

FORSCHUNGSBERICHT
- PHOTOVOLTAIK -

**Elektronische Eigenschaften und Struktur amorpher Halbleiter als
Basismaterialien für Solarzellen**

1.7.1989 - 31.12.1992

von

Walther Fuhs
Klaus Lips
Helmut Mell
Klaus Pierz
Rosari Saleh
Meinolf Schubert
Susanne Schlütte
Stephan Will
Wolfgang Beyer

Fachbereich Physik und wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften
Philipps-Universität Marburg, Arbeitsgruppe Halbleiterphysik



Projektleiter : Prof. Dr. Walther Fuhs

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 0328327E gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

An den Forschungsarbeiten dieses Projekts haben mitgewirkt

Walther Fuhs
Axel Barth
Manfred Bort
Elke Horn
Klaus Kremer
Stefan Liedke
Klaus Lips
Helmut Mell
Norbert Nickel
Klaus Pierz
Susanne Schütte
Meinolf Schubert
Ruben Stachowitz
Isabell Ulber
Stephan Will

Als Kooperationspartner:
W. Beyer (ISI Forschungszentrum Jülich)

Als Gastwissenschaftler:
A. Kasanskii (Rußland)
J. Rath (Indien)
R. Saleh (Indonesien)
J. Sotiropoulos (Griechenland)
P. Tzanetakis (Griechenland)

UB/TIB Hannover 89

111 503 450



Im Berichtszeitraum (1.7.1989 - 31.12.1992) wurden im Rahmen dieses Projekts 6 Dissertationen und 8 Diplomarbeiten abgeschlossen.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
HANNOVER
TECHNISCHE
INFORMATIONSBIBLIOTHEK

2 Berichtsblatt

1. ISBN	2. Berichtsart Schlußbericht	3.
4. Titel des Berichts Elektronische Eigenschaften und Strukturen amorpher Halbleiter als Basismaterialien für Solarzellen		
5. Autor(en) (Name, Vorname(n)) Fuhs, Walther		6. Abschlußdatum des Vornabens 31.12.1992
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Philipps-Universität Marburg Fachbereich Physik Arbeitsgruppe Halbleiterphysik Renthof 5 35032 Marburg		7. Veröffentlichungsdatum
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706 5300 Bonn 2		9. Ber. Nr. Durchführende Institution
		10. Förderkennzeichen 0328327 E
		11. Seitenzahl 75
		12. Literaturangaben 34
		14. Tabellen -
		15. Abbildungen 45
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung Der Bericht beschreibt Ergebnisse der Untersuchung von physikalischen Eigenschaften amorpher Halbleiterfilme (a-Si:H und Legierungen a-Si _{1-x} Ge _x :H, a-SiN _x :H und a-Si _{1-x} C _x :H) und daraus aufgebauten Bauelementen. Die Fragestellungen ergeben sich direkt aus der Funktion von Solarzellen wie z.B. Struktur und elektronische Eigenschaften, Ladungstransport und Rekombination, Defektstruktur, Dichte und energetische Verteilung der Defektzustände, Stabilität von Materialeigenschaften und Bauelementen. Zusammengefaßt ergibt sich das folgende Bild. Nicht-abgesättigte Bindungen (dangling bonds) sind in a-Si:H die dominanten Defekte, die als Rekombinationszentren die Lebensdauern begrenzen. Ihre Dichte und energetische Verteilung wird durch einen intrinsischen Gleichgewichtsprozeß bestimmt, bei dem schwache Bindungen in Defekte umgewandelt werden. Für die Filmqualität wird in dieser Vorstellung die Steigung des Valenzbandausläufers (Urbachenergie) zum entscheidenden Materialparameter und die Defektstruktur wird durch die Lage der Fermi-energie bestimmt. Längere Belichtung führt zu einer Erhöhung der Defektdichte auf Werte von typisch 10 ¹⁷ cm ⁻³ . In kompensiertem Material ändert die Belichtung zusätzlich die Dotiereffizienz. Metastabile Defekte treten auch in der Anreicherungsrandschicht von Transistoren aus a-Si:H/a-SiN _x :H sowohl bei n- als auch bei p-leitendem Kanal auf. Details der Rekombinationsprozesse ergeben sich aus Messungen der optisch oder elektrisch detektierten magnetischen Resonanz (ODMR bzw.EDMR).		
19. Schlagwörter Amorphe Halbleiter, elektronische Eigenschaften, Defektspektroskopie, Zustandsdichte, Rekombinationsmechanismus, spin-abhängiger Transport und Rekombination		
20. Verlag		21. Preis

Document Control Sheet

1 ISBN	2 Type of Report Final Report	3
4 Report Title Electronic properties and structure of amorphous semiconductors for solarcell applications		
5 Author(s) (Family Name, First Name(s)) Fuhs, Walther		6 End of Project 31.12.1992
		7 Publication Date
8 Performing Organization(s) (Name, Address) Philipps-Universität Marburg Fachbereich Physik Arbeitsgruppe Halbleiterphysik Renthof 5 35032 Marburg		9 Originator's Report No.
		10 Reference No. 0328327 E
		11 No. of Pages 75
		12 No. of References 34
13 Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706 5300 Bonn 2		14 No. of Tables
		15 No. of Figures 45
16 Supplementary Notes		
17 Presented at (Title, Place, Date)		
18 Abstract This report describes results of investigations of physical properties of amorphous semiconductors (a-Si:H, alloys a-Si _{1-x} Ge _x :H, a-SiN _x :H, a-Si _{1-x} C _x :H). Both films and devices are studied and the addressed questions derive from problems of the development of solar cells: Structure and electronic properties, transport and recombination, characterization of defects, density and energy distribution of defect states, stability of material properties and devices. The general picture can be summarized as follows. Silicon dangling bonds are the dominant defects limiting as recombination centers the carrier lifetimes. Their density and energy distribution can be described in terms of an intrinsic equilibrium process in which weak bonds are broken to form defects. In this model the slope of the valence-band tail (Urbach energy) is the relevant material parameter. It is a characteristic feature of this model that the defect structure is strongly determined by the position of the Fermi level. Extended light exposure causes a metastable increase of the defect density to typically 10 ¹⁷ cm ⁻³ . In compensated material there is in addition to the defect creation a metastable change of the doping efficiency. Metastable defects are also generated in the accumulation layer of thin-film transistors made from a-Si:H/a-SiN _x both in the n- and p-channel. Details of the recombination mechanism were obtained from measurements of the optically and electrically detected magnetic resonance (ODMR and EDMR).		
19 Keywords Amorphous semiconductors, electronic properties, defect-spectroscopy, density-of-states distribution, recombination mechanism spindependent transport and recombination.		
20 Publisher		21 Price

Inhaltsverzeichnis

1. Überblick	5
2. Stabile und metastabile Defekte in Feldeffekt-Transistoren aus a-Si:H	12
3. Nonuniform distribution of gap states at the interface a-Si/SiN	19
4. Stabilität von kompensierten Filmen aus a-Si:H(P,B)	25
5. Structural properties of Li-doped hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H)	32
6. Electronic properties of amorphous carbon (a-C:H)	37
7. Geminate Rekombination in amorphem Silizium	44
8. Microwave - induced resonant changes in transport and recombination in amorphous silicon films	52
9. Lithium - Stabilität und Diffusion in amorphem Silizium	67

1. Überblick

Ziel dieses Vorhabens war die Erarbeitung von physikalischen Grundlagen, die für die Entwicklung und Wirkungsweise von Solarzellen aus amorphem Silizium von Bedeutung sind. Im Einzelnen befaßte sich das Projekt deshalb mit unterschiedlicher Intensität mit folgenden Themen: Filmdeposition, strukturelle und chemische Analyse des Volumens und der Oberfläche, optische Spektroskopie, Dichte und energetische Verteilung von Defektzuständen (ESR, CPM- und PDS-Spektroskopie), Photoleitung und Photolumineszenz, spinabhängige Rekombination (ODMR und SDPC). Das Vorhaben baut auf den vorhergehenden BMFT-Projekten auf. Insbesondere werden die früher erarbeiteten Depositions - und Experimentier-techniken genutzt.

Im Rahmen dieses Projekts hat unsere Arbeitsgruppe in größerem Umfang Routinemessungen für zahlreiche andere Gruppen durchgeführt (ESR, CPM, PDS). Daneben gab es engere wissenschaftliche Zusammenarbeit mit folgenden Gruppen:

- ISI Forschungszentrum Jülich
Thema: Chemische Analyse und Struktur amorpher Filme
Unterauftrag dieses Projekts
- TU Dresden
Thema: Deposition bei VHF Frequenzen
- Siemens-Forschungslaboratorium München (Dr. Einzinger/Dr. Plättner)
Thema: Elektronische Eigenschaften von a-Ge:H und Si/Ge Legierungen
- Phototronics/Battelle
Thema: Modellierung von Solarzellen

Die Ergebnisse der Forschungsarbeiten wurden auf internationalen Konferenzen und in Zeitschriften publiziert (siehe Auflistung). Im Folgenden werden einige der erzielten Ergebnisse kurz zusammengefaßt.

Die Dotierung von amorphem Silizium a-Si:H ist mit der Erzeugung von Defekten verbunden. Wir haben den Mechanismus dieser Defekterzeugung an Filmen untersucht, die mit Bor, Phosphor oder Lithium dotiert waren. Besonders interessant war es dabei, das Verhalten bei Phosphor- und Lithiumdotierung zu vergleichen. Phosphor als Donator wird während der Filmherstellung substitutionell in das amorphe Netzwerk eingebaut, dagegen ist Lithium ein Zwischengitterdonator, der nach der Filmdeposition in die fertige Struktur eindiffundiert wird. Wir haben aus der optischen Absorption (CPM- und PDS-Spektroskopie) die Dichte N_D und die energetische Verteilung der Defekte $N(E)$ ermittelt. Das wesentliche Ergebnis

war, daß beide Größen durch die Lage der Fermienergie bestimmt werden. In n-leitenden Proben liegen die negativ geladenen Defekte unterhalb der Bandmitte, während in p-dotierten Filmen die positiv geladenen Defekte in der oberen Gaphälfte liegen. Die Defektdichten steigen um Größenordnungen an, wenn die Fermienergie zu den Beweglichkeitskanten hin verschoben wird. Phosphor- und Bor-dotierte Filme verhalten sich sehr ähnlich. Dieses Verhalten legt den Schluß nahe, daß es für die Defekterzeugung einen Gleichgewichtsprozeß gibt, der nach der Filmherstellung wirksam ist. Die Ergebnisse lassen sich quantitativ in einem Modell beschreiben, das davon ausgeht, daß ein thermisches Gleichgewicht zwischen schwachen Bindungen und aufgebrochenen Bindungen (Defekten) existiert, das sich durch die Diffusion von Wasserstoff bei höheren Temperaturen einstellt. Damit ist die Vorstellung verbunden, daß es eine breite Verteilung von Defektbildungsenergien (defect pool) gibt. Danach ist in a-Si:H die bei 300K gemessene Defektstruktur das Ergebnis eines intrinsischen Gleichgewichtsprozesses. Diese Erkenntnis ist sehr wichtig für ein Verständnis der Metastabilität des Materials. Gleichgewichtsprozesse können auch zu grundsätzlichen Begrenzungen bei anderen amorphen Halbleitern führen. Für a-Ge:H sagen solche Modelle wegen der niedrigeren Energielücke höhere Gleichgewichtsdefektdichten als bei a-Si:H voraus. Die Untersuchungen der Dotierungsabhängigkeit scheinen das zu bestätigen.

Traditionell nahmen Untersuchungen des Rekombinationsmechanismus einen größeren Umfang ein. Es gelang uns, frequenz aufgelöste Photolumineszenzspektroskopie (FRS) zu sehr niedrigen Anregungsdichten auszudehnen, sodaß die Trennung der Bereiche der geminate Rekombination und distant-pair Rekombination möglich wurde. Damit ist nun eine Überprüfung von Theorien des Transports in den Bandausläufern und der Tunnelrekombination möglich ist. Spinabhängige Rekombination kann in der Photolumineszenz (ODMR) und in der Photoleitung (SDPC oder EDMR) beobachtet werden. Solche Messungen sind deshalb besonders informativ, weil sie über die Messung der g-Werte eine Identifizierung der am Prozeß beteiligten Zustände ermöglichen. Wir haben die ODMR-Spektren als Funktion der Temperatur und der Defektdichte im Detail studiert. Ähnlich wie andere Gruppen fanden wir drei Signale, die der strahlungslosen Rekombination über Defekte und der Rekombination zwischen in den Bandausläufern lokalisierten Elektronen und Löchern zugeordnet werden können. Wir schließen aus unseren Ergebnissen, daß eine mit 200G besonders breite Linie nicht durch excitonische Rekombination sondern durch Austauschkopplung der Elektron-Lochpaare zustandekommt. Interessanterweise findet man diese Linie auch bei höherer Temperatur (150-300K) in SDPC-Experimenten. Der Beitrag dieser Linie zum Signal verringert sich, wenn man die Defektdichte durch Lichtalterung erhöht. Ursache dafür ist, daß mit steigender Defektdichte der Rekombinationskanal über die Defekte verstärkt und der über die Bandausläufer verringert wird. Man findet in den SDPC-Spektren Beiträge zu Transport und Rekombination von allen Zuständen, die man als paramagnetische Zentren aus der ESR kennt. Insbesondere zeigen diese Messungen, daß die Phosphorzustän-

de direkt an der Trägerrekombination mitwirken und zum Transport durch Hoppingprozesse im Bandausläufer beitragen. Das Meßverfahren hat den großen Vorteil, daß es wegen seiner extremen Empfindlichkeit auch direkt an Bauelementen angewandt werden kann. Wir haben damit begonnen, solche Messungen an Solarzellen durchzuführen.

Besondere Beachtung fand in zunehmendem Maße das Problem der Stabilität der Filme und Bauelemente gegen längere Belichtung und Strombelastung. In diesem Zusammenhang wurde der Defekterzeugungsmechanismus in der Anreicherungsrandsschicht von Dünnfilmtransistoren (TFT), das Verhalten von kompensiertem a-Si:H(P,B) und der Einfluß der Degradation auf das Spektrum der SDPC untersucht. In stark kompensierten Filmen ist die Defekterzeugung erniedrigt, weil sich der Rekombinationskanal von den Tailzuständen zu den Phosphorzuständen verlagert. Wir konnten nachweisen, daß es jedoch lichtinduzierte Änderungen der Dotiereffizienz gibt, die zu einer Änderungen der elektronischen Eigenschaften führen. Bei Belichtung werden entweder Borakzeptoren deaktiviert oder Phosphordonatoren aktiviert, sodaß sich die Fermienergie in die obere Gaphälfte verschiebt.

Die regelmäßigen Treffen der SESAM-Gruppe (1991 und 1992) führten zu wertvollen Anregungen für solche Aktivitäten. Insbesondere ergaben die Meßrunden der SESAM-Gruppe ausgiebig Gelegenheit, die Degradationsverfahren und die Analyse der Messungen zu hinterfragen. Wir werten es als positives Ergebnis dieser Bemühungen, daß Standardtests für Filme entwickelt wurden, die dazu führen, daß Degradationsexperimente und die zugehörigen Messungen der Defektdichten nun eher vergleichbar sind. Vergleiche von Proben unterschiedlicher Laboratorien ergaben, daß die Degradation die Unterschiede nach der Herstellung im Zustand A tendenziell ausgleicht. Die Defektdichten der Proben lagen unabhängig vom Ausgangszustand nach einer 3-stündigen Alterung mit der Strahlung eines Kryptonlasers (3 W/cm^2) bei $N_D = 1-2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Bei der Beurteilung der Stabilität muß man danach also sehr vorsichtig sein. Filme erscheinen stabil, wenn sie schon im Zustand A eine höhere Defektdichte haben. Das korrekte Optimierungsziel muß eine möglichst geringe Defektdichte im gealterten Zustand B sein.

Die Forschungsarbeiten dieses Projekts hatten nicht unmittelbar die Optimierung von Solarzellen zum Ziel. Sie dienten jedoch der Solarzellenforschung in verschiedener Weise:

- Es wurden Meßmethoden zur Charakterisierung von dünnen Filmen und zur Untersuchung von Bauelementen wie pin-Dioden und TFT-Transistoren entwickelt.
- Es wurden physikalische Größen gemessen, die als Eingangsparameter in Modellrechnungen an Solarzellen eingehen (z.B. Lebensdauern, $\mu\tau$ -Produkte, optische Konstanten, Zustandsdichteverteilungen).
- Es wurden Erkenntnisse über Zusammenhänge zwischen technologischen Parametern der Filmherstellung und elektronischen Eigenschaften der Filme gewonnen.

- Es wurden Modellvorstellungen für ein Verständnis des Verhaltens amorpher Filme erarbeitet.
- Es wurden physikalische Fragestellungen untersucht, die sich z.T. direkt aus der Zellenentwicklung ergeben (z.B. Defektbildung, Metastabilität, Rekombination von Überschußträgern, Randschichtprobleme).

Das mit dem 1.1.1993 begonnene Anschlußvorhaben baut auf den hier erarbeiteten Erfahrungen auf. Die aufgebauten Meßmethoden werden weiterhin gepflegt und die Geräte weiterhin genutzt werden. Die Ergebnisse wurden auf internationalen Konferenzen vorgetragen und in Fachzeitschriften publiziert. Die im Berichtszeitraum veröffentlichten Arbeiten sind unten aufgelistet.

VERÖFFENTLICHUNGEN
1.7.1989 - 31.12.1992

1. Deep trapping of carriers in a-Si-H solar cells studied by transient photocurrents
H. Wiczorek und W. Fuhs
Phys.Stat.Sol.(a)114 (1989) 413
2. Defect spectroscopy in a-Si:H using IR-excited luminescence and spin resonance
R. Ristein, J. Hautala und P.C. Taylor
J. Non-Cryst. Solids 114 (1989) 91
3. Photoluminescence and optically detected magnetic resonance of a-Si/C:H films
S. Liedtke, K. Lips, M. Bort, K. Jahn und W. Fuhs
J. Non-Cryst. Solids 114 (1989) 522
4. Lifetime distribution of the photoluminescence of a-Si:H and a-Si/C:H
M. Bort, R. Carius und W. Fuhs
J. Non-Cryst. Solids 114 (1989) 280
5. Field-dependent recombination in a-Si:H
K. Jahn, W. Fuhs und K. Pierz
J. Non-Cryst. Solids 114 (1989) 307
6. Defects and recombination in a-Si/Ge:H films
W. Fuhs und F. Finger
J. Non-Cryst.Solids 114 (1989) 387
7. Effect of electron bombardment and annealing on the hyperfine structure in a-Si:H(P)
S. Schütte, F. Finger und W. Fuhs
J. Non-Cryst. Solids 114 (1989) 411
8. Temperature dependence of the optical absorption edge in a-Si:H
G. Weiser und H. Mell
J. Non-Cryst. Solids 114 (1989) 298
9. Correlation between defect density and Fermi-level position in a-Si:H
K. Pierz, W. Fuhs und H. Mell
J. Non-Cryst. Solids 114 (1989) 651
10. DLTS study of defect creation in amorphous-silicon thin-film transistors
N. Nickel, W. Fuhs und H. Mell
J. Non-Cryst. Solids 115 (1989) 159
11. Low-temperature transport and recombination in a-Si:H
R. Stachowitz, W. Fuhs und K. Jahn
Phil. Mag. B 62 (1990) 5
12. The valence band structure of a-Si/C alloys studied by x-ray emission spectroscopy
W. Zahorowski, G. Wiech, H. Mell und G. Weiser
J. Phys.:Condes. Matter 1 (1989) 9571

13. Study of instabilities in amorphous-silicon thin-film transistors by transient current spectroscopy
N. Nickel, W. Fuhs und H. Mell
IEEE Transactions on Electron Devices 37 (1990) 280
14. Defect creation in the accumulation layer of a-Si:H thin-film transistors
N. Nickel, W. Fuhs und H. Mell
Phil. Mag. B 61 (1990) 251
15. Defect density in doped a-Si:H films
K. Pierz, H. Mell und W. Fuhs
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 192 (1990) 95
16. Dünnsolarzellen
W. Fuhs
in: Technologie-Monitor Solar- und Wasserstofftechnik, Hess. Minister für Wirtschaft und Technik (HMWT) (1990)
17. On the Fermi level position in a-Si:H(P)
A. G. Kazanskii, W. Fuhs und H. Mell
phys. stat. sol. (b) 160 (1990) K25
18. Electronic properties of amorphous silicon (a-Si:H)
W. Fuhs
in: Physics and Application of Amorphous and Microcrystalline Semiconductor Devices
Artec House INC 1990, ed. J. Kanicki
19. On the mechanism of doping and defect formation in a-Si:H
K. Pierz, W. Fuhs und H. Mell
Phil. Mag. B 63 (1991) 123
20. Amorphous silicon thin-film transistors with non-uniform distribution of gap states
R. Saleh, N. Nickel, W. Fuhs und H. Mell
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 219 (1991) 219
21. Amorphous silicon thin-film transistors modified by doping and plasma treatment
N. Nickel, R. Saleh, W. Fuhs und H. Mell
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 219 (1991) 309
22. Geminate recombination in a-Si:H
M. Bort, W. Fuhs, S. Liedtke, R. Stachowitz und R. Carius
Phil. Mag. Lett. 64 (1991) 227
23. Light-induced changes in compensated a-Si:H films
J. K. Rath, B. Hackenbuchner, W. Fuhs und H. Mell
AIP Conf. Proc. 234 (1991) 98
24. Spin-dependent transport and recombination in a-Si:H
K. Lips und W. Fuhs
J. Non-Cryst. Solids 137&138 (1991) 255

25. Metastable photo-induced changes in compensated a-Si:H films
J. K. Rath, W. Fuhs und H. Mell
J. Non-Cryst. Solids 137&138 (1991) 279
26. Transient photocurrent regimes in a-Si:H films under weak, square pulse illumination
P. Tzanetakis, W. Fuhs und H. Mell
J. Non-Cryst. Solids 137&138 (1991) 463
27. Geminate recombination in a-Si:H
R. Stachowitz, M. Bort, R. Carius, W. Fuhs und S. Liedtke
J. Non-Cryst. Solids 137&138 (1991) 551
28. Structural properties of Li-doped hydrogenated amorphous silicon
K. Pierz, M. Stutzmann, S. Zollner, W. Beyer und C. Brillerty
J. Non-Cryst. Solids 137&138 (1991) 107
29. Optically detected Magnetic resonance (ODMR) in a-Si:H
S. Liedtke und W. Fuhs
J. Non-Cryst. Solids 137&138 (1991) 583
30. TCS study of n- and p-channel amorphous silicon thin-film transistors
N. Nickel, W. Fuhs und H. Mell
J. Non-Cryst. Solids 137&138 (1991) 1221
31. Photoinduced-effects in compensated films of a-Si:H(P,B)
W. Fuhs
Intern. Workshop on Stability (Yokohama 1991)
32. Microwave-induced resonant changes in transport and recombination of a-Si:H
K. Lips, S. Schütte und W. Fuhs
Phil. Mag. B 65(1992)945
33. Diagnostics of VHF plasma deposition
J. Kuske, U. Stephan, K. Schade und W. Fuhs
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 258 (1992)141
34. Doping and defect formation in a-Ge:H
B. Ebersberger, W. Krühler und W. Fuhs
Proc. 11th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conference (Montreux, 1992)

2. Stabile und metastabile Defekte in Feldeffekt-Transistoren aus a-Si:H

Die intrinsische Instabilität von hydrogeniertem amorphem Silizium (a-Si:H) hat nicht nur einen starken Einfluß auf das Verhalten von Solarzellen, sondern auch von Feldeffekt-Transistoren (FETs) aus diesem Material. Auch diese Bauelemente degradieren unter Belichtung [1]. Wichtiger für die Anwendung der FETs ist jedoch die Verschiebung der Schwellenspannung, die beim Anlegen hoher Gate-Spannungen (Spannungs-Streß) auftritt. Dieser Alterungseffekt ist zunächst von Powell [2] dem Einfang von Ladungen im Gate-Isolator, einer Schicht aus amorphem Silizium-Nitrid ($a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ mit $x \approx 0,6$) zugeschrieben worden. Hephburn et al. [3] haben zuerst die Vermutung geäußert, daß die spannungsinduzierte Degradation wie die lichtinduzierte Alterung auf der Erzeugung von metastabilen Defekten in der a-Si:H-Schicht beruhen könnte. Wie wir im vorausgegangenen Bericht [4] gezeigt haben, waren die Photo-Entladungsmessungen dieser Autoren nicht geeignet, ihre Hypothese zu stützen [5]. Sie konnte jedoch bestätigt werden durch Untersuchungen der Transfer-Charakteristik von ambipolaren Transistoren [6] sowie durch unsere Bestimmung der effektiven Grenzflächen-Zustandsdichte $N_i(E)$ aus spannungsinduzierten Stromtransienten [4,7,8]. Ursache der Erzeugung von metastabilen Defekten ist in diesem Fall die Ladungsanhäufung in der Raumladungszone des a-Si:H-Films, die verbunden ist mit einer starken Verschiebung des Fermi-Niveaus [9].

Die Eigenschaften der FETs werden nicht nur durch das a-Si:H, sondern auch durch die Isolator-Schicht bestimmt. Das zeigt sich am deutlichsten an den großen Unterschieden in der Transfer-Charakteristik von FETs mit Silizium-Nitrid bzw. mit thermischem SiO_2 als Isolator [10]. Wir haben deshalb untersucht, wie die Eigenschaften des FETs durch gezielte Veränderungen des Nitrids und des a-Si:H Films beeinflusst werden können. Die Eigenschaften des Nitrids wurden modifiziert durch Variation des Stickstoffgehalts sowie durch Beglimmen in einer Sauerstoff-Atmosphäre, und die a-Si:H-Schicht wurde durch Dotieren mit Phosphor oder Bor verändert. Informationen über die stabilen und metastabilen Defekte in der a-Si:H Schicht wurden gewonnen aus Messungen der Transfer-Charakteristik und aus spannungsinduzierten Stromtransienten [9,10]. Zur Bestimmung der effektiven Grenzflächen-Zustandsdichte $N_i(E)$ in beiden Hälften der Energielücke wurden sowohl n- als auch p-Kanal-Transistoren untersucht. Die Ergebnisse werden mit Aussagen des Defekt-Pool-Modells verglichen.

Die Feldeffekt-Strukturen wurden hergestellt durch sukzessive Abscheidung von $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ und a-Si:H in einem Hochfrequenz-Glimmentladungsreaktor. Die Schichtdicken betragen 0,3 bzw. 0,6 mm. Als Substrate wurden Quarzplättchen mit aufgedampften Gate-Elektroden aus Cr verwendet. Die Substrat-Temperatur betrug 575K für die Nitrid-Schicht und wurde für das a-Si:H auf 525K abgesenkt. Für die Source- und Drain-Kontakte der n-Kanal-FETs wurde auf dem undotierten oder leicht mit Phosphor oder Bor dotierten a-Si:H eine dünne n^+ -Schicht abgeschieden, die nach dem Aufdampfen von je zwei Cr-Elektroden

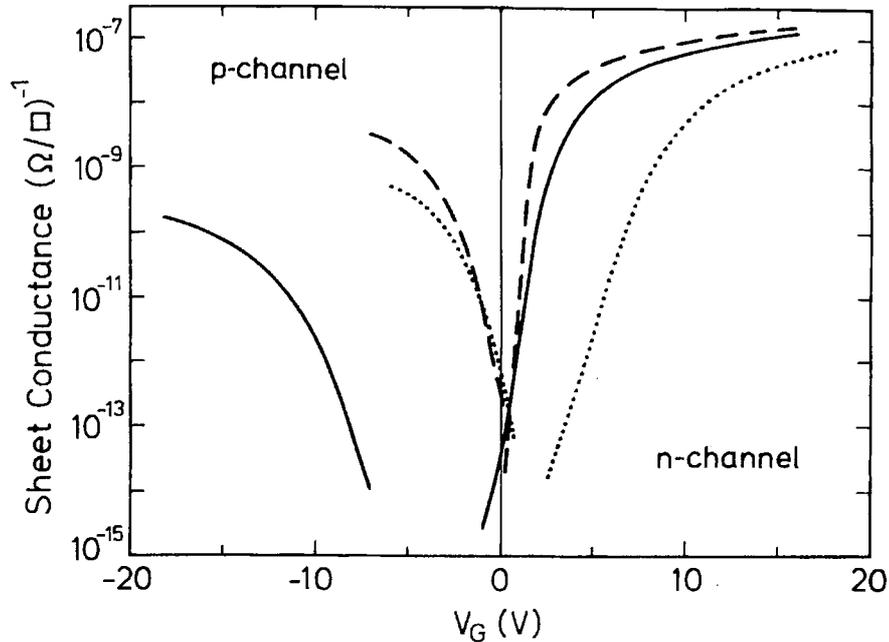


Fig.1: Transfer-Charakteristik von unbehandelten (ausgezogene Kurven) und mit einem Sauerstoff-Plasma behandelten FETs. Die Zeitdauer der Nitrid-Behandlung betrug 60s (gestrichelte Kurven) bzw. 600s (gepunktete Kurven).

in einem Plasma von verdünntem NF_3 (1:10 in N_2) wieder abgetragen wurden. Für p-Kanal-Transistoren wurde entsprechend eine dünne hoch mit Bor dotierte p^+ -Schicht verwendet. Das $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ wurde aus einer Mischung von NH_3 und SiH_4 abgeschieden. Seine Eigenschaften wurden verändert durch Variation des Volumen-Verhältnisses $R=\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ zwischen 5 und 25. Dadurch wuchs x vom nahezu stöchiometrischen Wert 0,55 auf 0,67 an [11]. Mit wachsendem x nahm die Dangling-Bond-Spindichte N_s von $4 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$ bis auf $3 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ab. Gute Transistoreigenschaften ergaben sich für $R \geq 10$ ($x \geq 0,63$; $N_s \leq 10^{18}\text{cm}^{-3}$). Die größte Stabilität gegenüber Spannungs-Streß wurde für $x=0,64$ ($R=15$; $N_s=4 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$) beobachtet [11]. Für alle weiteren Untersuchungen wurde deshalb dieses $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ verwendet.

Die Eigenschaften der Isolator-Schicht wurden weiter dadurch verändert, daß das Nitrid unmittelbar nach der Abscheidung bei $T_s=575\text{K}$ für eine Zeitdauer t_p zwischen 60 und 600s einem Sauerstoff-Plasma ausgesetzt wurde. Eine SIMS-Analyse [11] ergab, daß dadurch in einer dünnen Schicht an der Oberfläche des Nitrids Sauerstoff eingebaut wird. Es ist deshalb anzunehmen, daß ein Oxy-Nitrid ($a\text{-SiN}_x\text{O}_y\text{:H}$) mit von t_p abhängigem Sauerstoff-Gehalt y entsteht. Fig.1 zeigt den Einfluß der Plasma-Oxidation auf die Transfer-Charakteristik der FETs. Die beiden ausgezogenen Kurven wurden an unbehandelten n- bzw. p-Kanal-Transistoren gemessen. Sie zeigen das typische Verhalten von Nitrid-FETs. Der Flächen-Leitwert wächst im n-Kanal viel steiler an als im p-Kanal. Dadurch unterscheiden sich die Absolutwerte für die Schwellenspannung ($V_n=2,5\text{V}$; $V_p=-9,5\text{V}$), die sich aus der linearen Auftragung des Flächen-Leitwerts gegen die Gate-Spannung V_G ergeben [8], ganz beträchtlich. Der Verlauf der beiden Charakteristiken zeigt an, daß das Fermi-Niveau im

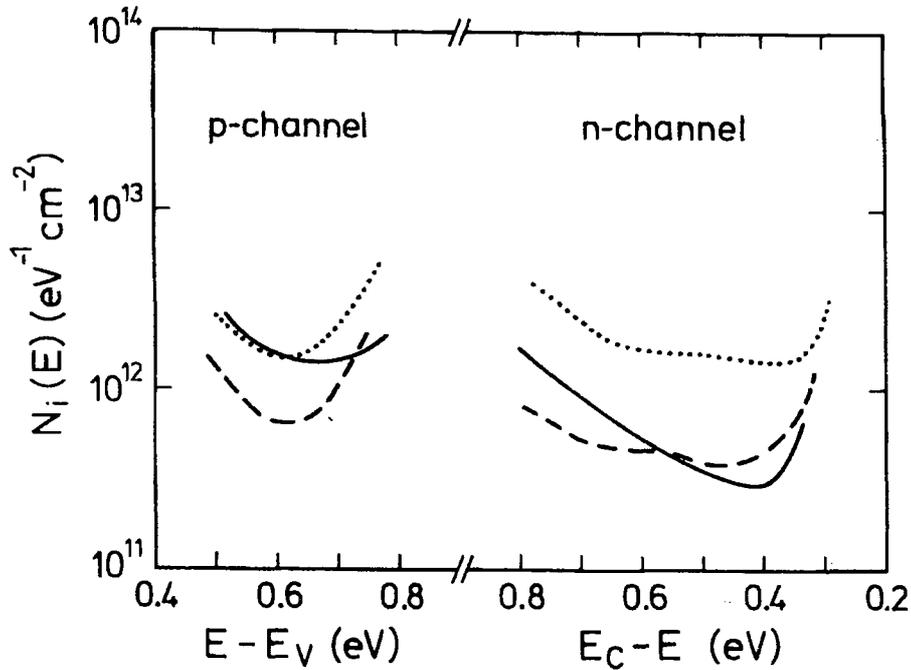


Fig.2: Die effektive Grenzflächen-Zustandsdichte $N_i(E)$ bestimmt aus spannungsinduzierten Stromtransienten für die FETs in Fig. 1.

grenzflächennahen Bereich des a-Si:H-Films durch Energiebereiche mit unterschiedlich hoher Zustandsdichte bewegt wird: Im n-Kanal durch eine niedrige Zustandsdichte oberhalb des Fermi-Niveaus für $V_G=0$ ($E_C-E_F^0 \approx 0,7$ eV); Dagegen im p-Kanal durch eine hohe Zustandsdichte unterhalb von E_F^0 .

Diese Deutung steht im Einklang mit den Ergebnissen der Stromtransienten-Spektroskopie (TCS) in Fig.2. Bei dieser Technik [7,8] werden die Source- und Drain-Kontakte miteinander verbunden und an einen empfindlichen Stromverstärker angeschlossen. Durch Anlegen einer großen positiven Gate-Spannung an n-Kanal-Transistoren ($V_G < 0$ an p-Kanal FETs) werden alle tiefen Gap-Zustände im grenzflächennahen Gebiet der a-Si:H-Schicht mit Elektronen (Löchern) besetzt. Nach Umschalten auf eine negative (positive) Gate-Spannung werden diese Ladungen thermisch emittiert und erzeugen einen Stromtransienten, aus dem sich nach bekannten Formeln [7,8] eine effektive Grenzflächen-Zustandsdichte $N_i(E)$ ermitteln läßt. Die Ergebnisse für unbehandelte Nitrid-Transistoren werden durch die ausgezogenen Kurven in Fig.2 representiert. Wie sich in den Transfer-Charakteristiken in Fig.1 andeutet, ist $N_i(E)$ unterhalb von $E_C-E=0,7$ eV erheblich größer als oberhalb dieser Energie. Die Zustände in der Nähe der Gapmitte emittieren ihre Ladungen erst bei Zeiten $t > 1$ s und rufen deshalb nur geringe Ströme hervor, die nicht mehr detektiert werden können. Die Kurven in Fig.2 deuten jedoch an, daß $N_i(E)$ ein deutliches Maximum in der Nähe der Gap-Mitte hat.

Die gestrichelten und gepunkteten Kurven in Fig.1 und Fig.2 wurden an FET-Strukturen gemessen, deren Nitrid-Schichten für die Zeitdauer $t_p=60$ bzw. 600s einem Sauerstoff-Plasma ausgesetzt waren. Für beide t_p ergibt sich eine erstaunliche Veränderung der p-Kanal-Charakteristik. Diese ist um nahezu 10V zu $V_G=0$ hin verschoben und steigt

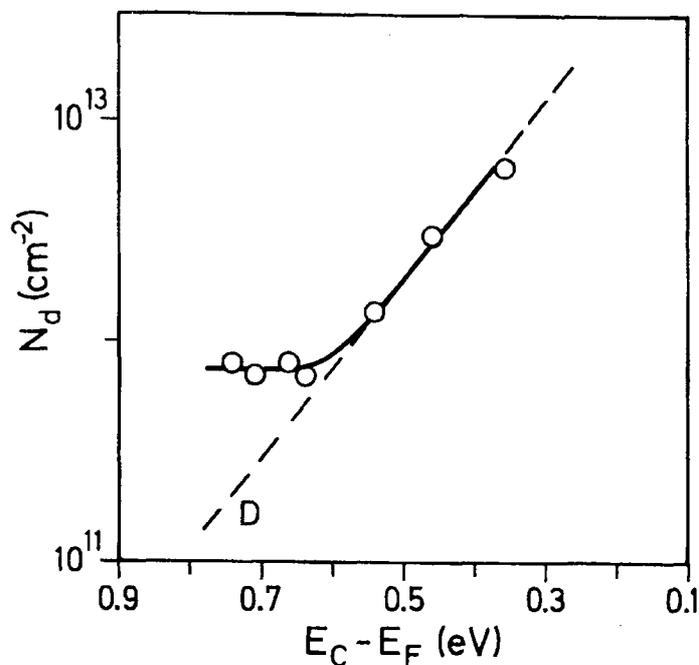


Fig. 3: Die integrierte Grenzflächen-Defektdichte N_d in der oberen Gap-Hälfte als Funktion der Lage des Fermi-Niveaus in der a-Si:H-Schicht.

erheblich steiler an als bei unbehandeltem Nitrid. Bei kurzer Beglimmzeit ($t_p=60s$) wird auch die n-Kanal-Charakteristik etwas verbessert (gestrichelte Kurve in Fig.1). Für größere t_p flacht sie dagegen stark ab und zeigt für $t_p=600s$ einen ähnlichen Verlauf wie bei Transistoren mit thermischen SiO_2 als Gate-Isolator [10] (gepunktete Kurve). Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der effektiven Grenzflächen-Zustandsdichte wieder (Fig.2). Eine kurze Plasma-Behandlung erniedrigt $N_i(E)$ in der oberen Gap-Hälfte, eine lange Behandlung bewirkt dagegen eine beträchtliche Erhöhung.

Um zu untersuchen, wie sich die Eigenschaften des a-Si:H-Films auf das Verhalten der FETs auswirken, wurde in diesem Material die Lage des Fermi-Niveaus und damit die Dichte der Dangling-Bond-Defekte [12] durch leichte Dotierung mit Bor oder Phosphor geändert. Bei diesen Experimenten wurden nur n-Kanal-FETs verwendet. Durch Integration von $N_i(E)$ in der oberen Gaphälfte wurde eine flächenbezogene Defektdichte N_d ermittelt. Diese ist in Fig.3 als Funktion der Fermi-Niveau-Lage aufgetragen. Für $E_C - E_F < 0,6eV$ ist N_d umso größer je flacher das Fermi-Niveau liegt. Dieser Kurvenast verläuft parallel zu dem Anstieg der Volumen-Defektdichte in dotierten a-Si:H-Filmen [12], der durch die gestrichelte Gerade angezeigt wird. In diesem Bereich wird N_d offenbar durch die Volumen-Defektdichte der a-Si:H-Schicht bestimmt. Bei tiefer Lage des Fermi-Niveaus ($E_C - E_F > 0,6eV$), wie sie in undotierten oder leicht mit Bor dotierten Schichten vorliegt, ist N_d unabhängig von $E_C - E_F$. In solchen Transistoren wird die effektive Grenzflächen-Zustandsdichte und damit die Transfer-Charakteristik nicht durch Volumendefekte des a-Si:H bestimmt, sondern durch Defekte, die durch die Grenzfläche induziert sind. Modellrechnungen für $N_i(E)$ und für die Transfer-Charakteristik [13] haben ergeben, daß diese Defekte sehr wahrscheinlich nicht auf die Grenzfläche beschränkt sind, sondern daß

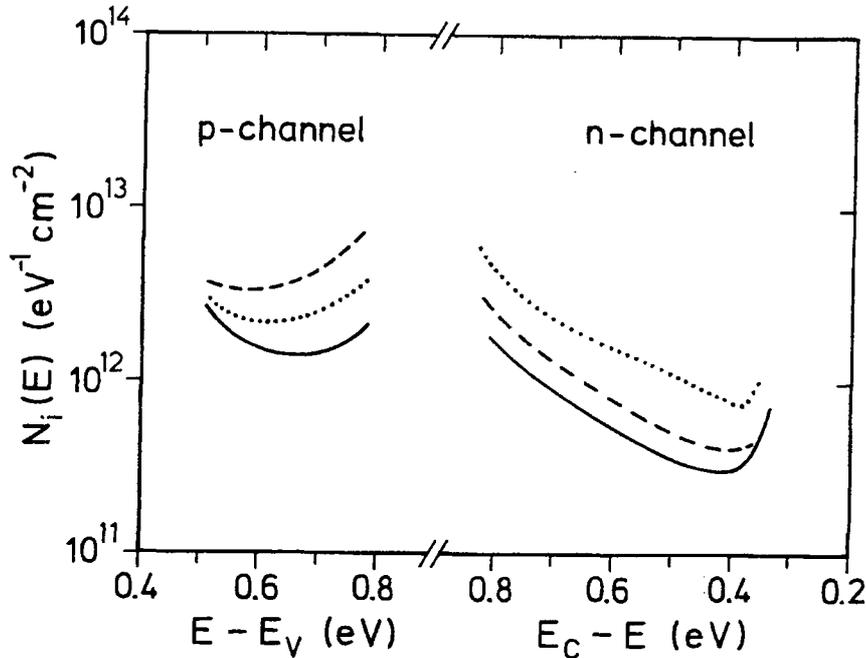


Fig.4: Die effektive Grenzflächen-Zustandsdichte $N_i(E)$ in einem unbehandelten Nitrid-FET. Ausgezogene Kurven: nach einer Temperung bei 450K, gestrichelte Kurven: nach positivem Spannungs-Streß, gepunktete Kurven: nach negativem Spannungs-Streß.

ihre Dichte im Volumen exponentiell mit dem Abstand zur Grenzfläche abfällt .

Zur Erzeugung von metastabilen Defekten wurden die FET-Strukturen dem folgenden Spannungs-Streß unterworfen: $V_G = +25V$ oder $V_G = -25V$ bei $T = 350K$ für die Zeitdauer von 1h. Durch diese Behandlung werden die Transfer-Charakteristiken abgeflacht und die Schwellen-Spannungen erhöht [9]. Der Einfluß des Spannungs-Stresses auf die effektive Grenzflächen-Zustandsdichte in einem unbehandelten Nitrid-FET ist aus Fig.4 zu ersehen. Die ausgezogenen Kurven zeigen $N_i(E)$ vor dem Streß. Nach positivem (negativem) Spannungs-Streß wurden die gestrichelten (gepunkteten) Kurven gemessen. Bei beiden Polarisierungen der Streß-Spannung nimmt $N_i(E)$ deutlich zu und zwar jeweils in einer Gap-Hälfte stärker als in der anderen. Bei positivem Streß, wenn also das Fermi-Niveau an der Grenzfläche in den Leitungsband-Ausläufer geschoben wird, erfolgt die Zunahme von $N_i(E)$ überwiegend in der unteren Gap-Hälfte, während bei negativem Streß die metastabilen Defekte hauptsächlich in der oberen Gap-Hälfte erzeugt werden.

In den letzten Jahren sind bei der Diskussion über die Entstehung von Defekten in a-Si:H häufig thermodynamische Vorstellungen angewendet worden [12,14]. Es wird angenommen, daß in diesem Material oberhalb einer Einfrier-Temperatur T_G ein chemisches Gleichgewicht zwischen den gebrochenen Bindungen (den Defekten) und den schwachen Bindungen existiert, das durch die Diffusion von Wasserstoff ermöglicht wird. Aufgrund der Unordnung gibt es ein breites Spektrum von potentiellen Defekt-Niveaus, den "Defekt-Pool". Aus diesem Pool werden diejenigen Defekte gebildet, deren Bildungsenergien U am niedrigsten sind. Bei geladenen Defekten (D^+ , D^-) hängt U von der Lage des Fermi-Niveaus ab, da Energie gewonnen wird, wenn ein Elektron oder ein Loch von E_F auf ein Defekt-

Niveau übergeht. Mit dieser Vorstellung kann, wie wir gezeigt haben [12], quantitativ die Zunahme der Defektdichte beim Dotieren und die unerwartete energetische Lage der D^+ und D^- -Niveaus beschrieben werden.

Mit dem Defekt-Pool-Modell wird auch verständlich, warum durch hohe Gate-Spannungen metastabile Defekte entstehen und warum deren Energie-Niveaus überwiegend in einer Hälfte des Gaps liegen (Fig.4). Bei positivem Spannungs-Streß wird E_F an der Grenzfläche wie beim Dotieren mit P oder Li zum Leitungsband hin verschoben. Dadurch wird die Bildungsenergie für negativ geladene Defekte, U^- , reduziert [12,14] und somit das chemische Gleichgewicht zwischen gebrochenen und schwachen Bindungen gestört. Es werden zusätzliche, metastabile D^- -Zustände erzeugt und zwar bevorzugt solche im unteren Bereich des Defekt-Pools, weil für diese die Abnahme von U^- am größten ist. Umgekehrt wird bei negativem Spannungs-Streß E_F zum Valenzband hin verschoben. In diesem Fall nimmt die Bildungsenergie für D^+ -Zustände ab und zwar umso stärker, je höher ein solcher Zustand in der Bandlücke liegt. Deshalb werden metastabile D^+ -Zustände bevorzugt im oberen Bereich des Defekt-Pools gebildet.

Powell et al. [10, 15] haben die Vermutung geäußert, daß auch die Dichte und energetische Lage der stabilen Defekte an der Grenzfläche der FETs durch das chemische Gleichgewicht zwischen schwachen und gebrochenen Bindungen bestimmt sein könnte. Ist der Gate-Isolator ein Nitrid (Oxyd), so entsteht im a-Si:H eine Anreicherungszone für Elektronen (Löcher). Das Fermi-Niveau ist deshalb an der Grenzfläche etwas in die obere (untere) Gap-Hälfte verschoben. Das könnte der Grund dafür sein, daß die stabilen grenzflächennahen Defekt-Zustände in Nitrid-Transistoren überwiegend in der unteren Hälfte des Gaps, in Oxyd-Transistoren dagegen überwiegend in der oberen Hälfte liegen. Diese Vermutung kann durch unsere Ergebnisse an plasmabehandelten Transistoren in Fig.2 nicht bestätigt werden.

Wäre die Verteilung der Defekte durch die Lage des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche bestimmt, so müßten die Transistoren mit der niedrigsten Defektdichte in der einen Gap-Hälfte die höchsten Werte von $N_i(E)$ in der anderen Gap-Hälfte haben, was jedoch nach Fig.2 nicht der Fall ist. Im Gegensatz zu den metastabilen, durch Spannungs-Streß induzierten Defekten sind demnach die stabilen Defekte nicht durch ein chemisches Gleichgewicht bedingt. In-Situ Ellipsometrie-Untersuchungen [16] haben ergeben, daß das Wachstum eines a-Si:H-Films mit einer strukturell gestörten Schicht von einigen nm Dicke beginnt. Die Dicke dieser Schicht hängt vom verwendeten Substrat ab. Es ist denkbar, daß die Dichte und die Verteilung der stabilen Grenzflächen-Defekte durch eine solche mehr oder weniger stark gestörte Schicht bestimmt werden. Durch das Sauerstoff-Plasma werden die Eigenschaften des Isolators, also des Substrats für den a-Si:H-Film, geändert. Dadurch könnte sich auch die Struktur des grenzflächennahen a-Si:H und damit $N_i(E)$ ändern.

Literaturhinweise

- [1] M.J. Powell, B.C. Easton and D.H. Nicholls , J. Appl. Phys. **53**, 5068 (1982)
- [2] M.J. Powell, Phys. Rev. Lett. **43**, 579 (1983)
- [3] A.R. Hephburn, J.M. Marshall, C. Main, M.J. Powell and C. van Berkel, Phys. Rev.Lett. **51**, 1094 (1987)
- [4] BMFT-FB: Herstellung und Charakterisierung von Amorphem Silizium (a-Si:H) als Basismaterial für Solarzellen (1.7.1986-30.6.1989)
- [5] N. Nickel, W. Fuhs and H. Mell, IEEE Trans. Electron Devices **37**, 280 (1990)
- [6] C. van Berkel and M.J. Powell, Appl. Phys. Lett. **51**, 1094 (1987)
- [7] N. Nickel, W. Fuhs and H. Mell, J. Non-Cryst. Sol. **115**, 159 (1989)
- [8] N. Nickel, W. Fuhs and H. Mell, Phil. Mag. B **61**, 251 (1990)
- [9] N. Nickel, W. Fuhs and H. Mell, J. Non-Cryst. Sol. **137/8**, 1221 (1991)
- [10] M.J. Powell, I.D. French, J.R. Hughes and W.I. Milne, J. Non-Cryst. Sol. **114**, 642 (1989)
- [11] N. Nickel, W. Fuhs, H. Mell and W. Beyer, MRS Conf. Proc. 297 (1993) im Druck
- [12] K. Pierz, W. Fuhs and H.Mell, Phil. Mag. **B63**, 123 (1991)
- [13] R. Saleh, N. Nickel, W. Fuhs and H. Mell, MRS Conf. Proc. **219**, 333 (1991)
- [14] Z.E. Smith and S. Wagner in Advances in Disordered Semiconductors 1A, Ed.H. Fritzsche, World Scientific (1989) S. 409
- [15] M.J. Powell, S.C. Deane, I.D. French, J.R. Hughes and W.I. Milne, Phil. Mag. **B63**, 325 (1991)
- [16] R.W. Collins, J. Appl. Phys. **60**, 1377 (1986)

3. Nonuniform distribution of gap states at the interface a-Si:H/SiN_x

Measurements of the transfer characteristic $I_{SD}(V_G)$ of thin-film transistors containing a layer of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) were often used to determine a density of states distribution $N_{eff}(E)$ in this material [1-3]. It is, however, still unclear to what extent this quantity is determined by bulk states and by interface states [2,3]. The same is true for the effective density of interface states, $N_i(E)$, which has been determined by a transient current spectroscopy (TCS) [4]. In a recent study [3] we showed that it is difficult to reconcile $I_{SD}(V_G)$ and $N_i(E)$ data from the same sample if the latter quantity is attributed to ideal interface states originating solely from defects which are located at the two-dimensional semiconductor-dielectric interface. A better fit of the transfer characteristic was obtained with a spatially non-uniform distribution of defects in the a-Si:H film [3]. In the present study we simulate the TCS experiment by numerically solving Poisson's equation. We calculate $N_i(E)$ for various parameters of a spatially and energetically non-uniform density of gap states, $N(E,x)$. In addition we attempt to fit $N_i(E)$ and $I_{SD}(V_G)$ data from the same TFT, with the same $N(E,x)$.

1. Model calculation

Our model calculations are based on the following assumptions:

- The semiconductor is inhomogeneous, in particular close to the insulator-semiconductor interface, so that the density of gap states, N , is dependent on the distance x from the interface: $N = N(E,x)$.
- There are no additional ideal interface states at $x = 0$.
- The source-drain voltage V_{SD} is low enough to preclude any distortion of the plane of constant potential, which is assumed to be parallel to the interface throughout the a-Si:H film. This condition allows us to solve Poisson's equation in only one dimension (x direction).
- The band-bending can be calculated from the classical Poisson equation for each V_G and fixed Fermi level E_F :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{\rho(V(x))}{\epsilon_s} \quad (1)$$

where ϵ_s is the dielectric constant of the semiconductor and $\rho(V(x))$ the space charge density. According to Gauss' law the boundary condition at the insulator-semiconductor interface is:

$$\frac{V_G - V_{FB} - V_0}{d} = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_d} \frac{dV(x)}{dx} \quad (2)$$

where d is the thickness of the insulator, ϵ_d its dielectric constant and V_0 the band-bending at the interface ($x=0$). V_{FB} is the flatband voltage, which is required to reduce an initial band bending at $V_G = 0$ due to a fixed charge in the dielectric. The second boundary condition is that the bandbending goes to zero at the rear surface, i.e. $V(x=l)=0$. We assume that the carrier density is determined only by the potential $V(x)$ even if the effective channel depth is small. Strictly speaking in this case one should solve Schrödinger's equation instead of the classical Poisson equation.

- The source-drain current can be expressed by [3]

$$I_{SD} = I_{FB} \frac{1}{l} \int_0^l \exp\left(\frac{eV(x)}{kT}\right) dx \quad (3)$$

where I_{FB} is the current in case of the flat band condition.

- A transient discharge current $I(t)$ is generated when V_G is switched from a positive to a negative value at $t=0$. We assume that this transient arises from thermal emission of electrons, which are trapped in the space charge layer. For a particular energy E_{tr} the trapped charge changes with a rate [5]:

$$\frac{dQ_t(E_{tr})}{dt} = -Q_t(E_{tr})e_n \quad (4)$$

where e_n is the emission probability

$$e_n = \nu_n \exp\left(\frac{-(E_C - E_{tr})}{kT}\right) \quad (5)$$

In this expression ν_n denotes the attempt-to-escape frequency. Integrating (4) we obtain

$$Q_t(E_{tr}) = Q_{t=0}(E_{tr}) \exp(-e_n t) \quad (6)$$

The charge emitted at position x only contributes to the current in the external circuit with a weight of $(1-x/l)$. Therefore, the discharge current is given by:

$$I(t) = -e \int_0^\infty \int_0^l N(E_{tr}, x) \delta f(E_{tr}, x) \left(1 - \frac{x}{l}\right) e_n \exp(-e_n t) dx dE_{tr} \quad (7)$$

$$\delta f = f(E_C - E_{tr} - V^+(x)) - f(E_C - E_{tr} - V^-(x)) \quad (8)$$

Here $N(E_{tr}, x)$ is the DOS at energy E_{tr} and position x , f the occupation function, $V^+(x)$ the bandbending for $V_G = +7V$ and $V^-(x)$ that for $V_G = -7V$.

- Experimental $I(t)$ data are analyzed in terms of an effective density of interface states, $N_i(E)$, which is defined through [4]

$$N_i(E_C - E_{tr}) = \frac{I(t)t}{ekT} \quad (9)$$

and

$$E_C - E_{tr} = kT \ln(\nu_n t) \quad (10)$$

Using the transformation provided by (8) and (9) the $I(t)$ data can directly be converted into a plot of N_i against $E_C - E_{tr}$.

- This scheme is used to study the relation between $N(E, x)$ and $N_i(E)$. We define $N(E, x)$ by

$$N(E, x) = \begin{cases} N_C \exp\left(-\frac{E_C - E}{kT_C}\right) + N_b(E, x), & E < E_C \\ N_C + N_b(E, x), & E > E_C \end{cases} \quad (11)$$

where

$$N_b(E, x) = \left(N_{10} + N_{20} \exp\left(-\frac{x}{\alpha}\right)\right) \exp\left(-\frac{(E_C - E_V)/2 - (E_C - E)}{\epsilon}\right) \quad (12)$$

Here N_C and kT_C represent the distribution of tail states, N_{10} the density of spatially uniform-distributed gap states, N_{20} and α the interface-related spatially non-uniform-distributed gap states. Since the experimentally determined $N_i(E)$ decreases from midgap ($E_C - E = 1/2(E_C - E_V = 0.85\text{eV})$) towards E_C , roughly exponentially with a characteristic energy ϵ [4], we introduced such dependence also in eq. (11). For N_C and kT_C we use the same values as before [3], namely $N_C = 5 \cdot 10^{21}/\text{eV cm}^3$ and $kT_C = 25 \text{ meV}$. All other parameters are varied in the following

2. Results and discussion

We first investigate how the parameters α and ϵ influence the effective density of interface states $N_i(E)$. Fig.1 shows $N_i(E)$ for various decay lengths α . The other parameters used

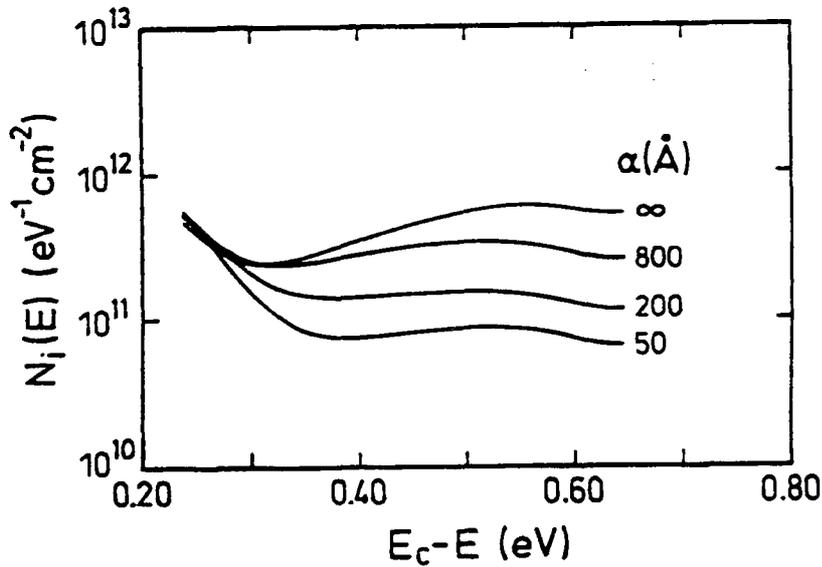


Figure 1: $N_i(E)$ calculated for $N_1 = 5 \cdot 10^{15}/\text{eV cm}^3$, $N_2 = 5 \cdot 10^{16}/\text{eV cm}^3$, $\epsilon = \infty$ and various values of α .

are $N_{10} = 5 \cdot 10^{15}/\text{eV cm}^3$, $N_{20} = 5 \cdot 10^{16}/\text{eV cm}^3$ and $\epsilon = \infty$ representing an energetically uniform density of deep gap states. For $E_C - E \leq 0.3 \text{ eV}$ the curves agree, since $N_i(E)$ is determined mainly by the tail state contribution to $N(E, x)$. At deeper energies, $N_i(E)$ is determined by the distribution of defect states $N_b(E, x)$. The smaller α is, i.e. the steeper N_b decays with increasing distance x from the interface, the smaller is N_i . The slightly wavy form of the curves presumably is due to numerical error. Apart from this, $N_i(E)$ is independent of energy at $E_C - E \geq 0.3 \text{ eV}$ for $\alpha = 50$ and 200 \AA but shows a shallow minimum for $\alpha = 800 \text{ \AA}$ and more clearly for $\alpha = \infty$. This is due to the fact that in the accumulation layer at positive V_G deep states are occupied in a wider x range than more shallow states. This effect has little influence on $N_i(E)$ when N_b decreases strongly with increasing x as in the case of $\alpha = 50$ and 200 \AA . The influence of the characteristic energy ϵ on N_i is shown in Fig.2. Here we used the parameters $N_{10} = 5 \cdot 10^{15}/\text{eV cm}^3$, $N_{20} = 5 \cdot 10^{16}/\text{eV cm}^3$ and $\alpha = 200 \text{ \AA}$. The energy dependence of $N(E, x)$ is fully revealed in N_i , the characteristic energy of N_i being about 20% larger than that of N_b . Using a

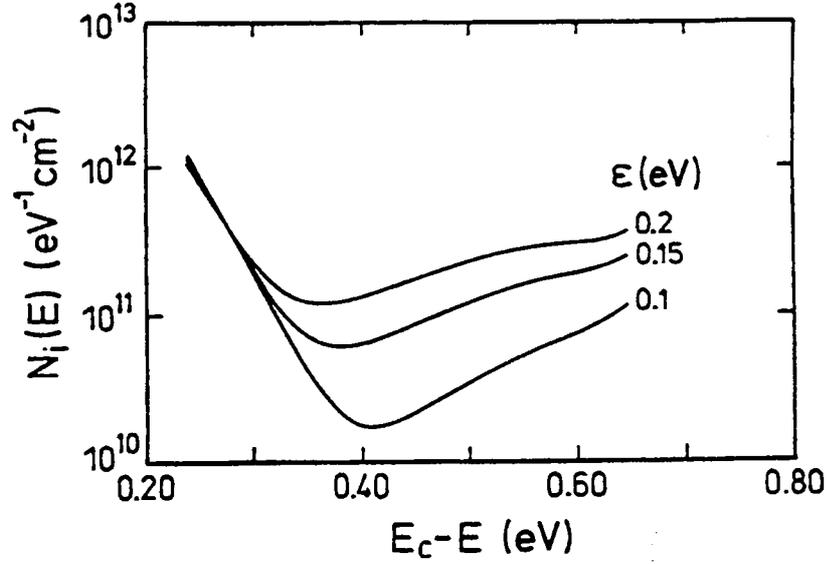


Figure 2: $N_i(E)$ calculated for $N_1 = 5 \cdot 10^{16}/\text{eV cm}^3$, $N_2 = 5 \cdot 10^{17}/\text{eV cm}^3$, $\alpha = 200 \text{ \AA}$ and various values of ϵ .

fixed finite value of ϵ , namely 0.18 eV we also studied the influence of α on the energy distribution of N_i (Fig.3). The result is the same as in Fig.1. Only in case of $\alpha = 800 \text{ \AA}$

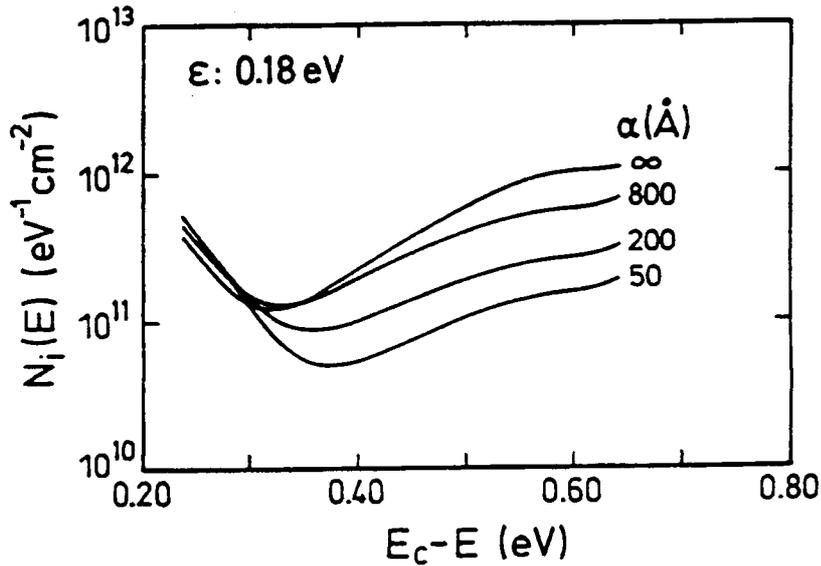


Figure 3: $N_i(E)$ for $\epsilon = 0.18 \text{ eV}$, $N_1 = 5 \cdot 10^{16}/\text{eV cm}^3$ and $N_2 = 5 \cdot 10^{17}/\text{eV cm}^3$ and various values of α .

and $\alpha = \infty$ the energy dependence of N_i is somewhat stronger than that of N_b . We also used the above scheme to fit the experimental data $N_i(E)$ in Fig. 4 (dotted curve) taken from Ref. [4].

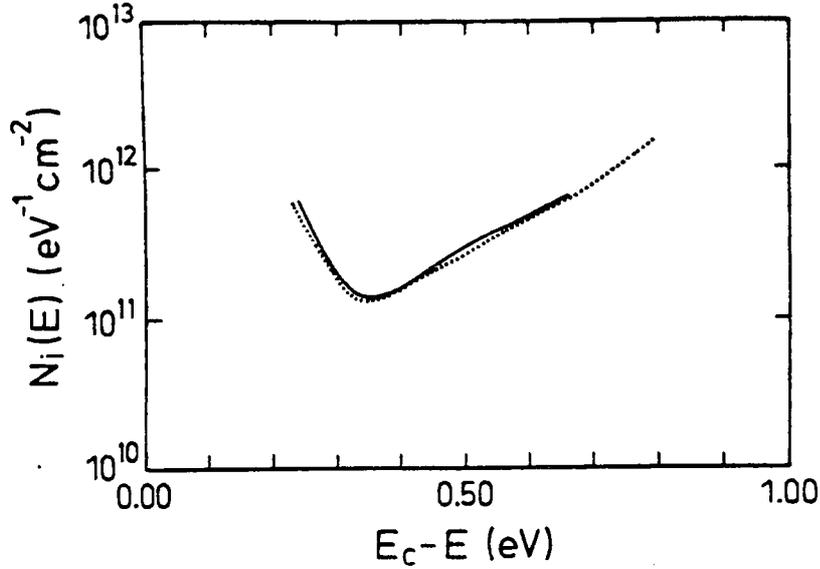


Figure 4: Effective density of interface states $N_i(E)$. Dotted line: experimental result. Solid line: fit with a non-uniform density of states function. Parameters see text.

The best fit was obtained for $N_{10} = 3 \cdot 10^{16}/\text{eV cm}^3$, $N_{20} = 5 \cdot 10^{17}/\text{eV cm}^3$, $\epsilon = 0.18 \text{ eV}$ and $\alpha = 200 \text{ \AA}$ (full line in Fig.4). With the same parameters we also attempted to fit the measured transfer characteristic of the sample in Fig. 4. A good fit as shown in Fig. 5 is only obtained if a flatband voltage $V_{\text{FB}} = -2\text{V}$ is assumed. In a previous study [3] we

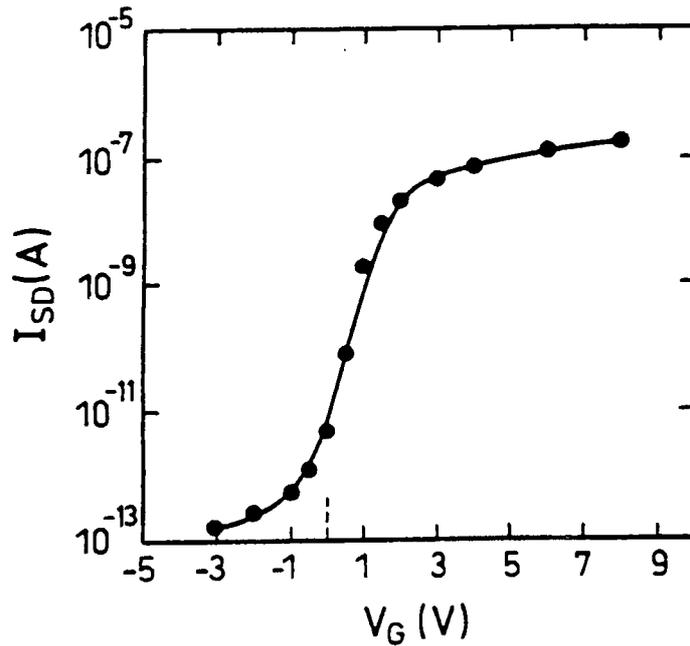


Figure 5: Transfer characteristic $I_{\text{SD}}(V_G)$. Data points: experimental result from Ref. [4] Solid line: fit with a non-uniform $N(E,x)$. Parameters see text.

obtained a good fit to the same experimental data using $V_{\text{FB}} = 0$ and a different set of

parameters, namely $N_{10} = 5 \cdot 10^{15} / \text{eV cm}^3$, $N_{20} = 5 \cdot 10^{16} / \text{eV cm}^3$, $\alpha = 200 \text{ \AA}$ and $\epsilon = \infty$. Due to the latter parameter which characterizes an energy-independent density of defect states, this $N(E,x)$ function cannot be used to fit the $N_i(E)$ data. This does, however, not mean that the parameters used in Figs. 4 and 5 are the only ones which give a good fit to both kinds of experimental data. In Ref. [3] we showed that for a large range of α values one can find values of N_{20} such that the transfer characteristic remains virtually unchanged. It is obvious from Figs. 1 and 3 that this also holds for $N_i(E)$.

3. Conclusions

Our model calculations show that the transfer characteristics, $I_{SD}(V_G)$, of amorphous-silicon thin-film transistors and also the effective density of interface states, $N_i(E)$, are consistent with a spatially and energetically non-uniform distribution of defect states, $N(E,x)$, in the a-Si:H film. $N_i(E)$ depends markedly on the energy dependence of $N(E,x)$. Neither $I_{SD}(V_G)$ nor $N_i(E)$ depend sensitively on the spatial distribution of the deep gap states.

References

- 1 W.E. Spear, and P.G. LeComber, 1972, J. Non-Cryst. Solids, 8-10, 727.
- 2 M.J. Powell, and J. Pritchard, 1983, J. Appl. Phys., 54, 3244.
- 3 Rosari Saleh, R. Schumacher and P. Thomas, 1990, Phil. Mag. B 61, 263.
- 4 N. Nickel, W. Fuhs and H. Mell, 1990, Phil. Mag. B 61, 251.
- 5 J.G. Simmons and L.S. Wei, 1974, Solid St. Electron., 17, 117.
- 6 X. Xu, A. Morimoto, M. Kumeda and T. Shimizu, 1987, Jap. J. appl. Phys., 26, L1818.

4. Stabilität von kompensierten Filmen aus a-Si:H (B,P)

Untersuchungen der Elektronenspinresonanz (ESR und LESR) an stark kompensierten Filmen a-Si:H(P,B) führten zu dem Schluß, daß in solchen Filmen die lichtinduzierte Defekterzeugung gegenüber undotierten Filmen stark reduziert ist [1]. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß die Träger bevorzugt in den P-Donatorzuständen eingefangen werden, und daß deshalb die Rekombination über die Bandausläufer, die für die Defekterzeugung verantwortlich ist, unterdrückt wird. Diese direkte Beteiligung der Phosphorzustände an der Trägerrekombination haben wir direkt durch Messungen der elektrisch detektierten magnetischen Resonanz (EDMR) nachgewiesen [2]. Die stark kompensierten Filme sind danach, was die Defekterzeugung angeht, ein stabiles Material. Dennoch zeigen solche Filme drastische Änderungen ihrer Transporteigenschaften unter Lichteinwirkung: Die Photoleitfähigkeit nimmt im allgemeinen ab und die Dunkelleitfähigkeit nimmt, anders als bei dem üblichen Staebler-Wronski-Effekt, erheblich zu [3-5]. Es wurden verschiedene Erklärungen für diesen Effekt gegeben: Potentialfluktuationen, die zur Trennung der Ladungsträger führen, und deshalb den Einfang von Trägern in Haftstellen bewirken [3]; Trägereinfang an Bor-Phosphor-Komplexen [4]; spezielle Defektzentren (E-centers)[5]. Alle diese Untersuchungen wurden an stark kompensiertem a-Si:H mit der Fermienergie nahe der Mitte der Energielücke durchgeführt. Wir haben dieses Verhalten hier an kompensierten Filmen, bei denen der Kompensationsgrad und die Dotierung in einem weiten Bereich variiert wurden, untersucht [6,7].

4.1. Experimentelles Vorgehen und Charakterisierung

Die Filme wurden durch Plasmadeposition in einem kapazitiv gekoppelten Reaktor aus unverdünnten SiH₄ auf Substrate aus Corning 7059 bei Bedingungen abgeschieden, die zu Filmen mit optimierten elektronischen Eigenschaften führen. Wir haben verschiedene Probenreihen hergestellt, bei denen der Volumenanteil von Diboran in Silan $v(\text{B}_2\text{H}_6)$ konstant gehalten und der Volumenanteil von Phosphin $v(\text{PH}_3)$ variiert wurde. Wir berichten hier über Resultate zweier Serien von n-leitenden Filmen mit $v(\text{B}_2\text{H}_6) = 30$ bzw. 300 ppm. Die Schichtdicken betragen 0,8 - 1,1 μm . Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden koplanare Elektroden aus Mg aufgedamft.

Zur Ermittlung der Defektdichten wurde die optische Absorption $\alpha(\omega)$ durch Photoleitungsspektroskopie (CPM) gemessen. Um den Einfluß von Adsorbaten und von vorherigen Belichtungen zu vermeiden, wurden die Filme zu Beginn der Messungen jeweils bei 475 K getempert (Zustand A). Die Degradation erfolgte in der Regel mit weißem Licht einer Halogenlampe (mit Wärmeschutzfilter, Intensität 50 mW/cm²). Die Leitfähigkeit nach der Belichtung, Überschußleitfähigkeit σ_E , wurde 15 min nach Abschalten der Belichtung gemessen. Wir haben einige der Proben in HF (5%) geätzt und keine Änderung des σ_E -

Effekts gefunden. Wir schließen daraus, daß diese Zunahme der Leitfähigkeit nach der Belichtung nicht durch eine Oxydschicht an der Oberfläche hervorgerufen wird, sondern daß es sich um einen echten Volumeneffekt handelt.

Die Defektdichte der kompensierten Filme ist ähnlich wie bei Einfachdotierung z.B. mit Phosphor [8] durch die Lage der Fermienergie bestimmt. Fig.1 zeigt als Beispiel die Ergebnisse zweier Serien mit relativ schwacher Bordotierung und als gestrichelte Linie das Ergebnis für Phosphordotierung aus [8]. Dieses Ergebnis belegt die Auffassung, daß die Defektdichte in optimierten amorphen Filmen durch einen Gleichgewichtsprozeß bestimmt wird [8]. Bordotierung oberhalb von etwa $v(\text{B}_2\text{H}_6)=100\text{ppm}$ erzeugt zusätzliche Veränderungen: Die Energielücke nimmt ab und der exponentielle Ausläufer der Absorptionskante wird flacher d.h. der Urbachparameter nimmt zu. In den kompensierten Filmen geschieht dies ohne wesentliche Erhöhung der Defektdichte.

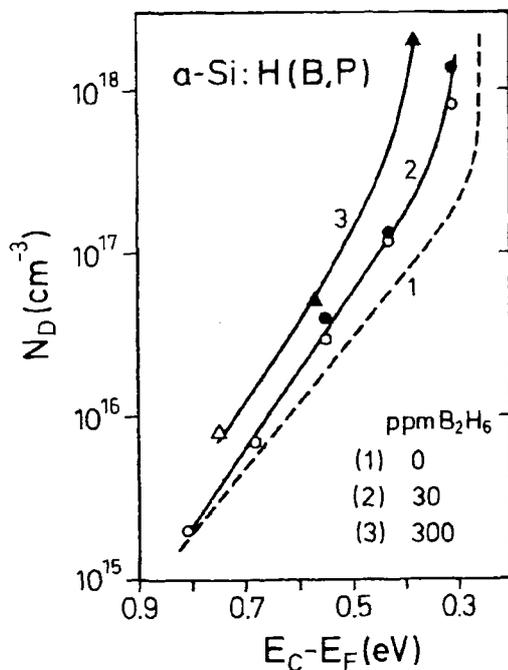


Fig.1
Defektdichte N_D als Funktion der Lage der Fermienergie. (1) Phosphordotierung [8], (2) und (3) 30 und 300 ppm B_2H_6 und verschiedene Konzentrationen an PH_3 .

4.2. Ergebnisse und Diskussion

Fig.2 zeigt für eine Probe mit $E_C - E_F = 0,7$ eV die Änderung der Photoleitfähigkeit σ_{ph} , der Leitfähigkeit nach Abschalten der Belichtung σ_E und der Defektdichte N_D als Funktion der Dauer der Degradation. Der Wert von σ_E wurde dabei jeweils 15 Minuten nach Abschalten der Belichtung ermittelt. Während sich σ_{ph} nur geringfügig ändert, wächst σ_E um mehr als drei Größenordnungen. Schon nach 1s ist σ_E um mehr als einen Faktor 10 größer als die Dunkelleitfähigkeit σ_D , nach 3h erreicht σ_E einen maximalen Wert und fällt dann bei längeren Expositionszeiten ab. Die Defektdichte N_D verhält sich dazu invers: Zunächst bleibt N_D fast unverändert bei einem Wert von $7 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ und steigt dann bei $t > 100\text{s}$ monoton bis

auf $2,5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ nach 80h. Es gibt kein Anzeichen einer Sättigung der Defektdichte. Diese Zunahme der Defektdichte verläuft damit ähnlich wie in undotierten Filmen. Das Verhalten in Fig.2 zeigt, daß in kompensierten Filmen bei Belichtung zwei voneinander unabhängige Prozesse ablaufen: Die normale lichtinduzierte Defekterzeugung und die Erhöhung der Leitfähigkeit. Für eine Deutung ist wichtig, daß die Leitfähigkeitserhöhung nur an n-leitenden Filmen auftritt. Wir schreiben den Effekt deshalb speziellen Zentren (E-Zentren) zu, die bei Belichtung entweder ein Elektron abgeben oder ein Loch einfangen und so die Konzentration der Majoritätsträger erhöhen. Daraus resultiert eine Verschiebung der Fermi-energie um einen Betrag ΔE_F zum Leitungsband hin. Die negative Überschlußladung und die Defekte entstehen offenbar in verschiedenen Prozessen. Das geht auch aus dem Verhalten in Fig.3 hervor. Kurve 1 stellt den Zusammenhang von σ_E und N_D während der Beleuchtung dar (A→B). Kurve 2 wurde bei der Ausheilung gemessen (B→A), bei der die Probe jeweils 5 Minuten bei Temperaturen zwischen 320 und 470K getempert wurden. Das Ergebnis ist unvereinbar mit jedem Modell, bei dem die negative Überschlußladung, die für die Verschiebung der Fermienergie zum Leitungsband verantwortlich ist, und die Defekte im gleichen Prozeß erzeugt werden. Die Daten legen vielmehr nahe, daß zwei verschiedene Zentren unabhängig voneinander erzeugt werden, und daß diese Zentren bei Temperung auch in unterschiedlicher Weise ausheilen.

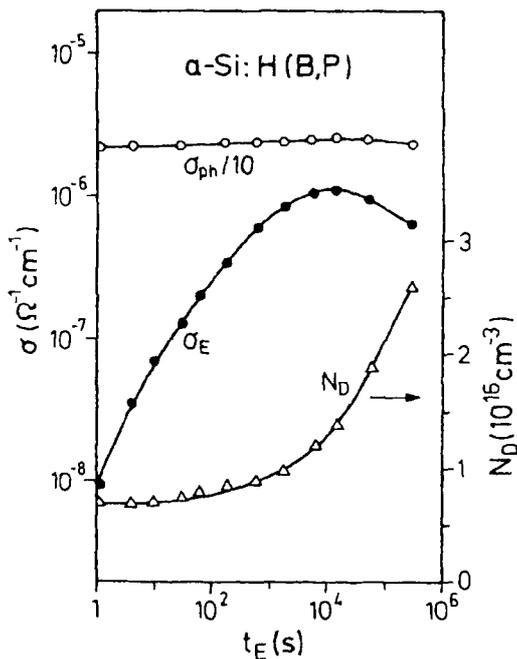


Fig.2
Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit σ_{ph} , der Leitfähigkeit σ_E nach Belichtung und der Defektdichte N_D von der Belichtungszeit. Dotierung: 30 vppm B_2H_6 und 150 vppm PH_3 .

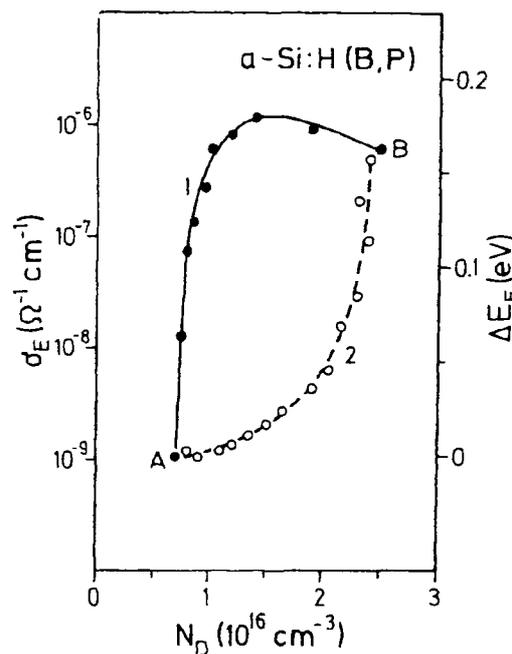


Fig.3
Zusammenhang von σ_E und N_D für die Degradation (1) und für die Ausheilung (2). Rechte Skala: Aus Gl.(1) berechnete Änderung der Fermienergie ΔE_F .

Die Zunahme der Leitfähigkeit σ_E entsteht durch eine negative Überschußladung $-eN_E$, die hauptsächlich in Zuständen oberhalb der Fermienergie im Zustand A lokalisiert ist. N_E bedeutet dabei die Anzahldichte der erzeugten Zentren. Dadurch ergibt sich eine Verschiebung der Fermienergie ΔE_F , die man aus der Dunkelleitfähigkeit σ_D im Zustand A und aus der Leitfähigkeit σ_E nach Belichtung im Zustand B berechnen kann

$$\Delta E_F = kT \ln \left(\frac{\sigma_E}{\sigma_D} \right) \quad (1)$$

Fig.3 zeigt die in diesem Experiment erreichten Verschiebungen als Ordinatenkala. Nimmt man vereinfachend an, daß die Zustandsdichte im Bereich der Fermienergie $g(E_F)$ konstant ist, so läßt sich die Verschiebung der Fermienergie ausdrücken durch

$$\Delta E_F = \frac{N_E}{g(E_F)} \quad (2)$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen läßt sich das Verhalten in Fig.2 und 3 folgendermaßen interpretieren: N_E wächst zunächst annähernd linear bei kurzen Belichtungszeiten ($t_E < 10s$) und tendiert zur Sättigung oberhalb von $t_E \approx 10^4s$; die Erzeugung von Defekten erfolgt zeitlich verzögert, und da dabei $g(E_F)$ ansteigt, nimmt ΔE_F bei langen Zeiten $t > 10^4s$ ab. Beziehung (2) erlaubt eine Abschätzung für N_E : Mit $g(E_F) \approx 10^{16} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ und dem experimentell ermittelten Wert von maximal $\Delta E_F = 0,18 \text{ eV}$ erhält man für N_E einen Wert von lediglich $2 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$. Die Konzentration der Zentren, die für die großen Leitfähigkeitsänderungen verantwortlich ist, ist danach erstaunlich niedrig. Wie Beziehung (2) zeigt, liegt das an dem niedrigen Wert der Zustandsdichte.

Wir haben den Einfluß der Lage der Fermienergie auf σ_E der n-leitenden Proben im Zustand A untersucht. Dazu wurde bei konstantem Borgehalt im Gasgemisch $v(\text{B}_2\text{H}_6)$ die Volumenkonzentration $v(\text{PH}_3)$ variiert. Die Kurven 1 und 2 in Fig.4 repräsentieren Serien von Proben mit $v(\text{B}_2\text{H}_6) = 30 \text{ ppm}$ bzw. 300 ppm . σ_E wurde hier nach einer 15 stündigen Belichtung mit weißem Licht gemessen. ΔE_F ist in beiden Serien trotz des erheblich verschiedenen Borgehaltes sehr ähnlich. Der Effekt hat seinen größten Wert bei $E_C - E_F \approx 0,7 \text{ eV}$ und fällt ab, wenn das Fermi-niveau zum Leitungsband hin verschoben wird. Der Effekt ist jedoch bis zu $E_C - E_F \approx 0,3 \text{ eV}$ klar beobachtbar. Dieser Abfall könnte durch eine Zunahme von $g(E_F)$ zustandekommen (she.z.B.Fig.1). Man kann allerdings auch nicht ausschließen, daß sich auch N_E ändert.

Zur Untersuchung der Kinetik des σ_E -Effekts haben wir die Filme bei verschiedenen Temperaturen während einer festen Zeit t_E belichtet und den Abfall von σ_E nach Abschalten der

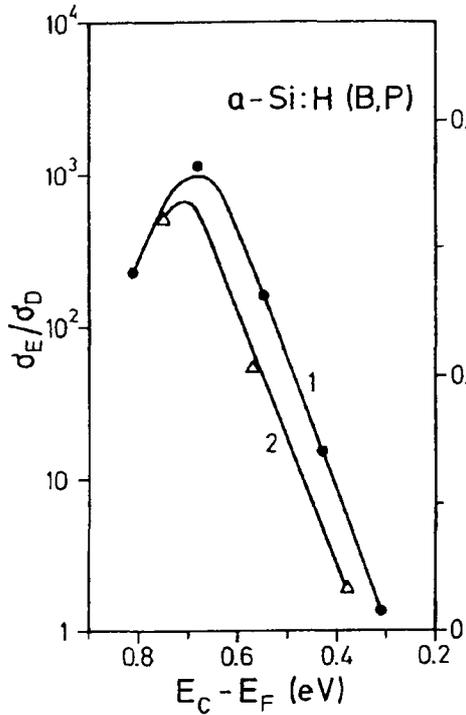


Fig.4

Die Abhängigkeit von σ_E/σ_D und ΔE_F von $E_C - E_F$ für Bor-dotierte Proben. (1) 30vppm B_2H_6 , (2) und 300vppm B_2H_6 .

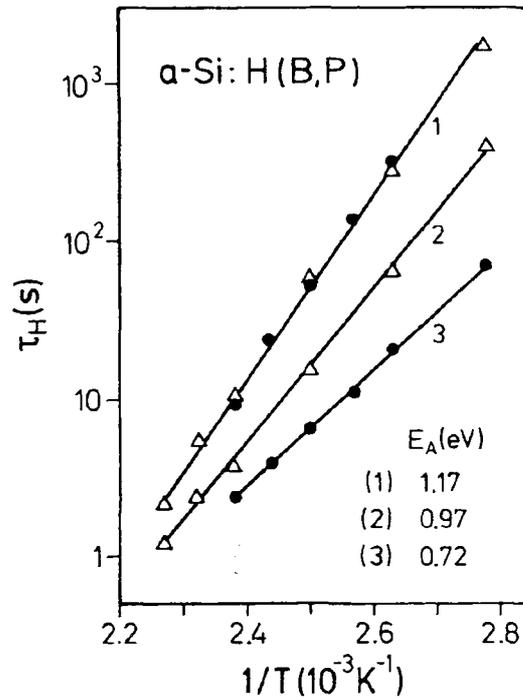


Fig.5

Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_H von ΔE_F (1) und σ_E (2 und 3). Details siehe Text.

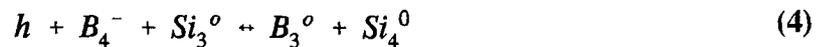
Belichtung aufgezeichnet. Wir fanden für den Abfall von ΔE_F ein stretched-exponential Verhalten gemäß

$$\Delta E_F = \Delta E_{F0} \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (3)$$

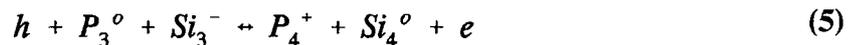
Wie im Falle der lichtinduzierten Defekte ergibt sich für den Parameter $\beta \approx 0,6$. Der Anfangswert ΔE_{F0} hängt exponentiell von der Temperatur ab mit einer Aktivierungsenergie von etwa 0,04 eV. In früheren Untersuchungen wurde zur Charakterisierung des Ausheilverhaltens die Zeit τ_H für einen Abfall von σ_E um einen Faktor 2 bestimmt. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß es sinnvoller ist, die charakteristische Zeit τ_H aus dem Abfall von ΔE_F zu definieren. Kurve 1 in Fig.5 zeigt ein solches Ergebnis für zwei verschiedene Beleuchtungsbedingungen: (a) 15 min, weißes Licht, 50 mW/cm^2 und (b) 10 s, 2 eV, $0,5 \text{ mW/cm}^2$. Das Ergebnis, daß die Daten auf einer Geraden liegen, deutet darauf hin, daß sich während des Abklingvorgangs $g(E_F)$ nicht wesentlich ändert und daß deshalb der Abfall der metastabilen E-Zentren beobachtet wird. Offenbar ist der Ausheilvorgang mit einer Aktivierungsenergie von etwa 1,2 eV verknüpft. Verwendet man stattdessen zur Bestimmung von τ_H die Leitfähigkeit σ_E , so erhält man zwei verschiedene Geraden (2 und 3 in Fig.5) mit zwei verschiede-

nen Werten für die Ausheilenergie. Dies zeigt, daß es sinnvoll ist, zur Auswertung der Daten die Änderung von ΔE_F zu betrachten. Extrapoliert man die Gerade 1 nach 300 K, so ergibt sich $\tau_H = 5 \cdot 10^6 \text{ s} \approx 50 \text{ d}$ für den Ausheilprozeß der E-Zentren. Dagegen ist der Ausheilprozeß für σ_E erheblich kürzer, die Extrapolation der Geraden 3 ergibt in Übereinstimmung mit dem Experiment einen Wert von $\tau_H = 7 \cdot 10^3 \text{ s} \approx 2 \text{ h}$.

Diese großen Werte der Ausheilenergie von 1,2 eV deuten darauf hin, daß der relevante Prozeß kein einfacher elektronischer Trappingprozess ist. Dieses Verhalten legt vielmehr nahe, daß der Träger-einfang von einer strukturellen Relaxation begleitet ist, die eine Änderung der lokalen Bindungskonfiguration von Dotieratomen oder Defekten bewirkt. Da die Leitfähigkeitserhöhung in n-leitendem Material auftritt, nehmen wir an, daß der primäre Prozeß der Einfang eines Lochs ist. Dies könnte z.B. in der folgenden Reaktion geschehen, die durch einfachen Bindungswechsel ablaufen kann:



In diesem Fall wäre das Zentrum ein Akzeptor-Defekt-Paar und der Einfang eines Lochs würde die Deaktivierung des Akzeptors und das Verschwinden des Defekts bewirken. Ein solcher Prozeß benötigt zusätzlich die Verschiebung von Wasserstoffatomen. Natürlich sind auch kompliziertere Defektreaktionen denkbar, die mehrere Si-Atome einschließen. Ebenso kann eine lichtinduzierte Aktivierung von P-Donatoren zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit in n-leitendem Material führen. In der Tat gibt es experimentelle Hinweise auf die Existenz eines solchen Effekts [9]. Vorstellbar ist z.B. die folgende Reaktion:



Diese Reaktion beschreibt eine Änderung der Bindungskonfiguration eines Phosphoratoms als Resultat eines Locheneinfangs in einem Phosphor-Defekt-Komplex.

4.3. Schlußfolgerungen

Unsere Untersuchungen zeigen, daß es in kompensierten Filmen zwei unabhängige Ursachen lichtinduzierter reversibler Änderungen gibt:

- (1) Die bekannte Defekterzeugung, die unterdrückt wird, wenn bei hoher Dotierung die Rekombination über die Phosphorzustände abläuft.
- (2) Eine Änderung der Dotiereffizienz, die als Folge des Löchereinfangs in Akzeptor-Defekt- oder Donator-Defekt-Komplexen entsteht.

Eine Änderung der Dotiereffizienz kann natürlich auch bei einfach dotiertem Material auftreten und kann auch für die hochdotierten Randschichten in den pin-Zellen wichtig sein. Allerdings sind die Verschiebungen der Fermienergie weit geringer. Wegen der niedrigen Zustandsdichte in der Energielücke reagieren kompensierte Filme dagegen erheblich empfind-

licher. Eine Änderung der Konzentration der relevanten Zentren um nur 10^{15} cm^{-3} kann hier zu einer beträchtlichen Verschiebung der Fermienergie führen.

- [1] M.Stutzmann, D.K.Biegelsen und R.A.Street, Phys.Rev.B35 (1987) 5666
- [2] K.Lips und W.Fuhs, Phil.Mag.B65(1991)945
- [3] H.Mell und W.Beyer, J.Non-Cryst.Solids 59/60 (1983) 405
- [4] S.C.Agarwal und S.Guha, Phys.Rev.B32 (1985) 8469
- [5] B.S.Yoo, Y.H.Song und C.Lee, Phys.Rev.B41 (1990)1078
- [6] J.K.Rath,W.Fuhs und H.Mell, J.Non-Cryst.Solids 137(1991)279
- [7] J.K.Rath, B. Hackenbuchner,W.Fuhs und H.Mell, AIP Conf.Proceed.234(1991)98
- [8] K.Pierz, W. Fuhs und H.Mell, Phil.Mag.B63(1991)123
- [9] A.Glade, J.Beichler und H.Mell, J. Non-Cryst.Solids 77/78 (1985)397

5. Structural properties of Li-doped hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H)^{*)}

Hydrogenated amorphous silicon films doped inter-stitially by in-diffusion of lithium after film deposition shows all signatures of n-type doping and are an interesting alternative to substitutional phosphorus-doping. Many electronic properties are quite similar to P-doped a-Si:H: The temperature dependence of dark conductivity and thermoelectric power¹ as well as the increase of the photoconductivity when the Fermi level is shifted towards the conduction band². In both substitutionally and interstitially doped films the same correlation between the dangling-bond defect density and the Fermi-level position E_C-E_F exists which is also found after stepwise out-diffusion of lithium³. This has shown that the formation of defects is independent of the type of donor and it supports the idea of defect equilibration in doped a-Si:H.

In contrast to these similarities, Li-diffused a-Si:H with a Fermi-level position in the upper half of the gap shows a new ESR-signal at $g \approx 2.0061$ ⁴. This signal is presumably correlated with Li-precipitations occurring mainly in the surface and interface region of films which contain high Li-concentrations. Compared to the electronic properties of Li-doped a-Si:H, little is known about the structural properties and the bonding configurations of Li in a-Si:H. These latter questions are addressed in the present paper.

5.1. Sample Preparation

Undoped a-Si:H films of $1\mu\text{m}$ thickness were deposited on quartz and crystalline-silicon substrates by rf-glow discharge of SiH_4 under optimized conditions³ at a substrate temperature $T_s=250^\circ\text{C}$ and were then pre-annealed at 350°C for 1h. At $T_D=230^\circ\text{C}$ (320°C), respectively, nominal Li concentrations of about 5% were evaporated onto the surface of the films and allowed to diffuse into the samples for about 2h (1h). Afterwards the films were rinsed in HF and water to remove remaining Li-Oxyde and metallic Li from the surface. Undoped reference samples were prepared using the same pre-annealing and HF treatment.

SIMS analysis yielded an average Li concentration of $\approx 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ in the bulk of films with $T_D=230^\circ\text{C}$ and $\approx 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ in those with $T_D=320^\circ\text{C}$. In the surface and interface region of the films the Li density is about one order of magnitude larger. This is a general observation in Li-diffused a-Si:H films^{4,5}.

^{*)} Zusammenarbeit mit M.Stutzmann, S.Zollner und C.Brillerty (MPI Stuttgart) und W.Beyer (ISI Jülich)

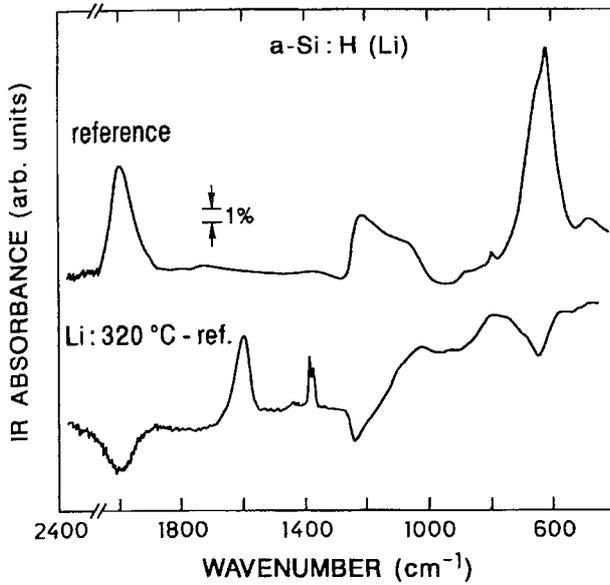


Fig.1: Infrared absorption spectra of an undoped a-Si:H reference film (above) and the difference spectrum of a Li-doped ($T_D=320^\circ\text{C}$) and a reference film (below).

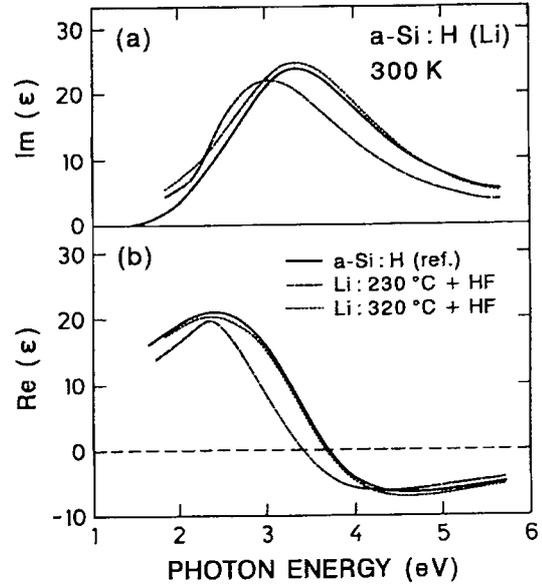


Fig.2: Real- and imaginary part of the dielectric function ϵ as measured by ellipsometry for the undoped reference film and two Li-doped films with $T_D=230^\circ\text{C}$, 320°C .

5.3. Results and Discussion

The infrared spectra of Li-diffused films prepared at $T_D=230^\circ\text{C}$ and 320°C look very similar and show new interesting features. For example in Fig.1 (lower curve) we have plotted the difference spectrum of a Li-diffused film with $T_D=320^\circ\text{C}$ and a reference sample. This spectrum clearly reveals two new absorption modes at frequencies of about 1600 cm^{-1} and 1400 cm^{-1} . The frequency of about 1400 cm^{-1} agrees well with that of free LiH molecules (1406 cm^{-1}) so that it is most likely due to LiH which has formed in microvoids. The observed splitting of the 1400 cm^{-1} band could indicate that LiH molecules exist in slightly different environments (e.g. voids of different size). The second absorption peak at about 1600 cm^{-1} is believed to originate from the OH bending mode in LiOH which should be similar to that of H_2O found at 1595 cm^{-1} . Another possibility is that LiOH is present in water-decorated form ($\text{LiOH}\cdot n(\text{H}_2\text{O})$) and that the 1600 cm^{-1} band is due to the decorating water molecules whose oscillator strength is enhanced by the polar LiOH molecule. Both new modes seem to be surface related since they disappear after strong HF treatment.

Another interesting feature are the Si-O related bands between 1050 and 1200 cm^{-1} in the spectrum of the undoped reference sample, Fig.1 (upper curve). As seen in the difference spectrum (lower curve) the interstitial oxygen vibrations at frequencies from 1050 to 1100 cm^{-1} seem to be unaffected by Li diffusion. In contrast to this, the SiO_2 mode at about 1200 cm^{-1} is decreased. Since stoichiometric SiO_2 exists mainly at the interface to the Si substrate, this seems to indicate that the high Li concentration at the interface seen in

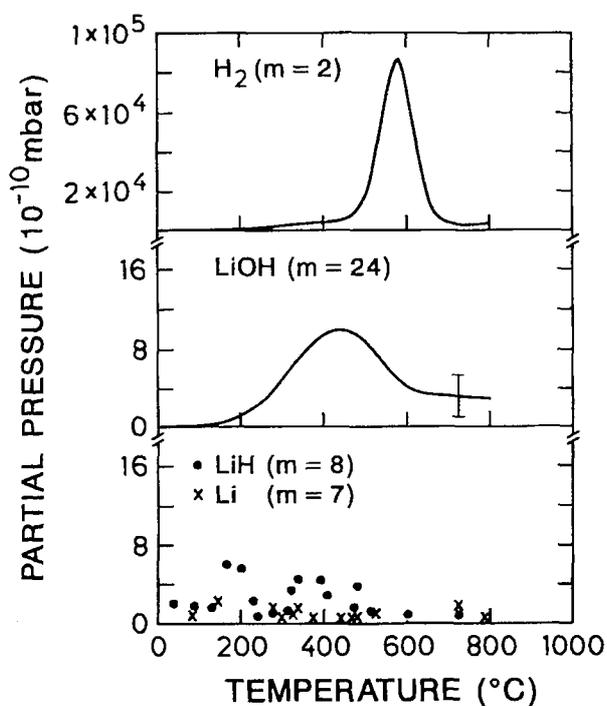


Fig.3: Thermal effusion of Li-doped a-Si:H films with $T_D=360^\circ\text{C}$

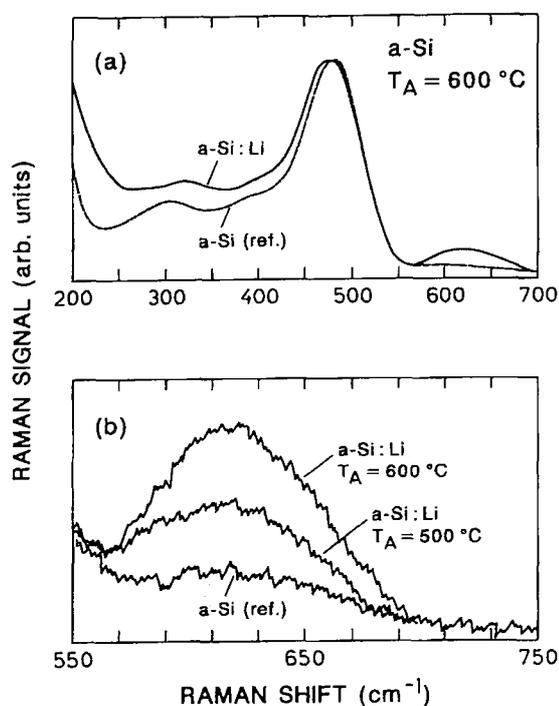


Fig.4: Raman scattering spectra of a pre-annealed ($T_A=600^\circ\text{C}$) reference film and two Li-doped films (pre-annealed at $T_A=500^\circ\text{C}$ and $T_A=600^\circ\text{C}$, respectively).

SIMS react with the oxide under formation of Li_xO complexes. Unfortunately, we were not able to clearly resolve a particular LiO-related vibration for example the $(\text{LiO})^+$ complex which is seen in crystalline silicon at $\approx 1000\text{ cm}^{-1}$ and is known to act as a shallow donor⁶. The occurrence of $(\text{LiO})^+$ in a-Si:H obviously would be of importance for an understanding of the Li-doping mechanism since the actual donor site or configuration is not known.

Furthermore, we observe a decrease of the SiH related vibration modes at 2000 cm^{-1} and 630 cm^{-1} as seen in the difference spectrum, Fig.1 (lower curve). Since the films were pre-annealed at a temperature higher than T_D , this decrease cannot be due to thermal hydrogen effusion (see also the H effusion data in Fig.3a). Instead, a reaction between Li and bonded H must have occurred. The simplest reaction is the Li-induced release of hydrogen followed by the formation of LiOH or LiH. Another possible reaction could be an exchange of Li and bonded H under the formation of SiLi. We did not observe a vibrational mode in the infrared spectra which could be definitely assigned to SiLi, but some evidence from Raman spectroscopy will be discussed later.

An additional form of lithium in a-Si:H which has been discussed as a potential reservoir for interstitial Li are small clusters or larger precipitations of metallic Li⁴. By optical spectroscopy we were able to see a strong increase of spherical structures with diameters up to $1\text{ }\mu\text{m}$ in Li-diffused a-Si:H. The existence of metallic clusters in a-Si:H

should have consequences e.g. for the optical properties of the samples. In fact, we have observed a change of the dielectric response in the visible spectral region between 2 eV and 3 eV for both types of Li-doped films as shown in Fig.2. The change in the dielectric functions can be described by an additional contribution due to a metallic system with a plasma frequency of about 2.5 eV. Such a low value can be expected for small Li spheres embedded in the polarizable Si-matrix ($\epsilon \approx 10$).

Note that the spectra of the sample with $T_D=230^\circ\text{C}$ show a larger discrepancy with respect to the reference sample than the one with $T_D=320^\circ\text{C}$. This indicates that for the lower T_D the film is strongly affected although the Li concentration is smaller in this film. This suggests that at higher diffusion temperatures Li precipitates in smaller clusters so that the change of the Si-network structure is smaller. This conclusion is confirmed by the results on Li^+ -implanted a-Si:H⁴ which show no ESR signal at $g \approx 2.0061$. The reason probably is that Li is distributed in the form of isolated ions or small units of Li atoms.

Heating of the samples at temperatures above T_D leads to out-diffusion of lithium as indicated by the decrease of the dark conductivity. The results of the thermal effusion measurements in Fig.3 show that Li effuses in a broad temperature range mainly as LiOH which is probably formed after out-diffusion by reacting with residual water in the system. Also small bursts of Li and LiH were observed. The onset of the LiOH effusion at $T \approx 150^\circ\text{C}$ indicates the start of macroscopic Li diffusion in the film. At about 420°C the out-diffusion of Li reaches a maximum. At higher temperature the normal H_2 effusion takes place which is known to lead to irreversible changes of the structure and to the formation of voids. They probably act as effective internal Li sinks and reduce the Li out-diffusion via the surface.

To test the importance of internal voids for the Li diffusion we diffused Li at $T_D=230^\circ\text{C}$ into pre-annealed films ($T_A=500^\circ\text{C}$ and 600°C , respectively). The pre-annealing removed most of the hydrogen. After in-diffusion again a strongly altered dielectric response was observed by spectroscopic ellipsometry, indicating again the occurrence of a large concentration of Li clusters. In addition, several new features were seen in the Raman spectra of these dehydrogenated samples.

The normalized Raman spectra of a Li-doped and a reference sample (both were pre-annealed at the same temperature, $T_A=600^\circ\text{C}$) are compared in Fig.4a. The spectrum of the a-Si:Li film shows a relative increase of the Raman scattering at frequencies below 400 cm^{-1} (LO and LA phonon regime) and a broadening of the TO-phonon peak at 480 cm^{-1} . These changes indicate a strong decrease of the Si-network order due to Li precipitation. They also show that up to this pre-annealing temperature no crystallization took place.

A second interesting observation is a new broad Raman peak at frequencies around 620 cm^{-1} which rises with increasing T_A as shown in Fig.4b. We attribute this absorption to

a SiLi alloy which is correlated with the increasing Li precipitation. Observation of this peak is difficult in hydrogenated samples because there is an overlap with the Si-H bending modes at 630 cm^{-1} .

It is also interesting to note that these dehydrogenated, Li-diffused films show a strong enhancement of the Raman scattering efficiency (by a factor of about two) which can be related to the change of the dielectric function at the Raman laser frequency. This effect will be discussed in more detail elsewhere.

The present data show that lithium in Li-diffused a-Si:H films occurs in a number of different configurations. New vibrational modes suggest the formation of LiH and most likely LiOH in the near surface layer. A reaction with interstitial oxygen or oxidized interfaces possibly leads to Li_xO complexes. In addition, strong changes of the dielectric function confirm that metallic Li precipitates in clusters. The results suggest a decrease of the cluster size with increasing diffusion temperature. In the dehydrogenated films voids act as effective pre-precipitation centers, and increasing accumulation of Li produces structural changes of the Si network. This is connected with an alloying of Si and Li as indicated by a new Raman mode attributed to SiLi vibrations.

References

1. W. Beyer and R. Fischer, *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977) 850.
2. B. Hoheisel, R. Fischer and J. Stuke, *Journ. de Phys.* C4 (1981) 819.
3. K. Pierz, W. Fuhs and H. Mell, *Phil. Mag.* B 63 (1991) 123.
4. K. Winer and R.A. Street, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 2272.
5. K. Pierz, W. Fuhs and H. Mell, *Proc. 19th Intern. Conf. on the Physics of Semicond.*, ed. by W. Zawadzki (Warsaw: PIOP) (1989) 1609.
6. R.M. Chrenko, R.S. McDonald and E.M. Pell, *Phys. Rev.* 138 (1965) A 1775.

6. Electronic properties of amorphous carbon (a-C:H)

Hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) has received considerable attention due to its remarkable mechanical properties [1]. There is also a number of studies dealing with the electronic properties of this material [2]. Often a-C:H is compared with a-Si:H and often the models which were developed for a-Si:H and related amorphous semiconductors are applied to a-C:H. An example is the relationship between the photoluminescence efficiency and the defect density as measured by electron spin resonance [3]. In the present study we varied the properties of both "diamond-like" and "polymer-like" a-C:H films in a wide range by changing the deposition conditions. We characterize these samples by measurements of the optical absorption, electron spin resonance and photoluminescence and search for distinct correlations between these properties.

6.1. Experimental Details

The samples were prepared by the decomposition of acetylene in a capacitively coupled rf-glow-discharge system working at a frequency of 13.56 MHz which originally was designed for the production of high-quality a-Si:H films. In this system the substrates are mounted on a grounded plate which in conjunction with a plasma confining stainless steel cylinder forms the larger electrode (anode, surface area ratio 4:1). Since the surface of the anode is only bombarded by low-energy ions we obtained soft, polymer-like a-C:H films which in the following are denoted as anode-type samples. In order to obtain also hard diamond-like a-C:H films we replaced the powered electrode plate by a shielded cup whose surface is by a factor of 5 larger than that of the grounded substrate holder. Thus the substrate holder became the cathode which is bombarded by high-energy ions [4]. The a-C:H films deposited by this modified electrode configuration are denoted as cathode-type samples. To further change the film properties we varied the gas pressure during deposition, p_d and the rf-voltage amplitude, V_{rf} . The values of these parameters and of the deposition rate, r , are listed in table 1. All films used in this study were deposited on quartz or Corning-7059 substrates kept at room temperature ($T=300K$).

The optical absorption constant α was determined by photothermal deflection spectroscopy (PDS) with an excitation energy ranging from 0.5 to 3 eV. The ESR measurements were performed using a Bruker X-band spectrometer at room temperature with an incident microwave power of 0.2mW. At this temperature we do not observe any saturation effects. For the photoluminescence experiments, the samples were also kept at room temperature and excited with the 3.0 eV multi-line of a krypton ion laser at a power density of 200mW/cm². The signal was detected by a photomultiplier with an extended S-20 characteristic and the spectra were corrected for the system response.

sample	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
p_d/Pa	0.5	1	1.5	3	5	5	5	10
V_{rf}/V	530	530	530	530	530	400	270	270
r/nms^{-1}	0.17	0.33	0.45	0.61	0.63	0.44	0.19	0.25
E_{03}/eV	1.4	1.6	1.75	1.87	2.05	2.13	2.15	2.23

sample	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
p_d/Pa	0.7	3	5	6	7	10	15
V_{rf}/V	670	400	230	230	230	230	160
r/nms^{-1}	0.29	0.38	0.17	0.25	0.37	0.86	0.53
E_{03}/eV	0.8	1.1	1.4	1.56	1.65	1.8	2.0

Table1: Deposition parameters and optical gap of anode-type (A1-A8) and cathode-type (C1-C7) a-C:H films. p_d is the pressure during deposition, V_{rf} the rf-voltage amplitude, r the deposition rate and E_{03} the photon energy $h\nu$ at which the optical absorption constant α equals 10^3cm^{-1} .

6.2. Results and discussion

Fig.1 displays PDS spectra of a series of cathode-type a-C:H films. In this series the pressure during deposition, p_d , was varied from 0.7 to 15 Pa. The larger p_d the more the absorption is shifted towards higher photon energies, $h\nu$, indicating the increase of the bandgap. For all samples α increases almost exponentially with increasing $h\nu$ which reminds of the Urbach tail in the absorption spectrum of hydrogenated amorphous silicon films (a-Si:H). Similar behaviour is observed for anode-type films which are more transparent than the cathode-type films deposited at the same pressure. We denote the characteristic energy of the straight lines in Fig.1 as E_0 and define an optical gap by E_{03} , the energy at which $\alpha=10^3\text{cm}^{-1}$. The value of E_{03} for all samples investigated is listed in table 1. It is surprising that E_0 is the same for anode and cathode type films and is also practically independent of E_{03} (Fig.2). Dischler et al. [5] reported on qualitatively similar results from transmission and reflection measurements which, however, indicate a systematic increase of E_0 with E_{03} from 0.2 to 0.3eV (Fig. 72 in ref.[2]).

It is generally accepted that a-C:H is composed of sp^2 -bonded clusters embedded in a sp^3 -bonded matrix which is diamond-like in cathode-type films and polymer-like in anode-type films, respectively. Therefore, the electronic structure consists of σ states arising from sp^3 and sp^2 sites and π states from sp^2 sites. The occupied π and empty π^* states which are less

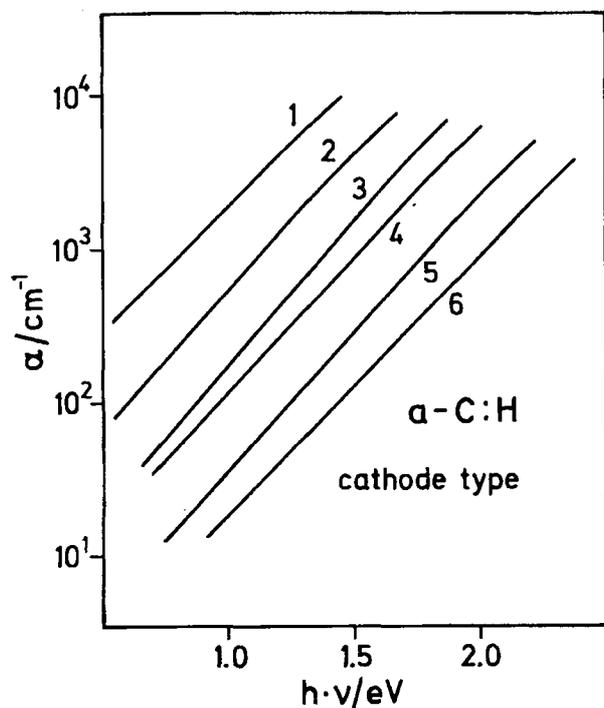


Figure 1. PDS spectra of a series of cathode-type films.

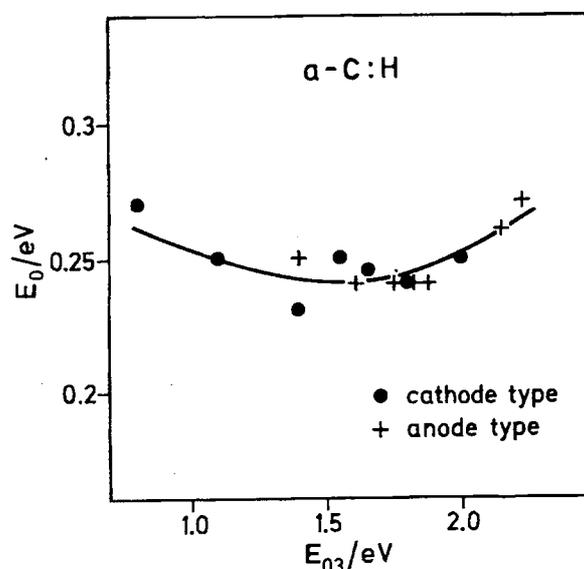


Figure 2. Urbach energy E_0 as a function of the optical gap E_{03} .

separated in energy than σ and σ^* because of their weaker bonding are considered to be symmetrically around the Fermi energy. Their bandgaps (π - π^* separation) vary inversely with the cluster size being inversely proportional to the square root of the number of aromatic rings in a cluster, M . Because of the wide gap of the σ states ($>6\text{eV}$) the matrix acts as a tunnel barrier between graphitic clusters and forces the π states to localize within their cluster [2]. Therefore optical transitions in the energy range investigated here occur within one and the same cluster. A broad range of cluster sizes gives rise to a variety of local optical bandgaps and thus to a broad Urbach tail. In contrast, in $a\text{-Si:H}$ the much steeper Urbach tail ($E_0 \approx 0.05\text{eV}$) is due to fluctuations in the short range order. The negligible variation of E_0 in Fig.2 is very surprising in view of the large change in local bandgaps or ring numbers M indicated by the change of E_{03} ($50 > M > 10$). Obviously the distribution of M values changes in a very particular way within our series of films. The reason for this is not yet clear.

The ESR spectra of all films exhibit a single resonance at $g \approx 2.0027$. This g -value is comparable to those values previously found in similar material [6,7]. The spectra observed by Miller and Mc Kenzie [6] had a halfwidth of about 2 G and appeared as a shoulder on a much broader signal. We observe a single resonance the linewidth of which depends strongly on the preparation conditions (Fig.3). For the cathode-type films we find a strong increase of ΔH_{pp} from 2.7 G to 20.4 G with increasing optical gap (full curve). A similar variation of ΔH_{pp} was reported by Kleber et al. [8]. These authors analysed their data assuming that the ESR signal is Gaussian and that ΔH_{pp} is determined by the strength of the dipolar interaction with the hydrogen nuclei in a cluster. In our samples, however, the lineshape is

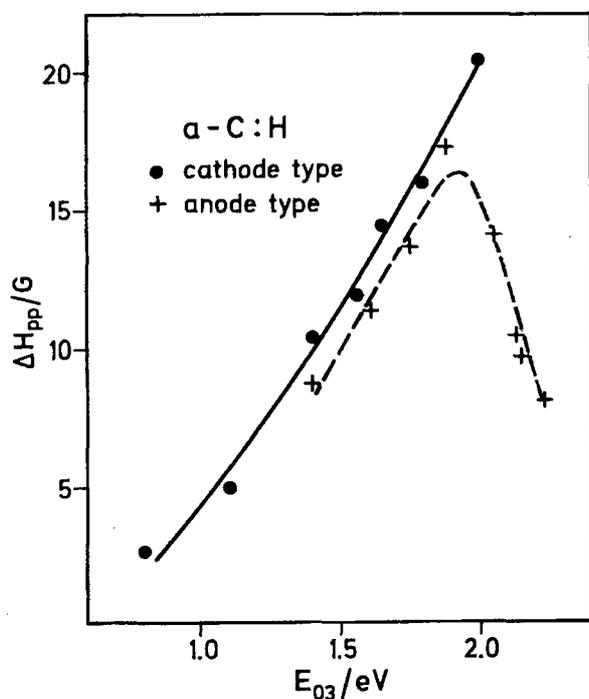


Figure 3. Variation of the ESR linewidth ΔH_{pp} with the optical gap.

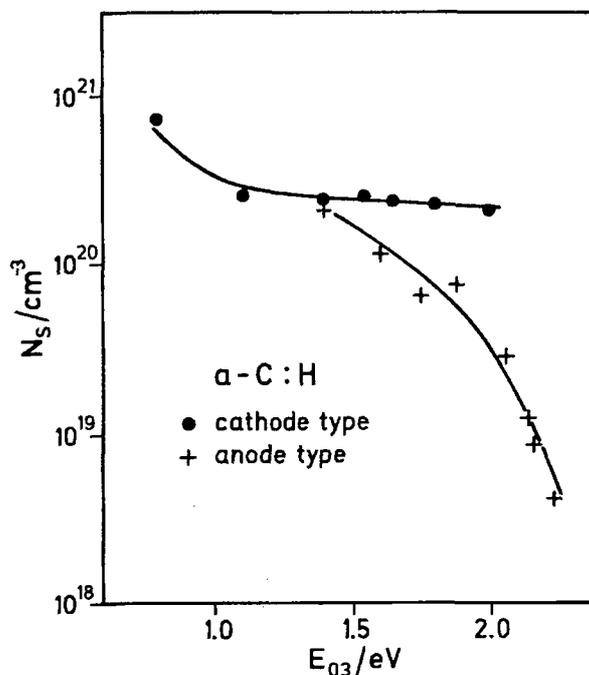


Figure 4. Dependence of the ESR spin density N_s on E_{03} .

clearly Lorentzian. A possible mechanism which is consistent with this type of lineshape is exchange-narrowing [6]. It could contribute to the observed decrease of ΔH_{pp} with decreasing E_{03} since with increasing cluster size the unpaired electrons become more delocalized [6]. A second reason for the decrease of ΔH_{pp} could be that the hydrogen content in large clusters is smaller than in small ones [8]. The anode-type films behave differently: ΔH_{pp} increases from 8.7 to 17.2G (dashed curve) similarly as for cathodic films but decreases above $E_0 \approx 1.9\text{eV}$. At the moment we cannot decide whether this decrease also occurs in cathode-type samples at somewhat higher values of E_{03} since we did not succeed to deposit such kind of films with $E_{03} > 1.9\text{eV}$. In terms of exchange narrowing the decrease of ΔH_{pp} for $E_{03} > 1.9\text{eV}$ would indicate that the spins are no longer localized at a single graphitic cluster but are able to tunnel to neighbouring clusters.

Figure 4 displays the dependence of the ESR spin density N_s on E_{03} . The hard cathode-type films have very high values of N_s near $2 \cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$ and there is only very little variation with the band gap. On the other hand the anode-type samples reveal a significant variation of N_s . In this series the spin density drops from $2 \cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$ down to $4 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$ when the optical gap becomes wider (dashed curve). The ESR signal of a-C:H films has been attributed to graphitic clusters with an odd number of π orbitals [2]. These give rise to a singly occupied level at midgap and thus to a paramagnetic state. The spin density N_s then could be determined by a chemical equilibrium between even- and odd-membered sp^2 -bonded clusters, the creation energy of the latter ones being somewhat larger [2]. However, the different dependence on E_{03} in diamond- and polymer-like films (Fig.4) suggests that $N_s = N_{\text{odd}}$ is

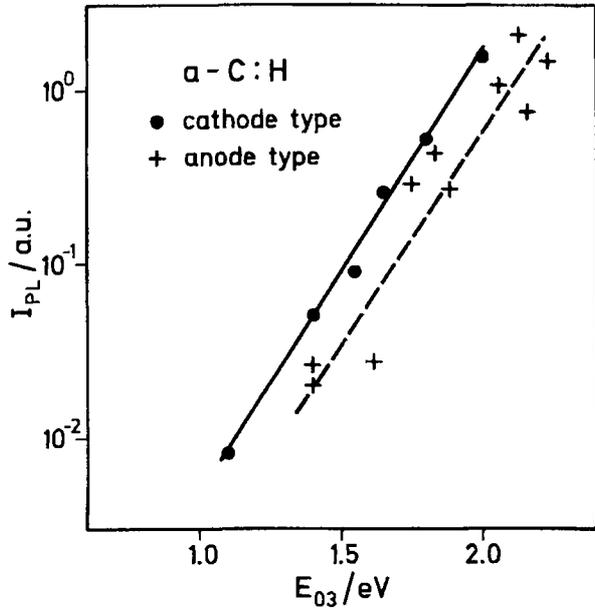


Figure 5. Photoluminescence intensity I_{PL} in arbitrary units as a function of the optical gap E_{03} .

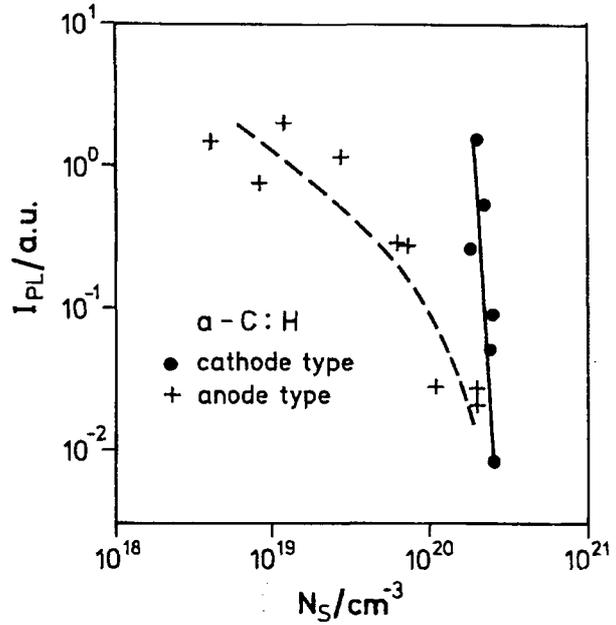


Figure 6. Correlation between photoluminescence intensity I_{PL} and ESR spin density N_s .

determined by some other effect, for instance by the strain imposed on the graphitic clusters by the surrounding matrix. It appears likely that such strain is larger in the diamond-like films so that also N_s is larger as observed experimentally (Fig.4).

In spite of the very high values of N_s all films show photoluminescence (PL) at room temperature. The peak energy increases from 1.7 to 2.1eV with increasing E_{03} and is independent of the excitation energy (3.0 or 3.6eV, respectively). The halfwidth of all spectra is about 0.8eV. In Fig.5 I_{PL} is plotted in arbitrary units as function of the optical gap E_{03} . Both for cathode- and anode-type films the PL intensity increases exponentially with increasing E_{03} , being somewhat smaller for the anode-type samples (dashed curve). This almost uniform behaviour is surprising considering the large differences in the ESR data from Fig4. It indicates that different from the well established behaviour in a-Si:H there is no well-defined correlation between the photoluminescence and the paramagnetic states. This is confirmed by Fig.6 in which I_{PL} is plotted as a function of N_s . In anode-type films I_{PL} decreases continuously with increasing N_s which is qualitatively similar to the behaviour of a-Si:H [10]. However, a completely different behaviour is displayed by cathode-type films. Here I_{PL} is enhanced over more than 2 orders of magnitude while N_s remains constant at about $2 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$. Such behaviour suggests that, unlike in a-Si:H the paramagnetic states are not the dominant recombination centers and do not limit the PL efficiency.

Studies of recombination in carbon-rich a-Si/C alloys led to the same conclusion [9]. It has been found [9] that I_{PL} does not depend on temperature and is not reduced by high fields. This suggests that optical excitation and recombination occur in one and the same cluster. According to Fig.5 the PL efficiency decreases when E_{03} decreases. This raises the question: Does I_{PL} decrease since the cluster size increases? It is conceivable that the probability for

radiative recombination is smaller in larger clusters since the optical matrix element is smaller. Moreover, the larger number of electronic states and of phonon frequencies may favour non-radiative recombination.

Reyes-Mena et al.[12] found two regimes in the dependence of I_{PL} on N_s in polymer-like samples: at low spin density I_{PL} is independent of N_s but decreases steeply towards high spin densities. However, the samples used in that study had only spin densities between 10^{15} and 10^{19}cm^{-3} . These values are comparable to those obtained in a-Si:H-films. For that reason the model of nonradiative recombination in a-Si:H [10] is used with dangling bonds being the only nonradiative recombination centers. In addition these authors [12] propose that additional recombination mechanisms may be involved since the data for films prepared at high RF power are not consistent with the first model.

In our films the spin densities are up to 2 orders of magnitude higher than in a-Si:H. In a-Si:H films the optical absorption spectrum shows a shoulder arising from optical transitions which involve defect levels. In undoped samples the height of this shoulder is closely related to the ESR spin density. In a-C:H films there is no detectable defect absorption (Fig.1), as was first noted by Dasgupta et al. [11]. This is also consistent with the graphitic-cluster model [2]. Since optical transitions to higher levels are in the same cluster, defect absorption occurs at similar energy as the absorption in a non-defect cluster of comparable size and thus does not create sub-gap absorption.

6.3. Conclusions

Amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films with a wide range of properties, both diamond like and polymer like, were deposited from C_2H_2 in a rf-discharge reactor. They were characterized by the following quantities: the optical gap energy E_{03} , Urbach tail energy E_0 ; linewidth ΔH_{pp} and spin density N_s of the ESR line; intensity I_{PL} , bandwidth W_{PL} and peak energy E_{PL} of the photoluminescence band. We find a pronounced decrease of I_{PL} with decreasing E_{03} . There is, however, no distinct correlation between I_{PL} and N_s indicating that paramagnetic centers in a-C:H are not the dominant centers for non-radiative recombination. The results are discussed in terms of the graphitic-cluster model, in which the strong variation of film properties is attributed to changes of the average cluster size.

References

- [1] For a review see P.Koidl, Ch.Wild, B.Dischler, J.Wagner and R.Ramsteiner, *Mat. Science Forum* 52/53 (1989) 41.
- [2] For a review see: J.Robertson, *Prog.Solid St.Chem.* 21 (1991) 199 and *J. Non-Cryst. Solids*, 137/138 (1991) 825.
- [3] J.Wagner and P.Lautenschläger, *J. Appl. Phys.*59 (1986) 2044.

- [4] Ch.Wild and P.Koidl, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 505.
- [5] B.Dischler, A.Bubenzer and P.Koidl, *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983) 636.
- [6] D.J.Miller and D.R. McKenzie, *Thin Solid Films*, 108 (1983) 257.
- [7] R.A.Gambino and J.A.Thompson, *Solid State Comm.*, 34 (1980) 15.
- [8] R.Kleber, K.Jung, H.Ehrhardt, J.Mühling, K.Breuer, H.Metz, F.Engelke, *Thin Solid Films*, 205 (1991) 274.
- [9] S.Liedtke, K.Lips, M.Bort, K.Jahn and W.Fuhs, *J.Non-Cryst.Solids*, 114 (1989) 522.
- [10] R.A.Street, *Semiconductors and Semimetals*, Vol.21, Part B 197.
- [11] D.Dasgupta, F.Demichelis, C.F.Pirri and A.Tagliaferro, *Phys.Rev.B*, 43 (1991) 2131.
- [12] A. Reyes-Mena, R.Asomoza, J.Gonzalez-Hernandez and S.S.Chao, *J.Ncn-Cryst.Solids*, 114 (1989) 310.

7. Geminate Rekombination in amorphem Silizium (a-Si:H)

Es wird allgemein davon ausgegangen, daß photogenerierte Ladungsträger bei tiefer Temperatur durch Hopping-Prozesse in ihren jeweiligen Bandausläufern thermalisieren bis sie in tiefen Zuständen der Bandausläufer lokalisiert werden. Der entscheidende Rekombinationsschritt erfolgt dann als Tunnelprozeß aus dem Leitungsbandausläufer in den Valenzbandausläufer. Die Überschußenergie wird bei diesem Übergang als Photon emittiert. Dies führt bei tiefer Temperatur zu einer Photolumineszenzbande mit einer energetischen Breite von etwa 0,3eV und einem Maximum zwischen 1,3eV und 1,4eV. Die Quantenausbeute dieser Emission liegt bei tiefen Temperaturen und niedrigen Defektdichten nahe bei 1. Die Lebensdauer τ eines Elektron-Loch Paares, welches über einen solchen strahlenden Tunnelprozeß rekombiniert, ist gegeben durch

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{2R}{a}\right) \quad (1)$$

Dabei bezeichnet R den Intrapaarabstand. Für den Vorfaktor verwendet man den für erlaubte Dipolübergänge üblichen Wert von $\tau_0 = 10^{-8}$ s. Die Ausdehnung der Wellenfunktion des Elektrons in den Leitungsbandzuständen wird durch die Lokalisierungslänge a beschrieben, deren Wert zu $a = 10\text{Å} - 12\text{Å}$ abgeschätzt wird /1/.

Für die Beschreibung des strahlenden Prozesses sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden, die zu einem unterschiedlichen kinetischen Verhalten führen:

- Im geminate-pair Modell /1/ wird angenommen, daß sich die generierten Elektron-Loch Paare während der Thermalisation nicht trennen und somit die Rekombination zwischen lokalisierten korrelierten Paaren stattfindet. Die experimentell gefundene breite Verteilung von Lebensdauern $P(\tau)$ wird dabei durch die Verteilung der Intrapaarabstände erklärt, welche aufgrund der statistischen Bewegung der Träger während der Thermalisation entsteht. Wesentlich ist, daß in diesem Modell die Lebensdauerverteilung der Paare von der Generationsrate G unabhängig ist.

- Im distant-pair Modell /2/ bleibt die Korrelation der Elektron-Loch Paare nicht erhalten. Die Paare werden während der Thermalisierungsphase räumlich getrennt und die Rekombination erfolgt mit dem jeweils nächsten Nachbarn. In diesem Fall wird die Abstandsverteilung der Rekombinationspartner in starkem Maße von der Dichte der Ladungsträger abhängen. Dieser Unterschied in der Abhängigkeit der Lebensdauerverteilung von der Generationsrate bietet die Möglichkeit, die Gültigkeit beider Modelle zu untersuchen.

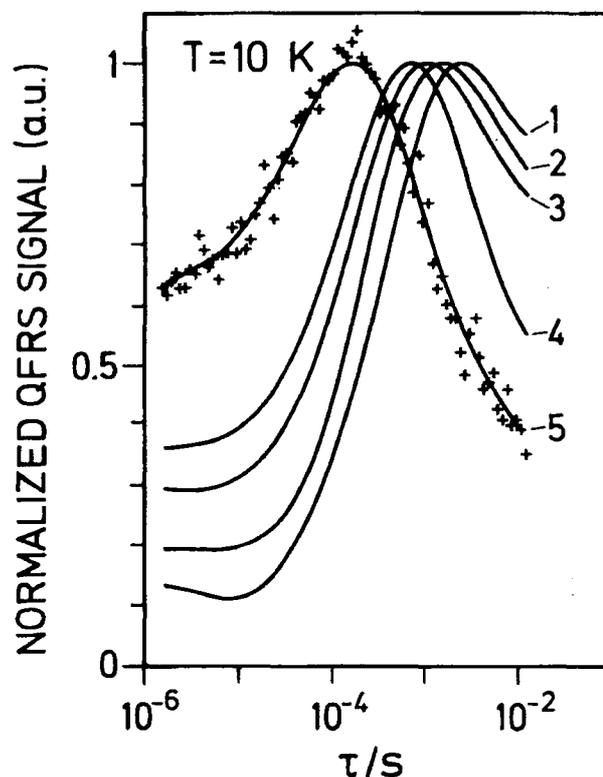
Zur Untersuchung von $P(\tau)$ werden zwei Methoden verwendet: Die zeitaufgelöste Spektroskopie (TRS) /3/ und die frequenz aufgelöste Spektroskopie (FRS) /4, 5, 6/. Diese Methoden unterscheiden sich grundlegend. In der TRS wird die Probe mit einem kurzen

Lichtblitz bestrahlt und die Lebensdauerverteilung aus dem Abklingverhalten der Photolumineszenz errechnet. Charakteristisch für diese Technik ist, daß sich die Ladungsträgerdichte während der Messung ändert. Man mißt also die Lebensdauerverteilung einer sich in extremem Ungleichgewicht befindlichen Trägerverteilung. Im Gegensatz dazu arbeitet die FRS unter quasistationären Bedingungen. Eine konstant gehaltene Grundbelichtung ergibt eine konstante, leicht einstellbare Ladungsträgerverteilung. Eine zusätzliche schwache, sinusförmig modulierte Anregung dient der Bestimmung der Lebensdauer. Bisherige Untersuchungen mittels FRS geben keine Hinweise auf einen Bereich, in dem geminate Rekombination dominant ist: Das Maximum der Lebensdauerverteilung $P(\tau)$ verschiebt sich mit abnehmender Generationsrate kontinuierlich zu längeren Zeiten. In den hier vorgestellten Untersuchungen haben wir die Photonenflußdichte bis auf $5 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ erniedrigt. Dies entspricht einer Generationsrate von $G = 10^{16} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ und ist somit um rund drei Größenordnungen kleiner als in früheren Experimenten /6/. Parallel zu diesen Untersuchungen haben wir Messungen der lichtinduzierten Spinresonanz (LESR) in Abhängigkeit von der Generationsrate durchgeführt. Wir konnten mit diesen Experimenten zeigen, daß im Falle geringer Anregungsdichten unter Gleichgewichtsbedingungen geminate Rekombination vorliegt.

7.1 Experimentelles Vorgehen

Die hier gezeigten Photolumineszenzmessungen wurden an $1 \mu\text{m}$ dicken undotierten a-Si:H Filmen ausgeführt. Die Proben wurden unter Standardbedingungen durch Plasma-CVD aus unverdünntem Silan abgeschieden. Die Spindichten der Proben lagen bei 10^{16}cm^{-3} . Die Proben befanden sich auf einem Kryostaten-Kühlfinger, dessen Temperatur bei 10K gehalten wurde. Die Photolumineszenz wurde durch einen He-Ne Laserstrahl angeregt (1,96eV), der mit einer Modulationstiefe von 20% sinusförmig moduliert wurde. Die Frequenz der Modulation wurde im Bereich 5Hz bis 100kHz variiert. Die spektral integrierte Photolumineszenz wurde in Lock-in Technik mit Hilfe eines gekühlten Ge-Detektors gemessen. Der Lock-in Verstärker wurde 90° -phasenverschoben zur Anregungsmodulation betrieben (QFRS). Auf diese Weise gibt das FRS-Signal gemäß Dunstan et al. /4/ direkt die Lebensdauerverteilung wieder.

Die LESR-Messungen wurden in einem Standard Spektrometer bei 30 K durchgeführt. Um das beleuchtete Volumen exakt zu bestimmen, benutzten wir Proben unterschiedlicher Dicke und Licht verschiedener Photonenenergie (1.78, 1.83 und 1.99eV), was unterschiedlichen Eindringtiefen entspricht. Dieses Vorgehen ist notwendig, um die lichtinduzierte Spindichte sowie die Generationsrate exakt zu bestimmen.



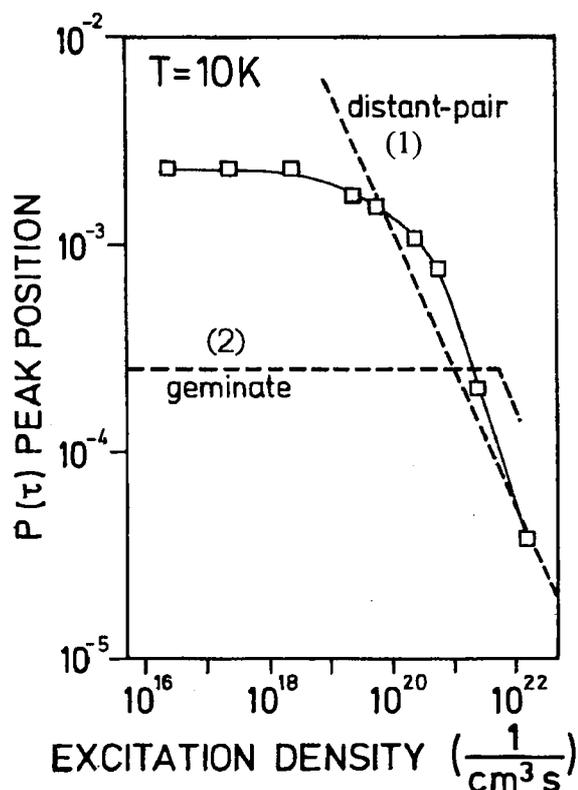
Figur 1. Lebensdauerspektren von a-Si:H für verschiedene Generationsraten: (1) $3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, (2) $2 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, (3) $5 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, (4) $2 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, (5) $10^{22} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$

7.2 Ergebnisse und Diskussion

In Figur 1 sind typische QFRS-Spektren mit der Generationsrate als Parameter dargestellt. Die Kurven sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert. Die Spektren zeigen einen dominanten Peak zwischen 10^{-3} s und 10^{-4} s und eine Schulter, die sich bis zu 10^{-6} s ausdehnt. Für die hier vorgestellte Fragestellung konzentrieren wir uns auf das Verhalten des Hauptpeaks mit der Peaklage τ_m . Die Lebensdauerverteilungen schieben mit zunehmender Generationsrate zu kürzeren Zeiten. Für Generationsraten unterhalb $10^{19} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ zeigen die Spektren jedoch keine Änderungen und liegen übereinander. Trägt man τ_m , die wahrscheinlichste strahlende Lebensdauer der verschiedenen Spektren, in Abhängigkeit von der Generationsrate auf (Fig.2), so lassen sich zwei Bereiche deutlich trennen.

a) Für $G > 5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ wird τ_m für anwachsendes G kleiner. Die Kinetik wird also durch die Konzentration der angeregten Trägerpaare bestimmt. Das Verhalten kann durch ein Potenzgesetz angenähert werden

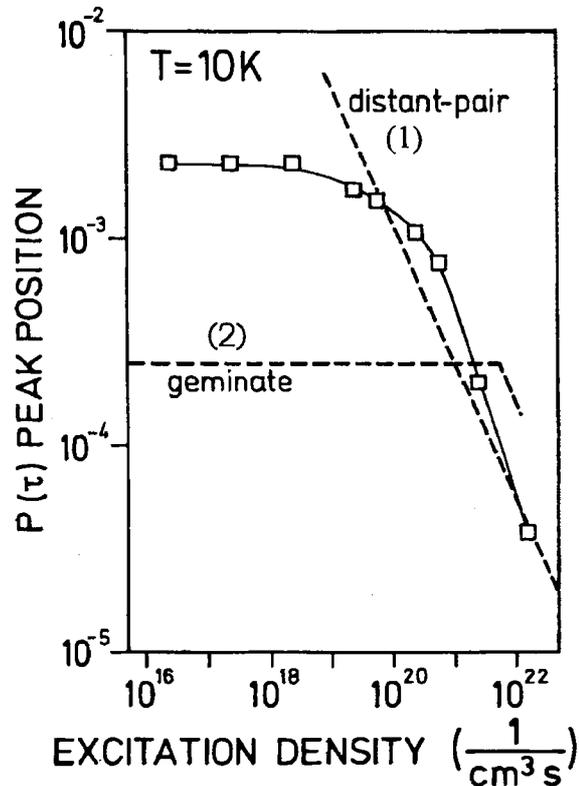
$$\tau_m = G^\alpha \quad \alpha \approx 0,9 \quad (2)$$



Figur 2. Maximum der Lebensdauerverteilung τ_m als Funktion der Anregungsdichte
 (1): Theoret. Vorhersage für die distant-pair Rekombination (Dunstan 1985)
 (2): Daten aus TRS Experimenten (Tsang und Street 1979)

b) Für $G < 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ zeigen die Lebensdauerverteilungen keine Verschiebung und $\tau_m = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ ist über mehr als zwei Größenordnungen von G konstant. In diesem Bereich hängt also die Lebensdauer nicht von der Trägerdichte ab, wie man es erwartet, wenn geminate Rekombination überwiegt.

Ein ähnlicher Übergang in der Rekombinationskinetik wurde schon früher bei TRS-Messungen mit gepulster Anregung festgestellt. In diesen Untersuchungen setzt die Abnahme der mittleren Lebensdauer τ_m ein, wenn die Dichte der pro Puls generierten Ladungsträger 10^{18} cm^{-3} überschreitet. Dies entspricht einer Generationsrate von ungefähr $10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Vergleiche die gestrichelte Linie 2 in Fig. 2 aus /3/). Es ist jedoch nicht klar, inwieweit dieser Übergang dem in den FRS Messungen gefundenen entspricht. Die Situation im Fall hoher Generationsraten ist nämlich außerordentlich kompliziert. Es gibt Hinweise für ein Einsetzen von strahlungsloser Rekombination, die mit einer Abnahme der Quantenausbeute verbunden ist /1,6/. Verschiedene Autoren gehen davon aus, daß bei hohen Generationsraten die strahlungslose Auger-Rekombination bedeutsam wird.

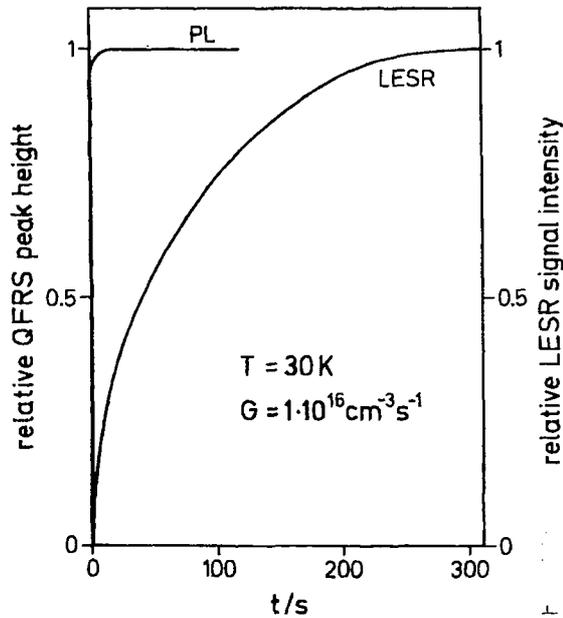


Figur 3. Lichtinduzierte Spindichte (schmale Linie bei $g=0,0044$) als Funktion der Anregungsdichte. E_{ex} bezeichnet die Photonenenergie des Anregungslichtes.

Die theoretischen Vorhersagen von Dunstan im Rahmen des distant-pair Modells (Vergleiche gestrichelte Linie 1 in Figur 1 aus /2/) zeigen für hohe Generationraten hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die physikalische Erklärung für die Abnahme von τ_m mit wachsender Generationsrate G liegt in der Abhängigkeit des τ_m von der stationären Dichte der Ladungsträger in den Bandausläufern. Diese Trägerdichten lassen sich durch lichtinduzierte Elektronenspinresonanz (LESR) messen. Das LESR Spektrum des undotierten a-Si:H besteht aus einer Superposition einer breiten und schmalen Linie, welche den lokalisierten Löchern und Elektronen in den jeweiligen Bandausläufern zugeordnet werden. Derartige Messungen zeigen /1,7/, daß die lichtinduzierte Spindichte n_s stark sublinear von der Generationsrate abhängt.

$$n_s = G^\beta \quad \beta = 0,15 - 0,20 \quad (3)$$

In Fig. 3 ist die Spindichte der schmalen Elektronenlinie ($g = 2,0044$, $\Delta H = 5G$) als Funktion der Generationsrate dargestellt. Die breite Resonanz des Valenzbandausläufers verhält sich in gleicher Weise. Das wesentliche Ergebnis ist, daß sich die sublineare Abhängigkeit bis zu den niedrigsten Generationenraten fortsetzt, daß also im geminate und im distant-pair Bereich die gleiche Intensitätsabhängigkeit gilt. Für hohe Generationenraten wird dieses Verhalten erwartet, wenn sowohl Photolumineszenz als auch LESR die gleiche Trägerpopulation detektieren, nämlich diejenige, deren Konzentration durch die strahlende Lebensdauer bestimmt ist. Da in diesem Fall $n_s = G \cdot \tau_m$ Gültigkeit hat, sind die Gleichungen



Figur 4. Anstieg der Photolumineszenz-Intensität und der LESR Spindichte n_s bei Anschalten des Lichtes für eine Generationsrate von $10^{16} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$. Der Gleichgewichtswert von n_s beträgt $2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$.

(2) und (3) konsistent. Ein solches Verhalten ist typisch für distant-pair Rekombination: Der mittlere Intrapaarabstand wird dabei durch die Gleichgewichtskonzentration bestimmt, $r_m = 0.5 \cdot n_s^{-1/3}$, und deshalb wird die Lebensdauer mit anwachsendem n_s stark abnehmen (Gl.1).

Fig. 3 zeigt nun, daß sich die sublineare Abhängigkeit mit dem Exponenten $\beta = 0,2$ auch in Bereiche geringer Generationsraten erstreckt. Das ist deshalb erstaunlich, weil Fig.2 in eindeutiger Weise eine Änderung der Rekombinationskinetik anzeigt. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Trägerkonzentration in diesem Bereich geringer Generationsraten nicht durch die im FRS Experiment ermittelte Lebensdauer τ_m bestimmt sein kann. Dieser Zusammenhang wird auch deutlich bei Vergleich des transienten Verhaltens der Photolumineszenz und der LESR-Spindichte. Schaltet man die Anregung ab, so fallen bei hohen Generationsraten I_{PL} und n_s zunächst beide mit kleiner Zeitkonstanten ab. Dem schnellen Abfall von n_s am Anfang folgt jedoch ein außerordentlich langsamer Abklingprozeß, der die Existenz einer eingefrorenen metastabilen Ladungsträgerverteilung nahelegt [9]. Im Fall der kleinen Generationraten finden wir dagegen nur für die PL-Intensität einen schnellen Abfall, während die Abnahme der Spindichte n_s dem langsamen Prozeß folgt. Somit haben die Träger in den Bandausläufern, die durch die LESR Messungen detektiert werden, Gleichgewichtslbensdauern, die sehr viel größer sind als die in der Photolumineszenz gemessenen. Dieses Ergebnis führt zu der Schlußfolgerung, daß bei geringen Generationsraten zwei verschiedene Rekombinationsprozesse existieren:

- Die mit kurzen Lebensdauern strahlend rekombinierenden Paare folgen geminate-pair Statistik. Deshalb ist τ_m unabhängig von G.
- Die metastabil getrappten Träger n_s , die man mit LESR detektiert, rekombinieren durch einen Tunnelübergang mit langen Lebensdauern entsprechend dem geringen Wert von n_s .

Das unterschiedliche transiente Verhalten von I_{PL} und n_s wird auch im Anklingverhalten, bei Anschalten des Lichtes deutlich. Während bei hohen Generationsraten beide ihre Gleichgewichtswerte instantan auf der gleichen Zeitskala erreichen, ist das bei kleinen Generationsraten nicht der Fall. Figur 4 zeigt das Ergebnis eines solchen Experiments für die geringe Anregungsdichte von $G=10^{16}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Sowohl für die Messung der transienten Photolumineszenz als auch für die LESR-Messungen wurden die Proben zunächst in absoluter Dunkelheit von 300K auf 30K abgekühlt. Danach wurde das Licht angeschaltet. Dabei wurde insbesondere sichergestellt, daß in beiden Experimenten die gleiche Anregungsdichte verwendet wurde. Für das transiente LESR-Experiment stellten wir das magnetische Feld auf das Maximum der Resonanz ein und detektierten den Anstieg des LESR-Signals während der Beleuchtung. Da die Sensitivität für eine schmale Resonanz größer ist, benutzten wir die e-db Linie für dieses Experiment. Die Anstiegszeit der PL ist kleiner als 0,55s und durch die Zeitkonstante des Lock-in Verstärkers limitiert. Figur 4 zeigt, daß die Anstiegszeit der LESR die der PL-Intensität um Größenordnungen übertrifft. Somit wird deutlich, daß die akkumulierte Ladungsträgerdichte n_s die Anstiegszeit der Photolumineszenz nicht beeinflusst. Die in Figur 4 dargestellte Meßgröße ist das QFRS Signal bei einer Frequenz von 80Hz, welches dem Maximum der Lebensdauervertelung aus Fig.2 bei $\tau_m=2\cdot 10^{-3}\text{s}$ entspricht. Durch Vergleich der Anstiegszeiten bei verschiedenen Modulationsfrequenzen konnten wir sicherstellen, daß die Lebensdauervertelung während des Anstiegs keinen größeren Änderungen unterworfen ist. Das Maximum der Lebensdauervertelung liegt somit schon bei kurzen Zeiten bei dem für den Gleichgewichts-Fall typischen Wert um $\tau_m = 2\cdot 10^{-3}\text{s}$ unabhängig von der Konzentration der akkumulierten Trägerdichte n_s . Diese beträgt nach dem Ergebnis in Fig. 3 und Fig. 4 weniger als $3\cdot 10^{15}\text{cm}^{-3}$ bei $t = 10\text{s}$ und ist damit ungefähr eine Größenordnung kleiner als der Gleichgewichtswert von $n_s = 2\cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$. Wir ziehen daraus den Schluß, daß die Lebensdauervertelung $P(\tau)$ bei niedrigem G unabhängig von n_s ist.

Es ist interessant, die Anzahl der generierten Elektron-Loch Paare mit der Anzahl der generierten Gleichgewichtsladungsträger in den Bandausläufern zu vergleichen. Zum Beispiel ist in diesem Experiment (Fig. 4) nach $t = 10\text{s}$ die Anzahl der Anregungsprozesse 10^{17}cm^{-3} . Jedoch ist die Konzentration der Ladungsträger mit langen Lebensdauern nach 10s nur $n_s=3\cdot 10^{15}\text{cm}^{-3}$ und im Gleichgewicht beträgt der Wert $2\cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$. Die sublineare Abhängigkeit $n_s(G)$ in Fig. 3 zeigt, daß die Lebensdauer dieser Träger durch ihre Dichte bestimmt ist. Aus diesem Vergleich geht hervor, daß die meisten der generierten Ladungsträger in einem geminate Prozeß rekombinieren, dessen Lebensdauer unabhängig von

der Konzentration ist. Somit führt ein Anteil von rund 5 % der Anregungsprozesse zu nicht-geminate Rekombination. Diese Zahl steht in guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen /10, 9/, die ergaben, daß die Konzentration der Ladungsträger mit langen Lebensdauern mit einer Effizienz von weniger als 10 % aufgebaut wird.

Die dargestellten Ergebnisse können konsistent erklärt werden, wenn man annimmt, daß bei geringen Generationsraten der größte Teil der Ladungsträger durch einen geminate Prozeß rekombiniert. Die Existenz der metastabilen Träger zeigt, daß es einigen wenigen der Träger gelingt, zu größeren Abständen zu diffundieren. Wegen des großen Intrapaarabstandes haben diese Träger sehr lange Lebensdauern. Vor kurzem wurde das Problem der simultanen Diffusion und Rekombination von Ladungsträgern in den Bandausläufern theoretisch behandelt /11/. Dabei wurde mit Hilfe von Computer-Simulation für einen geminate Prozeß eine Wahrscheinlichkeitsdichte $\eta(r)$ ermittelt, die die Wahrscheinlichkeit dafür beschreibt, daß ein Elektron sich von seinem Loch bis zu einem Abstand r entfernt, ohne mit ihm zu rekombinieren. Die Ableitung dieser Funktion $P(r)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeitsdichte für ein Elektron-Loch Paar aus einem Intrapaarabstand r strahlend zu rekombinieren und kann daher direkt mit den experimentell gewonnenen Daten verglichen werden. Dazu ist nur die Umrechnung mittels Gleichung 1 erforderlich. Dieser Vergleich zeigt, daß die theoretischen $P(r)$ Verteilungen viel zu breit sind und keinesfalls die experimentellen Kurven beschreiben /12/. Aus Figur 1 folgt mit Hilfe von Gleichung 1, daß die Ladungsträger in einem überraschen schmalen Intervall für die Intrapaar-Abstände rekombinieren. Bisher ist der physikalische Grund für diese Diskrepanz nicht gefunden.

7.3 Literaturverzeichnis

- /1/ Street, R. A., 1984, in: *Semiconductors and Semimetals* Vol. 21B, edited by J. I. Pankove (Orlando: Academic Press)
- /2/ Dunstan, D. J., 1985, *Phil. Mag. B*, **52**, 111.
- /3/ Tsang, C. und Street, R. A., 1979, *Phys. Rev. B*, **19**, 3027.
- /4/ Dunstan, D. J., Depinna, S. P. und Cavenett, B. C., 1982, *J. Phys. C*, **30**, L425.
- /5/ Dunstan, D. J., 1984, *Solid State Commun.*, **49**, 395
- /6/ Bort, M., Carius R., und Fuhs W., 1989, *J-non-crystalline Solids*, **114**, 280.
- /7/ Boulitrop, F. und Dunstan, D. J., 1982, *Solid State Commun.*, **44**, 841.
- /8/ Searle, T. M., 1990, *Phil. Mag. Lett.*, **61**, 251.
- /9/ Carius, R. und Fuhs, W., 1984, *AIP Conf. Proceed.*, **120**, 125.
- /10/ Street, R. A. und Biegelsen, D. K., 1982, *Solid State Commun.*, **44**, 501.
- /11/ Baranovskii, S.D., Fritzsche, H., Levin, E. I., Ruzin, I. M. und Shklovskii, B. I., 1989, *Sov. Phys. JETP.*, **69**, 773
- /12/ Stachowitz, R., Bort, M., Carius, R., Fuhs, W. und Liedtke, S., 1991 *J-non-crystalline Solids*, **137&138**, 551.

8. Microwave-induced resonant changes in transport and recombination in hydrogenated amorphous silicon

The SDPC experiment (spin-dependent photoconductivity) is carried out by recording the changes of the photocurrent when the sample is brought into microwave resonance. This requires that the spin selection rules enter the transition rates between the localized states. In case of unthermalized spins, when the spin coherence time T_C is long compared with the transition time, recombination will be delayed if the spins are parallel. A resonant microwave field destroys the spin coherence and as a consequence the transition rate is enhanced. If the relevant transition leads to the recombination of an excess carrier, a decrease in the lifetime and thus in the photoconductivity is observed (quenching). If hopping among tail states contributes to the conduction, an increase in the conductivity at resonance can occur (enhancement). SDPC, allowing identification of the recombination channels and the participating states, is a very powerful method for studying the recombination kinetics.

8.1 Experimental details

Films of amorphous silicon $1 \mu\text{m}$ thick were prepared by glow-discharge decomposition of silane in a capacitively coupled system under standard conditions which give samples of high quality. The films were deposited on quartz substrates and magnesium contacts were

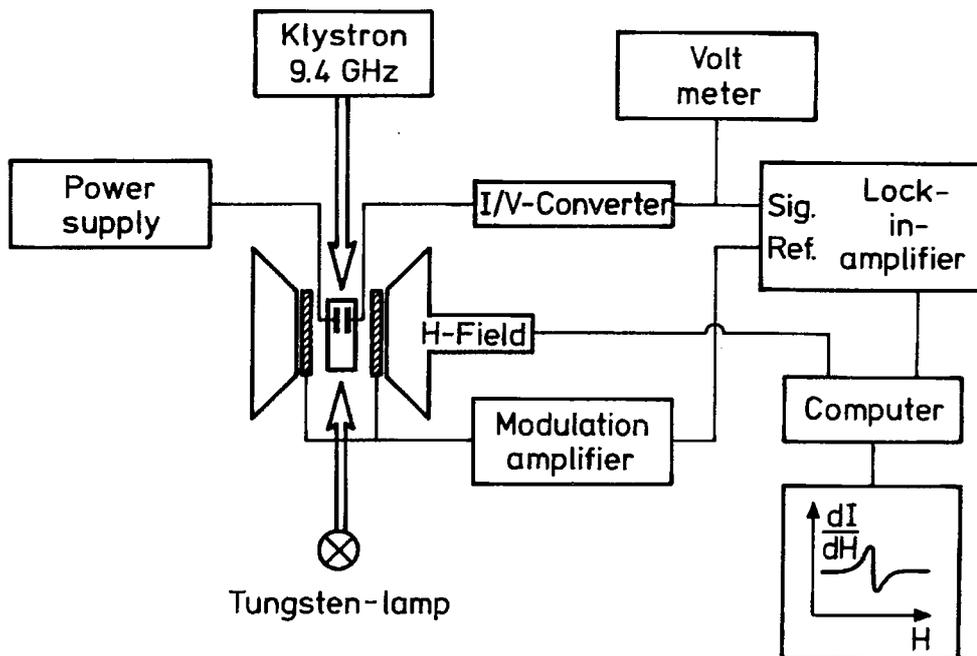


Fig. 1: Experimental set-up (details see text).

deposited in a coplanar arrangement. Additionally, powder samples were used for ESR-measurements. These were deposited on molybdenum foils under the same conditions as the thin films and peeled off after the deposition. The defect density of the films was measured by using the constant-photocurrent method (CPM). The defect density was varied by electron bombardment with electrons of high energy (2 MeV) at 4 K and subsequent stepwise annealing in the temperature range 300-475 K. Figure 1 shows a schematic diagram of the experimental set up of the spin-dependent transport measurements. The films were glued on a sample holder and mounted in the cavity of an X-band spectrometer (Bruker ESP-300). The sample was illuminated through the slots in the cavity wall by a 100 W tungsten halogen lamp. The infrared part of the spectrum was cut off by a filter. While applying microwaves (9.4 GHz, 160 mW) to the sample the photocurrent was monitored as a function of the magnetic field H . To increase the sensitivity the magnetic field was modulated as in conventional ESR measurements and the photocurrent was detected by lock-in technique. The signals at resonance are therefore observed as the derivative $d\sigma/dH$ of the changes of the conductivity. The modulation frequencies used in this experiment were varied between 70 Hz and 10 kHz and in most cases a modulation amplitude of 5 G was used. The temperature of the sample could be varied in the range 100-300 K. Heating effects by absorption of the saturating microwave were checked by monitoring the photoconductivity as a function of temperature with and without the microwave power applied to the sample. At the highest microwave power used this effect amounted to less than 3 K.

A weakness of the magnetic field modulation technique is that signals of low peak to peak intensity and large peak to peak width ΔH_{pp} are hard to detect in the derivative spectrum. To identify the signal in this case overmodulation of the signal and subsequent integration is required. However, effects due to non-resonant changes of the photoconductivity, for example magnetic-field-dependent photoconductivity [1], then have to be very carefully taken into account. These disadvantages can be avoided if the modulation technique is changed to on-off modulation of the microwave power. In this case the spectra directly show the resonant changes of the photoconductivity which have the shape of the microwave absorption curve.

In the following we define the signal intensity as the maximum change of σ at the peak of the microwave absorption curve. In case of the derivative spectra this quantity is obtained by integration of the signals.

8.2 Results and discussion

8.2.1 Lineshapes and assignments in undoped a-Si:H

In undoped a-Si:H two spin-dependent recombination processes have been identified in the photoconductivity [2]. For samples of high defect density a narrow quenching signal was observed ($g = 2.0050$; $\Delta H_{pp} = 10$ G). This line is interpreted as a superposition of the resonances associated with localized band-tail electrons and neutral dangling bonds at $g = 2.0044$ and $g = 2.0055$ respectively. The spin-dependent process therefore is assigned to the tunnelling transition of band-tail electrons into neutral dangling bonds ($e-D^0$). In samples of low defect density a 20 G broad quenching signal was also observed. A careful study of the frequency as well as the temperature dependence revealed that this is a single line with the lineshape and g -value of a hole trapped in the tail of the valence band ($g = 2.01$, $\Delta H_{pp} = 20$ G). Since a similar signal was also found in the spin-dependent dark conductivity of films highly doped with boron, it was assigned to the spin-dependent diffusion of holes through singly occupied tail states to doubly occupied dangling bonds where the final recombination step takes place ($h-D^{\cdot}$).

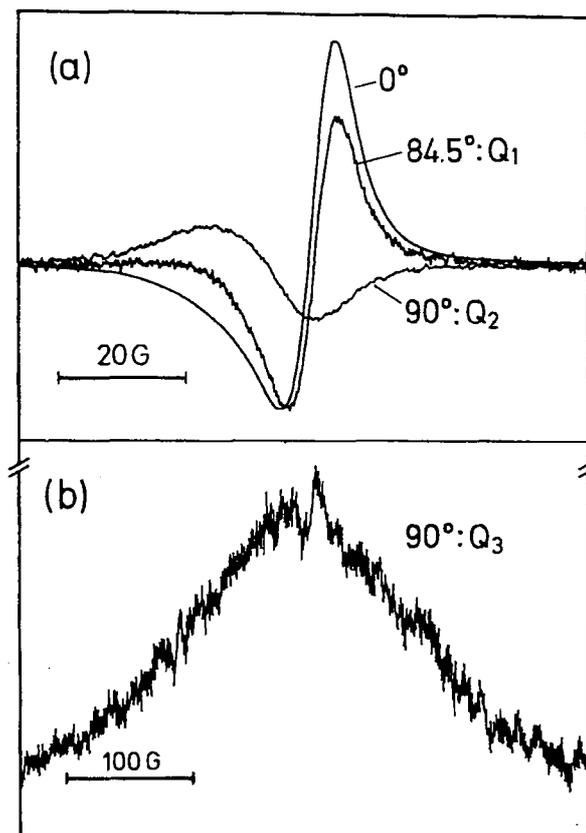


Fig. 2: SDPC spectra of undoped a-Si:H at $T = 160$ K and 5 kHz, where the parameter is the phase setting: (a) field modulation; (b) microwave modulation.

Our measurements confirm these earlier findings but show additional signals. Figure 2(a) shows the signal obtained on an undoped sample of low defect density at 160 K. The signal which is measured in phase with the modulation ($\varphi = 0^\circ$) can be decomposed into two quenching lines Q_1 and Q_2 by a phase shift analysis which is described by Dersch et al. [2]. The quadrature spectrum ($\varphi = 90^\circ$) reveals the Q_2 signal and the Q_1 process is observed at a phase setting $\varphi = 84.5^\circ$ when a modulation frequency $\nu = 5$ kHz is used. From their parameters the two resonances Q_1 and Q_2 can be assigned to the $e\text{-}D^0$ and hole-hole (h-h) resonances respectively. A closer inspection of the spectra reveals a third quenching line not found in the previous studies. Since this line is very broad, it can easily be overlooked in the derivative spectra because it appears as a slight broadening of the wings only. This signal was recently also observed by Brandt and Stutzmann [3] using the magnetic-field-modulation technique. We found this signal in all investigated undoped a-Si:H films. For a proper evaluation of this signal we increased the magnetic field range from 100 G to 500 G and changed the modulation technique from magnetic field to microwave power modulation which gives directly the bell-shaped $\Delta\sigma$ curves as a function of the magnetic field instead of the derivative. Figure 2(b) shows as an example this broad quenching signal Q_3 for a sample with $E_C\text{-}E_F = 0.67$ eV. It was measured at 160 K and, because in this sample the intensity of the Q_2 signal is only very weak, we have the unique possibility of observing the Q_3 line separately in quadrature. This line is best fitted by a Gaussian curve with the line parameters $g = 2.008 \pm 0.003$; $\Delta H_{\text{FWHM}} = 210$ G. The temperature dependence of the signal intensity of the Q_3 signal shows an extraordinary behaviour; the intensity has its maximum at 160 K and the line is hardly observable at 120 K and 250 K. The integrated intensity of this signal at 160 K has about the same value as that of the Q_1 and Q_2 signals in fig. 2(a) which emphasizes the importance of the underlying process in SDPC.

The origin of the Q_3 has been the subject of controversial discussion. A similar structure has been observed in optically detected magnetic resonance (ODMR) by various workers at temperatures below 30 K [4,5]. Yoshida and Morigaki [5] assigned it to $\Delta m = \pm 1$ transitions of triplet excitons. This interpretation was supported by the observation of a resonance at $g \approx 4$ which clearly suggests an assignment to a $\Delta m = \pm 2$ transition of an exciton. Brandt and Stutzmann picked up this interpretation and assigned the Q_3 resonance to Frenkel-type excitons [6]. The radius of these excitons was estimated to be approximately 5 Å. This was calculated under the assumption that the signal is broadened by dipolar spin-spin interaction. An alternative explanation for the ODMR as well as SDPC signal is exchange coupling of electron-hole (e-h) pairs which are trapped in tail states. A broad distribution of (e-h) separations can lead to a distribution of g values causing an inhomogeneously broadened

signal. Such an interpretation is also consistent with the fact that the g values of the resulting signal of exchanged coupled spins is just the average of the g values of the two participating centers (in our case electrons and holes trapped in the tails: $(g_e + g_h)/2 \approx 2.0075$). Recent systematic studies of ODMR as a function of temperature, defect density and Fermi level position [7] lend support to this interpretation.

8.2.2 Lineshape and assignments in doped a-Si:H

Doping with PH_3 shifts the Fermi level towards the conduction-band edge and this is accompanied by a pronounced enhancement of the photoconductivity. Owing to the high position of the Fermi level, the occupation of the tail states has changed and therefore additional lines in the spectra of SDPC are to be expected. In a-Si:H (0.1% PH_3) the SDPC spectra are dominated in the whole investigated temperature range (100-300 K) by a quenching resonance (fig. 3(a)) with line parameters close to the values of the Q_1 signal ($e\text{-}D^0$). It will be shown below that this signal exhibits hyperfine structure and thus consists

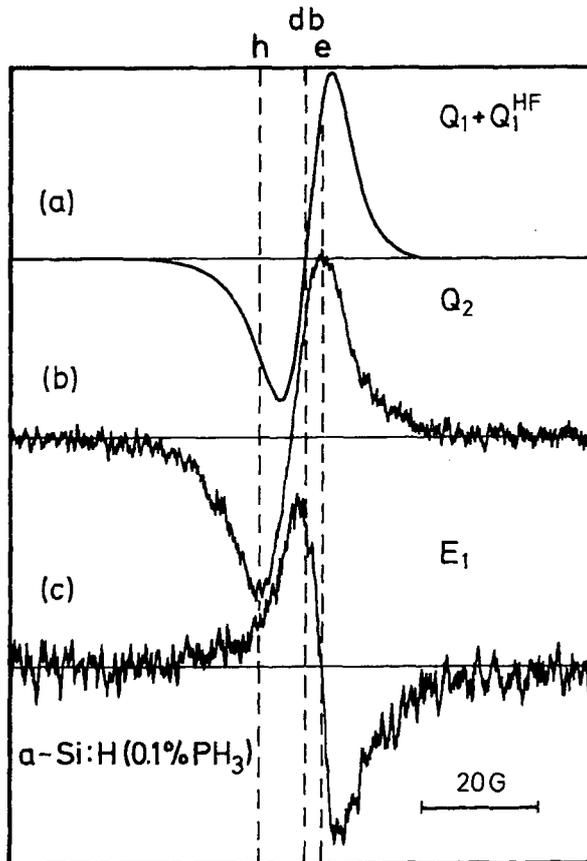


Fig. 3: Field-modulated spectra of a-Si:H doped with 0.1% PH_3 : (a) in-phase; (b) out-of-phase signal; (c) dark conductivity in-phase signal. The signals were measured at (a) 180 K, (b) 110 K and (c) 130 K.

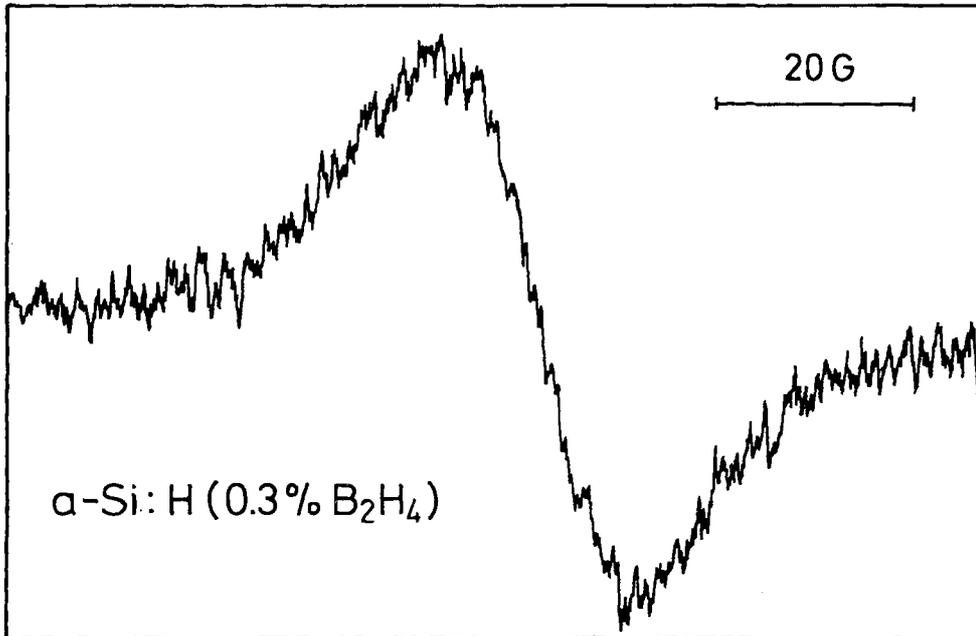


Fig. 4: Resonant changes in the dark conductivity E_2 in boron-doped $a\text{-Si:H}$ (in-phase; $T = 160$ K).

of a superposition: $Q_1 + Q_1^{\text{HF}}$. Hence the tunnelling transition of electrons from band-tail states into neutral dangling bonds is a dominant recombination step also in phosphorus-doped $a\text{-Si:H}$. At temperatures below 140 K the quadrature signal reveals an additional quenching signal (Q_4 line in fig. 3(b)). It appears to be a single line with a g value which is just the average of that of the electron- and hole-tail resonances ($g = 2.0076$, $\Delta H_{\text{pp}} = 11$ G). At temperatures below 40 K a similar signal has been found in ODMR in many studies as an enhancing signal [4,8,9]. It was assigned to exchange coupled e-h pairs and we believe that this interpretation is also valid for SDPC. If this assignment is correct we expect that the Q_3 resonance is present in the spectra too, since in ODMR both signals are observed simultaneously [7]. The spectra of the doped films, however, exhibit hyperfine structure (see fig. 5 later) which makes a proper evaluation of the signal difficult. It is somewhat astonishing that the Q_4 signal is not observed in undoped films but this may be because the intensity is too small for its resolution in the quadrature spectrum. The strong asymmetry of the Q_2 signal in fig. 2(a), however, could be evidence for a fourth signal in the spectra.

When the resonant changes of the dark conductivity of the doped films are studied at temperatures below 160 K, a third signal can be detected (E_1 in fig. 3(c)). This signal is phase shifted by 180° and thus in this case the conductivity is enhanced at resonance. The g

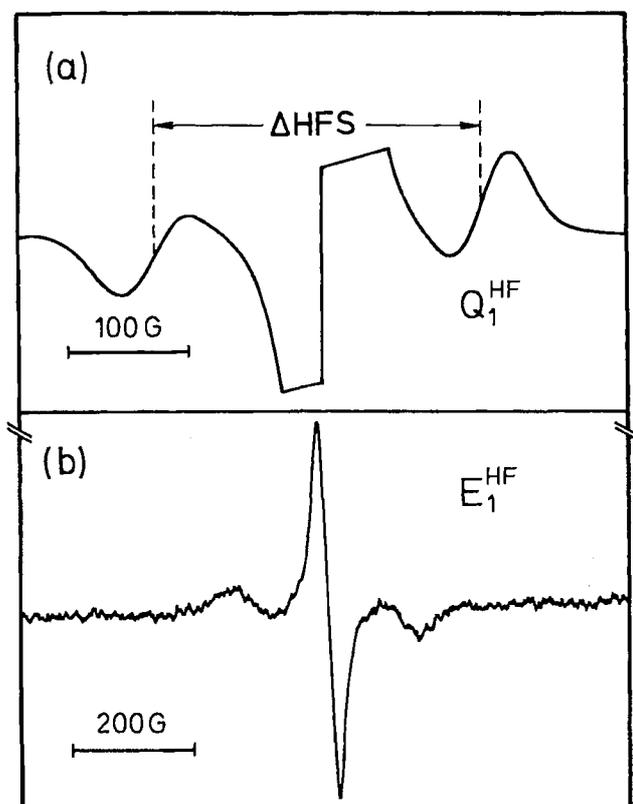


Fig. 5: Hyperfine structure in the Q_1 and E_1 signal (see fig. 3).

value is that of the band-tail electrons ($g = 2.0044$, $\Delta H_{pp} = 7$ G) which suggests that the relevant transport process is hopping of electrons among tail states. We found exactly the same resonance in films highly doped with arsenic which strongly supports this assignment. The signal intensity is about one order of magnitude smaller than that of the dominating quenching resonance. Similar signals in n-doped material recently have been observed by Brandt and Stutzmann [3]. A resonant enhancing signal (E_2) has also been observed in the dark conductivity of boron-doped films [2]. Figure 4 shows such a signal measured on a film doped with 0.3% B_2H_4 . The g value of this line is 2.01 which suggests that this resonance is due to hopping transport in the valence-band tail.

It is interesting that all signals in phosphorus-doped samples which involve band-tail electrons exhibit hyperfine structure whereas in boron-doped films no such signals are observed. This shows conclusively that phosphorus states are involved in both transport and recombination. Figures 5(a) and (b) show the spectra of the resonant photoconductivity and dark conductivity respectively in an extended range of the magnetic field and at higher amplification. This hyperfine structure is well known from ESR [10-13]. The hyperfine splitting ΔHFS , defined as the separation of the two hyperfine satellites (see fig. 5(a)), is 260 G in the SDPC spectra but only about 240 G in ESR and depends on the position of the

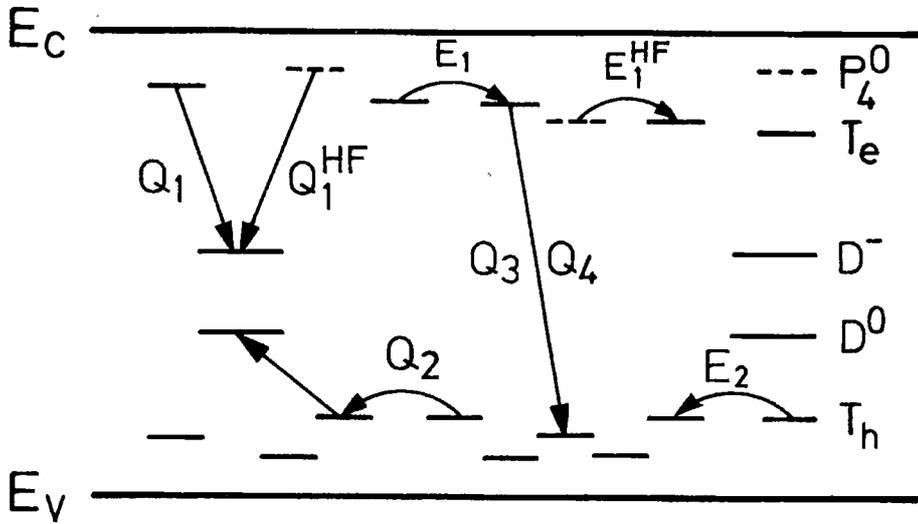


Fig. 6: Assignment of the observed signals (details see text).

signal	line parameters	assignment	Beobachtet in
Q_1	$g=2.0050$; $\Delta H_{pp}=9G$	e- D^0	all
Q_2	$g=2.01$; $\Delta H_{pp}=20G$	h-h	p, undoped
Q_3	$g \approx 2.008$; $\Delta H_{1/2}=210G$	e-h	undoped
Q_4	$g=2.0076$; $\Delta H_{pp}=11G$	e-h	n-doped
Q_1^{HF}	$\Delta HFS \approx 260G$	P_4^0 - D^0	n-doped
E_1	$g=2.0044$; $\Delta H_{pp}=7G$	e-e	n-doped
E_2	$g=2.0092$; $\Delta H_{pp}=20G$	h-h	p-doped
E_1^{HF}	$\Delta HFS=250G$	P_4^0 -e	n-doped

Table 1: Line parameters and assignments.

dark Fermi level in the sample as will be discussed below in detail. It is well established [11] that the hyperfine structure is related to the phosphorus atoms. However, different models for the nature of the underlying paramagnetic states have been discussed, such as neutral fourfold-coordinated phosphorus atoms P_4^0 which act as flat donors [11], neutral twofold-coordinated phosphorus P_2^0 which is considered to be a deep state [14] and weak Si-P bonds

[12,13,15]. Thus the dominating SDPC signal in the phosphorus-doped films is a superposition of two signals: Q_1 ($e-D^0$) and a resonance Q_1^{HF} due to the transition from the paramagnetic phosphorus states (e.g. P_4^0) to neutral dangling bonds. The Q_1^{HF} signal therefore consists of the hyperfine satellites and a single dangling-bond resonance at $g = 2.0055$. This, as well as the superposition of the weaker Q_4 line, may be the reason why the signal in fig. 3(a) is shifted somewhat to the g value of the dangling bond.

Summarizing these results, we conclude that spin-dependent transport studies are rich in information. We find all lines that we know from either ESR or ODMR. Figure 6 summarizes the assignments of the observed signals and the line parameters of all observed signals are listed in the table. In particular, we have found that phosphorus states are involved in both transport and recombination. The information which can be provided by this technique is important in two respects:

- (1) Owing to the high sensitivity of detection of microwave resonance by transport measurements, one is able to detect paramagnetic states of low concentration. The hyperfine structure in fig. 5 is an excellent example for this advantage, since in ESR this cannot be detected in normal thick films $1 \mu\text{m}$ but only in powder samples.
- (2) The method contains detailed information on the recombination processes, allowing identification of single recombination steps and the participating states.

8.2.3 Recombination in phosphorus-doped a-Si:H

In 8.2.2 we have shown the signatures of the various recombination channels. In this section we are going to describe the changes in the SDPC signals which occur when the Fermi level is shifted in a systematic way. For this we started from an a-Si:H sample doped with 0.1% PH_3 and shifted the Fermi level by electron bombardment (2 MeV, 4 K) and subsequent annealing as described earlier [13]. Electron bombardment shifts the Fermi level of this sample from $E_C - E_F = 0.27 \text{ eV}$ to 0.48 eV (fig. 7(a)). This is accomplished predominantly by an enhancement of the defect density. Figure 7(b) displays the result of the ESR measurements. As expected when the Fermi level is shifted towards midgap the g value of the ESR signal changes from that of the band-tail electrons ($g = 2.0044$) to that of dangling bonds ($g = 2.0055$). Anneals for 15 min at the given temperatures lead to a gradual recovery of the irradiation-induced changes; the spin density decreases and the Fermi level moves back to its original position. Above an annealing temperature of $120 \text{ }^\circ\text{C}$ we observe mainly the signal due to band-tail electrons. It has to be emphasized that the variation of N_s in fig. 7 arises from both annealing of the defects and a change of the occupancy of the

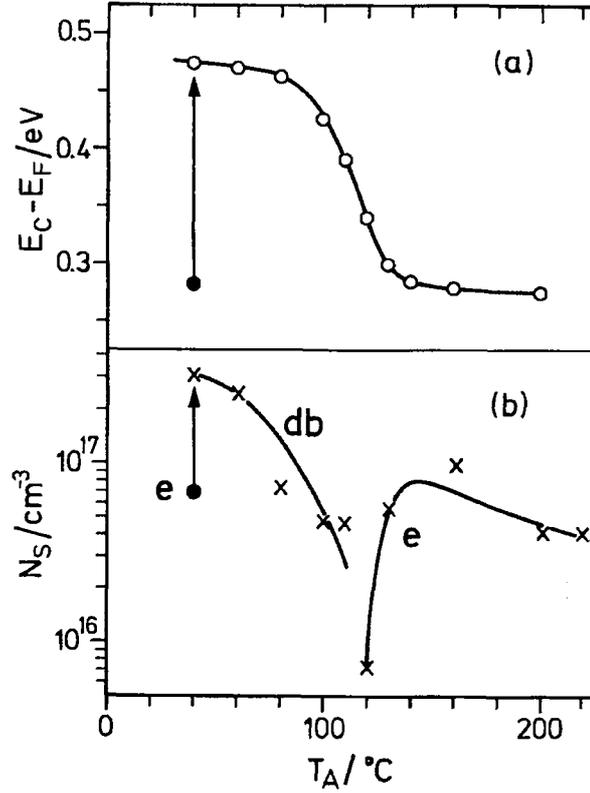


Fig. 7: Variation in (a) the Fermi level position $E_C - E_F$ and (b) the spin density as a function of the annealing temperature T_A (15min anneals at the given temperature) after electron bombardment (2 MeV; 4 K): (●) values before bombardment.

paramagnetic states (D^0) by the shift of the Fermi level. The pronounced minimum close to $T_A \approx 110$ °C occurs when most of the defects are doubly occupied and thus reflects a pronounced minimum in the density-of-states distribution in the upper half of the gap.

The shift of the Fermi level is associated with a decrease in the photoconductivity σ_{ph} in the entire temperature range by about two orders of magnitude without a major change in the form of the temperature dependence. For example, at 150 K σ_{ph} decreases from $2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ to $2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, which corresponds to a shift of the quasi-Fermi level from $E_C - E_{Fn} = 0.2$ eV to $E_C - E_{Fn} = 0.27$ eV. In spite of the small shift of the quasi-Fermi level we find clearly resolvable changes in the SDPC spectra. Before electron bombardment the spectra consist of a superposition Q_1 and Q_1^{HF} and a weaker contribution of Q_4 . The dark conductivity shows the enhancing signal E_1 and E_1^{HF} as described in the preceding section. After electron irradiation the enhancing signal has disappeared, which is not surprising in view of the large shift of the dark Fermi level, producing a decrease of the carrier population in the band tails. In the SDPC spectrum no Q_2 contribution can be resolved and the signal consists entirely of Q_1 and Q_1^{HF} . Thus all spectra, irrespective of the Fermi level position,

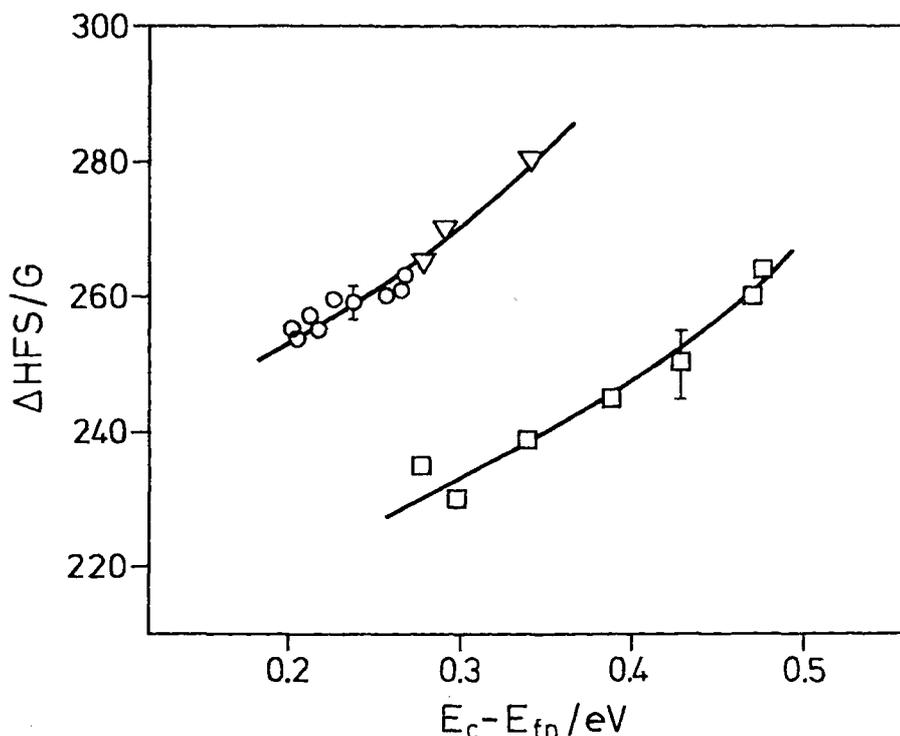


Fig. 8: Hyperfine splitting ΔHFS as a function of the Fermi level position at $T = 150$ K. The photoconductivity data of the electron-bombarded sample (\circ) and of the compensated films (∇) are plotted as a function of the quasi-Fermi level. The dark ESR measurement on a powder sample (\square) are also shown.

exhibit hyperfine structure, suggesting a pronounced contribution of processes involving phosphorus states. In the following we shall discuss two aspects in more detail: the dependence of the hyperfine splitting ΔHFS on $E_C - E_F$ and the changes of the contribution from various recombination channels with $E_C - E_F$.

The hyperfine splitting ΔHFS in the ESR spectra of phosphorus-doped a-Si:H has been found to increase with increasing $E_C - E_F$ [13]. Similar data which were taken at 40 K on powder samples are shown in fig. 8. The position of the Fermi level was obtained from a conductivity measurement of films which were deposited in the same run and treated in the same way as the powder sample. Although the Fermi level is as deep as 0.5 eV, the hyperfine structure does not disappear as we would expect if flat fourfold-coordinated phosphorus donor states (P_4^0) were the only relevant microscopic defects. The phosphorus states thus have to be broadly distributed in energy. A possible explanation is that these states arise from weak Si-P bonds [12,13,15]. Since the localization of the states increases with increasing $E_C - E_F$, one expects an increase of the hyperfine splitting ΔHFS . In the SDPC spectra we observe the same trend. Since in this experiment the sample is illuminated and recombination transitions

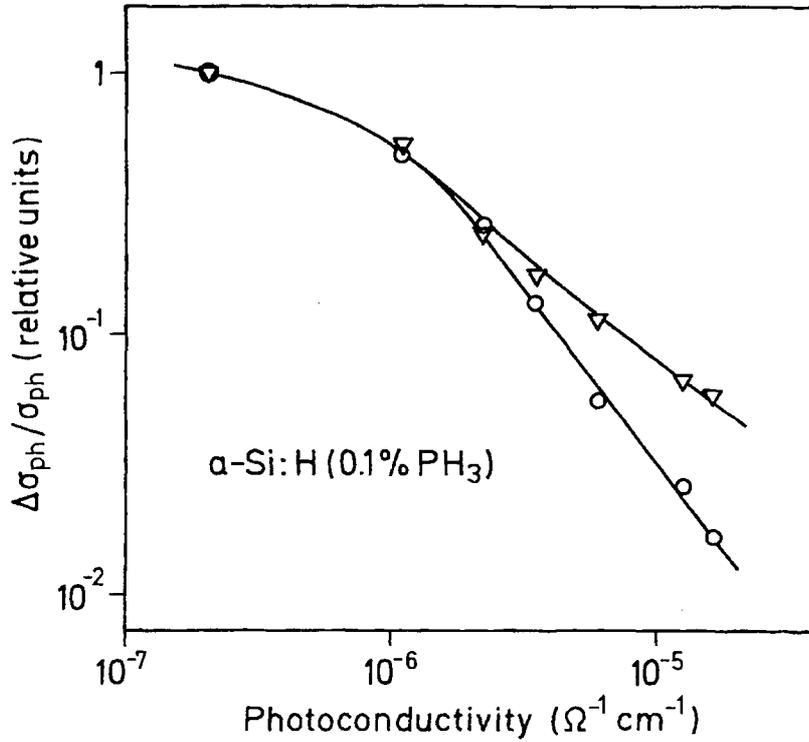


Fig. 9: Intensity $\Delta\sigma/\sigma$ of the central line (\circ) and of the hyperfine satellite (∇) as a function of the photoconductivity at 150 K. The signals are normalized at the value after electron bombardment.

are detected, a direct comparison with the dark ESR spectra is difficult. It seems reasonable to plot the data as a function of the quasi-Fermi level at 150 K rather than of the dark Fermi level (fig. 8, open circles). In order to extend the energy range we show in addition the values of ΔHFS measured by SDPC on three compensated samples (open triangles) with dark Fermi levels at 300 K of $E_C - E_F = 0.55, 0.66$ and 0.82 eV. Figure 8 reveals that, at a given energy, ΔHFS in general is larger in the SDPC spectra than in the ESR spectra. Whereas ESR measures the total spin density, SDPC detects only those states which are involved in the recombination process and thus the two methods do not necessarily detect the same states. Since ΔHFS is larger in SDPC, we conclude that in this case the deeper states preferentially contribute to the signal. The values of ΔHFS of the electron-bombarded samples then suggest that the relevant recombination processes involve states which are located 0.4 - 0.5 eV below E_C .

We now discuss the changes in the signal form and amplitude as a function of $E_C - E_F$. In general, it is very difficult to interpret signal amplitudes since the relative change $\Delta\sigma/\sigma$ in the conductivity at resonance is determined by the various characteristic times involved [16]: spin coherence time or spin-lattice relaxation time T_1 , recombination lifetime τ_r , and the

thermal emission time τ_e from the relevant states. A high signal intensity is expected when $\tau_r \ll T_1, \tau_e$. The reason for this is that thermal emission from one of the participating states will open additional recombination channels and therefore diminish the influence of the spin selection rule. Thus $\Delta\sigma/\sigma$ decreases when the spin coherence of the e-h pair is destroyed either by spin-lattice relaxation or by thermal emission. All three characteristic times will vary with temperature and thus cause rather complicated temperature dependences of $\Delta\sigma/\sigma$ which at present cannot be interpreted in a meaningful way. Therefore we restrict ourselves here to a discussion of results which have been obtained at a constant temperature of 150 K.

The primary result of electron bombardment is the pronounced enhancement of the signal intensity by two orders of magnitude (fig. 9). Since at a constant temperature both T_1 and τ_e can be expected to remain unchanged, this enhancement arises from a decrease in the recombination lifetime. This decrease is obvious from the decrease of the steady-state value of σ_{ph} and is expected from the shift of the Fermi level towards midgap. The signal analysed in fig. 9 is a superposition of Q_1 and Q_1^{HP} . Hence the relevant recombination step is the tunnelling transition of electrons from band-tail states and phosphorus states to neutral dangling bonds. The relative contribution of these two channels depends on $E_C - E_F$. Figure 9 shows the intensity $\Delta\sigma/\sigma$ of the central line and of the hyperfine satellites (phosphorus states) as a function of σ_{ph} . The two signal amplitudes are normalized to their respective values after electron bombardment where the central line exceeds the hyperfine satellite by a factor of nearly four. Clearly the recombination via phosphorus states is enhanced when the Fermi level shifts towards the conduction-band edge by annealing. At first sight it might be surprising that this contribution is still important when the Fermi level is as deep as $E_C - E_F = 0.48$ eV. However, the quasi-Fermi level and thus the occupancy of the states under illumination obviously change only little by electron bombardment. Furthermore, the variation in the hyperfine splitting ΔHFS with $E_C - E_F$ clearly shows that the phosphorus states are broadly distributed in energy. These results suggest that, in highly doped films, phosphorus states play as an important role in recombination as do the tail states.

8.2.4 Metastable changes in undoped a-Si:H

The defect density of a-Si:H can be enhanced by prolonged light exposure which causes a decrease of the photoconductivity and a shift of the Fermi level [17]. This strongly affects the intensity of all three quenching signals of the undoped films. Brandt and Stutzmann [3] reported changes in the Q_3 resonance and assigned the broad signal to a precursor state of the metastability.

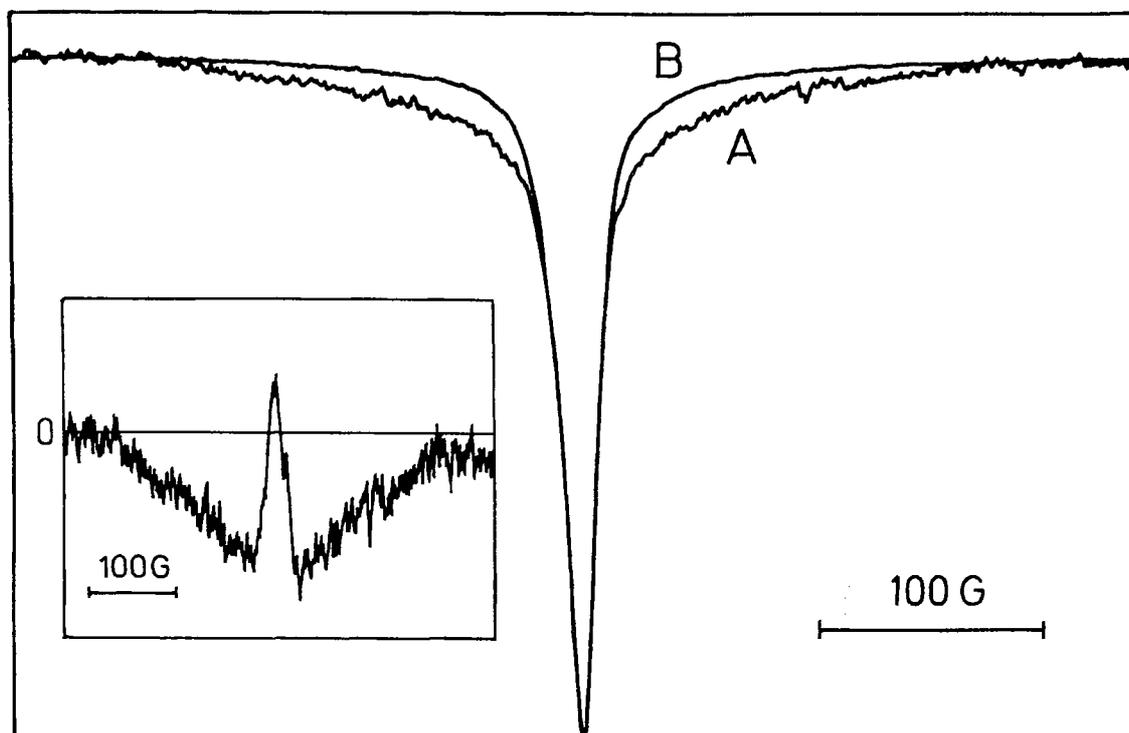


Fig. 10: Comparison of the microwave-modulated signal in the (A) annealed and (B) light-soaked state. The signals are normalized to the maximum of the Q_1 resonance. The inset shows the difference between the normalized spectra.

Illumination with white light from a tungsten lamp for more than 50 h increases the defect density of an undoped sample from $6 \cdot 10^{15}$ to $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. As a result the photoconductivity decreased by a factor of about four and the dark Fermi level moved from 0.7 eV to 0.79 eV towards midgap. In the SDPC signal the light soaking causes an enhancement by a factor of 1.5 of the central line which is a superposition of the $e\text{-}D^0$ (Q_1) and $h\text{-}h$ resonances (Q_2). This enhancement is to be expected in case of the Q_1 signal because the increase in the defect density will cause a shortening of the lifetime of the carriers. Following the theory of Movaghar et al. [16] this results in an increase of the signal intensity. Figure 10 displays the spectra of state A and B normalized to the intensity of the Q_1 line. Clearly the relative contribution of the broad resonance to the signal is lower in state B. The absolute intensity of Q_3 has decreased by a factor of three. This behaviour suggests that Q_1 and Q_3 represent competitive recombination channels and that the increase in the defect density causes an enhancement in the rate of the defect-related channel. The insert in fig. 10 shows that the Q_2 signal (hole resonance) is enhanced even more strongly than the Q_1 signal. The difference between the normalized spectra is plotted so that one sees directly the changes of Q_2 and Q_3 with respect to Q_1 . The signal with $g = 2.01$ is positive, thus indicating enhancement. We found such behaviour in all samples where light soaking led to a shift of the Fermi level

towards midgap. For $E_C - E_F < 0.6$ eV no Q_2 line could be detected. We therefore conclude that hole diffusion in the valence-band tail of undoped films is important predominantly in samples where E_F is close to midgap. The change in the Q_2 signal therefore arises from the shift of E_F rather than from the enhancement of the defect density directly. This is supported by the observation that the Q_2 signal vanishes when the defect density is increased at a constant position of E_F near midgap [2]. The observed relative decrease in the intensity of the Q_3 signal by light soaking led to the speculation that this signal is the signature of the precursor state of the bond breaking, namely a Frenkel-type exciton trapped at weak-bonds [3,6]. The recombination of such an exciton is considered to supply sufficient energy to break the weak bond. The decrease of the signal intensity is thus caused by the increase in the defect density which enhances the recombination via dangling bonds and quenches the excitonic recombination. The alternative explanation of the 210 G broad signal is exchange coupling of e-h pairs which are trapped in tail states. Also in this interpretation the signal intensity will be quenched when the defect density increases, because this shifts the recombination path from tail-tail to tail-defect transitions. Thus the present experiments do not give insight into the microscopic nature of the metastability. What the experiments show is that, as a result of the increase of the defect density and a shift of the Fermi level, the relative contribution of competing recombination channels is varied.

References

- [1] Mell, H., Movaghar, B., and Schweitzer, L., 1978, *Phys. Stat. sol. (b)*, **88**, 531
- [2] Dersch, H., Schweitzer, L., and Stuke, J., 1983, *Phys. Rev. B*, **28**, 4678
- [3] Brandt, M., and Stutzmann, M., 1991, *Phys. Rev. B*, **43**, 5184
- [4] Boulitrop, F., 1983, *Phys. Rev. B*, **28**, 6192
- [5] Yoshida, M., and Morigaki, K., 1989, *J. phys. Soc. Japan*, **58**, 3371
- [6] Brandt, M., and Stutzmann, M., 1991, AIP Conf.Proc., Vol. 234 (Denver, 1991), p. 59
- [7] Liedtke, S., and Fuhs, W., 1991, *J. Non-crystalline Solids*, **137&138**, 583
- [8] Street, R.A., 1982, *Phys. Rev. B*, **26**, 3588
- [9] Liedtke, S., Lips, K., Bort, M., Jahn, K., and Fuhs, W., 1989, *J. Non-crystalline Solids*, **114**, 522
- [10] Yamasaki, S., Kuroda, S., Okushi, H. and Tanaka, K., 1985, *J. Non-crystalline Solids*, **77/78**, 339
- [11] Stutzmann, M., Biegelsen, D.K., and Sreet, R.A., 1987, *Phys. Rev. B*, **35**, 5666
- [12] Shimizu, T., Xu, X., Ohta, T., Kumeda, M., and Ishii, N., 1988, *Solid St. Commun.*, **67**, 941
- [13] Schütte, S., Finger, F., and Fuhs, W., 1989, *J. Non-crystalline Solids*, **114**, 411
- [14] Hirabayashi, I., Morigaki, K., Yamasaki, S., and Tanaka, K., 1984, AIP Conf. Proc., Vol. 128 (Snowbird, 1984), p. 8
- [15] Ishii, N., Kumeda, M., and Shimizu, T., 1985, *Solid St. Commun.*, **53**, 543
- [16] Movaghar, B., Ries, B., and Schweitzer, L., 1980, *Phil. Mag. B*, **41**, 159
- [17] Staebler, D.L. and Wronski, C.R., 1977, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3362

9. LITHIUM - STABILITÄT UND DIFFUSION IN AMORPHEM SILIZIUM

9.1 Einleitung

Die thermische Stabilität und Diffusion von Lithium in amorphem Silizium ist von technologischem Interesse, denn Lithium stellt als effizienter Zwischengitter-Donator [1] eine Alternative zur konventionellen Dotierung mit substitutionellem Phosphor dar. Da Lithium bei relativ niedrigen Temperaturen durch Eindiffusion in die amorphen Schichten eingebracht werden kann [1], können a-Si:H Schichten auch nach der Schichtdeposition noch n-leitend dotiert werden. Die ersten Ergebnisse über die Li Stabilität in a-Si:H waren jedoch widersprüchlich: sowohl stabiler Li Einbau bis ca 300°C [1,2] als auch Diffusion von Li bei ca. 230°C und darunter [3] wurden beobachtet. Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Ursachen für diese unterschiedlichen Ergebnisse aufzuklären und für eine reproduzierbare Dotierung von a-Si:H durch Li Eindiffusion oder Implantation den Li Diffusionskoeffizienten als Funktion der Temperatur zu bestimmen.

9.2 Experimentelle Details

Die Diffusion von Lithium wurde sowohl in undotiertem wie mit Phosphor und Bor dotierten a-Si:H-Schichten untersucht. Die meisten der Proben wurden mit Plasmadeposition hergestellt. Hierbei kamen zwei Depositionsanlagen in Jülich mit unterschiedlichen Vakuumbedingungen zum Einsatz: bei der einen lag das Vakuum (vor der Deposition) im (konventionellen) Bereich von 10^{-5} - 10^{-6} mbar; in der anderen Anlage, die aus UHV Bauteilen aufgebaut worden war, im Bereich um 10^{-8} mbar. Einige undotierte a-Si-Schichten, die durch Aufdampfen im Hochvakuum bzw durch LPCVD hergestellt worden waren, wurden ebenfalls untersucht. Li wurde in die Proben durch Implantation bzw. Eindiffusion [1] eingebracht. Zur Eindiffusion wurde eine dünne (30-100 Å) metallische Li-Schicht im Hochvakuum bei Zimmertemperatur aufgedampft. Eine ca. 1000 Å dicke Siliziumoxidschicht wurde darüber aufgebracht, um eine Oxidation vom Li zu verhindern, wenn die Proben an Luft gebracht wurden. Die Li-Diffusion wurde durch Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) an den mit verschiedenen Temperaturen behandelten Proben untersucht. Für die meisten SIMS Messungen wurde ein Sauerstoff (O_2^+)-Sputterstrahl in fast senkrechtem Einfall benutzt. Vergleichende Messungen wurden mit einem Cs-Sputterstrahl unter einem Einfallswinkel von etwa 20° zur Senkrechten durchgeführt. Für hohe Ionenenergie

des Sauerstoff-Sputterstrahls ($E = 5-12$ kV) wurde eine hohe Abklinglänge des Li Signals beobachtet, die zur Verfälschung von Li Diffusionsprofilen führen kann. Für kleine Ionenenergie um ca. 3 keV wurde eine gute Übereinstimmung zwischen Messungen mit Cs- und O-Sputterstrahl beobachtet [4].

9.3 Ergebnisse

a) In konventionellem Vakuum präparierte a-Si:H Proben

Abb. 1 zeigt typische SIMS Messungen von Li-implantiertem undotiertem (a) und B-dotiertem (b) a-Si:H nach 15 minütiger Temperung bei unterschiedlichen Temperaturen T_a [5]. Während für diese Temperzeit bis ca. 150°C keine Änderungen des Implantationsprofile auftraten, wird ab ca. 200°C Li Diffusion beobachtet. Generell scheint Li im Bereich der Implantationsdefekte etwas fester gebunden zu sein als außerhalb. Das Eindringen von Li in den nicht implantierten Bereich der Proben ist jedoch bei Bor-dotiertem Material wesentlich schneller als bei undotiertem a-Si:H: Bereits nach Tempern bei ca 300°C wird in 1% B_2H_6 -dotiertem a-Si:H über einen Bereich von ca. 1 μm eine homogene Li Dotierung erzielt, während bei undotiertem a-Si:H dafür etwa 350°C notwendig sind. Eine noch schnellere Eindiffusion von Li wurde bei

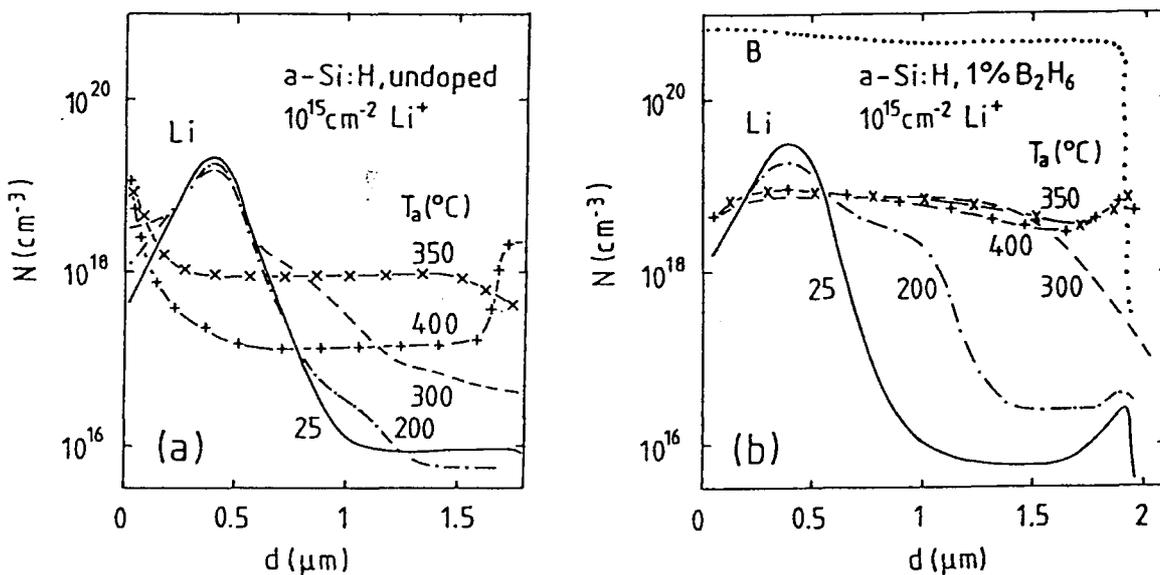


Abb. 1. Tiefenprofile von implantiertem Li (Implantationsenergie 60 keV, Dosis $10^{15} cm^{-2}$) nach Tempern (Temperzeit 15 min) bei der Temperatur T_a . (a) undotiert, (b) Bor-dotiert.

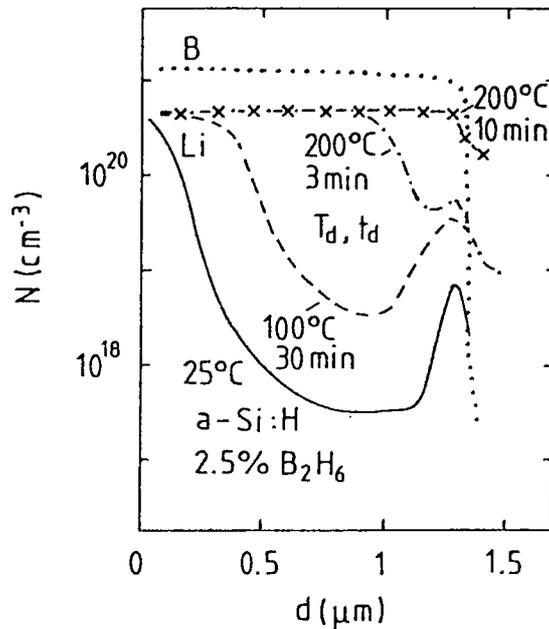


Abb. 2. Tiefenprofil von eindiffundiertem Li in Bor-dotiertem a-Si:H für verschiedene Diffusionstemperaturen T_d und Diffusionszeiten t_d .

Eindiffusion von Li in hoch Bor-dotiertes a-Si:H von einer dünnen metallischen Li-Schicht beobachtet (Abb.2). Hier war die Probe bereits nach 10 minütigem Tempern bei 200°C bis zu einer Tiefe von ca. 1,2 μm homogen mit Li dotiert. Ein auffälliger Unterschied zwischen Bor-dotiertem und undotiertem Material ist weiterhin die Form des Li Eindiffusionsprofils. Während in undotiertem a-Si:H das Li Eindiffusionsprofil durch eine (komplementäre) Fehlerfunktion beschrieben werden kann, wie das für feldfreie Diffusion entsprechend der Diffusionsgleichung (2. Fick'sches Gesetz) zu erwarten ist, ergibt sich bei Eindiffusion in (hoch) Bor-dotiertes Material eine stufenartige Li Verteilung. Ein weiterer gravierender Unterschied zwischen undotiertem und (hoch) Bor-dotiertem Material ergibt sich nach Tempern bei hohen Temperaturen. Wie Abb. 1 zeigt, bleibt die Li Dotierung in Bor-dotiertem Material bis 400°C stabil während in undotiertem Material oberhalb von 350°C deutliche Ausdiffusion von Li einsetzt. Diese Unterschiede werden in Abb. 3 deutlich, wo die integrierte SIMS Intensität der Masse 7 (Li) für 4 verschiedene Proben als Funktion der Temperaturempertemperatur aufgetragen ist (die Schichtdicke der kompensierten Probe lag bei 0,6 μm , die der anderen Proben bei ca. 1,5 μm). In Bor-dotiertem Material bleibt Li bis oberhalb von 450°C stabil während bei undotiertem Material nahezu unabhängig von der Implantationsdosis

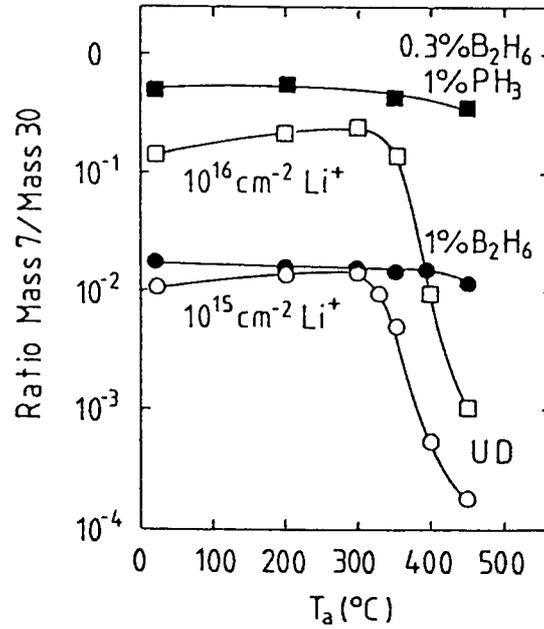


Abb. 3. Integrierte SIMS Intensität der Masse 7 (Li) relativ zur Masse 30 (Si) als Funktion der Temperatur (Temperaturzeit 15 min).

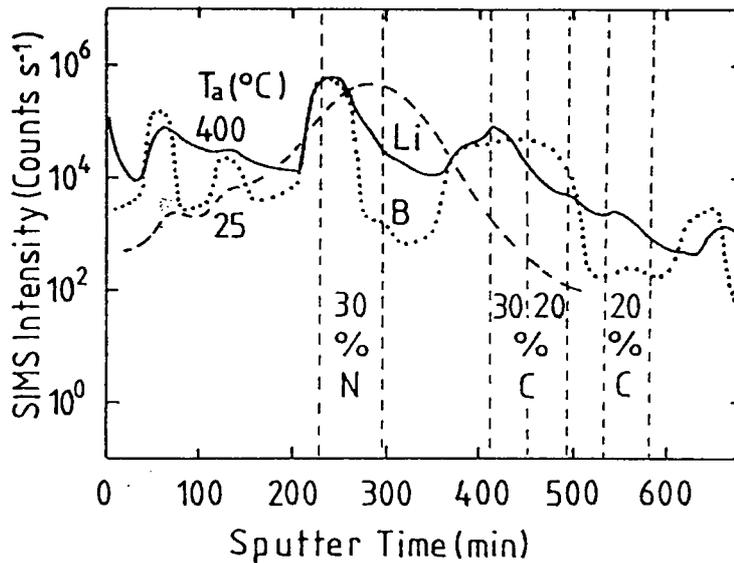


Abb. 4. Tiefenprofil von Lithium und Bor in Schichtstruktur aus a -Si:H, a -Si-N und a -Si-C Legierungen, die mit 200 keV Li^+ Ionen der Dosis 10^{16}cm^{-2} implantiert wurde. Gestrichelt: ungetempert. Durchgezogen: getempert bei 400°C für 15 min.

oberhalb von 300-350°C Ausdiffusion von Li auftritt. Diese Unterschiede im Li Diffusionsverhalten in undotiertem und (hoch) Bor-dotiertem a-Si:H können dadurch erklärt werden, daß bei Bor-dotiertem a-Si:H elektrische Felder und eine Paarbildung zwischen positiv geladenen Li-Ionen und negativ geladenen Bor Akzeptoren eine Rolle spielen [5]. Die Dekoration von Bor Akzeptoren durch Li wird deutlich, wenn Li in Schichtstrukturen aus Bor-dotiertem und undotiertem Material eingebracht wird (Abb. 4) [4,5]. Nach Tempern der Li-implantierten Probe bei 400°C (15 min) folgt die Li Konzentration der von Bor, außer in einer B-dotierten Si-C Zwischenschicht. Da bei diesen B-dotierten Si-C Schichten auch keine elektrische Aktivität der eingebrachten Bor-Atome beobachtet wird, wird geschlossen, daß Bor hier nicht in einer dotierenden 4-fachen Koordination eingebaut wird, während in B-dotierten Si-N Schichten dies offenbar der Fall ist [5].

Um Einflüsse von elektrischen Feldern auf die Li Diffusion in Bor-dotiertem a-Si:H zu vermeiden, wurden solche Schichten mit 10^{16}cm^{-2} ^7Li vorimplantiert und zur Gleichverteilung der Li Dotierung bei 350°C für 15 min getempert. Dann wurden 10^{15}cm^{-2} ^6Li implantiert und das Diffusionsverhalten dieses Li Isotops wurde studiert [6] (Abb. 5). Nach Tempern

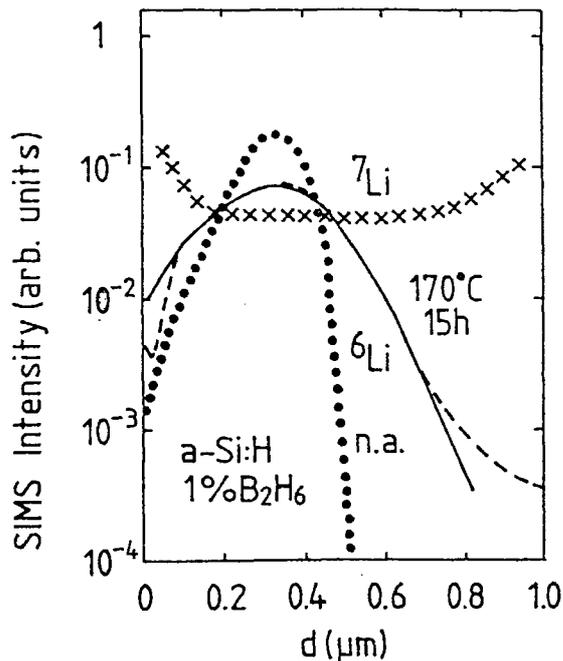


Abb. 5. Tiefenprofil von implantiertem ^6Li in Bor-dotiertes a-Si:H, das mit ^7Li vorher (nahezu) homogen dotiert war. Durchgezogene Kurve: Fit mit Fehlerfunktion.

ergaben sich für ${}^6\text{Li}$ Diffusionsprofile, die durch Fehlerfunktionen angepaßt werden konnten. Abb. 6 zeigt den aus solchen Experimenten bestimmten Li Diffusionskoeffizienten in (vor Li Implantation) undotiertem und in hoch Bor- und Phosphor-dotiertem a-Si:H in logarithmischer Auftragung gegen $1/T$. Für die Bor- und Phosphor-dotierten Proben ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von nahezu gleichem Absolutwert und mit einer Aktivierungsenergie von ca. 1,2 eV; für undotiertes Material ist der Diffusionskoeffizient im Meßintervall kleiner und die Aktivierungsenergie beträgt 1,7 eV [7]. Im Gegensatz zur Wasserstoff-Diffusion tritt bei der Li Diffusion (in undotiertem a-Si:H) keine Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten auf. Ursache der Dotierungsabhängigkeit der Lithiumdiffusion kann nicht eine Fermi-niveauabhängigkeit der Diffusion wie bei Wasserstoff sein [7], denn durch die eingebrachten Li Donatoren liegt das Fermi-niveau in dem undotiertem Material ähnlich wie bei hoch Phosphor-dotierten Schichten, die Li Diffusionskoeffizienten sind aber sehr unterschiedlich. Es ergibt sich vielmehr im folgenden, daß die Ursache der Dotierungsabhängigkeit der Li Diffusion in a-Si:H Schichten aus konventionellem Vakuum die Anwesenheit von Sauerstoff ist.

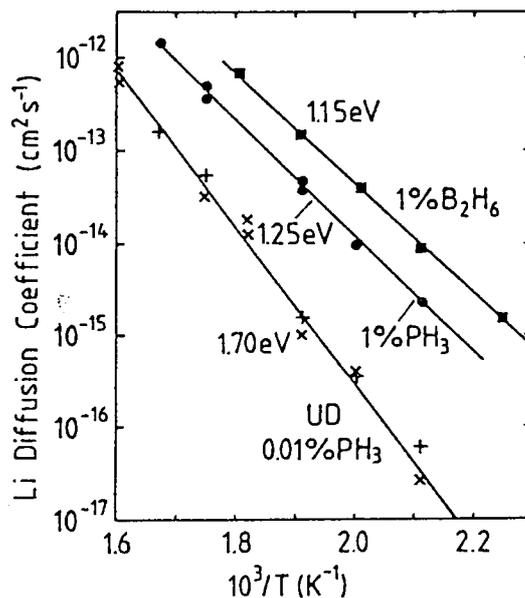


Abb. 6. Li Diffusionskoeffizient in dotiertem und undotiertem a-Si:H (konventionelles Vakuum) als Funktion von $1/T$.

b) Vergleich von Proben aus UHV und konventionellem Vakuum

Ergebnisse von Li Diffusion in Schichten aus konventionellem Vakuum und aus einer UHV Apparatur werden in Abb. 7 [7] miteinander verglichen. Implantationsdosis und -energie waren gleich. Es ergeben sich signifikante Unterschiede sowohl im Bereich der Implantationsdefekte als auch in der Li Diffusionszone, die nicht durch Implantationsdefekte beeinflusst ist. Im Bereich der Implantationsdefekte ist Li bei der UHV-Schicht (Abb. 7a) weniger stabil als bei der in konventionellem Vakuum hergestellten Schicht (Abb. 7b). Bereits bei 200-250°C tritt in Abb. 7a im Li Implantationsbereich Ausdiffusion von Li auf, während in Abb. 7b Li in diesem Bereich weitgehend stabil bleibt. Im Bereich der Implantationsdefekt-freien Schicht dringt Li in Abb. 7b in höherem Konzentrationsniveau als in Abb. 7a ein. Umgekehrt ist der Diffusionskoeffizient von Li in Abb. 7a deutlich höher als in Abb. 7b. Als Ursache für die Unterschiede in der Li Diffusion in Abb. 7a und 7b wird der unterschiedliche Sauerstoffgehalt der Schichten angesehen. Nach SIMS Messungen beträgt der Sauerstoffgehalt der UHV-Probe ca. 10^{19}cm^{-3} und in der Probe aus konventionellem Vakuum $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. Deutet man das Konzentrationsniveau, mit dem Li in das nicht implantierte Material eindringt, als die Li Löslichkeit, so ergeben die Messungen, daß die Li Löslichkeit mit steigendem Sauerstoffgehalt ansteigt, während der Li Diffusionskoeffizient absinkt. Quantitativ ergibt sich, daß die Li Löslichkeit ca. eine Größen-

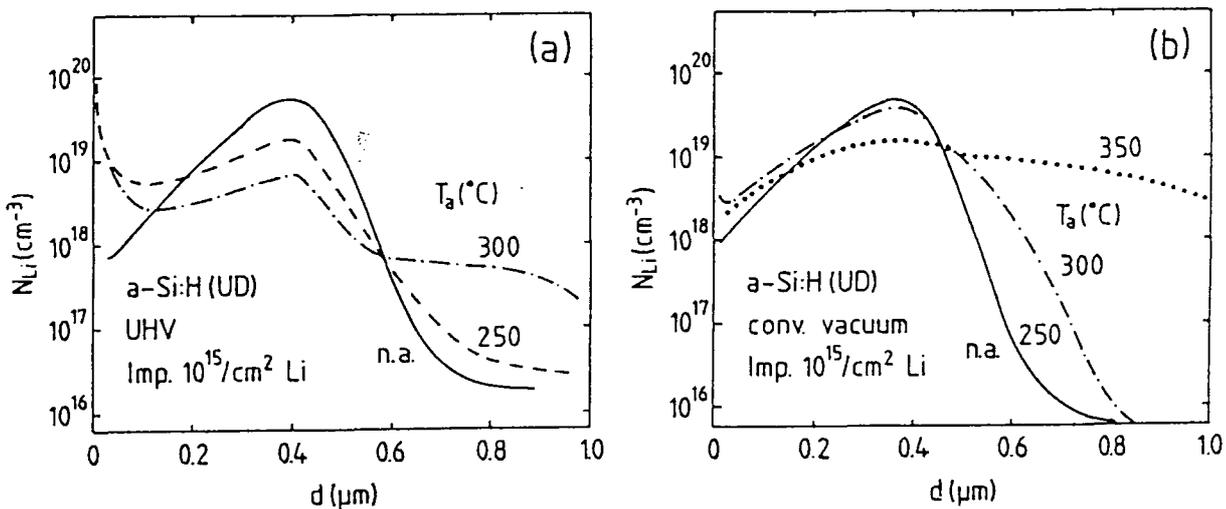


Abb. 7. SIMS Tiefenprofile von implantiertem Li (Dosis: 10^{15}cm^{-2} , Energie: 60 keV) in undotiertem a-Si:H vor und nach 15 min. Tempern bei Tempertemperatur T_a . (a) UHV Probe; (b) Probe aus konventionellem Vakuum.

ordnung unter der Sauerstoffkonzentration liegt. Der Diffusionskoeffizient von Li in undotiertem UHV a-Si:H ist in Absolutwert und Temperaturabhängigkeit ähnlich wie in Bor- und Phosphor-dotiertem a-Si:H aus konventionellem Vakuum. Daraus wird geschlossen, daß der Li Diffusionskoeffizient in a-Si:H nicht signifikant von der Dotierung abhängt, wohl aber die Li Löslichkeit. Bei undotierten Proben folgt die Löslichkeit direkt mit dem Sauerstoffgehalt der Proben. Dieser Zusammenhang konnte auch durch Sauerstoffimplantations-Experimente bestätigt werden [7].

9.4 Diskussion

Der n-Typ Dotierungseffekt von Li in a-Si:H [1] zeigt, daß Li zumindest teilweise als positives Ion vorliegt. Darauf deutet auch die Dekoration von negativ geladenen Bor-Akzeptoren durch Li und der Einfluß innerer elektrischer Felder auf die Li Diffusionsprofile in Bor-dotiertem a-Si:H hin. In kristallinem Silizium ist der Diffusionskoeffizient von interstitiellem Li^+ mit $D \approx 10^{-2} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \exp(-0,5 \text{ eV}/kT)$ jedoch wesentlich höher als der Li Diffusionskoeffizient in a-Si:H (Abb. 6). Dies deutet darauf hin, daß in a-Si:H eine Trap-limitierte Li Diffusion vorliegt. Bei Bor-dotiertem a-Si:H kommen als Traps negativ geladene B Akzeptoren, im Fall von Phosphor-dotiertem a-Si:H negativ geladene freie Siliziumbindungen, die durch die Phosphordotierung generiert werden, in Frage. Im Fall von undotiertem a-Si:H zeigen die Ergebnisse der UHV Proben, daß ca 10% des eingebauten Sauerstoffs als Trap wirkt. Sauerstoff als Trap für diffundierendes Li^+ ist auch für kristallines Si bekannt [8,9]. Nach Pell [9] bildet sich in der Trappingreaktion mit interstitiellem Sauerstoff (Si-O-Si) ein LiO^+ Komplex, der weiterhin dotiert. Der Diffusionskoeffizient reduziert sich zu $D = D^* C/N_0$, falls D^* der Diffusionskoeffizient ohne Trapping ist, N_0 die Sauerstoffkonzentration und C die Gleichgewichtskonstante der Trapping-Reaktion. Nimmt man die Gleichgewichtskonstante von kristallinem Si [9], N_0 von unseren SIMS-Messungen und den Li Diffusionskoeffizienten von undotiertem, in konventionellem Vakuum präpariertem a-Si:H, so kann D^* für diese Probe berechnet werden. Es ergibt sich ungefähr der gleiche Diffusionskoeffizient wie bei der UHV Probe und bei Bor-/Phosphor-dotiertem Material. Demnach ist C im amorphen und kristallinem Si gleich. Die Natur des Trappingvorgangs von Li^+ an interstitiellem Sauerstoff ist noch nicht ganz klar. Eine Anlagerung von Li^+ an die negative Ladung des Si_2O Dipols wurde vorgeschlagen [10]. Nicht

geklärt ist jedoch, warum diese Bindung in a-Si:H fester ist als eine Anlagerung von Li^+ z.B. an B^- Akzeptoren. Ebenso unklar bleibt, warum im Bereich der Implantationsdefekte Lithium in Sauerstoff-reichen Schichten relativ stabil ist, während es in Sauerstoff-armen Schichten dort rasch ausdiffundiert (Abb.7). Hier könnte ein Ausfallen von metallischem Li nahe interstitiellem Sauerstoff eine Rolle spielen, wie es ebenfalls in kristallinem Si beobachtet wurde [10]. Zusammenfassend ist zu sagen, daß nach unseren Ergebnissen eine relativ stabile Dotierung von a-Si:H durch Li möglich ist, wenn die Schichten eine hohe Sauerstoffkonzentration (ca. 10^{20} cm^{-3}) aufweisen.

Literatur

1. W. Beyer und R. Fischer, Appl. Phys. Lett. 31, 850 (1977)
2. W. Beyer, B. Stritzker und H. Wagner, J. Non-Cryst. Solids 35-36, 321 (1980)
3. K. Winer und R.A. Street, J. Appl. Phys. 65, 2272 (1989)
4. U. Zastrow, W. Beyer und J. Herion, Fresenius J. Anal. Chem 346, 92 (1993)
5. W. Beyer, J. Herion and U. Zastrow, J. Non-Cryst. Solids 137-138, 111 (1991)
6. W. Beyer, J. Herion, H. Wagner und U. Zastrow, MRS Symposium Proceedings 258, 437 (1992)
7. W. Beyer und U. Zastrow, Proceedings MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, USA, 1993
8. P. Siffert und A. Coche, in: Semiconductor Detectors, Herausgeber: G. Bertolini und A. Coche (North-Holland, Amsterdam, 1968), S. 27
9. E.M. Pell, J. Appl. Phys. 32, 1048 (1961)
10. R.M. Chrenko, R.S. McDonald und E.M. Pell, Phys. Rev. 138, A 1775 (1965)