-Si:H noch recht gut zu rechtfertigen, siehe Abschnitt B.2. Im Lichte der Überlegungen in den Abschnitten 1.3.2–1.3.2 ist es aber erstaunlich, dass die grobe Näherung für  $T(E) D(E)$ , die Gl. (1.37) zugrunde liegt, sinnvolle Ergebnisse liefert. Die Erklärung liegt offensichtlich in der im Vergleich zum exponentiellen Abfall der *a*-Si:H-Zustandsdichte langsamen Variation der übrigen energieabhängigen Ausdrücke.

## 1.4 Experimentelle Details zur PES-Apparatur

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Aufbauten für die Photoelektronenspektroskopie vorgestellt. Anschließend wird die bei der Messung von PES-Spektren erreichbare Energieauflösung bestimmt, die für Messungen mit Xe-Lampe und Monochromator von der Anregungsenergie  $h\nu$  abhängig ist. Auf dieser Grundlage können im Experimententeil (Kap. 2) Auswirkungen der endlichen Auflösung auf die Bestimmung der Größen, die die Zustandsdichte von *a*-Si:H charakterisieren, diskutiert werden.





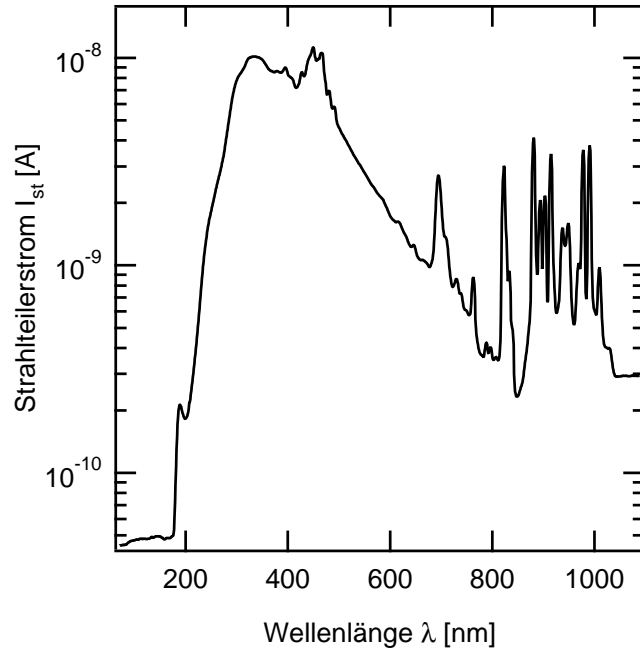
**Abbildung 1.10:** Aufbau zur Photoelektronenspektroskopie in den Modi NUPS (UPS mit Anregung durch monochromatisiertes Licht von einer Xe-Hochdrucklampe) und CFSYS. Mit Hilfe des Strahlteiler- und des Reflexionssensors werden die Intensitäten der Probenbeleuchtung und des von ihr reflektierten Lichtes kalibriert gemessen, so dass eine interne Photoelektronen-Ausbeute berechnet werden kann, siehe Text. Für die *Total Yield*-Spektroskopie wird der Energieanalysator durch ein sog. *channelplate* ersetzt.

#### 1.4.1 Photoelektronenspektroskopie mit Nah-UV-Anregung

In Abb. 1.10 ist der Versuchsaufbau für die Photoelektronenspektroskopie in den Modi NUPS und CFSYS skizziert. Er besteht (rechter Teil der Skizze) aus einer Vakuumkammer, in der auch XPS- und konventionelle UPS-Messungen durchgeführt werden können. Als Lichtquelle für die Anregung der Photoelektronen wird hier allerdings eine 100 W Xenon-XBO-Hochdrucklampe benutzt, aus deren breitem Spektrum (Abb. 1.11) mit Hilfe eines Doppelmonochromators<sup>13</sup> die Anregungsenergie ausgewählt wird.

Das Lampenspektrum besteht aus einem breiten, bei  $\sim 170$  nm ( $\sim 7,3$  eV) durch die Transparenz der Fenstermaterialien (Suprasil/LiF) begrenzten Hintergrund mit charakteristischen, thermisch verbreiterten Linien vor allem im Bereich von 670 bis 1000 nm (1,9–1,2 eV). Für die NUPS/CFSYS/*Total Yield*-Messungen ist allerdings nur der Bereich interessant, in dem die Photonenenergien ausreichen, ein Elektron über die Austrittsbarriere anzuregen, d. h. es wird der Bereich  $\lambda = 310\text{--}170$  nm ( $h\nu = 4,0\text{--}7,3$  eV) genutzt. Für dieses Intervall stehen Kalibrierungsdaten zur Verfügung, um aus dem in Abb. 1.11 aufgetragenen Strahlteilersensor-Strom  $I_{st}$  auf den auf die Probe treffenden Photonenfluss  $\Phi_{ph}$  [1/s] zurückrechnen zu können. Dazu werden mit Hilfe eines Suprasil-Plättchens im Strahlengang ca. 10 % des aus dem Monochromator austretenden Licht-

<sup>13</sup>1680 SpectraMate Double Spectrometer, Czerny-Turner-Typ, Fa. Yobin-Yvon/Spex. Die benutzten Gitter haben eine Liniendichte von 1200 Linien/mm, die Dispersion in der Ebene des Austrittsspalts beträgt 1,8 nm/mm.



**Abbildung 1.11:** Übersichtsspektrum der in den Modi NUPS, CFSYS und *Total Yield* zur Anregung benutzten Xenon-XBO-Hochdrucklampe.

tes auf eine Photodiode<sup>14</sup> ausgekoppelt, deren Photostrom  $I_{st}$  sowohl bei Beleuchtung als auch bei geschlossener Blende (vgl. Abb. 1.10) gemessen wird. Der Photonenfluss ergibt sich aus  $\Phi_{ph}(h\nu) = \frac{K(h\nu)}{h\nu Sr(h\nu)} (I_{st}^{hell}(h\nu) - I_{st}^{dunkel}(h\nu))$ , dabei ist  $Sr(h\nu)$  die durch Referenzmessungen<sup>15</sup> bestimmte Spektralantwort (*spectral response*).  $K(h\nu)$  ist eine Korrekturfunktion, die nach jeder Veränderung des optischen Aufbaus neu bestimmt wird. Dies geschieht durch Messung des Photostroms an einer kalibrierten Photodiode, die an den Probenort gebracht wird. Die technischen Details sind in (Schulz 2003) genauer beschrieben. Abb. 1.12 zeigt die (bei jeder CFSYS-Messung mitgemessene) spektrale Verteilung des Photonenflusses über der Photonenenergie.

Die Photoelektronen werden mit Hilfe eines Energieanalysators<sup>16</sup> energieaufgelöst detektiert. Es handelt sich um einen hemisphärischen Analysator, bei dem die Photoelektronen in einem elektrischen Radialfeld abgelenkt werden. Über die Stärke des elektrischen Feldes kann die sog. Passenergie  $E_{pass}$  eingestellt werden, die die Energieauflösung des Detektors bestimmt (Details z. B. in Sevier 1972; Roy und Tremblay 1990). Für den verwendeten Analysator gilt die Gerätekonstante

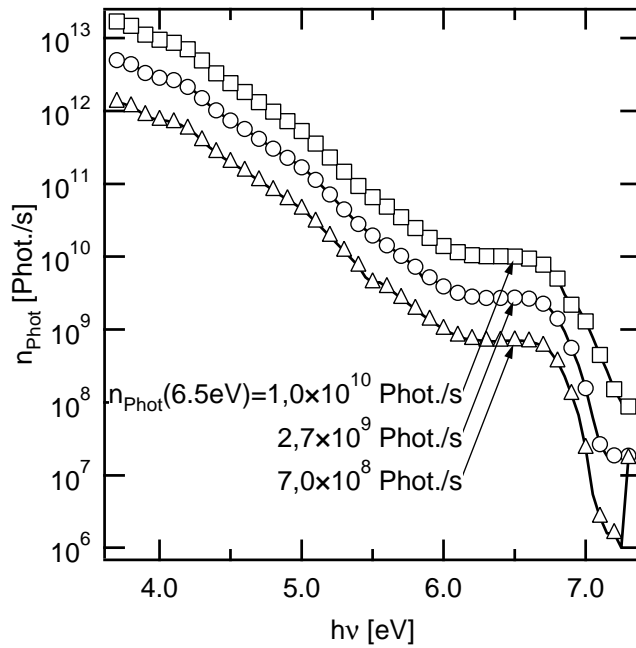
$$\frac{\Delta E_{An}}{E_{pass}} = 2,5 \times 10^{-2}. \quad (1.38)$$

Dabei ist  $\Delta E_{An}$  die Halbwertsbreite der transmittierten Energieverteilung. Die in dieser

<sup>14</sup>Fa. Hamamatsu bzw. Silicon Sensor, kalibriert bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Außenstelle BESSY-Berlin.

<sup>15</sup>Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Außenstelle BESSY-Berlin.

<sup>16</sup>EA 10 Plus, Fa. Specs



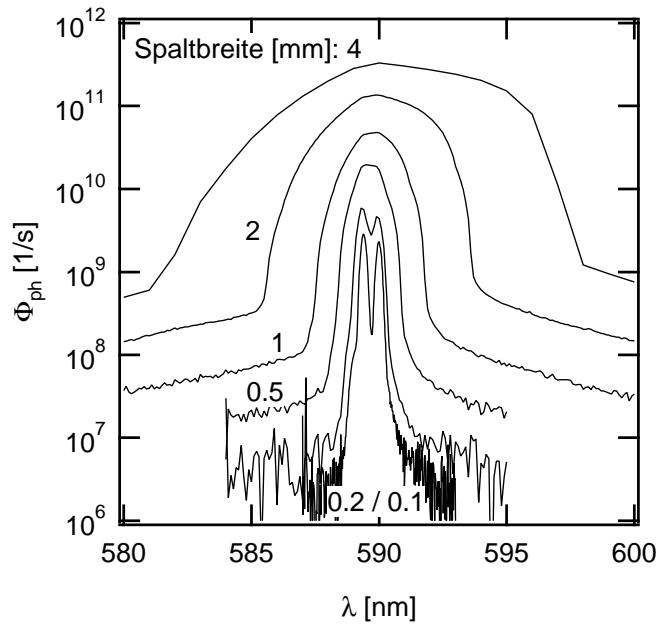
**Abbildung 1.12:** Abhängigkeit des Photonenflusses der in den Modi NUPS, CFSYS und *Total Yield* zur Anregung benutzten Xenon-XBO-Hochdrucklampe von der Anregungsenergie. Monochromator-Spaltbreiten 4 mm ( $\circ$ ); 2 mm ( $\square$ ); 1 mm ( $\triangle$ ). Die Photonenflüsse bei der Standard-Anregungsenergie für NUPS-Messungen,  $h\nu = 6,5$  eV, ist ebenfalls angegeben.

Arbeit diskutierten UPS-, NUPS- und CFSYS-Messungen wurden bei konstantem  $E_{\text{pass}} = 5$  eV, d. h. einer Energieauflösung  $\Delta E_{\text{An}} = 125$  meV durchgeführt, XPS-Übersichtsmessungen bei  $E_{\text{pass}} = 146$  eV ( $\Delta E_{\text{An}} = 3,65$  eV), XPS-Detailmessungen bei  $E_{\text{pass}} = 30$  eV ( $\Delta E_{\text{An}} = 0,75$  eV).

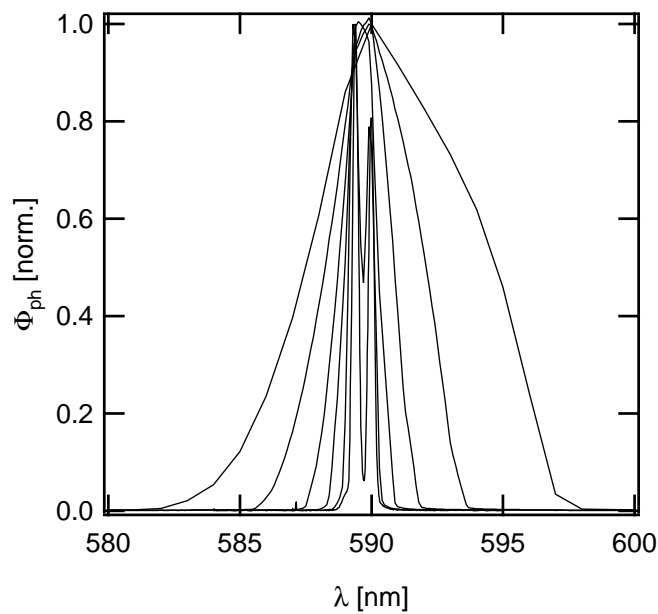
Im Folgenden soll der Beitrag der endlichen Monochromatorauflösung zur Energieauflösung der gemessenen Spektren diskutiert werden. Dazu wurde die Transmissionsfunktion  $T_{\text{Mono}}(\lambda)$  des Monochromators bestimmt. In Abschnitt 2.3.1 wird gezeigt werden, dass diese Größe Auswirkungen u. a. auf die Bestimmung der Urbachenergie aus den gemessenen Spektren hat. Abb. 1.13 und 1.14 zeigen Messungen des Strahlteilersensorstroms unter Beleuchtung mit einer Na-Dampf Lampe<sup>17</sup>. Dabei wurde die Breite  $b$  von Ein- und Austrittsspalt des Monochromators variiert. Man sieht, dass für die zwei kleinsten Spaltbreiten die Na-D-Doppellinie bei  $\lambda = 588,995 / 589,592$  nm (Fuhr und Wiese 1998) aufgelöst wird und die beiden Linien hinreichend gut durch Gauß-Funktionen beschrieben werden können.

Abb. 1.15 zeigt die Messung für die 0,1 mm Spalte mit einer entsprechenden Anpassung. Die Linienpositionen werden so zu 589,39(1) nm und 590,00(1) nm bestimmt (für Spalte 0,1 mm), die Abweichung von  $\Delta\lambda = 0,40(1)$  nm zum Literaturwert liegt innerhalb der für den Monochromator spezifizierten Genauigkeit von  $\pm 0,4$  nm. Für größere Spaltbreiten nähert sich die gemessene Linie der in einfachster Näherung erwarteten Dreiecksform, die sich als Faltung von Eintritts- und Austrittsspalt (jeweils als Rechteck

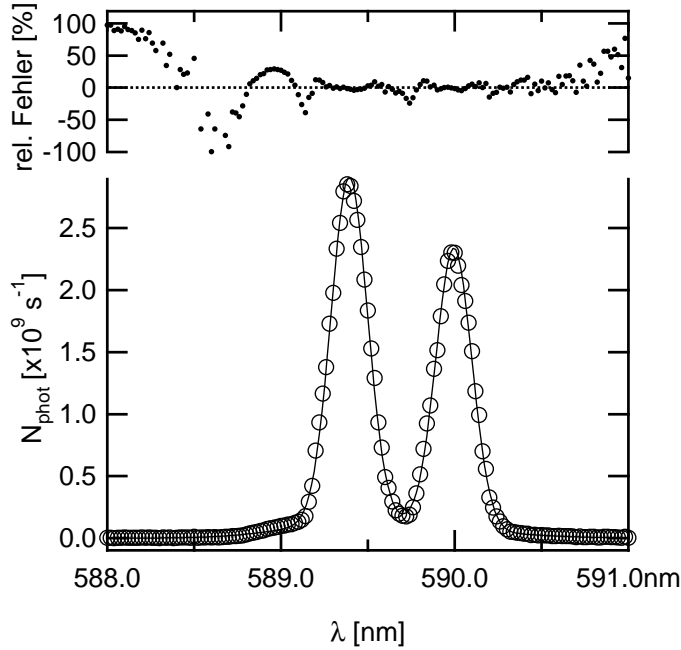
<sup>17</sup>Die Linien im Spektrum der XBO-Lampe eignen sich nicht für diese Messungen, weil ihre thermische Verbreiterung zu groß ist.



**Abbildung 1.13:** Die Natrium-D-Doppellinie, vermessen bei unterschiedlichen Monochromatorspaltbreiten.



**Abbildung 1.14:** Die Messungen aus Abb. 1.13, normiert im Maximum und mit linearer Ordinate.



**Abbildung 1.15:** Anpassung (—) zweier Gaußverteilungen an die gemessene Na-D-Doppellinie ( $\circ$ ) und der relative Fehler der Anpassung (oben).

mit Breite  $b$  angenommen) ergibt (Rosfjord u. a. 2000). Mit der spezifizierten Dispersion von 1,8 nm/mm Spaltbreite ist dann für die Halbwertsbreite des Dreiecks zu erwarten:  $\text{FWHM} = 1,8 \text{ nm/mm} \times b$ . Eine lineare Anpassung der gemessenen  $\text{FWHM}(b)$  ergibt eine Dispersion von 1,92(2) nm/mm.

Die Halbwertsbreite FWHM ist also für eine gewählte Spaltbreite konstant *auf der Wellenlängen-Skala*. Mit  $h\nu = hc/\lambda$  gilt dann aber

$$\frac{dh\nu}{d\lambda} = -\frac{hc}{\lambda^2} \Rightarrow dh\nu = -\frac{hc}{\lambda^2} d\lambda = -\frac{h\nu^2}{hc} d\lambda \quad (1.39)$$

und damit  $\text{FWHM}_{h\nu} = (h\nu)^2/(hc) \cdot \text{FWHM}_{\lambda}$ .

Mit den obigen Messungen und Gl. (1.39) erhält man für einige charakteristische NUPS- und CFSYS-Energien die in Tab. 1.1 aufgeführten Halbwertsbreiten. Für die *Form* der Transmissionsfunktion  $T_{\text{Mono}}(E)$  (d.h. ihre Abweichung von einer Dreiecksform) könnte Gl. (1.39) vernachlässigt werden, da der Träger (die „Breite“) von  $T$  klein ist gegen  $\lambda$ . Trotzdem wird in der Auswertung im Experimententeil mit einer Dreiecksfunktion über  $\lambda$ , die entsprechend Gl. (1.39) auf die Energie-Achse transformiert wird, gerechnet.

Die Tabelle zeigt, dass die Monochromatorauflösung für die CFSY-Spektroskopie zwischen der Fermikante ( $h\nu \approx 4\text{--}5 \text{ eV}$ ) und der Grenze der Messung an einem Punkt ca. 1–2 eV im Valenzband etwa um einen Faktor 3 abnimmt. Vergleicht man die Halbwertsbreiten mit der Energieanalysator-Auflösung von  $\Delta E_{\text{An}} = 125 \text{ meV}$  (S. 31), dann ist klar, dass eine Spaltbreite von 2 mm für die NUPS und CFSYS-Messungen zu wählen ist; für *Total Yield*-Messungen kann durch die Wahl eines kleineren Spaltes die Energieauflösung –

Spaltbreite [mm]	$h\nu$ [eV]	FWHM [meV]
0,5	4,0	11,6
	6,5	30,7
	7,0	35,6
2,0	4,0	46,5
	6,5	122,7
	7,0	142,3
4,0	4,0	92,9
	6,5	245,4
	7,0	284,6

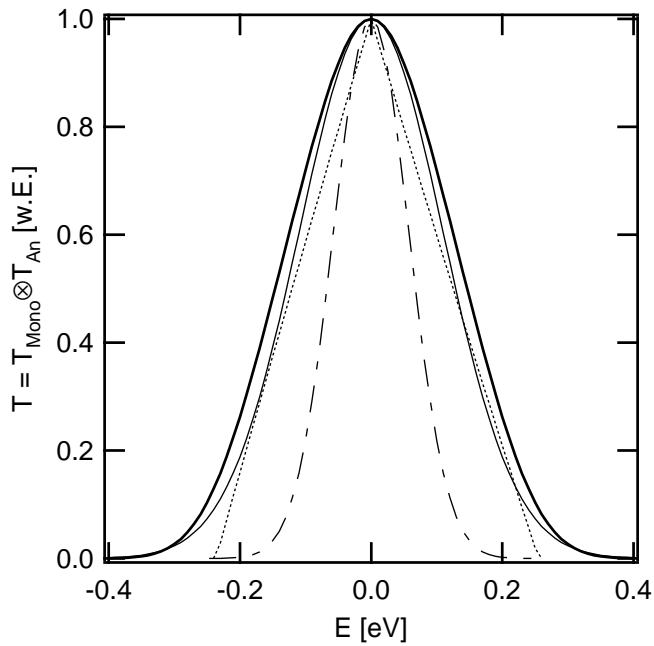
**Tabelle 1.1:** Halbwertsbreiten der Anregung mit XBO-Lampe und Monochromator für einige charakteristische Anregungsenergien und Monochromatorspalt-Einstellungen

auf Kosten der Empfindlichkeit – weiter erhöht werden, da hier der Energieanalysator als die Auflösung begrenzendes Element nicht zum Einsatz kommt.

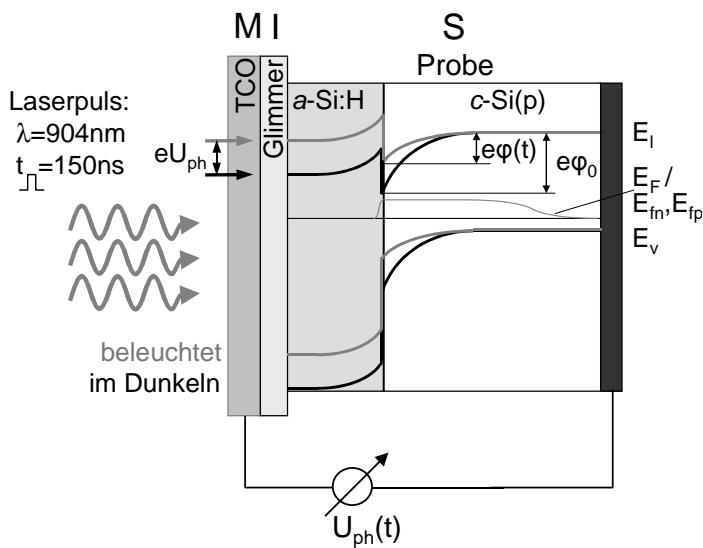
Abb. 1.16 zeigt die Faltung  $T(E;h\nu) = T_{\text{Mono}}(E;h\nu) \otimes T_{\text{An}}(E)$  der Dreiecksfunktion  $T_{\text{Mono}}$  mit der Analysatorfunktion  $T_{\text{An}}$ . Offensichtlich ist weder die Dreiecksfunktion  $T_{\text{Mono}}$  (punktierte Kurve) noch eine um die Halbwertsbreite von  $T_{\text{Mono}}$  verbreiterte Gaußfunktion (durchgezogene, dünne Kurve) eine geeignete Näherung für  $T(E;h\nu)$ . Bei der Auswertung der NUPS-Daten wird daher mit der errechneten Faltung (durchgezogene, fette Kurve) gearbeitet, die für Rechnungen zu den CFSYS- und *Total Yield*-Messungen außerdem entsprechend Gl. (1.39) als abhängig von der Photonenenergie angenommen wird.

## 1.5 Oberflächenphotospannung (SPV)

In der Diskussion der bisher vorgestellten Methoden wurde für die Photoleitung eine von der Tiefe in der Probe unabhängige Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  relativ zu den Bandkanten  $E_v$ ,  $E_l$  eines Halbleiters angenommen; für die Photoelektronenspektroskopie konnte die Variation des Abstands  $E_v - E_F$  mit der Tiefe  $x$  in der Probe ignoriert werden: Die Weite einer Oberflächen-Raumladungszone ist bei den üblichen Dotierungen mit einigen 10 nm bis zu mehreren Mikrometern deutlich größer als die Informationstiefe der Photoelektronenspektroskopie, so dass die PES immer ein Oberflächen-Fermi-niveau misst. In diesem Abschnitt soll eine Methode vorgestellt werden, die in der Lage ist, die Bandverbiegung zu bestimmen, die durch den Unterschied der Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche (im Folgenden:  $E_F^s$ ) im Vergleich zur Lage von  $E_F$  im Volumen entsteht. Detailliertere Darstellungen finden sich z. B. in (Lam 1971) und der Dissertation von



**Abbildung 1.16:** Faltung (—) der Transferfunktionen von Monochromator (···) und Energieanalysator (---). Zum Vergleich die Gaußfunktion mit Halbwertsbreite  $FWHM = FWHM_{Mono} + FWHM_{An}$  (—). Parameter: Spaltbreite 2 mm ( $\rightarrow \Delta\lambda = 3,6\text{ nm}$ ),  $h\nu = 6,5\text{ eV}$ ,  $\Delta E_{An} = 125\text{ meV}$ .



**Abbildung 1.17:** Prinzipieller Aufbau des Experiments zur Messung der Oberflächen-Photospannung. Die Probe ( $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ ) ist Teil einer MIS-Struktur und wird mit einem Laserpuls beleuchtet. Dadurch ändert sich wie angedeutet die Bandverbiegung ( $e\phi_0$  „im Dunkeln“ und  $e\phi(t)$  „im Hellen“). Die Änderung  $U_{ph}(t) = e\phi(t) - e\phi_0$  ist die zeitabhängige Photospannung. Außerdem angedeutet ist die Aufspaltung des Fermineaus  $E_F \rightarrow (E_{Fn}, E_{Fp})$  unter Beleuchtung.

Laades (2005).

Im Folgenden wird zunächst davon ausgegangen, dass es sich bei der Probe um einen *c*-Si-Wafer handelt; die Erweiterung auf das *a*-Si:H/*c*-Si-System wird im Anschluss diskutiert.

Der zur Messung der Bandverbiegung in einem Halbleiter benutzte Aufbau ist in Abb. 1.17 skizziert: Aus der rückseitig kontaktierten Probe, einer aufgelegten Glimmerscheibe und einem aufgedrückten transparenten Frontkontakt wird eine Metall-Isolator-Halbleiter-Struktur (*metal-insulator-semiconductor* – MIS) aufgebaut. Die Probe wird durch den transparenten Frontkontakt hindurch mit dem kurzen, intensiven Lichtblitz einer gepulsten Laserdiode<sup>18</sup>, dessen Photonen eine Energie größer als die Bandlücke haben, beleuchtet. Dadurch werden zusätzliche Elektron-Loch-Paare generiert, deren Konzentrationen  $\Delta n$ ,  $\Delta p$  für hinreichend hohe Generationsraten (Lichtintensitäten) die Gleichgewichtskonzentrationen der Probe im Dunkeln  $n_0$ ,  $p_0$  deutlich übersteigen. Die Netto-Ladung  $\Delta Q = e \int (p_0 + \Delta p) - (n_0 + \Delta n) dx$  in der Raumladungszone ändert sich. Die Folge ist eine Reduktion, unter Umständen sogar die vollständige Aufhebung der Dunkel-Bandverbiegung. Diese wird kapazitiv über den aus Frontkontakt/Glimmer/Raumladungszone bestehenden „Plattenkondensator“ als Spannungshub gemessen. Die Spannungsänderung  $U_{\text{ph}}$  ist gerade der Unterschied zwischen der Bandverbiegung im Dunkeln  $e\phi_0$  und der (zeitabhängigen) Bandverbiegung unter Beleuchtung bzw. nach Ende des Lichtblitzes  $e\phi(t)$ :

$$U_{\text{ph}}(t) = \phi(t) - \phi_0 + U_{\text{D}} \quad (1.40)$$

$U_{\text{ph}}$  wird als Oberflächenphotospannung (*surface photovoltage*, SPV) bezeichnet. Mit der Debye-Spannung  $U_{\text{D}}$  wird noch ein Korrekturterm eingeführt, der die unterschiedliche Beweglichkeit der Elektronen und Löchern berücksichtigt.

Allgemein kann durch Lösen der Poisson-Gleichung aus der gemessenen Photospannung die Ausgangsbandverbiegung  $e\phi_0$  berechnet werden. Ist der Lichtblitz hinreichend intensiv, so dass die Bandverbiegung vollständig aufgehoben wird, dann ist die maximale Photospannung  $U_{\text{ph}}^{\text{max}}$  – die am Ende der kurzen Beleuchtungsdauer erreicht wird – direkt die Bandverbiegung, d. h. der Unterschied zwischen der Lage des Ferminiveaus  $E_{\text{F}}$  relativ zu den Bandkanten im Volumen und seiner Position an der Oberfläche  $E_{\text{F}}^{\text{s}}$  (bzw. im Fall der in Abb. 1.17 skizzierten Heterostruktur: an der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche, s. u.). Bei Kenntnis der Lage von  $E_{\text{F}}$  aus der Dotierung des Wafers kann also  $E_{\text{F}}^{\text{s}}$  berechnet werden:

$$E_{\text{F}}^{\text{s}} = E_{\text{F}} + e\phi_0 = E_{\text{F}} + eU_{\text{ph}}^{\text{max}} - U_{\text{D}}. \quad (1.41)$$

Reicht die Beleuchtungsintensität nicht aus, um den Flachbandfall zu erreichen, dann wird die Bandverbiegung unterschätzt, das zweite Gleichheitszeichen gilt nicht.

<sup>18</sup>Wellenlänge  $\lambda = 910 \text{ nm}$  ( $h\nu = 1,35 \text{ eV}$ ), Photonenfluss  $10^{15}$ – $10^{19} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , Pulslänge 150 ns.



Der Flachbandfall wird trotz intensiver Beleuchtung nicht erreicht, wenn die Rekombinationsrate der photogenerierten Überschuss-Ladungsträger so hoch ist, dass die Bedingung  $\Delta n, \Delta p \gg n_0, p_0$  nicht erreicht wird. Die Überschuss-Ladungsträger rekombinieren über Defekte<sup>19</sup>, die im hier untersuchten Fall im Wesentlichen an der Oberfläche des *c*-Si bzw. an der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche lokalisiert sind. Dadurch ändert sich die Ladung in der Raumladungszone mit der Zeit, was sich im Abklingen der Photospannung widerspiegelt. Aus dem Abklingverhalten der Photospannungstransiente  $U_{\text{ph}}(t)$  können Informationen über die Rekombinationskinetik an der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche gewonnen werden (Laades 2005). Die Korrelation solcher Transienten mit Photoelektronenspektroskopie wird in Kapitel 3 diskutiert.

Besteht die Probe nicht nur aus einem *c*-Si-Wafer, sondern aus einer *a*-Si:H/*c*-Si-Heterostruktur, dann wird durch die Wahl einer Photonenenergie  $h\nu$  mit  $E_g(\text{c-Si}) < h\nu < E_g(\text{a-Si:H})$  erreicht, dass freie Ladungsträger nur im kristallinen Substrat generiert werden. Diese Ladungsträger haben eine Energie, die nicht zum Überwinden des Potentialsprungs zwischen *c*-Si und *a*-Si:H ausreicht, so dass sich der Ladungszustand im *a*-Si:H in erster Näherung nicht ändert und man annehmen kann, dass sich das *a*-Si:H analog zum Glimmer wie eine weitere Isolator-Zwischenschicht verhält (siehe Abb. 1.17). Die Dichte rekombinationsaktiver Zustände, d. h. die Passivierung der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche bestimmt nun die Rekombinationsgeschwindigkeit der Ladungsträger und damit auch das Abklingen der Photospannung  $U_{\text{ph}}(t)$ .

Stehen allerdings im grenzflächennahen *a*-Si:H hinreichend viele Defektzustände zur Verfügung (die relative Lage der Bandkanten zeigt, dass es sich um die Zustände der Bandausläufer (Urbach-tails) handeln muss, vgl. das folgende Kapitel), dann können Ladungsträger aus dem *c*-Si durch die Barriere in die Defektzustände des *a*-Si:H tunneln und finden dort über die Defekte einen effektiven Rekombinationspfad. Wenn dieser Tunnelmechanismus eine signifikante Rolle spielt, sollten die – von den Präparationsbedingungen abhängigen – Dichten der bandkantennahen Zustände in der *a*-Si:H-Bandlücke Auswirkungen auf die Erreichbarkeit des Flachbandfalls unter Beleuchtung, d. h. auf  $U_{\text{ph}}^{\text{max}}$ , sowie auf das Abklingen der SPV-Transiente haben.

Außerdem ist es möglich, dass insbesondere die „schnellen“ Zustände in den Bandausläufern des *a*-Si:H schon während der Dauer des Lichtblitzes durch aus dem *c*-Si tunnelnde Ladungsträger umgeladen werden. Unter diesen Voraussetzungen ist die Lösung der Poisson-Gleichung und damit die Berechnung der Dunkelbandverbiegung  $e\phi_0$  nur möglich, wenn alle relevanten Parameter (Tunnelraten, Einfangquerschnitte, Defektdichten ...) bekannt sind. Diese Thematik wurde von Laades (2005) in seiner Dissertation untersucht, sie wird in Kapitel 3 noch einmal aufgegriffen.

<sup>19</sup>Da es sich beim Silizium um einen indirekten Halbleiter handelt, ist die Rate der strahlenden Rekombination so gering, dass sie für diese Diskussion gegenüber der nichtstrahlenden Rekombination vernachlässigt werden kann.

## 2 Zustandsdichte dicker $a$ -Si:H-Schichten

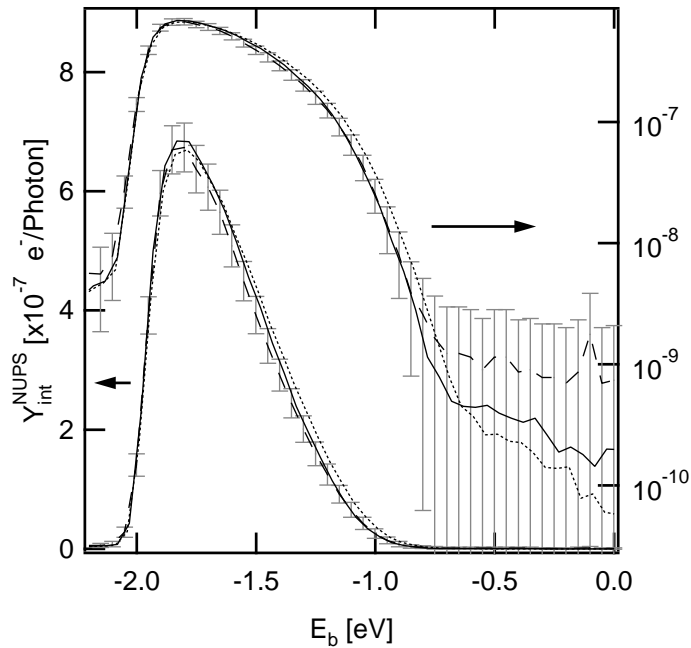
Sowohl die experimentelle Untersuchung von hydrogenisiertem amorphem Silizium (Zusammenfassungen z. B. in Searle 1998; Street 1991b) als auch die theoretische Modellierung z. B. von Defektzustandsdichten (Powell und Deane 1996 etc.) oder elektronischem Transport (Overhof und Thomas 1989) beschränkt sich im Wesentlichen auf die Volumeneigenschaften dicker Schichten. Mit wenigen Ausnahmen (vor allem Sebastiani u. a. 1995) hat sich auch die Untersuchung von amorphem Silizium mit den Methoden der Photoelektronenspektroskopie bisher auf Schichten mit Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich bis hinunter zu einigen 10–100 nm beschränkt. Für diesen Dickenbereich liegt eine Vielzahl von experimentellen Ergebnissen vor (für eine Übersicht siehe Winer und Ley 1988; Ley 1998)<sup>1</sup>. Daher sollen zunächst die Überlegungen aus Abschnitt 1.4.1 auf eine Reihe von PES-Messungen an einer Probe mit einer 300 nm dicken, bei optimalen Depositionsbedingungen hergestellten intrinsischen  $a$ -Si:H-Schicht (Depositionsparameter: siehe Anhang C) angewandt und die Resultate mit den aus der Literatur bekannten Resultaten verglichen werden. Außerdem werden sich Abschätzungen für den typischen Fehler in der Bestimmung von Parametern wie dem Abstand der Valenzbandkante zum Fermi-niveau oder der Urbachenergie ergeben. Am Schluss des Kapitels wird der Bezug zwischen der äußeren Photoemission und spektral aufgelösten Photoleitungsmessungen hergestellt.

### 2.1 NUPS-Messungen

Zunächst wird eine Reihe von NUPS-Messungen bei einer Anregungsenergie von  $h\nu = 6,5 \text{ eV}$  an einer nominell intrinsischen, 300 nm dicken  $a$ -Si:H-Schicht (Probenbezeichnung: Sch04) diskutiert, die auf  $p$ -dotiertem  $c$ -Si (111) mit einem spezifischen Widerstand von  $\rho = 1\text{--}2 \Omega\text{cm}$  deponiert wurde. Die Schichtabscheidung wurde mittels PECVD bei einer Substrattemperatur von  $T_{\text{sub}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt (Details: Anhang C).

In Abb. 2.1 sind die internen Photoelektronenausbeuten für eine Serie von Messungen dargestellt, bei denen die Spaltbreite des Monochromators variiert wurde. Die lineare

<sup>1</sup>Wobei die Photoelektronenspektroskopie aufgrund ihrer Informationstiefe von wenigen Nanometern nur Daten über den oberflächennahen Bereich dicker Schichten liefern kann.



**Abbildung 2.1:** Interne Photoelektronenausbeute aus NUPS-Messungen ( $h\nu = 6,5 \text{ eV}$ ) an  $300 \text{ nm } i\text{-a-Si:H}$  (Probe Sch04) bei Variation der Monochromatorspaltbreite: Spalt  $1 \text{ mm}$  (--- und Fehlerbalken);  $2 \text{ mm}$  (—);  $4 \text{ mm}$  (···). Lineare (links) und logarithmische Skala (rechts).

Auftragung (linke Achse) zeigt, dass das Valenzband in einem Intervall von  $E_b \approx -1,8$  bis  $-1,2 \text{ eV}$  annähernd linear verläuft und bei  $\sim 2,0 \text{ eV}$  durch die Austrittsenergie sowie bei etwa  $-1,0 \text{ eV}$  durch die Valenzbandkante begrenzt wird. An der logarithmischen Auftragung im gleichen Bild wird deutlich, dass für Spaltbreiten  $< 2 \text{ mm}$  das Signal-Rauschverhältnis nicht mehr ausreicht, um die tiefen Bandlückenzustände bei etwa  $-0,7 \text{ eV} < E_b < 0 \text{ eV}$  zu detektieren.

Üblicherweise wird die Valenzbandkante in einer Auftragung wie der gezeigten aus der Anpassung einer Geraden an den Verlauf des Valenzbands und der Extrapolation dieser Geraden gegen die Abszisse bestimmt (z. B. Lang u. a. 1996). Diese Energie wird im Folgenden mit  $E_{v,\text{lin}}$  bezeichnet. Die erste Spalte von Tab. 2.2 ( $\rightarrow$  S. 47) zeigt die nach dieser Methode bestimmten Energien  $E_{v,\text{lin}}$ . Das skizzierte Vorgehen beinhaltet drei wesentliche Fehlerquellen:

1. Es ist nicht *a priori* klar, warum der Verlauf der Valenzband-Zustandsdichte eine Gerade sein sollte, es wäre mehr „Struktur“ zu erwarten. Für die übliche Näherung parabolischer Bänder ist der Verlauf ein wurzelförmiger.
2. Die ausgedehnten Zustände des Valenzbandes gehen über in lokalisierte, durch die Unordnung des amorphen Siliziums bedingte Zustände, deren Dichte exponentiell in die Bandlücke abfällt. Die Demarkationsenergie zwischen ausgedehnten und lokalisierten Zuständen, d. h. die Mobilitätskante  $E_v^{\text{H}}$ , ist nicht identisch mit der durch die Extrapolation gegen Null bestimmten Energie  $E_{v,\text{lin}}$ . Man findet allerdings, dass das so bestimmte  $E_{v,\text{lin}}$  konsistent ist mit der „optischen“ Valenzbandkante bei

der Bestimmung des optischen Bandlücke  $E_g^{\text{opt}}$  nach der Methode von Tauc u. a. (1966)<sup>2</sup>. Nach Jackson u. a. (1985) ist dies auf die Kompensation zweier fehlerhafter Annahmen zurückzuführen. Darauf wird später noch eingegangen.

3. Die endliche Auflösung sowohl des Energieanalysators als auch des Monochromators führt zu systematischen Fehlern, wie bereits an der Auftragung in Abb. 2.1 deutlich wird: Mit abnehmender Monochromatorspaltbreite und damit reduzierter Breite der die Apparatur beschreibenden Transferfunktion verschiebt sich das Valenzband scheinbar in Richtung der Fermienergie (vgl. auch Abb. B.1). Die Austrittsarbetskante, deren Breite nur von der Probe und der (unveränderten) Auflösung des Energieanalysators abhängt, bleibt dagegen für alle Spaltbreiten gleich scharf und liegt bei der gleichen Bindungsenergie  $E_b$ .

Diese Diskussion zeigt bereits, mit welchen Schwierigkeiten die Definition einer so grundlegenden elektronischen Größe wie einer Bandkante oder der Bandlücke im Materialsystem *a*-Si:H verbunden ist, vor allem, wenn diese auch im Vergleich verschiedener Messmethoden konsistent bleiben soll. Im folgenden Abschnitt und in Anhang B wird daher eine Modellzustandsdichte  $N(E)$  für das *a*-Si:H entwickelt, mit der alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen konsistent beschrieben werden können. So wird die Vergleichbarkeit der gesammelten Daten *untereinander* gesichert. Beim Vergleich mit Literaturdaten wird jeweils auf Unterschiede aufgrund z. B. abweichender Definitionen der Bandkante oder anders durchgeführter Normierungen eingegangen.

Zumindest die oben im letzten Punkt angesprochenen apparativ bedingten Fehler lassen sich nach der Definition einer Modellzustandsdichte durch ein Vorgehen ähnlich dem von Grant u. a. (1989, Abschn. 2.2) und Kraut u. a. (1983) vermeiden:  $N(E)$  wird mit der gemeinsamen Transferfunktion von Monochromator und Energieanalysator (siehe Abschnitt 1.4.1) gefaltet, und die Parameter der Modellfunktion werden so lange variiert, bis die bestmögliche Übereinstimmung zwischen der Faltung und den Messdaten erreicht wird.

Die Anpassung erfolgt nach der Methode der kleinsten Quadrate, dabei werden die Daten wie folgt gewichtet: Die interne Quantenausbeute ist in Gl. (1.33) definiert; nimmt man an, dass nur die Zählrate der Photoelektronen  $\text{Cps}(E_{\text{kin}}, h\nu) = I(E_{\text{kin}}, h\nu)/e$  fehlerbehaftet ist, dann gilt

$$\sigma_{Y_{\text{int}}} = \frac{\partial Y_{\text{int}}}{\partial \text{Cps}} \sigma_{\text{Cps}} \quad (2.1)$$

$$= \frac{Y_{\text{int}}}{\text{Cps}} \sigma_{\text{Cps}} \cdot \quad (2.2)$$

Mehrfache Wiederholung der Messungen und Berechnung der Standardabweichung der Zählrate  $\sigma_{\text{Cps}}$  zeigt, dass  $\sigma_{\text{Cps}} = \sqrt{\text{Cps}}$ , wie auch aus der Poissonstatistik zu erwarten ist.

<sup>2</sup>Dort allerdings unter der Annahme einer parabolischen  $N(k)$ -Relation für Valenz- und Leitungsband

Damit erhält man

$$\sigma_{Y_{\text{int}}} = \frac{Y_{\text{int}}}{\sqrt{C_{\text{ps}}}}. \quad (2.3)$$

Für kleine Mittelwerte  $\overline{C_{\text{ps}}}$  der Zählrate ist die Verteilung der Einzelzählungen um  $\overline{C_{\text{ps}}}$  nicht symmetrisch, weil die kleinste Beobachtung die Ereigniszahl „0“ ist. In diesen Fällen, etwa für  $\overline{C_{\text{ps}}} < 10$ , müsste die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes Ergebnis aus der Poissonverteilung ermittelt werden. Die für die folgenden Anpassungen benutzte Methode der kleinsten Quadrate geht aber von symmetrisch verteilten Fehlern aus. Daher ist für Anpassungen im Bereich kleiner Zählraten ( $\overline{C_{\text{ps}}} \lesssim 10$ ) die Schätzung der Parameter nicht erwartungstreu – die wahren Werte liegen unter den geschätzten (siehe z. B. Blobel und Lohmann 1998, Kap. 6). Für höhere Zählraten lässt sich die Poissonverteilung sehr gut durch die Gaußverteilung nähern, die Parameter werden dann erwartungstreu bestimmt.

## 2.2 Amorphes Silizium – Modellfunktionen für die Zustandsdichte

Aufgrund der fehlenden Fernordnung ist der Quasiimpuls im *a*-Si:H keine Erhaltungsgröße, die Angabe einer Dispersionsrelation  $E(k)$  ist nicht möglich (siehe Abschnitt 1.1). Die elektronische Zustandsdichte  $N(E)$  bleibt aber eine wohldefinierte Größe, für die in Anhang B ein Modell entwickelt wird. Die Überlegungen zur Zustandsdichte lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die tetraedrische Nahordnung des kristallinen Siliziums bleibt im amorphen Material erhalten, so dass sich wie im Kristall Bänder mit delokalisierten Zuständen ausbilden. Die Zustandsdichte in den Bändern des *a*-Si:H gleicht in groben Zügen der des Kristalls.
- Die Fluktuationen in Bindungslängen und -winkeln des amorphen Netzwerks führen zu inneren Verspannungen, die Bindungen schwächen oder sogar aufbrechen können.
- Die geschwächten Bindungen führen zu exponentiellen Ausläufern (*tails*) der Zustandsdichte an den Bandkanten. Die Ladungsträger sind mit zunehmendem Abstand von der Bandkante immer stärker lokalisiert und tragen nur wenig zum Stromtransport bei. Die Grenzen zwischen ausgedehnten und lokalisierten Zuständen werden als Beweglichkeitskanten  $E_{\text{v}}^{\mu}$  bzw.  $E_{\text{l}}^{\mu}$  bezeichnet.
- Die aufgebrochenen Bindungen (*dangling bonds*) liegen energetisch tiefer in der Bandlücke, ihre Zustandsdichte wird aufgrund der statistischen Fluktuationen

der Ladungsdichte in ihrer jeweiligen Umgebung in den meisten Modellen als normalverteilt angenommen.

- Die *dangling bonds*,  $D$ , sind amphoter, können also unbesetzt,  $D^+$ , mit einem,  $D^0$ , oder zwei,  $D^-$ , Elektronen besetzt sein. Aufgrund der Coulomb-Abstoßung und der Reaktion des umgebenden Netzwerks auf die Ladung des *dangling bonds* liegen die Zustände  $D^+ / D^0 / D^-$  bei verschiedenen Energien.
- Die bisherigen Überlegungen gelten ebenso für Wasserstoff-freies wie für das in dieser Arbeit untersuchte hydrogenisierte amorphe Silizium. Wird Wasserstoff (für hochwertiges a-Si:H etwa 10 at.%) in das amorphe Silizium-Netzwerk eingebaut, dann werden freie Valenzen (*dangling bonds*) abgesättigt, die Zustandsdichte in der Bandlücke sinkt von  $10^{19}$ – $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  auf  $10^{15}$ – $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ . Die Bandausläufer werden steiler und die Bandlücke (Beweglichkeitslücke) wird auf 1,7–1,9 eV aufgeweitet. Die Wechselwirkung der *dangling bonds* mit dem Wasserstoff führt zu einer komplexen Abhängigkeit ihrer Lage und Dichte u. a. von der Lage des Fermiveneaus, der Steigung der Bandausläufer etc., die im Rahmen von *defect pool*-Modellen (z. B. Winer 1990; Powell und Deane 1996) beschrieben werden können.

Nach der detaillierteren Diskussion im Anhang ergibt sich die Modellzustandsdichte aus

- dem Valenzband im Energieintervall  $[-\infty, E_v^t]$ . Es wird als linear angenommen:

$$N_v(E) = N_{0v}(E_v - E) \quad (2.4)$$

- dem Valenzbandausläufer (*tail* - Index  $t$ ) mit der charakteristischen Steigung (Urbachenergie)  $E_{0v}$ :

$$N_v^t(E) = N_{0v}^t \exp\left(\frac{E_v^t - E}{E_{0v}}\right) \quad (2.5)$$

für das Intervall  $[E_v^t, E_1^t]$  („Bandlücke“). Die Energie  $E_v^t$ , bei der das Valenzband in den Bandausläufer übergeht, wird ebenso wie der Vorfaktor  $N_{0v}^t$  dadurch bestimmt, dass dieser Übergang und seine Ableitung stetig sein sollen.

- im gleichen Intervall wird dazu der Leitungsbandausläufer mit der charakteristischen Steigung (Urbachenergie)  $E_{0l}$  addiert:

$$N_l^t(E) = N_{0l}^t \exp\left(\frac{E - E_1^t}{E_{0l}}\right) \quad (2.6)$$

- sowie die Defektverteilung tief in der Bandlücke, für die wie üblich (z. B. Ley 1984b) eine gaußförmige Verteilung angenommen wird,

$$N_d(E) = N_{0d} \exp\left(-\frac{(E - E_d)^2}{2\sigma_d^2}\right). \quad (2.7)$$

- für  $[E_1^t, \infty]$  schließt sich das Leitungsband an, das als Heaviside'sche Stufenfunktion  $\Theta(E)$  modelliert wird:

$$N_1(E) = N_{01} \Theta(E - E_v). \quad (2.8)$$

Nach dem oben Gesagten wäre zu erwarten, dass jeweils eine Gauß-Verteilung für die *dangling bond*-Verteilungen  $D^0/D^-/D^+$  notwendig sein sollte. Im Ein-Teilchen-Bild ist die Situation noch komplizierter, da z. B. ein bei seiner Erzeugung mit einem Elektron besetzter *dangling bond* mit einem weiteren Elektron besetzt werden kann, wodurch sich seine energetische Lage verschiebt. Man kann sich überlegen (Powell und Deane 1993), dass im Ein-Teilchen-Bild sechs Gauß-Verteilungen notwendig sind, um diese Situation zu beschreiben. Allerdings ist außer für intrinsisches Material die Zustandsdichte von zweien dieser Einzelverteilungen gegenüber den anderen um Größenordnungen erhöht. Diese beiden durch die Korrelationsenergie getrennten Verteilungen dominieren die Zustandsdichteverteilung tief in der Bandlücke. Powell und Deane (1993) nehmen in ihren Rechnungen zum *defect pool*-Modell für die Verteilungen eine Breite  $\sigma = 178$  meV an, für die Korrelationsenergie dagegen 200 meV. Damit ist die Summe der beiden Verteilungen praktisch nicht mehr von einer einzigen Gaußverteilung mit vergrößerter Halbwertsbreite zu unterscheiden, insbesondere, wenn man die endliche Analysatorauflösung bedenkt.

Für die Defektverteilung nach Gl. (2.7) erhält man die integrierte Defektdichte

$$N_d = \int N_d(E) dE = \sqrt{2\pi} \sigma_d N_{0d}. \quad (2.9)$$

### 2.2.1 Normierung der gemessenen Spektren auf eine Zustandsdichte

In der PES wird mit der Photoelektronenausbeute eine Größe gemessen, die proportional zur Zustandsdichte ist. Will man z. B. die *dangling bond*-Dichte  $N_d$  angeben, dann stellt sich das Problem der Normierung eines gemessenen Spektrums auf eine solche Zustandsdichte. Die obige Definition der Modell-Zustandsdichte macht keine Aussagen über die Vorfaktoren  $N_{0v}$ ,  $N_{0v}^t$  usw. Auch die Beweglichkeitskante  $E_v^{\mu}$  ist in der Modell-Zustandsdichte noch nicht definiert, es handelt sich bisher gewissermaßen nur um eine geometrische Konstruktion.

Zur Bestimmung eines Normierungsfaktors für NUPS-Messungen hat sich eine von von Roedern u. a. (1979); Winer und Ley (1987) eingeführte Methode durchgesetzt, bei der an einem Punkt im Valenzband ca. 1,5 eV von der Bandkante entfernt normiert wird. In Anhang B wird darauf eingegangen, dass Variationen der Steigung des linearen Valenzbands zu Fehlern in der Normierung führen können, insbesondere, wenn mit dem Wasserstoffgehalt der *a*-Si:H-Schichten auch die Bandlücke variiert. Dieses Problem wurde z. B. auch von Siebke u. a. (1991) beim Vermessen einer Depositionstemperaturserie mit *Total Yield*-Spektroskopie gefunden und durch die *ad hoc*-Einführung einer

Normierung bei  $E_v^t$  auf  $\sim 4 \times 10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  umgangen. In Anhang B wird ein ähnliches Normierungsverfahren motiviert, bei dem  $E_v^h \sim 40 \text{ meV}$  oberhalb der Übergangsenergie  $E_v^t$  vom linearen Valenzband in den exponentiell abfallenden Valenzbandausläufer gefunden wird. Dies ist konsistent mit theoretischen Rechnungen (Soukoulis u. a. 1984) ( $E_v^t - E_v^h = 100 \text{ meV}$ ) und experimentellen Ergebnissen anderer Autoren (Tiedje u. a. 1981) ( $E_v^t - E_v^h = \text{einige } 10 \text{ meV}$ ).

Die Festlegung des Abstands  $E_v^t - E_v^h$  wie im Anhang gezeigt setzt voraus, dass die optische Bandlücke  $E_g^{\text{opt}}$  des a-Si:H nach dem Verfahren von Tauc u. a. (1966) bestimmt wird. Da  $E_g^{\text{opt}}$  nur auf einige 10 meV genau bestimmt werden kann, ist für  $E_v^t$  wenigstens der gleiche Fehler anzusetzen. Auf die problematische Bestimmung von  $E_g^{\text{opt}}$  wird später bei der Diskussion der Photoleitungsmessungen, S. 58, eingegangen. Die Konsistenz der getroffenen Festlegung von  $E_v^h$  mit Messungen der Dunkelleitfähigkeit wird am Ende des übernächsten Abschnitts überprüft.

Schließlich ist die Normierung des gemessenen Spektrums auf eine Zustandsdichte festzulegen. Aus den in Anhang B.3 ausführlich diskutierten Gründen geschieht dies an der Beweglichkeitskante  $E_v^h$ . Aus Messungen der Drift-Mobilität  $\mu$  (Street u. a. 1988) erhält Street (1991a, Sec. 7.2) an der Mobilitätskante eine Zustandsdichte von  $N(E_v^h) \approx 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . Street gibt für die Mobilität eine Unsicherheit von mindestens einem Faktor 2 an. Da in dem benutzten Modell Mobilität und Zustandsdichte bei  $E_v^h$  proportional sind, gilt die gleiche Unsicherheit auch für  $N(E_v^h)$ ; dabei sind systematische Fehler z. B. im Modell für die Leitfähigkeit noch nicht berücksichtigt. Zusammen mit der Unsicherheit in der Festlegung von  $E_v^t$  ergibt sich, dass die Zustandsdichte auf etwa eine halbe Größenordnung genau festgelegt werden kann.

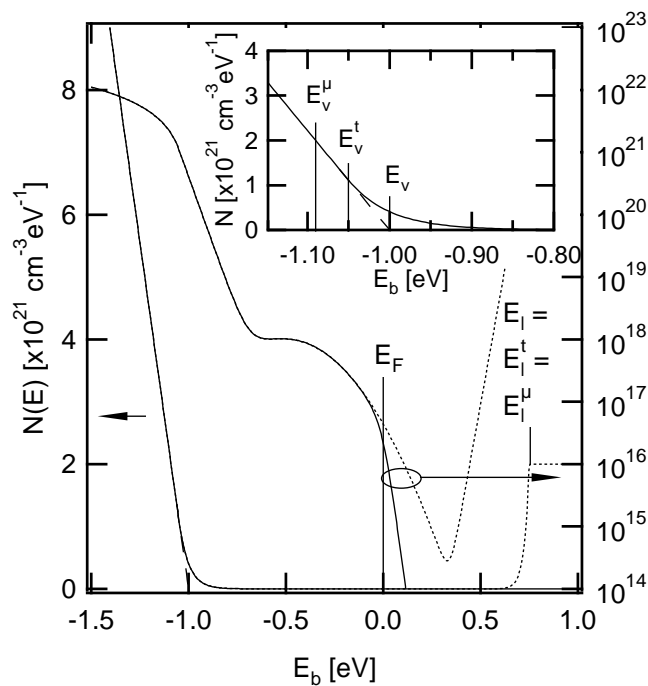
Die Fehler  $\sigma_{N_{0d}}$  und  $\sigma_{N_d}$  für die maximale bzw. aufintegrierte Defektdichte sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen zunächst ohne Berücksichtigung dieses systematischen Fehlers angegeben, d. h. die Anpassungen des Modells an die Daten sind unter der Annahme  $\sigma_{E_v^t - E_v^h} = 0$  und  $\sigma_{N(E_v^h)} = 0$  berechnet. Variationen im so aus der Anpassung erhaltenen  $\sigma_{N_{0d}}$  bzw.  $\sigma_{N_d}$  geben über die Qualität der Anpassung Aufschluss. Diese Information würde aber durch die Einbeziehung des etwa eine Größenordnung größeren systematischen Fehlers „überdeckt“ werden. Bei der Diskussion von Defektdichten und von Energien relativ zu  $E_v^h$  wird der systematische Fehler dann berücksichtigt.

In Tabelle 2.1 sind für die Parameter der Modell-Zustandsdichte  $N(E)$  typische Werte angegeben, wie sie bei Messungen an ‚device grade‘ a-Si:H gefunden werden bzw. sich aus Stetigkeitsbetrachtungen der abschnittsweise definierten Funktion ergeben. Abbildung 2.2 zeigt eine Auftragung von  $N(E)$  mit den Parametern der Tabelle, in der auch die Energien  $E_v$ ,  $E_v^t$  und  $E_v^h$  markiert sind.

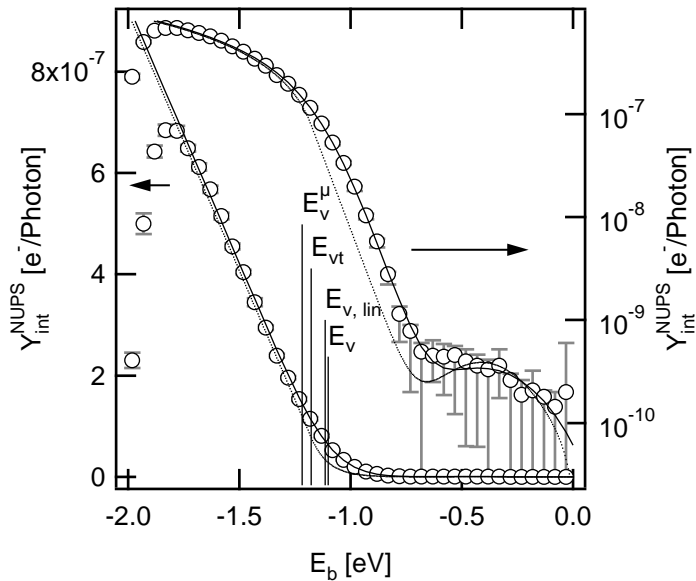


Abschnitt	Parameter	Wert	Einheit
Valenzband	$N_{0v}$	$4,00 \times 10^{21}$	$\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3} *$
	$E_v$	-1,00	$\text{eV} *$
Valenzbandausläufer	$N_{0v}^t$	$2,00 \times 10^{21}$	$\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3} *$
	$E_v^t$	-1,05	$\text{eV} *$
	$E_{0v}$	50,00	meV
Leitungsband	$N_{0l}$	$2,00 \times 10^{21}$	$\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3} *$
	$E_l$	0,75	$\text{eV} *$
Leitungsbandausläufer	$N_{0l}^t$	$2,00 \times 10^{21}$	$\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3} *$
	$E_l^t$	0,75	$\text{eV} *$
	$E_{0l}$	25,00	meV
Defekte	$N_{0d}$	$1,00 \times 10^{18}$	$\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$
	$E_d$	0,50	eV
	$\sigma_d$	0,20	eV

**Tabelle 2.1:** Parameter zur auf S. 42 angegebenen Modell-Zustandsdichte für *device grade a-Si:H*, nach (Ley 1984b). \*: abweichend vom Wert in der zitierten Arbeit.



**Abbildung 2.2:** Die Modellzustandsdichte  $N(E)$  mit den Parametern aus Tab. 2.1 ( $\dots$ ) und multipliziert mit der Fermi-Funktion für  $T = 300\text{ K}$  ( $—$ ). Die Lage der Leitungsbandkante  $E_l = E_l^t = E_l^u$  ist ebenfalls markiert. Kleines Bild: Detail im Bereich der Valenzbandkante mit der Energie  $E_v$  der linearen Extrapolation, der Energie  $E_v^t$ , bei der das lineare Valenzband stetig in den exponentiellen Bandausläufer übergeht, und der Mobilitätskante  $E_v^u$  (zur Definition s. Text).



**Abbildung 2.3:** NUPS-Messung an 300 nm *i*-*a*-Si:H (Probe Sch04) mit Spalt 2 mm ( $\circ$ ); Anpassung (—) der Faltung aus Modell-Zustandsdichte ( $\cdots$ ) und Transferfunktion aus Abb. 1.16. Lineare (links) und logarithmische Skala (rechts).

## 2.3 Anpassung der *a*-Si:H-Modellzustandsdichte an Photoemissions-Messungen

Die auf den vorhergehenden Seiten eingeführte Modell-Zustandsdichte ist nach dem in Abschnitt 1.4.1 Gesagten mit der Transferfunktion von Monochromator und Energieanalysator zu falten. Daraus erhält man eine Simulation der Verteilung  $Y_{\text{int}}(E_{\text{kin}})$ , die durch Variation der Parameter der Modell-Zustandsdichte an die Messung angepasst werden kann. Dabei sind, so nicht anders angegeben,  $E_F - E_v$ ,  $E_{0v}$ ,  $N_{0d}$ ,  $E_d$  und  $\sigma_d$  die freien Variationsparameter. Die Analysatorauflösung  $\sigma_{\text{An}}$  und die energieabhängige Monochromatorhalbwertsbreite  $\text{FWHM}_{\text{Mono}}(h\nu)$  wurden entsprechend der Darstellung im vorigen Kapitel gewählt.

Diese Methode wurde bereits erfolgreich zur Auswertung von *constant photocurrent mode* (z.B. Vaněček u. a. 1984; Stiebig und Siebke 1995) und *photothermal deflection spectroscopy*-Messungen (Curtins und Favre 1988) benutzt und soll nun auf das in dieser Arbeit untersuchte amorphe Silizium angewendet werden.

### 2.3.1 Anpassung an NUPS-Messungen

Das Resultat einer Anpassung der Modellfunktion an die in Abb. 2.1 gezeigten NUPS-Messungen ist in Abbildung 2.3 am Beispiel der Messung mit Monochromator-Ein- und Austrittsspalt von 2 mm gezeigt. Es wird deutlich, dass die Näherung einer linearen Bandkante zusammen mit der Transferfunktion, Abb. 1.16, die gemessenen Spektren sehr gut beschreibt. Im dargestellten Fall ist die aus der „naiven“ Extrapolation gegen Null ohne Berücksichtigung der Transferfunktion bestimmte Lage der Valenzbandkante  $E_{v,\text{lin}}$

Spalt [mm]	$E_{v,lin}$ [eV]	$E_v - E_F$ [eV]	$E_v^t - E_F$ [eV]	$E_{0v}$ [meV]	$N_{0d}$ [(cm <sup>3</sup> eV) <sup>-1</sup> ]	$E_D - E_F$ [eV]	$\sigma_d$ [eV]
<b>NUPS</b>							
1	-1,164	-1,077(18)	-1,175(15)	99(15)	$1,4(26) \times 10^{19}$	-0,27(32)	0,37(43)
2	-1,114	-1,101(8)	-1,177(12)	76(8)	$6,5(18) \times 10^{18}$	-0,41(24)	0,19(21)
4	-1,071	-1,168(7)	-1,198(24)	30(23)	$7,8(38) \times 10^{18}$	-0,44(13)	0,16(fix)
<b>CFSYS</b>							
1		-1,089(8)	-1,163(10)	74(6)	$4,5(16) \times 10^{18}$	-0,61(14)	0,24(6)
2		-1,087(3)	-1,149(4)	62(3)	$4,9(6) \times 10^{18}$	-0,59(4)	0,22(2)
4		-1,055(5)	-1,116(4)	61(3)	$5,5(9) \times 10^{18}$	-0,61(6)	0,23(2)

**Tabelle 2.2:** Auswertung der in Abb. 2.1 dargestellten NUPS-Messungen und der entsprechenden CFSYS-Messungen (Abb. 2.4 zeigt die Auswertung für Monochromator-Spaltbreite 2 mm) an Probe Sch04.  $E_{v,lin}$ : Ergebnis einer „naiven“ linearen Anpassung (siehe S. 39). Folgende Spalten: Resultate der Anpassung der auf S. 42 angegebenen Modell-Zustandsdichte an die Messungen.

fast identisch mit dem  $E_v$  aus der Anpassung der Modellfunktion. Die Übergangsenergie  $E_v^t$  liegt dagegen  $\sim 80$  meV tiefer im Valenzband, die Mobilitätskante  $E_v^H$  nach der obigen Normierung noch einmal 40 meV tiefer. In der logarithmischen Auftragung ist zusätzlich der Fehler  $\pm\sigma$  aufgetragen. Man erkennt, dass dieser für Energien  $E_b \gtrsim -0,7$  eV so groß wird, dass die Parameter der gaußschen Defektverteilung nicht mehr als eine obere Abschätzung sein können.

Die Zahlenwerte der aus der Anpassung bestimmten Parameter sind in Tabelle 2.2 zusammen mit denen für die Spaltbreiten 1 und 4 mm und den entsprechenden Daten für die CFSYS-Messungen (nächster Abschnitt) angegeben. Im Gegensatz zur scheinbaren Variation der aus der einfachen linearen Anpassung (S. 39) bestimmten Lage von  $E_{v,lin}$ , die um  $\sim 100$  meV variiert, stimmt die Lage der Energie  $E_v^t$  des Übergangs zwischen dem linearen und dem exponentiellen Teil der Verteilung für die Spaltbreiten 1 und 2 mm innerhalb des Fehlers überein; dieser beträgt für die übliche Spaltbreite von 2 mm  $\sigma_{E_v^t} = 3$  meV. Die Übergangsenergie  $E_v^t$  liegt etwa 1,18 eV unterhalb des Fermiviveaus. Mit  $E_v^t - E_v^H \sim 0,04$  eV wie oben (Abschn. 2.2.1) liegt dann die Valenzband-Beweglichkeitskante bei  $E_F - E_v^H = 1,22$  eV. Setzt man die Beweglichkeitslücke mit  $E_g^H = 1,7-1,8$  eV an, dann liegt  $E_F$  etwa 0,5 bis 0,6 eV unterhalb der Leitungsbandkante. Offensichtlich ist die Probe also leicht  $n$ -dotiert, vermutlich durch den während der Deposition in der PECVD-Kammer anwesenden Restsauerstoff (Basisdruck vor der Deposition:  $p_B \approx 7 \times 10^{-7}$  mbar. Siehe auch die Diskussion am Ende des Kapitels).

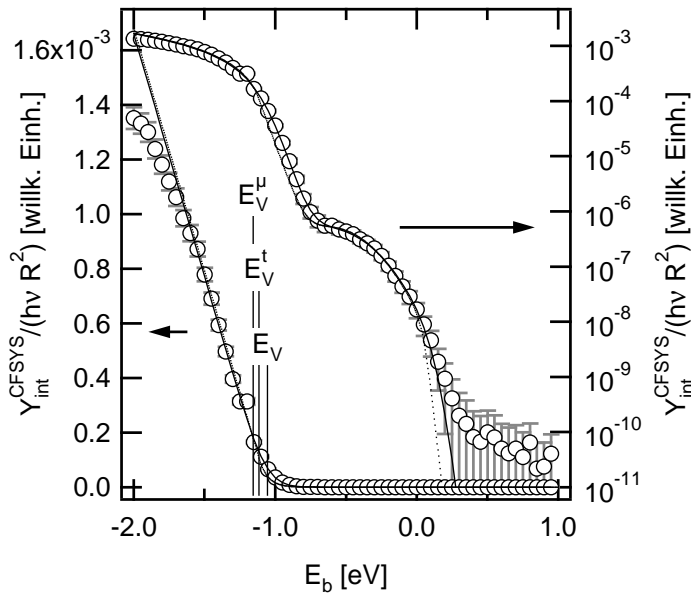
Die Urbachenergie  $E_{0v}$  wird in der Anpassung für den 4 mm Spalt deutlich unterschätzt, weil der mit schlechter werdender Energieauflösung steigende Einfluss der *dangling bond*-Verteilung auf die scheinbare Steigung des Bandausläufers (Anhang B.6, Gln. (B.9,B.10)) überkorrigiert wird. Dies ist auch die Ursache dafür, dass  $E_v^t$  von den bei den beiden kleineren Spaltbreiten bestimmten Werten abweicht. Die gegenseitige Abhängigkeit zwischen der Urbachenergie  $E_{0v}$  und den Parametern der gaußförmigen

Defektverteilung wird ebenfalls größer, wie auch an der Kovarianzmatrix der Anpassungsparameter (hier nicht gezeigt) deutlich wird. Um überhaupt eine sinnvolle Anpassung zu erhalten, war es in diesem Fall notwendig, die Breite  $\sigma_d$  der gaußförmigen Verteilung als festen Parameter vorzugeben. Für den 1 mm Spalt ist dagegen wegen der geringen Zählrate die statistische Unsicherheit bereits im unteren Bereich des exponentiellen Abfalls so hoch, dass auch hier  $E_{0v}$  nicht sauber bestimmt werden kann. Sowohl für die Messung bei 1 mm als auch bei 4 mm Spaltbreite wird die schlechtere Anpassung korrekt durch eine erhöhte Standardabweichung angezeigt.

Für die Verteilung der tiefen Defekte ist die Situation ähnlich, alle Parameter können bestenfalls bis auf einen Faktor zwei genau bestimmt werden. Hinzu kommt, dass die Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate für kleine Zählraten nicht erwartungstreu ist, vgl. die Diskussion auf S. 41. Hier wird deutlich, dass der bereits erwähnte Vorzug der CFSYS-Spektroskopie, das verbesserte Signal-Rausch-Verhältnis, unabdingbar für eine zuverlässige Bestimmung der Parameter dieser Bandlückenzustände ist.

Die in den vorausgehenden Abschnitten für die NUPS-Messungen zusammengestellten Ergebnisse sollen noch einmal in den folgenden wesentlichen Punkten zusammengefasst werden:

- NUPS-Messungen sind prinzipiell geeignet, die Position der Valenzbandkante relativ zum Fermi-niveau zu bestimmen.
- Dabei ist es notwendig, Annahmen über die Form von Valenzband und Valenzbandausläufer sowie über die Lage der Mobilitätskante  $E_v^h$  relativ zur Übergangsenergie  $E_v^t$  zwischen dem Valenzband ( $N \propto E^p$ ) und dem Valenzbandausläufer ( $N \propto \exp(E/E_{0v})$ ) zu machen.
- Für eine korrekte Auswertung ist es unabdingbar, die endliche energetische Auflösung von Energieanalysator und Monochromator zu berücksichtigen; dann lässt sich diese Auflösung als Quelle systematischer Fehler in der Bestimmung von  $E_v^t$  ausschließen, und  $E_v^t$  kann auf einige meV genau bestimmt werden.
- Die Bestimmung von  $E_v^h$  ist mit einer größeren Unsicherheit behaftet – nach Wronski u. a. (1989) ist von einem Fehler von einigen 10 meV auszugehen; Anhang B.5 beschäftigt sich genauer mit diesem Thema.
- Erfolgt die Normierung der gemessenen Photoelektronenverteilung  $Y_{\text{int}}(E)$  auf eine Zustandsdichte  $N_b(E)$  bei  $E_v^h$ , dann liefern sowohl die nicht genau bekannte Zustandsdichte  $N(E_v^h)$  am Übergang von ausgedehnten zu lokalisierten Zuständen als auch  $\sigma_{E_v^h}$  einen Beitrag zum Gesamtfehler der Normierung, der zu etwa einer halben Größenordnung abgeschätzt wurde.



**Abbildung 2.4:** CFSYS-Messung an 300 nm *i*-*a*-Si:H (Probe Sch04) mit Spalt 2 mm (O); Anpassung (—) der Faltung aus Modell-Zustandsdichte (···) und Transferfunktion aus Abb. 1.16. Lineare (links) und logarithmische Skala (rechts).

- Vergleicht man dagegen Daten wie z. B. die *dangling bond*-Dichten, die nach Bestimmung von  $E_V^{\mu}$  und Normierung aus den PES-Spektren verschiedener Proben bestimmt wurden, *untereinander*, dann ist der relative Fehler deutlich kleiner, vgl. z. B. Tabelle 2.2. Die dort angegebenen Fehler sind mit der Annahme  $\sigma_{E_V^{\mu}} = 0$ ,  $\sigma_{N(E_V^{\mu})} = 0$  berechnet.
- Aus NUPS-Messungen können auch Parameter des Valenzbandausläufers und der tiefen Defekte bestimmt werden; der Fehler ist allerdings so groß, dass für diesen Zweck der Einsatz der CFSYS- bzw. *Total Yield*-Spektroskopie angeraten ist.

### 2.3.2 Anpassung an CFSYS-Messungen

Auch für die CFSYS-Messungen zeigen sich Variationen in der Photoelektronenausbeute mit der – nun von der Anregungsenergie abhängigen, siehe Abschnitt 1.4.1 – Monochromatorauflösung. Die Faltung der Modellfunktion mit der entsprechenden Transferfunktion liefert wie im vorhergehenden Abschnitt konsistente Werte für die Modellparameter, weitgehend unabhängig von der gewählten Spaltbreite. Dies ist in Abbildung 2.4 dargestellt: Die um das optische Matricelement korrigierte interne Photoelektronenausbeute  $Y_{\text{int}} / (h\nu R^2) \propto (h\nu)^4 Y_{\text{int}}$  (siehe Gl. (1.10), S. 10) ist nach Gl. (1.33) die Dichte der besetzten Zustände, wenn man die apparative Verbreiterung vernachlässigt:  $Y_{\text{int}} / (h\nu R^2) \propto N_b(E_{\text{kin}}^0 - h\nu)$ . Sie ist zusammen mit der Anpassung der Modellfunktion gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Die entsprechenden besten Schätzungen für die Modellparameter finden sich für die Spaltbreiten 1, 2 und 4 mm zusammen mit denen aus den NUPS-Messungen in Tab. 2.2, S. 47. Abgesehen von der Messung mit 4 mm Spalt

stimmen die Lagen der Valenzbandkanten innerhalb des Fehlers sowohl zwischen den verschiedenen Spaltbreiten als auch im Vergleich von NUPS mit CFSYS überein; Gleiches gilt für den Abstand der Übergangsenergie  $E_v^t$  zum Ferminiveau.

Der schon in der Diskussion der NUPS-Messungen erwähnte Effekt der Verschiebung des Spektrums ist allerdings etwas ausgeprägter. Dies liegt am erhöhten Photonenfluss, der bei  $h\nu = 4,75 \text{ eV}$ , der Photonenenergie für Anregung von der Fermikante, zwei Größenordnungen höher ist als bei den für die NUPS-Messungen verwendeten  $6,5 \text{ eV}$  (vgl. Abb. 1.12). Das Spektrum verschiebt sich um  $100 \text{ meV}$  zu kleineren Energien<sup>3</sup>, weil wegen der geringen Leitfähigkeit der *a*-Si:H-Schicht eine Spannung zwischen dem Probenkontakt und dem Ort der Photoemission abfällt (die Probe wird ca. 1–2 cm neben der beleuchteten Region kontaktiert). Dann verschiebt sich, wie bei den NUPS-Messungen gesehen, das gesamte Spektrum, ohne dass sich relative Abstände wie  $E_v - E_F$  verändern.

Die aus den CFSYS-Messungen ermittelten Urbachenergien haben einen kleineren Fehler als die aus den NUPS-Messungen bestimmten Werte<sup>4</sup> und sind deutlich höher als die besten bekannten mit UV-PES gemessenen Literaturwerte von  $E_{0v} = 48(3) \text{ meV}$  (Winer u. a. 1988a), was auf eine schlechtere Qualität der untersuchten Schichten hindeutet. Die Dichte der tiefen Defekte ist in der hier benutzten Normierung zwar vergleichbar zu den von Winer u. a. gefundenen Werten. Normiert man diese Daten aber wie im zitierten Artikel, dann liegen die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Werte eine Größenordnung über denen in (Winer u. a. 1988a). Es sei noch einmal betont, dass die erwähnte Normierung (sie erfolgt an einem Punkt im Valenzband, siehe Abschn. B.3 und (Winer und Ley 1987)), die auch in den meisten anderen Arbeiten der Gruppe um Winer und Ley zur *Total Yield*-Spektroskopie an *a*-Si:H verwendet wurde, im Lichte der Überlegungen in Abschnitt 2.2 nicht sinnvoll erscheint. Dies wird auch an der Tatsache deutlich, dass bei  $E_v$ , d. h. dem Schnittpunkt der linearen Extrapolation der Valenzbandkante mit der Null, die Zustandsdichte in der Winer-und-Ley-Normierung immer noch zu  $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  bestimmt wird. Dies ist sogar höher als der von (Street 1991b) für die Zustandsdichte an der Mobilitätskante angegebene Wert von  $\sim 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ .  $E_v$  liegt aber ca.  $140 \text{ meV}$  oberhalb (Richtung Bandlücken-Mitte) der Mobilitätskante (siehe Abb. 2.3), in einem Energiebereich, der bereits einen exponentiellen Abfall von  $N(E)$  zeigt. Mit der in der vorliegenden Arbeit gewählten Normierung erhält man dagegen einen Wert von  $N(E_v) = 2,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . Die vorgeschlagene Normierung kann auch eine teilweise Erklärung für die häufig festgestellte Diskrepanz zwischen aus *photothermal deflection spectroscopy* und aus Photoemissions-Messungen bestimmten Defektdichten sein.

<sup>3</sup>Dieser Effekt ist in Tab. 2.2 bereits korrigiert, da alle Energien relativ zu  $E_F$  angegeben sind.

<sup>4</sup>Die  $E_{0v}$  aus NUPS liegen etwa  $2\sigma_{E_{0v}}$  oberhalb der CFSYS-Werte – der Fehler in der NUPS-Anpassung wird offensichtlich geringfügig unterschätzt.

### 2.3.3 Vergleich von $E_V^\mu - E_F$ mit Messungen der Aktivierungsenergie

Schließlich soll die in Tab. 2.2 angegebene Position der Bandkante relativ zu  $E_F$  noch auf ihre Konsistenz mit dem entsprechenden Wert aus Leitfähigkeitsmessungen überprüft werden. Dazu wurde auf ein Glas-Substrat im gleichen PECVD-*run*, in dem auch die PES-Proben deponiert wurden, eine 300 nm dicke *a*-Si:H-Schicht deponiert. Anschließend wurden koplanare Magnesium-Kontakte aufgedampft. Die Probe ist identisch mit der für Photoleitungs-Messungen (Abschn. 1.2) verwendeten, die Messungen erfolgten an den gleichen Kontakten (Kontaktgeometrie: Abb. 1.3). An dieser Probe wurden bei Raumtemperatur  $I - U$ -Kennlinien gemessen. Die Kontakte zeigen für  $U = -5\text{ V} - +5\text{ V}$  ein ohmsches Verhalten, man erhält eine Leitfähigkeit der 300 nm-Schicht von  $\sigma = 3,73 \times 10^{-11} (\Omega\text{cm})^{-1}$ . Daraus kann man die Aktivierungsenergie

$$E_\sigma = -k_B T \log \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right) \quad (2.10)$$

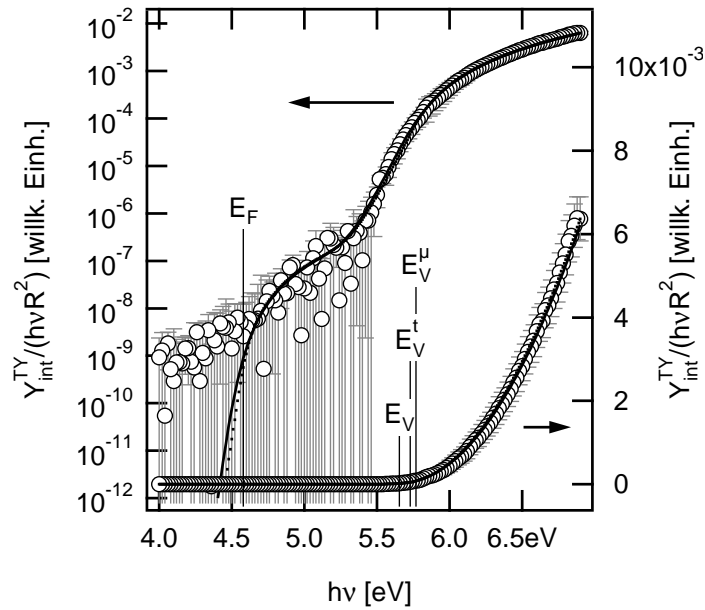
berechnen, wobei für den mikroskopischen Leitfähigkeits-Vorfaktor  $\sigma_0$  nach Overhof und Thomas (1989)  $150 (\Omega\text{cm})^{-1}$  anzunehmen ist. Man erhält damit  $E_\sigma = 0,59\text{ eV}$ .

$E_\sigma$  wird für *n*-dotiertes *a*-Si:H<sup>5</sup> als Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsband-Beweglichkeitskante  $E_1^\mu$  interpretiert. Nach (Beyer u. a. 1983) ist das Tauc-gap – ebenfalls im Rahmen eines Fehlers von einigen 10 meV – identisch mit der Beweglichkeitslücke  $E_g^\mu = |E_V^\mu| + |E_1^\mu|$ , wie sie aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wird. Das Tauc-gap wird in Abschnitt 2.5 zu 1,76 eV bestimmt (Abb. 2.8), wobei der Fehler wie erwähnt etwa 50 meV beträgt. Setzt man  $E_g^\mu = E_g^{\text{opt}}$  und  $E_\sigma = E_1^\mu$ , dann erhält man  $E_V^\mu = -1,17\text{ eV}$ . Dies ist im Rahmen des Fehlers identisch mit  $E_V^t - E_F$  aus den NUPS-Messungen und liegt für die CFSYS-Messungen zwischen  $E_V^t - E_F$  und  $E_V^\mu - E_F = E_V^t - E_F + 41\text{ meV}$  (s. o.). Die gewählte Definition von  $E_V^\mu$  ist also auch mit Leitfähigkeitsmessungen konsistent.

### 2.3.4 Anpassung an *Total Yield*-Messungen

An der in den vorangehenden Abschnitten besprochenen Referenz-Probe wurden auch *Total Yield*-Messungen durchgeführt. Nach Gl. (1.36) ist die Photoelektronenausbeute bei diesen Messungen im Wesentlichen proportional zum Integral über alle bei einer eingestellten Photonenenergie möglichen Übergänge zwischen dem Valenzband und denjenigen Zuständen im Leitungsband, die energetisch oberhalb der Austrittsarbeit liegen. Das Produkt  $T(E_{\text{kin}}) D(E_{\text{kin}})$  von Transfer- und Austrittsfunktion wird durch eine Stufenfunktion genähert. Dies ist eine recht grobe Näherung (siehe Abb. 1.9), die aber hinreichend genau zu sein scheint, wie die der Vergleich der Ergebnisse dieses Abschnitts mit NUPS und CFSYS zeigen wird.

<sup>5</sup>Bei dem hier untersuchten Material handelt es sich um nominell undotierte Schichten – wir hatten aber gesehen, dass das Fermi-niveau trotzdem oberhalb der Bandlücken-Mitte liegt, was auf eine leichte *n*-Dotierung, vermutlich aus dem Restgas in der PECVD-Kammer, schließen lässt.



**Abbildung 2.5:** Total Yield-Messung an 300 nm *i*-*a*-Si:H (Probe Sch04) mit Spalt 2 mm ( $\circ$ ); Anpassung (—) der Faltung aus Modell-Zustandsdichte ( $\cdots$ ) und Transferfunktion aus Abb. 1.16. Lineare (links) und logarithmische Skala (rechts). Die Fermi-Energie wurde aus den NUPS-Messungen übernommen, s. Text.

Vor dem Integral stehen die Photonenenergie  $h\nu$  und das von  $h\nu$  abhängige Matrixelement  $R^2 \propto h\nu^{-5}$ , s. Gl. (1.10). In der folgenden Auswertung wird daher die Größe

$$\frac{Y_{\text{int}}(h\nu)}{h\nu R^2} \propto \int_{e\phi_p - h\nu}^{E_F} N(E) N(E + h\nu) dE \quad (2.11)$$

aufgetragen. Dabei ist die obere Integrationsgrenze strenggenommen nur dann  $E_F$ , wenn die Fermifunktion eine Stufenfunktion ist, also für die Temperatur  $T = 0$ . Abbildung 2.5 zeigt die Messdaten zusammen mit der Anpassung der Modell-Zustandsdichte. Nach Gl. (2.11) setzt die Emission von Photoelektronen ein, wenn die Photonenenergie ausreicht, um Elektronen von der Fermikante über die Austrittsbarriere anzuregen. Aus der Auftragung von  $Y_{\text{int}}$  über der Photonenenergie-Skala lässt sich also prinzipiell  $E_F \equiv e\phi_p$  als Einsatzpunkt der Emission bestimmen<sup>6</sup>. Hier wurde allerdings der aus den NUPS-Spektren bestimmte Wert  $e\phi_p = 4,58$  eV benutzt. Der Grund ist das in Abb. 2.5 zu erkennende Rauschen im Bereich der Fermikante. Dieses Rauschen ist nicht allein durch die kleinen Photoelektronen-Flüsse für Energien um  $E_F$  und damit eine schlechte Zählstatistik begründet. Die Hauptursache sind vielmehr Ionen aus der die Analytikammer pumpenden Ionengetterpumpe sowie Streulicht: Sowohl die Ionen als auch hochenergetische Photonen können im für die Total Yield-Messung benutzten Channelplate Sekundärelektronenkaskaden und damit Zählereignisse auslösen.

<sup>6</sup>Historisch ist die Bestimmung der Austrittsarbeit auch die erste und hauptsächlich genutzte materialwissenschaftliche Anwendung der Total Yield-Spektroskopie, z. B. (Fowler 1931; Allen und Gobeli 1962).



Spalt [mm]	$E_v - E_F$ [eV]	$E_v^t - E_F$ [eV]	$E_g^t$ [eV]	$E_{0v}$ [meV]	$N_{0d}$ [(cm <sup>3</sup> eV) <sup>-1</sup> ]	$E_d - E_F$ [eV]	$\sigma_d$ [eV]
2,0	-1,075(13)	-1,150(14)	-1,875(fix)	75(5)	$6,7(39) \times 10^{17}$	-0,47(13)	0,23 (fix)

**Tabelle 2.3:** Auswertung der in Abb. 2.5 dargestellten *Total Yield*-Messung (Probe Sch04): Resultate der Anpassung der auf S. 42 angegebenen Modell-Zustandsdichte an die Messungen. Der Parameter  $\sigma_d$  (Breite der Gaußverteilung der tiefen Defekte) wurde aus der besten Anpassung an CFSYS-Daten übernommen.

Für die Messung in Abb. 2.5 wurde deshalb folgendermaßen vorgegangen: Es wurden zwei Messungen mit positiver bzw. negativer Vorspannung ( $U_{\text{probe}} = \pm 20 \text{ V}$ ) zwischen Probe und *channelplate* durchgeführt. So werden die Photoelektronen auf das *channelplate* gezogen bzw. davon ferngehalten; alle Prozesse, die Störungen verursachen, bleiben dagegen gleich. Bildet man nun die Differenz der beiden Messungen, dann kann der größte Teil des Hintergrunds herauskorrigiert werden. Dies ist in Abb. 2.5 geschehen. Im Bereich um  $E_F$  liegen allerdings Rauschen und Photoelektronen-Zählrate in der gleichen Größenordnung, so dass hier kein auswertbares Signal mehr erhalten wird.

Die Anpassung der Modell-Zustandsdichte an die Differenzmessung (Tab. 2.3) gelingt für die ausgedehnten Zustände im Valenzband ( $h\nu > 5,8 \text{ eV}$ ) in ausgezeichneter Qualität, die Werte von  $E_v - E_F$  und  $E_v^t - E_F$  weichen um ca. 100 meV von den aus CFSYS bestimmten ab. Auch der Valenzbandausläufer wird durch die Modellfunktion gut wiedergegeben; im Bereich der Defekte nahe der Mitte der Bandlücke, d.h. bei  $E_F$ , ist es wegen des Rauschens notwendig, die Breite der Defektverteilung fest vorzugeben ( $\sigma_d = 0,23 \text{ eV}$ , wie in den CFSYS-Messungen gefunden). Die Defektdichte im Maximum  $N_{0d}$  wird dann eine knappe Größenordnung kleiner bestimmt als bei den CFSYS-Messungen. Dies hängt vermutlich einerseits mit dem erwähnten Rauschen bzw. der Korrektur durch Differenzbildung zusammen, andererseits wird der Mittelpunkt der Defektverteilung bei *Total Yield* auch etwa 140 meV weiter Richtung Bandlücken-Mitte gefunden als bei den CFSYS-Messungen. Da die gemessene Zustandsdichte  $N(E)$  zur Bandlücken-Mitte hin kleiner wird, muss entsprechend auch  $N_{0d}$  verringert werden.

Als Fazit dieses Abschnitts bleibt festzustellen, dass auch für integrale Messungen der Photoelektronenausbeute die oben vorgestellte Modellierung Ergebnisse liefert, die konsistent mit denen aus CFSYS sind. Gelingt es, das Hintergrundrauschen zu reduzieren, dann sollten *Total Yield*-Messungen eine ähnlich gute Bestimmung der die Zustandsdichte charakterisierenden Größen ermöglichen wie CFSYS.

Für die vorliegende Arbeit dient die gezeigte *Total Yield*-Messung vor allem als Bestätigung der gemachten Annahmen: Im Gegensatz zu den  $E_{\text{kin}}$ -aufgelösten Messmethoden (N)UPS und CFSYS ist die bei *Total Yield* gemessene Gesamtausbeute eine integrale Größe. Daher sollten sich insbesondere kumulative Abweichungen deutlich zeigen, z B. wenn statt  $R^2 \propto h\nu^{-5}$  der Zusammenhang  $R^2 \propto h\nu^{-4}$  wie im Penn-Modell (Paul u. a. 1973, und Zitate darin) gälte. Dies ist nicht der Fall, so dass die gemachten Annahmen in

Bezug auf  $N(E)$  und  $R^2(h\nu)$  im Rahmen des Fehlers mit den Messungen konsistent sind.

## 2.4 Vergleich äußere Photoemission – Photoleitung

Analog zu den *Total Yield*-Messungen ist der Photostrom in Photoleitungsmessungen unter gewissen Voraussetzungen (s. u. und Abschnitt 1.2) proportional zur Summe aller möglichen Übergänge zwischen dem Valenzband und den Zuständen, die energetisch oberhalb der Beweglichkeitskante des Leitungsbands liegen. Daher lässt sich die Auswertung des vorhergehenden Abschnitts auch auf die Photoleitung übertragen, wobei die Austrittsarbeit durch die energetische Lage der Beweglichkeitskante zu ersetzen ist. Die Photoleitung hat außerdem zwei Vorteile gegenüber der *Total Yield*-Spektroskopie:

- Da die Austrittsbarriere im Gegensatz zum *Total Yield*-Fall für die Photoleitung keine Rolle spielt, ist auch die Diskussion zur Stetigkeit der Impulskomponente des Photoelektrons ( $\rightarrow$  Fowler-Modell) hier nicht mehr relevant – es tragen einfach alle Elektronen, die die Beweglichkeitskante überwinden können, zur Photoleitung bei.
- Das optische Matricelement  $R^2$  ist konstant für Photonenenergien kleiner 3,5 eV (Jackson u. a. 1985), so dass die entsprechende Korrektur entfällt.

Die Messungen wurden in einem Aufbau wie in Abb. 1.3 gemessen, wobei die Transmission  $T$  und Reflexion  $R$  der Probe gemessen werden konnte. Definiert man die innere Photostromausbeute als Quotient aus der transportierten Ladung (abhängig von der angelegten Spannung  $U$  und der Beleuchtungsstärke  $\Phi_{\text{ph}}$ ) und der Zahl der in der Probe absorbierten Photonen,

$$Y_{\text{int}}^{\text{PL}}(h\nu, U) := \frac{I_{\text{PL}}(U, \Phi_{\text{ph}})}{e(1 - R(h\nu) - T(h\nu)) \Phi_{\text{ph}}}, \quad (2.12)$$

und setzt für ohmsche Kontakte  $I_{\text{PL}} = U/R \propto \sigma_{\text{PL}} U$  ein, dann erhält man

$$Y_{\text{int}}^{\text{PL}}(h\nu) \propto \sigma_{\text{PL}}. \quad (2.13)$$

Mit Gl. (1.15) ist die innere Photostromausbeute also

$$Y_{\text{int}}^{\text{PL}}(h\nu) \propto h\nu \int_{E_1^h - h\nu}^{E_F} N(E) N(E + h\nu) dE. \quad (2.14)$$

Wie in Abschnitt 1.2 diskutiert, setzt der Übergang von Gl. (2.13) zu (2.14) die Konstanz (Unabhängigkeit von  $h\nu$ ) der Lebensdauer der generierten Überschussladungsträger voraus. Diese ist aber im Allgemeinen von der Besetzung der rekombinationsaktiven

Zustände in der Bandlücke abhängig, d. h. von der Lage der Quasiferminiveaus  $E_{Fn}$ ,  $E_{Fp}$  für Elektronen und Löcher. In *constant photocurrent mode*-(CPM)-Messungen wird diese Bedingung dadurch erfüllt, dass der Photonenfluss  $\Phi_{ph}$  der monochromatischen Beleuchtung so geregelt wird, dass der Photostrom über das vermessene  $h\nu$ -Intervall konstant bleibt. Aufgetragen wird dann  $1/\Phi_{ph}$  über  $h\nu$ . Hier soll ein anderer Ansatz verfolgt werden: Die Probe wird zusätzlich zur monochromatischen Anregung mit dem polychromatischen („weißen“) Licht zweier Halogenlampen beleuchtet. Mess- und Zusatz-(*bias*-)Beleuchtung wurden so gewählt, dass für alle Photonenenergien die Bedingung für die relative Stromänderung durch die monochromatische Beleuchtung

$$\frac{I_{PL}(\Phi_{ph}^{Mono} + \Phi_{ph}^{bias}) - I_{pl}(\Phi_{ph}^{bias})}{I_{pl}(\Phi_{ph}^{bias})} \leq 1\%$$

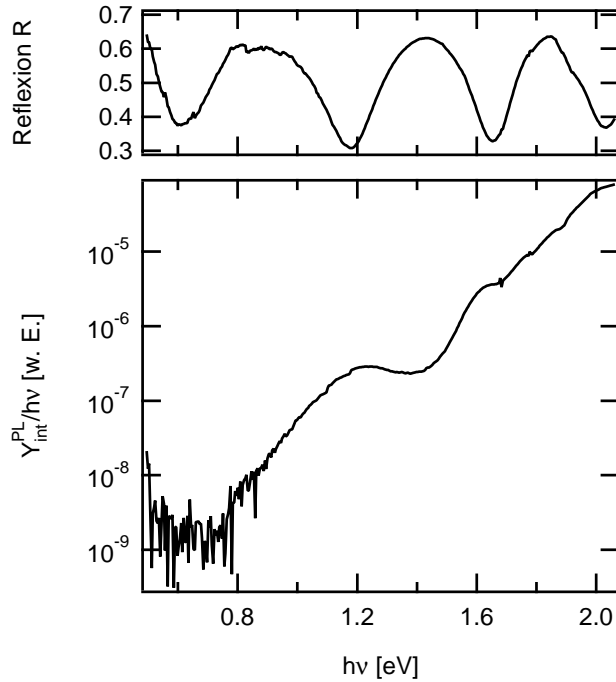
eingehalten wird.

Die Lage der Quasiferminiveaus und damit die Ladungsträger-Lebensdauern sind also durch die Zusatzbeleuchtung festgelegt, die Änderungen durch die monochromatische Anregung sind dagegen zu vernachlässigen. In Gl. (2.12) ist  $I_{pl}$  nun durch die Differenz  $I_{pl}(\Phi_{ph}^{Mono}(h\nu) + \Phi_{ph}^{bias}) - I_{pl}(\Phi_{ph}^{bias})$  zu ersetzen. Alle Messungen wurden bei Gleichlicht, d. h. ohne die bei CPM häufig verwendete zeitliche Modulation der Beleuchtung durchgeführt.

Im Folgenden wird immer die zur optischen Zustandsdichte proportionale Größe  $Y_{int}^{PL}(h\nu)/h\nu$  aufgetragen. Der Vergleich von  $Y_{int}^{PL}$ , Gl. (2.12), mit dem entsprechenden Ausdruck für die Photoelektronenspektroskopie, Gl. (1.33), zeigt zwei Änderungen:

- In Gl. (2.12) wurde im Nenner noch die Transmission  $T(h\nu)$  ergänzt – im Gegensatz zu den PES-Messungen kann sie nicht mehr vernachlässigt werden, weil die Messungen bei homogener Absorption in der Probe, also  $\alpha d < 1$  ( $d$  ist die  $a$ -Si:H-Schichtdicke) durchgeführt werden müssen, siehe Abschnitt 1.2.
- In Gl. (2.14) wurde an der unteren Integrationsgrenze  $E_F$  durch die Leitungsband-Mobilitätskante  $E_1^H$  ersetzt, d. h. ein Photostrom wird nur erwartet, wenn die Anregungsenergie  $h\nu$  ausreicht, Elektronen von der Fermi-Kante bis in ausgedehnte Zustände des Leitungsbandes anzuregen.

Dies ist aus zwei Gründen physikalisch sinnvoll: Erstens können nur Elektronen, die sich in den ausgedehnten Zuständen des Leitungsbandes befinden, vom Anregungsort zu den Kontakten transportiert werden und damit zum elektrischen Strom beitragen. Zweitens sind für  $h\nu < E_F - E_1^H$  nur Anregungen von lokalisierten zu lokalisierten Zuständen möglich. Da aber das Matrixelement  $R^2$  vom Überlapp der Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand der Anregung abhängt und ein solcher Überlapp für lokalisierte Zustände gerade nicht gegeben ist, kann auch



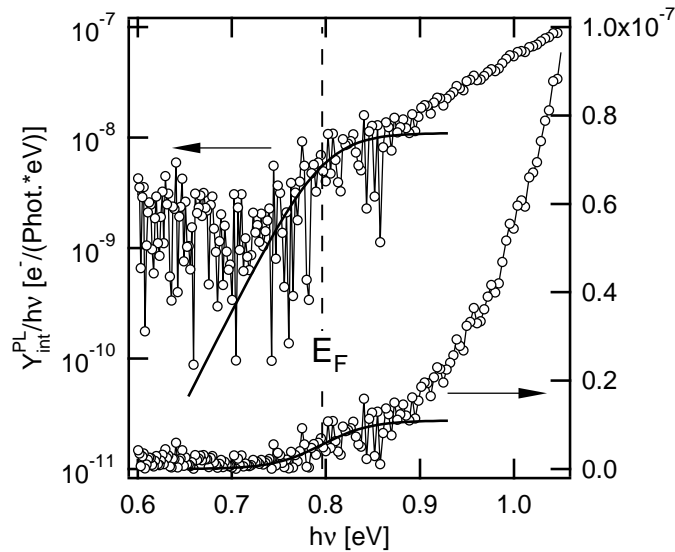
**Abbildung 2.6:** Innere Photostromausbeute einer 300 nm dicken *a*-Si:H-Schicht auf Glas (Probe Sch102-5). Unten:  $Y_{\text{int,pl}}^{\text{PL}}/h\nu$  (logarithmische Ordinate). Oben: Reflexionsgrad  $R$  (lineare Ordinate).

die in Gl. (2.13) gemachte Annahme  $R^2 = \text{const.}$  für kleine Anregungsenergien nicht gültig sein –  $R^2$  sollte für  $h\nu < E_{\text{F}} - E_1^{\text{H}}$  schnell abfallen.

Abbildung 2.6 zeigt eine Auftragung von  $Y_{\text{int}}^{\text{PL}}/h\nu$  gegen  $h\nu$  für eine 300 nm dicke *a*-Si:H-Schicht auf Glas, die gemeinsam mit den für die PES-Messungen verwendeten Proben in der PECVD-Anlage deponiert wurde.

In der Abbildung ist außerdem die Reflexion  $R$  dargestellt, in der die Interferenz des an der Luft/*a*-Si:H-Grenzfläche reflektierten Lichtes mit dem an der *a*-Si:H/Glas-Grenzfläche reflektierten Anteil deutlich zu erkennen ist. Das Glassubstrat ist rückseitig mit Gold verspiegelt, so dass für die Transmission in Gl. (2.12) in diesem Fall  $T \cong 0$  gilt.

Mit der Reflexionskorrektur nach Gl. (2.12) sind die Artefakte durch optische Interferenz in  $Y_{\text{int}}^{\text{PL}}$  nur noch schwach ausgeprägt, die Messung zeigt den erwarteten Verlauf mit einer breiten Verteilung tiefer Defekte um  $h\nu \approx 1,2$  eV und einem Anstieg zur Leitungsbandkante, die sich bei  $\sim 1,8$  eV befindet. Mit Blick auf den Zusammenhang zwischen Photostromausbeute und Zustandsdichte ist allerdings klar, dass die Korrektur noch nicht vollständig gelungen ist: Nach Gl. (2.13) sollte  $Y_{\text{int}}^{\text{PL}}$  monoton mit  $h\nu$  steigen, weil über die Zustandsdichte  $N(E) \geq 0$  integriert wird. Das lokale Minimum bei  $\sim 1,4$  eV ist also nur als Messartefakt zu erklären. Auch bei  $h\nu \approx 1,6$  eV ist eine deutliche Korrelation zwischen  $Y_{\text{int}}^{\text{PL}}$  und  $R$  zu erkennen, die die Bestimmung der Steigung des Urbach-tails erschweren wird. Die Definition der Photostromausbeute, Gl. (2.12), zeigt, dass  $Y_{\text{int}}^{\text{PL}}$  überschätzt wird, wenn die Reflexion kleiner als ihr wahrer Wert bestimmt wird. In



**Abbildung 2.7:** Detail von  $Y_{\text{int,pl}}/\hbar\nu$  aus Abb. 2.6 und Anpassung der Fermi-Funktion  $f(E)$  (—) mit  $T = 300\text{ K}$  (fix),  $E_{\text{F}} = 0,796(8)\text{ eV}$ .

Anbetracht der Tatsache, dass das gemessene  $R$  nur die direkte Reflexion berücksichtigt, erscheint dies als mögliche Ursache für die diskutierten Abweichungen.

Der Verlauf von  $Y_{\text{int}}^{\text{PL}}$  flacht im Bereich um  $0,85\text{ eV}$  ab: In Abb. 2.7 ist eine Vergrößerung des Intervalls  $\hbar\nu = 0,6\text{--}1,1\text{ eV}$  aufgetragen, wobei hier auf die Zusatzbeleuchtung verzichtet wurde, um die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus zu minimieren. Die Photoelektronenausbeute ändert sich im interessierenden Bereich  $\hbar\nu = 0,7\text{--}0,9\text{ eV}$  nur um eine Größenordnung, so dass die oben diskutierte Lebensdauer-Problematik hier vernachlässigt werden kann.

Man erkennt den Einsatzpunkt der Photoleitung bei  $\hbar\nu \sim 0,7\text{ eV}$ . Der Versuch, die Fermifunktion  $f(E)$  für  $T = 300\text{ K}$  an den Verlauf im Bereich  $0,75\text{--}0,90\text{ eV}$  anzupassen, liefert ein Ergebnis, das ebenfalls in der Abbildung dargestellt ist. Trotz des starken Rauschens (der gemessene Photostrom beträgt bei  $\hbar\nu = 0,8\text{ eV}$  nur noch  $330\text{ fA}$ !) ist die gute Übereinstimmung zwischen Messung und  $f(E)$  zu erkennen.  $E_{\text{F}}$  wird aus dieser Anpassung zu  $0,796(8)\text{ eV}$  bestimmt. In Anbetracht der Existenz von Potentialfluktuationen, des kleinen Anpassungsintervalls und der Vernachlässigung der um  $E_{\text{F}}$  nicht konstanten Zustandsdichte  $N(E)$  sollte der Tatsache, dass diese Anpassung gelingt, keine zu große Bedeutung beigemessen werden. Dennoch liegt nach dieser Auswertung  $E_{\text{F}}$  bei  $\hbar\nu \approx 0,8\text{ eV}$ .

Nach Gl. (2.13) ist am Einsatzpunkt der Photoleitung  $E_{\text{F}} = E_1^{\text{H}} - \hbar\nu$ , d. h. der Abstand der Fermikante zur Leitungsband-Beweglichkeitskante,  $E_{\text{F}} - E_1^{\text{H}}$ , ist nun bekannt. Der aus dem Photoleitungsspektrum bestimmte Abstand ist allerdings etwa  $200\text{ meV}$  größer als der aus Messungen der Leitfähigkeit bestimmte von  $E_{\sigma} \equiv E_1^{\text{H}} = 0,59\text{ eV}$  (Abschn. 2.3.3). Auf diesen Punkt wird in Abschn. 2.5 noch einmal eingegangen. Die Beweglichkeitskante muss eine auf einer Energieskala von einigen  $10\text{ meV}$  scharf definierte Energie sein, sonst

wäre in Abb. 2.7 eine „verwaschene“ Kante zu erwarten.

Mit der Bestimmung von  $E_F$  auf der Photonenenergie-Skala ist die Festlegung einer aus mehreren Gründen wichtigen Größe gelungen: Zum Einen ist der damit erhaltene Abstand  $E_F - E_1^H$  normalerweise nur sehr indirekt und unter einer Reihe von Annahmen (ohmsche Kontakte, ...) z. B. aus temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen möglich (siehe z. B. die Übersicht in Overhof und Thomas 1989). Hier kann er dagegen direkt mit einem Minimum von Annahmen<sup>7</sup> bestimmt werden. Zum Anderen kann man nun auch für die Photoleitung eine Energieskala relativ zu  $E_F$  festlegen, in Analogie zur Bindungsenergieskala ( $E_b(E_F) = 0$ ) bei den photoelektronenspektroskopischen Messungen.

Kann man nun noch die Bandlücke  $E_g$  bestimmen, dann lässt sich auch der Abstand der Valenzbandkante  $E_v = E_g - E_1 \approx E_g - E_1^H$  berechnen und mit dem aus PES bestimmten Wert vergleichen.

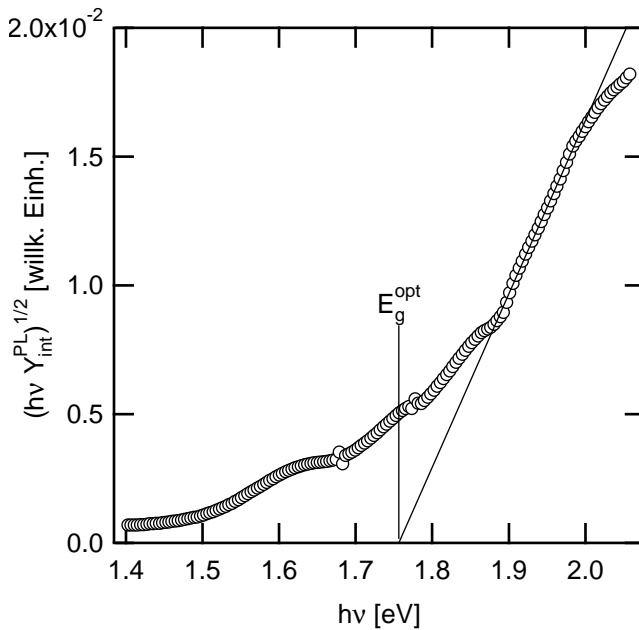
### Optische Bandlücke

Die Bandlücke wird, aus einem sog. Tauc-plot von  $(hv Y_{\text{int}})^{1/2}$  gegen  $hv$  bestimmt (Tauc u. a. 1966)<sup>8</sup>. Abbildung 2.8 zeigt das Resultat. Die Anpassung ist nur über einen sehr begrenzten Energiebereich durchführbar, in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Autoren (z. B. Thutupalli und Tomlin 1977; Cody u. a. 1980; Ley 1984b). Die hier getroffene Wahl der Anpassungsgrenzen maximiert die Bandlücke, sie wird zu  $E_g^{\text{opt}} = 1,76$  eV bestimmt. Auch der Fehler  $\sigma_{E_g^{\text{opt}}} = 19$  meV ist von den Intervallgrenzen der Anpassung abhängig, ein Blick auf Abb. 2.8 lässt vermuten, dass  $\sigma_{E_g^{\text{opt}}} \approx 50$  meV ein realistischerer Wert ist.

In (Jackson u. a. 1985, Abschn. C) findet sich eine Diskussion der verschiedenen Methoden, aus optischen Messungen die Bandlücke von *a*-Si:H zu bestimmen. Dort wird besprochen, inwieweit neben der Annahme über den energetischen Verlauf der Zustandsdichte auch die Energieabhängigkeit des Matrixelements für die optische Anregung einen Einfluss auf den Fehler in der Bandlückenbestimmung hat. Hier soll nur das Fazit erwähnt werden, dass aus dem „klassischen“ Tauc-Plot  $(hv \epsilon_2)^{1/2}$  gegen  $hv$  die beste Näherung für die Bandlücke  $E_g^t$  zwischen den Übergangsenergien  $E_v^t$  und  $E_1^t$  erhalten wird – allerdings nur deshalb, weil sich zwei Fehler aufheben: Der Fehler durch die von

<sup>7</sup>Im Wesentlichen wird nur eine gemacht, nämlich dass  $N(E)$  sich im Intervall der Anpassung der Fermi-Funktion wenig ändert ggü.  $f(E)$ .

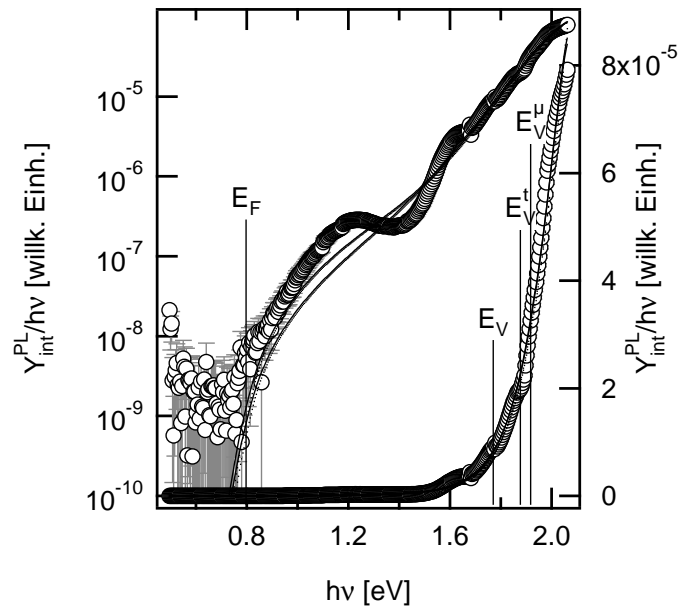
<sup>8</sup>Im Tauc-plot wird normalerweise die optische Absorptionskonstante aufgetragen, genauer  $(hv \alpha)^{1/2}$  gegen  $hv$ .  $\alpha$  unterscheidet sich aber – wieder unter der Voraussetzung eines konstanten  $\mu \tau$ -Produkts – nur dadurch von der Photoleitungs-Ausbeute, dass sie auch die Defektabsorption berücksichtigt, vgl. die untere Integrationsgrenze in Gl. (1.7) mit der in Gl. (2.13). Für  $hv > E_g^H$  ist die Absorption infolge der Anregung aus ausgedehnten Valenzband- in ausgedehnte Leitungsband-Zustände gegenüber der Defektabsorption um Größenordnungen stärker. Daher gilt in diesem Energiebereich in guter Näherung  $\alpha \propto Y_{\text{int}}$ .



**Abbildung 2.8:** Tauc-plot zur Bestimmung der Bandlücke (Probe Sch102-5).  $\circ$  : Photoleitungs-Messung; — : lineare Anpassung, daraus Achsenabschnitt  $E_g^{\text{opt}} = 1,76$  eV.

Tauc u. a. für Valenz- und Leitungsband benutzte Annahme  $N(E) \propto \sqrt{E}$  wird gerade durch die Annahme eines konstanten *Impulsmatrixelements*  $P^2$  (statt der von Jackson u. a. gefundenen Konstanz des Dipolmatrixelements  $R^2(h\nu) = P^2(h\nu)/(h\nu)^2$ ) kompensiert. Dies kann man durch Einsetzen in Gln. (1.7, 1.8) nachvollziehen.

In der Tat ergibt sich mit  $E_g^{\text{opt}} = 1,76$  eV und dem aus CFSYS bestimmten Abstand von  $E_v^t - E_F = 1,15$ – $1,16$  eV ein Abstand zwischen Ferminiveau und Leitungsband-Transitionsenergie von  $E_1^t = E_g^{\text{opt}} - E_v^t = 0,60$ – $0,61$  eV – dies entspricht im Rahmen des Fehlers dem aus Messungen der Dunkelleitfähigkeit berechneten Wert  $E_\sigma = E_F - E_1^\mu = 0,58$  eV. Identifiziert man also an der Leitungsbandkante die Transitionsenergie  $E_1^t$  mit der Beweglichkeitskante  $E_1^\mu$ , dann bestätigen die vorliegenden Resultate die Aussage von Jackson, dass  $E_g^{\text{opt}} = E_g^t$ . Berechnet man dagegen mit  $E_g^{\text{opt}} = 1,76$  eV und  $E_F - E_1^\mu \approx 0,80$  eV aus der Photoleitungs-Messung (Abb. 2.7) den Abstand des Ferminiveaus zur Valenzbandkante, dann erhält man mit  $0,96$  eV einen Wert, der  $0,19$  eV kleiner ist als der aus CFSYS bestimmte Wert für  $E_v^t$  (Tab. 2.2). Dies könnte entweder an der Unsicherheit der Auswertung nach Tauc liegen, oder an der Bestimmung von  $E_F - E_1^\mu$  aus dem Einsatzpunkt der Photoleitung. Im Folgenden soll daher untersucht werden, ob die Anpassung der Modell-Zustandsdichte konsistentere Ergebnisse liefert.



**Abbildung 2.9:**  $\circ$ : Photoleitungs-Messung an Probe Sch102-5;  $—$ : Anpassungen der Faltung aus Modell-Zustandsdichte ( $\cdots$ ) und Transferfunktion aus Abb. 1.16. Lineare (links) und logarithmische Skala (rechts). Unterschiede zwischen den Anpassungen: s. Text.

## 2.5 Anpassung der Modell-Zustandsdichte an Photoleitungs-Messungen

Im folgenden Abschnitt wird die Modell-Zustandsdichte an die Messung angepasst. Auch daraus ergibt sich unter anderem ein Wert für die Bandlücke, die zum Abschluss des Kapitels mit  $E_g^{\text{opt}}$  verglichen werden soll (vgl. auch die detaillierteren Überlegungen in Anhang B.5).

Mit der durch  $E_F \approx 0,8$  eV festgelegten Bindungsenergie-Skala erhält man die Auftragung in Abb. 2.9. Dort sind auch zwei Anpassungen des Zustandsdichte-Modells aus Abschnitt 2.2 an die Messdaten gezeigt.

Die Datenpunkte werden für die Anpassung wieder mit ihrem Fehler gewichtet. Dieser hat hier seine Ursache (neben den optischen Effekten durch die Interferenz) vor allem im Schrotrauschen der Strommessung, für die gilt:  $\sigma_I = \sqrt{2q_e I \Delta f}$ . Dabei ist  $\Delta f$  die Bandbreite der Messung. Mit Gl. (2.12) erhält man daraus  $\sigma_{Y_{\text{int}}} \propto \frac{Y_{\text{int}}}{\sqrt{I}}$ , analog zu Gl. (2.3) für die PES-Messungen.

Die Zahlenwerte der sich aus den beiden Anpassungen ergebenden Parameter sind in Tab. 2.4 angegeben. Für die tiefer liegende Kurve wurden die Parameter  $N_d$ ,  $E_d$  und  $\sigma_d$  der tiefen Defekte aus der besten Anpassung an CFSYS-Daten übernommen (CFSYS mit Spalt 2 mm, vgl. Abb. 2.4 und Tab. 2.2) und nicht mit angepasst. Die höher liegende Kurve ergibt sich durch eine Anpassung, für die zusätzlich  $N_d$  freigegeben wurde. Gibt man auch  $E_d$  und  $\sigma_d$  frei, dann gelingt keine sinnvolle Anpassung. Die Ursache ist offensichtlich: Die verbleibenden Artefakte durch die Interferenz an den Schicht-Grenzflächen sorgen für eine Welligkeit in  $Y_{\text{int}}^{\text{PL}}$ , die durch das Modell nicht berücksichtigt wird.



Spalt [mm]	$E_v - E_F$ [eV]	$E_v^t - E_F$ [eV]	$E_g^{vt \rightarrow \mu}$ [eV]	$E_{0v}$ [meV]	$N_{0d}$ [(cm <sup>3</sup> eV) <sup>-1</sup> ]	$E_d - E_F$ [eV]	$\sigma_d$ [eV]
0,5	-0,973(1)	-1,080(1)	-1,876(2)	106,4(3)	$2,5(1) \times 10^{18}$	-0,51 (fix)	0,23 (fix)
0,5	-0,956(1)	-1,056(1)	-1,845(1)	100,2(2)	$5,5 \times 10^{18}$ (fix)	-0,51 (fix)	0,23 (fix)

**Tabelle 2.4:** Auswertung der Photoleitungs-Messung aus Abb. 2.9: Resultate der Anpassung der auf S. 42 angegebenen Modell-Zustandsdichte an die Messungen. Zur Bedeutung des Parameters  $E_g^{vt \rightarrow \mu}$  vgl. Anhang B.5. Einige Parameter der tiefen Defekte wurden aus der besten Anpassung an CFSYS-Daten übernommen: erste Zeile:  $\sigma_d$  und  $E_d$ ; zweite Zeile:  $\sigma_d$ ,  $E_d$  und  $N_{0d}$ .

Der Vergleich der Modell-Zustandsdichte (punktierte Linie), mit der Faltung aus dieser Zustandsdichte und der Transferfunktion des Monochromators (durchgezogene Linie) zeigt, dass die Monochromatorauflösung die Photoleitungs-messungen nicht wesentlich verfälscht.

Insgesamt ist die Qualität der Anpassung gut, insbesondere für die ausgedehnten Zustände ( $h\nu > 1,7$  eV): Das Modell gibt die Messung in diesem Bereich ausgezeichnet wieder, und die Energien  $E_v$  und  $E_v^t$  sind robuste Anpassungsparameter: Sie unterscheiden sich zwischen den beiden Anpassungen nur um  $\sim 23$  bzw. 48 meV.

Der Vergleich mit den CFSYS-Messungen (Tab. 2.2) zeigt systematische Abweichungen, die deutlich größer sind als die berechneten statistischen Fehler: Der Unterschied in den für  $E_v$  gefundenen Werten liegt zwischen PES und Photoleitung bei 114 meV ( $N_d$  freier Parameter), und für  $N_d = 6,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  (fix) bei 131 meV. Für die Übergangsenergie  $E_v^t$  erhält man einen Unterschied von 69 meV ( $N_d$  frei) bzw. 93 meV ( $N_d$  fix).  $E_v$  und  $E_v^t$  sind auf das Ferminiveau  $E_F$  bezogen, das in Abschn. 2.4 aus der Anpassung der Fermifunktion im Bereich um das Einsetzen der Photoleitung bestimmt wurde. Dort wurde bereits angemerkt, dass sich das so bestimmte  $E_F$  um  $\sim 200$  meV von dem nach der üblichen Methode aus Messungen der Dunkelleitfähigkeit bestimmten unterscheidet.

Nimmt man an, dass der wahre Wert von  $E_F$  beim *Einsatzpunkt* der Photoleitung von  $\sim 0,7$  eV ( $\rightarrow$  Abb. 2.7) liegt, d. h. 100 meV oberhalb des aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmten  $E_\sigma = 0,59$  eV, dann erhöhen sich alle in Tab. 2.4 angegebenen Energien um 100 meV. Damit verschwinden die systematischen Abweichungen: NUPS-, CFSYS-, Dunkelleitfähigkeits- und Photoleitungs-Messungen liefern innerhalb eines gegenseitigen Fehlers von  $\leq 100$  meV identische Werte für alle aus den verschiedenen Methoden bestimmbaren Energien. Eine genauere Bestimmung des Einsatzpunkts der Photoleitung scheitert am schlechten Signal-Rausch-Verhältnis der Messung.

Wie erwartet, ist die Urbachenergie in der Photoleitungs-Messung nicht zuverlässig zu bestimmen: Sie wird etwa einen Faktor zwei größer bestimmt als in den CFSYS-Messungen. Auch die Defektdichte im Maximum ist etwa einen Faktor zwei größer als in der CFSYS-Messung. Dies ist insofern interessant, als normalerweise mit der

Photoelektronenspektroskopie höhere Dichten von *dangling bond*-Defekten gefunden werden als mit Photoleitung (im CPM-Modus). Zum Teil ist das vermutlich auf die unvollständige Reflexionskorrektur zurückzuführen.

Die aus den Anpassungen an die Photoleitungs-Messungen erhaltenen Fehler fallen offensichtlich generell etwas zu klein aus. Die Ursache ist vermutlich, dass in die Gewichtung der Messpunkte allein das Schrotrauschen einbezogen wurde und damit der Gesamtfehler unterschätzt wird.

## 2.6 Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse dieses Kapitels lassen sich wie folgt zusammenfassen:

### 2.6.1 Methodisches

Alle vorgestellten Varianten der Photoelektronenspektroskopie mit Nah-UV-Anregung sowie Photoleitungs-Messungen sind geeignet, die Dichte besetzter elektronischer Zustände  $N_b(E)$  von *a*-Si:H (PES: innerhalb der Informationstiefe von einigen Nanometern; Photoleitung: über die gesamte Schichtdicke) im Bereich der Bandlücke und der Valenzbandkantennahen Energien zu spektroskopieren. Die untere Nachweisgrenze für die Zustandsdichte liegt für die Variante der *constant final state yield*-(CFSYS-)Spektroskopie am niedrigsten: Mit CFSYS kann die Zustandsdichte über  $\sim 7$  Größenordnungen, bis hinunter zu  $10^{15}$  Zuständen/( $\text{cm}^3\text{eV}$ ) ermittelt werden.

Aufgrund der endlichen Energieauflösung des Spektrometers ist es sinnvoll, die Spektren mit Hilfe eines Modells für die *a*-Si:H-Zustandsdichte  $N(E)$  und einer Transferfunktion, die das Spektrometer beschreibt, auszuwerten.

Ein Modell mit linearer Verteilung  $N(E) \propto E$  für die bandkantennahen ausgedehnten Valenzbandzustände, einer konstanten Zustandsdichte im Leitungsband, exponentiell in die Bandlücke abfallenden Dichte-Verteilungen lokalisierter Zustände sowie einem gaußverteilten Band tiefer Defekte ist konsistent mit den gemessenen Spektren und Informationen aus der Literatur.

Das Modell wird durch Variation seiner Parameter an die Messung angepasst und liefert den Abstand  $E_v^{\mu} - E_F$  zwischen Valenzband-Beweglichkeitskante und dem Ferminiveau, die Urbachenergie  $E_{0v}$  sowie die Dichte, Breite und energetische Lage des gaußverteilten Bands tiefer Defekte.

Die Bestimmung der Lage der Valenzband-Beweglichkeitskante  $E_v^{\mu}$  in einem gemessenen Spektrum und die Normierung des Spektrums auf eine Zustandsdichte wurde ausführlich diskutiert. Die Beweglichkeitskante wird relativ zum Übergang  $E_v^t$  zwischen dem linearen Valenzband und dem exponentiell abfallenden *tail* festgelegt. Aus den hier vorgestellten Daten und weiteren Photoleitungs-Messungen von Wronski u. a.

ergibt sich ein Abstand  $E_v^t - E_v^h$  von  $\sim 40$  meV, der mit einem Fehler von  $\sim 60$  meV behaftet ist, vgl. Anhang B.5. Im Rahmen des Fehlers könnten  $E_v^t$  und  $E_v^h$  also als identisch angenommen werden, im Folgenden wird aber mit  $E_v^t - E_v^h = 40$  meV gerechnet. Dies ist konsistent mit der aus Messungen der Dunkelleitfähigkeit bestimmten Aktivierungsenergie, wenn man annimmt, dass die nach dem Verfahren von Tauc u. a. bestimmte optische Bandlücke identisch ist mit dem Abstand  $E_g^t = |E_v^t| + |E_1^t|$  zwischen den Übergängen der exponentiellen Bandausläufer ins Valenz- bzw. Leitungsband. Es ist anzumerken, dass auch die einfachste Annahme, alle erwähnten Bandlücken seien identisch,  $E_g^h \equiv E_g^t \equiv E_g^{\text{opt}}$ , im Rahmen der Fehler mit den Messdaten verträglich ist.

Die Normierung auf eine Zustandsdichte wird bei  $E_v^h$  festgelegt zu  $N(E_v^h) = 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . Der Fehler für diese Normierung liegt bei etwa einer halben Größenordnung.

Ein systematischer Messfehler konnte durch die Berücksichtigung der Spektrometer-Transferfunktion ausgeschlossen werden. Nicht auszuschließen sind systematische Fehler durch Abweichungen der wahren Verteilung  $N(E)$  von der Modell-Zustandsdichte; solche Fehler sollten dann aber Beiträge zum Gesamtfehler liefern, die kleiner als die Spektrometerauflösung ( $125 \text{ meV} < \sigma < \sim 200 \text{ meV}$ ) sind.

Die angegebenen Fehler sind vor allem für den Vergleich mit Literaturdaten relevant. Da in der vorliegenden Arbeit immer wie oben beschrieben normiert wurde, ist der Fehler für Vergleiche von hier präsentierten Messungen *untereinander* deutlich kleiner. So kann  $E_v^t$  aus CFSYS auf 4–10 meV genau bestimmt werden, die Urbachenergie  $E_{0v}$  auf 3–6 meV, die Dichte der *dangling bond*-Defekte auf  $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  (Tab. 2.2).

Auch mit Hilfe von Photoleitungs-Messungen bei konstantem  $\mu \tau$ -Produkt kann die Dichte der von Elektronen besetzten Zustände  $N_b(E)$  bestimmt werden, die Messungen liefern folgende Informationen:

- die „optische“ Bandlücke  $E_g^{\text{opt}}$  nach Tauc
- aus dem Einsatzpunkt der Photoleitung: die Lage der Beweglichkeitskante  $E_1^h$  relativ zum Fermi-niveau
- mit Einschränkungen:  $E_{0v}$  und die Parameter der tiefen Defekte

Das Zustandsdichte-Modell beschreibt auch an diese Messungen gut, optische Effekte aufgrund einer nicht hinreichenden Reflexionskorrektur führen aber zu einer weniger zuverlässigen Auswertung.

Mit der vorgestellten Modell-Zustandsdichte werden die mit PES und Photoleitfähigkeit gemessenen Bandkantenenergien und Bandlücken bis auf Abweichungen von  $\sim 100$  meV identisch und konsistent mit  $E_g$  aus Messungen der Dunkelleitfähigkeit bestimmt. Dieser Fehler von  $\sim 100$  meV ist damit als Unsicherheit für den Vergleich der Ergebnisse verschiedener Messmethoden anzusehen.

## 2.6.2 Materialparameter der spektroskopierten Schichten

Die eingesetzten Messmethoden liefern im Rahmen der Fehler konsistente Ergebnisse für die Parameter des bandkantennahen Valenzbands der untersuchten Schichten:

Für den mit NUPS erreichbaren Tiefenbereich bis  $\sim 5\text{--}10$  nm wurde der Übergang vom linearen Valenzband in den exponentiellen *tail* bei  $E_F - E_V^t = 1,15\text{--}1,16$  eV gefunden. Mit der obigen Festlegung der Position von  $E_V^t$  40 meV oberhalb von  $E_V^t$  ist  $E_F - E_V^t = 1,19\text{--}1,20$  eV. Die Urbachenergie beträgt 62(3) meV, die Defektdichte liegt bei  $N_{0d} = 4,9(6) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . Der Mittelpunkt der als normalverteilt angenommenen Defekte liegt bei  $E_F - E_d = 0,59(4)$  eV, also 0,60(5) eV oberhalb von  $E_V^t$ . Mit der gemessenen Breite  $\sigma_d = 0,22(2)$  eV der Gaußverteilung ergibt sich eine integrierte Defektdichte von  $N_d = 3,7(5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Alle Werte stammen von den CFSYS-Messungen, für die gezeigt wurde, dass sie die zuverlässigste Bestimmung insbesondere der *dangling bond*-Parameter erlauben. Die angegebenen Fehler wurden unter der Annahme erhalten, dass  $E_V^t$  und  $N(E_V^t)$  exakt bekannt sind. Nach der oben kurz zusammengefassten Fehlerdiskussion erhöht sich der Fehler für die Positionen von  $E_V^t$  und  $E_V^t - E_d$  auf etwa 80 meV, für  $N_{0d}$ ,  $N_d$  um einen Faktor 5.

Die Messung der *a*-Si:H-Parameter über die gesamte Schichtdicke mit Photoleitung liefert die optische Bandlücke (Tauc-gap),  $E_g^{\text{opt}} = 1,76(5)$  eV, d. h. der Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsband-Beweglichkeitskante ist  $E_F - E_1^t = 0,60\text{--}0,61$  eV, wenn man man der üblichen Annahme  $E_g^{\text{opt}} \approx E_g^t = |E_F - E_V^t| - |E_F - E_1^t|$  folgt und  $E_F - E_V^t$  aus den CFSYS-Messungen einsetzt. Dies ist im Rahmen des Fehlers konsistent mit dem aus Messungen der Dunkelleitfähigkeit berechneten Wert  $E_\sigma = 0,58$  eV. Der Einsatzpunkt der Photoleitung liegt mit  $\sim 0,70$  eV etwa 100 meV höher. Vermutlich liegt der wahre Einsatzpunkt noch dichter bei  $E_\sigma$ , das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis macht eine genauere Bestimmung aber unmöglich.

Die Urbachenergie konnte in den Photoleitungs-Spektren nicht bestimmt werden. Für die Dichte der *dangling bonds* wurden  $N_{0d} = 2,5(1) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  ( $N_d = 2,1(1) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) erhalten.

Die aus Photoleitung bestimmten Defektdichten im *a*-Si:H-Volumen sind hier vergleichbar hoch wie die mit CFSYS bestimmten. Dies steht im Gegensatz zu Angaben in der Literatur (z. B. Winer u. a. 1988a), wonach NUV-PES an intrinsischen *a*-Si:H-Schichten Hinweise auf erhöhte Defektkonzentrationen nahe der Oberfläche liefert. Es ist zu vermuten, dass die Ursache für dieses Resultat kein Messfehler ist, sondern dass die untersuchten Schichten von deutlich schlechterer Qualität sind als die in der Literatur verwendeten. Darauf liefert bereits die große Urbachenergie von über 60 meV einen Hinweis. Messungen bei Raumtemperatur mit Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) an unter den gleichen Bedingungen deponierten *i*-*a*-Si:H-Schichten von 300 nm Dicke ergeben

in der Tat eine Dichte von  $\sim 9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ungepaarten Spins in *dangling bonds*<sup>9</sup>. Da von der ESR nur die gebrochenen Bindungen mit ungepaarten Spins „gezählt“ werden, ist die tatsächliche *dangling bond*-Dichte höher, z. B. finden Stutzmann u. a. etwa einen Faktor von 1–1,5 Größenordnungen zwischen Defektdichten aus Raumtemperatur-ESR und solchen aus *photothermal deflection spectroscopy* (PDS) (Stutzmann u. a. 1987, Fig. 18). Die von Petter gemessenen Spindichten sind also gut mit der aus der Photoleitungsmessung erhaltenen Volumen-Defektdichte von  $\sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  zu vereinbaren.

Für die hohe Defektdichte kommen verschiedene Ursachen in Frage, die wahrscheinlichsten sind:

- Aufgrund von Kontamination mit Restgas-Atomen eine generell schlechtere Qualität der bei Basisdrücken  $p_B$  um  $10^{-7}$  mbar gewachsenen Schichten im Vergleich zur Literatur (dort:  $p_B \sim 10^{-10}$  mbar). In der Tat wurde bei SIMS-Untersuchungen (hier nicht gezeigt) an unter sonst gleichen Bedingungen bei einem Basisdruck von  $p_B = 2,6 \times 10^{-7}$  mbar deponierten Schichten eine Sauerstoff-Kontamination von  $[\text{O}] \sim 5,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , bei  $p_B \sim 10^{-6}$  mbar dagegen von  $[\text{O}] \sim 4,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  gefunden.
- Eine Kontamination aufgrund von Dotierverschleppung, weil in der benutzten PECVD-Kammer – nach Ätzen mit  $\text{NF}_3$  – auch Phosphor-dotierte Schichten abgeschieden werden. Hierfür spricht auch die Lage des Fermi-niveaus deutlich oberhalb der Bandlücken-Mitte. In der Dissertation von Laades (2005) wurde bereits das Problem der mangelnden Reproduzierbarkeit von Depositionsserien in dieser Anlage angesprochen.

Wie in diesem Kapitel dargestellt wurde, steht mit Photoleitungsmessungen und der Photoelektronenspektroskopie und das geeignete Werkzeug zur Verfügung, um neben grundlegenden physikalischen Fragen wie der nach den Eigenschaften ultradünner *a*-Si:H-Schichten und ihrer Grenzfläche zum Substrat – dies sind die Themen der folgenden zwei Kapitel – auch eher technologische Fragen der Prozessoptimierung wie die der Kontamination zu klären.

---

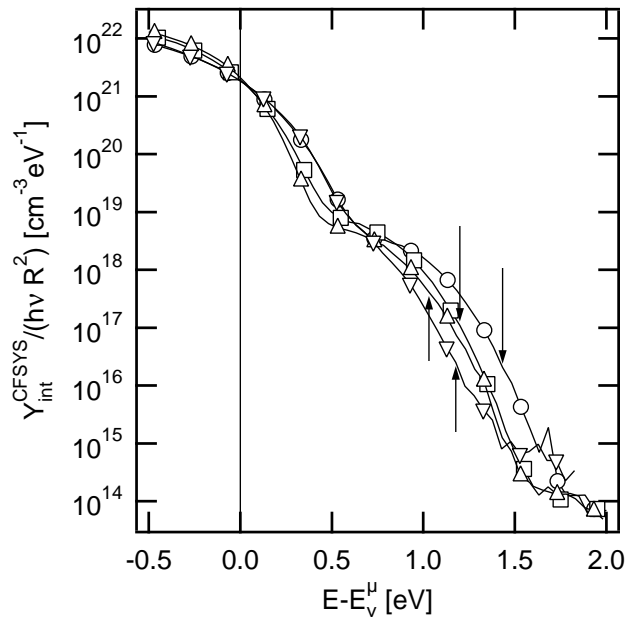
<sup>9</sup>Messung mit X-Band cw-ESR (E580, Fa. Bruker) gegen Si-Spinstandard (Petter 2006).

### 3 Zustandsdichte ultradünner $a$ -Si:H-Schichten

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen sind die ersten systematischen Untersuchungen ultradünner ( $\sim 10$  nm)  $a$ -Si:H-Schichten auf kristallinem Silizium-Substrat mit Nah-UV-Photoelektronenspektroskopie (NUPS). Wie in Kapitel 1 dargestellt, liefert diese Variante der Photoelektronenspektroskopie mit ihrer Informationstiefe von einigen nm für solch dünne Schichten eine über die gesamte Schichtdicke integrierte Zustandsdichte (mit exponentieller Gewichtung des Abstands von der Oberfläche) sowie die Lage des Ferminiveaus relativ zu den Bandkanten. Experimentell (Scherff u. a. 2002) und durch Simulationsrechnungen (Froitzheim 2003) konnte gezeigt werden, dass die optimale  $a$ -Si:H-Emitter-Schichtdicke in  $a$ -Si:H/ $c$ -Si-Heterostruktur-Solarzellen im Bereich von 7–10 nm liegt. Die Standard-Emitterdicke für die am Hahn-Meitner-Institut prozessierten  $a$ -Si:H/ $c$ -Si-Hochleistungszellen liegt bei 10 nm, so dass die in diesem Abschnitt diskutierten Untersuchungen direkt für die technologische Praxis relevant sind.

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie sich Variationen der Präparationsbedingungen auf die aus PES-Messungen bestimmten  $a$ -Si:H-Materialparameter auswirken. Dazu wird zunächst eine Serie intrinsischer ( $i$ -)  $a$ -Si:H-Schichten mit Variation der Probertemperatur diskutiert. Anschließend wird gezeigt, zu welchen Änderungen in der gemessenen Zustandsdichte die  $n$ - bzw.  $p$ -Dotierung der dünnen Schichten führt, und schließlich wird besprochen, welche Unterschiede sich durch die Variation der Depositionstemperatur bei  $n$ -dotierten Schichten im Vergleich zu den intrinsischen Schichten ergeben.

Die Depositionstemperatur-Serien der  $i$ - und  $n$ -dotierten Schichten wurden gemeinsam mit A. Laades untersucht. Dabei sollte die in der Einleitung angesprochene Frage geklärt werden, ob sich Veränderungen der Zustandsdichte und der Lage des Fermi-niveaus in der  $a$ -Si:H-Schicht auch auf die Bandverbiegung im  $c$ -Si-Substrat und die Rekombinationseigenschaften der  $a$ -Si:H/ $c$ -Si-Grenzfläche auswirken. Der Bezug zu den in der Dissertation von Laades (2005) vorgestellten Messungen der Oberflächen-Photospannung (*surface photovoltage* - SPV) wird im Anschluss an die PES-Messungen hergestellt.



**Abbildung 3.1:** CFSYS-Messungen an intrinsischen *a*-Si:H-Schichten mit Variation der Substrattemperatur  $T_{\text{sub}}$ : 65 °C (○), 150 °C (□), 230 °C (Δ), 300 °C (∇). *a*-Si:H-Schichtdicke 11–17 nm. Pfeile markieren die jeweilige Lage des Fermi-Niveaus.

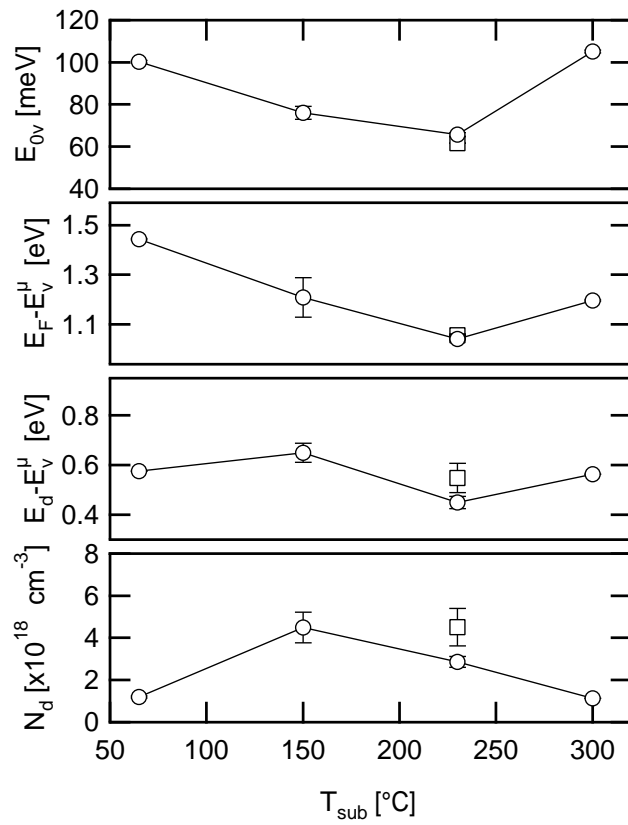
### 3.1 intrinsische *a*-Si:H-Schichten

Die folgenden Messungen wurden an einer Probenserie durchgeführt, die unter Variation der Substrattemperatur  $T_{\text{sub}} = 65\text{--}300\text{ °C}$  auf  $\langle 111 \rangle$ -orientierten, im Zonenschmelz-(float zone-)Verfahren gezogenen und mit Bor dotierten ( $\rho = 0,5\text{--}1\ \Omega\text{cm}$ ) Wafern deponiert wurden<sup>1</sup>.

Abbildung 3.1 zeigt eine Übersicht über die CFSYS-Messungen an dieser Probenserie. Die Daten wurden bei  $E_v^H$  entsprechend der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Prozedur auf eine Zustandsdichte normiert; in der Abbildung ist  $E_v^H$  auch der Ursprung der Abszisse. Die Auftragung zeigt, dass sich mit Variation der Temperatur im Wesentlichen die Urbach-Energie (Steigung im Intervall  $E - E_v^H = 0,0$  bis  $\sim 0,6$  eV) ändert. Sie wird bei  $T_{\text{sub}} = 230\text{ °C}$  minimal. Die Dichte der tiefen Defekte ändert sich nur unwesentlich, gleiches gilt für den Mittelpunkt ihrer Verteilung. Die Fermi-Energie folgt dem Trend der abnehmenden Urbachenergie, bei  $E_F$  liegen die Defektdichten im Bereich von  $10^{16}\text{--}10^{17}\text{ cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ .

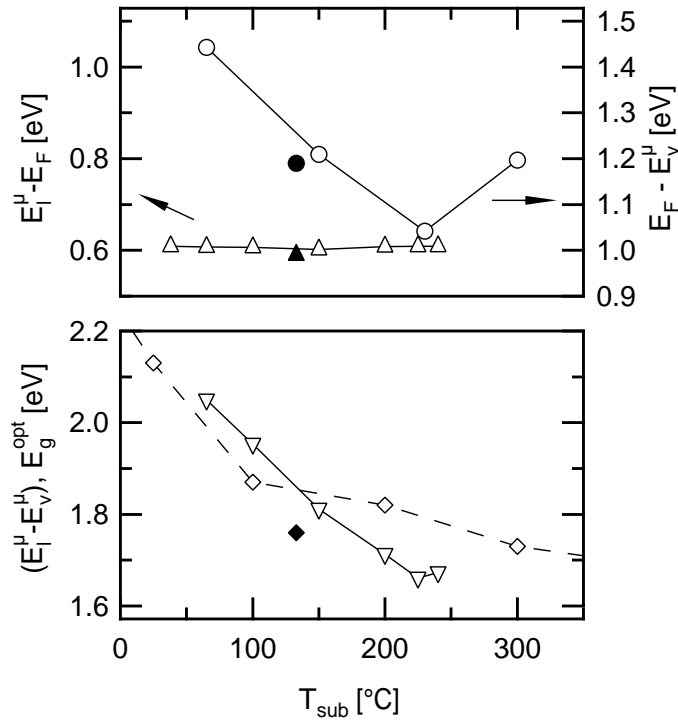
Die aus der Auswertung erhaltenen Parameter sind in Abbildung 3.2 als Funktion der Substrattemperatur  $T_{\text{sub}}$  aufgetragen. Die Urbachenergie und der Abstand zwischen der Valenzband-Beweglichkeitskante und dem Fermi-Niveau  $E_F - E_v^H$  haben ein Minimum bei  $T_{\text{sub}} = 230\text{ °C}$ :  $E_{0v} = 66(1)\text{ meV}$  und  $E_F - E_v^H = 1,04(6)\text{ eV}$ . Für Depositionstemperaturen  $\neq 230\text{ °C}$  verschiebt sich  $E_F$  um maximal  $\sim 400\text{ meV}$  in Richtung der Leitungsbandkante. Die integrierte Dichte der gaußförmigen Defektvertei-

<sup>1</sup>Zu den Prozessparametern siehe Anhang C, Probenserie La22-5...9.



**Abbildung 3.2:** Auswertung der PES-Messungen aus Abb. 3.1 ( $\circ$ ). Aufgetragen sind die Urbach-Energie  $E_{0v}$ , die Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  und des Zentrums der Verteilung tiefer Defekte  $E_d$  relativ zur Valenzband-Mobilitätskante  $E_V^H$  sowie die integrierte Dichte  $N_d$  der gaußförmigen Defektverteilung als Funktion der Substrattemperatur  $T_{\text{sub}}$ .  $\square$ : entsprechende Daten der Referenzprobe Sch04 (300 nm *i*-*a*-Si:H) aus Kap. 2.





**Abbildung 3.3:** Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  relativ zur Valenzband-Mobilitätskante  $E_V^H$  ( $\circ$ , aus Abb. 3.2),  $E_F$  relativ zur Leitungsband-Mobilitätskante  $E_1^H$  ( $\Delta$ , aus Messungen der Dunkel-leitfähigkeit (Laades 2005)) sowie die daraus errechnete Bandlücke  $E_V^H - E_1^H$ . Zum Vergleich: das Tauc-gap  $E_g^{\text{opt}}$  nach (Myburg und Swanepoel 1987) ( $\diamond$ ) und die entsprechenden Daten zur 300 nm-Probe aus Kap. 2 (gefüllte Symbole). Alle Ordinaten zeigen Intervalle gleicher Breite.

lung bei  $T_{\text{sub}} = 230^\circ\text{C}$  beträgt  $N_d = 2,9(3) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (Defektdichte im Maximum:  $N_{0d} = 3,9(2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ) und ändert sich mit der Depositionstemperatur um eine knappe halbe Größenordnung (man beachte die lineare Ordinate in Abb. 3.2). Sie durchläuft allerdings im Gegensatz zu den anderen Parametern ein Maximum, das bei  $150^\circ\text{C}$  liegt.

Von Laades (2005) wurden an unter vergleichbaren Bedingungen im Temperaturbereich  $T_{\text{sub}} = 35\text{--}240^\circ\text{C}$  abgeschiedenen *i-a*-Si:H-Schichten von  $\sim 100$  nm Dicke Messungen der Dunkelleitfähigkeit durchgeführt und nach Gl. (2.10) ausgewertet. Das Resultat, die Aktivierungsenergie  $E_\sigma$ , die wie üblich mit dem Abstand  $E_1^H - E_F$  identifiziert wurde, ist zusammen mit  $E_F - E_V^H$  aus den CFSYS-Messungen in Abb. 3.3 aufgetragen.  $E_1^H - E_F$  hat ein Minimum bei  $150^\circ\text{C}$  und variiert nur geringfügig (von 602 bis 609 meV). Alle Ordinaten zeigen Intervalle mit identischer Breite; man sieht, dass die Änderungen von  $E_1^H - E_F$  gegenüber denen relativ zur Valenzbandkante,  $E_F - E_V^H$ , zu vernachlässigen sind.

Die Summe der beiden Abstände sollte (näherungsweise vgl. die Diskussion in diesem Kapitel und in Anhang B.5) die Beweglichkeitslücke  $E_g^H$  ergeben. Diese stimmt wie bereits diskutiert mit einer Unsicherheit von einigen 10 meV mit dem Tauc-gap  $E_g^{\text{opt}}$  überein.

$E_1^H - E_V^H$  nimmt mit der Depositionstemperatur um etwa 400 meV ab und erreicht bei  $T_{\text{sub}} = 230^\circ\text{C}$  mit 1,66 eV ein Minimum.  $E_F - E_V^H$  liegt für diese Temperatur 0,21 eV oberhalb der Mitte der über  $E_1^H - E_V^H$  definierten Bandlücke.

Die Daten für  $E_1^H - E_V^H$  an den dünnen Schichten können mit der im vorherigen Kapitel an einer 300 nm-*a*-Si:H-Schicht bestimmten Bandlücke nach Tauc verglichen werden: Die 300 nm-Schicht wurde bei  $T_{\text{sub}} = 133^\circ\text{C}$  deponiert, die Photoleitungs-Messung ergab  $E_g^{\text{opt}} = 1,76(5)$  eV (Abschn. 2.4;  $\blacklozenge$  in Abb. 3.3 unten). Interpoliert man linear zwischen den beiden Datenpunkten  $E_1^H - E_V^H$  für  $T_{\text{sub}} = 100$  bzw.  $150^\circ\text{C}$ , dann erhält man mit  $(E_1^H - E_V^H)(133^\circ\text{C}) = 1,86$  eV einen Wert, der die optische Bandlücke der 300 nm-Schicht um 100 meV übersteigt.

In Abb. 3.3 sind zum Vergleich Literaturdaten (Myburg und Swanepoel 1987)<sup>2</sup> zur Variation von  $E_g^{\text{opt}}$  mit der Depositionstemperatur angegeben. Man sieht, dass die Literaturdaten den gleichen Trend wie  $E_1^H - E_V^H$  zeigen, allerdings ist die Variation im  $T_{\text{sub}}$ -Intervall, für das Werte von beiden Messungen vorliegen, mit 200 meV nur halb so groß. Auch das Minimum bei  $\sim 230^\circ\text{C}$  wird nur in den hier gemessenen Daten gefunden:  $E_g^{\text{opt}}$  nimmt nach der zitierten Arbeit streng monoton mit  $T_{\text{sub}}$  ab.

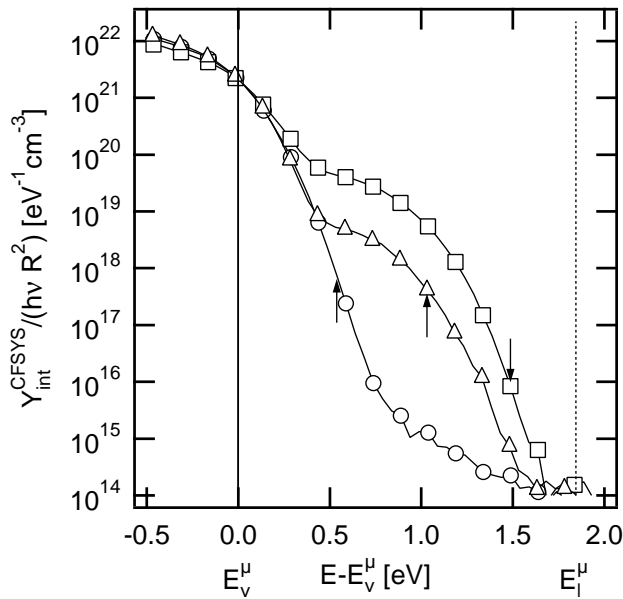
### 3.2 $p^+/n^+$ -dotierte *a*-Si:H-Schichten

Abbildung 3.4 zeigt, wie sich die NUPS-Spektren ändern, wenn die ultradünnen Schichten dotiert werden. Die für diesen Vergleich ausgewählten dotierten Proben zeigen in Bezug auf  $E_F - E_V^H$  in etwa die Extremalpositionen aller im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Messungen. Dargestellt sind die CFSYS-Spektren je einer intrinsischen, *n*- und *p*-dotierten,  $\sim 10$  nm dünnen Schicht auf *c*-Si (*float zone*-Material,  $\langle 111 \rangle$ -orientiert)<sup>3</sup>. Die Gasphasen-Dotierung beträgt in beiden Fällen  $10^4$  ppm, Dotiergase waren Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) bzw. Phosphin ( $\text{PH}_3$ )<sup>4</sup>. Es wurde jeweils auf entgegengesetzt dotierte Substrate deponiert, d. h. *p*-*a*-Si:H auf *n*-*c*-Si, *i*-*a*-Si:H – nach den Ergebnissen des letzten Abschnitts leicht *n*-dotiert – auf *p*-*c*-Si und *n*-*a*-Si:H auf *p*-*c*-Si. Diese Konfigurationen maximieren die Bandverbiegung und die Weite der Raumladungszone im *c*-Si-Substrat. Für die *a*-Si:H-Schicht ist aufgrund der hohen Konzentration von Defekten in der Umgebung des Fermi-

<sup>2</sup>Die Proben waren mit PECVD bei 13,56 MHz auf Corning 7059 Glassubstrate abgeschiedene *i*-*a*-Si:H-Schichten, HF-Leistungsdichte  $500 \text{ mW/cm}^{-2}$ , Wachstumsrate  $12 \text{ \AA/s}$ .

<sup>3</sup>Probendetails: s. Anhang C, Proben La22-7 (*i*), *a*-Si\_10 (*n*), KoDEV07 (*p*). Die intrinsische Probe ist auch in Abb. 3.1, die *n*-dotierte in Abb. 3.5 zu sehen.

<sup>4</sup>Das Ausgangs-(*precursor*-)Gas für die Silizium-Abscheidung ist Silan,  $\text{SiH}_4$ .  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{PH}_3$  werden als 0,5%ige Verdünnung in Wasserstoff verwendet. Das Hauptelement im PECVD-Reaktor ist also Wasserstoff. Die im Folgenden angegebenen Gasphasenkonzentrationen setzen aber nur Si und die Dotanden in Beziehung zueinander, d. h. angegeben ist immer  $[\text{B}_2\text{H}_6] / [\text{SiH}_4]$  bzw.  $[\text{PH}_3] / [\text{SiH}_4]$ . SIMS-Untersuchungen an 2000 ppm P- und B-dotierten Schichten im Zusammenhang mit den Messungen der Sauerstoff-Kontamination haben gezeigt, dass die in die Schicht eingebaute Konzentration von Dotieratomen bis auf einen Faktor  $\sim 3$  mit der Gasphasenkonzentration übereinstimmt. Davon zu unterscheiden ist die Konzentration der elektrisch aktiven, zur Dotierung beitragenden Atome: Die Dotiereffizienz liegt für die in der vorliegenden Arbeit benutzten Dotierungen zwischen 0,1 und 1% (Stutzmann u. a. 1987).



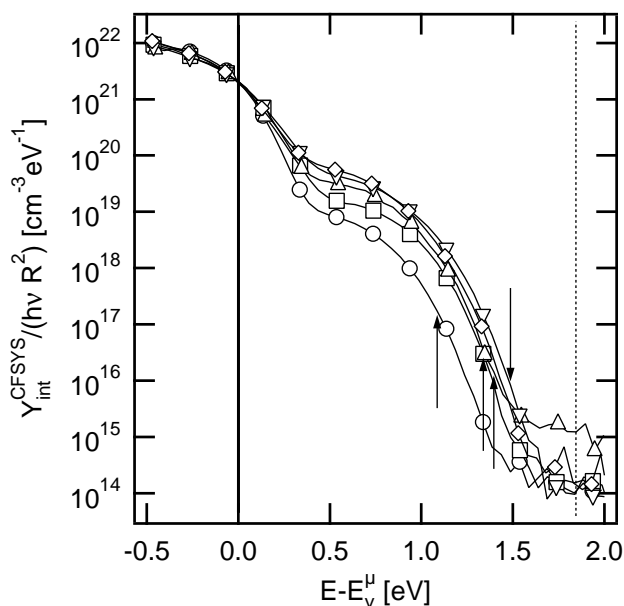
**Abbildung 3.4:** CFSYS-Messungen an je einer mit  $10^4$  ppm  $\text{B}_2\text{H}_6$  *p*-dotierten ( $\circ$ ;  $T_{\text{sub}} = 210$  °C), einer intrinsischen ( $\Delta$ ;  $T_{\text{sub}} = 230$  °C) und einer mit  $10^4$  ppm  $\text{PH}_3$  *n*-dotierten ( $\square$ ;  $T_{\text{sub}} = 170$  °C),  $\sim 10$  nm dünnen *a*-Si:H-Schicht. Pfeile markieren die jeweilige Lage des Fermi-Niveaus, vertikale Linien die Valenzband- und die (nicht genau bekannte) Leitungsband-Mobilitätskante.

niveaus, die bei einer Verschiebung von  $E_F$  umgeladen werden müssen, eine wesentlich geringere Bandverbiegung zu erwarten; sie sollte für kleine Defektkonzentrationen größer werden.

Abbildung 3.4 macht deutlich, dass sich auch ultradünne Schichten ähnlich wie dicke *a*-Si:H-Schichten dotieren lassen: Die Position der Fermienergie  $E_F - E_v^{\mu}$  variiert von 0,55(6) eV für die *p*-dotierte über 1,04(6) eV für die intrinsische bis zu 1,49(6) eV für die *n*-Typ Probe. Mit einer Interpolation wie oben erhält man  $E_g^{\mu} = E_1^{\mu} - E_v^{\mu}$  ( $T_{\text{sub}} = 170$  °C) = 1,77 eV. Dann ist für die *n*-*a*-Si:H-Schicht  $E_F - E_1^{\mu} = 0,28$  eV. Damit überstreicht  $E_F$  etwa die Hälfte der Mobilitätslücke. Die Urbachenergie variiert zwischen der *p*-dotierten und der intrinsischen Probe nur wenig,  $E_{0v}^{p\text{-Typ}} = 69(1)$  eV im Vergleich zu  $E_{0v}^{i\text{-Typ}} = 61(1)$  eV, und ist mit  $E_{0v}^{n\text{-Typ}} = 106(1)$  eV bei der *n*-dotierten Probe deutlich erhöht. Die Unterschiede in Bezug auf die integrierte Konzentration besetzter tiefer Defekte (*dangling bonds*) sind noch ausgeprägter:  $N_d$  ist für die *n*-dotierte *a*-Si:H-Schicht gegenüber der intrinsischen um etwa eine Größenordnung erhöht ( $N_d^{i\text{-Typ}} = 2,9(3) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_d^{n\text{-Typ}} = 2,3(1) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Für die *p*-dotierte Schicht liegen die tiefen Defekte im Wesentlichen oberhalb von  $E_F$  (siehe z. B. (Powell und Deane 1996) und die Diskussion zur *a*-Si:H-Zustandsdichte in Abschn. 2.2), sind daher unbesetzt und nicht mit PES zu spektroskopieren.

### 3.3 *n*-dotierte *a*-Si:H-Schichten

Im vorangehenden Abschnitt wurden die für die hier untersuchten Schichten maximal/minimal erreichbaren Abstände des Fermi-Niveaus relativ zu den Bandkanten ge-



**Abbildung 3.5:** CFSYS-Messungen an *a*-Si:H-Schichten mit Variation der Gasphasen-Dotierung  $[\text{PH}_3]/[\text{SiH}_4]$ . 0 ppm ( $\circ$ ),  $1 \times 10^3$  ppm ( $\square$ ),  $3 \times 10^3$  ppm ( $\triangle$ ),  $1 \times 10^4$  ppm ( $\nabla$ ),  $2 \times 10^4$  ppm ( $\diamond$ ). *a*-Si:H-Schichtdicke  $\approx 10$  nm,  $T_{\text{sub}} = 170$  °C. Pfeile markieren die jeweilige Lage des Fermi-Niveaus, vertikale Linien die Valenzband- und die (nicht genau bekannte) Leitungsband-Mobilitätskante.

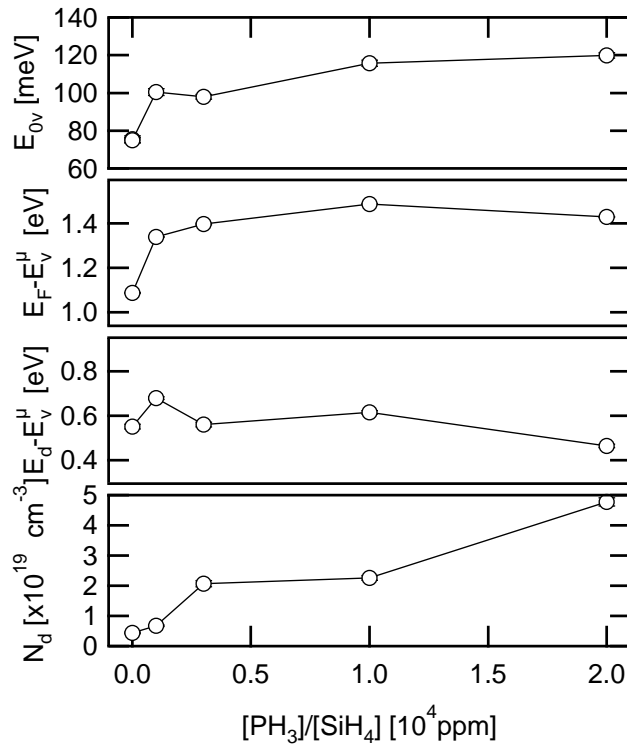
zeigt. Im Folgenden sollen zwei Serien *n*-dotierter Proben vorgestellt werden: Zunächst eine Dotierserie, die Aufschluss gibt über die Wahl der optimalen Schichtdotierung, sowie im Anschluss eine bei der so gefundenen optimalen Dotierung durchgeführte Variation der Depositionstemperatur, um der Frage nachzugehen, ob sich diese genauso verhält wie die in Abschnitt 3.1 diskutierte intrinsische Serie.

### 3.3.1 Variation der Dotierung

Auf  $\langle 111 \rangle$ -orientierten *c*-Si-Substraten wurden *n*-dotierte *a*-Si:H-Schichten mit Dicken von 10,0–10,7 nm bei  $T_{\text{sub}} = 170$  °C unter Variation der Dotierung,  $[\text{PH}_3]/[\text{SiH}_4] = 0$ – $2 \times 10^4$  ppm, deponiert (Probenserie aSi10...14, siehe Anhang C). Abbildung 3.5 zeigt die an diesen Proben gemessenen, bei  $E_v^{\mu}$  auf  $2 \times 10^{21}$  Zustände/ $(\text{cm}^3 \text{eV})$  normierten CFSYS-Spektren. Die Ergebnisse der Auswertung dieser Serie sind in Abb. 3.6 dargestellt.

Die Zustandsdichte verhält sich im Wesentlichen wie (in Analogie zu dicken Schichten) erwartet: Mit steigender Dotierung ist auch für  $E_F - E_v^{\mu}$ ,  $E_{0v}$  und  $N_d$  ein Anstieg zu beobachten, der sich für  $E_{0v}$  bereits bei den niedrigsten untersuchten Dotierungen von  $[\text{PH}_3]/[\text{SiH}_4] = 1$ – $3 \times 10^4$  ppm in der Sättigung befindet ( $E_{0v} = 116(2)$  bzw.  $120(2)$  meV).  $E_F - E_v^{\mu}$  geht dagegen von seinem Extremalwert von  $1,49(1)$  eV bei  $1 \times 10^4$  ppm wieder geringfügig zurück auf  $1,43(1)$  eV bei der  $2 \times 10^4$  ppm-dotierten Probe<sup>5</sup>. Die Dichte tiefer

<sup>5</sup>Der angegebene Fehler  $\sigma_{E_F - E_v^{\mu}}$  berücksichtigt noch nicht die Unsicherheit in der Bestimmung der Lage von  $E_v^{\mu}$  relativ zu  $E_v^t$  siehe Abschnitt B.5. Unter Einbeziehung dieser Fehlerquelle ist  $\sigma_{E_F - E_v^{\mu}} \sim 60$  meV, was aber für die hier angestellten Betrachtungen zur Änderung der Lage von  $E_v^{\mu}$  relativ zu den anderen



**Abbildung 3.6:** Auswertung der CF-SYS-Messungen aus Abb. 3.5. Aufgetragen sind die Urbach-Energie  $E_{0v}$ , die Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  und des Zentrums der Verteilung tiefer Defekte  $E_d$  relativ zur Valenzband-Beweglichkeitskante  $E_v^H$  sowie die integrierte Dichte  $N_d$  der gaußförmigen Defektverteilung als Funktion der Gasphasen-Dotierung  $[PH_3]/[SiH_4]$ .  $a$ -Si:H-Schichtdicke  $\approx 10$  nm,  $T_{\text{sub}} = 170$  °C.

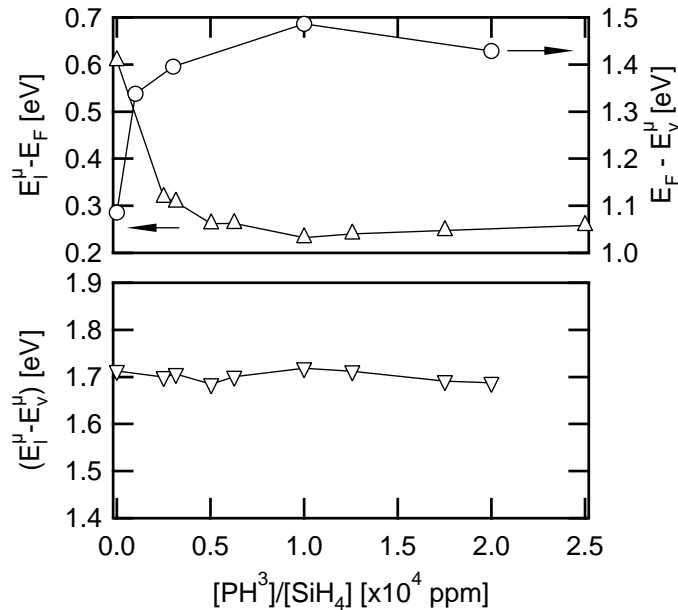
Defekte steigt von  $4,4(2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  für die undotierte um etwa eine Größenordnung bis auf  $4,8(1) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  für die höchstdotierte Probe. Im Gegensatz zu  $E_{0v}$  und  $E_F - E_v^H$ , die die größte Änderung im Bereich der Dotierung von 0 bis 3000 ppm zeigen und dann sättigen, verdoppelt sich  $N_d$  zwischen 1 und  $2 \times 10^4$  ppm noch einmal. Die Mittelpunkt-Lage  $E_d$  der gaußförmigen Defektverteilung ändert sich dagegen nicht wesentlich, sie liegt  $\sim 0,6$  eV oberhalb von  $E_v^H$ .

Auch für diese Schichten muss zur näherungsweise Bestimmung einer Bandlücke auf Leitfähigkeitsmessungen an unter vergleichbaren Bedingungen deponierten, etwa 100 nm dicken  $a$ -Si:H-Schichten auf Glas (Laades 2005) zurückgegriffen werden. Das Ergebnis ist in Abb. 3.7 gezeigt. Man sieht, dass der aus der Leitfähigkeit bestimmte Abstand  $E_1^H - E_F$  genau spiegelbildlich zu  $E_F - E_v^H$  verläuft. Die Summe der beiden Bandkanten-Fermienergie-Abstände ist praktisch unabhängig von der Dotierung, die über die Dotierungen gemittelte Bandlücke ist  $E_1^H - E_v^H = 1,70(1)$  eV.

### 3.3.2 Variation der Depositionstemperatur

Setzt man als Kriterium für die Wahl der „optimalen“ Dotierung von  $n^+$ - $a$ -Si:H-Schichten einen maximalen Abstand des Fermi-niveaus von der Valenzbandkante an, dann sollten

*Proben der Serie nicht von Belang ist.*



**Abbildung 3.7:** Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  relativ zur Valenzband-Mobilitätskante  $E_V^H$  ( $\circ$ , aus Abb. 3.6),  $E_F$  relativ zur Leitungsband-Mobilitätskante  $E_L^H$  ( $\Delta$ , aus Messungen der Dunkelleitfähigkeit (Laades 2005)) sowie die daraus errechnete Bandlücke  $E_V^H - E_L^H$ . Alle Ordinaten zeigen Intervalle gleicher Breite. *a*-Si:H-Schichtdicke  $\approx 10$  nm,  $T_{\text{sub}} = 170$  °C.

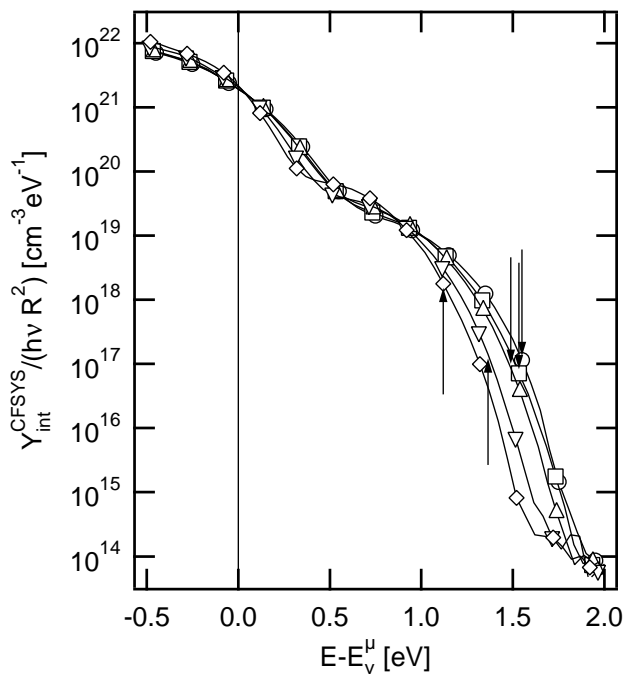
nach den Ergebnissen des letzten Abschnitts die  $10^4$  ppm-dotierten Schichten das Optimum darstellen. Bei dieser Dotierung wurde eine Variation der Depositionstemperatur zwischen  $T_{\text{sub}} = 65$  °C und 300 °C durchgeführt<sup>6</sup>. Die CFSYS-Spektren dieser Serie sind in Abb. 3.8 dargestellt, die daraus bestimmten Parameter  $E_{0v}$ ,  $E_F - E_{0v}$ ,  $E_d - E_{0v}$  und  $N_d$  als Funktion der Substrattemperatur finden sich in Abb. 3.9.

Alle in Abb. 3.9 gezeigten Parameter variieren monoton mit der Depositionstemperatur. Die Urbachenergie nimmt ab von 141(3) meV auf 76(1) meV, während die Dichte tiefer Defekte um etwa eine Größenordnung ansteigt von  $N_d = 7,3(2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  auf  $5,3(2) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Gleichzeitig verschiebt sich der Mittelpunkt der Defektverteilung um  $\sim 400$  meV Richtung Valenzbandkante, und das Fermi-niveau folgt diesem Trend: Von Leitungsbandkanten-nahen 1,55(1) eV variiert  $E_F - E_V^H$  über 1,36 eV bei 210 °C bis 1,12(2) eV bei 300 °C. Der größte Anstieg der Defektdichte  $N_d$  liegt wie schon in der intrinsischen  $T_{\text{sub}}$ -Serie beim Übergang von 210 °C zu 300 °C.

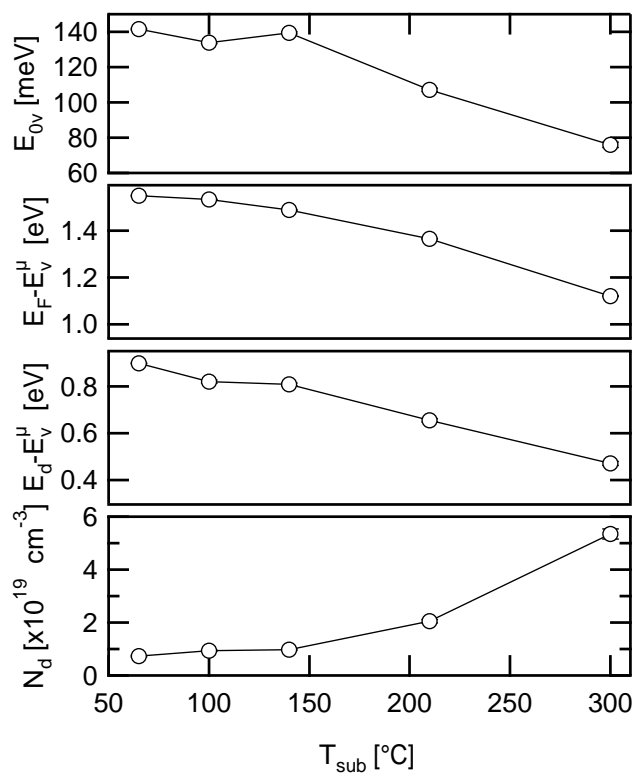
### 3.4 Korrelation der *a*-Si:H-Zustandsdichte mit den Eigenschaften der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche

Wie bereits erwähnt, sind insbesondere die Eigenschaften der amorph-kristallinen Grenzfläche bestimmend für die Leistungsfähigkeit von Bauteilen wie *a*-Si:H/*c*-Si-Heterostruktur-Solarzellen. Photoelektronenspektroskopische Messungen charakterisieren die ultradünne *a*-Si:H-Schicht und liefern damit einen Baustein im Verständnis der Grenzflächen-

<sup>6</sup>Serie La09-1...6, Schichtdicke  $d_{a\text{-Si:H}} = 6\text{--}13$  nm, siehe Anhang C.



**Abbildung 3.8:** CFSYS-Messungen an  $n^+$ -*a*-Si:H-Schichten ( $10^4$  ppm P) mit Variation der Substrattemperatur  $T_{\text{sub}}$ :  $65^\circ\text{C}$  ( $\circ$ ),  $100^\circ\text{C}$  ( $\square$ ),  $140^\circ\text{C}$  ( $\triangle$ ),  $210^\circ\text{C}$  ( $\nabla$ ),  $300^\circ\text{C}$  ( $\diamond$ ). *a*-Si:H-Schichtdicke 6–13 nm. Pfeile markieren die jeweilige Lage des Fermi-Niveaus, die vertikale Linie die Valenzband-Mobilitätskante.



**Abbildung 3.9:** Auswertung der PES-Messungen an  $n^+$ -*a*-Si:H-Schichten ( $10^4$  ppm  $\text{PH}_3$ ) aus Abb. 3.8. Aufgetragen sind die Urbach-Energie  $E_{0v}$ , die Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  und des Zentrums der Verteilung tiefer Defekte  $E_d$  relativ zur Valenzband-Mobilitätskante  $E_v^H$  sowie die integrierte Dichte  $N_d$  der gaußförmigen Defektverteilung als Funktion der Substrattemperatur  $T_{\text{sub}}$ .

eigenschaften. Von A. Laades konnte in seiner Dissertation (Laades 2005) durch zeitaufgelöste SPV-Messungen und unter Einbeziehung der in diesem Kapitel vorgestellten CFSYS-Messungen gezeigt werden, dass die Passivierung der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche und die Bandverbiegung im kristallinen Substrat von den „Volumen“-Eigenschaften der ultradünnen *a*-Si:H-Schichten abhängen.

In diesem Abschnitt soll, anknüpfend an die Untersuchungen in (Laades 2005), untersucht werden, ob die in den vorangehenden Abschnitten mit PES ermittelten *a*-Si:H-Schichteigenschaften mit SPV-Messungen der Grenzflächeneigenschaften korrelieren. Dabei werden im Vergleich zur Laadesschen Arbeit einige Inkonsistenzen durch korrekte Berücksichtigung der PES-Spektrometer-Auflösung und die verbesserte Bestimmung der Lage von  $E_V^H$  beseitigt.

Die Ergebnisse des Abschnitts leiten über zum folgenden Kapitel mit PES-Messungen an *a*-Si:H-Schichten, deren Dicke die PES-Informationstiefe unterschreitet: Für diese Messungen stellt sich die Frage, inwieweit *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzflächenzustände zum Gesamtsignal beitragen. Die SPV-Messungen liefern mit der Bestimmung einer oberen Grenze für die Grenzflächen-Zustandsdichte die notwendige Information zur Abschätzung dieses Beitrags.

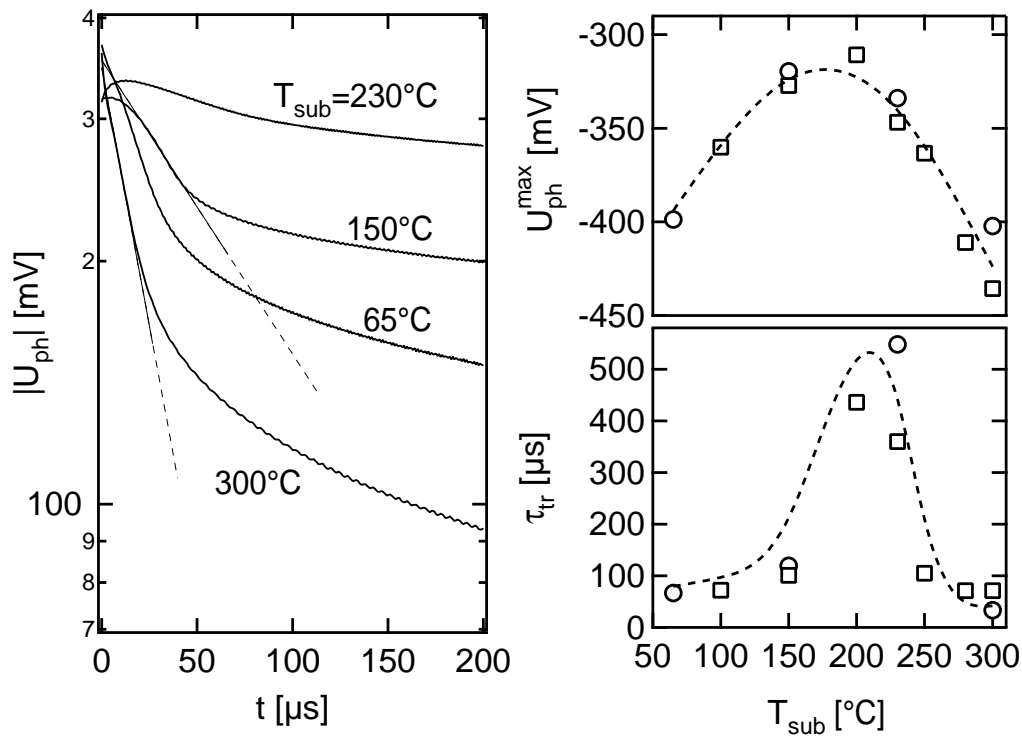
### 3.4.1 intrinsische *a*-Si:H-Schichten

An der in Abschnitt 3.1 besprochenen *i*-*a*-Si:H/*p*-*c*-Si-Depositionstemperatur-Serie wurden unmittelbar nach Abschluss der PES-Messungen und dem Ausschleusen aus dem UHV-System Messungen der transienten Oberflächenphotospannung (experimentelle Details: Abschnitt 1.5 und (Laades 2005)) durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt Abb. 3.10: Links ist in halblogarithmischer Auftragung der Verlauf des Betrags der Photospannungs-Transiente  $U_{\text{ph}}(t)$  über der Zeit dargestellt. Da die Bandverbiegung im kristallinen Substrat negativ ist, erhält man auch negative Photospannungen. Für die halblogarithmische Darstellung wird daher der Betrag  $|U_{\text{ph}}(t)|$  gebildet. Der Zeitpunkt  $t = 0$  markiert das Ende des Beleuchtungspulses<sup>7</sup>. Aus der Transiente kann man zunächst die rechts gegen  $T_{\text{sub}}$  aufgetragene (betragsmäßig) maximale Photospannung  $U_{\text{ph}}^{\text{max}}$  ablesen. Die halblogarithmische Darstellung zeigt außerdem, dass die ersten  $\sim 50 \mu\text{s}$  des Abfalls der Photospannung nach dem Ende des Beleuchtungspulses exponentiell verlaufen, und durch eine entsprechende Anpassung (gezeigt für die Transienten der bei  $150^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$  deponierten Proben) kann die Zeitkonstante des initialen schnellen Abfalls  $\tau_{\text{tr}}$  bestimmt werden. Diese Zeitkonstante ist ebenfalls in Abb. 3.10 dargestellt. Für Zeiten  $t > 50\text{--}100 \mu\text{s}$  schließt sich ein langsames Abklingen an, das Einfang-Reemissions-Prozessen an tiefen Haftstellen zugeordnet

<sup>7</sup>Die Pulslänge der Beleuchtung beträgt 160 ns, auf der  $\mu\text{s}$ -Zeitskala in Abb. 3.10 wird der Anstieg von  $U_{\text{ph}}$  mit der Beleuchtung also nicht mehr aufgelöst.





**Abbildung 3.10:** Links: SPV-Transienten der *i*-*a*-Si:H-Depositionstemperatur-Serie (Proben La22-5...9, Substrat  $\langle 111 \rangle$ -orientiert) – halblogarithmische Skala. Rechts: Oberflächenphotospannung  $U_{ph}^{max}$  unmittelbar nach dem Ende des Laserpulses und Zeitkonstante  $\tau_{tr}$  des initialen schnellen Abklingens.  $\circ$ : Auswertungen der gezeigten Transienten,  $\square$ : entsprechende Daten für *i*-*a*-Si:H auf  $\langle 100 \rangle$ -orientiertem Substrat, aus (Laades 2005).

wurde, im Folgenden aber nicht weiter diskutiert werden soll.

Bei den hier untersuchten Proben wurden die *a*-Si:H-Schichten auf  $\langle 111 \rangle$ -orientierten *c*-Si-Substraten deponiert. Eine entsprechende Depositionstemperatur-Serie (bis auf die Temperatur identische Depositionsparameter) auf  $\langle 100 \rangle$ -orientierten Substraten wurde in der Dissertation von Laades ebenfalls durch Auswertung transienter SPV-Messungen untersucht, die Ergebnisse sind in der Abbildung durch Quadrate ( $\square$ ) dargestellt.

Beide Probenserien zeigen, dass für Depositionstemperaturen von etwa 200–230 °C die Photospannung  $U_{\text{ph}}^{\text{max}}$  ein ausgeprägtes Minimum (ihr Betrag ein Maximum) hat.  $\tau_{\text{tr}}$  durchläuft um 200 °C ein deutliches Maximum. Für die hier vermessene Serie auf  $\langle 111 \rangle$ -Substrat erreicht  $|U_{\text{ph}}^{\text{max}}|$  einen Minimalwert von 334 mV bei  $T_{\text{sub}} = 230$  °C, die  $\langle 100 \rangle$ -Substrat-Serie von Laades sogar 311 meV bei einer optimalen Depositionstemperatur von  $T_{\text{sub}} = 200$  °C. Für  $T_{\text{sub}} = 100$  °C bzw. 300 °C steigt  $|U_{\text{ph}}^{\text{max}}|$  um 88 meV bzw. 125 meV.

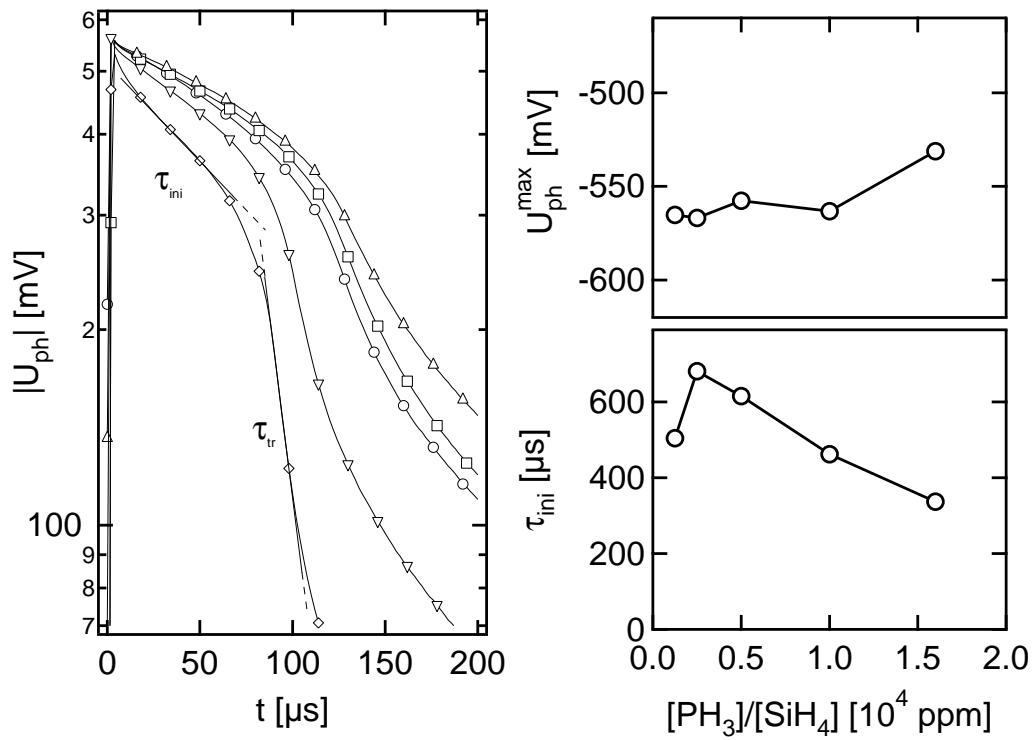
### 3.4.2 *n*-dotierte *a*-Si:H-Schichten – Dotierserie

Auch für Probenserien mit variierender Phosphor-Dotierung der *a*-Si:H-Schicht wurden von Laades Messungen der transienten Photospannung durchgeführt. Die Schichten wurden bei 210 °C auf  $\langle 100 \rangle$ -orientierten *float zone* Wafern ( $\rho = 3\text{--}4$  Ωcm) deponiert, dabei wurde die Gasphasendotierung von  $[\text{PH}_3]/[\text{SiH}_4] = 1,25 \times 10^3$  ppm bis  $1,6 \times 10^4$  ppm variiert.

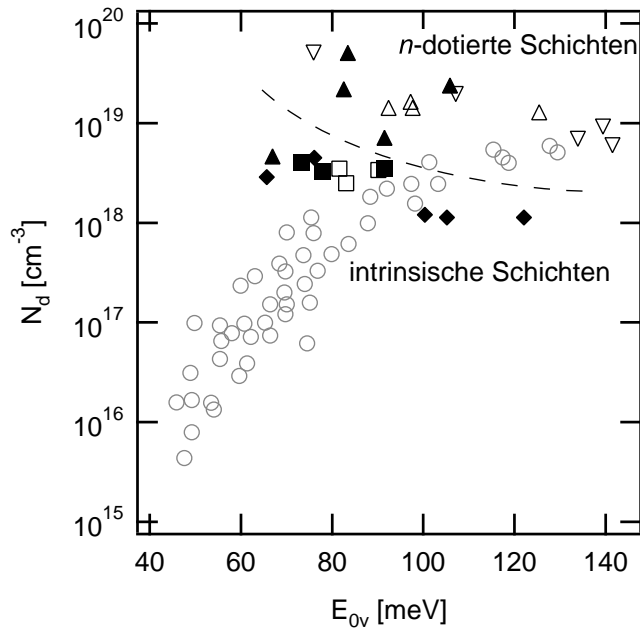
Abbildung 3.11 zeigt die Transienten (links) und die Auswertung bezüglich der maximalen Photospannung  $U_{\text{ph}}^{\text{max}}$  und Zeitkonstante des exponentiellen Abklingens (rechts) einer solchen Messung. Die Transienten haben einen etwas anderen Verlauf als die der *i*-*a*-Si:H-Schichten: Zwischen dem Ende des Beleuchtungspulses ( $t = 0$ ) und dem schnellen Abklingen, hier bei  $t \sim 100\text{--}150$  μs, liegt ein Bereich, in dem  $U_{\text{ph}}$  wesentlich langsamer abfällt. Auch dieses Plateau kann durch eine Zeitkonstante charakterisiert werden, hier als  $\tau_{\text{ini}}$  bezeichnet. Von Laades (2005) wurde gezeigt, dass für *n*-dotierte Schichten sowohl diese Zeitkonstante als auch das  $\tau_{\text{tr}}$  des anschließenden schnellen Abklingens mit den Grenzflächen-Rekombinationseigenschaften korreliert.

Die Auswertung der Transienten zeigt, dass der Betrag der maximalen Photospannung mit  $|U_{\text{ph}}^{\text{max}}| = 567$  mV (für  $2,5 \times 10^3$  ppm) fast doppelt so groß ist wie für die intrinsischen *a*-Si:H-Schichten des letzten Abschnitts. Es ist nur eine geringe Variation der maximalen Photospannung mit der Dotierung zu beobachten: Der Betrag  $|U_{\text{ph}}^{\text{max}}|$  nimmt für die höchstdotierte Schicht um  $\sim 5\%$  ab. Man beachte, dass in den Auftragungen der Abb. 3.10 und 3.11 die  $U_{\text{ph}}^{\text{max}}$ -Ordinaten in beiden Fällen ein Intervall von 160 meV zeigen.  $U_{\text{ph}}^{\text{max}}$  kann auf ca. 2–3 % genau gemessen werden, so dass nicht klar ist, ob die Abnahme mit steigender Dotierung signifikant ist. Weitere Dotierserien in der Arbeit von Laades zeigen ebenfalls keinen eindeutigen Trend in der Variation von  $U_{\text{ph}}^{\text{max}}$  mit  $[\text{PH}_3]/[\text{SiH}_4]$ .

Die Zeitkonstante des Plateaus  $\tau_{\text{ini}}$  zeigt im Gegensatz zu  $U_{\text{ph}}^{\text{max}}$  einen deutlichen



**Abbildung 3.11:** Links: SPV-Transienten einer  $n$ - $a$ -Si:H-Dotierserie (Proben La031-10...18 aus (Laades 2005), Substrat  $\langle 100 \rangle$ -orientiert,  $T_{sub} = 210$  °C) – halblogarithmische Skala. Dotierungen  $[PH_3]/[SiH_4] = 1250$  ppm ( $\circ$ ), 2500 ppm ( $\square$ ), 5000 ppm ( $\triangle$ ), 10000 ppm ( $\nabla$ ), 16000 ppm ( $\diamond$ ). Rechts: Oberflächenphotospannung  $U_{ph}^{max}$  unmittelbar nach dem Ende des Laserpulses und Zeitkonstante  $\tau_{ini}$  des initialen langsamen Abklingens.



**Abbildung 3.12:** Auftragung der integrierten Dichte tiefer Defekte (*dangling bonds*) gegen die Urbachenergie  $E_{0v}$  für alle in dieser Arbeit gezeigten CFSYS-Messungen (einschließlich der des Folgekapitels): *n*-*a*-Si:H-Dotierserie (▲), *n*-*a*-Si:H-Temperaturserie (▽), *n*-*a*-Si:H/*p*-*c*-Si=Dickenserie (△), *i*-*a*-Si:H-Temperaturserie (◆), *i*-*a*-Si:H/*p*-*c*-Si=Dickenserie (□), *i*-*a*-Si:H/*n*-*c*-Si=Dickenserie (■). Zum Vergleich: Daten aus (Stutzmann 1989), bestimmt aus Messungen der optischen Absorption an dicken Schichten (○).

Trend, der auch mit begleitenden Photolumineszenz-Messungen korreliert (Laades 2005, Kap. 5.3.4):  $\tau_{\text{ini}}$  durchläuft ein Maximum bei  $[\text{PH}_3]/[\text{SiH}_4] = 2,5 \times 10^2$  ppm, um danach mit ansteigender Dotierung monoton zu fallen. Gleiches gilt auch für  $\tau_{\text{tr}}$  (hier nicht aufgetragen).

## 3.5 Diskussion

### 3.5.1 intrinsische *a*-Si:H-Schichten – Urbachenergie und *dangling bond*-Dichte

Wie schon im vorangehenden Kapitel für die 300 nm *i*-*a*-Si:H-Schicht, so wurde auch bei den dünnen Schichten eine für intrinsisches Material hohe Urbachenergie (minimal 61(1) meV) und Defektdichte ( $N_d \geq 2,9(3) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) gemessen. Dies gilt für alle im Rahmen dieser Arbeit mit CFSYS untersuchten ultradünnen Schichten, wie durch die Auftragung in Abb. 3.12 deutlich wird: Alle gemessenen Defektdichten für intrinsische *a*-Si:H-Schichten liegen oberhalb von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , die der *n*-dotierten Schichten sogar oberhalb von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Interessanterweise ist  $N_d$  hier praktisch unabhängig von  $E_{0v}$ . Die Abbildung zeigt ebenfalls eine Datensammlung von Stutzmann (1989), wobei dort die optische *subbandgap*-Absorption an dicken Schichten auf Glas gemessen wurde. In den Absorptionsmessungen wird eine Korrelation von  $N_d$  mit  $E_{0v}$  gefunden (Stutzmann 1989; Smith und Wagner 1987, und Zitate darin). Als dafür verantwortlicher Mechanismus wurde die

Umwandlung aller verspannten Bindungen, deren Abstand zur Bandkante größer ist als eine Demarkationsenergie  $E_{db}$ , in gebrochene Bindungen, die zu  $N_d$  beitragen, diskutiert. Die Defektdichte steigt nach diesen Arbeiten etwa mit

$$N_d \propto E_{0v} \exp(-E_{db}/E_{0v}). \quad (3.1)$$

Für eine Urbachenergie von 60–70 meV wären nach Stutzmanns Arbeit Defektdichten von einigen  $10^{16}$  bis  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  zu erwarten, vgl. Abb. 3.12. Die an den hier spektroskopierten Schichten ermittelten Werte für  $N_d$  liegen also im Bereich oder sogar oberhalb der nach der Literatur erwarteten Maximalwerte. Dies gilt auch für die oberflächennahe Defektdichte der im vorangehenden Kapitel vermessenen 300 nm dicken *i-a*-Si:H-Probe auf *c*-Si mit  $N_d = 4,5(9) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Dieser Wert ist mit den an den 10 nm dünnen Schichten gemessenen vergleichbar.

Ähnlich hohe Werte für  $N_d$  werden von Winer und Ley (1987); Winer u. a. (1988a) durch *Total Yield*-Messungen an 0,3–1  $\mu\text{m}$  dicken intrinsischen und *n*-dotierten *a*-Si:H-Schichten gefunden. Auch Siebke u. a. (1991) finden in einer *i-a*-Si:H-Depositionstemperatur-Serie durch *Total Yield*-Messungen eine Defektdichte von  $1\text{--}2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , die für  $T_{\text{sub}} = 100\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$  monoton um  $\sim 25\%$  ansteigt, während  $E_{0v}$  bei  $T_{\text{sub}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$  ein Minimum von  $\sim 63 \text{ meV}$  durchläuft. Es handelt sich dort um PECVD-deponierte Schichten auf Saphir-Substraten, die Schichtdicke ist nicht angegeben. Der Befund bezüglich  $E_{0v}$  entspricht genau dem hier gefundenen, während für  $N_d$  die Größenordnung übereinstimmt, aber ein etwas anderer Trend gefunden wird, siehe Abb. 3.2. Dieser Unterschied kann in Anbetracht der geringen Variation von  $N_d$  auch durch Unterschiede in der Normierung der gemessenen Spektren zustande kommen (siehe Abschn. 2.2.1).

Siebke u. a. haben an ihren Schichten auch optische Absorptionsmessungen mit CPM durchgeführt. Die daraus bestimmten Volumen-Defektdichten liegen etwa eine Größenordnung niedriger als die aus *Total Yield* bestimmten und variieren für den genannten Temperaturbereich um eine Größenordnung, mit einem Minimum von  $\sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei  $T_{\text{sub}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Korrelation entsprechend Gl. (3.1) wird bei Siebke u. a. also für die Volumen-, nicht aber für die oberflächennahen Defekte gefunden. Ähnliche Ergebnisse liefert der Vergleich von CPM- mit PDS-Messungen, wobei erstere i. W. die Volumen-Zustandsdichte „sehen“, letztere über Volumen- und Oberflächen-Defektdichten mitteln (Chahed u. a. 1991; Curtins und Favre 1988; Hata u. a. 1990). Diese Befunde werden durch modulierte Photostrom-Messungen (Kleider u. a. 1992) bestätigt.

Zur Photoelektronen-Ausbeute tragen auch in der hier eingesetzten, vergleichsweise volumensensitiven PES-Variante Oberflächenzustände überproportional zum Gesamtsignal bei. Deshalb muss zunächst die Möglichkeit einer Kontamination der Schichten durch Adsorbate als Ursache für die gemessenen hohen Zustandsdichten ausgeschlossen werden. Dazu können experimentelle Ergebnisse zur Adsorption von Sauerstoff auf *a*-Si:H-herangezogen werden. Von Winer u. a. (1988a) wurde die Existenz von ex-

trinsischen Oberflächenzuständen aufgrund von adsorbiertem (*nicht* von während des Schichtwachstums *eingebautem*) Sauerstoff gezeigt. Die nötigen Konzentrationen von (atomarem) Sauerstoff sind aber mit  $\geq 10$  Langmuir (1 Langmuir =  $10^6$  mbar s) deutlich höher als die im UHV-Analytiksystem möglichen, so dass hier keine Beiträge von extrinsischen Oberflächenzuständen zum PES-Signal zu erwarten sind.

Schätzt man ab, ob die gemessene Defektdichte  $N_d$  entsprechend der oben zitierten Literatur allein durch eine inhomogene oberflächennahe Defektverteilung verursacht werden kann, dann kommt man zu folgenden Ergebnissen: Mit einer inelastischen mittleren freien Weglänge  $\lambda_{\text{imfp}}$  im Bereich einiger nm (vgl. Abb. A.2) erhalte man für eine gemessene Defektdichte  $N_d \simeq 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  eine Defekt-Flächendichte um  $1\text{--}3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (für  $\lambda_{\text{imfp}} = 10\text{--}2,5 \text{ nm}$ ). Dieser Wert liegt etwa eine Größenordnung über den Abschätzungen anderer Autoren für die Dichte von *a*-Si:H-Oberflächenzuständen (Winer und Ley 1987, und Zitate darin). Es erscheint daher gerechtfertigt, der gemessenen Defektdichte auch einen aus dem Volumen stammenden Anteil zuzuordnen. Die Tatsache, dass die das Volumen charakterisierenden Photoleitfähigkeits-Messungen an kodeponierten 300 nm dicken *i*-*a*-Si:H-Proben auf Glas (Kap. 2) ähnliche Defektdichten liefern wie die Photoelektronenspektroskopie, spricht ebenfalls für ein homogen erhöhtes  $N_d$ . Deshalb erscheint plausibel, dass die Kontamination der Schichten durch bei der Deposition eingebaute Restgasatome (Abschn. 2.6) zu einer erhöhten Verspannung des amorphen Netzwerks führt. Analog zum Einbau von Dotieratomen sollten dadurch außerdem extrinsische Defekte generiert werden. Vergleicht man die Defektdichten bei Winer u. a. (1988a) mit den hier gezeigten unter Berücksichtigung der Abweichung in der Normierung auf die Zustandsdichte, dann sieht man, dass auch  $N_d$  in der Tat gegenüber den zitierten Daten um einen Faktor 3–5 erhöht ist.

Die *Total Yield*-Resultate der gegenüber PDS-Messungen erhöhten Defektdichten auch für adsorbatfreie intrinsische und *n*-dotierte Schichten erklären Winer u. a. (1988a) mit einer erhöhten Defektkonzentration in den oberflächennahen Schichten (vgl. auch die Diskussion in Abschn. 2.6). Dies korreliert mit einer erhöhten Wasserstoff-Konzentration (>25 % bei einer Volumenkonzentration von 10–15 %) in den obersten 0,5–1 nm von unter optimalen Bedingungen gewachsenen *a*-Si:H-Schichten, wie sie durch *attenuated total reflection*-Messungen (Fujiwara u. a. 1999, 2004; Fujiwara und Kondo 2005) sowie Photoelektronenspektroskopie mit variierender Informationstiefe (Reichardt u. a. 1983) gefunden wird. Es ist seit langem bekannt, dass die *a*-Si:H-Oberfläche und die Schicht-Substrat-Grenzfläche auch für die elektrischen Schichteigenschaften eine wichtige Rolle spielen. So sinkt z. B. die Dunkelleitfähigkeit von mit 500 ppm Phosphor dotierten Schichten um mehr als einen Faktor 20, wenn die *a*-Si:H-Schichtdicke von 500 auf 100 nm reduziert wird (Ast und Brodsky 1980). Dies wurde bereits von Beyer und Overhof (1984) mit der veränderten Wasserstoff-Konzentration im oberflächen- und grenzflächennahen Bereich und einer dadurch reduzierten Dotiereffizienz in Zusammenhang gebracht.

Für die Existenz einer oberflächennah erhöhten Dichte von gebrochenen Bindungen werden verschiedene Erklärungen diskutiert. So führen Hata u. a. (1990) die hohe Defektdichte darauf zurück, dass die oberen Monolagen der Schicht nicht lange genug auf der erhöhten Depositionstemperatur bleiben, um dem amorphen Netzwerk zu erlauben, in seinen Gleichgewichtszustand zu relaxieren. Während dieses Argument bei dicken Schichten nur für die oberen Monolagen gilt, bestehen die hier charakterisierten ultradünnen Schichten insgesamt nur aus einigen wenigen (30–40) Monolagen, so dass die Annahme plausibel ist, die gesamte Schicht sei nicht vollständig relaxiert.

Die Randbedingungen für die Relaxation des amorphen Netzwerks lassen sich mit Hilfe der *constraint/rigidity theory* (Thorpe und Duxbury 1999, und Zitate darin) beschreiben. Der Einfluss des nahen *c*-Si-Substrats kann dabei über zusätzliche Randbedingungen berücksichtigt werden (Phillips 1999). Wie von Lucovsky u. a. (1999a,b) für die Grenzfläche zwischen *c*-Si und verschiedenen Dielektrika, z. B. SiO<sub>2</sub>, gezeigt wurde, hat die Einschränkung der möglichen Bindungskonfigurationen an der Grenzfläche durch die in ihrer räumlichen Lage „fest vorgegebenen“ offenen Bindungen der Substratoberfläche einen entscheidenden Einfluss auf die Initialstadien des Wachstums auf einem solchen Substrat.

Ein Oxid wie SiO<sub>2</sub> liegt mit einer mittleren Koordinationszahl von 2,7 Bindungen/Atom in der Nähe des Optimums von 2,4 Bindungen/Atom für den Fall, dass die Randbedingungen (*constraints*) genau zur Dimensionalität des Netzwerks „passen“. Deshalb und wegen der sehr geringen „Rückstellkräfte“ für Änderungen des Bindungswinkels am Sauerstoff-Atom kann es sich den zusätzlichen, durch das Substrat aufgeprägten Randbedingungen noch recht gut anpassen, und es müssen nur wenige Bindungen unbesättigt bleiben. Dies ist auch der Grund für die guten elektrischen Eigenschaften der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche.

Das starre Silizium-Netzwerk mit 4 Bindungen/Atom ist weniger gut in der Lage, diese Absättigung zu erreichen. Im *a*-Si:H spielt dabei der Wasserstoff eine wichtige Rolle: Er trägt durch Absättigung von offenen Bindungen entscheidend zum Abbau von mechanischen Spannungen im amorphen Netzwerk und zur Passivierung der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche bei. Wie Lucovsky u. a. (1999a) anmerken, gehen diese Überlegungen allerdings von einem idealen Netzwerk aus, wie es beim Abschrecken einer Schmelze entsteht. Die PECVD-gewachsenen *a*-Si:H-Schichten sind einerseits nicht spannungsfrei – was u. A. zum Auftreten der Bandausläufer führt – und besitzen andererseits Inhomogenitäten bis hin zu Hohlräumen, die die Spannung abbauen und die mittlere Koordinationszahl verringern (Lucovsky und Phillips 1998). In der bereits zitierten Arbeit von Fujiwara und Kondo (2005) wurde an der *a*-Si:H/*c*-Si Grenzfläche die Existenz einer über etwa 10 Å ausgedehnten Region mit stark erhöhtem Wasserstoff-Gehalt, der dort in Form von SiH<sub>2</sub>-Bindungen vorliegt, nachgewiesen. Das lässt auf ein gestörtes Wachstum und die Existenz der erwähnten Hohlräume schließen. Dies erschwert zwar

die konkrete Anwendung der *constraint theory*, lässt aber nichtsdestotrotz die genannten grundlegenden Zusammenhänge plausibel erscheinen.

### 3.5.2 dotierte *a*-Si:H-Schichten – $p^+/n^+$ -Dotierung und *n*-Dotierserie

Wie bereits bei der Vorstellung der Messergebnisse in Abschnitt 3.2 erwähnt, überstreicht  $E_F$  für die Variation der Dotierung von  $p^+$  über intrinsisch zu  $n^+$  etwa die Hälfte der Mobilitätslücke. Die Urbachenergie variiert dabei von 69 bis 106 meV, die Dichte der gebrochenen Bindungen steigt für die gezeigte hoch *n*-dotierte Probe im Vergleich zur intrinsischen um etwa eine Größenordnung.

Die erhaltenen Werte für  $E_F$ ,  $E_{0v}$  und  $N_d$  können einerseits mit photoelektronenspektroskopischen Messungen anderer Autoren, andererseits mit Bestimmungen der Aktivierungsenergie  $E_a = E_F - E_V^H$  (*p*-Dotierung) bzw.  $E_F - E_I^H$  (*n*-Dotierung) verglichen werden.

#### Vergleich mit Literaturdaten zu NUPS-Messungen an *a*-Si:H

*Total Yield*-Messungen von Winer u. a. an  $0\text{--}10^3$  ppm Bor- bzw. Phosphor-dotierten *a*-Si:H-Schichten (Winer u. a. 1988a,b, vgl. auch die lineare Auftragung der Photoelektronenausbeute in (Winer und Ley 1987)) ergeben, wenn sie nach der in Kapitel 2 vorgestellten Methode ausgewertet werden, für die intrinsische Schicht in der zitierten Arbeit  $E_F - E_V^H \simeq 1,3$  eV, für die mit  $10^3$  ppm Bor höchstdotierte *p*-Typ-Schicht etwa 0,7 eV, für die entsprechende *n*-dotierte Schicht ca. 1,7 eV. Diese Werte liegen für alle Schichten oberhalb der in Abb. 3.4 gezeigten  $E_F$ -Positionen, der Abstand  $E_F^{n\text{-Typ}} - E_F^{p\text{-Typ}} \simeq 1,0$  eV ist etwa vergleichbar zu den in Abb. 3.4 gezeigten Proben. Bemerkenswert ist noch, dass die größte Änderung in  $E_F - E_V^H$  von Winer u. a. bereits beim Übergang von intrinsischen Schichten zu solchen mit einer Phosphordotierung von 1 ppm beobachtet wird. Zu Phosphordotierungen oberhalb von  $10^3$  ppm existieren in der Literatur keine systematischen PES-Studien.

Wie oben bereits erwähnt, ist die Urbachenergie der intrinsischen und aller *p*-dotierten Schichten mit Ausnahme der höchstdotierten bei Winer u. a.  $E_{0v} = 45$  meV, liegt also deutlich unter den hier besprochenen Werten. Gleiches gilt für  $N_d$  der intrinsischen Probe. Für mit  $10^3$  ppm Phosphor dotierte Proben finden Winer u. a. eine Urbachenergie von  $\sim 100$  meV, in exzellenter Übereinstimmung mit der hier gezeigten Messung ( $E_{0v}(10^3 \text{ ppm}) = 100(2)$  meV, vgl. Abb. 3.6). Die entsprechende maximale Dichte tiefer Defekte  $N_{0d}(10^3 \text{ ppm})$  ist dagegen mit  $1,0(3) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  einen Faktor drei kleiner als der von Winer u. a. angegebene Wert von  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . Dies ist aber gerade der Unterschied, der durch die abweichende Normierung entsteht.

In diesem Zusammenhang kann noch eine weitere Beobachtung ergänzt werden: Während bei den *Total Yield*-Messungen von Winer u. a. die gewählte Normierungsprozedur



für intrinsische und  $p$ -dotierte Proben konsistente Ergebnisse liefert, ist dies für  $n$ -dotierte Proben nicht der Fall, insbesondere für hohe Konzentrationen der Dotieratome: Es zeigen sich in Abhängigkeit von der Dotierung deutliche Abweichungen zwischen den Verläufen  $N(E)$  der Zustandsdichte im Bereich der ausgedehnten Valenzband-Zustände (z. B. Fig. 5 in (Winer u. a. 1988b)); die Valenzband-Mobilitätskante wird in diesem Artikel (etwas willkürlich) 5,7 eV unterhalb des Vakuumniveaus angenommen, die Zustandsdichte ist dort für niedrig dotierte Schichten  $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  – für hochdotierte (d. h. hier: 10<sup>3</sup> ppm) Schichten dagegen  $1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . Diese Variation um einen Faktor 2 für eine noch recht moderate Variation der Dotierung unterstützt die geäußerten Zweifel an der von Winer u. a. gewählten Normierung. Betrachtet man dagegen die CFSYS-Messungen in Abb. 3.1, 3.4 3.5 und 3.8, dann fallen in allen Graphen die Messkurven für  $E - E_v < 0 \text{ eV}$  praktisch aufeinander; dies gilt selbst für die größtmögliche Variation der  $N(E)$ -Verteilung in der Bandlücke, wie sie der  $p/i/n$ -Dotiervergleich zeigt.

Für mit  $10^2$ – $10^3$  ppm Phosphor dotierte Schichten finden Winer u. a. (1988a), dass der Ausläufer der gemessenen Zustandsdichte zwischen  $E_F$  und der Leitungsbandkante gegenüber den geringer dotierten Schichten stark verbreitert ist. Sie führen das auf den beginnenden Anstieg der Zustandsdichte durch den Leitungsbandausläufer bzw. die Leitungsband-nahen Donatorzustände  $P_4^+$  zurück und berechnen eine Zustandsdichte  $N(E) = N_b(E) f^{-1}(E)$ , wobei  $N_b(E)$  die aus der *Total Yield*-Messung errechnete Dichte besetzter Zustände und  $f(E)$  die Fermi-Funktion ist. Trotz deutlich höherer Dotierung ist in den hier vorgestellten CFSYS-Messungen kein Anzeichen eines solchen Anstiegs zu sehen. Vielmehr zeigen alle Proben in der  $p/i/n$ -Serie, Abb. 3.4, oberhalb von  $E_F$  einen ähnlichen Abfall, der etwa der Faltung der Fermifunktion mit der Spektrometerauflösung entspricht. Offensichtlich liegt  $E_F$  noch nicht dicht genug an der Leitungsbandkante. Durch Variation der Bandlücke des für die Auswertung benutzten Zustandsdichte-Modells findet man, dass die  $a$ -Si:H-Schicht eine Mobilitätslücke  $E_g^H \geq 1,8 \text{ eV}$  besitzen muss, um diesen Befund zu erklären. Dies ist im Rahmen der Fehler noch mit der Bandlücke von  $E_g^H = E_1^H - E_v^H = 1,77 \text{ eV}$  zu vereinbaren, die man für die Depositionstemperatur der  $n^+$ -dotierten Schicht von  $T_{\text{sub}} = 170 \text{ °C}$  durch Interpolation der  $(E_1^H - E_v^H)(T_{\text{sub}})$ -Daten erhält.

Es soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass in den zitierten Arbeiten von Winer u. a. die Zustandsdichten aus *Total Yield*-Messungen ermittelt wurden, die durch Differentiation nach Gl. (1.37) ausgewertet wurden. Die Fehlerquellen dieses Ansatzes wurden in den Abschnitten 1.3.3 und 2.3.4 besprochen. Im Licht der dortigen Überlegungen ist festzustellen, dass die hier an dünnen Schichten erhaltenen Ergebnisse konsistent mit der Literatur sind, allerdings Hinweise (im Wesentlichen die erhöhte Urbachenergie) auf eine gegenüber den in der Literatur diskutierten Schichten schlechtere Qualität des  $a$ -Si:H geben. Die von Winer u. a. vermessenen Schichten wurden bei ähnlichen

Depositionsbedingungen<sup>8</sup> wie in der vorliegenden Arbeit deponiert, mit Ausnahme des Basisdrucks, der dort mit  $p \leq 10^{-8}$  mbar etwa eine Größenordnung besser war. Der Zusammenhang mit der in Abschnitt 2.6 diskutierten Kontamination mit Sauerstoff drängt sich erneut als Erklärung auf.

### Vergleich mit Messungen der Aktivierungsenergie

Die Lage von  $E_F$  im *a*-Si:H-Volumen kann durch Messungen der Aktivierungsenergie  $E_a$  bestimmt werden. Für die im Folgenden diskutierten intrinsischen und *n*-dotierten Schichten ist  $E_a \approx E_1^{\mu} - E_F$ , für *p*-dotierte dagegen  $E_a \approx E_F - E_V^{\mu}$ . Die übliche Messung der Dunkelleitfähigkeit an auf Glas deponierten *a*-Si:H-Schichten gelingt allerdings für Schichtdicken um 10 nm nicht. Daher wurde, wie in Abschn. 3.1 und 3.3.1 erläutert, auf Messungen an Schichten mit Dicken  $> 100$  nm zurückgegriffen, die unter sonst vergleichbaren Bedingungen auf Glas deponiert wurden (Laades 2005). Die nach Gl. (2.10) daraus errechneten Aktivierungsenergien sind in Abb. 3.3 und 3.7 dargestellt.

Der Vergleich von Leitfähigkeits-Daten dicker Schichten auf Glas mit den Messungen an  $\sim 10$  nm dünnem *a*-Si:H auf einem *c*-Si-Wafer ist vor allem im Lichte der gerade diskutierten Existenz oberflächen-/grenzflächennaher Defekte problematisch, in Ermangelung anderer experimenteller Möglichkeiten aber nicht zu vermeiden. Es zeigt sich, dass trotzdem sinnvolle Ergebnisse erhalten werden: Für die intrinsische Depositionstemperatur-Serie findet man, dass  $E_1^{\mu} - E_F$  temperaturunabhängig ist und  $\sim 600$  meV beträgt. Dagegen wird der Abstand  $E_F - E_V^{\mu}$  mit steigender Temperatur kleiner, was insgesamt zu einer Verkleinerung des Abstands  $E_1^{\mu} - E_V^{\mu}$  führt.  $E_1^{\mu} - E_V^{\mu}$  liegt in der Größenordnung der erwarteten Werte (vgl. die Auftragung des Tauc-gaps  $E_g^{\text{opt}}$  über der Temperatur in der gleichen Abbildung). Die Variation in  $E_1^{\mu} - E_V^{\mu}$  von etwa 400 meV übersteigt die von  $E_g^{\text{opt}}$  um einen Faktor 2. Die Ursache für die Änderung der Bandlücke ist die Variation des Wasserstoffgehalts mit der Depositionstemperatur (vgl. die Diskussion in Ley 1998). Die Variation der *gap*-Breite allein durch eine Änderung des Abstands  $E_F - E_V^{\mu}$  bei festem  $E_1^{\mu} - E_F$  entspricht der Erwartung nach dem in Anhang B entworfenen Bild. Sie ist außerdem konsistent mit den Messungen der Valenz- und Leitungsbandkanten-Positionen relativ zu den Si 2p *core levels* für variierenden Wasserstoff-Gehalt, die von von Roedern u. a. (1979) durchgeführt wurden.

Die entsprechende Auftragung für die *n*-Dotierserie (Abb. 3.7) zeigt, dass  $E_1^{\mu} - E_F$  für  $10^4$  ppm minimal wird mit  $\sim 230$  meV. Dies liegt etwas oberhalb der besten Literaturwerte (s. u.). Außerdem ist festzustellen, dass die Variationen von  $E_1^{\mu} - E_F$  und  $E_F - E_V^{\mu}$  sich gerade kompensieren, was zu einem über die gesamte Spanne von Dotierungen praktisch konstanten Abstand  $E_1^{\mu} - E_V^{\mu}$  von 1,70(1) eV führt. Dies entspricht der Erwartung

<sup>8</sup>*precursor*-Gase  $\text{SiH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{PH}_3$ , Gasfluss 5 sccm ( $\text{cm}^3/\text{min}$  bei Standardbedingungen, d. h.  $T = 273$  K,  $p = 1024$  hPa),  $T_{\text{sub}} = 230$  °C,  $P_{\text{RF}} = 50$  mW/ $\text{cm}^2$ ,  $f_{\text{RF}} = 13,56$  MHz.

nach Literaturdaten (dort für dicke Schichten): Von Nitta u. a. (1982); Ferraton u. a. (1983); Chacorn und Haneman (1988) wurde gezeigt, dass sich die Bandlücke für Phosphor-dotierte Schichten im Bereich von Dotierungen zwischen 0 und 3000 ppm um höchstens 100–200 meV ändert (z. B. Fig. 1 in der Arbeit von Chacorn und Haneman). In Anbetracht der Variation der Lage des Fermi-niveaus um fast 500 meV lässt die Konstanz von  $E_1^{\mu} - E_V^{\mu}$  darauf schließen, dass die durchgeführte Auswertung trotz der Schichtdicken-Problematik sinnvoll ist. Allerdings wäre für eine Mobilitätslücke von 1,70 eV zu erwarten, dass für die mit  $10^4$  ppm Phosphor dotierte Schicht ( $E_{\sigma} \approx E_F - E_1^{\mu} = 0,23$  eV) im CFSYS-Spektrum bereits Beiträge des Leitungsbandtails sichtbar sein sollten (s. o.). Die Tatsache, dass der Leitungsbandtail nicht im Spektrum zu sehen ist, könnte auf eine gegenüber den dicken Schichten, an denen  $E_{\sigma}$  gemessen wurde, vergrößerte Bandlücke hindeuten. Dies wäre im Zusammenhang mit dem oben erwähnten erhöhten Wasserstoff-Gehalt in ultradünnen *a*-Si:H-Schichten zu erwarten, auch die 100 meV kleinere optische Bandlücke der 300 nm *a*-Si:H-Schicht im Vergleich zu den ultradünnen Schichten (Abb. 3.3) liefert darauf einen Hinweis. Diese Frage könnte z. B. mit Hilfe von Photoleitungs-Messungen der optischen Bandlücke ultradünnere Schichten weiter untersucht werden.

Daten zur Aktivierungsenergie  $E_a$  in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration finden sich z. B. bei Stutzmann u. a. (1987).  $E_a$  wurde dort mit Hilfe von temperaturabhängigen Messungen der Dunkelleitfähigkeit für Dotierungen von 0 bis  $10^4$  ppm Bor bzw. Phosphor/Arsen bestimmt. Für *n*-dotierte Schichten sättigt die Lage von  $E_a$  bereits bei  $[\text{PH}_3] / [\text{SiH}_4]$  bzw.  $[\text{AsH}_3] / [\text{SiH}_4] \simeq 10$  ppm, und erreicht  $E_a \leq 0,2$  eV. Die Dotierung mit Bor ist dagegen weniger effizient, für  $[\text{B}_2\text{H}_3] / [\text{SiH}_4] \simeq 10^3$  ppm wird  $E_a \gtrsim 0,5$  eV erreicht, für  $10^4$  ppm  $E_a \simeq 0,3$  eV. Beide Werte liegen etwa 200 meV dichter an der jeweiligen Mobilitätskante als die hier an den ultradünnen Schichten mit PES gemessenen  $E_V^{\mu} - E_F$  bzw.  $E_1^{\mu} - E_F$ . Diese Diskrepanz wurde auch von Winer u. a. (1988a) gefunden und für die Bor-Dotierung über die *ad hoc* Annahme einer kleineren Bandlücke (1,7 statt 1,9 eV) und die statistische Verschiebung des Fermi-niveaus begründet. Für den entsprechenden Unterschied bei Phosphor-dotierten Schichten wurde keine Erklärung gegeben.

Für den Befund, dass die Position der Fermienergien nicht ganz die aus *Total Yield*-Messungen und Bestimmungen der Aktivierungsenergie an dicken Schichten bekannten Werte erreicht, kommen im Wesentlichen vier Erklärungen in Frage:

- Methodisches – z. B. eine falsche Festlegung der Beweglichkeitskante bei der Auswertung der CFSYS-Messungen
- eine Bandverbiegung an der *a*-Si:H-Oberfläche gegenüber dessen Volumen
- der Einfluss des entgegengesetzt dotierten *c*-Si-Substrats, d. h. eine Verschiebung von  $E_F$  durch den Ladungsträger-Transfer an der *p/n*-Heterogrenzfläche (Verarmung der Schicht)

- ein *pinnings* des Fermi-niveaus in größerer Entfernung zu den Bandkanten aufgrund einer verringerten Steigung der Bandausläufer und der erhöhten Konzentration tiefer Defekte

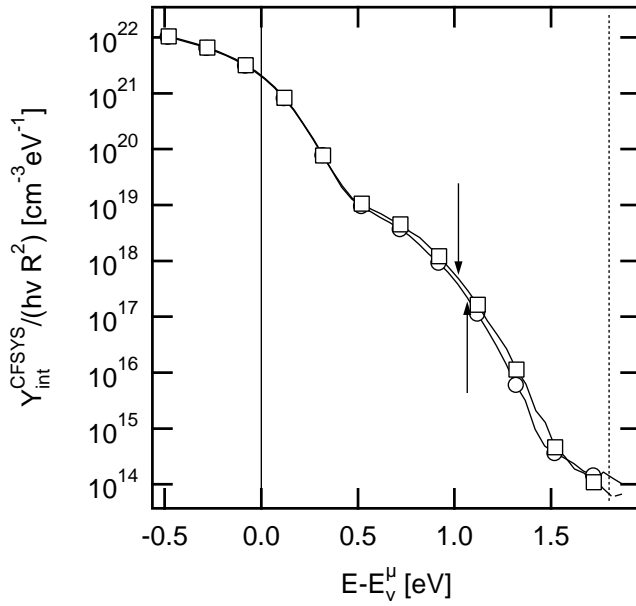
Die erste Möglichkeit ist mit Blick auf die Überlegungen zur Festlegung von  $E_V^H$  (Abschn. B.5) und die damit erhaltenen konsistenten Ergebnisse sowie die trotz anders durchgeführter Normierung vom Trend her vergleichbaren Ergebnisse der *Total Yield*-Messungen von Winer u. a. (1988a) unwahrscheinlich: Auch in den den Messungen von Winer u. a. liegt  $E_F - E_V^H$  für die dotierten Schichten weiter in der Mitte der Bandlücke als aus Leitfähigkeitsmessungen zu erwarten.

Die Möglichkeit einer Bandverbiegung zwischen *a*-Si:H-Oberfläche und -Volumen wird von Winer u. a. in der zitierten Arbeit ausführlich diskutiert und auch mit der Anwesenheit von Adsorbaten auf der Oberfläche in Beziehung gebracht. Wie allerdings gleich gezeigt werden wird, ist für dünne Schichten ( $d_{a\text{-Si:H}} < \text{einige } 10 \text{ nm}$ ) keine signifikante Bandverbiegung zu erwarten.

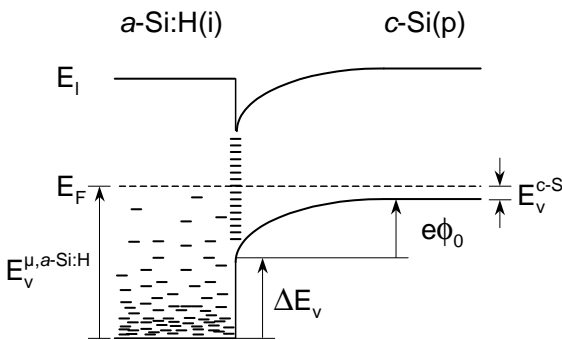
Der Einfluss des Substrats könnte aufgrund der geringen Schichtdicke auch in einer Verarmung der dünnen *a*-Si:H-Schicht an Majoritätsladungsträgern resultieren. Dass der Fall einer tiefen Verarmung nicht auftritt, ist anhand von Abb. 3.4 sofort klar. Da Umladungseffekte sich am stärksten auf eine intrinsische *a*-Si:H-Schicht auswirken sollten, ist es sinnvoll, sich das *i*-*a*-Si:H/*c*-Si-System genauer anzusehen.

Vergleicht man nun die CFSYS-Spektren einer „dicken“ (103,6 nm) mit einer in der gleichen Depositionsserie abgeschiedenen ultradünnen (10,8 nm) *i*-*a*-Si:H-Schicht, Abbildung 3.13, dann zeigt sich, dass selbst für intrinsische dünne Schichten kein Einfluss des Substrats auf die *a*-Si:H-Schicht messbar ist: Die gemessene Zustandsdichte und die Lage des Fermi-Niveaus beider Schichten sind innerhalb des  $1\sigma$ -Fehlers gleich (103,6 nm:  $E_V^H - E_F = 1,02(5) \text{ eV}$ , 10,8 nm:  $1,07(5) \text{ eV}$ ). Die obersten 5–10 nm (entsprechend der CFSYS-Informationstiefe) der 100 nm-Schicht sind also identisch mit denen der 10 nm-Schicht. Gäbe es aber eine Bandverbiegung in der 103,6 nm-Schicht zur *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche hin oder eine Verarmung der ultradünnen Schicht, dann sollte die Lage von  $E_F$  mit der Schichtdicke variieren. Eine Bandverbiegung oder Umladung der ultradünnen undotierten Schicht ist damit als Ursache für die gemessene Lage von  $E_V^H - E_F$  ebenfalls auszuschließen.

Von den oben genannten Möglichkeiten verbleibt also die des Fermi-niveau-*pinnings* durch die im Vergleich zu den in der Literatur gezeigten Daten für ultradünne ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) Schichten erhöhte (oberflächennahe, d. h. innerhalb der PES-Informationstiefe liegende) Zustandsdichte in der Bandlücke.



**Abbildung 3.13:** CFSYS-Messungen an zwei intrinsischen, unter optimalen Bedingungen deponierten *i*-*a*-Si:H-Schichten (KoDEV13/14,  $T_{\text{sub}} = 230\text{ }^\circ\text{C}$ , siehe Anhang C), Variation der *a*-Si:H-Schichtdicke  $d_{a\text{-Si:H}}$ :  $\circ$ : 10,8 nm,  $\square$ : 103,6 nm. Pfeile markieren die jeweilige Lage des Fermi-Niveaus, vertikale Linien die Valenzband- und die (nicht genau bekannte) Leitungsband-Mobilitätskante.



**Abbildung 3.14:** Banddiagramm des amorph-kristallinen Silizium-Heteroübergangs (schematisch).

### 3.5.3 Fermi-niveau-pinning

Man kann nun unter einigen vereinfachenden Annahmen abschätzen, welche Zustandsdichte für ein *pinning* des Fermi-niveaus notwendig ist. Man betrachte dazu das Bandschema des *a*-Si:H/*c*-Si-Heterokontakts in Abb. 3.14, Bezugsniveau für die folgenden Rechnungen ist die Fermienergie: Auf dem *c*-Si-Substrat mit bekannter Dotierung und damit ebenfalls bekannter Lage der Valenzbandkante im Volumen,  $E_V^{c\text{-Si}}$ , befindet sich eine nominell intrinsische *a*-Si:H-Schicht mit einer Dicke von  $\sim 10$  nm. Der Abstand zwischen  $E_V^{\mu,a\text{-Si:H}}$  und dem *a*-Si:H-Fermi-niveau ist aus den PES-Messungen bekannt; mit der (zunächst noch unbekannt) Diskontinuität  $\Delta E_V$  der Valenzbandkante zwischen *a*-Si:H und *c*-Si kann man daraus die Bandverbiegung  $e\phi_0$  berechnen,

$$e\phi_0 = E_V^{\mu,a\text{-Si:H}} - \Delta E_V - E_V^{c\text{-Si}}. \quad (3.2)$$

Nimmt man nun an, dass die Bandverbiegung in der *a*-Si:H-Schicht vernachlässigbar klein ist (siehe Skizze), d. h. dass die gesamte Schicht durch das Feld des *p-n*-Übergangs

homogen umgeladen wird, weil die Ausdehnung der Raumladungszone im *a*-Si:H wesentlich größer als 10 nm wäre, dann kann man aus der Theorie des abrupten *p-n*-Übergangs (z. B. Sze 1981) die Weite  $W_{c\text{-Si}}$  der Raumladungszone im kristallinen Substrat berechnen,

$$W_{c\text{-Si}} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN_A} \left( \phi_0 - \frac{k_B T}{e} \right)} \quad (3.3)$$

$$= L_D \sqrt{2(\beta\phi_0 - 1)}, \quad (3.4)$$

dabei ist  $\epsilon\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $N_A$  die Dichte der Akzeptoren im *c*-Si,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $L_D = \sqrt{\epsilon\epsilon_0 k_B T / (e^2 N_A)}$  die Debye-Länge sowie  $\beta = e / (k_B T)$ . Man sieht, dass die genaue Kenntnis der Valenzband-Diskontinuität  $\Delta E_V$  keine entscheidende Rolle spielt: Sie geht mit  $\phi_0$  nur linear in die Wurzel der rechten Seite ein.

Für die gesamte *a*-Si:H/*c*-Si-Struktur muss nun Ladungsneutralität gelten, d. h. die Ladung  $Q_{c\text{-Si}} \simeq N_A W$  in der *c*-Si-Raumladungszone muss durch eine entsprechende Ladung im *a*-Si:H mit entgegengesetztem Vorzeichen kompensiert werden. Dies geschieht durch die Umladung von Zuständen in der Umgebung des Ferminiveaus, also von tiefen Defekten. Nimmt man an, dass diese Umladung  $Q_{a\text{SiH}} = \Delta N_d d_{a\text{-Si:H}}$  räumlich homogen stattfindet, dann muss gelten:

$$\Delta N_d d_{a\text{-Si:H}} = N_A W_{c\text{-Si}} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 N_A}{e} \left( \phi_0 - \frac{k_B T}{e} \right)}. \quad (3.5)$$

Setzt man für die Substrat-Dotierung  $N_A = 2(1) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ( $\rho_{c\text{-Si}} = 0,5\text{--}1 \text{ }\Omega\text{cm}$ ) und daraus  $E_V^{c\text{-Si}} = -0,16(2) \text{ eV}$ , außerdem  $\Delta E_V = -0,45(5) \text{ eV}$  (siehe Abschn. 4.2) und  $E_V^{\mu,a\text{-Si:H}} = 1,07(5) \text{ eV}$  wie gemessen, dann erhält man zunächst  $e\phi_0 = 0,44(7) \text{ eV}$  für die Bandverbiegung und damit aus Gl. (3.5) für die Gesamt-Umladung der *a*-Si:H-Schicht  $\Delta N_d d_{a\text{-Si:H}} = 3,3(9) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Mit einer Schichtdicke von  $d_{a\text{-Si:H}} = 10 \text{ nm}$  ist dann die Umladung pro Volumeneinheit  $\Delta N_d = 3,3(9) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Zustandsdichte liegt im Bereich des Ferminiveaus bereits bei  $2\text{--}5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  und steigt zum Valenzband hin stark an. Daher genügt eine Verschiebung von  $E_F$  um  $\Delta E_F \sim 150 \text{ meV}$ , damit  $\Delta N_d = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Zustände umgeladen werden und damit die kompensierende Ladung zur Verfügung steht<sup>9</sup>. Die Übereinstimmung dieser Abschätzung mit dem Befund, dass sich  $E_F$  im Rahmen des Fehlers nicht ändert, ist angesichts der gemachten Näherungen befriedigend und zeigt, dass in der Tat bereits bei  $E_F$  Defektdichten um  $10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  vorliegen müssen (sonst wäre eine deutlich größere Variation  $\Delta E_F$  notwendig). Für die dotierten Schichten ist  $N_d$  nochmals erhöht, der *pinning*-Effekt sollte also noch ausgeprägter sein.

<sup>9</sup>Es ist die endliche Breite der Fermifunktion  $f(E)$  bei Raumtemperatur zu beachten, daher wurde  $\Delta N_d = \int f(E; E_F) N(E) dE - \int f(E; E_F - \Delta E_F) N(E) dE$  berechnet.

Zur Annahme des Flachbandfalls in der amorphen Schicht: Durch Einsetzen typischer Werte für  $\phi_0$  in Gl. (3.4) findet man, dass die Weite der Raumladungszone  $W_{c\text{-Si}}$  6–8 Debye-Längen beträgt. Die Debye-Länge skaliert im  $p\text{-}c\text{-Si}$  mit  $L_D \propto N_A^{-1}$ . Setzt man in der amorphen Schicht statt einer Konzentration vollständig ionisierter Akzeptoren  $N_A$  die Zahl der umgeladenen Defektzustände  $\Delta N_d$  ein und übernimmt für  $\epsilon\epsilon_0$  den Wert des Kristalls<sup>10</sup>, dann erhält man für  $L_D$  eine Variation zwischen 40 nm für  $\Delta N_d = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und 4 nm für  $\Delta N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Da  $W = 5\text{--}8 L_D$ , ist bei einer Schichtdicke von  $d_{a\text{SiH}} \simeq 10 \text{ nm}$  die Annahme  $W_{a\text{SiH}} > d_{a\text{SiH}}$  und damit die des Flachband-Falls in der ultradünnen  $a\text{-Si:H}$ -Schicht sicher erfüllt.

In dieser Argumentation sind die  $a\text{-Si:H}$ -Oberflächen- und  $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ -Grenzflächenzustände unberücksichtigt geblieben. Wie bereits erwähnt, führt eine erhöhte Konzentration von Zuständen in der Bandlücke, also auch von umladbaren Grenzflächenzuständen, zu einem verstärkten *pinning* des Fermi-niveaus. Außerdem schirmen Ladungen an der Grenzfläche das  $a\text{-Si:H}$ -Volumen vom Felddurchgriff aus dem  $c\text{-Si}$  ab. Die Verhältnisse werden damit denen eines Metall-Halbleiter-Heterokontakts ähnlich, bei dem die Bandverbiegung im Metall gegenüber der im Halbleiter zu vernachlässigen ist. Damit ist klar, dass es sich bei der obigen Abschätzung ohne Grenzflächenzustände um den *worst case*-Fall für die Bandverbiegung im  $a\text{-Si:H}$  handelt.

### 3.5.4 Depositionstemperatur-Serie $n^+$ -dotierter Schichten

Im Vergleich zur  $i$ -Typ  $T_{\text{sub}}$ -Serie zeigt sich bei den mit  $10^4$  ppm Phosphor dotierten  $a\text{-Si:H}$ -Schichten ein veränderter Trend: Statt eines Minimums von  $E_{0v}$ ,  $E_F - E_V^H$  und  $N_d$  bei  $T_{\text{sub}} = 230 \text{ }^\circ\text{C}$  findet man eine monotone Änderung aller Parameter mit der Substrattemperatur.  $E_{0v}$  nimmt zwar wie im Fall der intrinsischen Proben mit steigender Temperatur ab, zeigt aber im untersuchten Temperaturintervall nicht das erwartete Minimum. Die integrierte Defektdichte  $N_d$  steigt dagegen mit  $T_{\text{sub}}$  an.

Die Erklärung für das im Vergleich zur intrinsischen Serie fehlende Minimum im Verlauf von  $E_{0v} = f(T_{\text{sub}})$  ist vermutlich in der höheren Hochfrequenz-Leistung  $P_{\text{RF}}$  zu suchen, die in das PECVD-Plasma eingekoppelt wurde: Während die intrinsischen Proben bei  $P_{\text{RF}} = 7 \text{ W}$  (bezogen auf die Elektrodenfläche des Reaktors:  $13 \text{ mW/cm}^2$ ) deponiert wurden, stammen die  $n$ -dotierten Proben aus einer (älteren) Serie mit  $P_{\text{RF}} = 15 \text{ W}$  ( $28 \text{ mW/cm}^2$ ). Die Tatsache, dass das Minimum von  $E_{0v}$  über  $T_{\text{sub}}$  mit steigender Leistung zu höheren Energien schiebt, ist für dickere Schichten bekannt (Roca i Cabarrocas u. a. 1992) und wurde mit dem Anstieg der Wachstumsrate von  $a\text{-Si:H}$  bei steigender Plasma-Leistung in Zusammenhang gebracht: Die defekt- und wasserstoffreiche Region

<sup>10</sup>Nach Searle (1998, Kap. 2.1) variiert  $\epsilon$  in  $a\text{-Si:H}$  mit der Wasserstoffkonzentration,  $\epsilon = 14\text{--}6$  für  $[\text{H}] = 5\text{--}17 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ;  $\epsilon_{c\text{-Si}} = 11,9$ . Die hier untersuchten Schichten enthalten (im Volumen – oberflächennah kann die Konzentration höher sein, s. o.) 10–15 % Wasserstoff; außerdem geht nur  $\sqrt{\epsilon\epsilon_0}$  in die Rechnung ein, die Annahme  $\epsilon_{a\text{-Si:H}} \simeq \epsilon_{c\text{-Si}}$  scheint damit gerechtfertigt.

nahe der Oberfläche wird schneller durch die nachfolgenden Schichten vergraben und hat deshalb weniger Zeit, zu relaxieren; die Dichte verspannter Bindungen, für die die Urbachenergie ein Maß ist, ist deshalb bei hohen Wachstumsraten und niedrigen Depositionstemperaturen erhöht (Robertson 2000). In der Arbeit von Robertson wird außerdem ein Modell vorgestellt, das die erhöhte Wasserstoff- und daher auch Defektkonzentration in oberflächennahen Schichten erklären kann. Allerdings ist der Trend, dass  $N_d$  mit  $T_{\text{sub}}$  ansteigt, damit nicht zu erklären. Zumindest ist aber die Tatsache, dass  $E_F - E_V^H$  mit steigender Defektdichte kleiner wird, d. h. dass sich das Fermi-niveau in Richtung Bandlücken-Mitte verschiebt, über die steigende Defektdichte zu erklären: Wie bereits erwähnt, nimmt die Dotiereffizienz mit ansteigender Defektdichte ab (z. B. Beyer und Overhof 1984). Das *a*-Si:H nähert sich hier dem unhydrogenisierten amorphen Silizium an, das sich aufgrund seiner hohen Defektdichte gar keine Variation von  $E_F$  mit der Dotierung zeigt.

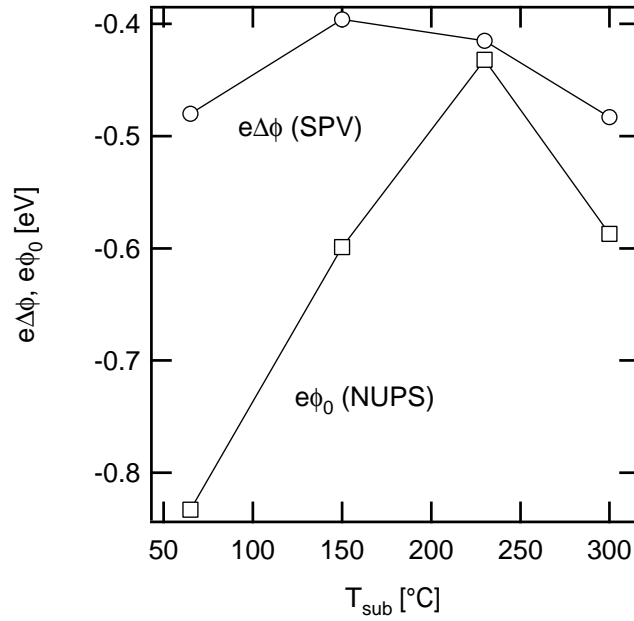
### 3.5.5 Vergleich der SPV-Messungen mit NUPS und Diskussion

Für die folgenden Überlegungen ist es hilfreich, sich noch einmal das Banddiagramm in Abb. 3.14 vor Augen zu führen: Dort ist die *i*-*a*-Si:H/*p*-*c*-Si-Struktur ohne Beleuchtung dargestellt. Außerdem wurde angenommen, dass es im *a*-Si:H keine Bandverbiegung gibt. Dass dies für ultradünne *a*-Si:H-Schichten (hier werden Dicken um 10 nm betrachtet) eine plausible Annahme ist, wurde im vorangehenden Abschnitt diskutiert. Dort wurde auch mit Hilfe der an Abb. 3.14 ablesbaren Gl. (3.2) die Bandverbiegung  $e\phi_0$  berechnet.

In der Dissertation von Laades wurde gezeigt, dass der Betrag der maximalen Photospannung  $|U_{\text{ph}}^{\text{max}}|$  unter bestimmten Voraussetzungen ebenfalls ein Maß für die Bandverbiegung im *c*-Si-Substrat ist: Die ultradünne amorphe Schicht absorbiert das Licht des Laserpulses bei  $h\nu = 1,35 \text{ eV}$  ( $\lambda = 920 \text{ nm}$ ) nicht (vgl. die Auftragung der Absorptionskonstante in Abb. 1.1), daher werden nur im darunterliegenden kristallinen Material Überschussladungsträger erzeugt. Der *c*-Si-Wafer ist dünn gegen die Absorptionslänge des Materials bei  $h\nu = 1,35 \text{ eV}$ , die Überschussladungsträger werden also in guter Näherung homogen über die gesamte Waferdicke erzeugt. Dies führt zu einer Verringerung, bei hinreichender Beleuchtungsstärke – und damit Überschussladungsträgerdichte – zum Verschwinden der Bandverbiegung  $e\phi$ , siehe Abschn. 1.5.

Kann man nun erreichen, dass 1) unter Beleuchtung dieser Flachbandfall  $e\phi = 0$  erreicht wird und 2) während der Dauer des Lichtpulses keine Umladung im *a*-Si:H stattfindet (die ja sonst in die Gesamt-Ladungsbilanz und -Bandverbiegung eingehen müsste), dann kann durch Lösen der Poisson-Gleichung aus der gemessenen Photospannung  $U_{\text{ph}}^{\text{max}}$  die Ausgangsbandverbiegung  $e\phi_0$  berechnet werden. Zu den Details der Rechnungen siehe z. B. (Garrett und Brattain 1955; Heilig u. a. 1989; Lam 1971). Unter den obigen Voraussetzungen kann man vereinfachend die Änderung der Bandverbiegung





**Abbildung 3.15:**  $\circ$ : Abschätzung  $q_e \Delta\phi$  für die Dunkelbandverbiegung aus der maximalen Photospannung in SPV-Messungen.  $\square$ : Abschätzung für die Dunkelbandverbiegung  $e\phi_0$  aus der mit NUPS gemessenen Lage der Valenzband-Mobilitätskante im  $a$ -Si:H.

$e\Delta\phi$  durch die Beleuchtung mit dem Laserpuls berechnen als

$$e\phi_0 \geq e\Delta\phi = U_{\text{ph}}^{\text{max}} - U_{\text{D}}. \quad (3.6)$$

In der linken Relation gilt das Gleichheitszeichen, wenn unter Beleuchtung der Flachbandfall erreicht wird.  $U_{\text{D}}$  ist die Dember-Spannung, siehe Abschn. 1.5.

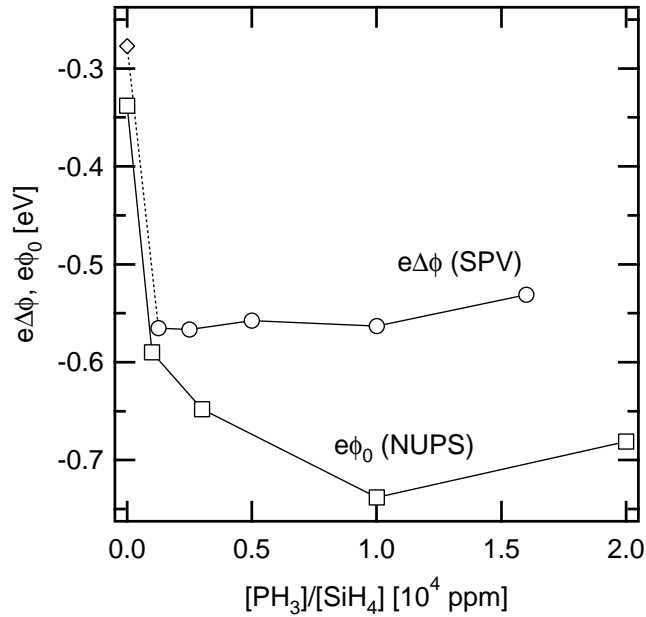
Für die  $i$ - $a$ -Si:H/ $p$ - $c$ -Si-Depositionstemperatur-Serie ist das Ergebnis einer Rechnung nach Gl. (3.6) in Abb. 3.15 aufgetragen. Zum Vergleich wurde aus der mit NUPS bestimmten Lage der  $a$ -Si:H-Valenzband-Mobilitätskante  $E_{\text{V}}^{\mu}$  nach Gl. (3.2)<sup>11</sup> ebenfalls eine Bandverbiegung berechnet und in der gleichen Grafik dargestellt.

Wie erwartet ist die aus den SPV-Messungen berechnete Bandverbiegung für alle Depositionstemperaturen kleiner als die aus den NUPS-Messungen erhaltene. Die Diskrepanz zwischen den aus beiden Methoden ermittelten Werten wird minimal (17 meV) für die bei  $T_{\text{sub}} = 230^{\circ}\text{C}$  deponierte Probe, die nach den PES-Ergebnissen auch die geringste Urbachenergie und den kleinsten Abstand des Ferminiveaus von der Mitte der  $a$ -Si:H-Bandlücke besitzt. Offensichtlich kommt diese Probe dem Flachbandfall am nächsten.

Die Zeitkonstante  $\tau_{\text{tr}}$  ist für diese Temperatur ebenfalls maximal und korreliert mit den Ergebnissen von Photolumineszenz-Messungen (Laades 2005), in denen für die  $230^{\circ}\text{C}$ -Probe maximale Photolumineszenz<sup>12</sup> gefunden wird. Beide Ergebnisse deuten

<sup>11</sup>Zur Lage von  $E_{\text{V}}^{\mu}(T_{\text{sub}})$  vgl. Abb. 3.2.

<sup>12</sup>D. h. die Rate der nichtstrahlenden Rekombination an Defekten ist klein, sonst wäre die Ladungsträger-Lebensdauer klein gegen die Zeitkonstante der in der Photolumineszenz detektierten strahlenden Rekombination. Letztere ist groß, da Silizium ein indirekter Halbleiter ist.



**Abbildung 3.16:** ○: Abschätzung  $e\Delta\phi$  für die Dunkelbandverbiegung aus der maximalen Photospannung in SPV-Messungen; ◇: Datenpunkt aus der *i*-Temperaturserie mit Korrektur der unterschiedlichen Volumen-Fermi-niveaus  $(E_F - E_V)_{c-Si}$ , s. Text. □: Abschätzung für die Dunkelbandverbiegung  $e\phi_0$  aus der mit NUPS gemessenen Lage der Valenzband-Mobilitätskante im *a*-Si:H.

darauf hin, dass die bei dieser Temperatur deponierten Proben die niedrigsten Rekombinationsraten für die generierten Überschussladungsträger besitzen. Außerdem liegt das Minimum von  $\tau_{tr}$  bei der gleichen Depositionstemperatur wie das Minimum der Urbachenergie  $E_{0V}$  ( $\rightarrow$  Abb. 3.2). Dies ist ein Hinweis auf den Beitrag der Bandausläufer zum Rekombinationsverhalten an der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche.

Auch für die *n*-Dotierserie wurde eine entsprechende Auswertung durchgeführt. Hier ist zu beachten, dass im Gegensatz zur Temperaturserie die PES-Daten aus einer anderen Präparationsserie stammen als die SPV-Daten. Trotzdem zeigt sich in der gemeinsamen Auftragung, Abb. 3.16, ein ähnliches Verhalten wie für die Temperaturserie: Für niedrige Dotierungen ist  $e\Delta\phi$  fast identisch mit der aus den PES-Daten berechneten Bandverbiegung (Abweichung  $\leq 60$  meV), während die Diskrepanz zu höheren Dotierungen hin zunimmt<sup>13</sup>. Die Abweichung ist wiederum dort minimal, wo die Zeitkonstante  $\tau_{ini}$  des Abklingens der Photospannung und die Photolumineszenz (Laades 2005) maximal sind.

Es stellt sich die Frage, ob sich dieser Befund mit der gefundenen Variation von  $U_{ph}^{max}$  zu einem Gesamtbild verknüpfen lässt.

Nach Shockley und W. T. Read (1952) ist aus der Rekombinationsstatistik der Ladungsträger im *c*-Si zu erwarten, dass für eine gegebene Verteilung von rekombinationsaktiven Zentren die Defekte in der Umgebung der Bandlücken-Mitte den effizientesten Rekombinationspfad darstellen und damit die Rekombinationsrate bestimmen. Außerdem steigt

<sup>13</sup>Die SPV-Serie enthält keine Probe mit intrinsischer *a*-Si:H-Schicht. Der Datenpunkt  $e\Delta\phi(0 \text{ ppm})$  (◇) stammt daher aus der *i*-Temperaturserie ( $T_{sub} = 230^\circ\text{C}$ ). Da die Substratdotierung in der Temperaturserie höher ist als in der Dotierserie (siehe Probenliste, Anh. C), wurde dieser Datenpunkt um die Differenz der jeweiligen Volumen-Fermi-niveaus  $(E_F - E_V)_{c-Si}$  von 138 meV korrigiert.

die Rekombinationsgeschwindigkeit, je weiter unter Beleuchtung die Quasiferminiveaus  $E_{Fn}$ ,  $E_{Fp}$  für Elektronen und Löcher aufgespalten werden (siehe Rose (1978, 1955); Laades (2005), insbes. das Konzept der Demarkationsenergien für rekombinationsaktive Defekte). Die Tatsache, dass für die 230 °C-Probe in der *i*-*a*-Si:H-Temperaturserie sowie die am geringsten dotierten Proben der *n*-*a*-Si:H-Dotierserie die aus  $U_{ph}^{max}$  bestimmte Variation  $e \Delta\phi$  der aus PES berechneten Bandverbiegung  $e \phi_0$  am Nächsten kommt, spricht dafür, dass sich die *c*-Si-Bandverbiegung unter Beleuchtung für diese Proben am ehesten dem Flachbandfall annähert. Damit sollten hier auch die Quasiferminiveaus ihre maximale Aufspaltung erreichen (äquivalent: die Bedingung der Hochanregung,  $\delta n, \delta p \gg n, p$  ist hier am ehesten erfüllt). Für maximale Aufspaltung der Ferminiveaus ist aber auch die Rekombinationsrate maximal; dass die Zeitkonstanten  $\tau_{tr}$  bzw.  $\tau_{ini}$  trotzdem für diese Proben maximal werden, spricht also für eine geringe Dichte von rekombinationsaktiven Defekten an der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche. Ist die Defektdichte hoch, können einerseits während der Beleuchtungsdauer die Quasiferminiveaus weniger weit aufgespalten und die Bänder weniger dem Flachbandfall angenähert werden, weil Generation und Rekombination bei einer geringeren Überschussladungsträger-Dichte ins Gleichgewicht kommen. Dies führt dazu, dass  $e \Delta\phi < e \phi_0$  und damit auch  $U_{ph}^{max}$  reduziert ist. Andererseits ist durch die höhere Defektdichte und damit Rekombinationsrate das Abklingen der SPV-Transiente, charakterisiert durch die Zeitkonstanten  $\tau_{tr}$ ,  $\tau_{ini}$ , beschleunigt.

Diese Schlussfolgerungen passen zu weiteren experimentellen Ergebnissen: Solarzellen, die mit *a*-Si:H-Schichten variierender *n*-Dotierung als Emitter prozessiert wurden (v. Maydell u. a. 2006a), haben die höchste Effizienz bei einem Phosphin-zu-Silan-Verhältnis von 2000 ppm, in Übereinstimmung mit dem oben gefundenen Maximum der Photolumineszenz und Abkling-Zeitkonstante  $\tau_{ini}$ . Mit Hilfe von vorspannungsabhängigen SPV-Messungen konnte die Haftstellen- (*trap*-)Dichte  $D_{it}$  an der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche in der Mitte der Bandlücke zu  $D_{it} \leq 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  abgeschätzt werden (Korte u. a. 2006; Laades 2005). Auch durch den Vergleich numerischer Simulationen mit  $I(U)$ -Messungen an Solarzellen (Froitzheim u. a. 2002) wird gefunden, dass die integrierte Dichte von Grenzflächen-Haftstellen  $\int D_{it} dE < 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  betragen muss, damit die Rekombination der Überschussladungsträger über Defekte an der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche vernachlässigbar klein wird, so dass die Solarzellenparameter unabhängig von den Grenzflächeneigenschaften werden. Vergleiche zwischen numerischer Simulation und Solarzellen-Wirkungsgraden (v. Maydell u. a. 2006b; Stangl u. a. 2005) sowie Simulationsrechnungen zu Impedanzmessungen ( $D_{it} = 0,1\text{--}2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ) (Gudovskikh u. a. 2006) stützen diesen Befund.

Das oben entwickelte Bild der Grenzflächen-Rekombination berücksichtigt noch nicht die Existenz des amorphen Siliziums „hinter“ der Grenzfläche. Es handelt sich vielmehr um das klassische Bild der Rekombination im *c*-Si über tiefe Defekte, in diesem Fall die *dangling bonds* der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche. Durch die endliche Zustandsdichte auch im

*a*-Si:H hinter der Grenzfläche sind aber zwei weitere Rekombinationskanäle denkbar: Einerseits könnten Ladungsträger, die einen *dangling bond* der Grenzfläche besetzen, durch Tunneln in *dangling bonds* der amorphen Schicht gelangen (*hopping transport*<sup>14</sup>). Dadurch würde sich die Kinetik der Rekombination über die Grenzflächen-Zustände ändern. Andererseits können die photogenerierten Ladungsträger in den *c*-Si-Bändern in die Bandausläufer des *a*-Si:H tunneln. Dort finden sie einen effektiven Rekombinationsweg sowohl über *tail-tail*-Übergänge als auch über die tiefen *dangling bond*-Zustände (siehe z. B. Street 1991b, Kap. 8).

Für den Beitrag beider Mechanismen zum Abbau der Überschussladungsträger sind sowohl die Tunnelraten für den Ladungstransfer als auch die Raten der sich jeweils anschließenden Rekombinationsprozesse entscheidend. Die Änderungen der Tunnelraten mit der *a*-Si:H-Zustandsdichte sollen hier kurz diskutiert werden.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Tunnelereignis stattfindet, hängt exponentiell vom Abstand der beteiligten lokalisierten Zustände ab. Für den ersten Mechanismus sind diese Zustände die Grenzflächen-*dangling bonds* und die des *a*-Si:H. Es wurde gezeigt, dass die Dichte  $N_d$  der *a*-Si:H-*dangling bonds* minimal bei  $3\text{--}4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  liegt und sich bei Variation der Depositionstemperatur bzw. der Dotierung um eine halbe bzw. eine ganze Größenordnung erhöht, wobei  $N_d$  für die Temperaturserie ansteigt, wenn die Urbachenergie sinkt. Bei der Dotierserie dagegen steigen sowohl  $N_d$  als auch  $E_{0v}$  mit der Dotierung. Für die Dotierserie variiert  $E_{0v}$  z. B. um mehr als 45 meV. Man kann die von der *c*-Si-Valenz- bzw. Leitungsbandkante aus „erreichbaren“ Zustände wie folgt abschätzen: Nimmt man den Valenzbandoffset zu 450 meV, den Leitungsbandoffset zu 180 meV an (d. h. die *a*-Si:H-Bandlücke zu 1,75 eV), ferner die Zustandsdichte am Beginn des exponentiellen Bandausläufers zu  $10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ , dann „sehen“ Elektronen an der Valenzbandkante für eine Urbachenergie von 60 meV im *a*-Si:H eine Zustandsdichte von  $N_{a\text{-Si:H}}(E_v^H + 450 \text{ meV}) \approx 6 \times 10^{17}$ , für  $E_{0v} = 100 \text{ meV}$  dagegen  $\approx 1 \times 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ . Entsprechend gibt sich mit einem doppelt so steilen Abfall der *tail state*-Zustandsdichte an der Leitungsbandkante ( $E_{0l} = 30$  bzw. 50 meV)  $N_{a\text{-Si:H}}(E_l^H - 180 \text{ meV}) \approx 1 \times 10^{19}$  bzw.  $\approx 3 \times 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ . Diese Abschätzung ist jedenfalls für die relative Änderung der Zustandsdichten verlässlich. Sie zeigt interessanterweise, dass die Abhängigkeit von der Urbachenergie an der Valenzbandkante ausgeprägter ist, während die Dichte aufgrund des dort kleineren Bandoffsets an der Leitungsband-Kante größer ist.

Die errechneten Dichten sind vergleichbar zu denen der *dangling bonds* im *a*-Si:H. Es ist also zu vermuten, dass beide Tunnelmechanismen Beiträge liefern zur starken Variation der Rekombinationsaktivität, die in Form der Diskrepanz zwischen  $e\phi_0$  und  $e\Delta\phi$  sowie der Variation der Zeitkonstanten  $\tau_{tr}$  bzw.  $\tau_{ini}$  gefunden wurde. Damit ist klar, dass die Eigenschaften des *a*-Si:H für die Grenzflächenrekombination von entscheiden-

<sup>14</sup>Für hohe Zustandsdichten wird auch in *bulk-a*-Si:H *hopping transport* in der Umgebung des Fermi-niveaus gefunden (Overhof und Thomas 1989).

der Bedeutung sind. Für eine genauere Behandlung der Tunnelprozesse müssten z. B. die Details der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände berücksichtigt werden. Ein vollständiges Bild der Rekombination an der Grenzfläche unter Beteiligung des  $a$ -Si:H benötigt außerdem Informationen zu den erwähnten Rekombinationsraten.

### 3.6 Zusammenfassung

Die Messungen mit Nah-UV-Photoelektronenspektroskopie und zeitabhängiger Oberflächen-Photospannung lassen sich zu folgendem Bild für die Eigenschaften ultradünner amorpher  $a$ -Si:H-Schichten auf kristallinem Substrat zusammenfassen:

- Auch ultradünne  $a$ -Si:H-Schichten mit Dicken um 10 nm verhalten sich in Bezug auf die Variation von Depositionsparametern (Temperatur, Dotierung) in groben Zügen ähnlich wie die in der Literatur extensiv untersuchten  $a$ -Si:H-Schichten von einigen 100 nm bis hin zu  $\mu\text{m}$  Dicke:
  - Wie für dicke Schichten liegt die optimale Depositionstemperatur (minimale Verspannung des amorphen Netzwerks, charakterisiert durch die Urbachenergie  $E_{0v}$ ; für intrinsische Schichten: Lage des Fermi-niveaus am dichtesten an der Mitte der Bandlücke) bei 200-230 °C.
  - Das Optimum der Schichtdotierung mit Phosphor ist schwieriger zu definieren: Während das Fermi-niveau nach PES-Messungen – in Übereinstimmung mit Leitfähigkeitsmessungen an dicken Schichten (Laades 2005; v. Maydell u. a. 2006b) – erst bei  $10^4$  ppm seine größte Nähe zur Leitungsbandkante erreicht, zeigen Rekombinationsverhalten (zeitliches Abklingen der Photospannung; Intensität der Photolumineszenz) und Solarzelleneffizienz ein Optimum bei  $2\text{--}3 \times 10^3$  ppm. Offensichtlich muss hier ein Kompromiss zwischen maximaler Bandverbiegung im Dunkeln ( $\rightarrow E_v'' - E_F$  maximal) und der Generation von rekombinationsaktiven Defekten an der  $a$ -Si:H/ $c$ -Si-Grenzfläche (s. u.) eingestellt werden.
- Die  $a$ -Si:H-Bandlücke, hier näherungsweise als die Summe aus dem mit PES bestimmten Abstand  $E_F - E_v''$  und  $E_1'' - E_F$  aus Leitfähigkeitsmessungen an dicken Schichten definiert, zeigt ebenfalls den von dicken Schichten bekannten Trend einer Abnahme mit steigender Depositionstemperatur. Bei Variation der  $n$ -(Phosphor-)Dotierung bleibt sie dagegen unverändert.
- Im Detail zeigen sich für ultradünne im Vergleich zu dicken Schichten vor allem Abweichungen in Form einer erhöhten Dichte tiefer Defekte  $N_d$ , die im Gegensatz zu den für das  $a$ -Si:H-Volumen üblichen Befunden nicht mit der Urbachenergie variiert.

Zur Erklärung der genannten Unterschiede zwischen den Volumeneigenschaften dicker *a*-Si:H-Schichten und den hier betrachteten ultradünnen 10 nm-Schichten spielen vermutlich die folgenden Faktoren die entscheidende Rolle:

- die geringe Schichtdicke: Das amorphe Silizium ist zwischen den beiden Grenzflächen Vakuum/*a*-Si:H und *a*-Si:H/*c*-Si „eingesperrt“.
- die kurze Depositionszeit ( $\sim 1$  min, im Gegensatz zu einigen 10 min für dicke Schichten)

Ein Einfluss der erhöhten Konzentration von Fremdatomen (Sauerstoff), wie sie an dicken Schichten gefunden wurde ( $\rightarrow$  Abschn. 2.6), auf die elektrischen und strukturellen Eigenschaften des *a*-Si:H kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden; die gefundenen deutlichen Variationen der Schichteigenschaften mit den variierten Parametern zeigen aber, dass dieser Einfluss nicht die dominante Rolle spielt.

In Abschnitt 3.5.1 wurden die Befunde zur erhöhten Defektdichten in oberflächennahen Regionen dicker *a*-Si:H-Schichten (Winer und Ley 1987; Winer u. a. 1988a; Curtins und Favre 1988; Hata u. a. 1990) zusammengefasst, und zwei mögliche Erklärungsmodelle wurden vorgestellt:

- Die „thermodynamische“ Argumentation von Hata u. a. (1990), nach der die oberen Monolagen der Schicht nicht lange genug auf der erhöhten Depositionstemperatur bleiben, um dem amorphen Netzwerk zu erlauben, in seinen Gleichgewichtszustand zu relaxieren. Die geringe Dicke der hier untersuchten Schichten lässt vermuten, dass die gesamte Schicht nicht vollständig relaxiert ist.
- Durch die Nähe sowohl der Vakuum/*a*-Si:H- als auch der *a*-Si:H/Substrat-Grenzfläche existieren im Vergleich zum Volumen des amorphen Netzwerks zusätzliche Randbedingungen für die Konfiguration des Netzwerks (Absättigung von offenen Bindungen). Der Übergang zwischen einem flexiblen amorphen Netzwerk, das alle Randbedingungen erfüllen kann, und einem starren Netzwerk, das verspannte und gebrochene Bindungen enthält, wurde im Rahmen der *constraint/rigidity theory* (Thorpe und Duxbury 1999; Phillips 1999, und Zitate darin) diskutiert.

Schließlich wurde untersucht, ob die durch PES-Messungen gefundenen Variationen der Zustandsdichte des *a*-Si:H mit den Depositionsbedingungen sich auch auf die Eigenschaften der Grenzfläche, insbesondere ihre Rekombinationsaktivität auswirken. Dazu wurden Messungen der Oberflächenphotospannung (SPV) eingesetzt. Dabei wurde festgestellt, dass die gemessenen maximalen SPV-Spannungen nur unter optimalen *a*-Si:H-Depositionsbedingungen ein Abbild der Bandverbiegung an der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche sind. Als Erklärung wurde die Zunahme der Rekombinationsgeschwindigkeit an der „effektiven“ Grenzfläche, bestehend aus den *dangling bonds* der eigentlichen Grenzfläche

sowie den dahinterliegenden, durch Tunnelmechanismen angekoppelten  $a$ -Si:H-Zuständen, diskutiert. Für  $a$ -Si:H-Schichten mit nicht optimierten Depositionsbedingungen ist anzunehmen, dass nicht nur die Rekombination der generierten Ladungsträger über  $a$ -Si:H/ $c$ -Si-Grenzflächen-Defekte (*dangling bonds*), sondern auch über die  $a$ -Si:H-Zustände eine entscheidende Rolle spielt. Die effiziente Ankopplung der  $a$ -Si:H-Zustandsdichte an die ausgedehnten Valenz- und Leitungsbandzustände des kristallinen Substrats wird über die Bandausläufer des  $a$ -Si:H vermittelt, deren Dichte für suboptimale Depositionsbedingungen stark ansteigt.

## 4 Der amorph-kristalline Silizium-Heteroübergang

Im vorangehenden Kapitel wurde gezeigt, wie Änderungen in der elektronischen Zustandsdichte ultradünner amorpher Siliziumschichten durch Variation der Dotierung und Depositionstemperatur mit Hilfe der Nah-UV-Photoelektronenspektroskopie (NUV-PES) gemessen werden können. Dabei entsprach die Dicke der amorphen Schicht,  $d_{a\text{-Si:H}} \sim 10$  nm, derjenigen, die sich auch für den Einsatz in amorph-kristallinen Silizium-Heterostruktur-Solarzellen als die geeignetste erwiesen hat. Die Informationstiefe der NUV-PES entspricht gerade dieser Schichtdicke.

Reduziert man  $d_{a\text{-Si:H}}$  unter 10 nm, dann trägt die Photoemission aus elektronischen Zuständen des unter dem  $a\text{-Si:H}$  liegenden Substratmaterials zum Gesamtsignal bei. Dies wird die Bestimmung einer Grundgröße des Heteroübergangs zwischen Substrat und amorpher Schicht ermöglichen: Des Sprungs in der energetischen Lage der Valenzbandkante beim Übergang vom Substrat in die  $a\text{-Si:H}$ -Schicht,  $\Delta E_v = E_v(c\text{-Si}) - E_v^H(a\text{-Si:H})$  (Valenzbandoffset).

Um diese Größe zuverlässig bestimmen zu können, müssen im Wesentlichen drei Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die Valenzbandkante der ultradünnen  $a\text{-Si:H}$ -Schicht muss bestimmt werden können. Dies war Gegenstand von Kapitel 2.
- In Analogie dazu muss auch die Valenzbandkante  $E_v$  für das  $c\text{-Si}$ -Substratmaterial im gemessenen PES-Spektrum bestimmt werden können.
- Die amorphe Schicht muss hinreichend dick und homogen sein, damit sich ein Valenzband ausbilden kann. List und Spicer (1988) nennen eine minimale Dicke von 2 Monolagen. Für die Photoelektronenspektroskopie kommt als weiterer Aspekt noch hinzu, dass im Fall nicht geschlossener Schichten Regionen mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten (der des Substrats und der der Schicht) nebeneinanderliegen könnten.

Daraus ergibt sich der Aufbau dieses Kapitels: Zunächst werden CFSYS-Spektren der verwendeten  $c\text{-Si}$ -Substrate vorgestellt, und deren Normierung und die Bestimmung der Valenzbandkante wird diskutiert. Anschließend werden Serien von Messungen an



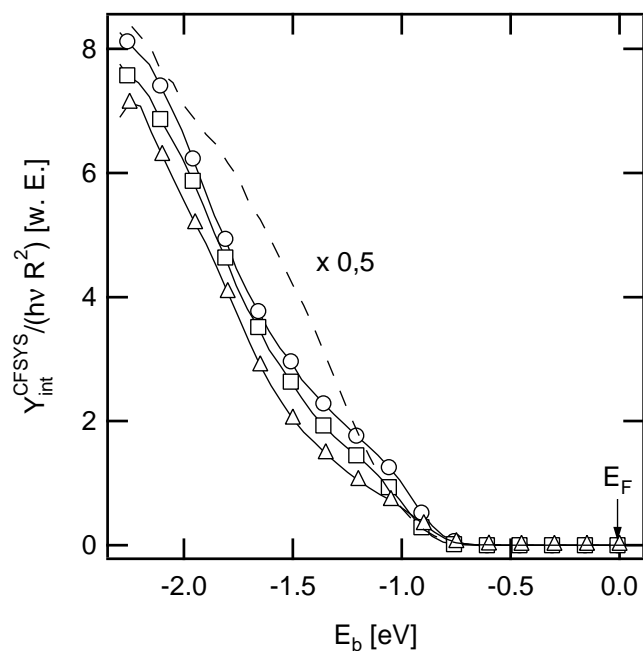
*a*-Si:H-Schichten variierender Schichtdicke auf *c*-Si-Substraten präsentiert, und es wird gezeigt, dass diese Spektren als gewichtete Summe aus der Photoemission des Substrats und einer dicken *a*-Si:H-Schicht beschrieben werden können. Die Verschiebung des *c*-Si-Substrat-Spektrums gegen das *a*-Si:H-Spektrum ist dann direkt der Valenzbandoffset.

In der Diskussion dieser Ergebnisse wird auch auf die Frage der Geschlossenheit und Homogenität ultradünner Schichten eingegangen, und Modellvorstellungen zum Bandoffset in Heterostrukturen werden auf das untersuchte System angewandt.

## 4.1 Zustandsdichte der Wasserstoff-terminierten *c*-Si-Oberfläche

Die im Folgenden gezeigten *c*-Si-Proben wurden vor dem Einschleusen in das UHV-Analytiksystem einer Standard-Reinigung nach dem RCA-Verfahren (Kern 1990, und Zitate darin) unterzogen und anschließend in Flusssäure geätzt (1 % HF, 1 min). Dieser Schritt entfernt das Oxid, das nach der Reinigung die Oberfläche bedeckt, und passiviert die Oberfläche mit Wasserstoff. Die Zeit zwischen diesem Ätzschritt und dem Erreichen eines Vakuums mit einem Druck  $p < 2-5 \cdot 10^{-7}$  mbar lag in jedem Fall unter 10 Minuten. Von Henrion u. a. (2002) wurde gezeigt, dass die Wasserstoff-Terminierung einer so behandelten Oberfläche ca. 30 Minuten lang stabil bleibt. Daher ist davon auszugehen, dass es sich bei der spektroskopierten Oberfläche um eine H-terminierte Si(111):H-1×1-Oberfläche handelt, die allerdings durch die Flusssäure-Ätzung eine Mikrorauigkeit in der Größenordnung von 0,5 nm besitzt (Angermann u. a. 2004b). Es ist bekannt (Grobman und Eastman 1972), dass für die Si(111):H-1×1-Oberfläche der Bereich der bandkantennahen ausgedehnten Valenzband-Zustände – im Gegensatz zu rekonstruierten Oberflächen – frei von Oberflächenzuständen ist. Nach Hricovini u. a. (1993) befinden sich für Si(111):H-1×1 die bandkantennächsten Oberflächenzustände im Valenzband bei  $E - E_v \lesssim -3$  eV. Also sollte in der Region zwischen  $E_v$  und der mit der hier genutzten Nah-UV-PES erreichbaren unteren Grenze von  $E - E_v \sim 2$  eV allein die Zustandsdichte des *c*-Si-Volumens Beiträge zur Photoemission liefern.

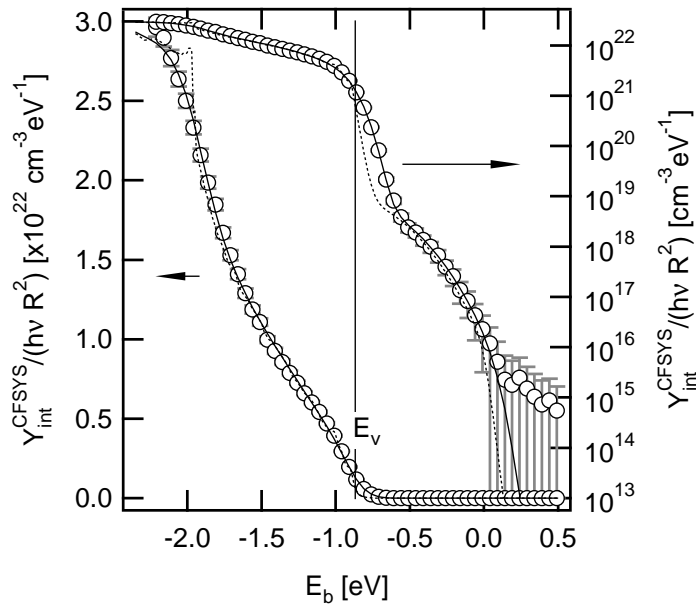
In Abbildung 4.1 sind zunächst die CFSYS-Messungen an den in den folgenden Serien verwendeten *c*-Si-Substraten aufgetragen. Im Vergleich zu den Messungen an *a*-Si:H-Schichten fällt auf, dass sich die Valenzbandkante nicht durch eine einfache Gerade beschreiben lässt. Stattdessen folgt auf einen steilen ersten Anstieg eine Stufe bei ca.  $-1,1$  eV und ein weiterer Anstieg mit zunehmender Steigung. Bei  $E_b \sim -2,2$  eV ist die Andeutung einer weiteren Stufe zu erkennen, die Photonenflüsse reichen aber bei den entsprechenden Anregungsenergien ( $h\nu \sim 7$  eV) nicht aus, um dies zuverlässig zu messen. Die innere Photoelektronen-Ausbeute ist dagegen bis auf einen Faktor zwei mit der der *a*-Si:H-Schichten vergleichbar.



**Abbildung 4.1:** CFSYS-Messungen an Wasserstoff-terminierten,  $\langle 111 \rangle$ -orientierten  $c$ -Si-Substraten (Proben KoDEV05, 10, Ce1-7).  $\circ$   $p$ -Typ, 1–2  $\Omega\text{cm}$ ;  $\square$   $n$ -Typ, 1–2  $\Omega\text{cm}$ ;  $\triangle$   $p$ -Typ, 75–125  $\Omega\text{cm}$ . Zum Vergleich: – – CFSYS an intrinsischem  $a$ -Si:H (Probe Sch04).

Zur Bandstruktur von kristallinem Silizium existiert in der Literatur eine Vielzahl von Daten aus Experimenten und theoretischen Rechnungen. Zu den aktuellsten gehört eine 30-Band  $k \cdot p$ -Rechnung unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung von Richard u. a. (2004). Sie erlaubt im Bereich von  $E_v \pm 5\text{--}6\text{ eV}$  eine zuverlässige Berechnung der  $E(k)$ -Relation und der Zustandsdichte im  $c$ -Si. Die in dieser Arbeit „quantitativ“ (d. h. in Einheiten  $\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ ) angegebene Zustandsdichte wurde zur Normierung der gemessenen CFSYS-Spektren auf eine Zustandsdichte verwendet: Abb. 4.2 zeigt die Zustandsdichte aus der zitierten Arbeit (punktierte Kurve). Faltet man sie, den Überlegungen aus Kap. 1.4 folgend, mit der (von der Photonenenergie abhängigen) Transferfunktion der PES-Anlage, dann ergibt sich die fett eingezeichnete Zustandsdichte, die im gesamten Valenzband ausgezeichnet mit der gezeigten Messung (Kreise) übereinstimmt; bei der Struktur um  $-2,2\text{ eV}$  könnte es sich um das Minimum  $L_{7V}$  des Bands der „schweren“ Löcher am  $L$ -Punkt der Brillouin-Zone handeln, der nach Literaturdaten bei  $E_v - E(L_{7V}) = 1,12\text{ eV}$  liegt.

Die Lage der Valenzbandkante wird an dieser Probe zu  $E_F^s - E_v = 0,867(2)\text{ eV}$  bestimmt. Es ist dabei zu betonen, dass es sich bei der Bezugsenergie um das *Oberflächen*-Fermi-niveau handelt: Im Gegensatz zu den dünnen  $a$ -Si:H-Schichten ist das Substrat wesentlich dicker als die Informationstiefe der Photoelektronenspektroskopie, so dass  $E_F^s$  vom Volumen-Wert  $E_F$  abweichen kann. Wie die halblogarithmische Auftragung zeigt, ist auch für das kristalline, Wasserstoff-terminierte Silizium die Bandlücke zwischen  $E_v$  und  $E_F^s$  ist nicht frei von spektroskopierbaren Zuständen. Sie können wie die Bandlückenzustände des  $a$ -Si:H modelliert werden: Die Abbildung zeigt dass im Intervall  $E_v < E_b < 0$



**Abbildung 4.2:** CFSYS-Messung an einem Wasserstoff-terminierten *p*-*c*-Si-Wafer (Probe KoDEV05).  $\circ$  Messdaten; — Anpassung der Faltung aus Modell-Zustandsdichte ( $\cdot \cdot \cdot$ ) und der Transferfunktion aus Abb. 1.16. Lineare (links) und logarithmische Skala (rechts).

die Anpassung eines Valenzbandausläufers, charakterisiert durch seine Urbachenergie  $E_{0v}$ , und einer Gaußverteilung tiefer Defekte um  $E_b \sim -0,3$  eV (punktierte Kurve) ein Resultat ergibt, das die Messung gut beschreibt. Während die Energieauflösung der Messung es nicht erlaubt, zweifelsfrei für oder gegen die Existenz eines Bandausläufers zu entscheiden – die Urbachenergie von  $E_{0v} = 26(5)$  meV beschreibt einen Abfall des Bandausläufers, der nahe an der Spektrometerauflösung liegt – können die tiefen Defekte in der Bandlücke gut nachgewiesen werden. Es ergibt sich eine integrierte Defektdichte von  $N_d = 7(8) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . Dabei war es notwendig, die Breite der Defektverteilung abzuschätzen und als festen Parameter vorzugeben, weil die Anpassung sonst aufgrund der kleinen Urbachenergie und der Korrelation zwischen den Defektparametern keine stabile Lösung finden konnte.

Die Angabe von  $N_d$  als Volumen-Defektdichte ergibt sich durch die Normierung des gemessenen Spektrums im Valenzband, wo tatsächlich Volumenzustände spektroskopiert werden. Die Bandlücken-Zustände sind aber Zustände der *c*-Si-Oberfläche, es sollte daher auch eine Flächen-Defektdichte angegeben werden. Wie in der Diskussion (Abschn. 4.3.2) noch besprochen wird, kann man bei Kenntnis der Informationstiefe  $\lambda$  der CFSYS-Spektroskopie sowie der Ausdehnung  $d_s$  der Oberflächenzustände in die Tiefe eine solche Flächendichte berechnen. Sie ist zusammen mit den anderen Ergebnissen der entsprechenden Auswertungen an den untersuchten *c*-Si-Proben in Tab. 4.1 für den Fall einer im Vergleich zur Informationstiefe vernachlässigbaren Ausdehnung  $d_s$  angegeben.  $\lambda$  wurde dabei, dem üblichen Literaturwert entsprechend (Winer und Ley 1988; Ley 1998), zu 5 nm angenommen. Für die integrierte Defektdichte der Probe aus Abb. 4.2 erhält man  $N_d = 4(4) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ .

Substrat	$E_v - E_F^s$ [eV]	$E_{0v}$ [meV]	$N_{0d}$ [(cm <sup>3</sup> eV) <sup>-1</sup> ]	$N_{0d}^s$ * [(cm <sup>2</sup> eV) <sup>-1</sup> ]	$E_d - E_F^s$ [eV]	$\sigma_d$ [eV]
<i>p</i> , 1–2 Ωcm	−0,867(2)	26(5)	1,0(1)×10 <sup>18</sup>	5,0(5)×10 <sup>11</sup>	−0,34(10)	0,16 (fix)
<i>n</i> , 1–2 Ωcm	−0,947(4)	32(3)	2,6(5)×10 <sup>18</sup>	1,3(3)×10 <sup>12</sup>	−0,30(3)	0,16 (fix)
<i>p</i> , 75–125 Ωcm	−0,840(1)	39(3)	1,3(1)×10 <sup>19</sup>	6,5(1)×10 <sup>12</sup>	−0,23(1)	0,16 (fix)

**Tabelle 4.1:** Auswertung der CFSYS-Messungen an den *c*-Si-Proben aus Abb. 4.1. \*: Umrechnung der Volumen- auf eine Flächen-Defektdichte unter der Annahme einer Informationstiefe von 5 nm, s. Text.

## 4.2 Valenzbandoffset am *a*-Si:H/*c*-Si-Heteroübergang

Auf *c*-Si-Substrate mit der gleichen Reinigung und Wasserstoff-Terminierung wie im letzten Abschnitt wurden mittels PECVD intrinsische, *p*- und *n*-dotierte *a*-Si:H-Schichten deponiert<sup>1</sup>. Um Kontaminationen dieser z. T. nur 3–4 Monolagen dünnen Schichten zu vermeiden, wurden die untersuchten Proben unter Hochvakuum-Bedingungen von der Depositionskammer zur Analytik transferiert<sup>2</sup>, unter UHV-Bedingungen<sup>3</sup> untersucht und strichprobenartig – nach Abschluss der NUPS-Messungen, um Schädigungen der Oberfläche zu vermeiden – mit XPS auf Adsorbate (Kohlenstoff, Sauerstoff) untersucht.

Abbildung 4.3 zeigt CFSYS-Messungen einer solchen Dickenserie von *i*-*a*-Si:H-Schichten auf *p*-*c*-Si-Substraten. Die Normierung wurde dabei wie üblich durch Anpassen der Modell-Zustandsdichte an die Messung durchgeführt.

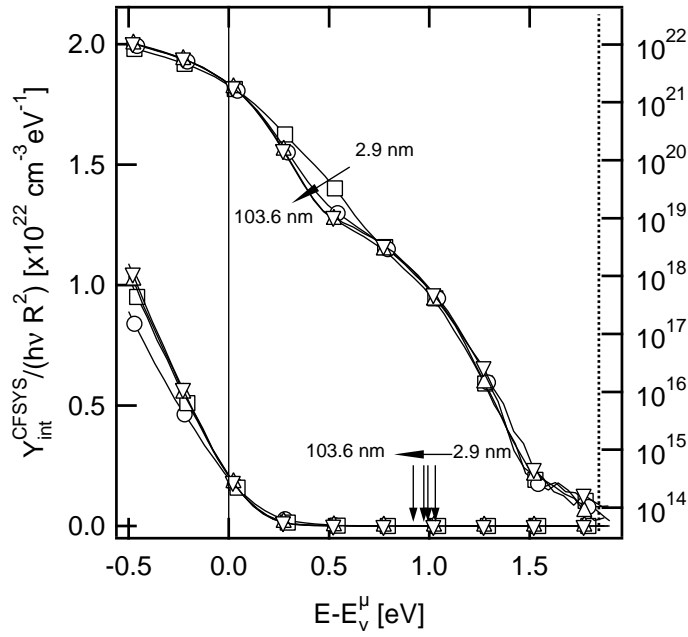
Die Abbildung zeigt, dass für *a*-Si:H-Schichten unterhalb von 10 nm im Bereich des Valenzbandausläufers ein deutliches Anwachsen der Zustandsdichte zu beobachten ist, während der sonstige Verlauf der Zustandsdichte sich praktisch nicht verändert. Für die dünnste Schicht ( $d_{a\text{-Si:H}} = 2,9$  nm) sind auch im Valenzband deutliche Abweichungen zu erkennen, die die genaue Bestimmung der Beweglichkeitskante  $E_v^H$  erschweren. Oberhalb von  $E - E_v^H \sim 0,7$  eV sind die Spektren dagegen deckungsgleich, unabhängig von der Dicke der *a*-Si:H-Schicht.

Das einfachste Modell, das diese Messung erklären kann, ist die Annahme, dass es sich bei den Messungen an den dünnen Schichten um das Summensignal der Photoemissionsausbeute  $Y_{\text{int}}^{a\text{-Si:H}}$  aus der *a*-Si:H-Deckschicht und der Emission  $Y_{\text{int}}^{c\text{-Si}}$  aus dem *c*-Si-Substrat handelt. Da die *c*-Si-Bandlücke wie gesehen (Abb. 4.2) eine 4–5 Größenordnungen kleinere Photoemissionsausbeute  $Y_{\text{int}}$  hat als das Valenzband, muss die *c*-Si-Valenzbandkante gegen die der Deckschicht um einen Valenzbandoffset  $\Delta E_v$  von etwa 400–500 meV zu höheren Energien verschoben sein – nur so ist das beobachtete starke

<sup>1</sup>*i*-*a*-Si:H/*p*-*c*-Si: Serien Ce1-1–7, KoDEV11–14. *i*-*a*-Si:H/*n*-*c*-Si: Serie KoDEV15–18. *n*-*a*-Si:H/*p*-*c*-Si: Serie KoDEV01–05. *p*-*a*-Si:H/*n*-*c*-Si: Serie KoDEV06–10. Zu den Probendetails siehe Anhang C.

<sup>2</sup>Transfer in < 5 Minuten bei Drücken  $p \leq 3 \times 10^{-6}$  mbar.

<sup>3</sup>In der Analytikammer:  $p \sim 5 \times 10^{-10}$  mbar, das Restgas ist im Wesentlichen Helium von den UPS-Messungen mit der Gasentladungslampe.



**Abbildung 4.3:** CFSYS-Messungen an einer Serie von *i*-*a*-Si:H-Schichten mit variierender Schichtdicke auf *p*-*c*-Si-Substrat (Serie KoDEV11–14). Schichtdicken: ○ 2,9 nm; □ 6,6 nm; △ 10,8 nm; ▽ 103,6 nm. Pfeile markieren die Lage des Oberflächen-Ferminiveaus  $E_F^S$  bzw. zeigen den Trend für zunehmende Schichtdicke.

Anwachsen zu erklären. Man erhält für das Summensignal

$$Y_{\text{int}}(E) = Y_{\text{int}}^{a\text{-Si:H}}(E) + Y_{\text{int}}^{c\text{-Si}}(E - \Delta E_v). \quad (4.1)$$

$Y_{\text{int}}^{c\text{-Si}}$  wird beim Durchgang der Photoelektronen durch die *a*-Si:H-Deckschicht gedämpft; die Dämpfung wird mit abnehmender *a*-Si:H-Schichtdicke geringer. Die Emission aus der *a*-Si:H-Deckschicht nimmt dagegen mit abnehmender Dicke und damit reduzierter Größe des Emissionsvolumens ab. Nimmt man in der einfachsten Näherung an, dass der Fluss der Photoelektronen mit zunehmender Austrittstiefe  $z$  (Probenoberfläche bei  $z = 0$ ) exponentiell gedämpft wird, dann gilt für die Deckschicht

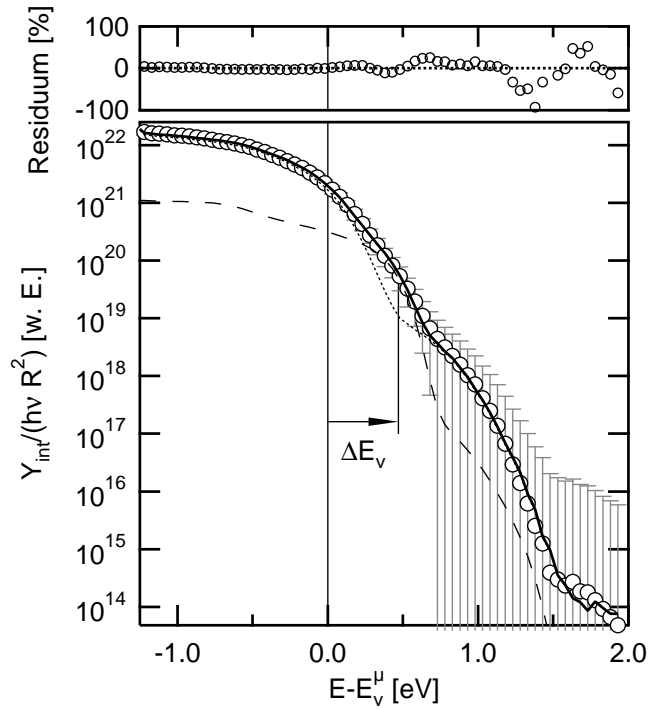
$$Y_{\text{int}}^{a\text{-Si:H}} = A \int_0^{d_{a\text{-Si:H}}} N_b^{a\text{-Si:H}} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{a\text{-Si:H}}}\right) dz \quad (4.2)$$

$$= A \lambda_{a\text{-Si:H}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{d_{a\text{-Si:H}}}{\lambda_{a\text{-Si:H}}}\right) \right] \times N_b^{a\text{-Si:H}} \quad (4.3)$$

und das Substrat, das durch die Deckschicht um den Faktor  $\exp(-d_{a\text{-Si:H}}/\lambda_{a\text{-Si:H}})$  gedämpft wird

$$Y_{\text{int}}^{c\text{-Si}} = A \exp\left(-\frac{d_{a\text{-Si:H}}}{\lambda_{a\text{-Si:H}}}\right) \int_{d_{a\text{-Si:H}}}^{\infty} N_b^{c\text{-Si}} \exp\left(-\frac{z - d_{a\text{-Si:H}}}{\lambda_{c\text{-Si}}}\right) dz \quad (4.4)$$

$$= A \lambda_{c\text{-Si}} \exp\left(-\frac{d_{a\text{-Si:H}}}{\lambda_{a\text{-Si:H}}}\right) \times N_b^{c\text{-Si}}. \quad (4.5)$$



**Abbildung 4.4:** Anpassung des Spektrums der 2,9 nm-Probe durch die gewichtete Summe aus  $c$ -Si- und  $a$ -Si:H-Spektrum. — Spektrum der dünnen  $a$ -Si:H-Schicht auf  $c$ -Si ( $d_{a\text{-Si:H}} = 2,9$  nm); ··· skaliertes Spektrum einer dicken (103,6 nm)  $a$ -Si:H-Schicht; -- skaliertes und verschobenes Spektrum des  $c$ -Si-Substrats. Oben: relatives Fehler (Residuum) der Anpassung.

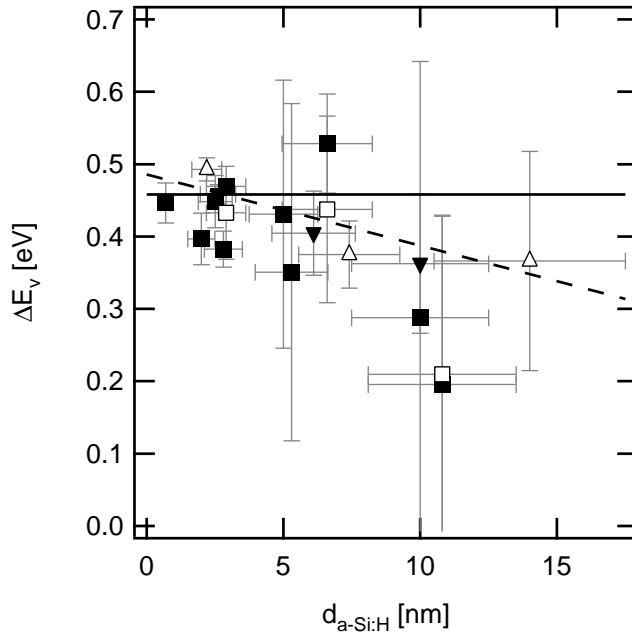
Dabei enthält der Vorfaktor  $A$  alle als energieunabhängig angenommenen Beiträge (beleuchtete Fläche, Zustandsdichte im Leitungsband, ...),  $N_b^i$  sind die Zustandsdichten (pro Volumenelement) und  $\lambda_i$  die Dämpfungslängen der Elektronen in den beteiligten Materialien ( $i = a\text{-Si:H}$  bzw.  $c\text{-Si}$ ).

In den Gln. (4.3, 4.3) stehen hinter den jeweiligen von der  $a$ -Si:H-Schichtdicke abhängigen Vorfaktoren die Volumendichten  $N_b^{a\text{-Si:H}}$  und  $N_b^{c\text{-Si}}$  der besetzten Zustände. Diese sind aus Messungen an dicken  $a$ -Si:H-Schichten (in Abb. 4.3: die Schicht mit  $d_{a\text{-Si:H}} \sim 103$  nm) und an den  $c$ -Si-Substraten des vorangehenden Abschnitts bekannt. Mit Gl. (4.1) gilt also

$$Y_{\text{int}}(E) = C_{a\text{-Si:H}} N_b^{a\text{-Si:H}}(E) + C_{c\text{-Si}} N_b^{c\text{-Si}}(E - \Delta E_v). \quad (4.6)$$

Damit sollten sich die gemessenen Spektren als gewichtete Summe der gemessenen Zustandsdichten von  $c$ -Si und  $a$ -Si:H beschreiben lassen. Die Anpassungsparameter sind die beiden Gewichte und die gegenseitige Verschiebung der Spektren  $\Delta E_v$  gegeneinander. Die Verschiebung  $\Delta E_v = E_v(c\text{-Si}) - E_v^H(a\text{-Si:H})$  ist der gesuchte Bandoffset. Eine Anpassung nach Gl. (4.6)<sup>4</sup> ist in Abbildung 4.4 für die Probe mit der 2,9 nm dünnen  $a$ -Si:H-Schicht gezeigt. Wie das ebenfalls mit dargestellte Residuum (relativer Fehler := (Messdaten – angepasste Kurve)/Messdaten) zeigt, gelingt die Anpassung ausgezeich-

<sup>4</sup>Dabei gehen sowohl die statistischen Fehler (Gl. 2.3) der  $c$ -Si- und  $a$ -Si:H-Spektren als auch der Fehler des Spektrums der dünnen Schicht, an das angepasst wird, mit in die Berechnung der Fehler  $\sigma_{C_{a\text{-Si:H}}}$ ,  $\sigma_{C_{c\text{-Si}}}$ ,  $\sigma_{\Delta E_v}$  ein.



**Abbildung 4.5:** Auftragung des Valenzbandoffsets  $\Delta E_v = E_v(c-Si) - E_v^H(a-Si:H)$  über der Dicke  $d_{a-Si:H}$  der  $a-Si:H$ -Schicht. Gefüllte Symbole bezeichnen  $p$ -dotierte, offene Symbole  $n$ -dotierte Substrate. Dotierung der darauf deponierten  $a-Si:H$ -Schichten:  $\square$  intrinsisch;  $\triangle$   $p$ -Typ;  $\nabla$   $n$ -Typ. — gewichteter Mittelwert aller Datenpunkte; -- Geradenanpassung (s. Text).

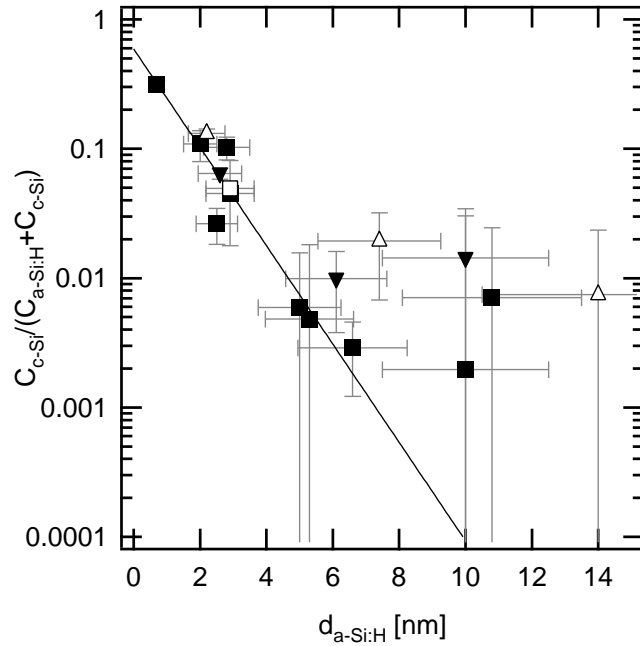
net: außer im Bereich des Rauschens ( $E - E_v^H > 1,5$  eV) bleibt der relative Fehler immer unter 40%. Der aus der Anpassung bestimmte Bandoffset beträgt  $\Delta E_v = 0,48(4)$  eV.

Eine entsprechende Auswertung wurde für insgesamt 27 Proben aus sechs verschiedenen Dickenserien durchgeführt, wobei die Substrat- und die  $a-Si:H$ -Dotierung variiert wurden. Das Ergebnis ist in Abb. 4.5 über der Schichtdicke der jeweiligen  $a-Si:H$ -Deckschicht dargestellt. Interessanterweise ist im Rahmen der angegebenen Fehler kein systematischer Trend in Abhängigkeit von der Deckschicht- oder Substratdotierung oder einer Kombination dieser Parameter zu erkennen. Dagegen ist trotz der mit wachsender  $a-Si:H$ -Dicke stark anwachsenden Unsicherheit in der Bestimmung von  $\Delta E_v$  eine Abhängigkeit von der  $a-Si:H$ -Dicke zu erkennen, auf die in der Diskussion noch eingegangen wird. Berechnet man in einfachster Näherung den gewichteten Mittelwert aller in Abb. 4.5 aufgetragenen Daten, dann erhält man  $\overline{\Delta E_v} = 0,458(6)$  eV.

Die Vorfaktoren  $C_{c-Si}$  und  $C_{a-Si:H}$  sind ebenfalls Anpassungsparameter. Sie können zur Bestimmung der Informationstiefe der Nah-UV-PES benutzt werden: Nimmt man die beiden Dämpfungslängen für  $a-Si:H$  und  $c-Si$  näherungsweise als identisch an,  $\lambda_{a-Si:H} = \lambda_{c-Si} =: \lambda$ , dann folgt aus den Gln. (4.3, 4.5, 4.6) für den Quotienten  $C_{c-Si} / (C_{a-Si:H} + C_{c-Si})$ :

$$\frac{C_{c-Si}}{C_{a-Si:H} + C_{c-Si}} = \exp\left(-\frac{d_{a-Si:H}}{\lambda}\right). \quad (4.7)$$

Abbildung 4.6 zeigt eine Auftragung dieser Größe über der Schichtdicke und eine Anpassung nach Gl. (4.7). Dabei wurde noch  $d_{a-Si:H}$  im Exponenten durch  $d_{a-Si:H} + \Delta d$  ersetzt – eine Anpassung hätte sonst unrealistisch kleine Dämpfungslängen von  $\lambda \sim 0,7$  nm ergeben (siehe Diskussion). Mit dem zusätzlichen freien Parameter erhält man dagegen



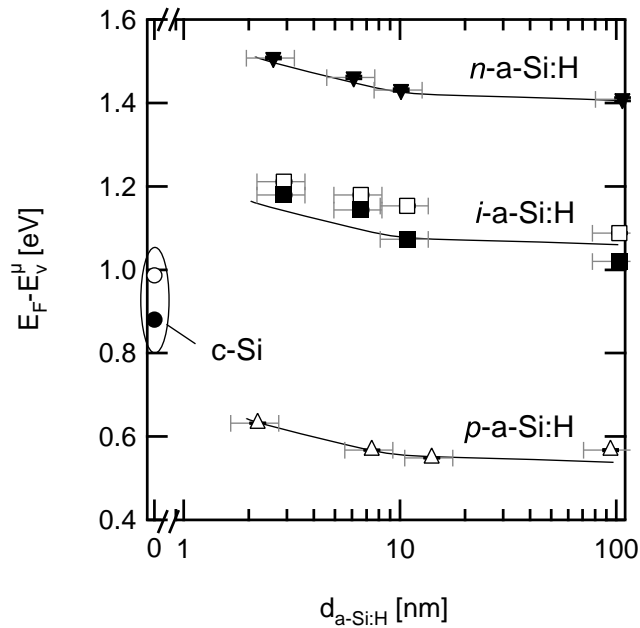
**Abbildung 4.6:** Auftragung des relativen Beitrags  $C_{c-Si} / (C_{a-Si:H} + C_{c-Si})$  des kristallinen Substrats zum Gesamtsignal über der Dicke  $d_{a-Si:H}$  der  $a-Si:H$ -Schicht. Gefüllte Symbole bezeichnen  $p$ -dotierte, offene Symbole  $n$ -dotierte Substrate. Dotierung der darauf deponierten  $a-Si:H$ -Schichten: □ intrinsisch; △  $p$ -Typ; ▽  $n$ -Typ. — Anpassung der Gl. (4.7).

$\lambda = 1,14(6)$  nm,  $\Delta d = 0,6(1)$  nm.  $\lambda$  liegt im Vergleich zu den üblicherweise gemessenen oder abgeschätzten Werten ( $\rightarrow$  Abb. 1.7 und A.2) recht niedrig, allerdings ist die Gleichsetzung von wie hier mit der „overlayer-Methode“ bestimmten Informationstiefen mit der inelastischen mittleren freien Weglänge im Allgemeinen auch nicht gerechtfertigt (Tougaard und Sigmund 1982). Das  $\Delta d \neq 0$  reflektiert vermutlich einfach die Unsicherheit in der  $a-Si:H$ -Schichtdickenbestimmung (s. u.).

Ein weiterer interessanter Aspekt der diskutierten Messungen ist die Lage des Fermi-niveaus in den dünnen Schichten in Abhängigkeit von der  $a-Si:H$ -Schichtdicke. Dass der Abstand des Fermi-niveaus  $E_F$  zur Valenzband-Beweglichkeitskante  $E_V^H$  sich ändert, war schon in Abb. 4.3 deutlich geworden.  $E_F - E_V^H$  ist in Abb. 4.7 über der Schichtdicke  $d_{a-Si:H}$  aufgetragen. Wie erwartet ändert sich die Lage des Fermi-niveaus mit der  $a-Si:H$ -Dotierung:  $E_F$  variiert zwischen  $p$ - und  $n$ -dotierten Schichten um etwa 800 meV, in Übereinstimmung mit der im letzten Kapitel gefundenen Variationsspanne. Für Schichtdicken unter 10 nm kommt aber noch eine Dickenabhängigkeit der Lage von  $E_F$  hinzu: Unabhängig von der Dotierung verschiebt sich das Fermi-niveau an der  $a-Si:H$ -Oberfläche zwischen  $d_{a-Si:H} \sim 10$  nm und  $\sim 2$  nm um 100–150 meV in Richtung auf das Leitungsband.

Die Frage, ob es sich hierbei um eine nur scheinbare Änderung der Lage des Fermi-niveaus handelt, die durch eine Aufladung der Probe hervorgerufen wird, kann im (N)UPS-Modus durch die Bestimmung der Ionisierungsenergie  $E_I = \phi_p - E_V$  bestimmt werden: Wie in Kap. 1 erläutert, ergibt sie sich aus der „Breite“  $E_V^H - E_T$  des Photoelektronenspektrums zwischen dem Einsatzpunkt der Emission  $E_T$  und der Valenzbandkante  $E_V^H$





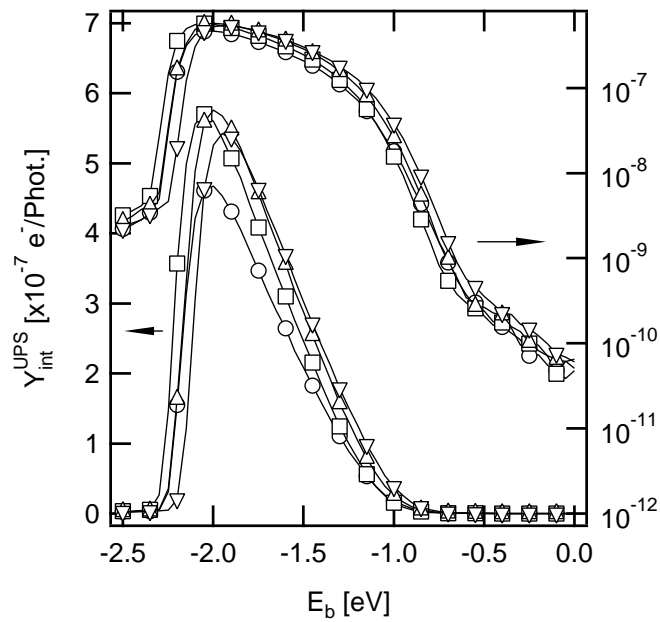
**Abbildung 4.7:** Auftragung der Lage des Fermineiveaus relativ zur Valenzband-Beweglichkeitskante über der Dicke  $d_{a\text{-Si:H}}$  der  $a\text{-Si:H}$ -Schicht, halblogarithmische Auftragung. Gefüllte Symbole bezeichnen  $p$ -dotierte, offene Symbole  $n$ -dotierte Substrate. Dotierung der darauf deponierten  $a\text{-Si:H}$ -Schichten:  $\square$  intrinsisch;  $\triangle$   $p$ -Typ;  $\nabla$   $n$ -Typ. Die Linien zeigen den Trend, stellen aber keine Anpassung an die Daten dar. Der Fehlerbalken  $\sigma_{E_V^H}$  aus der Anpassung der Modellfunktionen ist kleiner als die Symbole. Ganz links: Lage des Fermineiveaus der  $c\text{-Si}$ -Substrate.

sowie der Anregungsenergie  $h\nu$  zu  $E_I = h\nu - (E_V^H - E_T)$ . Wenn sich das spektroskopierte Material auflädt, sollte sich das gemessene Spektrum entlang der Bindungsenergieskala verschieben, ohne dass sich seine Form ändert.  $E_V^H - E_T$  und damit auch  $E_I$  sollte in diesem Fall also konstant bleiben. Ändert sich dagegen z. B. durch eine Bandverbiegung an der Oberfläche ausschließlich der Abstand  $E_V^H - E_F^S$  zwischen Bandkante und Oberflächen-Fermineau<sup>5</sup>, dann sollte  $E_I$  sich ändern, weil  $|E_T| = h\nu - e\phi_p$  nur von der (bei NUPS konstanten) Anregungsenergie  $h\nu$  und der Austrittsarbeit  $e\phi_p$  der Probe abhängt, siehe z. B. Abb. 1.5.

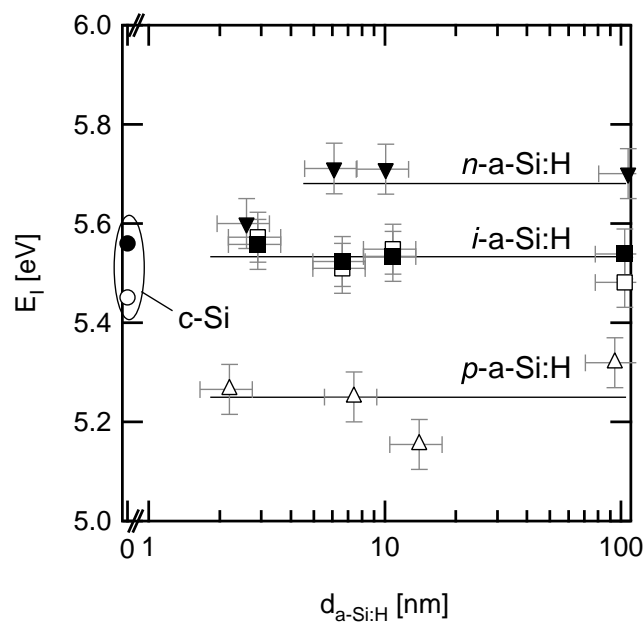
Abb. 4.8 zeigt eine Auftragung der mit NUPS gemessenen Photoelektronenausbeute an den bereits in Abb. 4.3 spektroskopierten Proben. Man erkennt in der Tat, dass sich der Einsatzpunkt der Emission (bei  $E_b \sim -2,3$  eV) mit der Schichtdicke verschiebt; die gleiche Verschiebung ist an der Valenzbandkante bei  $E_b \sim -1,2$  eV zu sehen, wobei die 2,9 nm-Probe durch die Beiträge vom  $c\text{-Si}$ -Substrat bereits einen veränderten Verlauf des Valenzbandes zeigt.

In Abbildung 4.9 ist die aus den NUPS-Messungen bestimmte Ionisierungsenergie  $E_I$  aufgetragen. Man sieht, dass diese Größe nicht von der Schichtdicke abhängig ist, so dass der Trend in Abb. 4.7 in der Tat auf einen Aufladungseffekt zurückzuführen ist. Interessant ist der Vergleich mit den Ionisierungsenergien der Si(111):H-Oberflächen (ganz links in der Abbildung) mit den  $a\text{-Si:H}$ -Oberflächen: Er zeigt, dass die Oberflächen von Kristall und amorphen Schichten ganz ähnliche Ionisierungsenergien haben. Dies weist darauf hin, dass die  $a\text{-Si:H}$ -Oberflächeneigenschaften wie die des Kristalls von den

<sup>5</sup>Im Spektrum ist dies als Verschiebung von  $E_V^H$  zu sehen, da  $E_F \equiv 0$ .



**Abbildung 4.8:** NUPS-Messungen an einer Serie von *i-a-Si:H*-Schichten mit variierender Schichtdicke auf *p-c-Si*-Substrat (Serie KoDEV11–14). Schichtdicken:  $\circ$  2,9 nm;  $\square$  6,6 nm;  $\triangle$  10,8 nm;  $\nabla$  103,6 nm.



**Abbildung 4.9:** Auftragung der Ionisierungsenergie über der Dicke der *a-Si:H*-Schicht (halblogarithmisch). Gefüllte Symbole bezeichnen *p*-dotierte, offene Symbole *n*-dotierte Substrate. Dotierung der darauf deponierten *a-Si:H*-Schichten:  $\square$  intrinsisch;  $\triangle$  *p*-Typ;  $\nabla$  *n*-Typ. Die Linien geben den Mittelwert über die Datenpunkte der jeweiligen *a-Si:H*-Dotierung. Ganz links: entsprechende Daten für die *c-Si*-Substrate.

Eigenschaften der Si-H-Bindungen dominiert werden. Der Unterschied zwischen den Mittelwerten  $\overline{E_I}$  in Abhängigkeit vom *a*-Si:H-Dotiertyp ist allerdings beträchtlich: Für die *n*-dotierten Schichten erhält man  $\overline{E_V^H} - \overline{E_T} = 5,68(5)$  eV, für die intrinsischen 5,53(3) eV, für die *p*-dotierten 5,25(7) eV. Diese Variation von insgesamt 430 meV wird im folgenden Diskussionsteil besprochen.

### 4.3 Diskussion

Im folgenden Abschnitt soll die Schlüssigkeit der vorgestellten Ergebnisse, auch im Vergleich mit Literaturdaten, diskutiert werden. Außerdem wird auf die folgenden Fragen besonders eingegangen:

**kristallines Silizium:** Ist es möglich, aus den gemessenen Defektdichten in der Bandlücke eine Oberflächen-Zustandsdichte zu bestimmen?

***a*-Si:H/*c*-Si-Schichtdickenserie:** Kann der ermittelte Bandoffset  $\Delta E_V$  im Rahmen etablierter Modelle der elektronischen Eigenschaften von Heterostrukturen verstanden werden? Und wie ist der Befund zu erklären, dass die Ionisierungsenergie des *a*-Si:H mit dem Dotiertyp variiert?

#### 4.3.1 NUPS an kristallinem Silizium

Die interessante Frage, warum die CFSYS trotz der im Kristall gegebenen Erhaltung des Kristallimpulses  $k$  auch hier – wie im Amorphen – die Zustandsdichte  $N(E)$  des Valenzbandes misst, wird in Abschnitt A.3 diskutiert und auf inelastische Streuung zurückgeführt. Zusammen mit dem flachen Verlauf der Bandstruktur im Leitungsband des Siliziums zwischen  $\Gamma$  und  $L$  (Bandbreite  $\sim 1$  eV) und der endlichen Energieanalysator-Auflösung ist dies vermutlich die Erklärung für den Erfolg der Anpassung in Abb. 4.2. Die Abhängigkeit der gemessenen Spektren von der Kristallorientierung des Siliziums könnte weiteren Aufschluss über diese Zusammenhänge geben, wurde aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.

Es bleibt zu diskutieren, ob der Abstand  $E_V - E_F^S$  aus PES-Messungen zuverlässig bestimmt werden kann. Anschließend wird kurz auf die Bestimmung von Oberflächen-Zustandsdichten mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie eingegangen.

#### Position des Ferminiveaus und Umladung

In Tabelle 4.1 sind die Positionen der Valenzbandkanten relativ zu den Oberflächen-Fermi-niveaus angegeben, wie sie aus den CFSYS-Spektren bestimmt wurden. Während der zu erwartende Trend (für die *n-c*-Si-Probe ist  $E_V - E_F^S$  größer als für die beiden *p*-

Typ-Proben) korrekt gefunden wird, sind die absoluten Werte zu groß: Übliche Literaturwerte für das Oberflächen-Ferminiveau liegen für moderat dotierte, Wasserstoffpassivierte Si(111)-Oberflächen in einem Intervall von  $\pm 200$  meV um die Mitte der Bandlücke (Miyazaki u. a. 1996; Angermann u. a. 2004b). Nach den Untersuchungen von Huang u. a. (1992) ist dieses Ergebnis durch eine Passivierung der oberflächennahen Dotieratome durch Wasserstoff zu erklären, der beim Ätzen der Oberfläche mit Flussäure eindiffundiert. Mönch (1997) findet mit  $C - V$ -Messungen, dass in Bor-dotiertem  $c$ -Si die Dotieratome bis in eine Tiefe von etwa  $1 \mu\text{m}$  passiviert sind. Ist die Dotierung nahe der Oberfläche auf diese Weise unwirksam geworden, dann bestimmen die Lage des sog. Ladungsneutralpunktes (s. u.) und Umladungen an der  $c$ -Si-Oberfläche die dortige Position des Ferminiveaus  $E_F^s$  (Mönch 2004).

Wie ist nun die Diskrepanz zwischen den Literaturdaten und den hier gefundenen Abständen  $E_v - E_F^s$  zu erklären? Eine mögliche Erklärung wäre, analog zur an den dünnen  $a$ -Si:H-Schichten gefundenen Variation der Position von  $E_F^s$ , dass sich die Probe auflädt. Zumindest für die beiden Substrate mit einer Leitfähigkeit von  $1-2 \Omega\text{cm}$  scheint dies aber unwahrscheinlich, da die Probe, ein 2"-Wafer, an drei Auflagepunkten auf seinem Umfang, also  $\sim 2,5$  cm von der beleuchteten Probenmitte, und zusätzlich mit einem Kontaktfinger etwa 1 cm vom Beleuchtungsort entfernt kontaktiert wird. Der Widerstand zwischen diesem vorderseitigen Kontaktfinger und den rückseitigen Auflagepunkten der Probe beträgt im schlechtesten Fall einige  $10 \Omega$ .

Da die Diffusionslänge für Minoritätsladungsträger<sup>6</sup>  $L_p$  in der Größenordnung der Waferdicke von  $d = 300 \mu\text{m}$  liegt, kann man den Widerstand zwischen der Kontaktierung und dem Beleuchtungsort auch in einem einfachen Modell abschätzen: Die beleuchtete Region, aus der die Photoelektronen emittiert werden, ist etwa  $0,5 \times 2 \text{ mm}^2$  groß, die Kontakte, über die die für die Ladungsneutralität benötigten Elektronen „nachgeliefert“ werden, ist wie erwähnt ca. 2,5 cm davon entfernt. Die Geometrie von Kontakt und Emissionsort wird nun über zwei konzentrische Kreise genähert: Der innere mit einem Radius von  $r_i \sim 0,1$  cm repräsentiert die „Senke“, wo die Elektronen emittiert werden, der äußere ist der Waferradius mit den dort befindlichen Kontakten,  $r_a = 2,5$  cm. dann kann man mit der Waferdicke den zweidimensionalen spezifischen Widerstand  $\rho_{\square} = \rho/d$  definieren und erhält durch Integration in Polarkoordinaten

$$R = \int_{r_i}^{r_a} \frac{\rho_{\square}}{2\pi r} dr = \frac{\rho_{\square}}{2\pi} \ln \left( \frac{r_a}{r_i} \right). \quad (4.8)$$

Man sieht, dass das Ergebnis nur schwach von der genauen Wahl der Radien abhängt. Mit den angegebenen Werten für diese Radien und  $d$  erhält man dann für z. B.  $\rho =$

<sup>6</sup>Für die folgenden Überlegungen wird ein  $n$ -dotierter Wafer angenommen, die Resultate gelten für  $p$ -dotiertes Material analog.

1  $\Omega\text{cm}$  einen Widerstand  $R = 17 \Omega$ . Die Beleuchtungsintensität liegt bei  $\Phi = 10^{10}$ – $10^{12}$  Photonen/s. Nimmt man eine Quantenausbeute von eins an – jedes eingestrahlte Photon wird absorbiert und erzeugt ein Photoelektron, das emittiert wird und so zum Stromfluss beiträgt – dann entspricht dies einem Strom von  $I = e \Phi \approx 10^{-9}$ – $10^{-7}$  A. Mit  $U = RI$  wird daraus für  $\rho = 1 \Omega\text{cm}$  ein Spannungsabfall von  $\sim 10^{-8}$ – $10^{-6}$  V. Da in diese Überlegungen alle Größen mit Ausnahme der Radien linear, diese sogar nur logarithmisch eingehen, ist klar, dass selbst grobe Fehler in dieser Abschätzung keine Aufladung um wenigstens 100 mV erklären können. Hinzu kommt, dass bei einer Quantenausbeute  $< 10^{-6}$  (vgl. Abb. 4.8) die weitaus meisten generierten Elektronen die Probe gar nicht verlassen und damit auch nicht zum Strom beitragen, sondern mit den im Anregungsprozess generierten Löchern rekombinieren.

Nach diesen Überlegungen ist also eine Aufladung der Probe sehr unwahrscheinlich. Als Erklärungsmöglichkeit bleibt, dass die durch die eingestrahnten Photonen generierten Elektronen und Löcher die Lage des Ferminiveaus im Vergleich zum unbeleuchteten Fall verschieben. Da die Absorptionskonstante  $\alpha$  für die hier benutzten Photonenenergien etwa  $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  ist ( $\rightarrow$  Abb. 1.1), werden bei einer Quanteneffizienz von eins die Ladungsträgerpaare mit einer Rate  $G = \Phi / ((0,1 \text{ cm})^2 \cdot 0,5 \times 10^{-6} \text{ cm}) = 2 \times 10^{18}$ – $2 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$  generiert. Führt man wie üblich die Quasiferminiveaus  $E_{\text{Fn}}$ ,  $E_{\text{Fp}}$  für Elektronen und Löcher ein, dann sollte die Photoelektronenspektroskopie alle besetzten Zustände mit  $E_{\text{Fn}}$  als oberer Grenze detektieren. Das Quasiferminiveau der Elektronen ist also die für die Photoelektronenspektroskopie interessante Größe. Es stellt sich die Frage, ob die Generationsrate ausreicht, eine Verschiebung des Oberflächen-Quasiferminiveaus  $E_{\text{Fn}}^s$  um 200 meV zu erklären. Dazu kann man in einem einfachen Modell annehmen, dass an der Oberfläche Ladungsträger homogen generiert werden und entweder in das Material hineindiffundieren oder an der gleichen Oberfläche mit der Rekombinationsgeschwindigkeit  $S$  rekombinieren. Für den Fall homogener Generation und einer Probendicke größer als die Diffusionslänge kann man den Verlauf des Überschussladungsträger-Profiles  $\Delta n(x)$  über der Tiefe  $x$  in der Probe aus der Poisson-Gleichung berechnen zu (z. B. Orton und Blood 1990)

$$\Delta n(x) = \frac{G L_p}{D_n(1 + S)} \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right). \quad (4.9)$$

$D_n$  ist die Diffusionskonstante für Elektronen (in Si:  $D_n \approx 50 \text{ cm}^2 / (\text{V s})$ ),  $L_p \approx 300 \mu\text{m}$  und  $S$  für eine Waferoberfläche nach einem „HF-Dip“ etwa  $500 \text{ cm/s}$ . Interessant ist der Wert  $\Delta n(x=0) =: \Delta n_s$  an der Waferoberfläche: Mit den angegebenen Werten erhält man  $\Delta n_s = 2 \times 10^{12}$ – $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Dies ist, da die Rechnung eine Waferdicke  $\gg L_p$  annimmt, im vorliegenden Fall aber beide Werte etwa in der gleichen Größenordnung liegen, eine untere Abschätzung. Die generierte Überschussladung liegt damit höchstens in der gleichen Größenordnung wie die Dotierung eines  $20 \Omega\text{cm}$   $n$ -Typ-Wafers. Ist aber durch die

diskutierte Passivierung der Dotieratome die oberflächennahe Ladungsträgerkonzentration  $n(x \approx 0)$  so weit abgesenkt, dass die generierte Überschussladungsträgerdichte die Ladungsbilanz dominiert,  $\Delta n_s > n_s$ , dann bestimmt letztere die Position des Fermi-niveaus. Für  $n_s \approx \Delta n_s = 2 \times 10^{12} - 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  erhält man  $E_{\text{Fn}}^s = 0,69 - 0,81 \text{ eV}$  unabhängig vom Typ und der Waferdotierung. Der zweite Wert, 0,81 eV für  $\Delta n_s = 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , liegt knapp unter den gemessenen Abständen  $E_v - E_{\text{F}}^s$ . In Anbetracht der Tatsache, dass es sich hierbei um eine untere Abschätzung handelt, ist die Übereinstimmung als gut zu bewerten. Nach diesen Überlegungen ist also davon auszugehen, dass für CFSYS-Messungen an *c*-Si-Wafern das Fermi-niveau durch die Mess-Beleuchtung festgelegt wird.

### Oberflächen-Zustandsdichte

Mit der gefundenen Informationstiefe kann man aus der Zustandsdichte in der *c*-Si-Bandlücke auf die Oberflächen-Zustandsdichte schließen: Eine Zustandsdichte von  $N = 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  im Bereich der Bandlücken-Mitte führt mit  $\lambda \sim 1 \text{ nm}$  auf eine Oberflächenzustandsdichte von  $D = N \times \lambda = 10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ . Diese Flächenzustandsdichte ist etwa ein bis zwei Größenordnungen kleiner als die üblicherweise mit SPV gemessenen Werte (z. B. Angermann u. a. 2004a). Letztere liegt allerdings etwa eine Größenordnung über entsprechenden *C - V*-Messungen (Kliefoth 2003), so dass die gefundene Größenordnung sinnvoll erscheint.

### 4.3.2 NUPS an ultradünnen amorphen Siliziumschichten

Die in Abschnitt 4.2 gezeigten NUPS-Messungen wurden an amorphen Silizium-Schichten mit Dicken bis hinab zu 2 nm, in einem Fall sogar nur 0,7 nm, auf kristallinem Substrat durchgeführt. Bevor die Ergebnisse zum Valenzbandoffset diskutiert werden, soll daher auf die wichtige Frage der Schichtgeschlossenheit eingegangen werden, die sowohl für die Ausbildung der Band(bzw. Zustandsdichte-)struktur der amorphen Schicht als auch für die eindeutige Interpretierbarkeit der gemessenen Spektren wesentlich ist.

#### Ultradünne Schichten – Schichtdicke und Schichtgeschlossenheit

Die Frage, ob und unter welchen Bedingungen *a*-Si:H-Schichten auf kristallinem Substrat geschlossen wachsen, wurde in der Dissertation von Laades (2005) ebenso diskutiert wie die nach einer zuverlässigen Bestimmung der Schichtdicke für ultradünne Schichten. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die Bestimmung der *a*-Si:H-Schichtdicke ist nur unter einer Reihe von Annahmen möglich: Prinzipiell wäre es notwendig, spektralellipsometrische Messungen durch ein Modell des gewachsenen Schichtsystems zu beschreiben, dessen freie Anpassungsparameter unter Anderem die Dicke des *a*-Si:H beinhalten. Allerdings ändern sich die

optischen Konstanten des amorphen Siliziums mit den Depositionsbedingungen, vor Allem in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Gehalt (siehe Abschn. 1.1.1). Hinzu kommen Schichtinhomogenitäten und laterale Dickenfluktuationen. Eine Schichtdickenmessung direkt auf dem *c*-Si-Substrat ist kaum möglich, weil die optischen Konstanten von *a*-Si:H und *c*-Si sich nur wenig unterscheiden. Laades (2005) hat sich ausführlich mit dieser Problematik auseinandergesetzt, die dort entwickelte Messung einer „effektiven“ Dicke von auf oxidierten *c*-Si-Wafern deponierten *a*-Si:H-Schichten wird hier übernommen. Den Fehler dieser Schichtdickenbestimmung kann man zu ca.  $\pm 50\%$  abschätzen (Laades 2005). Bei einer effektiven Schichtdicke von 20 nm wurde von Laades eine Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit gefunden. Daraus wurde geschlossen, dass ab 20 nm die Schichten mit einer glatten Oberfläche wachsen.

Zur Klärung der Frage, ab welcher Dicke ultradünne *a*-Si:H-Schichten geschlossen sind, wurden XPS-Untersuchungen an einer *a*-Si:H-Schichtdickenserie auf mit 130 nm Silber bedeckten *c*-Si-Wafern durchgeführt. Für eine effektive *a*-Si:H-Schichtdicke  $d_{\text{eff}} \geq 2,8$  nm waren keine Auger-Elektronen von der Silberschicht mehr messbar. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit (untere Nachweisgrenze  $\lesssim 1\%$  einer Monolage) und geringen Informationstiefe der Auger-Elektronen-Spektroskopie ist daher davon auszugehen, dass für  $d_{\text{eff}} > 3$  nm die *a*-Si:H-Schichten geschlossen sind.

Einen weiteren – indirekten – Zugang liefert die zeitaufgelöste Messung der Oberflächen-Photospannung (SPV): Man kann untersuchen, ab welcher *a*-Si:H-Schichtdicke die *c*-Si-Oberfläche durch das amorphe Netzwerk so gut passiviert ist, dass sich die im vorangehenden Kapitel vorgestellten typischen Verläufe der Oberflächen-Photospannung  $U_{\text{ph}}(t)$  einstellen. Diese Methode wurde von Laades (2005) eingesetzt. Er findet, dass bei einer effektiven Schichtdicke  $d_{\text{eff}} = 4,3$  nm bereits das für *n*-*a*-Si:H-Schichten auf *c*-Si der typische Verlauf mit einem Plateau bei hohen Photospannungen mit anschließendem schnellem Abklingen zu sehen ist (vgl. Abb. 3.11). Die maximale Photospannung  $U_{\text{ph}}^{\text{max}}$  erreicht hier bereits einen Wert, der mit den an dickeren, sicher geschlossenen Schichten gemessenen vergleichbar ist. Die Zeitkonstante  $\tau_{\text{ini}}$  ist dagegen noch kleiner als die an dickeren Schichten bestimmten  $\tau_{\text{ini}}$ .

Die gesammelten Ergebnisse lassen sich zusammenfassend folgendermaßen interpretieren:

- Schichten mit Dicken unterhalb von 1 nm sind sicher nicht geschlossen. SPV zeigt, dass die *a*-Si:H/*c*-Si-Oberfläche hier eine hohe Rekombinationsgeschwindigkeit besitzt.
- Ab einer Schichtdicke von etwa 3 nm ist sowohl nach den AES-Messungen als auch nach der SPV-Auswertung davon auszugehen, dass die Schicht entweder vollständig geschlossen ist oder nur noch Bereiche von zu vernachlässigender Größe nicht von *a*-Si:H bedeckt sind.

- Bei weiter anwachsender Schichtdicke steigt die elektronische Qualität der  $a$ -Si:H/ $c$ -Si-Grenzfläche. Dies zeigt sich in einem deutlich verlangsamten Abklingen des SPV-Signals ( $\tau_{\text{ini}}$  erhöht). Erklärungen hierfür wurden bereits in der Diskussion am Ende des vorhergehenden Kapitels angeboten ( $\rightarrow$  Abschn. 3.5.1, 3.6).
- Die ellipsometrischen Schichtdicken-Messungen auf oxidiertem Substrat zeigen eine Änderung der Wachstumsrate erst bei  $d_{\text{eff}} \geq 20$  nm. Eine naheliegende Erklärung ist, dass die initialen Stadien des Wachstums auf einem Fremdsupstrat mit Gitterfehlpassung anders verlaufen als auf dem „passenden“ kristallinen Silizium-Substrat.

Für die hier angestrebte Bestimmung des Valenzbandoffsets an der  $a$ -Si:H/ $c$ -Si-Grenzfläche bleibt festzuhalten, dass für  $a$ -Si:H-Schichtdicken ab  $\sim 3$  nm die eingangs vorgestellte Prozedur anwendbar sein sollte; Ergebnisse der Auswertungen an dünneren Schichten sind kritischer zu prüfen.

#### $a$ -Si:H/ $c$ -Si-Valenzband-Offset

Der Valenzbandoffset  $\Delta E_{\text{v}}$  im  $a$ -Si:H/ $c$ -Si-System ist, entsprechend seiner grundlegenden Bedeutung für das Verständnis dieser Heterostruktur, mit einer Reihe von Methoden untersucht worden (z. B. Sebastiani u. a. 1995; Eschrich u. a. 1993; Matsuura u. a. 1984; Cuniot und Marfaing 1988). Das Spektrum der mit Methoden wie interner Photoemission,  $I$ - $V$ - und  $C$ - $V$ -Messungen etc. bestimmten Werte überstreicht die volle Spanne der für  $E_{\text{g}}(c\text{-Si}) = 1,12$  eV und  $E_{\text{g}}(a\text{-Si:H}) = 1,7\text{--}1,8$  eV möglichen Werte von 0 bis 0,7 eV. Allerdings sind die eingesetzten Methoden von sehr unterschiedlicher Eignung für die  $\Delta E_{\text{v}}$ -Bestimmung. Die Photoelektronenspektroskopie in der hier angewandten Variante der Bestimmung von Substrat- und Schicht-Valenzbandkante im gleichen CFSYS-Spektrum ist sicher diejenige, die mit der kleinsten Zahl von Annahmen auskommt.

Der in Abschnitt 4.2 erhaltene Mittelwert über alle aus der oben diskutierten Anpassung, Gl. (4.6), bestimmten Werte,  $\overline{\Delta E_{\text{v}}} = 0,458(6)$  eV, stimmt gut mit dem einzigen aus der Literatur bekannten Wert überein, der ebenfalls mit CFSYS bestimmt wurde: Sebastiani u. a. (1995) finden mit CFSYS für das System  $a$ -Si:H/ $c$ -Si(100)  $\Delta E_{\text{v}} = 0,44(2)$  eV sowohl für hochwertige, bei 250 °C deponierte, als auch für bei 70 °C deponierte Schichten. Dieser Wert ist nach der zitierten Arbeit unabhängig davon, ob entweder die hier benutzte Methode des „Summenspektrums“ benutzt wird, oder die Beiträge des Kristalls und der amorphen Deckschicht durch zwei Geraden (unterschiedlicher Steigung) angenähert werden, wobei dann der Abstand der Schnittpunkte dieser Geraden mit der Abszisse als  $\Delta E_{\text{v}}$  definiert wird.

Allerdings bestimmen Sebastiani u. a. auch für die Methode des Summenspektrums die Valenzbandkante sowohl der dicken  $a$ -Si:H-Schicht als auch des  $c$ -Si einfach als



Schnittpunkt einer an die gemessene Zustandsdichte angepassten Geraden mit der Abszisse. Die Abweichung der so definierten Bandkante von der in der vorliegenden Arbeit gewählten Definition von  $E_V^{\mu}$  im  $a$ -Si:H liegt in der Größenordnung von 100–130 meV, für  $E_V$  im  $c$ -Si bei etwa 100 meV und geht in die gleiche Richtung. Für die Differenz  $\Delta E_V$  ergibt sich daraus ein systematischer Fehler von 0–30 meV. Dieser ist von der gleichen Größenordnung wie der von Sebastiani u. a. angegebene statistische Fehler.

Der angegebene Mittelwert  $\overline{\Delta E_V}$  ist in Abb. 4.5 als horizontale Gerade eingezeichnet. Allerdings ist in den Daten  $\Delta E_V(d_{a\text{-Si:H}})$  der Trend einer Abnahme des *offsets* mit steigender Schichtdicke zu erkennen. Eine Geradenanpassung, ebenfalls eingezeichnet, ergibt

$$\Delta E_V(d_{a\text{-Si:H}}) = 0,49(2) \text{ eV} - 0,010(5) \frac{\text{eV}}{\text{nm}} \times d_{a\text{-Si:H}}. \quad (4.10)$$

Im Rahmen eines Fehlers von  $2\sigma$  für die Steigung ist auch ein von  $d_{a\text{-Si:H}}$  unabhängiger Wert nicht ausgeschlossen.

Es stellt sich die Frage, ob der gefundene Bandoffset und u. U. auch die Abhängigkeit  $\Delta E_V(d_{a\text{-Si:H}})$  im Rahmen der bekannten Modelle für Heterostruktur-Grenzflächen verstanden werden kann.

Zur Erklärung der relativen Lage der Bandkanten an Halbleiter-Halbleiter-Grenzflächen wie auch der Barriere an Metall-Halbleiter-Grenzflächen existieren eine Reihe von analytischen Modellen<sup>7</sup>. Ihnen ist gemeinsam, dass unter Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften des Volumen-Festkörpers Referenzniveaus definiert werden, die sich an der Grenzfläche des Heterokontakts angleichen.

Das einfachste Modell dieser Art stammt von Anderson (1962). Dort wird angenommen, dass es sich bei diesen Referenzniveaus um die Vakuumniveaus der beteiligten Festkörper A und B handelt. Wenn sich diese angleichen, ergibt sich der Leitungsbandoffset zu

$$\Delta E_l = E_{l,A} - E_{l,B} = \chi_A - \chi_B, \quad (4.11)$$

wobei  $\chi_i = \phi_p - E_{l,i}$  die Elektronenaffinitäten der Materialien sind, sowie der hier interessierende Valenzbandoffset zu

$$\Delta E_V = E_{v,A} - E_{v,B} = E_{l,A} - E_{l,B} \quad (4.12)$$

mit den Ionisierungsenergien  $E_{l,i} = \phi_p - E_{v,i}$  (vgl. auch S. 108f).

Dieses einfache Modell ist nicht in der Lage, das untersuchte  $a$ -Si:H-/ $c$ -Si-System korrekt zu beschreiben, wie der Blick auf Abb. 4.5 sofort zeigt: Experimentell wurde gefunden, dass  $\Delta E_V$  unabhängig von der Dotierung sowohl der amorphen Schicht als auch des kristallinen Substrats sein sollte. Die Ionisierungsenergie sowohl des  $a$ -Si:H als auch des  $c$ -Si variiert aber mit der Dotierung (Abb. 4.9). Für das  $a$ -Si:H ist die Variation

<sup>7</sup>Daneben können auch numerische selbstkonsistenten Rechnungen der Bandstruktur in einer „supercell“-Geometrie durchgeführt werden, z. B. (Van de Walle und Martin 1987).

mit 430 meV nur 50 meV geringer als der gemessene Bandoffset. Nach Gl. (4.12) sollte  $\Delta E_v$  also zwischen  $p$ - und  $n$ -dotierten  $a$ -Si:H-Schichten sogar sein Vorzeichen umkehren. Damit ist klar, dass das Anderson-Modell eine zu grobe Vereinfachung der wahren Verhältnisse darstellt.

In einem erweiterten Modell (Tejedor und Flores 1978; Tersoff 1984) werden zur Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Materialien noch die Grenzflächen-induzierten Bandlückenzustände (*interface induced gap states*, IFIGS) hinzugenommen. Dieses Modell hat sich zur Erklärung der Bandoffsets einer großen Zahl von Heteroübergängen bewährt, einen breiten Überblick über diesen Themenbereich gibt Mönch (2004). Die Grenzflächen-induzierten Bandlückenzustände sind eine intrinsische Eigenschaft von Festkörper-Grenz- und -oberflächen, die sich aus der quantenmechanischen Beschreibung des Elektronensystems ergibt. Man betrachte für die folgende Diskussion das Bandschema des  $a$ -Si:H/ $c$ -Si-Übergangs in Abb. 3.14: Während die Bandlücke des Kristallvolumens keine erlaubten Energieniveaus enthält, existieren im amorphen Material auch in diesem Bereich Zustände. Die Wellenfunktion eines Zustands z. B. in der Bandlücke des  $a$ -Si:H endet nicht abrupt an der Grenzfläche, sondern klingt im benachbarten Kristall exponentiell ab, d. h. in einem Bereich von der Ausdehnung der Abklinglänge induziert das benachbarte  $a$ -Si:H im  $c$ -Si eine auch in der Bandlücke nicht verschwindende Zustandsdichte, die erwähnten IFIGS. Auch der Kristall induziert seinerseits Zustände im  $a$ -Si:H: Die  $E(k)$ -Relation des  $c$ -Si kann in die Bandlücke hinein analytisch fortgesetzt werden. Dann ist für die entsprechenden Energien innerhalb der Bandlücke  $k$  rein imaginär, was zu einem exponentiellen Abklingen der Wellenfunktion  $\Psi$ , d. h. zu einer Lokalisierung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $\Psi \Psi^*$  führt. An der Kristall-Oberfläche ist dies durchaus ein sinnvoller Ansatz: So lassen sich an der Oberfläche lokalisierte Zustände beschreiben. Ist die Oberfläche von einem weiteren Material bedeckt, dann erhält man die IFIGS.

Tersoff (1984) leitet aus dieser Beschreibung für Halbleiter einen sog. Ladungsneutralpunkt der Oberfläche (*charge neutrality level*, CNL) ab. Wenn das Oberflächen/Grenzflächen-Ferminiveau durch diese Energie verläuft, sind die IFIGS ungeladen. Man kann zeigen, dass in einem idealen Heterokontakt zweier Materialien deren CNLs aufeinanderfallen. Da der Ladungsneutralpunkt relativ zu den Bandkanten definiert ist, ergibt sich daraus der Bandoffset. Der Ladungsneutralpunkt lässt sich im Si-Kristall aus der  $E(k)$ -Relation zu  $(E_v - E_{\text{CNL}})_{c\text{-Si}} \approx 0,36$  eV berechnen Tersoff (1984). Für das amorphe Silizium ist dies nicht möglich, weil  $k$  im Amorphen keine Erhaltungsgröße ist. Seine Position wird hier in Übereinstimmung mit Schmidt und Mönch (2006) in der Mitte der Bandlücke angenommen, also bei  $(E_v - E_{\text{CNL}})_{a\text{-Si:H}} \approx 0,8\text{--}0,9$  eV. Die Differenz  $(E_v - E_{\text{CNL}})_{a\text{-Si:H}} - (E_v - E_{\text{CNL}})_{c\text{-Si}} = 0,44\text{--}0,54$  eV sollte dann der Valenzbandoffset sein. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit dem Experiment überein, auch die Unabhängigkeit des Valenzbandoffsets von der Dotierung sowohl des  $a$ -Si:H- als auch des  $c$ -Si ist in

diesem Modell verständlich.

Allerdings ist in der bisherigen Diskussion noch nicht die Möglichkeit polarer Bindungen an der Heterogrenzfläche diskutiert worden. Solche polaren Bindungen zwischen Materialien mit unterschiedlicher Elektronegativität führen zu einem intrinsischen Grenzflächendipol, der die Höhe des *Bandoffsets* beeinflussen kann. In der Tat ist dieser Mechanismus für Metall-Halbleiter-Kontakte der dominierende. Für die folgende Diskussion entscheidend ist dagegen, dass auch extrinsische Dipole auftreten können, die z. B. durch Verunreinigungen an der Grenzfläche, aber auch durch gezielt eingebrachte Zwischenschichten (*interface engineering*) erzeugt werden. In diesem Bild ergibt sich der Valenzbandoffset als

$$\Delta E_v = \Phi_{\text{CNL}}^{\text{aSi}} - \Phi_{\text{CNL}}^{\text{cSi}} + \Delta_{\text{EN}} + \Delta_{\text{ex}}, \quad (4.13)$$

dabei sind  $\Phi_{\text{CNL}}^i$  die Ladungsneutralpunkte, bezogen auf die jeweilige Valenzbandkante;  $\Delta_{\text{EN}}$  ist der Potentialunterschied aufgrund des Dipols, der zwischen Materialien mit unterschiedlicher Elektronegativität entstehen würde. Für *a*-Si:H/*c*-Si gilt  $\Delta_{\text{EN}} = 0$ .  $\Delta_{\text{ex}}$  beschreibt den Beitrag extrinsischer Dipole. Da das hier untersuchte PECVD-*a*-Si:H etwa 10 % Wasserstoff enthält, wird der dominierende extrinsische Beitrag zum extrinsischen Grenzflächendipol der Potentialunterschied sein, der durch die Dipole der mit Wasserstoff abgesättigten Silizium-Bindungen (Si-H) an der Kristalloberfläche entsteht. Es gelte daher für die folgenden Überlegungen  $\Delta_{\text{ex}} \equiv \Delta_{\text{Si-H}}$ .

Der Si-H-Dipol trägt seine negative Ladung auf der Vakuum-Seite. Ein aus dem *a*-Si:H kommendes Elektron würde also mit steigender Absättigung der Kristalloberfläche durch Wasserstoff eine Erhöhung der *a*-Si:H/*c*-Si-Barriere „sehen“. Der Potentialsprung durch die Si-H-Bindung an der vollständig Wasserstoff-terminierten Vakuum/H-Si(111)-Grenzfläche wurde von Mönch (1995) aus den Beiträgen der Einzeldipole  $p = \Delta q e d_{\text{dip}}$  ( $\Delta q$  ist der Ladungsübertrag,  $d_{\text{dip}}$  die Dipollänge) zu 1,1 eV abgeschätzt; für die *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche ist dies mit der effektiven relativen Dielektrizitätskonstante der beiden beteiligten Materialien zu korrigieren. Mit  $\sigma_{\text{eff}} \approx \sigma_{\text{Si}} = 11,9$  erhält man  $\Delta_{\text{Si-H}} \sim 0,09$  eV. Die Messung (Abb. 4.5) zeigt dagegen eine *Abnahme* von  $\Delta E_v$  um etwa 10 meV pro nm *a*-Si:H-Schichtdicke, man müsste also auf eine Verschlechterung der *dangling bond*-Absättigung mit steigender Schichtdicke schließen, genauer auf ein vollständiges Verschwinden der Si-H-Bindungen nach der Deposition eines Nanometers *a*-Si:H. Dies ist nicht sinnvoll und auch nicht kompatibel mit dem in der Arbeit von Laades (2005) gezeichneten Bild der sich verbessernden Grenzflächen-Passivierung mit steigender Schichtdicke (siehe auch die Diskussion zur Schichtgeschlossenheit).

Der Widerspruch lässt sich auflösen, wenn man berücksichtigt, dass an der Kristalloberfläche unabgesättigte Bindungen (*dangling bonds*) existieren. Ein *dangling bond* ist ein intrinsischer Oberflächen-Defekt des Kristalls, in Gl. (4.13) ist er daher ein Teil des Summanden  $\Phi_{\text{CNL}}^{\text{cSi}}$ . Sobald ein *dangling bond* von einem Wasserstoff-Atom abgesättigt wird, sollte sich  $\Phi_{\text{CNL}}^{\text{cSi}}$  um den entsprechenden Beitrag verringern, während  $\Delta_{\text{Si-H}}$  erhöht

wird.

*Dangling bonds* sind amphoter, und ihre Dipole können je nach Ladungszustand in die gleiche oder in die dem Si-H-Dipol entgegengesetzte Richtung weisen. Außerdem besitzen sie deutlich unterschiedliche Dipolstärken: Die gleiche Abschätzung wie oben liefert für eine ausschließlich aus einfach besetzten gebrochenen Bindungen ( $\text{Si}^0$ ) bestehende Oberfläche mit „vollständigem Ladungstransfer“ (eine positive Elementarladung am Kern, ein Elektron im *dangling bond*) und einer Dipollänge  $d_{\text{dip}}$  in der Größenordnung des kovalenten Radius von Silizium ( $r_{\text{Si}} = 1,1 \text{ \AA}$ ) einen Potentialsprung von  $\Delta_{\text{Si}^0} = 1,1 \text{ eV}$ . Ein positiv geladener *dangling bond* sollte einen Dipol nahe Null besitzen (unter Vernachlässigung der Wechselwirkungen mit den übrigen Si-Si-Bindungen), ein negativ geladener ( $2e^-$  in der Bindung)  $\Delta_{\text{Si}^-} \leq 2,2 \text{ eV}$ . Die Unsicherheit in dieser Abschätzung ist einerseits in den nicht genau bekannten Größen  $d_{\text{dip}}$  und  $\Delta q$  begründet<sup>8</sup>, andererseits kann die geringere Abschirmung durch Bindungsladungen zu einer reduzierten Dielektrizitätskonstante führen (dies gilt auch für die Abschätzung zur Si-H-Bindung). Die Größenordnung der Dipolstärke sollte aber korrekt sein, da alle Größen linear in die Überlegung eingehen.

Eine gut passivierte Grenzfläche zwischen  $\sim 10 \text{ nm}$  *a*-Si:H und *c*-Si besteht aus intakten Si-Si Bindungen, einer großen Zahl (Größenordnung 10 %) von Si-H-Bindungen und vergleichsweise wenigen unabgesättigten Bindungen: Laades (2005) findet an der Grenzfläche eine Dichte von rekombinationsaktiven Defekten von einigen  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Dies ist kompatibel mit Befunden anderer Autoren, siehe die Diskussion in Abschnitt 3.5.5.

Identifiziert man diese Defekte mit den *dangling bonds*, dann bedeutet dies einerseits, dass bei einer Flächendichte von etwa  $10^{15} \text{ Atomen/cm}^2$  der mittlere Abstand der *dangling bonds* voneinander etwa 100 interatomare Abstände beträgt, so dass eine gegenseitige Beeinflussung (Depolarisierung; Ausbildung von Oberflächenbändern) nicht zu erwarten ist. Andererseits reduziert sich der flächengemittelte Dipol damit auf 0,1–1 meV (für eine Grenzflächen-*dangling bond*-Dichte von  $10^{11}$  bzw.  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  und die Annahme neutraler *dangling bonds*,  $\text{Si}^0$ ). Für die gefundene Variation von  $\Delta E_{\text{v}}$  um  $\sim 10 \text{ meV}$  pro nm *a*-Si:H-Schichtdicke sind dagegen jeweils etwa  $10^{13} \text{ dangling bonds/cm}^2$  abzusättigen. Die initialen Stadien des *a*-Si:H-Wachstums (siehe auch die Diskussion in Abschnitt 3.5) sind aber sicher hinreichend ungeordnet, um eine solche Defektdichte zuzulassen. Da durch die Absättigung von (mit einem oder zwei Elektronen beladenen) *dangling bonds* der effektive Dipol der gesamten Grenzfläche abnimmt (Dipol  $p_{\text{Si-H}} < p_{\text{Si}^0}, p_{\text{Si}^-}$ ), wird auch die Barriere für Elektronen aus dem *a*-Si:H reduziert, in Übereinstimmung mit der Messung.

Die *dangling bonds* wurden bisher als einfach geladen angenommen – im Prinzip wäre

<sup>8</sup>So finden z. B. Ley u. a. (1982) durch XPS-Messung der Vorbereitung der *Si 2p core levels*, ein  $\Delta q$  von 0,15, die Abschätzung von Mönch erhält aus Elektronegativitätsdifferenzen  $\Delta q \sim 0,05$ .

zu erwarten, dass sich der Ladungszustand und damit der Dipol  $\Delta_{\text{Si-}}$  mit der Position des Fermi-niveaus an der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche ändert (für *dangling bonds* ohne Elektron sogar das Vorzeichen wechselt), so dass für unterschiedlich dotierte Substrate und Schichten auch eine Variation der Barriere zu erwarten wäre. Die Daten in Abb. 4.5 liefern dafür aber keinen Hinweis. Die Variationen würden sich allerdings wieder in der oben diskutierten Größenordnung von  $\sim 10$  meV bewegen, so dass sie auch von der schlechten Statistik der Messung überdeckt werden könnten. Es ist ebenfalls denkbar, dass das Fermi-niveau an der Grenzfläche bei hohen Defektdichten von  $> 10^{13}$  cm<sup>-3</sup> unabhängig von der Dotierung am Ladungsneutralpunkt *gepinnt* wird, analog zum Metall-Halbleiter-Kontakt (Mönch 2004, und Zitate darin). Ein solcher *pinning*-Effekt wurde bereits in Abschn 3.5.2 diskutiert.

### Variation der Ionisierungsenergie

Wendet man das gerade diskutierte Modell auf die Probenoberfläche, d. h. die Vakuum/*a*-Si:H-Grenzfläche an, dann lässt sich auch die in Abb. 4.9 gezeigte Variation der „Breite“  $E_T - E_V^H = h\nu - E_I$  (dabei ist  $E_I$  die Ionisierungsenergie) des NUPS-Spektrums in Abhängigkeit von der Dotierung verstehen. Allerdings sind die Eigenschaften der *a*-Si:H-Oberfläche weniger gut definiert, weil der Beitrag extrinsischer Dipole  $\Delta_{\text{ex}}$  durch Adsorbate zusätzlich verändert werden kann,  $\Delta_{\text{ex}} = \Delta_{\text{Si-H}} + \Delta_{\text{ad}}$ . Dies wurde z. B. von Winer und Ley (1987); Winer (1989) für die Adsorption von atomarem Sauerstoff untersucht. Dabei wurde ein Anstieg der Oberflächen-Defektdichte von ursprünglich  $10^{12}$  cm<sup>-2</sup> um eine Größenordnung und eine Verschiebung der Lage des Schwerpunkts der Defektverteilung um 0,2 eV gefunden. Um derartige Effekte zu minimieren, wurden alle Proben wie oben beschrieben im Hochvakuum transferiert und unter UHV-Bedingungen spektroskopiert. Trotzdem sind die folgenden Überlegungen vor dem Hintergrund eines möglichen Beitrags von Adsorbaten zu sehen, die z. B. schon durch den schlecht definierten Zustand beim Erlöschen des PECVD-Plasmas am Ende der *a*-Si:H-Deposition entstehen können.

Man betrachte zunächst eine *n*-dotierte *a*-Si:H-Schicht im Flachbandfall. Die Oberfläche ist im Wesentlichen durch Si-H-Bindungen terminiert, die einen Dipol mit der negativen Ladung auf der Vakuumseite ausbilden. Gleiches würde für adsorbierten Sauerstoff gelten, weil dieser elektronegativer ist als Silizium. Diese Zustände tragen eine Festladung, ihr Beitrag zu  $\Delta_{\text{ex}}$  ist also konstant. Silizium *dangling bonds* bzw. IFIGS können dagegen umgeladen werden, s. o. Für die IFIGS wird sich das Oberflächen-Fermi-niveau  $E_F^s$  (im Flachbandfall =  $E_F$ ) oberhalb des Ladungsneutralpunktes befinden. Die grenzflächen-induzierten Zustände zwischen Ladungsneutralpunkt und  $E_F^s$  werden mit Elektronen beladen, und im *a*-Si:H bildet sich im oberflächennahen Bereich eine Raumladungszone (Bandverbiegung  $e\phi_0$ ) aus.  $E_F^s$  wird entsprechend abgesenkt, bzw. Valenzband- und

Leitungsbandkante werden angehoben. Diese zunächst nicht bekannte Bandverbiegung führt dazu, dass die Austrittsarbeit  $e\phi_p = e(E_{\text{vak}} - E_{\text{F}}^{\text{s}}) = e(E_{\text{vak}} - E_{\text{F}}) + e\phi_0$  für die folgenden Diskussion keine geeignete Größe ist. Die Ionisierungsenergie  $E_{\text{I}} = E_{\text{vak}} - E_{\text{V}}$  dagegen wird von der Bandverbiegung nicht beeinflusst – wohl aber von Veränderungen des Oberflächendipols. Sie ist damit eine reine Oberflächen-Eigenschaft.

Wie oben diskutiert, besitzen ein- und zweifach mit Elektronen beladene *dangling bonds* einen Dipol mit der negativen Ladung auf der Oberflächen-abgewandten Seite, hier also im Vakuum. Ein gegen die Oberfläche anlaufendes Elektron sieht in diesem Fall ein attraktives Potential, die Ionisierungsenergie ist also abgesenkt und  $E_{\text{T}} - E_{\text{V}}^{\text{H}}$  entsprechend vergrößert. Für *p*-dotierte Schichten kehren sich die Verhältnisse um, weil das Fermi-niveau die Oberfläche unterhalb des Ladungsneutralpunktes kreuzt, die Oberflächen-*dangling bonds* daher im Wesentlichen entleert sind und sich ein Dipol ausbildet, dessen negative Ladung ins *a*-Si:H-Volumen weist. Diese Überlegung gibt qualitativ die Verhältnisse in Abb. 4.9 wieder. Um den Unterschied von  $\Delta(E_{\text{T}} - E_{\text{V}}^{\text{H}}) = -\Delta E_{\text{I}} \approx 430 \text{ meV}$  auch quantitativ zu verstehen, wären detailliertere Modelle notwendig, für deren Entwicklung weitere Messungen wie die hier diskutierten (Variation des Wasserstoffgehalts/der Depositionstemperatur; ergänzende Messungen der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzflächen-Zustandsdichte mit feldabhängiger SPV, ...), die systematische Kontrolle auf Adsorbate mittels XPS und auf der theoretischen Seite vermutlich eine Erweiterung des *defect pool*-Modells auf Oberflächenzustände notwendig.

#### 4.4 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen der bandkantennahen Valenzband- und der Bandlücken-Zustandsdichte mittels UV-angeregter Photoelektronenspektroskopie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

CFSYS-Messungen am kristallinen, Wasserstoff-terminierten Siliziumsubstrat konnten im Valenzband durch eine aus einer theoretischen Bandstruktur berechnete und apparativ verbreiterte Zustandsdichte angepasst werden, so dass die Bestimmung der Valenzbandkante des Substrats mit einem sehr kleinen Fehler gelang: Für *p*-dotiertes *c*-Si mit  $\rho = 1\text{--}2 \Omega\text{cm}$  wurde  $E_{\text{F}}^{\text{s}} - E_{\text{V}}$  zu  $0,867(2) \text{ eV}$ , für *n*-Typ  $1\text{--}2 \Omega\text{cm}$  Material zu  $0,947(4) \text{ eV}$  und für *p*-Typ  $75\text{--}125 \Omega\text{cm}$  zu  $0,840(1) \text{ eV}$  bestimmt. Die Abweichung dieser Messung von Literaturdaten wurde durch die Bandverbiegung aufgrund der photogenerierten Überschussladungsträger erklärt.

Der Valenzbandoffset  $\Delta E_{\text{V}}$  zwischen *a*-Si:H und (111)-orientiertem *c*-Si wurde an insgesamt 27 intrinsischen, *p*- und *n*-dotierten Proben variierender Schichtdicke zu  $\overline{\Delta E_{\text{V}}} = 0,458(6) \text{ eV}$  bestimmt. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem einzigen Literaturwert, der ebenfalls mit Nah-UV-Photoelektronenspektroskopie – dort an *a*-Si:H auf (100)-orientierten Substraten – bestimmt wurde. Er ist im Rahmen der Messgenauigkeit

unabhängig von der Dotierung sowohl des Substrats als auch der amorphen Schicht, verringert sich aber mit zunehmender Schichtdicke um etwa  $10(5)$  meV/nm.

Der Vergleich mit dem klassischen Bandoffset-Modell nach Anderson zeigt, dass dieses Modell die Messungen nicht erklären kann. Dagegen ist das Tersoffsche Neutralpunkt-Modell sehr gut in der Lage, sowohl den gefundenen Wert als auch seine Unabhängigkeit von der Dotierung zu erklären.

Mit der Erweiterung des einfachen Ladungsneutralpunkt-Modells auf die Beiträge extrinsischer Grenzflächendipole (Si-H-Bindungen und *dangling bonds*) wurde eine mögliche Erklärung für den (mit großer statistischer Unsicherheit bestimmten) Trend einer Abnahme von  $\Delta E_V$  mit der Schichtdicke diskutiert: Die mit zunehmender *a*-Si:H-Dicke fortschreitende Passivierung der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche und die damit verbundene Reduktion des Grenzflächendipols.

Schließlich kann auch die Variation der Ionisierungsenergie mit der *a*-Si:H-Dotierung qualitativ im Rahmen eines um Oberflächendipole erweiterten Ladungsneutralpunkt-Modells verstanden werden. Danach variiert mit der Dotierung die Lage des Oberflächen-Ferminiveaus  $E_F^s$ . Die Position von  $E_F^s$  bestimmt den Ladungszustand von Oberflächen-defekten (*dangling bonds*), wodurch sich ihr Beitrag zum Dipol der Gesamtoberfläche ändert.

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die elektronische Zustandsdichte hydrogenisierter amorpher Silizium (*a*-Si:H)-Schichten mit Dicken von 300 bis hinab zu  $\sim 2$  nm untersucht. Die dazu eingesetzte Methode der Nah-UV-Photoelektronenspektroskopie (NUV-PES) liefert eine gemittelte Valenzband-Zustandsdichte der bandkantennahen ausgedehnten Zustände (bis etwa  $E_V - 1$  eV) sowie die Zustandsdichte in der Bandlücke zwischen  $E_V$  und dem Fermi-niveau  $E_F$ . Dabei können mit der hier zur Zustandsdichte-Spektroskopie weiterentwickelten *constant final state yield*-Spektroskopie (CFSYS) Zustandsdichten über mehr als 8 Größenordnungen, von  $> 10^{22}$  bis hinab zu  $10^{14}$  eV $^{-1}$ cm $^{-3}$ , detektiert werden.

Die CFSYS detektiert die Photoelektronen bei einer konstanten *final state*-Energie, und die Anregungsenergie  $h\nu$  wird variiert, im hier genutzten Aufbau zwischen  $\sim 4$  und 7–8 eV. Die Detektionsenergie wird so gewählt, dass nur Elektronen gezählt werden, deren kinetische Energie gerade ausreicht, um die Austrittsbarriere von der Probe ins Vakuum zu überwinden. Dies steht im Gegensatz zu konventionellen Techniken der Photoelektronenspektroskopie, wo mit festen Anregungsenergien und variabler Detektionsenergie gearbeitet wird. Vorteil der CFSYS ist die für Photoelektronenspektroskopie große Informationstiefe von  $\sim 5$ –10 nm, die optimal an die hier untersuchten Schichtdicken angepasst ist, und die erwähnte Spanne von 8 Größenordnungen in der detektierbaren Zustandsdichte.

Um systematische Fehler bei der Auswertung der gemessenen Spektren zu vermeiden, ist die korrekte Berücksichtigung der Energieauflösung des Spektrometers notwendig. Daher wurde sie gemessen und als (von der Anregungsenergie abhängige) Transferfunktion beschrieben.

Zur Entwicklung des Auswerteverfahrens wurden zunächst PES-Messungen an einer 300 nm dicken, nominell undotierten (intrinsischen) *a*-Si:H-Schicht vorgestellt, die mit PECVD auf kristallinem Silizium abgeschieden wurde. Für die Auswertung der Spektren ist es notwendig, die gemessenen Photoelektronen-Ausbeutespektren auf eine Zustandsdichte zu normieren und die Valenzband-Beweglichkeitskante  $E_V^H$  ( $E_F$  ist als gemeinsames Bezugspotential von Energieanalysator und Probe eine feste Größe) festzulegen. Dies geschah durch die Anpassung eines analytischen Modells für die Zustandsdichte an die Messung. Das Modell beschreibt die bandkantennahen ausgedehnten Zustände sowie die Zustände in der Bandlücke. Die Bandlückenzustände bestehen aus den exponentiell abklingenden Bandausläufern (*tail states*), die verspannten Si-Si-Bindungen zugeordnet



werden, sowie gebrochenen Bindungen (*dangling bonds*), die in etwa normalverteilt sind.

Die Faltung dieses Modellspektrums mit der Transferfunktion des Spektrometers konnte für alle verwendeten PES-Modi ausgezeichnet an die gemessenen Spektren angepasst werden. Die daraus erhaltenen Ergebnisse zu den Defektparametern sind gegenüber Literaturdaten erhöht: Die exponentielle *tail*-Steigung (Urbach-Energie) beträgt 62(3) meV, die Dichte der *dangling bond*-Defekte  $3,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Das Fermi-niveau liegt mit  $E_F - E_V^H = 1,1 \text{ eV}$  in der oberen Hälfte der Bandlücke. Die hohe Dichte von *dangling bonds* wurde durch Photostrom-Spektren von identischen, auf Glas deponierten 300 nm-Schichten bestätigt, die ebenfalls durch das Zustandsdichte-Modell beschrieben werden konnten. Im Gegensatz zur PES, die für die 300 nm-Schichten nur die oberflächennahen 5–10 nm „sieht“, liefert die Photostrom-Messung die über die gesamte Schichtdicke gemittelten Defektparameter. Auch ESR-Messungen der Defektdichte zeigen gegenüber Literaturdaten für dicke Schichten erhöhte Werte, was auf eine nicht optimierte *a*-Si:H-Deposition oder die Kontamination mit Fremdatomen schließen lässt. Die Photostrom-Messungen liefern nach Auswertung im Tauc-plot die optische Bandlücke,  $E_g^{\text{opt}} = 1,76(5) \text{ eV}$ .

Die entwickelte PES-Methodik (PES-Messung und Anpassung der Modell-Zustandsdichte) wurde auf Serien von etwa 10 nm dünnen *a*-Si:H-Schichten auf *c*-Si-Substrat angewendet, bei denen die Depositionstemperatur und die Dotierkonzentration von Phosphor oder Bor variiert wurden. Da bei diesen Schichtdicken die Lage des Fermi-niveaus nicht aus Messungen der Photoleitung oder der Dunkelleitfähigkeit bestimmt werden kann, ist die Nah-UV-PES hier die einzige Möglichkeit, Defektdichten und die Lage des Fermi-Niveaus zu bestimmen. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Auch ultradünne Schichten zeigen ein Optimum der Depositionstemperatur um 230 °C, das charakterisiert ist durch eine Urbach-Energie von 66(1) meV und eine Defektdichte von  $2,9(3) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Das Fermi-niveau liegt dabei für undotierte Schichten bei  $E_F - E_V^H = 1,04(6) \text{ eV}$ , die Filme sind also *n*-leitend. Aus Leitfähigkeitsmessungen an identisch präparierten dicken Schichten auf Glas kann man den Abstand des Fermi-niveaus zur Leitungsband-Beweglichkeitskante  $E_1^H - E_F$  bestimmen. Dann lässt sich unter der Annahme, dass sich die Bandlücke von dünnen Schichten im Vergleich zu dicken nicht ändert, die Beweglichkeitslücke  $E_1^H - E_V^H$  bestimmen. Sie zeigt den von dicken Schichten bekannten Trend einer Abnahme der Bandlücke mit steigender Depositionstemperatur.

Die Verschiebung des Fermi-niveaus in der Bandlücke durch Dotierung gelingt auch für ultradünne Schichten; allerdings wird nur eine maximale Variation von  $E_F - E_V^H$  von 0,55(6) eV ( $10^4$  ppm  $\text{B}_2\text{H}_6$  in der Gasphase) bis 1,49(6) eV ( $10^4$  ppm  $\text{PH}_3$ ) erreicht. Unter der Annahme, dass die Bandlücke  $E_g^{\text{opt}} \approx E_g^H$  gegenüber der dicken, undotierten Schicht unverändert ist, entspricht letzteres einem Abstand zur Leitungsband-Beweglichkeitskante von 0,27(8) eV. Die geringe Variation der Position des Fermi-niveaus auch für hohe

Dotierungen korreliert mit Befunden in der Literatur, die durch NUV-PES an dicken *a*-Si:H-Schichten eine vom Volumenwert abweichende Lage des Oberflächen-Ferminiveaus finden. Für die hier untersuchten ultradünnen Schichten misst PES allerdings das über die gesamte Schichtdicke gemittelte Ferminiveau; außerdem wurde abgeschätzt, dass es in den ultradünnen Schichten keine nennenswerte Bandverbiegung geben kann. Die Ursache für die geringere Variation von  $E_F - E_V^H$  ist in der erhöhten Dichte von *dangling bond*-Defekten und einem flacheren *Bandtail* (höhere Urbach-Energie) zu suchen. Der Grund für die schlechteren Schichteigenschaften ist sicher einerseits die Nähe zweier Grenzflächen (Vakuum/*a*-Si:H und *a*-Si:H/*c*-Si) sowie die kurze Depositionszeit der ultradünnen Schichten, die die Relaxierung des amorphen Netzwerks behindern; andererseits kann eine nicht optimierte Deposition bzw. Kontamination, wie sie für die dicken Schichten gefunden wurde, nicht ausgeschlossen werden.

Sowohl für die Depositionstemperatur-Serie der undotierten Schichten als auch für die Dotierserie bei einer Substrattemperatur von 230 °C wurden Messungen der transienten Oberflächenphotospannung (SPV) durchgeführt. Dabei werden durch einen Lichtpuls Überschuss-Ladungsträger im *c*-Si generiert, die dadurch hervorgerufene Änderung der Lage des Ferminiveaus relativ zu den Bandkanten wird gemessen. Diese Messungen liefern durch ihr zeitliches Abklingverhalten (Rückkehr der Bänder in die Gleichgewichtslage im Dunkeln) ein Maß für die Rekombinationsgeschwindigkeit an der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche. Kann außerdem erreicht werden, dass die photogenerated Überschussladungsträger-Konzentration im *c*-Si sowohl die der Minoritäts- als auch der Majoritätsladungsträger deutlich übersteigt (Hochanregungsfall), dann ist die maximale Photospannung ein Maß für die Dunkel-Bandverbiegung im *c*-Si. Bei Kenntnis des Valenzbandoffsets an der Grenzfläche kann auch aus der mit PES bestimmten Lage von  $E_V^H - E_F$  ein Grenzflächen-Ferminiveau relativ zur *c*-Si-Valenzbandkante berechnet werden. Für optimale Depositionsbedingungen ergeben beide Rechnungen eine identische Lage des Grenzflächen-Ferminiveaus. Dies korreliert mit einem langsamen Abklingen der SPV-Transiente. Für suboptimale *a*-Si:H-Depositionsbedingungen ( $T_{\text{sub}} \neq 230 \text{ °C}$ , Dotierung >3000 ppm Phosphor) klingt die Transiente schneller ab, und die errechneten Positionen des Grenzflächen-Ferminiveaus stimmen nicht mehr überein. Das schnellere Abklingen deutet auf eine erhöhte Rekombinationsgeschwindigkeit, und auch die Diskrepanz der errechneten Ferminiveaus ist dafür ein Indiz: Offensichtlich wird der Hochanregungsfall nicht mehr erreicht. Dies wird dadurch erklärt, dass für suboptimale Depositionsbedingungen die Zustandsdichte sowohl in den *a*-Si:H-Bandausläufern als auch tief in der Bandlücke ansteigt, so dass die photogenerated Überschussladungsträger aus dem *c*-Si in die amorphe Schicht tunneln können, wo sie einen effizienten Rekombinationspfad finden.

Reduziert man die *a*-Si:H-Schichtdicke unter die Informationstiefe der Nah-UV-PES, dann liefert die Zustandsdichte des darunterliegenden Substrats Beiträge zum gemessenen

nen Signal. Es wurde gezeigt, dass das gemessene Spektrum sich als Summe aus den Spektren einer Wasserstoff-terminierten *c*-Si-Oberfläche und einer dicken ( $\sim 100$  nm) *a*-Si:H-Schicht beschreiben lässt. Die Verschiebung der beiden Spektren gegeneinander liefert direkt die Banddiskontinuität (*Bandoffset*) der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche. Die durchgeführten Messungen an Schichtdickenserien von intrinsischen, *n*- und *p*-dotierten ultradünnen *a*-Si:H-Schichten auf *n*- und *p*-dotierten *c*-Si-Wafern stellen die erste systematische Untersuchung des *a*-Si:H/*c*-Si-*Bandoffsets* mit den Methoden der Nah-UV-PES dar. Der Mittelwert des *Bandoffsets* wurde zu  $\Delta E_v = 0,458(6)$  eV bestimmt. Er ist unabhängig von der Dotierung sowohl der *a*-Si:H-Schicht als auch des Substrats, nimmt aber geringfügig mit der *a*-Si:H-Schichtdicke ab. Der Wert von  $\Delta E_v$ , die Unabhängigkeit von der Dotierung und die Abnahme mit der Schichtdicke ist konsistent mit einem Modell, bei dem der *Bandoffset* vom sog. Ladungsneutralpunkt der Materialien zu beiden Seiten der Grenzfläche sowie zusätzlichen Beiträgen von extrinsischen Grenzflächendipolen abhängt.

Die vorgestellten Untersuchungen können folgendermaßen zusammengefasst werden: Es wurde gezeigt, dass mit der UV-angeregten Photoelektronenspektroskopie im *constant final state yield*-Modus eine leistungsfähige Methode zur Verfügung steht, um wichtige Parameter der elektronischen Struktur von *a*-Si:H/*c*-Si-Heterostrukturen zu bestimmen: Die Dichte der besetzten Zustände in der Bandlücke, die relative Lage von Valenzbandkante und Fermi-niveau und die Diskontinuität (*offset*) der Valenzbandkante beim Übergang vom Kristall in die amorphe Schicht. Für die untersuchten ultradünnen Schichten von  $\sim 10$  nm Dicke ist keine andere Methode in der Lage, diese Untersuchungen direkt auf dem *c*-Si-Substrat durchzuführen. Die PES-Messungen lassen sich mit Messungen der Oberflächenphotospannung verknüpfen, die die Rekombinationseigenschaften der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche charakterisieren.

## 6 Ausblick

Mit der UV-angeregten *constant final state yield*-Spektroskopie als leistungsfähiger Methode zur Bestimmung von Zustandsdichten und zeitaufgelöster Oberflächenphotospannung zur Charakterisierung von Rekombinationsprozessen steht eine Methodenkombination zur Verfügung, um sowohl grundlegende materialphysikalische Untersuchungen als auch die Optimierung von Bauteilen wie *a*-Si:H/*c*-Si-Heterostruktur-Solarzellen durchzuführen. Konkret ist an folgende Einsatzfelder zu denken:

- In Anlehnung an die vorgestellten Untersuchungen zum *c*-Si-Substrat: Die Anwendung der CFSYS zur Bestimmung von Oberflächen-Zustandsdichten an *c*-Si-Wafern mit unterschiedlichen Vorbehandlungen (HF-*dip*/NH<sub>4</sub>F-Vorbehandlung/...) sowie an der *c*-Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche. Hier ist der Vergleich mit etablierten Methoden der Grenzflächenzustandsspektroskopie (*C-V*, vorspannungsabhängige SPV) möglich.
- Analog zu den Messungen am *a*-Si:H/*c*-Si-System sollten die technologisch relevanten Kontaktsysteme TCO/*a*-Si:H und TCO/*c*-Si untersucht werden.
- Messungen am *a*-Si:H/*c*-Si-System vor und nach einer Wasserstoff-Nachbehandlung könnten über die Rolle des Wasserstoffs für die Generation und Absättigung von Defekten im grenz- und oberflächennahen Bereich Aufklärung geben.
- Die Diskussion zur den Grenzflächendipolen am amorph-kristallinen Heterokontakt verweist auf die Frage, ob es möglich ist, den *Bandoffset* durch den Einbau eines zusätzlichen Grenzflächendipols zu modifizieren.
- Schließlich ist die komplexe Wechselwirkung von im *c*-Si generierten Ladungsträgern mit Grenzflächendefekten und den grenzflächennahen Zuständen in der amorphen Schicht nur andiskutiert worden. Hier scheinen mit der genannten Methodenkombination die experimentellen Möglichkeiten zur Verfügung zu stehen, um ein tieferes Verständnis von Transport- und Rekombinationsprozessen an der *a*-Si:H/*c*-Si-Grenzfläche zu entwickeln.

# Anhang



## A Streuung niederenergetischer Photoelektronen in Halbleitern

Die folgenden Rechnungen sollen (zumindest qualitativ) über die inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda_{\text{imfp}}(E)$  für Photoelektronen mit kinetischen Energien  $E_{\text{kin}} < 10 \text{ eV}$  Aufschluss geben. Die quasielastische Elektron-Phonon-( $e-ph$ -)Streuung sorgt im wesentlichen für eine zufällige Verteilung der Photoelektronen im Impulsraum, solange ihre Streurrate nicht die der Elektron-Elektron-( $e-e$ -)Streuung deutlich übersteigt. Für die Photoelektronenspektroskopie an  $a\text{-Si:H}$  ist der Wellenvektor keine „gute“ Quantenzahl, so dass nur die Energie-, nicht die Winkelverteilung der Photoelektronen von Interesse ist. Die  $e-ph$ -Streuung wird daher nur kurz behandelt. Die  $e-e$ -Streuung als Hauptmechanismus für den Energieverlust der Photoelektronen wird dagegen im Rahmen analytisch noch recht gut handhabbarer Modelle behandelt. Es wird sich zeigen, dass die Rechnungen mittlere freie Weglängen liefern, die in der Größenordnung der (spärlichen) Literaturdaten, Abb. 1.7, und der aus schichtdickenabhängigen NUV-PES-Messungen erhaltenen Informationstiefe (Abschn. 4.2) liegen.

### A.1 Inelastische $e-e$ -Streuung

Sobald die Energie eines angeregten Elektrons (relativ zur Bandkante) die Bandlücke eines Halbleiters übersteigt, kann es Energie durch die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares verlieren. Da es sich hierbei um einen Dreiteilchen-Prozess handelt, ist eine starke Abhängigkeit des Streuquerschnitts von der Bandstruktur und damit von der Energie zu erwarten. Neuere experimentelle Ergebnisse zur  $e-e$ -Streuung stammen entweder aus photoelektronenspektroskopischen Messungen bei hohen Anregungsenergien (XPS, z. B. (Cartier u. a. 1993) und Zitate darin, s. u.) oder  $I-U$ -Messungen, *time of flight*- und anderen Experimenten in Halbleiterstrukturen bei hohen Feldstärken. Einfache Überlegungen analog zur freien-Elektron-Näherung für Metalle (Quinn 1962) bzw. zur Stoßionisation in der kinetischen Gastheorie können nur eingeschränkt und für hohe Anregungsenergien zur Beschreibung der  $e-e$ -Streuung verwendet werden, da sie die Tatsache der Existenz einer Bandlücke nicht in ihren energetischen Betrachtungen berücksichtigen. Auch für den elektrischen „Durchbruch“ von Halbleitern bei großen Feldstärken wurden Modelle wie das *lucky electron*-Modell von Shockley (1961) entwickelt. Diese Überlegungen sind

allerdings nicht ohne Weiteres auf den in der NUV-PES relevanten Energiebereich von  $E - E_v = 4-6$  eV erweiterbar. Im Folgenden werden daher im Wesentlichen die Ergebnisse einer Arbeit von Kane (1967) und die darauf aufbauenden Veröffentlichungen referiert. Bei Kane wird die inelastische Streurrate für Elektronen in *c*-Si im Rahmen eines störungstheoretischen Ansatzes und einer *random phase*-Näherung berechnet. Neben der zu diskutierenden Energieabhängigkeit der Streurrate werden zwei für die vorliegende Arbeit wesentliche Ergebnisse gefunden:

1. Die Rechnung wurde zunächst für Streuung mit Impulserhaltung durchgeführt. Die so gefundenen Resultate werden aber durch die analoge Rechnung unter Vernachlässigung des Impulses (*random phase*-Näherung) im Rahmen der Rechengenauigkeit reproduziert (für die Impulserhaltung werden die auftretenden Integrale durch eine Monte Carlo-Methode berechnet, daraus resultiert ein statistischer Fehler des Ergebnisses). Die Benutzbarkeit der *random phase*-Näherung vereinfacht erstens die Rechnung und lässt zweitens darauf schließen, dass auch für den Fall des amorphen Siliziums dieses Modell benutzt werden kann, obwohl hier der *k*-Vektor keine „gute“ Quantenzahl ist und die Einschränkung auf direkte Übergänge nicht gilt.
2. Die *random phase*-Näherung in Kanes Arbeit ist äquivalent zum von Berglund und Spicer (1964) entwickelten Modell, das sich in der Literatur zur theoretischen Beschreibung der Streuprozesse im Drei-Stufen-Modell sowohl für Metalle als auch Halbleiter zu einem Standard entwickelt hat (z. B. Krolikowski und Spicer 1969; Wojas 1988) und auch in der vorliegenden Arbeit benutzt werden soll.

Die Streurrate ist in Kanes *random phase*-Näherung und angepasster Notation

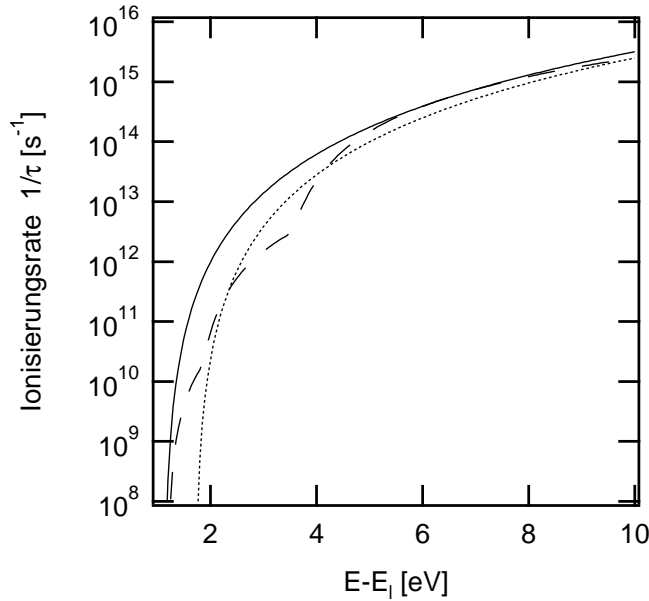
$$\frac{1}{\tau} = A_0 \int_{E_F}^{2E_F - E} dE_i^0 \int_{E_F - E_i^0}^{(E - E_i^0)/2} d\Delta E N_v(E_i^0) N_l(E - \Delta E) N_v(E_i^0 + \Delta E). \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist  $E_i^0$  die Energie, aus der heraus das betrachtete Valenzelektron angeregt wird.  $A_0$  ist ein Vorfaktor, in den bei Kane die Matrixelemente der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung eingehen. Im Falle eines Halbleiters mit den Bandkanten bei  $E_v$  und  $E_l$  ist die untere Integrationsgrenze des Integrals über  $dE_i^0$  durch  $E_v$  zu ersetzen, und  $1/\tau$  wird nur für  $E \geq 2E_g$  von Null verschieden sein, da mindestens diese Energie zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares notwendig ist. Es ist unmittelbar klar, dass die doppelte Integration in Gl. (A.1) jegliche „Feinstruktur“ der Zustandsdichten in den Bändern glättet. Das ist auch eine Ursache für den Erfolg der folgenden Näherungen.

Für den Fall parabolischer Zustandsdichten in Leitungs- und Valenzband vereinfacht sich Gl. (A.1) zu (Childs und Dyke 1999)

$$\frac{1}{\tau} \propto (E - E_T)^{7/2}. \quad (\text{A.2})$$





**Abbildung A.1:** Ionisierungsraten für heiße Elektronen in kristallinem Silizium.  $\cdots$ : nach (Cartier u. a. 1993), Gl. (A.3).  $—$ : nach (Childs und Dyke 1999), Gl. (A.2), und so normiert, so dass beide Kurven bei  $E - E_l = 7$  eV identische Werte liefern.  $\cdots$ : Gl. (A.2) mit  $E_g = 1,7$  eV für  $a$ -Si:H.

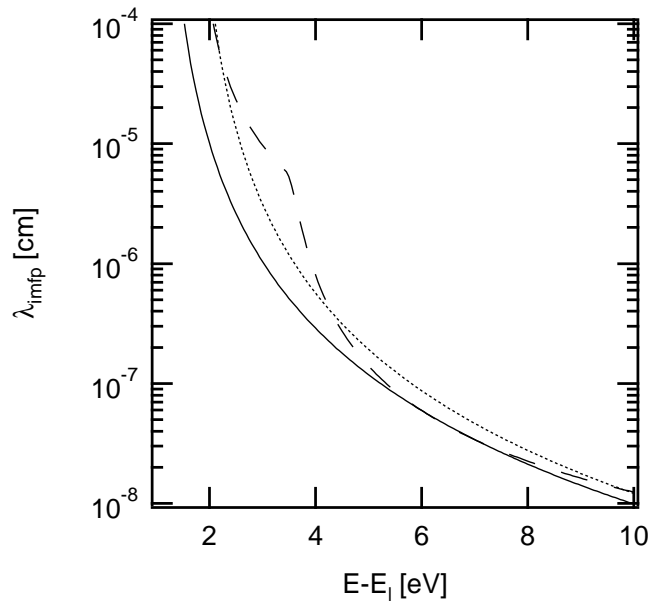
Dabei ist  $E_T$  die Schwellenergie, ab der die Stoßionisation einsetzt. Es gilt  $E - E_T = 2E_g$ . In Abb. A.1 ist diese Funktion gegen die Energie relativ zur Leitungsbandkante aufgetragen.

Ebenfalls dargestellt ist eine von Cartier u. a. (1993) vorgeschlagene Formel für  $1/\tau$ . Sie beschreibt die in der gleichen Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse (XPS und Daten von anderen Autoren) und beruht auf der Verallgemeinerung eines Ausdrucks von Keldysh (1965). Dort wird die  $e$ - $e$ -Streuung als Produkt aus einer Anlaufrate (*attempt rate*) und einer Ionisationswahrscheinlichkeit beschrieben,  $1/\tau \propto P \left( \frac{E - E_T}{E_T} \right)^2$ . Cartier u. a. verallgemeinern dies auf drei – physikalisch durch die Einsatzpunkte von Umklapp- und ‚normalen‘ Prozessen sowie direkten Übergängen begründbare – Schwellenergien  $E_T^{(i)}$ ,

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{i=1}^3 \Theta(E - E_T^{(i)}) P^{(i)} \left( \frac{E - E_T^{(i)}}{E_T^{(i)}} \right)^2, \quad (\text{A.3})$$

wobei  $\Theta(E)$  die Heaviside'sche Stufenfunktion ist. Die in der Veröffentlichung gegebenen Konstanten sind  $E_T^{(i)} = 1,2, 1,8$  und  $3,45$  eV,  $P^{(i)} = 6,25 \times 10^{10}, 3,0 \times 10^{12}$  und  $6,8 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Die von Childs und Dyke angegebene Gl. (A.2) ist bis auf einen Normierungsfaktor bestimmt – dieser wurde so gewählt, dass Gl. (A.3) und Gl. (A.2) bei  $E - E_v = 7$  eV identische Streuraten liefern. Abb. A.1 zeigt, dass bei den für die NUV-Spektroskopie interessanten Energien,  $E - E_l > 3,5$  eV, die Details der Bandstruktur keine entscheidende Rolle mehr spielen.

Nach diesen Überlegungen erscheint es gerechtfertigt, für amorphes Silizium die analytische Lösung von (Childs und Dyke 1999), Gl. (A.2) anzunehmen, wobei die Schwell-



**Abbildung A.2:** Inelastische mittlere freie Weglängen  $\lambda_{\text{imfp}}(E)$ , berechnet aus den in Abb. A.1 dargestellten Ionisierungsraten.

energie entsprechend der Bandlücke von *a*-Si:H auf  $E_T = 2 \cdot 1,7 \text{ eV}$  gesetzt wird. Der für den *c*-Si-Fall erhaltene Normierungsfaktor in Gl. (A.2) wurde unverändert übernommen; es ist zu vermuten, dass aufgrund der größeren Bandlücke die Streurrate geringfügig abnimmt,  $\tau^{-1}$  wäre dann also eine obere Abschätzung. Das Ergebnis der Rechnung für *a*-Si:H ist ebenfalls in Abb. A.1 aufgetragen. Mit der Annahme eines parabolischen Leitungsbands und der effektiven Masse  $m_e^* = 0,32m_e$  erhält man schließlich aus  $\lambda = v_g \tau$  die mittleren freien Weglängen  $\lambda(E)$  für die inelastische *e-e*-Streuung, aufgetragen in Abbildung A.2. Die einfache Extrapolation der parabolischen Bandstruktur bis zu Energien mehrere eV oberhalb der Valenzbandkante ist sicher nur eine sehr grobe Näherung. Trotzdem erhält man so selbst für  $E - E_l = 10 \text{ eV}$  mit  $\lambda = 1,2 \text{ \AA}$  (Gl. (A.3)) bzw.  $1,0 \text{ \AA}$  (Gl. (A.2)) Werte, die nur eine Größenordnung unter den für *c*-Si gemessenen Werten liegen (siehe Abb. 1.7, S. 22).

Für amorphes Silizium wurden Messungen der inelastischen mittleren freien Weglänge im für die Nah-UV-Photoelektronenspektroskopie relevanten Energiebereich  $0 \text{ eV} \leq E_{\text{kin}} \leq 3\text{--}4 \text{ eV}$  ( $4\text{--}5 \text{ eV} \leq h\nu \leq 8 \text{ eV}$ ) bisher nicht veröffentlicht. Sowohl Messungen mit inverser Photoemission (Jackson u. a. 1984) als auch theoretische Überlegungen zeigen, dass die klar identifizierbaren Strukturen im Leitungsband des *c*-Si im *a*-Si:H durch eine strukturlose Zustandsdichte ersetzt werden. Für *a*-Si:H wird von Jackson u. a. eine konstante Leitungsband-Zustandsdichte gemessen, während hier die Näherung parabolischer Bänder benutzt wurde. Das bedeutet, dass die Rechnung für den *a*-Si:H-Fall nur eine grobe Näherung darstellt, die den Trend illustrieren soll.

## A.2 Quasielastische e-ph-Streuung

Die quasielastische e-ph-Streuung sorgt durch die Zufälligkeit der Richtung des Impulsvektors nach dem e-ph-Stoß dafür, dass die angeregten Photoelektronen eine isotrope Impulsverteilung besitzen, selbst wenn der ursprüngliche Photoionisationsprozess den Photoelektronen eine Vorzugsrichtung aufgeprägt hat.

Experimentell wird dieser Streumechanismus mit Hilfe von Femtosekunden-*pump-probe*- oder Flugzeit-Experimenten im elektrischen Feld untersucht. Dabei wählt man die Energie der anregenden Photonen so, dass e-e-Streuung bei der mittleren Energie der generierten heißen Elektronen und Löcher noch keine Rolle spielt – im Gegensatz zur NUV-Photoelektronenspektroskopie, bei der die beiden Streumechanismen konkurrieren (Kane 1967).

Flugzeit-Experimente bei hohen Feldstärken zeigen, dass im Gegensatz zu kristallinen Halbleitern und anderen ungeordneten Materialien (z. B. a-Se) die Elektronenbeweglichkeit in a-Si:H mit zunehmender Feldstärke abnimmt und die durch den E-Feld-Gradienten bedingte Stoßionisation selbst bei Feldern von 0,5 MV/cm nicht beobachtet werden konnte. Die Ursache hierfür ist die geringe freie Weglänge der Elektronen in der amorphen Matrix, die zu Energieverlusten durch Streuung führt, bevor die zur Stoßionisation notwendige Energie erreicht wird. Nach Juska u. a. (1995, und Zitate darin) ist der Energieverlustmechanismus vermutlich die Emission von akustischen Phononen, wie auch durch Femtosekunden-Spektroskopie gefunden wurde (Fauchet u. a. (1992): Thermalisierung heißer Ladungsträger mit Raten  $\geq 1$  eV/ps). Eine Untersuchung der Auswirkungen dieser Streumechanismen auf die Photoemission wäre interessant und vermutlich mit Monte-Carlo-Simulationen durchführbar.

## A.3 Impulserhaltung, Streuung und Zustandsdichte im kristallinen Silizium – Warum misst CFSYS eine Zustandsdichte?

Wie in Abschnitt 1.1 im Zusammenhang mit der dielektrischen Funktion und der Photoionisation diskutiert, ergibt sich die Photoelektronen-Ausbeute  $Y_{\text{int}}(E)$  im Kristall als Summation über alle möglichen Übergänge zwischen Anfangs- und Endzustand *unter Erhaltung des Kristallimpulses  $k$* , Gl. (1.4). Nur für amorphe Materialien, in denen  $k$  keine Erhaltungsgröße ist, wird aus der Summation über die nach  $E$  und  $k$ -Erhaltung erlaubten Übergänge eine Integration über Anfangs- und Endzustandsdichten unter Energieerhaltung. Gleiches gilt im kristallinen Material. Demnach sollten Zustandsdichten am Kristall mit PES nur für die Emission aus Oberflächenzuständen und lokalisierten Zuständen gemessen werden, da auch hier  $k$  keine Erhaltungsgröße ist.

In der Photoelektronenspektroskopie mit Anregung im Nah-UV-Bereich kommt noch ein weiterer Aspekt hinzu: Die Endzustände für die Photoionisation liegen knapp oberhalb des Vakuumniveaus. Wenn der Impuls des Photoelektrons parallel zur Probenoberfläche eine Erhaltungsgröße ist, können die Photoelektronen nur dann aus der Probe in den Außenraum gelangen, wenn sie einen Impuls aus einem schmalen Kegel um die Oberflächennormale stammen ( $\rightarrow$  Abschnitt 1.3.2, Gl. (1.25)). Für die Volumenzustände des Kristalls mit  $k$  als Erhaltungsgröße bedeutet das, dass man ein winkelaufgelöstes Photoelektronen-Spektrum erhalten sollte, das genau dann einen *peak* hat, wenn die Photonenenergie ausreicht, einen „senkrechten“ Übergang in der kristallinen Bandstruktur zu machen.

Wie kann man nun aber erklären, dass die Nah-UV-PES trotzdem offensichtlich eine über  $k$  gemittelte Zustandsdichte misst, wie Abb. 4.2 gezeigt hat? Die Antwort ist in einer teilweisen Aufhebung der  $k$ -Erhaltung durch inelastische Streuung zu suchen (Feibelman und Eastman 1974; Grandke u. a. 1978): Man kann aus einer gegebenen Bandstruktur die Matrixelemente der direkten Übergänge *je Einheitszelle* des dreidimensionalen Kristalls berechnen. Die Interferenz der Wellenfunktionen von Einheitszellen in einer Ebene parallel zur Oberfläche führt dann auf die  $k_{\parallel}$ -Erhaltung. Die Interferenz zwischen diesen Ebenen (d. h. in Richtung der Oberflächennormalen) ist aber durch die inelastische Streuung bedämpft. Dies führt auf einen komplexen Wellenvektor  $k_{\perp}$ , dessen Imaginärteil die Dämpfung beschreibt. Wie Grandke u. a. zeigen, kann dies so interpretiert werden, dass zu einem Satz von Quantenzahlen und einer Energie nicht mehr ein scharf definierter  $k$ -Vektor gehört, sondern ein Intervall  $k \pm \delta k$  mit  $\delta k \propto \text{Im}(k_{\perp})$ . Diese Verbreiterung wirkt sich allein auf die Endzustände aus. Damit ist für hinreichend starke Dämpfung durch inelastische Streuung der im CFSYS-Messmodus durch die kinetische Energie ausgewählte Endzustand statt für einen einzigen Anfangszustand für ein Intervall von Zuständen erreichbar und somit eine Zustandsdichte messbar.

## B *a*-Si:H-Modellzustandsdichte und apparative Verbreiterung

Die Konstruktion einer Modell-Zustandsdichte des amorphen Siliziums folgt weitgehend dem Vorschlag von Ley (1984b), macht allerdings die Notation konsistent und ersetzt Leys wurzelförmige Valenz- und Leitungsband-Zustandsdichten durch eine lineare Valenzband-Zustandsdichte sowie die Heaviside'sche Stufenfunktion für die Leitungsband-Zustandsdichte. Setzt man ohne „Vorkenntnisse“ eine Potenzreihenentwicklung um  $E_v$  an, dann ist die Form  $N(E) \propto (E - E_v)$  die einfachste denkbare. Sie beschreibt die PES-Messdaten deutlich besser als der Leysche Ansatz, ist allerdings nicht mit der üblichen Annahme parabolischer Bänder zu vereinbaren<sup>1</sup> – einige Bemerkungen zur Plausibilität des gemachten Ansatzes scheinen daher angebracht.

### B.1 Zustandsdichteverteilung im Valenzband

Leys wurzelförmige Zustandsdichten entsprechen dem Ansatz, der üblicherweise für Rechnungen z. B. zum elektronischen Transport in kristallinen Halbleitern gemacht wird: Man nimmt eine parabolische Dispersionsrelation  $E(k)$  mit effektiven (u. U. richtungsabhängigen) Massen an, aus der sich im Dreidimensionalen eine wurzelförmige Zustandsdichte ergibt. Diese Näherung ist für die genannten Rechnungen hinreichend, weil die betrachteten Energien im Bereich einiger 10 meV liegen; zur Beschreibung z. B. von Transportprozessen in elektrischen Feldern großer Feldstärke sind auch hier bereits Erweiterungen notwendig, für eine Übersicht siehe die Arbeit von Jacoboni und Reggiani (1983).

Für amorphe Materialien kann man dagegen keine  $E(k)$ -Beziehung angeben. Damit ist auch Leys wurzelförmige Zustandsdichte nicht mehr als ein *ad hoc*-Ansatz und nur durch die Übereinstimmung mit Messergebnissen zu rechtfertigen.

Experimentelle Arbeiten an kristallinem Silizium (XPS-Messungen von Ley u. a. (1972), winkelaufgelöstes UPS (ARUPS) z. B. in (Wachs u. a. 1985; Himpsel u. a. 1981)) zeigen, dass auch für den Kristall die Näherung parabolischer Bänder schon wenige 100 meV von  $E_v$  entfernt nicht mehr ausreicht und das ca. 12 eV breite Valenzband in mehrere Peaks

<sup>1</sup>Vielmehr gehört zu einem Zusammenhang  $N(E) \propto E$  im Dreidimensionalen formal eine Dispersionsrelation  $E(k) \propto k^{3/2}$ , zu einem konstanten  $N(E)$  dagegen  $E(k) \propto k^3$ .

zerfällt. Bandstrukturrechnungen für kristallines Si wie die von Chelikowsky und Cohen (1976) und in neuerer Zeit z. B. von Zhu und Louie (1991) durchgeführten ergeben, dass der energetisch der Valenzbandkante am nächsten liegende kritische Punkt  $L'_{3v}$  nur 1,3 eV unterhalb der Bandkante liegt, gefolgt von  $X_{4v}$  bei  $\sim 3,0$  eV und  $\Sigma_1^{\min}$  bei 4,5 eV<sup>2</sup>. Die experimentellen Ergebnisse für amorphes Silizium sind den *c*-Si-Spektren sehr ähnlich. Abweichungen sind im Wesentlichen durch zwei Mechanismen begründet (vgl. den Übersichtsartikel von Ley (1998)): Einerseits entstehen zusätzliche Zustände, vermutlich aufgrund von Fünfer- und Siebener-Ringen von Si-Atomen im amorphen Netzwerk, die zu einem Verlust der Feinstruktur im Vergleich zum *c*-Si-Spektrum führen. Andererseits bewirken Variationen im Tetraeder-/Dieder-Bindungswinkel und die damit verbundene höhere energetische Lage der Bindungen (Coulomb-Abstoßung) eine Verschiebung des höchstliegenden Peaks in der Valenzband-Zustandsdichte Richtung Bandkante. Diese Verschiebung schränkt den Gültigkeitsbereich einer parabolischen Näherung weiter ein.

Für hydrogenisiertes amorphes Silizium kommen einerseits noch Beiträge von Si-H-Bindungen hinzu, die aber mit Bindungsenergien zwischen 5 und 11 eV hinreichend weit von der Bandkante entfernt sind, so dass sie in der Nähe der Valenzbandkante keinen Beitrag zur Zustandsdichte liefern (von Roedern u. a. 1977). Andererseits weitet sich nach Reichardt u. a. (1983); von Roedern u. a. (1977); Ley (1984a) mit zunehmender Wasserstoffkonzentration die *a*-Si:H-Bandlücke auf. Im Wesentlichen verschiebt sich die Valenzbandkante: ihr Abstand zur energetischen Lage der *Si-core levels* nimmt ab, während der Abstand des Fermi-niveaus zu den *core levels* nahezu unverändert bleibt. Außerdem nimmt die Steigung des (in den zitierten Arbeiten ebenfalls als linear angenommenen) Valenzbandes ab. Das Zurückweichen wird durch die Ersetzung von Si-Si-Bindungen durch die stärkere Si-H-Bindung erklärt, die Zustände von der Umgebung der Valenzbandkante tief ins Valenzband verschiebt; zu den Details siehe den erwähnten Übersichtsartikel.

Das Valenzband der ausgedehnten, die elektrische Leitung (abgesehen vom *Hopping*-Transport) vermittelnden Zustände geht über in die durch die Unordnung des amorphen Netzwerks hervorgerufenen lokalisierten Zustände der verspannten Bindungen. Deren Dichte-Verteilung fällt exponentiell mit der Urbachenergie  $E_{0v}$  als Steigungsparameter in die Bandlücke hinein ab. Diese Bandlückenzustände überdecken den für einen perfekten Kristall erwarteten Abfall der Zustandsdichte auf Null an der Bandkante. Gerade hier wäre aber die Näherung parabolischer Bänder noch am ehesten zu rechtfertigen.

Ein weiterer Aspekt ist, dass Inhomogenitäten – z. B. lokale Variationen des Wasserstoff-Gehalts der Schichten – zu einer mit der Ortskoordinate variierenden Lage der Bandkante führen können. Da das gemessene  $N(E)$  eine räumliche Mittelung  $\bar{N}(E) = \int N(E, x) dx$  darstellt, führt dies zu einer „Verschmierung“ der Form von  $N(E)$  und der Lage der Bandkante.

<sup>2</sup>Siehe hierzu auch die Diskussion in Abschnitt 4.3.2.

Zieht man noch die Lage kritischer Punkte der (*c*-Si-) Bandstruktur wenige eV oberhalb der Bandkante in Betracht, dann ist klar, dass sich ein komplexer Verlauf von  $N(E)$  ergibt, der nur in einem begrenzten Energieintervall durch einen einfachen Ansatz  $N \propto (E_v - E)^p$  genähert werden kann; die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich für  $p = 1$ .

In einem analytischen Modell ist es sinnvoll, die Zustandsdichte der ausgedehnten Zustände stetig in den exponentiellen Abfall übergehen zu lassen. Daraus ergibt sich eine Übergangsenergie  $E_v^t$ , die weiter vom Fermineau entfernt liegt als die extrapolierte Bandkante  $E_v$  (vgl. Abb. 2.2). Für eine lineare Bandkante erhält man z. B.  $E_v^t = E_v - E_{0v}$  (mit Bindungsenergien  $< 0$  für besetzte Zustände, d. h.  $E_v < 0$ , und  $E_{0v} > 0$ ).

## B.2 Leitungsband

Die folgenden Überlegungen sind vor allem für die NUPS- und *Total Yield*-Messungen wichtig. Für die Auswertung von CFSYS-Messungen müssen dagegen keine Annahmen über die Zustandsdichte im Leitungsband gemacht werden, weil hier die *final state* Energie  $E_{fi}$ , d. h. die Position des Energieanalysators im Leitungsband, für die Messung nicht variiert wird und damit die Dichte der unbesetzten Zustände  $N_{ub}(E_{fi}) \equiv N_l(E_{fi})$  nur als Konstante eingeht, vgl. Abschnitt 1.3.2. Die Zustandsdichte im Leitungsband von amorphem Silizium wurde von Jackson u. a. mit einer Variante der inversen Photoemission (*bremsstrahlung isochromate spectroscopy*, BIS) gemessen (Jackson u. a. 1984, 1985). Die Autoren finden eine Zustandsdichte, die von ihrem Maximalwert  $\sim 1,5$  eV oberhalb der Valenzbandkante linear über ein Intervall von  $\sim 8$  eV auf etwa die Hälfte des Maximalwertes abfällt (Fig. 7 in Jackson u. a. 1985), d. h. die relative Steigung (bei Normierung auf eins im Maximum der Leitungsband-Zustandsdichte) ist ca.  $-0,06$  eV $^{-1}$ . Für die NUV-Photoelektronenspektroskopie ist hiervon das Intervall zwischen der Austrittsarbbeitskante und der mit der benutzten Anregungsenergie maximal erreichbaren *final state*-Energie im Leitungsband, also ca.  $E_b = 4,5$ – $7,0$  eV, relevant. Die Zustandsdichte nimmt in diesem Intervall um ca. 15% ab. Die frühere Arbeit (Jackson u. a. 1984) zeigt, dass Variationen der Wasserstoff-Konzentration in den *a*-Si:H-Schichten keinen signifikanten Einfluss auf die Form der Leitungsband-Zustandsdichte hat. Die Näherung einer konstanten Zustandsdichte erscheint damit gerechtfertigt. Dies hat den zusätzlichen Vorteil, dass sich das Faltungsintegral für den *Total Yield*-Photoelektronenstrom Gl. (1.36) vereinfacht, weil  $N_{ub} \equiv N_l$  vor das Integral gezogen werden kann.

### B.3 Bandlücke und Normierung der gemessenen Spektren

Die oben diskutierte Übergangsenergie  $E_V^t$  und die extrapolierte Bandkante  $E_V$  sind zu unterscheiden von der Mobilitätskante  $E_V^H$ : Während  $E_V^H$  einen „physikalischen“ Sinn hat, nämlich die ausgedehnten von den lokalisierten Zuständen zu trennen, sind  $E_V$  und  $E_V^t$  zunächst nur eine geometrische Konstruktion. Es stellt sich die Frage, wie  $E_V^H$  in einem gemessenen PES-Spektrum festgelegt werden kann. Will man außerdem z. B. die *dangling bond*-Dichte  $N_d$  in Einheiten  $\text{cm}^{-3}$  angeben, dann ergibt sich das Problem der Normierung eines gemessenen Spektrums auf eine Zustandsdichte, weil in der PES mit der Photoelektronenausbeute eine Größe gemessen wird, die nur bis auf einen Normierungsfaktor proportional zur Zustandsdichte ist. Es ist sinnvoll, diese Messung bei  $E_V^H$  auf eine Zustandsdichte zu normieren: Bei einer Normierung an einem tiefer im Valenzband liegenden Punkt (von Roedern u. a. 1979; Winer und Ley 1987) besteht die Gefahr, dass die Variation der Steigung im Valenzband und die Beiträge der Si-H-Bindungen zur Zustandsdichte die Normierung verfälschen.

Die Zustandsdichte  $N(E^H)$  an der Beweglichkeitskante kann aus Messungen der Leitfähigkeit  $\sigma(E^H - E_F)$  abgeschätzt werden, wenn in (Street 1991a, Kap. 7)

$$\sigma(E^H - E_F) = n(E^H - E_F) e \mu_0 = N(E^H) e \mu_0 k_B T \quad (\text{B.1})$$

die Mobilität  $\mu_0$  bekannt ist. Diese Abschätzung erhält man aus der Kubo-Greenwood-Formel der differentiellen Leitfähigkeit (Overhof und Thomas 1989, Kap. 2.8 und Zitate darin)

$$\sigma(T) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \sigma(E) \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} (E - E_F) \right] dE, \quad (\text{B.2})$$

wenn man eine abrupte Beweglichkeitskante annimmt, sowie die Dominanz eines Ladungsträger-Typs (Elektronen bzw. Löcher). Es gilt  $E^H = E_V^H$  für Löcher- und  $E^H = E_1^H$  für Elektronen-Leitung. Aus Messungen der Drift-Mobilität (Street u. a. 1988) erhält Street (1991b, Sec. 7.2) in Übereinstimmung mit anderen Literaturdaten  $\mu_0 = 10\text{--}20 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  und damit an der Mobilitätskante eine Zustandsdichte von  $N(E_V^H) \approx 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . Street gibt eine Unsicherheit von  $\mu_0$  von mindestens einem Faktor 2 an. Mit Gl. (B.1) ist klar, dass diese Unsicherheit auch für  $N(E_V^H)$  gilt. Hinzu kommt, dass die Beweglichkeitskante aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen mit Phononen nicht abrupt ist (vgl. die ausführliche Diskussion in Overhof und Thomas 1989), so dass Gl. (B.1) nur näherungsweise gültig sein kann. Die Größenordnung von  $N(E_V^H) \approx 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  ist jedoch sinnvoll, und für die Vergleichbarkeit der Messungen in der vorliegenden Arbeit *untereinander* spielt der Fehler in dieser Konstante keine Rolle. Die Vergleichbarkeit mit Literaturdaten ist ebenfalls akzeptabel: Für alle Messungen mit Ausnahme derer an sehr hoch dotierten oder bei weit vom Optimum entfernten Depositionsbedingungen hergestellten Proben liefert die hier vorgestellte Normierung Ergebnisse, die z. B. bis auf etwa eine halbe Größenordnung mit denen von Winer u. a. (1988a) identisch sind.



Es stellt sich die Frage, wie aus dem gemessenen PES-Spektrum die Lage von  $E_V^H$  bestimmt werden kann. Dabei helfen einerseits die Photoleitungs-Messungen in Abschnitt 2.5, andererseits die Ergebnisse von Wronski u. a. (1989), in denen aus innerer Photoemission die Beweglichkeitslücke in *a*-Si:H bestimmt wurde: Nach Wronski u. a. ist die Mobilitätslücke  $E_g^H = |E_V^H| + |E_1^H|$  ca. 200 meV größer als das sog. optische oder Tauc-gap  $E_g^{\text{opt}}$ . Die Photoleitung erlaubt es nun, sowohl die Lage von  $E_1^H$  als auch  $E_g^{\text{opt}}$  zu bestimmen. Damit kann die verbleibende Größe  $E_V^H$  berechnet werden. Dies wird in Abschnitt B.5 durchgeführt. Dort wird für den Abstand zwischen Übergangsenergie und Valenzband-Beweglichkeitskante  $E_V^t - E_V^H = 41(58)$  meV gefunden. Daher werden die folgenden Rechnungen normiert nach der Vorschrift  $N(E_V^t - 41 \text{ meV}) = 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . Der Fehler, der sich durch diese Normierung ergibt, liegt für die integrierte Defektdichte  $N_d$  typisch bei einem Faktor 2. In den Fehler des Steigungsparameters  $E_{0v}$  des Valenzbandausläufers geht die Normierungskonstante nur logarithmisch ein. Es ist also zu erwarten, dass  $E_{0v}$  ein robuster Anpassungsparameter sein wird.

Der Fehler in der Normierung der Zustandsdichte durch eine um z. B. 50 meV falsch gewählte Mobilitätskante im Valenzband liegt bei etwa einem Faktor zwei bis drei. Zusammen mit der Unsicherheit in der Bestimmung der Normierungskonstante  $N(E_V^H)$  ergibt sich ein Fehler von etwa einer halben Größenordnung. Für den Vergleich von Daten, die nach der beschriebenen Methode normiert wurden, *untereinander* ist der Fehler dagegen wesentlich kleiner, vgl. Abschn. 2.3.2 und Tab. 2.2.

## B.4 Zustandsdichte

Nach diesen Vorbemerkungen ergibt sich die im Hauptteil (Abschn. 2.2) auf S. 42 angegebene Modellzustandsdichte. In Tabelle 2.1 sind für die Parameter dieser Zustandsdichte typische Werte angegeben, wie sie bei Messungen an ‚device grade‘ *a*-Si:H gefunden werden bzw. sich aus Stetigkeitsbetrachtungen der abschnittsweise definierten Funktion ergeben und in den Rechnungen zur kombinierten Monochromator- und Analysator-Auflösung, Abschnitt 1.4.1, verwendet wurden. Dort findet sich auch eine grafische Darstellung der so modellierten Zustandsdichte (Abb. B.1). Aus diesem Modell mit den angegebenen Parametern ergibt sich eine Zustandsdichte bei  $E_V$  (der Energie, bei der die lineare Extrapolation der Valenzband-Zustandsdichte die Abszisse schneidet, → Abb. 2.2) von  $N(E_V) = 7,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ .

## B.5 Definition der Bandlücke und Bestimmung der Beweglichkeitskante im Photoleitungsspektrum

Tabelle 2.4 (S. 61) zeigt die Ergebnisse der Anpassung der Modell-Zustandsdichte an Photoleitungsmessungen. Sie enthält einen freien Parameter der Anpassung, die Bandlückenenergie  $E_g^{vt \rightarrow l\mu}$ , der bisher nicht eingeführt wurde. Dieser Parameter wird im Folgenden definiert; er rechtfertigt die in Abschn. B.3 getroffene Festlegung des Abstands  $E_v^\mu - E_v^t = 40 \text{ meV}$  zwischen Mobilitätskante und Transitionsenergie.

In der Modell-Zustandsdichte aus Abschn. 2.2 kann man zwei Bandlücken definieren:

Einerseits  $E_g$  als den Abstand zwischen den extrapolierten Achsenabschnitten der Zustandsdichten der ausgedehnten Zustände,  $E_g = -E_v + E_1$ <sup>3</sup>. Da die Leitungsband-Zustandsdichte als konstant angenommen wurde, ist  $E_1$  formal nicht definiert und wurde mit der Transitionsenergie  $E_1^t$  von der konstanten zur exponentiell abfallenden Leitungsband-Zustandsdichte gleichgesetzt,  $E_1 \equiv E_1^t$  ( $\rightarrow$  Abb. 2.2).

Andererseits definiert auch der Abstand zwischen den Transitionsenergien eine Bandlücke,  $E_g^t = -E_v^t + E_1^t$ . Die beiden Energien im Valenzband,  $E_v^t$  und  $E_v$ , ergeben sich (mit der Lage des Fermi-niveaus als Bezugspunkt) direkt aus der Anpassung des Modells an eine PES- oder Leitfähigkeits-Messung.  $E_1$  und  $E_1^t$ , sind dagegen mit den hier verwendeten Methoden der Messung nicht zugänglich, und damit sind auch  $E_g$  und  $E_g^t$  zunächst nicht zu berechnen.

Allerdings konnte die „elektrische“ Größe  $E_1^\mu$  bestimmt werden ( $\rightarrow$  S. 57). Definiert man nun als Hilfsgröße  $E_g^{vt \rightarrow l\mu} = -E_v^t + E_1^\mu$ , dann kann diese Größe aus der Anpassung der nach Gl. (2.13) integrierten Modellzustandsdichte an die Messung Abb. 2.9 bestimmt werden. Man erhält  $E_g^{vt \rightarrow l\mu} = 1,876(2) \text{ eV}$ <sup>4</sup>. Diese „Transitions-zu-Leitfähigkeits“-Bandlücke ist 119(50) meV größer als das an der gleichen Probe bestimmte Tauc-gap ( $\rightarrow$  S. 59).

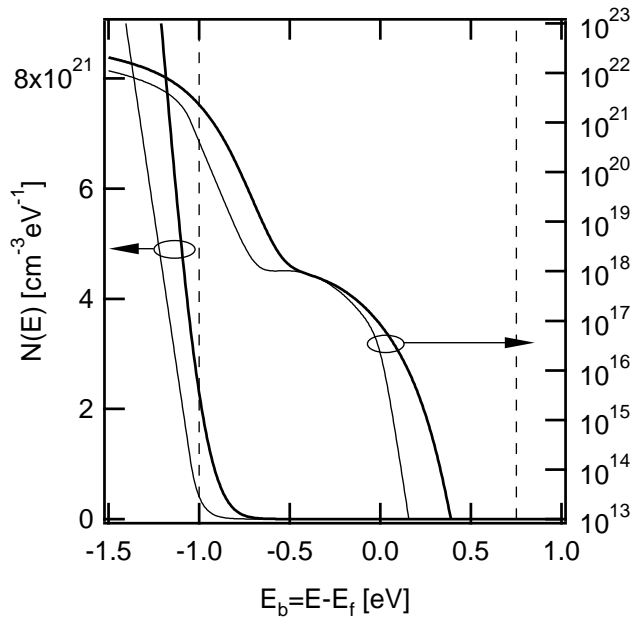
Eigentlich sollte  $E_v^\mu$  festgelegt werden, um dort die Photoelektronen-Ausbeute auf eine Zustandsdichte normieren zu können,  $N(E_v^\mu) = 2 \times 10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ . Was wurde also mit den obigen Überlegungen gewonnen?

Die Idee ist, nach einer Beziehung zwischen einer der oben definierten Bandlücken – mit Photoleitung zu messende Größen – und der unbekanntenen Beweglichkeitslücke  $E_g^\mu$  zu suchen. Eine solche Beziehung findet sich in der Arbeit von Wronski u. a. (1989): Diese Autoren bestimmen aus Messungen der internen Photoemission an  $p^+$ -a-Si:H/ $i$ -a-Si:H/Metall- und  $n^+$ -a-Si:H/ $i$ -a-Si:H/Metall-Strukturen eine Beweglichkeitslücke  $E_g^\mu$ , die 160 meV größer ist als das an ihren Proben bestimmte Tauc-gap<sup>5</sup>. Zusammen mit der

<sup>3</sup>Bezugsenergie ist die Fermienergie  $E_F$ :  $E_v < 0$ ,  $E_1 > 0$ .

<sup>4</sup>Analog erhält man auch  $E_g^{v \rightarrow l\mu} = -E_v + E_1^\mu = 1,769(8) \text{ eV}$  aus der Anpassung.

<sup>5</sup>Die Tatsache, dass dieses Ergebnis von der Bestimmung der Beweglichkeitslücke  $E_g^\mu$  aus Leitfähigkeitsmessungen (z. B. Beyer u. a. 1983) abweicht, wo  $E_g^\mu = E_g^{\text{opt}}$  gefunden wird, wird von Wronski u. a.



**Abbildung B.1:** Faltung (durchgezogene, fette Kurve) des Produkts aus Modellzustandsdichte und Fermifunktion, Abschn. 2.2 (durchgezogen, dünn) mit der Transferfunktion aus Abb. 1.16 in logarithmischer (rechte Ordinate) und linearer (linke Ordinate) Auftragung. Parameter für die Zustandsdichte: s. Tab. 2.1, S. 45.

aus Photoleitung erhaltenen Größe  $E_g^{vt \rightarrow l\mu}$  ergibt sich

$$\text{Wronski: } E_g^{\mu} = -E_v^{\mu} + E_1^{\mu} = E_g^{\text{opt}} + 160(30) \text{ meV} \quad (\text{B.3})$$

$$\text{diese Arbeit: } E_g^{vt \rightarrow l\mu} = -E_v^t + E_1^{\mu} = E_g^{\text{opt}} + 119(50) \text{ meV} \quad | - \quad (\text{B.4})$$

$$\Rightarrow E_v^t - E_v^{\mu} = 41(58) \text{ meV}. \quad (\text{B.5})$$

Dieser Wert für den Abstand zwischen der Mobilitätskante und der Transitionsenergie ist mit theoretischen Rechnungen (Soukoulis u. a. 1984) ( $E_v^t - E_v^{\mu} = 100 \text{ meV}$ ) und experimentellen Ergebnissen anderer Autoren (Tiedje u. a. 1981) ( $E_v^t - E_v^{\mu} = \text{einige } 10 \text{ meV}$ ) konsistent; der relativ große Fehler ergibt sich im Wesentlichen durch die problematische Bestimmung von  $E_g^{\text{opt}}$ , vgl. die Diskussion auf S. 58.

Wie bereits bei der Einführung des Zustandsdichte-Modells erwähnt, wurden alle Normierungen  $Y_{\text{int}}(E) \rightarrow N(E)$  in der vorliegenden Arbeit mit  $E_v^t - E_v^{\mu} = 40 \text{ meV}$  berechnet. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen lassen sich mit dieser Festlegung konsistent auswerten, vgl. die Diskussionen in Abschn. 2.6.

## B.6 Apparative Verbreiterung der Modellzustandsdichte – Fehlerdiskussion

In Abb. B.1 ist das Resultat einer Faltung der Transferfunktion aus Abschn. 1.4.1 (Abb. 1.16) mit der in dieser Arbeit verwendeten Modell-Zustandsdichte des amorphen Siliziums, Abb. 2.2, dargestellt. An der Grafik werden zwei entscheidende Dinge deutlich:

---

erwähnt und auf Unsicherheiten in der  $E_g^{\mu}$ -Bestimmung aus Leitfähigkeitsmessungen zurückgeführt.

1) Vor allem im Bereich der Bandkanten-Ausläufer (*Urbach-tails*) führt die endliche Auflösung von Monochromator und Energieanalysator zu großen Diskrepanzen zwischen wahrer und gemessener Zustandsdichte.

2) Der Übergang vom Valenzband in den exponentiellen Ausläufer ist nicht mehr ohne Weiteres erkennbar, insbesondere würde die Anpassung eines Verlaufs  $N(E) \propto (E_v - E)$  im Valenzband einen falschen Wert für  $E_v$  liefern.

Zunächst zum Verlauf der Zustandsdichte in der Bandlücke: Im Intervall  $E - E_v = 0 - \sim 200$  meV zeigt die simulierte Verteilung  $N(E) \otimes T(E; hv = 6,5 \text{ eV})$  einen subexponentiellen Abfall, obwohl die zugrunde gelegte Modellfunktion exponentiell verläuft. Andererseits werden in der Literatur (z.B. Street 1991b, Sec. 3.3.1 und 6.2.4) Modelle für die Bandlückenzustände diskutiert, die nahe der Bandkanten ebenfalls einen subexponentiellen Verlauf zeigen. Es ist also zu erwarten, dass auf der Basis der CFSYS- und *Total Yield*-Messdaten wegen der zu geringen Energieauflösung keine Unterscheidung dieser Modelle möglich ist.

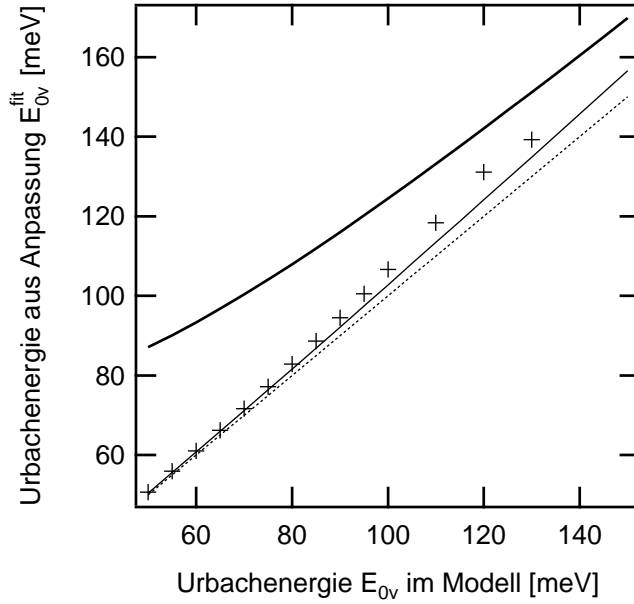
Für  $E - E_v > 200$  meV ist der weitere Verlauf von  $N(E)$  in der logarithmischen Darstellung gut durch eine Gerade zu beschreiben. In der Literatur (Winer und Ley 1987, z. B.) wird normalerweise der exponentielle Steigungsparameter (Urbachenergie) z.B. durch die Anpassung einer Exponentialfunktion, Gl. (2.5), an die gemessene Kurve bestimmt. Eine entsprechende Anpassung an die errechnete Kurve in Abb. B.1 liefert für die Urbachenergie  $E_{0v}^{\text{fit}} = 66,6$  meV – für die Modell-Zustandsdichte wurde aber  $E_{0v} = 50,0$  meV angenommen (Tab. 2.1). Verantwortlich für diese Diskrepanz ist nicht die Verbreiterung des Modellspektrums durch die Analysator-Transferfunktion, sondern die Defektverteilung  $N_d(E)$ , wie im Folgenden gezeigt wird.

Die Herleitung eines analytischen Ausdrucks für  $E_{0v}$  in Abhängigkeit von der Transferfunktion und den Parametern  $\sigma_d$ ,  $N_{0d}$  und  $E_d$  der *dangling bond*-Verteilung scheitert an der Komplexität der Modell-Zustandsdichte und der Transferfunktion  $T_{\text{Mono}}(E; hv) \otimes T_{\text{An}}(E)$ . Nimmt man eine Gaußsche Transferfunktion  $T_G(E)$  mit Breite (Standardabweichung)  $\sigma$  an, dann kann die Faltung  $N(E) \otimes T_G(E; hv = 6,5 \text{ eV})$  auch analytisch berechnet werden, zunächst nur für den Valenzbandausläufer, der sich in einer weiteren Vereinfachung auch in den Bereich  $E < 0$  erstreckt:

$$N_v^t(E) \otimes T_G(E) \propto \sigma \exp\left(-\frac{2E_{0v}E + \sigma^2}{2E_{0v}^2}\right) \quad (\text{B.6})$$

$$\propto \sigma \exp\left(-\frac{E}{E_{0v}}\right) \exp\left(\frac{\sigma^2}{2E_{0v}^2}\right), \quad (\text{B.7})$$

d. h. die ursprüngliche Funktion  $N_v^t(E)$  wird einfach mit einer Konstanten multipliziert, eine Anpassung würde aber  $E_{0v}^{\text{fit}} \equiv E_{0v}$  liefern. Nimmt man noch die Defektverteilung



**Abbildung B.2:** Minimale „scheinbar“ Urbachenergie nach Gl. (B.10) für eine Transferfunktion endlicher Breite (Parameter wie in Abb. 1.16, Parameter: Spalt 2 mm, Anregungsenergie  $h\nu = 6,5 \text{ eV}$ ,  $\Delta E_{\text{An}} = 125 \text{ meV}$ ) unter Variation der Valenzband-Urbachenergie  $E_{0v}$ . —, dünn: Annahme: Die Defektdichte  $N_{D0}$  ist über Gl. (B.11) mit  $E_{0v}$  korreliert (Stutzmann 1989). +: Anpassung von Gl. (2.5) an die simulierten Messdaten mit manueller Wahl der Intervallgrenzen. —, fett: für konstante Defektdichte  $N_{d0} = 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . . . . : Winkelhalbierende ( $E_{0v}^{\text{fit}} = E_{0v}$ ).

$N_d(E)$ , Gl. (2.7), hinzu, führt das dagegen auf

$$(N_v^t + N_d)(E) \otimes T_G(E) \propto N_v^t(E) \otimes T_G(E) + \quad (\text{B.8})$$

$$N_{0d} \sqrt{1 + \frac{2\sigma^2}{\sigma_d}}^{-1} \exp\left(-\frac{(E_d - E)^2}{2\sigma^2 + \sigma_d}\right). \quad (\text{B.9})$$

Da sich die Urbachenergie mit Gl. (1.39) schreiben lässt als

$$E_{0v} = -\left(\frac{d}{dE} \log N_v^t\right)^{-1}, \quad (\text{B.10})$$

ist klar, dass mit Gl. (B.9)  $E_{0v}$  energieabhängig wird, sobald  $E - E_d < \text{einige } \sigma$ . Man sieht, dass  $E_{0v}^{\text{fit}}$  nur für den Grenzfall  $\sigma \rightarrow 0$  unabhängig von  $E$  und damit ein geeigneter Parameter für die Anpassung ist. Allerdings kann man aus der ‚simulierten Messkurve‘  $N(E) \otimes T(E; h\nu)$  mit Gl. (B.10) die scheinbare, energieabhängige Urbachenergie numerisch berechnen und deren Minimum bestimmen. Eine Anpassung von Gl. (2.5) an die simulierten Daten wird, da über ein endliches Energieintervall (typ. 100 – einige 100 meV) angepasst werden muss, höhere Werte für  $E_{0v}$  liefern, die außerdem von der Breite des Minimums im Verlauf  $E_{0v}(E)$  abhängig sind. Abb. B.2 zeigt für die Standard-Monochromatorsplattbreite 2 mm bei konstanter Anregungsenergie  $h\nu = 6,5 \text{ eV}$  (NUPS-Modus) den Zusammenhang zwischen wahrer und aus dem Minimum von Gl. (B.10) sowie einer Anpassung der Exponentialfunktion Gl. (2.5) an die Messung erhaltener Urbachenergie. Die Rechnungen wurden jeweils einmal unter Annahme einer von Stutzmann (1989) gefundenen Korrelation

$$N_d^{\text{ges}} = \sqrt{2\pi} N_{0d} \sigma = N^* E_{0v} \exp\left(\frac{E_{\text{db}} - E^*}{E_{0v}}\right) \quad (\text{B.11})$$

mit  $E_{\text{db}} - E^* = 0,4 \text{ eV}$  und  $N^* = 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ , sowie mit einer konstant hohen Zustandsdichte von  $N_{\text{d}} = 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ , wie sie unseren experimentellen Ergebnissen an den untersuchten extrem dünnen a-Si:H-Schichten entspricht, durchgeführt.

Man erkennt, dass vor Allem für kleine Urbachenergien und die in dieser Arbeit gefundenen hohen *dangling bond*-Dichten die naive Anpassung einer Exponentialfunktion an den Valenzbandausläufer deutliche Fehler liefert: Bei  $E_{0\text{v}} = 100 \text{ meV}$  wird die Urbachenergie von der Anpassung um etwa 20 % überschätzt, bei 60 meV bereits um 50 %.

Eine Änderung von  $E_{0\text{v}}$  hat auch Auswirkungen auf den Bereich um die Valenzbandkante. Für die übliche Praxis,  $E_{\text{v}}$  durch lineare Extrapolation (Sebastiani u. a. 1995) oder die Anpassung einer mit einer Gaußfunktion gefalteten Gerade (Böhmer 2000) zu bestimmen, ist also ein systematischer Fehler zu erwarten, der für wachsendes  $E_{0\text{v}}$  zunehmen wird: Je größer die Urbachenergie, desto kleiner wird mit diesen Methoden  $E_{\text{v}} - E_{\text{F}}$  bestimmt, der Fehler  $\sigma_{E_{\text{v}}}$  liegt in der gleichen Größenordnung wie  $E_{0\text{v}}$ . Wird das gemessene Spektrum an der so bestimmten Valenzbandkante auf eine Zustandsdichte normiert, dann liegt der Fehler in dieser Normierung für die in Abb. B.1 dargestellte Kombination aus  $N(E)$  und  $T(E)$  bei höchstens  $\frac{N(E=E_{\text{v}}) \otimes T}{N(E=E_{\text{v}})} = 1,7$  für den Fall, dass der korrekte Wert für  $E_{\text{v}}$  bekannt ist, und wird kleiner, falls durch den Fehler  $\sigma_{E_{\text{v}}} < 0$  an einem Punkt einige zehn meV in der Bandlücke normiert wird. Dieser Fehler sollte also in Anbetracht der Unsicherheit, mit der die Normierungskonstante  $N(E_{\text{v}})$  bekannt ist (siehe Abschnitt 2.2), zu vernachlässigen sein. Dies gilt insbesondere für die Bestimmung von  $E_{0\text{v}}$ , denn hier geht die Normierung logarithmisch ein.

## C Beschreibung der benutzten Proben

### Vorbehandlung

Sowohl die *c*-Si-Substrate für die *a*-Si:H-Deposition als auch die ohne *a*-Si:H-Schichten direkt spektroskopierten Substrate (Ce1-7, KoDEV05, KoDEV10) wurden vor dem Einschleusen in das PECVD- bzw. das UHV-Analytiksystem einer Standard-Reinigung nach dem RCA-Verfahren (Kern 1990, und Zitate darin) unterzogen und anschließend in Flusssäure geätzt (1 % HF, 1 min), zu den Details siehe (Laades 2005). Dieser Schritt entfernt das Oxid, das nach der Reinigung die Oberfläche bedeckt, und passiviert die Oberfläche mit Wasserstoff, d. h. die *Si-dangling bonds* werden durch Si-H-Bindungen ersetzt. Die Zeit zwischen diesem Ätzschritt und dem Erreichen eines Vakuums mit einem Druck  $p < 2-5 \cdot 10^{-7}$  mbar lag in jedem Fall unter 10 Minuten. Von Henrion u. a. (2002) wurde gezeigt, dass die Wasserstoff-Terminierung einer so behandelten Oberfläche ca. 30 Minuten lang stabil bleibt. Daher ist davon auszugehen, dass es sich bei der spektroskopierten Oberfläche um eine H-terminierte Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberfläche handelt, die allerdings durch die Flusssäure-Ätzung eine Mikrorauigkeit in der Größenordnung von 0,5 nm besitzt (Angermann u. a. 2004b).

### *a*-Si:H-Deposition

Die Substrate werden über eine Schleuse in die Kammer eines Standard-RF-PECVD-Systems (PECVD: *radio frequency plasma enhanced vapour deposition*) gebracht. Es handelt sich um einen Parallelplatten-Reaktor mit einem Elektrodenabstand von 3,5 cm, einer Elektrodenfläche von  $\sim 535 \text{ cm}^2$  und einer Anregungsfrequenz  $f_{\text{RF}}$  von 13,56 MHz. Der Basisdruck liegt bei typ.  $10^{-7}$  mbar. Ausgangs-(*precursor*-)Gas für die Silizium-Abscheidung ist Silan, SiH<sub>4</sub>. Zur Dotierung werden B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und PH<sub>3</sub> als 0,5 %ige Verdünnung in Wasserstoff verwendet. Das Hauptelement im PECVD-Reaktor ist also Wasserstoff. Die in dieser Arbeit immer angegebenen Gasphasenkonzentrationen setzen aber nur Si und die Dotanden in Beziehung zueinander, d. h. angegeben ist immer  $[\text{B}_2\text{H}_6] / [\text{SiH}_4]$  bzw.  $[\text{PH}_3] / [\text{SiH}_4]$ . SIMS-Untersuchungen an 2000 ppm P- und B-dotierten Schichten im Zusammenhang mit den Messungen der Sauerstoff-Kontamination haben gezeigt, dass die in die Schicht eingebaute Konzentration von Dotieratomen bis auf einen Faktor  $\sim 3$  mit der Gasphasenkonzentration übereinstimmt. Davon zu unterscheiden ist die

Konzentration der elektrisch aktiven, zur Dotierung beitragenden Atome: Die Dotiereffizienz liegt für die in der vorliegenden Arbeit benutzten Dotierungen zwischen 0,1 und 1 % (Stutzmann u. a. 1987).

Der Silan-Fluss wird auf 10–20 sccm ( $\text{cm}^3/\text{min}$  bei Standardbedingungen, d. h.  $T = 273 \text{ K}$ ,  $p = 1024 \text{ hPa}$ ) eingestellt, die gewünschte Dotierung durch Zumischen der Dotiergase eingestellt. In der folgenden Tabelle ist die in das PECVD-Plasma eingekoppelte Gesamtleistung angegeben. Mit der Elektrodenfläche erhält man daraus die folgenden Flächen-Leistungsdichten:  $P_{\text{RF}} = 5 \text{ W} - 9 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ;  $P_{\text{RF}} = 7 \text{ W} - 13 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ;  $P_{\text{RF}} = 10 \text{ W} - 19 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ;  $P_{\text{RF}} = 15 \text{ W} - 28 \text{ mW}/\text{cm}^2$ .

**Legende zur folgenden Tabelle:**  $T_{\text{sub}}$  – Proben-(Substrat-)Temperatur;  $t_{\text{dep}}$  – Depositionsdauer;  $P_{\text{RF}}$  – ins Plasma eingekoppelte Hochfrequenz-Leistung;  $d_{a\text{-Si:H}}$  – Dicke der deponierten Schicht (Messung *ex situ* auf oxidiertem *c*-Si-Wafer, vgl. Abschn 4.3.2 und (Laades 2005)).

## Probenliste

Probe	Substrat	$T_{\text{sub}}$ [°C]	$t_{\text{dep}}$ [s]	$P_{\text{RF}}$ [W]	Dot.-Typ	$d_{a\text{-Si:H}}$ [nm]	Dotierung [ppm]	Kommentar
<b>Kapitel 2</b>								
dicke Schichten								
Sch04	<i>p</i> -Si, 1–2 $\Omega\text{cm}$	133	720	5	<i>i</i>	310	0	
Sch102-5	Glas	133	720	5	<i>i</i>	310	0	für Photoleitung
<b>Kapitel 3</b>								
Depositionstemperatur-Serie								
La22-5	<i>p</i> -Si, 0,5–1 $\Omega\text{cm}$	<b>65</b>	120	7	<i>i</i>	12,0	0	
La22-6	<i>p</i> -Si, 0,5–1 $\Omega\text{cm}$	<b>150</b>	60	7	<i>i</i>	11,0	0	
La22-7	<i>p</i> -Si, 0,5–1 $\Omega\text{cm}$	<b>230</b>	60	7	<i>i</i>	17,0	0	
La22-9	<i>p</i> -Si, 0,5–1 $\Omega\text{cm}$	<b>300</b>	60	7	<i>i</i>	17,0	0	
Dotierserie								
aSi-10	<i>p</i> -Si, 75–125 $\Omega\text{cm}$	170	25	10	<i>n</i>	10	<b>10000</b>	
aSi-11	<i>p</i> -Si, 75–125 $\Omega\text{cm}$	170	45	10	<i>n</i>	10	<b>20000</b>	
aSi-12	<i>p</i> -Si, 75–125 $\Omega\text{cm}$	170	20	10	<i>n</i>	10	<b>3000</b>	
aSi-13	<i>p</i> -Si, 75–125 $\Omega\text{cm}$	170	11	10	<i>n</i>	10,7	<b>1000</b>	
aSi-14	<i>p</i> -Si, 75–125 $\Omega\text{cm}$	170	120	10	<i>i</i>	10	<b>0</b>	
$n^+$ -Depositionstemperatur-Serie								
La09-1	<i>p</i> -Si, 4–8 $\Omega\text{cm}$	<b>65</b>	32	15	<i>n</i>	7,8	9444	
La09-2	<i>p</i> -Si, 4–8 $\Omega\text{cm}$	<b>100</b>	34	15	<i>n</i>	10,5	9444	
La09-3	<i>p</i> -Si, 4–8 $\Omega\text{cm}$	<b>140</b>	30	15	<i>n</i>	13,0	9444	
La09-5	<i>p</i> -Si, 4–8 $\Omega\text{cm}$	<b>210</b>	25	15	<i>n</i>	11,7	9444	
La09-6	<i>p</i> -Si, 4–8 $\Omega\text{cm}$	<b>300</b>	25	15	<i>n</i>	6,0	9444	



Probe	Substrat	$T_{\text{sub}}$ [°C]	$t_{\text{dep}}$ [s]	$P_{\text{RF}}$ [W]	Dot.-Typ	$d_{a\text{-Si:H}}$ [nm]	Dotierung [ppm]	Kommentar
<b>Kapitel 4</b>								
<i>i</i> auf <i>p</i> -Dickenserie								
Ce1-1	<i>p</i> -Si, 75–125 Ωcm	210	40	7	<i>i</i>	<b>11,0</b>	0	
Ce1-4	<i>p</i> -Si, 75–125 Ωcm	210	20	7	<i>i</i>	<b>5,0</b>	0	
Ce1-5	<i>p</i> -Si, 75–125 Ωcm	210	9	7	<i>i</i>	<b>2,0</b>	0	
Ce1-6	<i>p</i> -Si, 75–125 Ωcm	210	5	7	<i>i</i>	<b>0,7</b>	0	
Ce1-7	<i>p</i> -Si, 75–125 Ωcm				<i>p</i>			keine Schicht (c-Si)
<i>n</i> auf <i>p</i> -Dickenserie								
KoDEV01	<i>p</i> -Si, 1–2 Ωcm	210	660	7	<i>n</i>	<b>107,0</b>	2000	
KoDEV02	<i>p</i> -Si, 1–2 Ωcm	210	70	7	<i>n</i>	<b>10,1</b>	2000	
KoDEV03	<i>p</i> -Si, 1–2 Ωcm	210	40	7	<i>n</i>	<b>6,1</b>	2000	
KoDEV04	<i>p</i> -Si, 1–2 Ωcm	210	15	7	<i>n</i>	<b>2,6</b>	2000	
KoDEV05	<i>p</i> -Si, 1–2 Ωcm					<b>0,0</b>		keine Schicht (c-Si)
<i>p</i> auf <i>n</i> -Dickenserie								
KoDEV06	<i>n</i> -Si, 1–2 Ωcm	210	240	5	<i>p</i>	<b>94,0</b>	10000	
KoDEV07	<i>n</i> -Si, 1–2 Ωcm	210	30	5	<i>p</i>	<b>14,0</b>	10000	
KoDEV08	<i>n</i> -Si, 1–2 Ωcm	210	15	5	<i>p</i>	<b>7,4</b>	10000	
KoDEV09	<i>n</i> -Si, 1–2 Ωcm	210	5	5	<i>p</i>	<b>2,2</b>	10000	
KoDEV10	<i>n</i> -Si, 1–2 Ωcm					<b>0,0</b>		keine Schicht (c-Si)
<i>i</i> auf <i>p</i> -Dickenserie								
KoDEV11	<i>p</i> -Si, 1–2 Ωcm	230	8	5	<i>i</i>	<b>2,9</b>	0	
KoDEV12	<i>p</i> -Si, 1–2 Ωcm	230	16	5	<i>i</i>	<b>6,6</b>	0	
KoDEV13	<i>p</i> -Si 1–2 Ωcm	230	25	5	<i>i</i>	<b>10,8</b>	0	
KoDEV14	<i>p</i> -Si 1–2 Ωcm	230	240	5	<i>i</i>	<b>103,6</b>	0	
<i>i</i> auf <i>n</i> -Dickenserie								
KoDEV15	<i>n</i> -Si 4–8 Ωcm	230	8	5	<i>i</i>	<b>2,9</b>	0	
KoDEV16	<i>n</i> -Si 4–8 Ωcm	230	16	5	<i>i</i>	<b>6,6</b>	0	
KoDEV17	<i>n</i> -Si 4–8 Ωcm	230	25	5	<i>i</i>	<b>10,8</b>	0	
KoDEV18	<i>n</i> -Si 4–8 Ωcm	230	240	5	<i>i</i>	<b>103,6</b>	0	

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

ARUPS	winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie ( <i>angle resolved UPS</i> )
BIS	<i>bremsstrahlung isochromate spectroscopy</i>
Cps	Photoelektronen-Zählrate, [1/s]
$c_0$	Vakuumlichtgeschwindigkeit
CPM	<i>constant photocurrent mode</i> – spektrale Photostrommessung bei konstantem Strom, unter Nachführung der Beleuchtungsintensität
$d_{a\text{-Si:H}}$	<i>a</i> -Si:H Schichtdicke
$d_{\text{eff}}$	Effektive, mit Ellipsometrie bestimmte <i>a</i> -Si:H-Schichtdicke
$D_{\text{it}}$	energetische Verteilung der elektronischen Zustandsdichte von Haftstellen ( <i>traps</i> ) an der Heterogrenzfläche oder Probenoberfläche
$e$	Betrag der Elementarladung
$E_{0l}$	Urbachenergie im Leitungsbandausläufer
$E_{0v}$	Urbachenergie im Valenzbandausläufer
$E_b$	Bindungsenergie ( $E_F \hat{=} (E_b = 0)$ , $E_b < 0$ für besetzte Zustände)
$E_{\text{CNL}}$	Ladungsneutralpunkt einer Oberfläche/Grenzfläche.
$E_d$	energetische Position des Mittelpunkts der Verteilung tiefer Defektzustände
$E_F$	Fermienergie
$E_{\text{Fn}}$	Quasi-Fermienergie für Elektronen
$E_{\text{Fp}}$	Quasi-Fermienergie für Löcher
$E_{\text{F}}^{\text{S}}$	Fermienergie an der Oberfläche ( <i>surface</i> )
$E_g$	Bandlücke

$E_g^{\text{opt}}$	„optische“ Bandlücke, wie sie nach (Tauc u. a. 1966) aus Messungen der optischen Absorption bestimmt wird.
$E_g^{\mu}$	Mobilitätslücke
$E_I$	Ionisierungsenergie der Probe, $E_I = \phi_{\text{Vak}} - E_v$ .
$E_{\text{kin}}$	kinetische Energie
$\Delta E_l$	Leitungsband- <i>offset</i> am Heterokontakt; im Zustandsdichte-Modell: Abstand zwischen der Transitionsenergie $E_{lt}$ und der Mobilitätskante $E_l^{\mu}$
$E_v$	Leitungsbandkante
$E_l^{\mu}$	Leitungsband-Mobilitätskante
$E_l^t$	Transitionsenergie zwischen Leitungsband ( $N \propto E^p$ ) und Leitungsbandausläufer ( $N \propto \exp(E)$ ).
$E_T$	<i>Threshold</i> -Energie, bei der das PES-Spektrum durch die Austrittsarbetskante begrenzt wird.
$E_U$	Urbachenergie bei optischen Messungen; in <i>a</i> -Si:H: $E_U \sim E_{0v}$ , da der Valenzbandausläufer deutlich steiler ist als der Valenzbandausläufer
$\Delta E_v$	Valenzband- <i>offset</i> am Heterokontakt; im Zustandsdichte-Modell: Abstand zwischen der Transitionsenergie $E_{vt}$ und der Mobilitätskante $E_v^{\mu}$
$E_v$	Valenzbandkante
$E_{\text{vak}}$	Vakuumenergie, z. B. Abb. 1.5
$E_v^{\mu}$	Valenzband-Mobilitätskante
$E_v^t$	Transitionsenergie zwischen Valenzband ( $N \propto E^p$ ) und Valenzbandausläufer ( $N \propto \exp(E)$ ).
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$m_e$	Ruhemasse des Elektrons
$N_{0d}$	Zustandsdichte im Maximum der Verteilung tiefer Defektzustände
$N_b(E)$	Dichte der besetzten elektronischen Zustände
$N_d(E)$	energetische Verteilung der elektronischen Zustandsdichte tiefer Defekte
$N_l(E)$	Dichte der elektronischen Zustände im Leitungsband

$N_{\text{ub}}(E)$	Dichte der unbesetzten elektronischen Zustände
$N_{\text{v}}(E)$	Dichte der elektronischen Zustände im Valenzband
PL	Photolumineszenz
R	Reflektivität
SPV	Oberflächenphotospannung ( <i>surface photovoltage</i> )
T	Transmission; Transferfunktion der Messapparatur
$T_{\text{sub}}$	Substrattemperatur während der Deposition
$U_{\text{ph}}$	Photospannung
$Y_{\text{int}}$	interne Photoelektronenausbeute ( <i>yield</i> ), Gl. (1.33)
$z_i$	Informationstiefe, definiert als der Kehrwert der Dämpfungskonstanten $\lambda$ , mit der ein PES-Signal $S(x) = S_0 \exp(-x/\lambda)$ auf dem Weg zur Proben-Vakuum-Grenzfläche (bei $x = 0$ ) durch Streuprozesse exponentiell gedämpft wird
$z_{\text{opt}}$	optische Anregungs-/Absorptionstiefe: $z_{\text{opt}}(h\nu) = \alpha(h\nu)^{-1}$ . Tiefe in der Probe, bei der Licht der Photonenenergie $h\nu$ entsprechend Gl. (1.9) $1/e = 63\%$ seiner Anfangsintensität verloren hat.
$\alpha$	Optischer Absorptionskoeffizient, Gl. (1.8)
$e\phi_{\text{det}}$	Austrittsarbeit des Elektronen-Detektors
$e\phi$	Bandverbiegung (Differenz zwischen der energetischen Lage einer Bandkante im Volumen und an einer Obefläche/Grenzfläche)
$e\phi_0$	Dunkel-/Ausgangs-Bandverbiegung
$e\phi_{\text{p}}$	Austrittsarbeit der Probe, $e\phi_{\text{p}} = e(E_{\text{vak}} - E_{\text{F}})$ .
$\Phi_{\text{ph}}$	Photonenfluss
$\hbar\omega, h\nu$	Photonenenergie
$\lambda$	Wellenlänge; mittlere freie Weglänge
$\lambda_{\text{imfp}}$	inelastische mittlere freie Weglänge ( <i>inelastic mean free path</i> )
$\rho$	spezifischer Widerstand
$\sigma_{\text{d}}$	Breite (Standardabweichung der Gaußverteilung) der Verteilung tiefer Defekte
$\sigma_{\text{PL}}$	Photoleitfähigkeit, Gl. (1.12)

## Literaturverzeichnis

- [Adachi 1999] ADACHI, S.: *Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors - numerical data and graphical information*. Boston : Kluwer Academic Publ., 1999. – ISBN 0-7923-8567-5
- [Allen und Gobeli 1962] ALLEN, F. G. ; GOBELI, G. W.: Work Function, Photoelectric Threshold, and Surface States of Atomically Clean Silicon. In: *Phys. Rev.* 127 (1962), S. 150–8
- [Anderson 1935] ANDERSON, P. A.: The Contact Difference of Potential Between Tungsten and Barium. The External Work Function of Barium. In: *Phys. Rev.* 47 (1935), S. 958–64
- [Anderson 1962] ANDERSON, R. L.: Experiments on Ge-GaAs Heterojunctions. In: *Solid State Electron.* 5 (1962), S. 341–51
- [Angermann u. a. 2004a] ANGERMANN, H. ; HENRION, W. ; REBIEN, M. ; RÖSELER, A.: Wet-chemical passivation and characterization of silicon interfaces for solar cell applications. In: *Sol. En. Mat. Sol. Cells* 83 (2004), S. 331–46
- [Angermann u. a. 2004b] ANGERMANN, H. ; HENRION, W. ; REBIEN, M. ; RÖSELER, A.: Wet-chemical preparation and spectroscopic characterization of Si interfaces. In: *Appl. Surf. Sci.* 235 (2004), S. 322–39
- [Ast und Brodsky 1980] AST, D. G. ; BRODSKY, M. H.: Thickness and Temperature Dependence of the Conductivity of Phosphorus-Doped Hydrogenated Amorphous Silicon. In: *Philos. Mag. B* 41 (1980), S. 273–85
- [Bell und Kaiser 1988] BELL, L. D. ; KAISER, W. J.: Observation of Interface Band Structure by Ballistic-Electron-Emission Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988), S. 2368–71
- [Berglund und Spicer 1964] BERGLUND, C. N. ; SPICER, W. E.: Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), S. A1030–44
- [Beyer u. a. 1983] BEYER, W. ; MELL, H. ; OVERHOF, H.: Electronic transport in hydrogenated amorphous silicon. In: *J. Phys. (Paris) Coll.* 42 (1983), Nr. C-4, pt.1, S. 103–6

- [Beyer und Overhof 1984] BEYER, W. ; OVERHOF, H.: In: PANKOVE, J. I. (Hrsg.): *Hydrogenated amorphous silicon - part B: optical properties* Bd. 21. Orlando : Academic Press, 1984, S. 385. – ISBN 3-5401-2808-5
- [Böhmer 2000] BÖHMER, E.: *Photoelektronenspektroskopie von mikrokristallinem Silizium*, RWTH Aachen/FZ Jülich, Dissertation, 2000
- [Böhmer und Lüth 2000] BÖHMER, E. ; LÜTH, H.: Photoelectron spectroscopy studies of microcrystalline/amorphous silicon interfaces. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 266-269 (2000), S. 1038–43
- [Blobel und Lohmann 1998] BLOBEL, V. ; LOHMANN, E.: *Statistische und numerische Methoden der Datenanalyse*. Stuttgart, Leipzig : Teubner, 1998 (Teubner-Studienbücher Physik). – ISBN 3-519-03243-0
- [Bonzel und Kleint 1995] BONZEL, H. P. ; KLEINT, Ch.: On the history of photoemission. In: *Prog. in Surf. Sci.* 49 (1995), S. 107–53
- [Bresler u. a. 2004] BRESLER, M. S. ; GUSEV, O. B. ; TERUKOV, E. I. ; FUHS, W. ; FROITZHEIM, A. ; GUDOVSKIKH, A. S. ; KLEIDER, J. P. ; WEISER, G.: Electroluminescence from amorphous-crystalline silicon heterostructures. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 338 (2004), S. 440–3
- [Roca i Cabarrocas u. a. 1992] CABARROCAS, P. Roca i ; BOUIZEM, Y. ; THEYE, M. L.: Defect density and hydrogen-bonding in hydrogenated amorphous silicon as function of substrate temperature and deposition rate. In: *Philos. Mag. B* 65 (1992), S. 1025–40
- [Capasso und Margaritondo 1987] CAPASSO, F. (Hrsg.) ; MARGARITONDO, G. (Hrsg.): *Heterojunction Band Discontinuities - Physics and Device Applications*. Amsterdam : North-Holland, 1987. – ISBN 0-444-88090-9
- [Cardona und Ley 1978] CARDONA, M. (Hrsg.) ; LEY, L. (Hrsg.): *Topics in Applied Physics*. Bd. 26: *Photoemission in Solids I*. Berlin : Springer Verlag, 1978. – ISBN 0-3870-8685-4
- [Cartier u. a. 1993] CARTIER, E. ; FISCHETTI, M. V. ; EKLUND, E. A. ; MCFEELY, F. R.: Impact ionization in silicon. In: *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993), S. 3339–41
- [de Cesare u. a. 2006] CESARE, G. de ; CAPUTO, D. ; NASCETTI, A. ; GUIDUCCI, C. ; RICCO, B.: Hydrogenated amorphous silicon ultraviolet sensor for deoxyribonucleic acid analysis. In: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), S. 083904
- [Chacorn und Haneman 1988] CHACORN, V. ; HANEMAN, D.: Thickness and doping dependence of the optical gap in amorphous hydrogenated silicon films. In: *Solid State Comm.* (1988), S. 609–11

- [Chahed u. a. 1991] CHAHED, L. ; THÈYE, M. L. ; FOURNIER, D. ; ROGER, J. P. ; BOCCARA, A. C. ; LI, Y. M. ; TURNER, W. A. ; PAUL, W.: Surface effects in hydrogenated amorphous silicon studied by photothermal-deflection experiments. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), S. 14488–97
- [Chelikowsky und Cohen 1976] CHELIKOWSKY, J. R. ; COHEN, M. L.: Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zincblende semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 14 (1976), S. 556–82
- [Childs und Dyke 1999] CHILDS, P. A. ; DYKE, D. W.: Analytic expressions for impact ionization rates and secondary particle energy distributions in semiconductors. In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), S. 2646–8
- [Cody u. a. 1980] CODY, G. D. ; WRONSKI, C. R. ; ABELES, B. ; STEPHENS, R. B. ; BROOKS, B.: Optical characterization of amorphous silicon hydride films. In: *Sol. Cells* 2 (1980), S. 227–43
- [Cuniot und Marfaing 1988] CUNIOT, M. ; MARFAING, Y.: Energy-Band Diagram of the a-Si:H/c-Si Interface as Determined by Internal Photoemission. In: *Philos. Mag. B* 57 (1988), S. 291–300
- [Curtins und Favre 1988] CURTINS, H. ; FAVRE, M.: Surface and bulk states determined by photothermal deflection spectroscopy. In: FRITZSCHE, H. (Hrsg.): *Amorphous Silicon and Related Materials* Bd. A. Singapore : World Scientific Publishing Co., 1988, S. 329–63
- [Einstein 1905] EINSTEIN, A.: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: *Ann. Phys. (Leipzig)* 17 (1905), S. 134–48
- [Eschrich u. a. 1993] ESCHRICH, H. ; BRUNS, J. ; ELSTNER, L. ; SWIATKOWSKI, C.: The Dependence of a-Si:H/c-Si Solar Cell Generator and Spectral Response Characteristics on Heterojunction Band Discontinuities. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 164-166 (1993), S. 717–20
- [Fauchet u. a. 1992] FAUCHET, P. M. ; HULIN, D. ; VANDERHAGHEN, R. ; MOURCHID, A. ; W. L. NIGHAN, Jr.: The properties of free carriers in amorphous silicon. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 141 (1992), S. 76–87
- [Feibelman und Eastman 1974] FEIBELMAN, P. J. ; EASTMAN, D. E.: Photoemission spectroscopy – Correspondence between quantum theory and experimental phenomenology. In: *Phys. Rev. B* 10 (1974), S. 4932–47
- [Feldman und Mayer 1986] FELDMAN, L. C. ; MAYER, J. W.: *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. New York, Amsterdam, London : North-Holland, 1986. – ISBN 0-444-00989-2

- [Feng u. a. 1992] FENG, G. F. ; KATIYAR, M. ; ABELSON, J. R. ; MALEY, N.: Dielectric functions and electronic band states of a-Si and a-Si:H. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 9103–7
- [Ferraton u. a. 1983] FERRATON, J. P. ; DONNADIEU, A. ; BERGER, J. M. ; CHELLE, F. D. ; COULIBALY, S. P. ; ANCE, C.: Urbach tail and optical gap of G D a-Si:H films: Temperature and doping effects. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 59-60 (1983), S. 313–6
- [Fowler 1931] FOWLER, R. H.: The Analysis of Photoelectric Sensitivity Curves for Clean Metals at Various Temperatures. In: *Phys. Rev.* 38 (1931), S. 45–55
- [Froitzheim 2003] FROITZHEIM, A.: *Hetero-Solarzellen aus amorphem und kristallinem Silizium*, Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2003
- [Froitzheim u. a. 2002] FROITZHEIM, A. ; BRENDEL, K. ; ELSTNER, L. ; FUHS, W. ; KLIEFOTH, K. ; SCHMIDT, M.: Interface recombination in heterojunctions of amorphous and crystalline silicon. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 299-302 (2002), April, S. 663–7
- [Fuhr und Wiese 1998] FUHR, J. R. ; WIESE, W. L.: Atomic Transition Probabilities. In: LIDE, D. R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 79th ed. Boca Raton : CRC Press, Inc., 1998, S. 10–128. – ISBN 0-8493-0479-2
- [Fujiwara und Kondo 2005] FUJIWARA, H. ; KONDO, M.: Real-time monitoring and process control in amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells by spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), S. 032112
- [Fujiwara u. a. 2004] FUJIWARA, H. ; KONDO, M. ; MATSUDA, A.: Real-time studies of amorphous and microcrystalline Si:H growth by spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy. In: *Thin Solid Films* 455-456 (2004), S. 670–4
- [Fujiwara u. a. 1999] FUJIWARA, H. ; TOYOSHIMA, Y. ; KONDO, M. ; MATSUDA, A.: Interface-layer formation mechanism in a-Si:H thin-film growth studied by real-time spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), S. 13598–604
- [Garrett und Brattain 1955] GARRETT, C. G. B. ; BRATTAIN, W. H.: Physical Theory of Semiconductor Surfaces. In: *Phys. Rev.* 99 (1955), S. 376–87
- [Gobeli und Allen 1962] GOBELI, G. W. ; ALLEN, F. G.: Direct and Indirect Excitation Processes in Photoelectric Emission from Silicon. In: *Phys. Rev.* 127 (1962), S. 141–49
- [Grandke u. a. 1978] GRANDKE, T. ; LEY, L. ; CARDONA, M.: Angle-resolved UV photoemission and electronic band structures of the lead chalcogenides. In: *Phys. Rev. B* 18 (1978), S. 3847–71



- [Grant u. a. 1989] GRANT, R. W. ; KRAUT, E. A. ; WALDROP, J. R. ; KOWALCZYK, S. P.: Interface contributions to heterojunction band discontinuities: X-ray photoemission spectroscopy investigations. In: CAPASSO, F. (Hrsg.) ; MARGARITONDO, G. (Hrsg.): *Heterojunction Band Discontinuities: Physics and Device Applications*. 1st reprint. Amsterdam, New York : North-Holland/Elsevier Science, 1989, Kap. 4, S. 167–206. – ISBN 0-4448-8090-9
- [Grobman und Eastman 1972] GROBMAN, W. D. ; EASTMAN, D. E.: Photoemission Valence-Band Densities of States for Si, Ge, and GaAs Using Synchrotron Radiation. In: *Phys. Rev. Lett.* 29 (1972), S. 1508–12
- [Grobman u. a. 1975] GROBMAN, W. D. ; EASTMAN, D. E. ; FREEOUF, J. L.: Photoemission spectroscopy using synchrotron radiation. II. The electronic structure of germanium. In: *Phys. Rev. B* 12 (1975), S. 4405–33
- [Gudovskikh u. a. 2006] GUDOVSKIKH, A. S. ; KLEIDER, J. P. ; STANGL, R.: New approach to capacitance spectroscopy for interface characterization of a-Si:H/c-Si. In: *J. Non-Cryst. Sol.* accepted for publication (2006)
- [Hallwachs 1888] HALLWACHS, W.: Über den Einfluß des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper. In: *Ann. Phys. (Leipzig)* 33 (1888), S. 301–12
- [Hata u. a. 1990] HATA, N. ; WAGNER, S. ; CABARROCAS, P. Roca i ; FAVRE, M.: Deposition-induced defect profiles in amorphous hydrogenated silicon. In: *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990), S. 2448–50
- [Heilig u. a. 1989] HEILIG, K. ; KOLBIG, E. ; REINEKE, J.: Electrical Properties of Silicon/Lead Boro-Alumino-Silicate Glass Interfaces. Insulator Charge and Distribution of Interface States Studied by Photovoltage Measurements. In: *phys. stat. sol. (a)* 114 (1989), S. 579–86
- [Henrion u. a. 2002] HENRION, W. ; REBIEN, M. ; ANGERMANN, H. ; RÖSELER, A.: Spectroscopic investigations of hydrogen termination, oxide coverage, roughness, and surface state density of silicon during native oxidation in air. In: *Appl. Surf. Sci.* 202 (2002), Nr. 3-4, S. 199–205
- [Hertz 1887] HERTZ, H.: Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. In: *Ann. Phys. (Leipzig)* 31 (1887), S. 983–1000
- [Himpsel u. a. 1981] HIMPEL, F. J. ; HEIMANN, P. ; EASTMAN, D. E.: Surface states on Si(111)-(2 × 1). In: *Phys. Rev. B* 24 (1981), S. 2003–8
- [Hricovini u. a. 1993] HRICOVINI, K. ; GÜNTHER, R. ; THIRY, P. ; TALEB-IBRAHIMI, A. ; INDLEKOFER, G. ; BONNET, J. E. ; DUMAS, P. ; PETROFF, Y. ; BLASE, X. ; ZHU, Xuejun ;

- LOUIE, S. G. ; CHABAL, Y. J. ; THIRY, P. A.: Electronic structure and its dependence on local order for H/Si(111)-(1x1) surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), S. 1992–5
- [Huang u. a. 1992] HUANG, L. J. ; LAU, W. M. ; SIMPSON, P. J. ; SCHULTZ, P. J.: Depth profiling of hydrogen passivation of boron in Si(100). In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), S. 4086–91
- [Jackson u. a. 1985] JACKSON, W. B. ; KELSO, S. M. ; TSAI, C. C. ; ALLEN, J. W. ; OH, S.-J.: Energy dependence of the optical matrix element in hydrogenated amorphous and crystalline silicon. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), S. 5187–98
- [Jackson u. a. 1984] JACKSON, W. B. ; OH, S.-J. ; TSAI, C. C. ; ALLEN, J. W.: Conduction-band density of states in hydrogenated amorphous silicon determined by inverse photoemission. In: *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984), Nr. 15, S. 1481–4
- [Jacoboni und Reggiani 1983] JACOBONI, C. ; REGGIANI, L.: The Monte Carlo method for the solution of charge transport in semiconductors with applications to covalent materials. In: *Rev. Mod. Phys.* 55 (1983), S. 645–705
- [Juska u. a. 1995] JUSKA, G. ; ARLAUSKAS, K. ; KOCKA, J. ; HOHEISEL, M. ; CHABLOZ, P.: Hot electrons in amorphous silicon. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), S. 2984–7
- [Kaiser und Bell 1988] KAISER, W. J. ; BELL, L. D.: Direct investigation of subsurface interface electronic structure by ballistic-electron-emission microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988), S. 1406–1409
- [Kane 1962] KANE, E. O.: Theory of photoelectric emission from semiconductors. In: *Phys. Rev.* 127 (1962), S. 131–41
- [Kane 1966] KANE, E. O.: Structure due to transport effects in photoelectric energy distributions. In: *J. Phys. Soc. Japan Suppl.* S21 (1966), S. 37
- [Kane 1967] KANE, E. O.: Electron scattering by pair production in silicon. In: *Phys. Rev.* 159 (1967), S. 624–31
- [Keldysh 1965] KELDYSH, L. V.: Concerning theory of impact ionization in semiconductors. In: *Sov. Phys. JETP* 21 (1965), S. 1135
- [Kern 1990] KERN, W.: The Evolution Of Silicon Wafer Cleaning Technology. In: *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990), S. 1887
- [Kleider u. a. 1992] KLEIDER, J. P. ; LONGEAUD, C. ; CABARROCAS, P. Roca i: Experimental evidence for the annealing of surface defects in a-Si:H during deposition. In: *J. Appl. Phys.* 72 (1992), S. 4727–31

- [Kliefoth 2003] KLIEFOTH, K.: Der SPV-Messplatz. 2003. – Forschungsbericht
- [Korte u. a. 2006] KORTE, L. ; LAADES, A. ; SCHMIDT, M.: Electronic states in *a*-Si:H/*c*-Si heterostructures. In: *J. Non-Cryst. Sol.* in press (2006)
- [Kraut u. a. 1983] KRAUT, E. A. ; GRANT, R. W. ; WALDROP, J. R. ; KOWALCZYK, S. P.: Semiconductor core-level to valence-band maximum binding-energy differences: Precise determination by x-ray photoelectron spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 28 (1983), S. 1965–77
- [Krolikowski und Spicer 1969] KROLIKOWSKI, W. F. ; SPICER, W. E.: Photoemission studies of the noble metals. I. Copper. In: *Phys. Rev.* 185 (1969), S. 882–900
- [Kronik u. a. 1995] KRONIK, L. ; LEIBOVITCH, M. ; FEFER, E. ; KOROBOV, V. ; SHAPIRA, Y.: Electronic Characterization of Heterojunctions by Surface Potential Monitoring. In: *J. Electron. Mat.* 24 (1995), S. 893–901
- [Laades 2005] LAADES, A.: *Preparation and Characterization of a-Si:H/c-Si Heterojunctions*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 2005
- [Laades u. a. 2004] LAADES, A. ; KLIEFOTH, K. ; KORTE, L. ; BRENDEL, K. ; STANGL, R. ; SCHMIDT, M. ; FUHS, W.: Surface passivation of crystalline silicon wafers by hydrogenated amorphous silicon probed by time resolved surface photovoltage and photoluminescence spectroscopy. In: W. HOFFMANN U. A. (Hrsg.): *Nineteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference : proceedings of the international conference held in Paris, France, 7 - 11 June 2004*. Munich, Florence : WIP, ETA, 2004, S. 1170–3
- [Ladenburg 1907] LADENBURG, E.: Über Anfangsgeschwindigkeit und Menge der photoelektrischen Elektronen in ihrem Zusammenhang mit der Wellenlänge des auslösenden Lichtes. In: *Phys. Z.* 8 (1907), S. 590
- [Lam 1971] LAM, Y. W.: Surface-State Density and Surface Potential in MIS Capacitors by Surface Photovoltage Measurements. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 4 (1971), S. 1370–75
- [Lang u. a. 1996] LANG, O. ; KLEIN, A. ; PETTENKOFER, C. ; JAEGERMANN, W. ; CHEVY, A.: Band lineup of lattice mismatched InSe/GaSe quantum well structures prepared by van der Waals epitaxy: Absence of interfacial dipoles. In: *J. Appl. Phys.* 80 (1996), S. 3817–21
- [Ley 1984a] LEY, L.: In: PANKOVE, J. I. (Hrsg.): *Hydrogenated amorphous silicon - part B: optical properties* Bd. 21. Orlando : Academic Press, 1984, S. 385. – ISBN 3-5401-2808-5
- [Ley 1984b] LEY, L.: Photoemission and Optical Properties. In: JOANNOPOULOS, J. D. (Hrsg.) ; LUCOVSKY, G. (Hrsg.): *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II* -

- Electronic and Vibrational Properties* Bd. 56. Berlin : Springer, 1984, Kap. 3, S. 61–168. – ISBN 0-3871-2808-5
- [Ley 1998] LEY, L.: Valence and conduction band density of states in a-Si:H: photoemission, inverse photoemission and core level absorption spectroscopy. In: SEARLE, T. (Hrsg.): *Properties of Amorphous Silicon and its Alloys* Bd. 19. London : INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 1998, Kap. 3, S. 93–137. – ISBN 0-85296-992-8
- [Ley u. a. 1972] LEY, L. ; KOWALCZYK, S. ; POLLAK, R. ; SHIRLEY, D. A.: X-Ray Photoemission Spectra of Crystalline and Amorphous Si and Ge Valence Bands. In: *Phys. Rev. Lett.* 29 (1972), S. 1088–92
- [Ley u. a. 1982] LEY, L. ; REICHARDT, J. ; JOHNSON, R. L.: Static Charge Fluctuations in Amorphous Silicon. In: *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), S. 1664–7
- [List und Spicer 1988] LIST, R. S. ; SPICER, W. E.: Can photoemission measure valence-band discontinuities? In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 6 (1988), S. 1228–33
- [Loveland u. a. 1973] LOVELAND, R. J. ; SPEAR, W. E. ; AL-SHARBATY, A.: Photoconductivity and absorption in amorphous Si. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 13 (1973), S. 55–68
- [Lucovsky und Phillips 1998] LUCOVSKY, G. ; PHILLIPS, J. C.: Minimization of dangling bond defects in hydrogenated silicon nitride dielectrics for thin film transistors (TFTs). In: *J. Non-Cryst. Sol.* 227-230 (1998), S. 1221–5
- [Lucovsky u. a. 1999a] LUCOVSKY, G. ; WU, Y. ; NIIMI, H. ; MISRA, V. ; PHILLIPS, J. C.: Bonding constraint-induced defect formation at Si-dielectric interfaces and internal interfaces in dual-layer gate dielectrics. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 17 (1999), S. 1806–12
- [Lucovsky u. a. 1999b] LUCOVSKY, G. ; WU, Y. ; NIIMI, H. ; MISRA, V. ; PHILLIPS, J. C.: Bonding constraints and defect formation at interfaces between crystalline silicon and advanced single layer and composite gate dielectrics. In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), S. 2005–7
- [Margaritondo 1988] MARGARITONDO, G.: *Electronic Structure of Semiconductor Heterojunctions*. Kluwer, 1988. – ISBN 9-027-72823-2
- [Matsuura u. a. 1984] MATSUURA, H. ; OKUNO, T. ; OKUSHI, H. ; TANAKA, K.: Electrical properties of n-amorphous/p-crystalline silicon heterojunctions. In: *J. Appl. Phys.* 55 (1984), S. 1012–9
- [v. Maydell u. a. 2006a] MAYDELL, K. v. ; CONRAD, E. ; SCHMIDT, M.: Efficient silicon heterojunction solar cells based on p- and n-type substrates processed at temperatures < 220°C. In: *Prog. in Photovolt.* in press (2006)

- [v. Maydell u. a. 2006b] MAYDELL, K. v. ; KORTE, L. ; LAADES, A. ; STANGL, R. ; CONRAD, E. ; LANGE, F. ; SCHMIDT, M.: Silicon Heterojunction Solar Cells Based on p-type Single Crystal Silicon Processed at Low Temperatures. In: *J. Non-Cryst. Sol.* in press (2006)
- [Miyazaki u. a. 1996] MIYAZAKI, S. ; SCHAFER, J. ; RISTEIN, J. ; LEY, L.: Surface Fermi level position of hydrogen passivated Si(111) surfaces. In: *Applied Physics Letters* 68 (1996), S. 1247–9
- [Mönch 1995] MÖNCH, W. ; ERTL, G. (Hrsg.): *Springer Series in Surface Sciences*. Bd. 26: *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. 2nd ed. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 1995. – ISBN 3-540-58625-3
- [Mönch 1997] MÖNCH, W.: Hydrogen-Modification of Electronic Surface, Bulk, and Interface Properties of Si. In: *phys. stat. sol (a)* 159 (1997), S. 25–37
- [Mönch 2004] MÖNCH, W. ; ERTL, G. (Hrsg.) ; LÜTH, H. (Hrsg.) ; MILLS, D.L. (Hrsg.): *Electronic Properties of Semiconductor Interfaces*. Springer, Berlin, 2004 (Springer Series in Surface Sciences). – ISBN 3-540-20215-3
- [Myburg und Swanepoel 1987] MYBURG, G. ; SWANEPOEL, R.: The influence of substrate temperature on the deposition rate and optical properties of a-Si:H thin films prepared by RF-glow discharge. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 89 (1987), S. 13–23
- [Nitta u. a. 1982] NITTA, S. ; ITOH, S. ; TANAKA, M. ; ENDO, T. ; HATANO, A.: Optical properties of a-Si:H and a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H films prepared by glow-discharge deposition. In: *Sol. Energy Mater.* 8 (1982), S. 249–57
- [Orton und Blood 1990] ORTON, J. W. ; BLOOD, P. ; MARCH, N. H. (Hrsg.): *Techniques of Physics*. Bd. 13: *The Electrical Characterization of Semiconductors: Measurement of Minority Carrier Properties*. London, San Diego, New York : Academic Press, 1990. – ISBN 0-12-528625-2
- [Overhof und Thomas 1989] OVERHOF, H. ; THOMAS, P.: *Springer Tracts in Modern Physics*. Bd. 114: *Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 1989. – ISBN 3-540-50186-X
- [Paul u. a. 1973] PAUL, W. ; CONNELL, G. A. N. ; TEMKIN, R. J.: Amorphous germanium I. A model for the structural and optical properties. In: *Adv. Phys.* 22 (1973), S. 531–80
- [Penn 1962] PENN, David R.: Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors. In: *Phys. Rev.* 128 (1962), S. 2093–7
- [Petter 2006] PETTER, K.: *private Mitteilung*. 2006

- [Phillips 1999] PHILLIPS, J. C.: Constraint theory and defect densities at (nanometer SiO<sub>2</sub>-based dielectric)/Si interfaces. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 17 (1999), S. 1803–5
- [Pi u. a. 2000] PI, T.-W. ; HONGA, I.-H. ; CHENG, C.-P. ; WERTHEIM, G. K.: Surface photoemission from Si(100) and inelastic electron mean-free-path in silicon. In: *J. El. Spectr. Rel. Phen.* 107 (2000), S. 163–76
- [Pierz u. a. 1991] PIERZ, K. ; FUHS, W. ; MELL, H.: On the Mechanism of Doping and Defect Formation in a-Si:H. In: *Phil. Mag. B* 63 (1991), S. 123–41
- [Pierz u. a. 1987] PIERZ, K. ; HILGENBERG, B. ; MELL, H. ; WEISER, G.: Gap-state distribution in n-type and p-type a-Si:H from optical absorption. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 97-98 (1987), S. 63–6
- [Piller 1985] PILLER, H.: Silicon (Amorphous) (a-Si). In: PALIK, E. D. (Hrsg.): *Handbook of Optical Constants of Solids*. Orlando : Academic Press, Inc., 1985, S. 571–86. – ISBN 0-12-544420-6
- [Powell und Deane 1993] POWELL, M. J. ; DEANE, S. C.: Improved Defect-Pool Model for Charged Defects in Amorphous Silicon. In: *Phys. Rev. B* 48 (1993), S. 10815–27
- [Powell und Deane 1996] POWELL, M. J. ; DEANE, S. C.: Defect-pool model and the hydrogen density of states in hydrogenated amorphous silicon. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), S. 10121–32
- [Quinn 1962] QUINN, J. J.: Range of Excited Electrons in Metals. In: *Phys. Rev.* 126 (1962), S. 1453–7
- [Reichardt u. a. 1983] REICHARDT, J. ; LEY, L. ; JOHNSON, R. L.: Band edges, fermi level position, and hydrogen concentration in surface near regions of a-Si:H. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 59-60 (1983), S. 329–32
- [Richard u. a. 2004] RICHARD, S. ; ANIEL, F. ; FISHMAN, G.: Energy-band structure of Ge, Si, and GaAs: A thirty-band k·p method. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 235204. – Erratum: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 169901(E)
- [Robertson 2000] ROBERTSON, J.: Deposition mechanism of hydrogenated amorphous silicon. In: *J. Appl. Phys.* 87 (2000), S. 2608–17
- [von Roedern u. a. 1977] ROEDERN, B. von ; LEY, L. ; CARDONA, M.: Photoelectron Spectra of Hydrogenated Amorphous Silicon. In: *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977), S. 1576–1580
- [von Roedern u. a. 1979] ROEDERN, B. von ; LEY, L. ; CARDONA, M. ; SMITH, F. W.: Photoemission studies on in situ prepared hydrogenated amorphous silicon films. In: *Phil. Mag. B* 40 (1979), S. 433–50

- [Rose 1955] ROSE, A.: Recombination Processes in Insulators and Semiconductors. In: *Phys. Rev.* 97 (1955), S. 322–33
- [Rose 1978] ROSE, A.: *Concepts in photoconductivity and allied problems*. New York : Robert E. Krieger Publishing Co., 1978
- [Rosfjord u. a. 2000] ROSFJORD, K. M. ; VILLALAZ, R. A. ; GAYLORD, T. K.: Constant-bandwidth scanning of the Czerny Turner monochromator. In: *Appl. Opt.* 39 (2000), S. 568–72
- [Roy und Tremblay 1990] ROY, D. ; TREMBLAY, D.: Design of electron spectrometers. In: *Rep. Prog. Phys.* 53 (1990), S. 1621–74
- [Schattke und Hove 2003] SCHATTKE, W. (Hrsg.) ; HOVE, M. A. V. (Hrsg.): *Solid-State Photoemission and Related Methods – Theory and Experiment*. Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – ISBN 3-527-40334-5
- [Scherff u. a. 2002] SCHERFF, M. L. D. ; FROITZHEIM, A. ; ULYASHIN, A. ; SCHMIDT, M. ; FAHRNER, W. R. ; FUHS, W.: 16.2% efficiency for amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells on flat p-type silicon wafer. In: J.-L. BAL U. A. (Hrsg.): *PV in europe - From PV technology to energy solutions*. Rome, Italy : WIP-Munich, 2002, S. 216–9. – ISBN 3-936338-12-4
- [Schmidt u. a. 2001] SCHMIDT, M. ; FROITZHEIM, A. ; STANGL, R. ; ELSTNER, L. ; KLIEFOTH, K. ; FÜSSEL, W. ; FUHS, W.: Photocurrent analysis in TCO/a-Si:H/c-Si solarcell structures. In: *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2001, S. 1383–6
- [Schmidt u. a. 2004] SCHMIDT, M. ; KORTE, L. ; KLIEFOTH, K. ; SCHOEPKE, A. ; STANGL, R. ; LAADES, A. ; CONRAD, E. ; BRENDDEL, K. ; FUHS, W. ; SCHERFF, M. ; FAHRNER, W.: Basic electronic properties of a-Si:H/c-Si heterostructure solar cells. In: W. HOFFMANN U. A. (Hrsg.): *Nineteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference : proceedings of the international conference held in Paris, France, 7 - 11 June 2004*. Munich, Florence : WIP, ETA, 2004, S. 592–5
- [Schmidt und Mönch 2006] SCHMIDT, M. ; MÖNCH, W.: *private Mitteilung*. 2006
- [Schulz 2003] SCHULZ, M.: Dokumentation zum Messprogramm für die Photoelektronenspektroskopie / Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH. 2003. – Forschungsbericht
- [Searle 1998] SEARLE, T. (Hrsg.): *Emis Datareviews*. Bd. 19: *Properties of Amorphous Silicon and its Alloys*. London, UK : INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 1998. – ISBN 0-85296-992-8

- [Sebastiani u. a. 1995] SEBASTIANI, M. ; GASPARE, L. D. ; CAPELLINI, G. ; BITTENCOURT, C. ; EVANGELISTI, F.: Low-Energy Yield Spectroscopy as a Novel Technique for Determining Band Offsets: Application to the c-Si(100)/a-Si:H Heterostructure. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), S. 3352–5
- [Sevier 1972] SEVIER, K. D.: *Low Energy Electron Spectrometry*. New York : Wiley-Interscience, 1972. – ISBN 0-4717-7850-8
- [Shalaev 1994] SHALAEV, V. M.: Electron escape and photoemission in the threshold region. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), S. 1437–40
- [Shockley 1961] SHOCKLEY, W.: Problems related to p-n junctions in silicon. In: *Solid-State Electron.* 2 (1961), S. 35–60
- [Shockley und W. T. Read 1952] SHOCKLEY, W. ; W. T. READ, Jr.: Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. In: *Phys. Rev.* 87 (1952), S. 835–42
- [Siebke u. a. 1991] SIEBKE, F. ; BEYER, W. ; HERION, J. ; WAGNER, H.: Surface and bulk density of states of a-Si:H determined by CPM and total-yield photoelectron spectroscopy. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 137-138 (1991), S. 339–42
- [Smith und Wagner 1987] SMITH, Z E. ; WAGNER, S.: Band Tails, Entropy, and Equilibrium Defects in Hydrogenated Amorphous Silicon. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), S. 688–91
- [Soukoulis u. a. 1984] SOUKOULIS, C. M. ; COHEN, M. H. ; ECONOMOU, E. N.: Exponential band tails in random systems. In: *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984), S. 616–9
- [Spicer 1958] SPICER, W.E.: Photoemissive, photoconductive, and optical absorption studies of alkali-antimony compounds. In: *Phys. Rev.* 112 (1958), S. 114–22
- [Stangl u. a. 2005] STANGL, R. ; KRIEGEL, M. ; MAYDELL, K. v. ; KORTE, L. ; SCHMIDT, M. ; FUHS, W.: AFORS-HET, an open-source on demand numerical PC program for simulation of (thin film) heterojunction solar cells, Version 1.2. In: *Conference record of the Thirty-First IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Lake Buena Vista, FL : IEEE Operations Center, 2005, S. 1556–9. – ISBN 0-7803-8707-4
- [Stiebig und Siebke 1995] STIEBIG, H. ; SIEBKE, F.: Improved analysis of the constant photocurrent method. In: *Philos. Mag. B* 72 (1995), S. 489–504
- [Street 1991a] STREET, R. A.: Hydrogen chemical potential and structure of a-Si:H. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), S. 2454–7



- [Street 1991b] STREET, R. A. ; CAHN, R. W. (Hrsg.) ; DAVIS, E. A. (Hrsg.) ; WARD, I. M. (Hrsg.): *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge : Cambridge University Press, 1991 (Cambridge Solid State Science Series). – ISBN 0521371562
- [Street u. a. 1988] STREET, R. A. ; KAKALIOS, J. ; HACK, M.: Electron drift mobility in doped amorphous silicon. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), S. 5603–9
- [Stutzmann 1989] STUTZMANN, M.: The defect density in amorphous silicon. In: *Phil. Mag. B* 60 (1989), S. 531–46
- [Stutzmann u. a. 1987] STUTZMANN, M. ; BIEGELSEN, D.K. ; STREET, R.A.: Detailed investigation of doping in hydrogenated amorphous silicon and germanium. In: *Phys. Rev. B* 35 (1987), S. 5666–701
- [Sze 1981] SZE, S. M.: *Physics of Semiconductor Devices*. 2nd ed. Wiley Interscience, 1981. – ISBN 0-471-05661-8
- [Taguchi u. a. 2005] TAGUCHI, M. ; TERAOKAWA, A. ; MARUYAMA, E. ; TANAKA, M.: Obtaining a higher V-oc in HIT cells. In: *Prog. in Photovolt.* 13 (2005), S. 481–8
- [Tauc u. a. 1966] TAUC, J. ; GRIGOROVICI, R. ; VANCU, A.: Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. In: *phys. stat. sol.* 15 (1966), S. 627–37
- [Tejedor und Flores 1978] TEJEDOR, C. ; FLORES, E.: A simple approach to heterojunctions. In: *J. Phys. C* 11 (1978), S. L19–23
- [Tersoff 1984] TERSOFF, J.: Theory of semiconductor heterojunctions: The role of quantum dipoles. In: *Phys. Rev. B* 30 (1984), S. 4874–7
- [Thorpe und Duxbury 1999] THORPE, M. F. (Hrsg.) ; DUXBURY, M. (Hrsg.): *Rigidity Rheory and Applications*. New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. (Fundamental Materials Research). – ISBN 0-306-46115-3
- [Thutupalli und Tomlin 1977] THUTUPALLI, G. K. M. ; TOMLIN, S. G.: The optical properties of amorphous and crystalline silicon. In: *J. Phys. C* 10 (1977), S. 467–77
- [Tiedje u. a. 1981] TIEDJE, T. ; CEBULKA, J. M. ; MOREL, D. L. ; ABELES, B.: Evidence for Exponential Band Tails in Amorphous Silicon Hydride. In: *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981), S. 1425–8
- [Tougaard und Sigmund 1982] TOUGAARD, S. ; SIGMUND, P.: Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids. In: *Phys. Rev. B* 25 (1982), S. 4452–66

- [Uhrberg u. a. 1985] UHRBERG, R. I. G. ; HANSSON, G. V. ; KARLSSON, U. O. ; NICHOLLS, J. M. ; PERSSON, P. E. S. ; FLODSTRÖM, S. A. ; ENGELHARDT, R. ; KOCH, E.-E.: Bulk and surface electronic structures of Si(111) $2 \times 1$  and Si(111) $7 \times 7$  studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), S. 3795–804
- [Van de Walle und Martin 1987] VAN DE WALLE, C. G. ; MARTIN, R. M.: Theoretical study of band offsets at semiconductor interfaces. In: *Phys. Rev. B* 35 (1987), S. 8154–65
- [Vaněček u. a. 1984] VANĚČEK, M. ; ABRAHAM, A. ; ŠTIKA, O. ; STUHLÍK, J. ; KOČKA, J.: Gap states density in a-Si:H deduced from subgap optical-absorption measurement on schottky solar-cells. In: *phys. stat. sol. (a)* 83 (1984), S. 617–23
- [Wachs u. a. 1985] WACHS, A. L. ; MILLER, T. ; HSIEH, T. C. ; SHAPIRO, A. P. ; CHIANG, T.-C.: Angle-resolved photoemission studies of Ge(111)-c( $2 \times 8$ ), Ge(111)-( $1 \times 1$ )H, Si(111)-( $7 \times 7$ ), and Si(100)-( $2 \times 1$ ). In: *Phys. Rev. B* 32 (1985), S. 2326–33
- [Winer 1989] WINER, K.: Band bending and oxygen-induced defects in a-Si:H. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 7 (1989), S. 1226–31
- [Winer 1990] WINER, K.: Defect formation in a-Si:H. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), S. 12150–61
- [Winer u. a. 1988a] WINER, K. ; HIRABAYASHI, I. ; LEY, L.: Distribution of Occupied Near-Surface Band-Gap States in a-Si:H. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), S. 7680–93
- [Winer u. a. 1988b] WINER, K. ; HIRABAYASHI, I. ; LEY, L.: Exponential Conduction-Band Tail in P-Doped a-Si:H. In: *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988), S. 2697–700
- [Winer und Ley 1987] WINER, K. ; LEY, L.: Surface states and the exponential valence-band tail in a-Si:H. In: *Phys. Rev. B* 36 (1987), S. 6072–8
- [Winer und Ley 1988] WINER, K. ; LEY, L.: Near-Surface Electronic Properties of a-Si:H. In: FRITZSCHE, H. (Hrsg.): *Amorphous Silicon and Related Materials* Bd. A. Singapore : World Scientific Publishing Co., 1988, S. 365–408
- [Wojas 1988] WOJAS, J.: Photoelectrons energy distribution and their quantum yield. In: *Electron Technol.* 21 (1988), S. 93–107
- [Wooten und Stuart 1969] WOOTEN, F. ; STUART, R. N.: Fowler's hypothesis and the determination of photoemission thresholds. In: *Phys. Rev.* 186 (1969), S. 592–3
- [Wraback und Tauc 1992] WRABACK, M. ; TAUC, J.: Direct measurement of the hot carrier cooling rate in a-Si:H using femtosecond 4 eV pulses. In: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), S. 3682–5

- [Wronski u. a. 1982] WRONSKI, C. R. ; ABELES, B. ; TIEDJE, T. ; CODY, G. D.: Recombination centers in phosphorous doped hydrogenated amorphous silicon. In: *Solid State Comm.* 44 (1982), S. 142–6
- [Wronski u. a. 1989] WRONSKI, C. R. ; LEE, S. ; HICKS, M. ; KUMAR, S.: Internal photoemission of holes and the mobility gap of hydrogenated amorphous silicon. In: *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), S. 1420–3
- [Zhu und Louie 1991] ZHU, X. ; LOUIE, S. G.: Quasiparticle band structure of thirteen semiconductors and insulators. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), S. 14142–56

## Publikationsliste

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wurden folgende Arbeiten publiziert:

- Korte, L.; Laades, A.; Schmidt, M.: *Electronic states in a-Si:H/c-Si heterostructures*. Journal of Non-Crystalline Solids, in press (2006)
- Maydell, K. v.; Korte, L.; Laades, A.; Stangl, R.; Conrad, E.; Lange, F.; Schmidt, M.: *Silicon Heterojunction Solar Cells Based on p-type Single Crystal Silicon Processed at Low Temperatures*. Journal of Non-Crystalline Solids, in press (2006)
- Maydell K. v.; Schmidt M.; Korte L.; Laades A.; Conrad E.; Stangl R.; Scherff M.; Fuhs W.: *Basic electronic properties and optimization of TCO/a-Si:H(n)/c-Si(p) hetero solar cells*. In: Conference record of the 31<sup>st</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2005 : Coronado Springs Resort, Lake Buena Vista, FL, January 3–7, 2005. Piscataway, NJ: IEEE Operations Center, 2005. - ISBN 0-7803-8707-4, p. 1225–8
- Laades A.; Kliefoth K.; Korte L.; Brendel K.; Stangl R.; Schmidt M.; Fuhs W.: *Surface passivation of crystalline silicon wafers by hydrogenated amorphous silicon probed by time resolved surface photovoltage and photoluminescence spectroscopy*. In: Hoffmann W. [u.a.] [Eds.]: 19<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference: Proceedings of the international conference held in Paris, France, 7–11 June 2004. Munich, Florence: WIP, ETA, 2004, p. 1170–3
- Schmidt M.; Korte L.; Kliefoth K.; Schoepke A.; Stangl R.; Laades A.; Conrad E.; Brendel K.; Fuhs W.; Scherff M.; Fahrner W.: *Basic electronic properties of a-Si:H/c-Si heterostructure solar cells*. In: Hoffmann W. [u.a.] [Eds.]: 19<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference: Proceedings of the international conference held in Paris, France, 7–11 June 2004. Munich, Florence: WIP, ETA, 2004, p. 592–5
- Schmidt M.; Korte L.; Laades A.; Stangl R.; Maydell, K. v.: *Electronic key quantities of a-Si:H(n,p)/c-Si(p,n) heterostructure solar cells*. In: Technical digest / 15<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-15): October 10–15, 2005, Shanghai, China. Shanghai: Shanghai Jiao Tong Univ., 2005, p. 995–6
- Schmidt M.; Schoepke A.; Korte L.; Milch O.; Fuhs W.: *Density distribution of gap states in extremely thin a-Si:H layers on crystalline silicon wafers*. Journal of Non-Crystalline Solids **338–340** (2004), p. 211–4

## Danksagung

All creativity is an extended form of a joke. Most creativity is a transition from one context into another where things are more surprising. [...] Our job is to remind us that there are more contexts than the one that we're in – the one that we think is reality.

*Alan Kay*

In diesem Sinne möchte ich einer Reihe von Freunden und Kollegen danken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen und dafür gesorgt haben, dass dabei auch der Spaß nicht zu kurz kam:

Zuallererst meiner geduldigen Freundin, die mir zuliebe nicht nur ihre schöne französische Heimat mit der norddeutschen Tiefebene vertauscht hat, sondern in den letzten Wochen auch so manchen Abend allein zuhause verbringen musste, wenn ich „nur noch eine Kleinigkeit fertigschreiben“ wollte. Vielen Dank für Dein Verständnis, die hartnäckigen Fragen nach dem Stand der Dinge und die Sicherung der Grundversorgung (vor allem mit Süßigkeiten!), wenn die Zeit mal wieder nicht zum Einkaufen gereicht hat. . .

Meinen Eltern danke ich für ihre stete Unterstützung und die Tatsache, dass ich nach meinen – viel zu seltenen – Besuchen zuhause jedes Mal das Gefühl habe, gerade einen längeren Urlaub beendet zu haben.

Bei Herrn Prof. Dr. W. Fuhs möchte ich mich ganz besonders bedanken – zunächst für die Überlassung des spannenden Promotionsthemas, das durch die Einbettung in den interessanten anwendungsorientierten Kontext Heterostruktur-Solarzelle nicht vergessen lässt, „wozu das alles gut ist“. Außerdem natürlich für die interessierte Betreuung und das gründliche Lesen dieser Arbeit – wenn ich Kommentare wie „das hätte ich mich nicht getraut“ auf dem – glücklicherweise recht breiten – Korrekturrand fand, hat mir das doch zu Denken gegeben. Ich hoffe, ich habe daraus die richtigen Konsequenzen gezogen.

Herrn Prof. Dr. W. Heimbrodt möchte ich dafür danken, dass er sich bereit erklärt hat, das Zweitgutachten für diese Arbeit zu übernehmen.

Manfred Schmidt gilt als „kritischem Leser“ gleichermaßen Dank, aber vor allem für die stetige tägliche Betreuung trotz der großen Zahl von Aufgaben, die die Leitung einer Arbeitsgruppe und Koordination mehrerer Projekte mit sich bringen. Besonders die Diskussionen zur Physik der Heterogrenzfläche in der Haupt- und Endphase dieser

Arbeit habe ich als sehr spannend, lehr- und hilfreich empfunden. Außerdem danke ich ihm für die vertrauensvolle „Überlassung“ des Arbeitspferdes der vorliegenden Untersuchungen, „der MBE“(-Anlage), und für seine Unterstützung mit den Photoleitungsmessungen.

„Die MBE“ ist das Haupt-Spielzeug von Thomas Lussky, der in diesem Institut auch noch eine ganze Reihe von anderen Spielzeugen betreut – sehr zum Vorteil der Menschen, die sie hinterher benutzen dürfen, denn mit seinem technischen Geschick und seinem Hang zur Perfektion sorgt er dafür, dass sie nach seiner Behandlung deutlich besser, häufig auch überhaupt erst funktionieren. Ich danke ihm für seine tatkräftige Unterstützung bei der Vielzahl der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen, dafür, dass er mich zum Fahrradladen seines Vertrauens geschleppt hat, was dazu führen wird, dass die mit der Abgabe dieser Arbeit wieder beginnende Fahrradsaison bald auch für mich mit einem neuen Spielzeug gekrönt sein wird, und für seine häufigen Besuche in meinem Zusammenschreib-Zimmer, die für die nötige Ablenkung sorgten.

Meinem Kollegen und Zimmer-Mitbewohner Aziz Laades danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Präparation und Vermessung vieler der hier vorgestellten Proben und dafür, dass ich sein enzyklopädisches Wissen im Bereich der *a*-Si:H-Literatur anzapfen durfte. Außerdem für seine gelungene Promotionsarbeit, die mir bei der Anfertigung der hier vorliegenden Arbeit eine große Hilfe und ein nützliches Nachschlagewerk war, und für die Zubereitung vieler Hektoliter des „schwarzen Goldes“, ohne das ebenfalls nichts gegangen wäre.

In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei meinem anderen Zimmergenossen, Herrn Dr. Karsten Baron von Maydell (ist die Reihenfolge richtig?) bedanken, der besonders dann eine wertvolle Hilfe war (aber nicht nur dann), wenn es darum ging, Aziz von den Vorzügen einer gemäßigten Dosierung des Kaffeepulvers zu überzeugen.

Exzessives Kaffeetrinken kann nur auf einer soliden Grundlage geschehen. Daher danke ich allen Kollegen, die mit mir gemeinsam die Uni-Mensa der elitären Wista-Kantine vorgezogen haben und des Öfteren durch ein anschließendes kurzes Frisbee-Spiel zu meinem gesundheitlichen Wohlbefinden trotz Schreibtischarbeit beitrugen.

Schließlich danke ich allen Kollegen, die durch verschiedenste Zuarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Stellvertretend sei Matthias Schulz für die Entwicklung des Spectra 2-Messprogramms, Frau Jacob für die Reinigung und Vorbehandlung der *c*-Si-Wafer, Frau Patzek und Frau Raabe für ihre Hilfe beim Aufdampfen von Kontakten und bei Durchführen von SPV-Messungen, Kai Petter für die ESR-Messung an den dicken *a*-Si:H-Schichten, Herrn Winkler und Herrn v. Kozierowski „für die Infrastruktur“ sowie nicht zuletzt Frau Krusche für ihre Arbeit im Sekretariat gedankt.