Laserkristallisiertes polykristallines Silizium

Wasserstoffbindungen und elektronische Eigenschaften

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Karsten Brendel

aus Buxtehude

Marburg / Lahn 2003

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als Dissertation

angenommen am: 10.12.2003

Erstgutachter: Prof. Dr. W. Fuhs
Zweitgutachter: Prof. Dr. G. Weiser

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2003

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung..... 5

I. Einleitung..... 7

II. Experimentelle Methoden..... 11

1. Deposition des Ausgangsmaterials *a*-Si:H..... 11
2. Excimer Laserkristallisation..... 11
3. Charakterisierungsmethoden..... 13

III. Ergebnisse..... 19

1. Step-by-Step laserkristallisiertes poly-Si..... 19
2. Wasserstoff in poly-Si und *a*-Si:H..... 26
3. Elektronische Eigenschaften von poly-Si..... 50

IV. Diskussion..... 67

1. Wasserstoffbindungen in poly-Si und *a*-Si:H..... 67
2. Wasserstoffaktivierung und Defektpassivierung..... 79
3. Elektronische Zustände in poly-Si..... 83

V. Literaturverzeichnis..... 97

Veröffentlichungen

Danksagung

Lebenslauf

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird laserkristallisiertes polykristallines Silizium (poly-Si) untersucht. Zwei Schwerpunkte stehen im Mittelpunkt der Arbeit: Die Bindungen von Wasserstoff (H), der sich nach der Kristallisation von hydrogenisiertem amorphem Silizium (*a*-Si:H) noch im Material befindet und die elektronischen Eigenschaften des Materials. Im Folgenden werden kurz die wichtigsten Ergebnisse beschrieben.

- Durch die Step-by-Step Laserkristallisation nimmt die Wasserstoffkonzentration in den Filmen ab. Jedoch kann laserkristallisiertes poly-Si abhängig von der H-Konzentration im *a*-Si:H bis zu 17 at. % Wasserstoff enthalten. H-Tiefenprofile zeigen, dass die Schicht vorzugsweise an der oberflächennahen Region dehydrogenisiert wird und die H-Konzentration zum Substrat hin zunimmt.

- Aus Effusionsmessungen kann die H-Zustandsdichte berechnet werden. Für *a*-Si:H sind breite Verteilungen in der H-Zustandsdichte zu erkennen, die abhängig von der Depositionstemperatur mehr oder weniger ausgeprägt sind. Eine Variation der H-Konzentration und der H-Bindungen im *a*-Si:H wird mit verschiedenen Depositionstemperaturen erreicht. Laserkristallisation bewirkt eine Erhöhung der Bindungsenergien um 0.2 – 0.3 eV. Die Variation in der Depositionstemperatur von *a*-Si:H hat auch Einfluss auf die H-Zustandsdichte im poly-Si. Mit zunehmender Depositionstemperatur von *a*-Si:H ist der Wasserstoff im poly-Si in Komplexen mit größerer Bindungsenergie gebunden.

- Mit Hilfe von theoretischen Werten für H-Bindungsenergien in verschiedenen H-Komplexen können die einzelnen Beiträge in der H-Zustandsdichte H-Verbindungen zugeordnet werden. Ein signifikanter Anteil von H ist an Silizium Dangling-Bonds gebunden. Zudem ist H vermutlich in Platelets verschiedener Größe und Konfiguration gebunden. In Bor-dotiertem poly-Si treten H-Komplexe mit hohen Bindungsenergien nicht auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich in Bor-dotiertem Silizium aufgrund der Lage des Ferminiveaus keine Platelets bilden können.

- Der Wasserstoff im poly-Si kann durch einen Temperschritt aktiviert werden und die Defektdichte nimmt ab. Die Defektpassivierung ist thermisch aktiviert mit einer Aktivierungsenergie von etwa 0.2 eV, die unabhängig von der Lage des Ferminiveaus ist.

- Hall-Effekt-Messungen und Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie zeigen, dass im poly-Si die Dotiereffizienz 1 beträgt. Bei Raumtemperatur erscheint die Resonanz von ungesättigten Silizium Bindungen (Dangling-Bond) in Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) Spektren. Bei undotiertem poly-Si ist die Spindichte etwa 5×10^{18} cm^{-3}. Die Spindichte ist konstant für Phosphor-Konzentrationen $< 1 \times 10^{19}$ cm^{-3} und nimmt dann für höhere Dotierkonzentrationen stark ab. Daraus wird geschlossen, dass die Dangling-Bonds vorzugsweise an den Korngrenzen lokalisiert sind.

- Bei tiefen Temperaturen und Phosphorkonzentrationen $[P] > 3 \times 10^{18}$ cm^{-3} ist die Resonanz von freien Elektronen (CE) mit einem g-Wert von 1.998 in ESR-Spektren zu beobachten. Die Temperatur- und Dotierabhängigkeit des g-Wertes und der Linienbreite im poly-Si sind ähnlich wie im kristallinen Silizium. Allerdings ist die Linienbreite um eine Größenordnung gegenüber dem c-Si erhöht. Die Suszeptibilität der CE-Resonanz lässt sich mit einer Summe aus Curie- und Pauli-paramagnetischem Anteil beschreiben. Mit zunehmender Phosphor-Konzentration nimmt der Curie-Anteil ab und der Pauli-Anteil zu. Dies ist ähnlich wie in c-Si, steht aber im Gegensatz zu Ergebnissen für mikrokristallines Silizium (μc-Si:H).

- Laserkristallisiertes poly-Si zeigt bei tiefen Temperaturen Lumineszenz um 0.98 eV, die der Rekombination zwischen Bandausläufern zugeordnet wird. Mit zunehmender Dotierkonzentration nimmt die Lumineszenz-Intensität ab und das Lumineszenzmaximum schiebt zu größeren Energien. Dies wird mit einem Füllprozess von Bandausläufer-Zuständen erklärt.

I. Einleitung

Polykristallines Silizium (poly-Si) besteht aus kristallinen Körnern, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind und ist somit im Gegensatz zu einkristallinem Silizium (c-Si) ein inhomogener Halbleiter. Viele Eigenschaften von heterogenen Materialien sind durch ihre Mikrostruktur bestimmt. Korngrenzen, Voids oder Punktdefekte führen zu einer Unterbrechung des perfekten Gitters und somit zu Unordnung [1]. Dies kann Auswirkung auf die elektronischen Eigenschaften oder auch die Diffusion von Fremdatomen haben.

In den letzten Jahrzehnten hat sich poly-Si zu einem attraktiven Material für elektronische Anwendungen entwickelt. Poly-Si wird intensiv für die Anwendung in Dünnfilmtransistoren in Flüssigkristalldisplays untersucht [2, 3]. Auf der anderen Seite gewinnt poly-Si in der Dünnfilmphotovoltaik mehr und mehr an Bedeutung [4]. Der limitierende Faktor für die elektronische Anwendung von poly-Si sind eine hohe Defektkonzentration und Potenzialbarrieren, die an Korngrenzen entstehen und die elektrische Leitfähigkeit vermindern [5]. Saeger und Ginley berichten, dass die elektronischen Eigenschaften von dicken poly-Si Schichten durch eine Wasserstoff-Plasmapassivierung verbessert werden können [6]. Der Mechanismus der Passivierung von Defekten durch ein Wasserstoff-Plasma in dünnem poly-Si wurde eingehend von verschiedenen Autoren untersucht [7-9]. Johnson *et al*. konnten mit Hilfe von Elektronen-Spin-Resonanz Messungen (ESR) zeigen, dass der dominante Defekt in poly-Si die ungesättigte Siliziumbindung (Dangling-Bond) ist [7]. Der g-Wert und die Linienbreite der ESR-Resonanz stimmen mit der Charakteristik der Silizium Dangling-Bond Resonanz in amorphem Silizium (*a*-Si) überein [10]. Die Dangling-Bonds werden durch atomaren Wasserstoff (H) abgesättigt. Auch in amorphem Silizium ist eine Absättigung von Dangling-Bonds durch H nötig, um elektronisch hochwertiges Material zu erhalten. Dies wird üblicherweise während der Deposition des Materials erreicht und man spricht von hydrogenisiertem amorphem Silizium (*a*-Si:H). Im poly-Si wird eine Reduzierung der Defektdichte mit einer nachträglichen H-Plasmapassivierung erreicht. Eine detaillierte Übersicht über Passivierungstechniken kann in Referenz [11] gefunden werden. Die Defektpassivierung wird von der Diffusion von H durch das Silizium Netzwerk bestimmt [9]. Wasserstoff in geordnetem und ungeordnetem Silizium ist seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung [12, 13]. Wasserstoff kann neben dem neutralen Ladungszustand, H^0, auch die Zustände H^- und H^+ in Silizium annehmen [14-16]. Der elektronische Zustand von H hängt von der Lage des Ferminiveaus ab [17] und somit ist auch der Diffusionsprozess abhängig

von der Dotierung. H besitzt in Silizium sowohl ein Akzeptor- als auch ein Donatorniveau, wobei das Donatorniveau energetisch über dem Akzeptorniveau liegt [14]. Dies ist charakteristisch für ein System mit negativer Korrelationsenergie.

Die H-Zustandsdichte von *a*-Si:H, µc-Si:H (mikrokristallines Silizium) und poly-Si wird üblicherweise schematisch aus Diffusionsmessungen von H abgeleitet [18-20]. Jackson *et al.* berichtet, dass die H-Zustandsdichte für *a*-Si:H direkt aus Effusionsmessungen berechnet werden kann [21].

Poly-Si kann mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden. Mit *low-pressure-chemical-vapour-deposition* (LPCVD) kann direkt kleinkörniges Material auf Glas abgeschieden werden. Andere Methoden nutzten *a*-Si als Ausgangsschicht und kristallisieren diese. Zu den Kristallisationsmethoden gehören die Festphasenkristallisation [22] und die Metall-induzierte Kristallisation mit Nickel [23] oder Aluminium [24]. Ein sehr eleganter Weg, um dünne poly-Si Schichten herzustellen ist die Excimer-Laserkristallisation von *a*-Si oder *a*-Si:H. Dieses Verfahren wird vor allem für die Herstellung von Dünnfilmtransistoren angewendet [25]. Der Vorteil der Excimer-Laserkristallisation ist, dass sie bei Raumtemperatur stattfinden kann und das Substrat durch die kurze Schmelzdauer nicht beschädigt wird. So ist es möglich, poly-Si auf Plastiksubstraten [26] oder auf mit Metall beschichteten Substraten [27] herzustellen. Um eine explosionsartige Dehydrogenisierung des Materials zu verhindern, wird entweder *a*-Si als Ausgangsmaterial benutzt, oder *a*-Si:H mittels eines Temperschrittes dehydrogenisiert. Mei *et al.* und Lengsfeld *et al.* berichten von einem speziellen Laserkristallisationsverfahren das erlaubt, *a*-Si:H zu kristallisieren [28, 29]. Dazu wird schrittweise die Energiedichte des Lasers erhöht, um die Probe geringfügig zu dehydrogenisieren (Step-by-Step Kristallisation). Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass auch nach der Laserkristallisation ein hoher Wasserstoffgehalt bis zu 5 at.% in den Schichten vorhanden ist [29]. In Abschnitt III.2 wird gezeigt, dass laserkristallisiertes poly-Si mit einer H-Konzentration von bis zu 17 at.% hergestellt werden kann.

In dieser Arbeit wird laserkristallisiertes poly-Si hinsichtlich seiner elektronischen Eigenschaften und des Wasserstoffes, der nach der Kristallisation in den Schichten vorhanden ist, untersucht. Dazu werden in Abschnitt III.2 Ergebnisse aus Wasserstoff-Effusionsmessungen vorgestellt und daraus die H-Zustandsdichte bestimmt. Ein Großteil des Abschnittes wird der Frage gewidmet, in wie weit die H-Konzentration und die H-Zustandsdichte im Ausgangsmaterial Einfluss nimmt auf das laserkristallisierte poly-Si. Am Ende des Abschnittes wird gezeigt, dass der im laserkristallisierten poly-Si enthaltene Wasserstoff aktiviert werden kann und Defekte absättigt. Das bedeutet, dass keine

nachträgliche H-Passivierung mehr nötig ist, um die elektronischen Eigenschaften der Schichten zu verbessern.

Im zweiten Schwerpunkt der Arbeit stehen die elektronischen Eigenschaften der poly-Si Schichten. Aus den Ergebnissen wird eine elektronische Zustandsdichte abgeleitet. Dazu werden Ergebnisse aus Hall-Effekt und Lumineszenzmessungen vorgestellt. ESR-Messungen an P-dotierten Schichten bei Raumtemperatur liefern Erkenntnisse darüber, ob Dangling-Bonds im poly-Si homogen in der Schicht oder an Korngrenzen lokalisiert sind. Im Mittelpunkt dieses Abschnittes steht die Resonanz von freien Elektronen (CE), die bei tiefen Temperaturen detektiert werden kann. Aus der Temperatur und Dotierabhängigkeit der Linienbreite, des g-Wertes und der Suszeptibilität wird eine mikroskopische Zuordnung der CE-Resonanz abgeleitet und mit bekannten Modellen, die für c-Si und μc-Si:H entwickelt wurden, verglichen.

Im Folgenden Abschnitt II werden die verwendete Herstellungsmethode von *a*-Si:H, der Kristallisationsprozess vom poly-Si und die verwendeten Messmethoden vorgestellt. In Abschnitt III.1 wird der Einfluss der schrittweisen Erhöhung der Energiedichte auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Schichten untersucht, um eine Grundlage für die folgenden Abschnitte zu schaffen.

II. Experimentelle Methoden

In diesem Abschnitt werden die Herstellungsmethode von poly-Si und die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden beschrieben. Zu Beginn wird auf die Deposition des amorphen Ausgangsmaterial (*a*-Si:H) eingegangen. Das *a*-Si:H wird mittels eines Excimer-Lasers kristallisiert. Dieser Prozess wird in Kapitel II.2 beschrieben. Es folgt die Beschreibung der verwendeten Charakterisierungsmethoden. Besondere Bedeutung haben dabei die Wasserstoffeffusion und die Elektronen-Spin-Resonanz.

II.1 Deposition des Ausgangsmaterials (*a*-Si:H)

Wenn nicht anders erwähnt, wurde als Ausgangmaterial für die Laserkristallisation hydrogenisiertes amorphes Silizium (*a*-Si:H) benutzt, das in einem PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition) Prozess hergestellt wurde. Als Prozessgas für undotiertes *a*-Si:H diente SiH_4. Die Schichten wurden auf Quarz-Substrate deponiert. Vor der Deposition wurden die Substrate mit einem Standart RCA – Prozess gereinigt [30]. Die *a*-Si:H Schichten wurden mit folgenden Prozessparametern hergestellt: p = 0.23 mbar, P = 120 mW/cm², $r \approx 1.6$Å. Für die Effusionsmessungen wurde die Depositionstemperatur, T_S, zwischen 100°C und 335°C variiert. Für die elektrische Charakterisierung wurden ausschließlich Schichten verwendet, die bei 230°C abgeschieden waren. Dotierung wurde durch Vormischung von SiH_4 mit Diboran (B_2H_6) für p-Typ und mit Phosphin (PH_3) für n-Typ *a*-Si:H erreicht. Die nominelle Gasphasendotierung wurde zwischen 50 ppm und 10000 ppm variiert. Die Schichtdicke, d, betrug 100 – 220 nm, wobei die Ergebnisse aus Kapitel III.2 und III.3 an 160 – 220 nm dicken Schichten gewonnen wurden.

II.2 Excimer Laserkristallisation

Für die Kristallisation von *a*-Si:H wurde ein XeCl Excimer Laser verwendet (Lambda Physik, Compex 205i). Die Wellenlänge der Laserstrahlung beträgt für das Lasergas XeCl 308 nm. Eine maximale Energiedichte von 900 mJ/cm² kann erreicht werden. Standardmäßig wurde bei einer Repetitionsrate der Laserpulse von 20 Hz gearbeitet. Der experimentelle Aufbau ist

schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Der Laserstrahl wird mittels eines Homogenisierers auf eine Fläche von 6 × 6 mm² mit einer homogenen Energiedichte fokussiert. Die Probe befindet sich auf einem X-Y-Tisch, der für die Kristallisation von größeren Flächen bewegt werden kann.

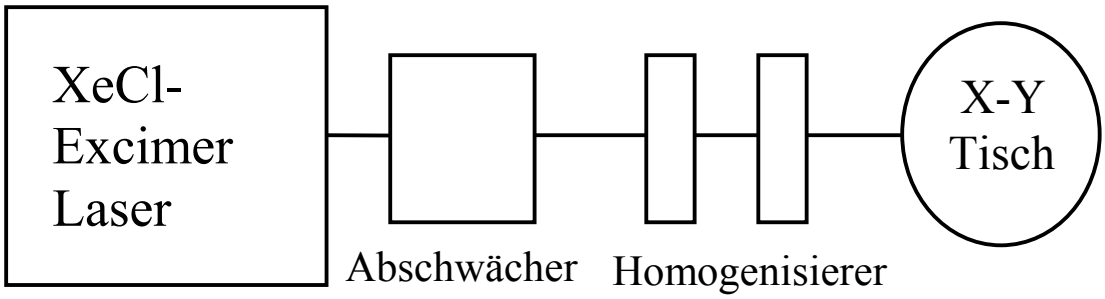

Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Excimer-Laserkristallisation. Die Probe befindet sich auf dem X-Y Tisch.

Technologisch optimiertes amorphes Silizium enthält in der Regel etwa 10 at. % Wasserstoff. Während der Laserkristallisation kann H durch ein explosionsartiges Austreten eine Ablation der Schicht bewirken. Aus diesem Grund wird das Ausgangsmaterial üblicherweise vor der Laserkristallisation bei 400 - 500 °C getempert und somit dehydrogenisiert. Mei *et al.* [28, 31] berichten von einem Kristallisationsverfahren von *a*-Si:H, bei dem das Material nicht zuvor durch eine Temperung dehydrogenisiert werden muss. Sie beschreiben einen laserinduzierten Dehydrogenisations- und Kristallisationsprozess (Step-by-Step Kristallisation). Bei diesem Verfahren wird die Energiedichte sukzessive erhöht, um jeweils einen Teil des Wasserstoffes aus der Probe zu entfernen. Dieses Kristallisationsverfahren hat den Vorteil, dass es bei Raumtemperatur stattfindet, was vor allem für hitzeempfindliche Substrate von Vorteil ist. Zum anderen bleibt nach der Kristallisation ein hoher Anteil von Wasserstoff in der Probe. Die schrittweise Kristallisation startet bei niedrigen Energiedichten. Für diese Arbeit wurde bei einer Energiedichte von E_L = 100 mJ/cm² begonnen und E_L dann jeweils um etwa 40 mJ/cm² erhöht. Die Schussdichte für jede Energiedichte betrug 100 Schuss/Flächeneinheit.

II.3 Charakterisierungsmethoden

Wasserstoffeffusion

Die gängigsten Methoden, um Wasserstoff in Halbleitern zu charakterisieren, sind die Nuklear Magnetische Resonanz (NMR), Infrarot-Absorptions Messungen, Ramanspektroskopie, Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (SIMS) und die Wasserstoffeffusion. Die Effusionsmessung hat sich als erfolgreiche Charakterisierungsmethode von *a*-Si:H und auch von poly-Si entwickelt, da sie neben der H-Konzentration auch Informationen über H-Bindungen in den Proben liefert. Ein Vorteil der H-Effusion ist, dass sie im Vergleich zu Ramanspektroskopie oder Infrarot-Messungen eine höhere Empfindlichkeit besitzt.

Der Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 2 skizziert. Die Probe wird in einem Quarzrohr unter UHV-Bedingungen mit einer konstanten Heizrate erhitzt. Der Druck in der Kammer ist begrenzt durch die Porösität des Quarzrohres. Die freigesetzten Atome und Moleküle werden

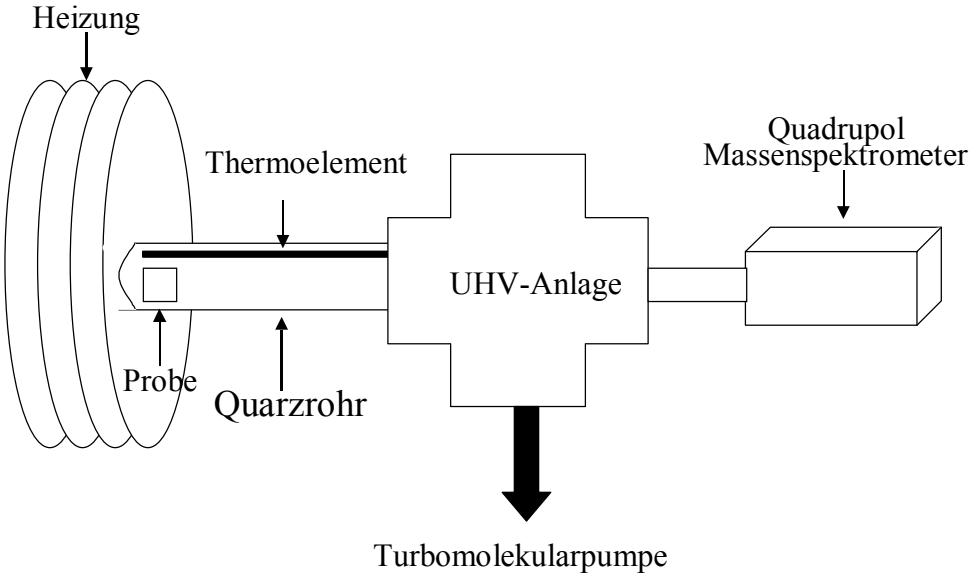

Abbildung 2 : Schematischer Aufbau der Effusions-Messapparatur.

mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Pfeiffer Prisma) detektiert. Die Temperatur, T, kann bis 1100°C erreichen und die Heizrate, T_{Rate}, betrug 20 K/min. Diese Heizrate wird standardmäßig in Effusionsmessungen benutzt. Vor jeder Messung wird das Massenspektrometer durch einen definierten H_2-Fluss, F, und Ne-Fluss durch eine Kapillare ($A = 4.47 \times 10^{-7}$cm²) absolut kalibriert. Somit wird der H_2-Fluss der Probe absolut gemessen.

Aus den Effusionsspektren kann die Wasserstoffkonzentration, C_H, der Schicht aus dem Integral des Effusionsspektrums bestimmt werden

$$C_H = \frac{2}{d \cdot T_{Rate}} \int_0^{T_{Max}} F \, dT \quad . \tag{1}$$

d ist die Schichtdicke und T_{Max} ist die maximale Temperatur bei der Effusionsmessung. Integriert wird über den gesamten Temperaturbereich. Der Faktor 2 berücksichtigt, dass nicht H, sondern H_2 mit dem Massenspektrometer registriert wird. Für $T_{Max} \approx 1000°C$ ist sämtlicher Wasserstoff aus der Probe diffundiert. Bei wiederholter Effusionsmessung ist kein Wasserstoff mehr mit dem Massenspektrometer detektierbar. In Abschnitt III.2 wird eine weitere Analyse der Effusionspektren vorgestellt, um die Wasserstoff-Zustandsdichte zu bestimmen.

Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) Messung

Die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) Messungen wurden an einem kommerziellen ESR Spektrometer (Bruker Elexsys 580) durchgeführt. Da die ESR-Messungen in dieser Arbeit eine besonders wichtige Rolle spielen, soll kurz auf die physikalischen Grundlagen eingegangen werden. Ein Elektron mit einem Dipolmoment $\vec{\mu}$ hat in einem konstanten Magnetfeld $\vec{B}$ die Energie

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad . \tag{2}$$

Für die z-Komponente des Dipolmoments eines freien Elektrons längs der Richtung von $\vec{B}$ gilt

$$\mu_z = -g\mu_B m_S \, . \tag{3}$$

μ_B ist das Bohr Magneton und g der g-Wert. Für ein freies Elektron ist g_e = 2.0023. Die Spinquantenzahl m_S kann aufgrund der Quantisierung nur die beiden Werte ± ½ annehmen. Das führt zu einer Aufspaltung in zwei Energieniveaus (Zeeman-Effekt). Die Energieaufspaltung ΔE steigt linear mit B_0 (z-Komponente von $\vec{B}$)

$$\Delta E = g\ \mu_B B_0 = h\nu\ . \qquad (4)$$

h ist das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz. Gleichung (4) ist die Resonanzbedingung für einen Übergang zwischen den Energieniveaus, der durch ein Strahlungsfeld geeigneter Wellenlänge erzeugt werden kann. Die Absorption dieser Strahlung wird in der ESR gemessen. Das in dieser Arbeit benutzte Spektrometer arbeitet mit einer Mikrowellenfrequenz von etwa 9.5 GHz (X-Band). Die Resonanzbedingung für f = 9.5 GHz und g = 2 ist für $B_0 \approx 340$ mT gegeben.

Für die Spinresonanz sind im Allgemeinen 2 charakteristische Zeitkonstanten maßgebend, die die Relaxation der Magnetisierung in ihren Gleichgewichtszustand M_0 bestimmen. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit, T_1, beschreibt den Austausch von Energie zwischen Spinsystem und Gitterschwingungen. T_2 beschreibt die Spin-Spin-Relaxationszeit.

In der Regel wird der Resonanzbereich so langsam durchfahren, dass sich das System ständig im stationären Gleichgewicht befindet. In diesem Fall ist das ESR-Signal proportional zum Imaginärteil, χ'', der komplexen Suszeptibilität $\chi = \chi' + i\chi''$, die durch den Ausdruck $M = \chi B_0$ bestimmt ist, wobei M die Magnetisierung ist. Aus der Lösung der Bloch-Gleichungen erhält man folgenden Ausdruck für χ'' für ein eingestrahltes Wechselfeld mit der Amplitude B_1 und der Frequenz ω [32]

$$\chi'' = \frac{1}{2}\omega_0 \chi_0 \frac{T_2}{\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + 1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2}\ . \qquad (5)$$

γ ist das gyromagnetische Verhältnis ($\gamma = g\mu_B/\hbar$) und χ_0 ist die statische magnetische Suszeptibilität im thermischen Gleichgewicht. ω ist die Kreisfrequenz der Mikrowelle. Bei $\omega = \omega_0$ befindet sich das System in Resonanz. Für kleine Mikrowellenfelder, bei denen sich das System nicht in Sättigung befindet, erhält man folgende Näherung

$$\chi'' = \frac{1}{2}\omega_0 \chi_0 \frac{1}{1/T_2 + T_2(\omega_0 - \omega)^2}\ . \qquad (6)$$

Der Bruch in Gleichung (6) beschreibt die Linienform als Lorentz-Funktion mit einer Halbwertsbreite von $2/T_2$. In verdünnten Spinsystemen kann T_2 als wesentlich länger als T_1 angenommen werden. Da aber bei jedem Spinumklappprozess auch die Phasenkohärenz verloren geht, ist T_2 durch T_1 limitiert. In diesem Fall kann $T_2 = 2T_1$ angenommen werden.

Abweichungen von der Lorentzform können unter anderem durch g-Wert Anisotropien und unaufgelöste Hyperfeinstrukturen hervorgerufen werden. Eine Faltung von lorentzförmigen Linien von vielen Spinpaketen kann eine gaußförmige Linienform des ESR Signals bewirken. Nach Gleichung (6) ist das ESR-Signal proportional zu χ_0. Für ideale, nicht wechselwirkende paramagnetische Zustände mit Spinmoment S ist χ_0 proportional zu $1/T$ (Curie Gesetz) und gegeben mit [32]

$$\chi_0 = \frac{N_S \mu_0 \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3kT} \quad . \tag{7}$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Resonanz von freien Elektronen wird in Abschnitt III.3 das ESR-Signal mikroskopisch zugeordnet. Des weiteren wird aus Integration des Dangling-Bond Signals und Vergleich mit einem Spin-Standart die Defektdichte bestimmt. Die Leistung der Mikrowellenstrahlung wurde soweit abgeschwächt, dass keine Sättigung der Signale auftrat.

Lumineszenz-Messung

Die Photolumineszenz (PL) Messung ist ein Standartverfahren, um strahlende Übergänge in Halbleitern zu detektieren. Der Messaufbau der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur ist in Abbildung 3 skizziert. Angeregt wurde mit der 514 nm-Linie eines Ar^+-Ionen Lasers. Die Eindringtiefe der Laserstrahlung in poly-Si beträgt etwa 300 nm. Am Probenort betrug die Strahlungsleistung 60 – 120 mW. Der Laserspot hat einen Durchmesser von etwa 2.5 mm auf der Probe. Die Probe wurde in einem Helium-Durchflusskryostaten gekühlt, mit dem

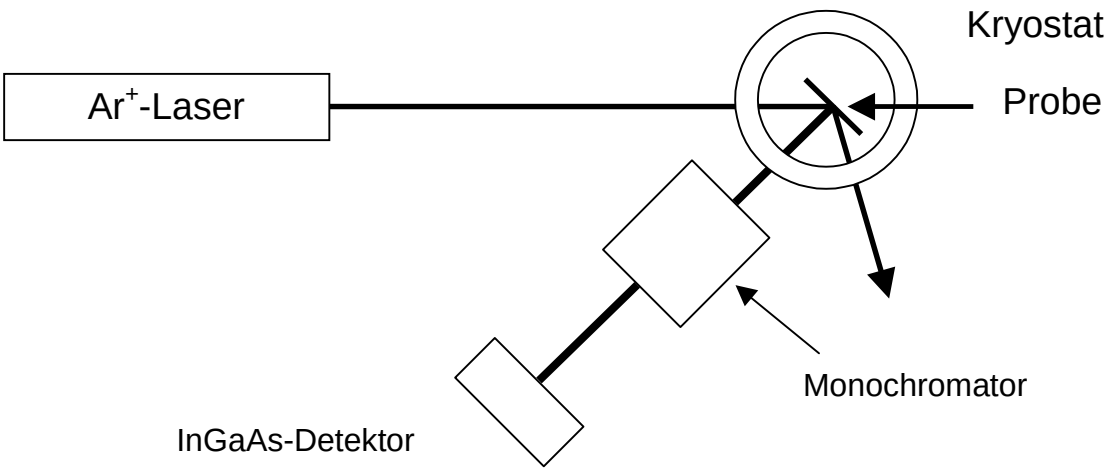

Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Photolumineszenz-Messapparatur.

Temperaturen von 4.2 – 300K eingestellt werden können. Die PL-Spektren wurden mit einem SPEX Monochromator und einem langsamen InGaAs Detektor aufgenommen. Alle Spektren wurden auf die spektrale Antwort des Systems korrigiert.

Raman Spektroskopie

Die Raman Spektroskopie wurde in der Rückstreukonfiguration mit einem DILOR/ISA LabRAM 010 durchgeführt. Die Anregungswellenlänge betrug 632.8 nm (HeNe Laser) mit einer abgeschwächten Intensität von 0.7 mW. Der Laserspot wurde auf eine Größe von $d = 1$ µm fokussiert (mikro-Raman). Mit dieser Messanordnung wird die Stokes-Verschiebung der Anregungsstrahlung gemessen. Informationen über die physikalischen Grundlagen der Raman Spektroskopie können in Referenz [33] gefunden werden.
Aus dem Phononenspektrum im Bereich von 400 – 600 cm^{-1} kann der Grad der Kristallisation bestimmt werden. In diesem Wellenzahlbereich liegt das transversal optische Phonon von *a*-Si:H und von c-Si. Die Bestimmung der Kristallinität wird in Abschnitt III.1 näher beschrieben. Im Wellenzahlbereich $1900 < \nu < 2200$ cm^{-3} können Vibrationsmoden von Wasserstoff detektiert werden. Die Identifikation der Beiträge im Ramanspektrum liefert Aussagen über Wasserstoff-Bindungen in den Materialien.

Hall-Effekt Messungen

Die Leitfähigkeit, die freie Ladungsträgerkonzentration und die Hall-Beweglichkeit wurden mit Hall-Effekt Messungen bestimmt. Die Messungen wurden an 5 × 5 mm² großen Proben unter Vakuum und in der Van-der-Pauw Konfiguration durchgeführt. Für p-Typ poly-Si wurden Al und für n-Typ poly-Si Mg Kontakte verwendet. Ein Überblick über das Messprinzip und experimentelle Details sind in Referenz [34] gegeben.

Sekundär-Ionen Massenspektrometrie (SIMS)

SIMS-Messungen wurden durchgeführt, um die P und B-Konzentration in den poly-Si Schichten zu bestimmen. Darüber hinaus wurden H-Tiefenprofile an ausgewählten poly-Si

Schichten mit SIMS gemessen. Die Messungen wurden an einer CAMMECA 4F mit Hilfe eines Cs^+ Ionenstrahls durchgeführt. Details über SIMS Messungen können in Referenz [35] gefunden werden.

III. Ergebnisse

Im Folgenden Abschnitt wird der Einfluss der schrittweisen Erhöhung der Energiedichte auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der poly-Si Schichten untersucht. In Abschnitt III.2 werden anhand von Effusionsmessungen die H-Konzentration und H-Bindungsenergien bestimmt. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels widmet sich den elektronischen Eigenschaften von vollständig kristallisierten poly-Si Schichten.

III.1 Step-by-Step laserkristallisiertes poly-Si

Abbildung 4 zeigt Ramanspektren von Proben, die mit verschiedenen Energiedichten, E_L, bestrahlt worden sind. Die maximale Energiedichte wurde zwischen 0 und 350 mJ/cm² variiert. Das amorphe Ausgangsmaterial zeigt eine Ramanmode bei $\nu = 480$ cm^{-1}. Dies ist das transversal optische Phonon (TO) in amorphem Silizium. Nach Bestrahlung der Probe mit

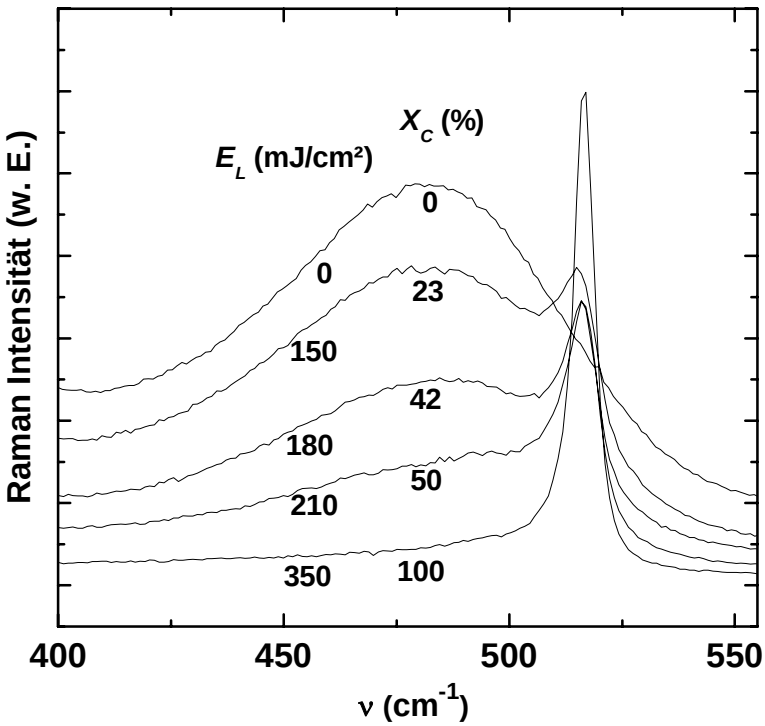

Abbildung 4: Ramanspektren von laserkristallisiertem poly-Si mit verschiedenen Ramankristallinitäten, X_C. Zur besseren Veranschaulichung sind die Spektren vertikal gegeneinander verschoben.

dem Laserstrahl tritt für $E_L \geq 150$ mJ/cm² ein weiteres Maximum bei $\nu = 517$ cm^{-1} auf, bei dem es sich um das transversal optische (TO) Phonon von c-Si handelt. Da im c-Si das TO und das longitudinal optische Phonon (LO) entartet sind, wird im Folgenden die Bezeichnung LO-TO gewählt.

Die Laserstrahlung wird in den ersten 10 nm der Schicht absorbiert. Ist die Temperatur an der Oberfläche hoch genug, kann eine dünne oberflächennahe Schicht aufschmelzen. Die Schmelzschwelle (E_T) liegt für *a*-Si:H bei $E_L = 135$ mJ/cm². Bei der Erstarrung wird latente Wärme frei, durch die die Temperatur größer als die Schmelztemperatur von amorphem Silizium wird. Somit schmilzt die darunter liegende Schicht auf. Die Schmelze unterkühlt und erstarrt instantan zu feinkörnigem poly-Si. Diese Phasentransformation von *a*-Si:H wird als explosive Kristallisation bezeichnet [36].

Die Raman-Spektren aus Abbildung 4 von partiell kristallisiertem poly-Si können mit drei gaußförmigen Linien mit Maxima bei $\nu = 480$, 505 und 517 cm^{-1} angepasst werden. Das breite Energieband mit dem Zentrum bei $\nu = 480$ cm^{-1} wird der amorphen Phase zugeordnet. Im Vergleich zu kristallinem Silizium ist das LO-TO Phonon im laserkristallisierten poly-Si um $\Delta\nu = 4$ cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dies deutet auf tensilen Stress in den Proben hin, der an der Grenzfläche zum Substrat entsteht [37]. Für die Ursache des Beitrages bei $\nu = 505$ cm^{-1} gibt es zwei Modellvorstellungen: (i) Durch die kleine Korngröße wird eine Lokalisierung der Phononen verursacht [38] und (ii) Phononen werden an Korngrenzen gestreut [39]. Das Verhältnis der Flächen unter den Linien definiert die Ramankristallinität, X_C, zu [40]

$$X_C = \frac{I_C}{I_C + 0.8 \times I_A} \quad . \tag{8}$$

I_C und I_A sind die Intensitäten vom kristallinen und dem amorphen Ramananteil, wobei $I_C = I_{505} + I_{521}$. In den Faktor 0.8 gehen die unterschiedlichen Ramansteuquerschnitte von c-Si und *a*-Si:H ein [41]. Mit zunehmender Energiedichte nimmt X_C zu. Bei $E_L = 350$ mJ/cm² ist die Schicht vollständig kristallisiert (X_C = 100%). Die Ramanmode einer vollständig kristallisierten Probe kann mit einer Lorentzfunktion angepasst werden. Bei X_C = 100% befindet sich keine amorphe Randschicht mehr an der Grenzfläche zum Substrat.

Im Folgenden werden die strukturellen Eigenschaften von laserkristallisierten Filmen beschrieben. Abbildung 5 zeigt die mittlere Korngröße, $\langle x \rangle$, von laserkristallisiertem poly-Si (d = 100 nm) als Funktion von E_L. In der Excimer-Laserkristallisation werden generell drei Bereiche unterschieden:

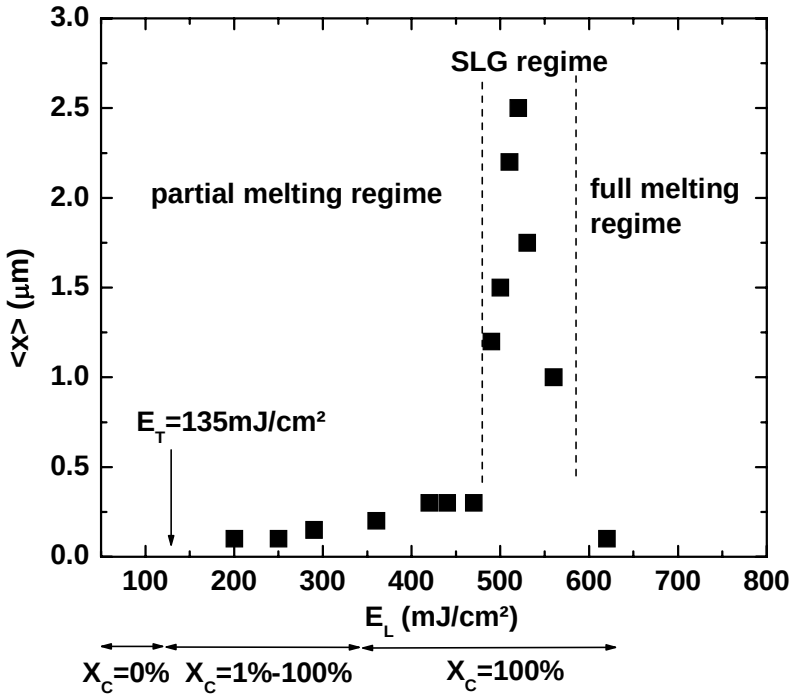

Abbildung 5: Mittlere Korngröße, <x>, als Funktion der Energiedichte, E_L. Angedeutet sind die verschiedenen Bereiche der Kristallisation. Die Schichtdicke betrug 100 nm.

- der Bereich kleiner Energiedichte (partial melting regime):

Die Energiedichte ist so hoch, dass die amorphe oder kristalline Schicht aufschmilzt. E_L ist aber noch so gering, dass sich während des Laserpulses ein kontinuierlicher nicht-geschmolzener Bereich an der Grenzschicht zum Substrat befindet. Dieser Bereich der Energiedichte wird auch als partiell aufgeschmolzenes Regime (partial melting) bezeichnet. Erstarrt jedoch die aufgeschmolzene Schicht, kann durch die freigesetzte latente Wärme die darunter liegende Schicht aufschmelzen. Somit kann vollständig kristallisiertes poly-Si hergestellt werden. Für eine 100 nm dicke Schicht ist der Bereich des partial melting $135 < E_L < 480$ mJ/cm² (Abb. 5). Die Körner haben einen mittleren Durchmesser von bis zu 300 nm.

- der SLG-Bereich (super lateral growth):

In diesem Bereich der Energiedichte ($480 < E_L < 560$ mJ/cm²) können für $d = 100$ nm Körner mit mittleren Korngrößen von bis zu 2.5 μm erreicht werden. Ein Modell von Im *et al*. besagt, dass der ungeschmolzene Bereich keinen kontinuierlichen Film mehr bildet, sondern aus einzelnen Inseln besteht von denen das Wachstum startet [42, 43].

- der Bereich hoher Energiedichte (full melting regime):

In diesem Energiedichtebereich ist E_L so groß ($E_L > 640$ mJ/cm²), dass die Schicht komplett aufschmilzt (full melting). Dies führt zu Korngrößen von etwa 200 nm im Energiedichtebereich > 600 mJ/cm². Einige Autoren führen die kleine Korngröße auf eine Aufrauung des Substrates zurück, was eine vermehrte Keimbildung in der Schmelze zur

Folge hat [44]. Ein weiteres Modell besagt, dass die kleinen Körner in diesem Kristallisationsregime durch eine homogene Nukleation in der unterkühlten Schmelze entstehen [45, 46].
Die Lage der Bereiche ist stark abhängig von der Schichtdicke und der Substrattemperatur [8, 43]. Eine 100 nm dicke poly-Si Schicht auf Quarz ist ab einer Energiedichte von $E_L > 300$ mJ/cm² vollständig kristallisiert. Das heißt, dass mit Raman oder Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) kein Hinweis auf verbleibendes *a*-Si gefunden wird.

Die strukturelle Änderung des Systems spiegelt sich auch in den elektronischen Eigenschaften wider. Abbildung 6 zeigt Photolumineszenzspektren von partiell kristallisierten Schichten mit verschiedenen Ramankristallinitäten. Das Spektrum der amorphen Siliziumprobe (X_C = 0 %) zeigt ein Maximum bei E_{Max} = 1.34 eV mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 0.17 eV. Dies ist ein typisches Spektrum von *a*-Si:H [47]. Die Lumineszenz wird dem strahlenden Übergang von Elektronen zwischen Bandausläufern zugeordnet. Photogenerierte Ladungsträger thermalisieren in die Bandausläufer und rekombinieren. Mit zunehmendem X_c nimmt zum einen die PL-Intensität (I_{PL}) ab und zum anderen schiebt E_{Max} zu kleineren Energien. In Abbildung 7 sind E_{Max} und die normierte PL-Intensität als Funktion von X_C aufgetragen. E_{Max}

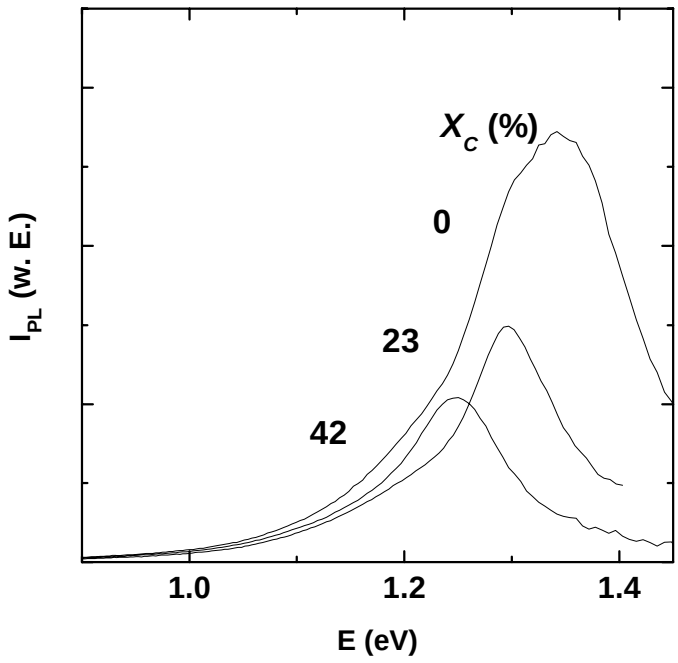

Abbildung 6: PL-Spektren von partiell kristallisiertem poly-Si mit verschiedenen Ramankristallinitäten, X_C, bei T = 5 K.

verringert sich von 1.34 eV bei X_C = 0 % auf 1.16 eV bei X_C = 56 %. Mit zunehmender Kristallinität verringert sich zudem die PL-Intensität. Für X_C > 60 % liegt das Lumineszenzsignal innerhalb der Hintergrundstrahlung.

Laserkristallisation bei kleinen Energiedichten führt zu einem Mehrschichtsystem mit einer poly-Si Deckschicht, einem feinkörnigen Zwischenbereich und einer amorphen Randschicht zum Substrat [29]. Somit kann für X_C < 60 % die PL-Bande um 1.2 eV der amorphen Phase zugeordnet werden. Die Abnahme der PL-Intensität kann verschiedene Ursachen haben: 1. Die Dicke der amorphen Schicht nimmt durch die Kristallisation ab. Damit wird die Absorption und somit auch die strahlende Rekombination verringert, oder (2) Wasserstoff diffundiert durch die Kristallisation aus der Schicht heraus [28] und hinterlässt Silizium Dangling-Bonds, was zu einem Anstieg der strahlungslosen Rekombination führt. Die Dangling-Bond Dichte kann mit ESR-Messungen bestimmt werden. Abbildung 8 zeigt die Spindichte, N_S, als Funktion von E_L. Mit zunehmender Energiedichte nimmt N_S von

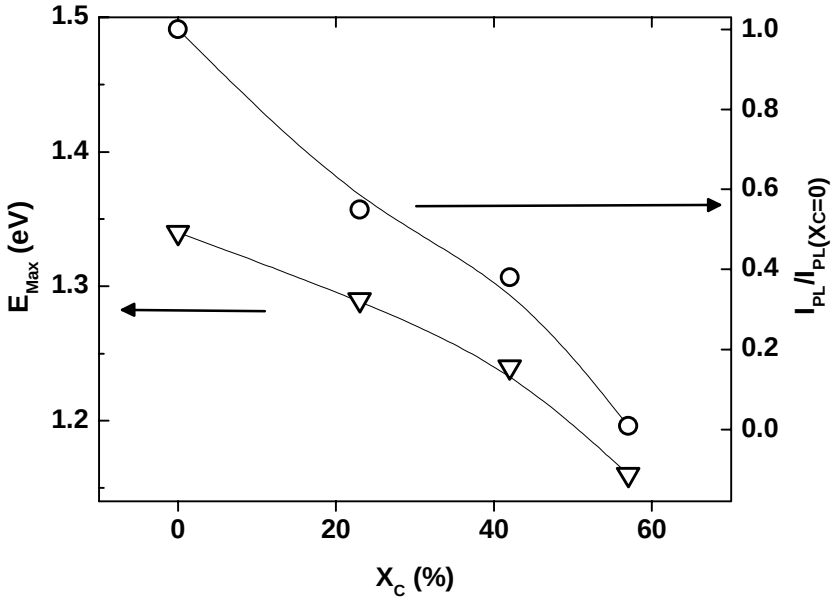

Abbildung 7: Lage des PL-Maximums, E_{Max}, und normierte PL-Intensität, I_{PL}, von partiell kristallisiertem poly-Si als Funktion der Ramankristallinität, X_C.

etwa 2×10^{18} cm^{-3} für E_L = 120 mJ/cm² auf etwa 5.5×10^{18} cm^{-3} für E_L = 350 mJ/cm² zu. Die Verschiebung von E_{Max} zu kleineren Energien mit zunehmender Kristallinität ist vermutlich auf eine Verringerung der H-Konzentration in der Probe zurückzuführen. Wenn Wasserstoff von zwei benachbarten Si-Atomen entfernt wird, können die entstandenen Si-Dangling-Bonds zu einer verspannten Si – Si Bindung rekonstruiert werden. Dies führt zu einer Verbreiterung der Bandausläufer und somit zu einer Lumineszenz bei geringerer Energie.

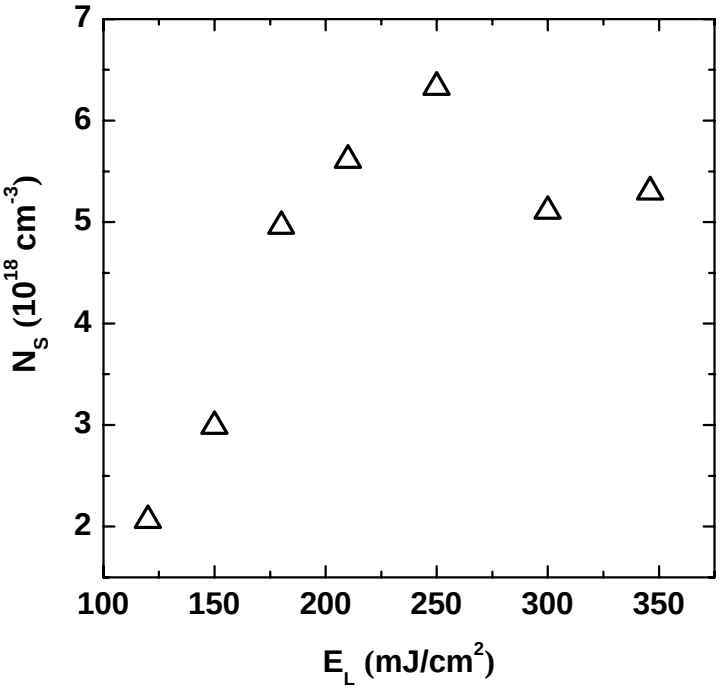

Abbildung 8: ESR-Spindichte, N_S, von partiell und vollständig kristallisiertem poly-Si als Funktion der Energiedichte, E_L.

Bei vollständig kristallisierten Proben kann durch eine nachträgliche H-Plasma-Passivierung die Defektdichte soweit abgesättigt werden, dass strahlende Übergänge detektiert werden konnten. Die Spektren zeigen ein Maximum bei E = 0.98 eV. Im Abschnitt III.3 werden diese Ergebnisse detailliert vorgestellt.

Informationen über den Wasserstoff in Silizium können mit Wasserstoffeffusionsmessungen gewonnen werden. Abbildung 9 zeigt H-Effusionsspektren von Proben mit verschiedenen Kristallinitäten. In diesem Fall ist der HD-Fluss von deuterierten Proben dargestellt. H und D weisen gleiches Verhalten bei der Diffusion und Passivierung auf und sind somit bei der Effusionsmessung äquivalent. Das Spektrum der amorphen Probe (X_C = 0%) zeigt einen hohen HD-Fluss im Temperaturbereich zwischen 300 bis 800 °C. Dabei kann das *a*-Si:H während der Effusion strukturell umgewandelt werden. Beyer berichtet, dass das Maximum bei hohen Temperaturen durch die thermische Kristallisation der Schicht hervorgerufen wird [19]. Der hohe Untergrund für T > 900°C ist vermutlich auf die Porösität des Quarzrohres zurückzuführen. Laserkristallisation führt zu einer Abnahme des H_2-Fluss im Temperaturbereich unterhalb 550°C für X_C = 42%.

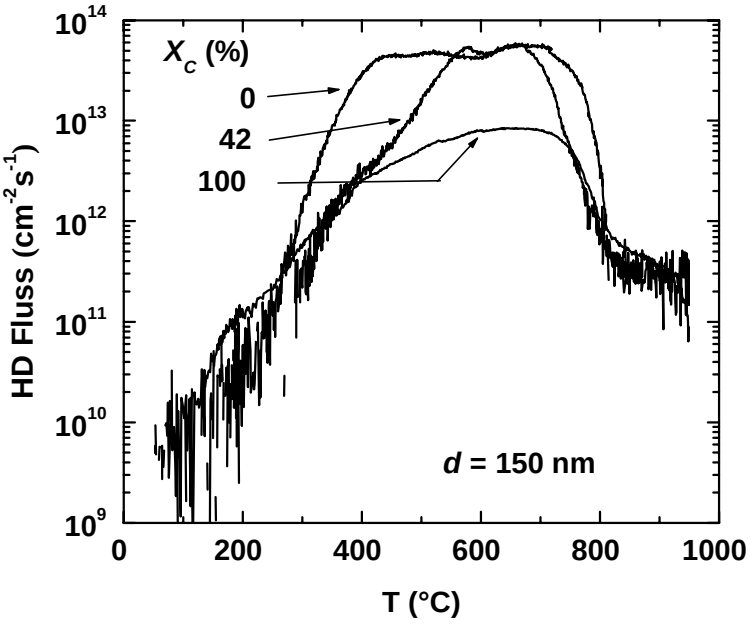

Abbildung 9: HD-Fluss von *a*-Si:H, partiell und vollständig kristallisiertem poly-Si als Funktion der Effusionstemperatur, *T*.

Eine weitere Erhöhung der Energiedichte führt zu einer Abnahme des HD-Flusses im gesamten Temperaturbereich. Durch die Laserkristallisation verringert sich demnach die H-Konzentration, C_H, in der Schicht. Dies wurde bereits von mehreren Autoren berichtet, die C_H mit SIMS-Messungen bestimmt haben [28, 48]. Die Effusionsmessung liefert neben C_H auch Informationen über H-Bindungsenergien. Darauf wird im Abschnitt III.3 genauer eingegangen. Es sei jedoch bemerkt, dass sich trotz der Erhitzung der Schichten über den Schmelzpunkt eine große H-Konzentration von bis zu 17 at.% in den kristallisierten Schichten befindet kann.

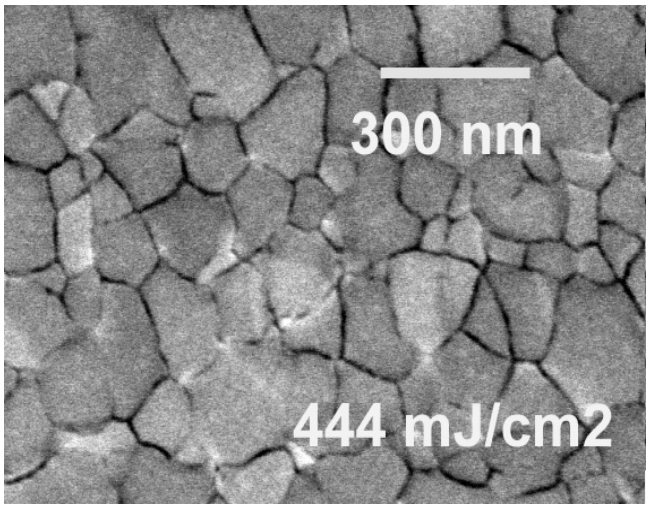

Abbildung 10: REM-Bild von vollständig kristallisiertem poly-Si (E_L = 444 mJ/cm², <x> ≈ 150 nm).

Die poly-Si Schichten, die in Abschnitt III.3 auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht werden, wurden alle im partial melting Regime hergestellt und zeigen eine Ramankristallinität von X_C = 100%. Das gleiche gilt für die poly-Si Schichten, an denen die Effusionsmessungen durchgeführt wurden (Abschnitt III.2). Es liegt daher kein Mischsystem von poly-Si und *a*-Si:H vor. Die Korngrößen von poly-Si, das im partial melting Regime kristallisiert wurde, sind homogener als die von poly-Si, das im SLG-Regime kristallisiert wurde. Abbildung 10 zeigt die Draufsicht einer Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) Aufnahme von laserkristallisiertem poly-Si, das im partial melting Regime kristallisiert wurde (X_C = 100 %, E_L = 444 mJ/cm²). Die Körner haben eine mittleren Korngrößen von etwa 150 nm, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. Die Körner haben in der Regel keine Vorzugsorientierung [49].

In diesem Kapitel wurde der laserinduzierte Übergang von *a*-Si:H zu poly-Si beschrieben. Bei kleinen Energiedichten entsteht ein Mehrschicht-System mit einer poly-Si Deckschicht und einer amorphen Randschicht zum Substrat. Mit zunehmender Energiedichte nimmt die Kristallinität der Filme zu. Für X_C < 60% ist die PL bestimmt durch die amorphe Randschicht. Die ESR-Spindichte steigt mit zunehmendem X_C zunächst an und beträgt für vollständig kristallisiertes poly-Si etwa 5×10^{18} cm^{-3}. Mit zunehmendem X_C nimmt zudem die H-Konzentration der Schichten ab. Vollständig kristallisiertes poly-Si wird mit E_L > 350 mJ/cm² erreicht für d = 100 nm.

III. 2 Wasserstoff in poly-Si und *a*-Si:H

In diesem Kapitel werden die poly-Si Schichten und das amorphe Ausgangsmaterial hinsichtlich des Wasserstoffgehaltes und der H-Bindungsenergien in Abhängigkeit der Lage des Ferminiveaus untersucht. Aufgrund des hydrogenisierten Ausgangsmaterials befindet sich ein großer Anteil Restwasserstoff in den vollständig kristallisierten poly-Si Filmen. Mei *et al.* berichten, dass der Wasserstoffgehalt mit zunehmender Energiedichte homogen über der Schichtdicke abnimmt [28]. In diesen Versuchen wurden Schichten mit einer Dicke von 50 nm untersucht. Wasserstoffkonzentrationen von $C_H \approx$ 1 at. % konnten mit SIMS Messungen in vollständig kristallisierten Proben bestimmt werden [28]. Dagegen berichten Lengsfeld *et al*., dass Wasserstoff für dickere Schichten ($d \approx$ 100 nm) nicht mehr homogen über der Schichtdicke verteilt ist. Vielmehr ist ein Anstieg von C_H zum Substrat hin beobachtbar und erreicht Werte bis $C_H \approx$ 5 at. % nahe der Grenze zum Substrat [29, 48]. Die in dieser Arbeit

verwendeten Schichten haben eine Dicke von 160 – 220 nm. Es ist demnach zu vermuten, dass in diesen Schichten die H-Konzentration größer als 5 at.% ist.

Zu Beginn dieses Abschnittes werden die Ergebnisse aus Raman- und Effusions-Messungen an *a*-Si:H und poly-Si vorgestellt. Aus den Effusionsspektren wird die H-Zustandsdichte berechnet. Anschließend wird der Einfluss der Depositionstemperatur des amorphen Ausgangsmaterials auf die H-Bindungen im *a*-Si:H und poly-Si untersucht. Messungen an P- und B-dotierten Schichten sollen weitere Hinweise auf mögliche H-Bindungen liefern. Am Ende dieses Kapitels wird gezeigt, dass ein Teil des Restwasserstoffes in den poly-Si Proben aktiviert werden kann, um Silizium Dangling-Bonds abzusättigen.

III.2.1 Effusion und H-Zustandsdichte von *a*-Si:H und poly-Si

Informationen über H-Bindungen in *a*-Si:H und partiell kristallisiertem poly-Si können mit Raman- oder Infrarot-Spektroskopie gewonnen werden [19, 29]. Abbildung 11 zeigt Ramanspektren von deuteriertem *a*-Si:H und partiell kristallisiertem poly-Si für verschiedene Energiedichten. 4 Si – H Moden sind erkennbar bei ν = 1460, 1510, 2000 und bei 2100 cm^{-1}.

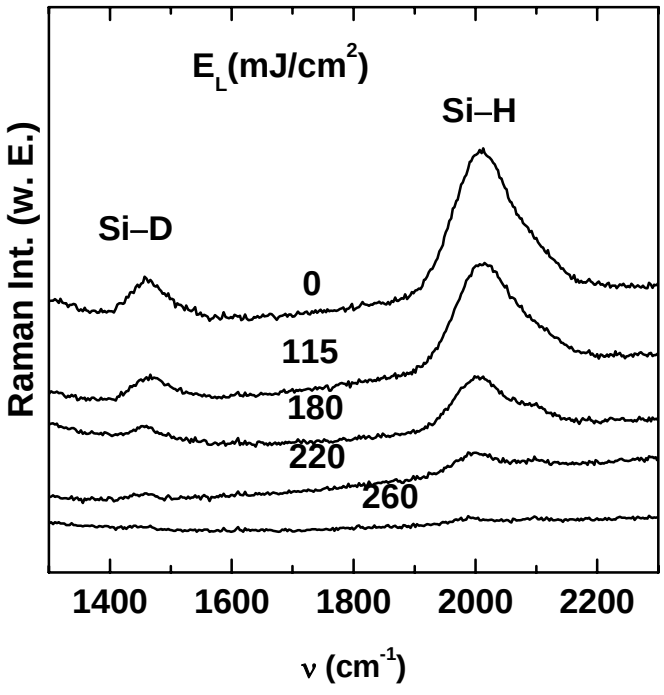

Abbildung 11: Ramanspektren von partiell kristallisiertem poly-Si. Die Proben wurden mit den angegebenen Energiedichten, $E_{L,}$ kristallisiert.

Die Bande bei $\nu \approx 2000$ cm^{-1} wird der Si – H Streckschwingung zugeordnet. Die Bande bei $\nu \approx 2100$ cm^{-1} hat vermutlich ihren Ursprung in geklusterten Si – H_X Gruppen [50, 51]. Die beiden Banden bei kleineren Wellenzahlen zeigen die entsprechenden D-Schwingungsbanden. Aufgrund der größeren Masse von D sind die Banden im Vergleich zu den Si – H Banden zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Frequenzen von Si – D und Si – H stehen im Verhältnis von etwa 1.37 was in etwa dem Frequenzverhältnis von Si – D und Si – H Schwingungen in einem zweiatomigen Molekül von etwa $\sqrt{2}$ entspricht. Mit zunehmender Energiedichte nimmt die Konzentration von Si – H und Si – H_X bzw. Si – D und Si – D_X Schwingungsbanden ab. Dabei nimmt die Si – H Mode schneller ab als die Si – H_X Mode, da die Bindungsenergie von Si – H kleiner ist als von H eingebunden in Klustern. Bei $X_C = 100$ % sind keine H-Banden mehr mit Raman-Messungen detektierbar.

Eine Möglichkeit, die geringe Messempfindlichkeit bei der Ramanspektroskopie zu umgehen, ist die H-Effusionsmessung. Diese Methode wurde bereits erfolgreich für *a*-Si:H angewendet [52, 53]. Abbildung 12 zeigt den H_2-Fluss als Funktion der Temperatur für *a*-Si:H und laserkristallisiertes poly-Si. Für beide Proben ist ein signifikanter Anstieg im H_2-Fluss für $T >$ 300°C zu erkennen. Bei der amorphen Probe treten 3 Maxima bei $T = 390$, 550 und 680 °C auf. Dies ist charakteristisch für dünne *a*-Si:H Schichten [53, 54]. Für dickere Schichten ($d \geq$ 400 nm) werden abhängig von der Depositionstemperatur 1 – 2 Maxima beobachtet [52, 55].

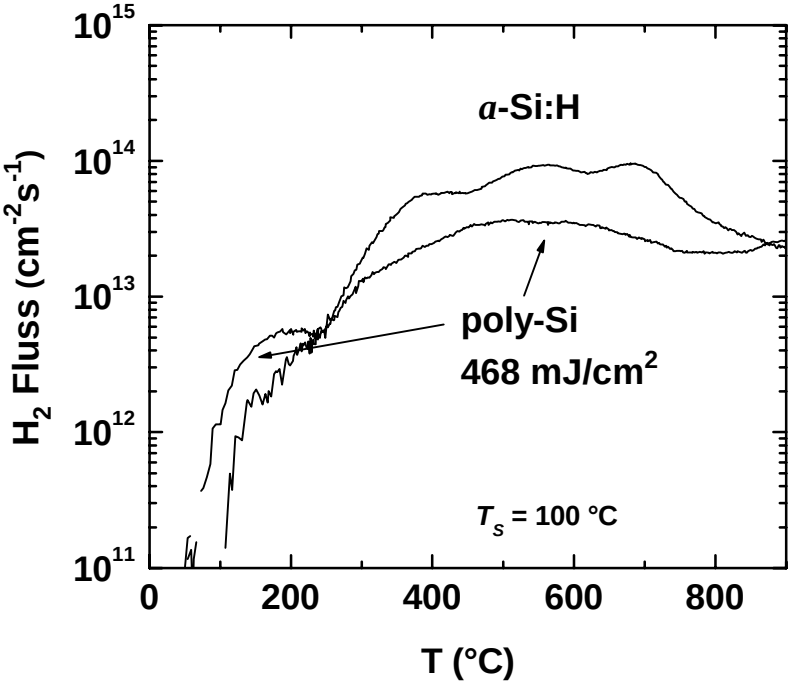

Abbildung 12: Effusionsspektren von *a*-Si:H und laserkristallisiertem poly-Si mit $T_S = 100$°C.

Das Spektrum weist keine scharfen Strukturen auf. Die Form des Spektrums lässt vielmehr auf eine breite Verteilung von H-Bindungszuständen schließen [19]. Zudem sind die Strukturen in den Effusionsspektren durch Diffusion verbreitert. Für hohe Temperaturen (≥ 700°C) wird das amorphe Silizium thermisch kristallisiert.

Laserkristallisation führt zu einer Reduktion des H_2-Flusses um einen Faktor 3 – 4 im Temperaturbereich zwischen 400 – 800°C. Gegenüber der *a*-Si:H Probe sind im Effusionsspektrum keine separaten Maxima zu erkennen. Heise *et al*. konnte zeigen, dass die Laserkristallisation eine Änderung der H-Bindungszustände bewirkt. [54].

Aus den Effusionsmessungen ist es möglich, eine H-Zustandsdichte, N_H, also eine Verteilung von Bindungsenergien zu bestimmen. Dazu wird die H-Konzentration, C_H, als Funktion des chemischen Potenzials, μ_H, im Bezug auf das Transportniveau E^* bestimmt. Die Position von μ_H kann aus dem H_2-Fluss ,*F*, gewonnen werden [21]

$$F = F_0 \exp\left(-\frac{E^* - \mu_H}{k_B T}\right) \quad . \tag{9}$$

k_B ist die Boltzmann Konstante und F_0 ein Vorfaktor. Aus Gleichung 9 folgt

$$E^* - \mu_H = -k_B T \ln\left(\frac{F}{F_0}\right) \quad . \tag{10}$$

Jackson *et al.* konnten zeigen, dass der Vorfaktor mittels [21]

$$F_0 \approx N_S \frac{a}{d} \nu \tag{11}$$

abgeschätzt werden kann. Mit einer die Oberflächenzustandsdichte von $N_S \approx 10^{15}$ cm^{-2}, einer mittleren freien Weglänge von $a \approx 3\times10^{-8}$ cm, einer Versuchsfrequenz von $\nu \approx 10^{13}$ s^{-1} und der Schichtdicke, *d*, ergibt sich $F_0 \approx$ (1/d) 6×10^{20} cm^{-2}s^{-1}. C_H ist über folgenden Ausdruck mit N_H und μ_H verknüpft:

$$C_H = \int_{-\infty}^{\infty} N_H(E) f(E, \mu_H, T) dE \quad . \tag{12}$$

E ist die Bindungsenergie (E^*-μ_H) , *T* die Temperatur und *f* die Besetzungsfunktion. Für *f* gilt, dass $\partial f / \partial \mu_H$ ein Maximum bei $E = \mu_H$ hat. Daraus folgt, dass nach Integration von Gl. 12 nach μ_H, N_H abgeschätzt werden kann zu

$$N(\mu_H) \approx \frac{\partial C_H(\mu_H)}{\partial \mu_H} \quad . \tag{13}$$

Aus der Messung der H-Effusion kann die Wasserstoffkonzentration als Funktion des chemischen Potenzials bestimmt werden, woraus nach Gleichung 13 die H-Zustandsdichte berechnet wird. In Abbildung 13 ist N_H als Funktion von (E^* - μ_H) für poly-Si und *a*-Si:H berechnet aus den Effusionsspektren aus Abbildung 12 dargestellt.

Für *a*-Si:H zeigt N_H drei Maxima bei E^*-μ = –0.9, –1.2 und –1.5 eV. Auch in der laserkristallisierten poly-Si Probe sind einzelne Maxima erkennbar bei E^*-μ = –1.1 und –1.3 eV.

Da die Effusion diffusionslimitiert ist [52, 56], sind die Maxima in der H-Zustandsdichte nicht scharf sondern verbreitert. Aus einer simulierten Effusionsmessung, in der eine kombinierte Trap-Diffusionsgleichung mit zwei H-Niveaus in der H-Zustandsdichte gelöst wurde, kann eine Diffusionsverbreiterung der Maxima von 0.16 eV für eine 500 nm dicke Schicht abgeschätzt werden [21]. Da die Schichten in dieser Arbeit nur eine Dicke von etwa 160 –220 nm aufweisen, kann eine Diffusionsverbreiterung < 0.16 eV angenommen werden.

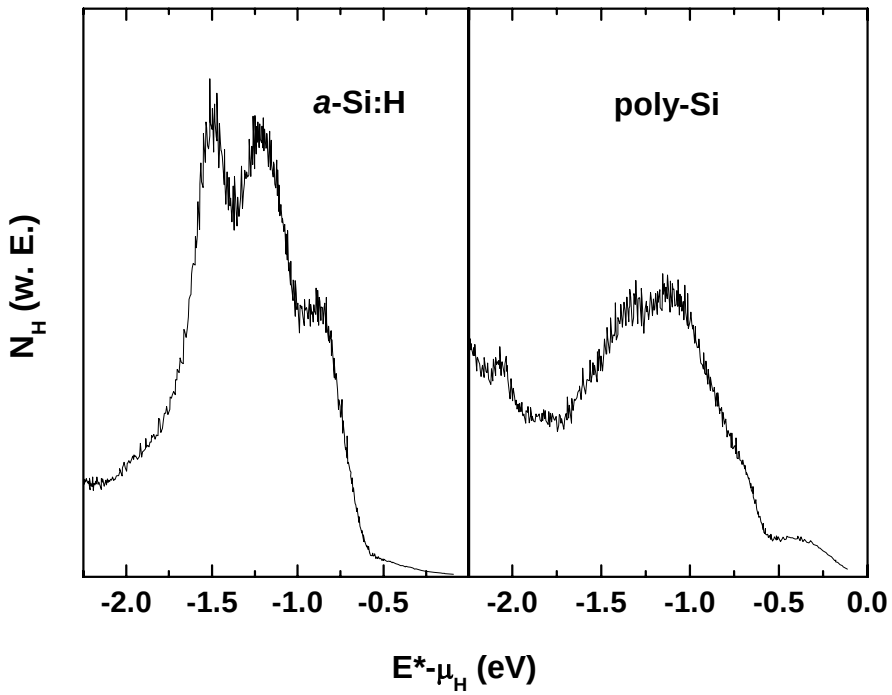

Abbildung 13: H-Zustandsdichte, N_H, für *a*-Si:H und laserkristallisiertes poly-Si für T_S = 100°C.

III.2.2 Einfluss der Depositionstemperatur auf die Effusion und N_H

Die H-Konzentration und die H-Bindungskonfigurationen hängen von der Depositionstemperatur, T_S, ab. Im Folgenden wird der Einfluss von T_S auf die H-Bindungen in *a*-Si:H und im laserkristallisierten poly-Si untersucht. Beyer berichtet von einer Verringerung von C_H von etwa $1 - 3\times10^{22}$ cm^{-3} um mehrere Größenordungen auf etwa 10^{20} cm^{-3}, wenn T_S von 50°C auf 600°C erhöht wird [19, 55]. Mit Infrarot-Messungen konnte zudem von mehreren Autoren gezeigt werden, dass auch die H-Bindungskonfigurationen von T_S abhängen [55, 57, 58]. Dies sollte sich auch in der H- Zustandsdichte widerspiegeln. Im Folgenden wird der Einfluss von T_S auf die H-Zustandsdichte und die H-Konzentration in *a*-Si:H und in laserkristallisiertem poly-Si untersucht. Dazu wurde T_S im Bereich 100°C ≤ T_S ≤ 335°C variiert.

Abbildung 14 zeigt Ramanspektren der *a*-Si:H Schichten für verschiedene T_S im Bereich 1600

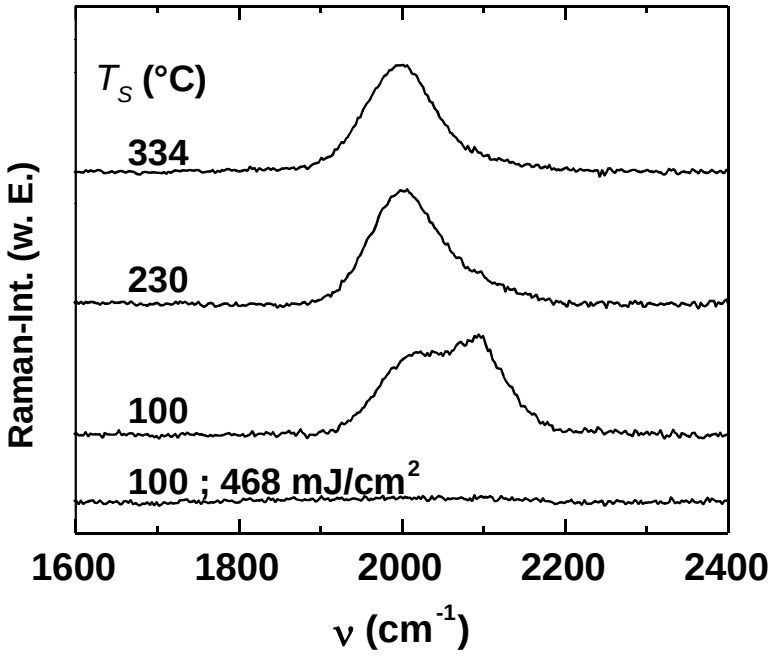

Abbildung 14: Ramanspektren von *a*-Si:H für verschiedene Depositionstemperaturen, T_S. Die untere Kurve zeigt das Spektrum einer poly-Si Probe, E_L = 468 mJ/cm².

cm^{-1}< ν < 2400 cm^{-1}. Neben der Si – H Streckschwingung bei ν = 2000 cm^{-1} ist für T_S = 100°C eine weitere Schwingungsbande bei ν = 2100 cm^{-1} zu erkennen. Für *a*-Si:H, das bei niedrigen Temperaturen hergestellt worden ist, wird diese Schwingungsbande im Allgemeinen geklusterten Si – H_x Streckschwingungen zugeordnet [50, 59]. Der Beitrag

dieser Ramanmode nimmt mit steigender Depositionstemperatur ab. In Abbildung 14 ist zudem das Ramanspektrum einer laserkristallisierten poly-Si Probe dargestellt. Es sind keine Si – H Banden mehr erkennbar. Wie bereits erwähnt ist die Zahl von Si – H Bindungen im poly-Si zu gering, um Informationen aus Ramanmessungen zu erhalten. Deshalb wird im Folgenden der Wasserstoff im poly-Si mit Hilfe von Effusionsmessungen untersucht.

Abbildung 15 zeigt Effusionsspektren von amorphen und laserkristallisierten Schichten für T_S = 100 und 335°C. Wie bereits erwähnt zeigt das Spektrum von *a*-Si:H für T_S = 100°C drei Maxima bei T = 390, 550 und 680°C. Eine Erhöhung von T_S führt zu einer Reduktion im H_2-

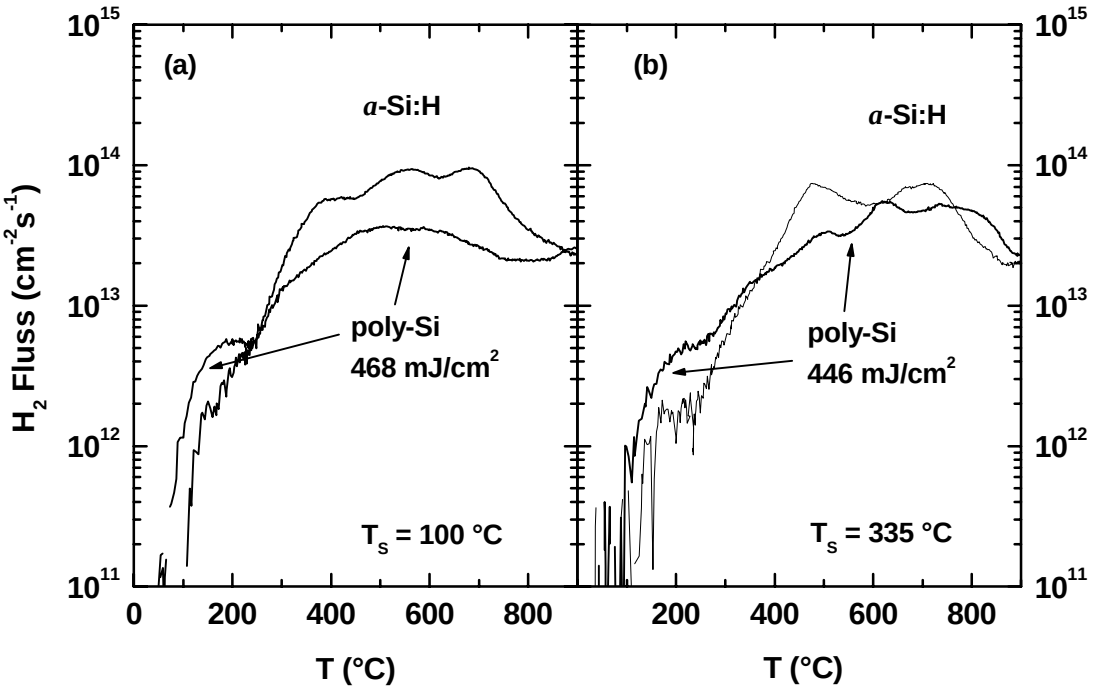

Abbildung 15: Effusionsspektren von *a*-Si:H und poly-Si, das bei (a) 100°C und (b) 335°C deponiert worden ist.

Fluss für $T \leq 400$ °C. Für T_S = 335°C treten nur zwei Maxima bei T = 470 und 720°C auf. Dies zeigt, dass sich im *a*-Si:H, wie bereits erwähnt, mit zunehmendem T_S die H-Bindungskonfiguration ändert.

Laserkristallisation bewirkt eine Abnahme des H_2-Flusses und auch eine strukturelle Änderung der Spektren. Für T < 200°C ist der H_2-Fluss jedoch gegenüber *a*-Si:H leicht erhöht. Das Effusionsspektrum von poly-Si mit T_S = 100°C zeigt ein Maximum um 500°C. Für T_S = 335°C sind 3 Maxima erkennbar bei T = 500, 630 und 760°C. Demnach hängen die H-Bindungsenergien auch im laserkristallisierten poly-Si von der Depositionstemperatur des

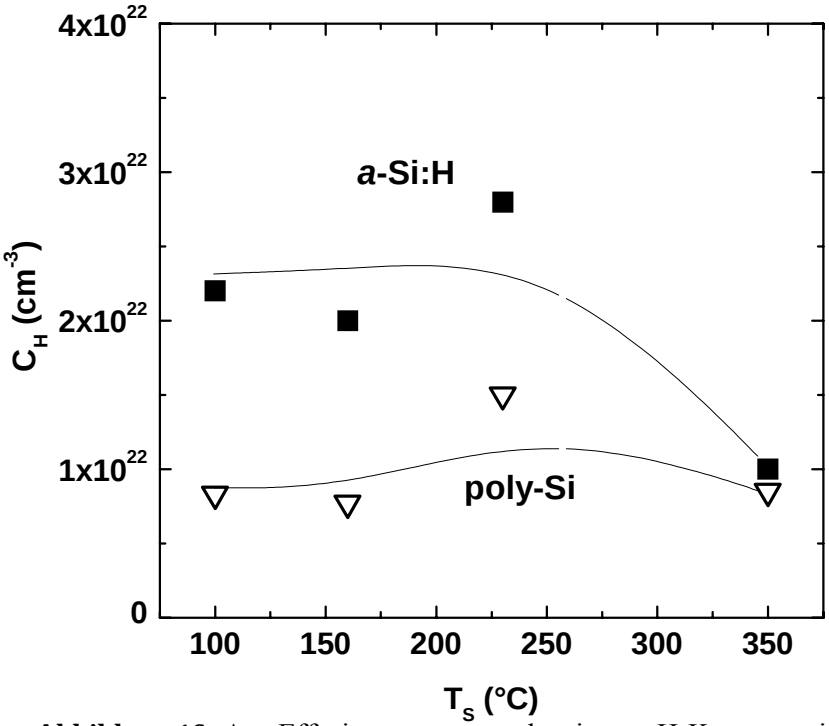

Abbildung 16: Aus Effusionsmessungen bestimmte H-Konzentration, C_H, als Funktion der Depositionstemperatur, T_S, für *a*-Si:H und poly-Si.

Ausgangsmaterials ab. Die Differenz des H_2-Flusses der poly-Si und der amorphen Probe für T_S = 100 °C ist größer als für T_S = 335°C.

Bevor die H-Zustandsdichte beschrieben wird, soll die H-Konzentration in Abhängigkeit von T_S für *a*-Si:H und poly-Si untersucht werden. In Abbildung 16 ist C_H als Funktion von T_S für *a*-Si:H (ausgefüllte Quadrate) und poly-Si (Dreiecke) Schichten aufgetragen. Für *a*-Si:H nimmt C_H mit zunehmender Substrattemperatur von etwa 2.2×10^{22} cm^{-3} für T_S = 100°C auf etwa 8.5×10^{21} cm^{-3} für T_S = 335°C ab. Ein ähnliches Verhalten mit vergleichbaren H-Konzentrationen wurde von Beyer beobachtet [55]. Der Wert für T_S = 230°C in Abbildung 16 fällt aus dem Trend heraus. Die H-Konzentrationen scheinen jedoch sehr hoch im Vergleich zu optimierten *a*-Si:H Filmen, die typischerweise 10 at.% H enthalten. Durch die Laserkristallisation nimmt C_H für T_S = 100°C um etwa 1.4×10^{22} cm^{-3} auf 8.3×10^{21} cm^{-3} ab. Diese Abnahme in C_H verringert sich mit zunehmender Depositionstemperatur auf $\approx 1.5\times10^{21}$ für T_S = 335°C. Die H-Konzentration der poly-Si Schichten ist nahezu unabhängig von T_S. C_H ist für T_S = 100°C etwa 8.3×10^{21} cm^{-3} und für T_S = 335°C etwa 8.5×10^{21} cm^{-3}. Der Werte für T_S = 230°C fällt etwas aus dem Trend heraus. Die Werte für C_H in laserkristallisiertem poly-Si sind um ein vielfaches höher als in der Literatur berichtet [28, 29].

SIMS-Messung liefert eine tiefenaufgelöste H-Konzentration. In Abbildung 17 ist ein H-Tiefenprofil aus SIMS-Messungen als Funktion der Schichttiefe einer poly-Si Probe mit T_S =

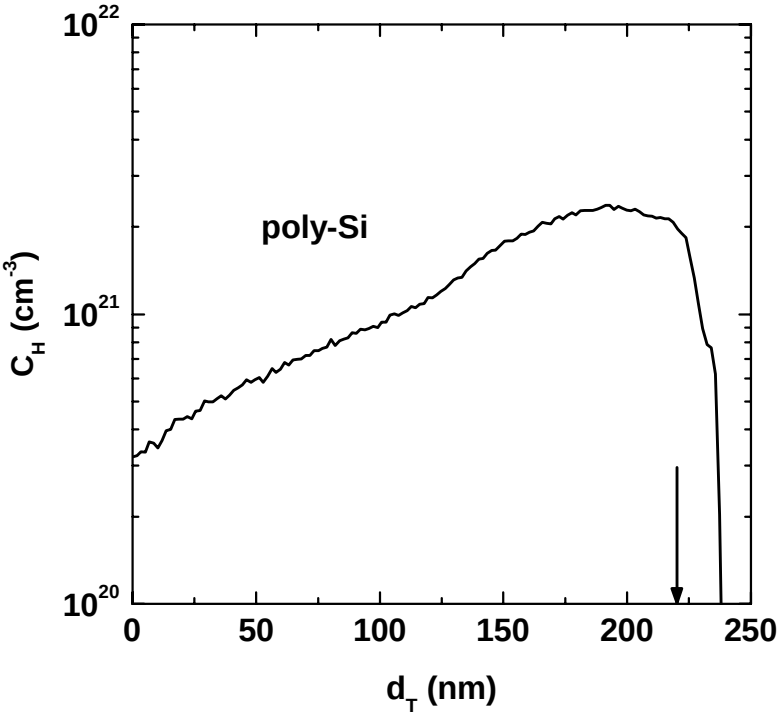

Abbildung 17: H-Konzentration, C_H, als Funktion der Schichttiefe,d_T, aufgenommen mit SIMS-Messungen. d_T = 0 nm ist die Oberfläche und der Pfeil markiert die Grenze zum Substrat.

160°C und d = 220 nm dargestellt. d_T = 0 nm markiert die Oberfläche und bei d_T = 220 nm beginnt das Substrat. C_H nimmt von etwa 3×10^{20} cm^{-3} für d_T = 0 nm auf 2.5×10^{21} cm^{-3} für d_T = 220 nm zu. Der Wasserstoff wird durch die Laserkristallisation demnach bevorzugt aus der oberflächennahen Region aus der Schicht getrieben. Es sollte bemerkt werden, dass C_H bestimmt aus SIMS-Messungen etwa einen Faktor 3 kleiner ist als aus Effusionsmessungen. Dies zeigt, dass die Daten aus Abbildung 16 eine obere Abschätzung der H-Konzentration liefern. In dünnen poly-Si Schichten (d = 50-100 nm) wurden H-Konzentrationen von 1 – 5 at.% beobachtet [28, 48], wobei C_H mit zunehmender Schichtdicke ansteigt [48]. Dies ist konsistent mit den in Abbildung 17 gezeigten Daten und erklärt auch die hohe Wasserstoffkonzentration in den poly-Si Schichten.

Im Folgenden werden die Effusionsspektren aus Abbildung 15 hinsichtlich der H-Zustandsdichte ausgewertet. Wie bereits erwähnt zeigen die Effusionsspektren von *a*-Si:H und poly-Si strukturelle Unterschiede, wenn die Depositionstemperatur von *a*-Si:H verändert wird (Abb. 15). Die Unterschiede in den Effusionsspektren sollten sich auch in der H-Zustandsdichte bemerkbar machen. Abbildung 18 zeigt N_H für die amorphen Ausgangsschichten (a, b, c) und die laserkristallisierten poly-Si Proben (d, e, f). Zusätzlich zu

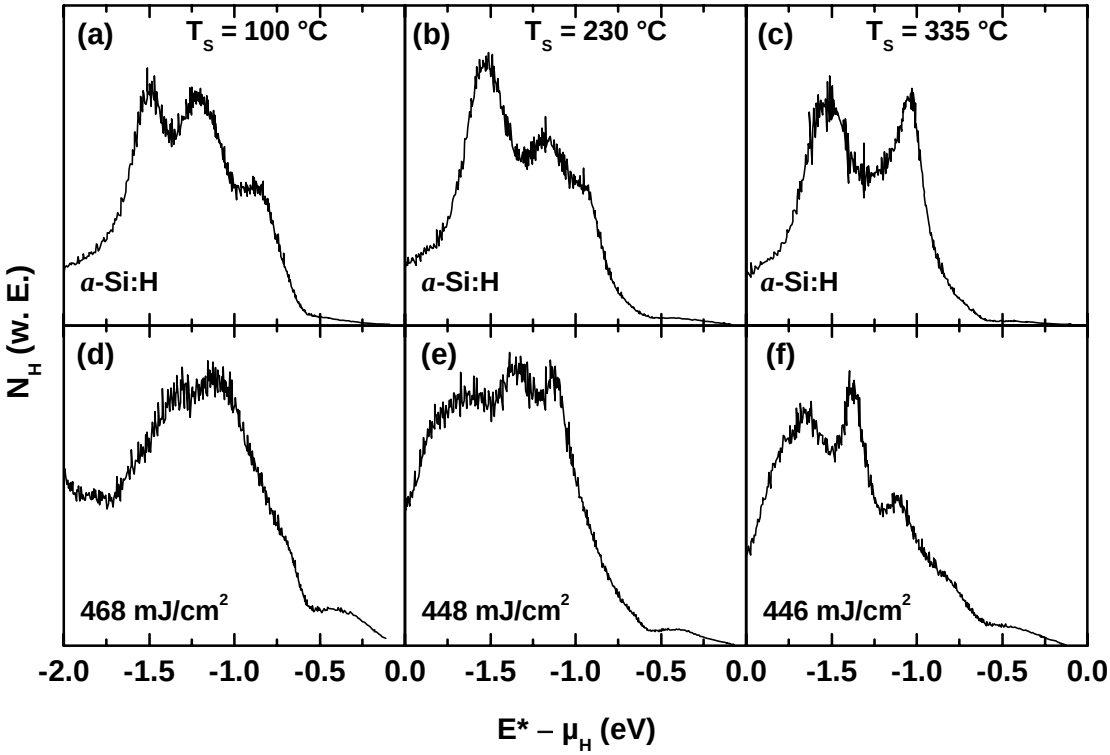

Abbildung 18: H-Zustandsdichte, N_H, für *a*-Si:H (a, b, c) und laserkristallisiertes poly-Si (d, e, f) für verschiedene T_S. Die untereinander liegenden Spektren gehören jeweils zum gleichen T_S.

den Proben mit T_S = 100 und 335°C ist in Abbildung 18 N_H von *a*-Si:H und poly-Si mit T_S = 230°C dargestellt. Die untereinander liegenden Spektren gehören jeweils zur selben Depositionstemperatur.

Bei *a*-Si:H sind für $T_S \leq 230$°C drei Maxima zu beobachten bei $(E^* - \mu_H) \approx -1.5$, –1.2 und –0.9 eV. Für T_S = 335°C treten nur 2 Maxima bei $(E^* - \mu_H) \approx -1.5$ und –1.05 eV auf. Laserkristallisation führt zu einer Verschiebung der H-Bindungsenergien um etwa 0.2 – 0.3 eV zu größeren Energien und auch zu einer Änderung der Anzahl der Maxima und den relativen Intensitäten in den Spektren. N_H der poly-Si Probe, dessen Ausgangsmaterial bei der niedrigsten Temperatur hergestellt worden ist, weist 2 Maxima bei $(E^* - \mu_H) \approx -1.3$ und –1.1 eV auf, was auf 2 dominante H-Komplexe schließen lässt. Diese beiden Maxima sind auch bei den anderen beiden poly-Si Proben erkennbar, jedoch leicht verschoben zu $(E^* - \mu_H) \approx -1.35$ und –1.1 eV. Für $T_S \geq 230$°C tritt jedoch zusätzlich ein weiteres Maximum bei $(E^* - \mu_H) \approx -1.65$ eV auf. Zudem sind die Maxima mit steigender Depositionstemperatur stärker ausgeprägt. Eine Erhöhung von T_S hat eine Bildung von H-Komplexen mit größeren Bindungsenergien zur Folge. Für die Proben mit T_S = 230 und 335°C weisen 52% bzw. 55% aller H-Atome Bindungsenergien ≥ 1.4 eV im Bezug auf das Transportniveau auf. Für T_S = 100°C sinkt dieser Wert auf 45%.

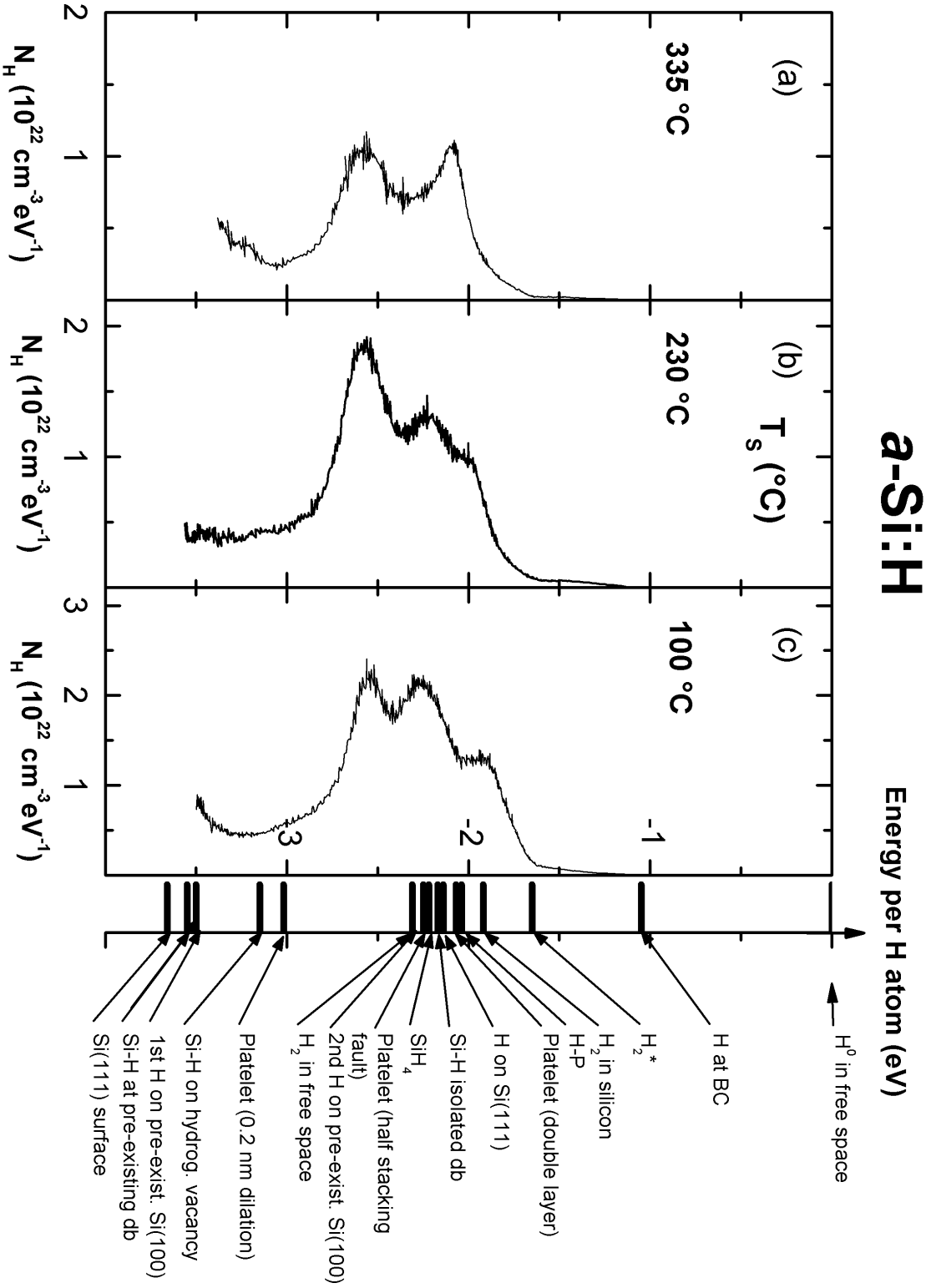

Abbildung 19 H-Zustandsdichte, N_H, als Funktion der absoluten Energieskala von *a*-Si:H für verschiedene Depositionstemperaturen, T_S: (a) 335°C, (b) 230°C und (c) 100°C.

Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass eine Änderung der Depositionstemperatur des amorphen Ausgangsmaterials einen Einfluss auf die Wasserstoffbindungsenergien im laserkristallisierten poly-Si hat. Dies ist umso erstaunlicher, da das Material während einer Kristallisationsprozedur mehrere Phasenumwandlungen durchläuft. Dies sind bei einer kompletten Laserbehandlung etwa 2000 Phasenumwandlungen. Die Wasserstoffkonzentration im laserkristallisierten poly-Si ist hingegen nahezu unabhängig von T_S.

Die Energieskala, $(E^* - \mu_H)$, aus Abbildung 18 bezieht sich auf das H-Transportniveau in Silizium. Im Folgenden wird die H-Zustandsdichte an eine absolute Energieskala angepasst, deren Nullpunkt die Energie eines freien Wasserstoffatoms ist. Der Transportzustand, E^*, von H in undotiertem Si ist der „Bond-Center"-Zustand (BC), also in der Mitte einer Si – Si Bindung. Der BC-Zustand hat die Energie E –1.05 eV relativ zu der Energie eines freien Wasserstoffatoms [17]. In Abbildung 19 ist N_H für die *a*-Si:H Proben aus Abbildung 18 im Bezug auf diese absolute Energieskala aufgetragen. Zudem sind in Abbildung 19 theoretische Energiewerte von verschiedenen H-Komplexen in Silizium aus Arbeiten von Van de Walle [60] und Jackson [61] eingefügt. Diese Energiewerte wurden allerdings für einkristallines Silizium berechnet. Eine Zuordnung der Beiträge von N_H zu diesen theoretisch bestimmten Werten ist für *a*-Si:H aufgrund der Unordnung sehr kritisch. Aufgrund der breiten Verteilungen in N_H ist keine genaue Zuordnung der einzelnen Maxima möglich. Zudem liegen um $E \approx$–2.2 eV die Energieniveaus vieler H-Verbindungen. Im Spektrum der Probe, die bei T_S = 100°C deponiert wurde, zeigt sich ein Maximum bei E = –1.9 eV. Dies entspricht der Energie von H_2. Für T_S = 100 und 230°C ist ein weiteres Maximum bei $E \approx$ –2.2 eV erkennbar. Im Energiebereich um –2.2 eV befinden sich die Energien vieler H-Komplexe. Eine Zuordnung zu H auf einer Si (111) Oberfläche (E = –2.14 eV) kann ausgeschlossen werden, da *a*-Si:H keine Textur aufweist. Auch der gasförmige Zustand eines SiH_4 scheint unwahrscheinlich. Eher wahrscheinlich ist die Zuordnung zu H an einer isolierten Si-Dangling-Bond. Zusätzlich tritt unabhängig von T_S ein Maximum bei $E \approx$ –2.55 eV auf. Im Bereich dieser Energie werden keine theoretischen Werte für H-Komplexe in Silizium berichtet.

Wie bereits erwähnt wurde, bewirkt Laserkristallisation von *a*-Si:H eine Vergrößerung der H-Bindungsenergien um etwa 0.2 – 0.3 eV. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Depositionstemperatur des Ausgangsmaterials einen Einfluss auf N_H im poly-Si hat. In Abbildung 20 ist die H-Zustandsdichte der poly-Si Proben aus Abbildung 18 für verschiedene T_S als Funktion der absoluten Energieskala aufgetragen. Alle Proben zeigen ein Maximum bei $E \approx$ –2.15 eV. Die Zuordnung zu H auf einer Si (111) Oberfläche kann

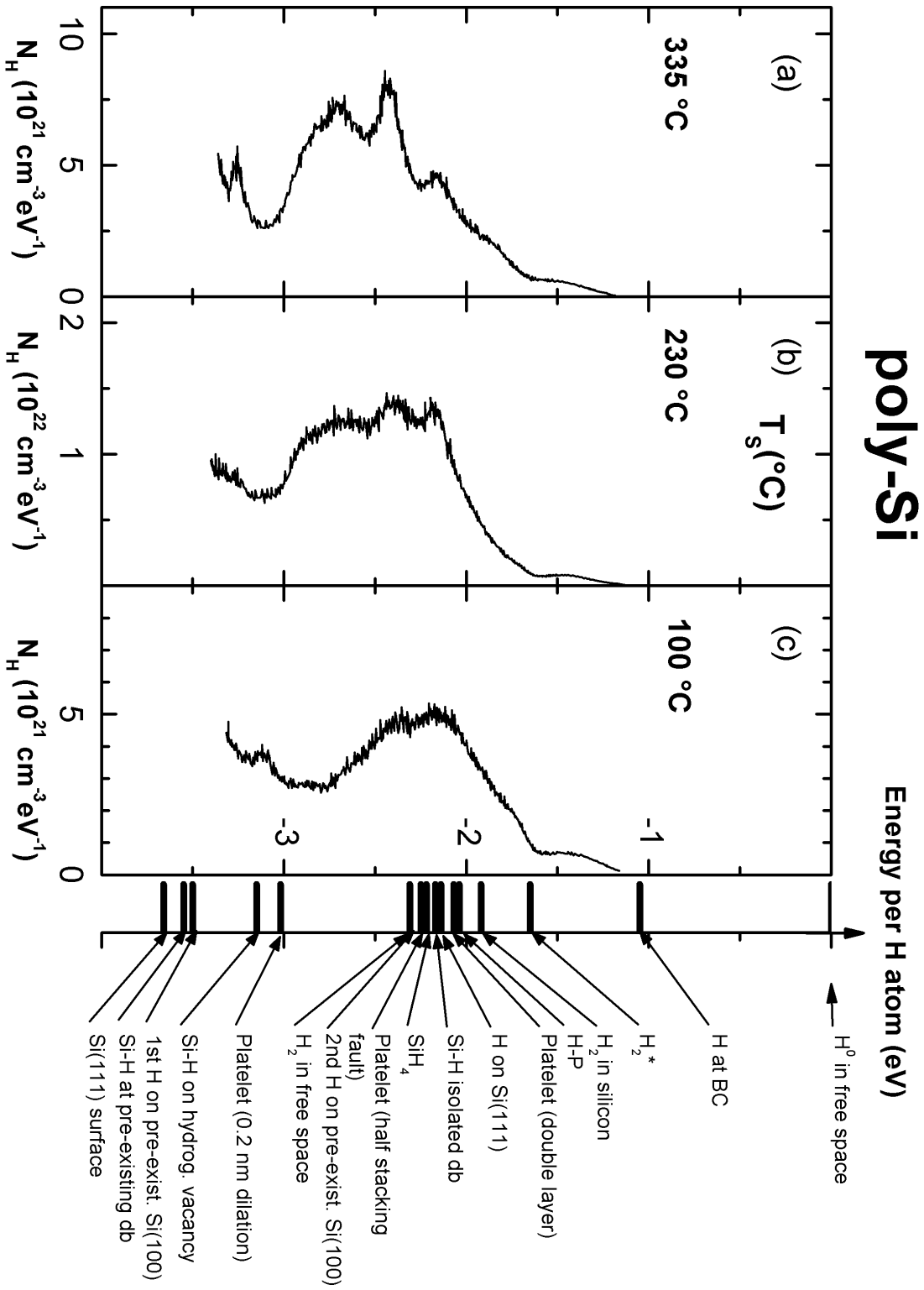

Abbildung 20 : H-Zustandsdichte, N_H, als Funktion der absoluten Energieskala von poly-Si für verschiedene Depositionstemperaturen, T_S: (a) 335°C, (b) 230°C und (c) 100°C.

ausgeschlossen werden, da die Proben nicht im SLG-Regime kristallisiert wurden und somit keine Textur aufweisen [49]. Wie im Falle von *a*-Si:H scheint die Zuordnung der Energie zu H an ungesättigten Si-Bindungen sinnvoll. Das Maximum bei $E = -3.1$ eV für $T_S = 100°C$ könnte den Ursprung in hydrogenisierten Vakanzen haben. Dieses Maximum liegt für $T_S = 335°C$ bei $E = -3.25$ eV Ein weiteres Maximum tritt unabhängig von T_S bei $E \approx -2.4$ eV auf. Dieses Maximum ist für $T_S = 335°C$ leicht zu höheren Bindungsenergien verschoben. Für $T_S = 230$ und 335°C ist zudem ein Maximum bei $E = -2.7$ eV zu beobachten. Die Interpretation dieser Maxima ist schwieriger, da keine direkte Zuordnung zu H-Komplexen möglich ist. Die Diskussion dieses Ergebnisses wird zeigen, dass es sich hierbei möglicherweise um 2 dimensionale H-Komplexe wie Platelets handelt.

III.2.3 Einfluss von Dotierung auf die H-Zustandsdichte

Der Ladungszustand von Wasserstoff in Silizium wird von der Lage des Ferminiveaus bestimmt [62]. In n-Typ Si ist H vorzugsweise negativ und für p-Typ-Si positiv geladen, während der neutrale Zustand nicht stabil ist. Aufgrund dieses Phänomens fördert oder verhindert die Lage von E_F auch die Entstehung von 2-dimensionalen Si – H Komplexen wie

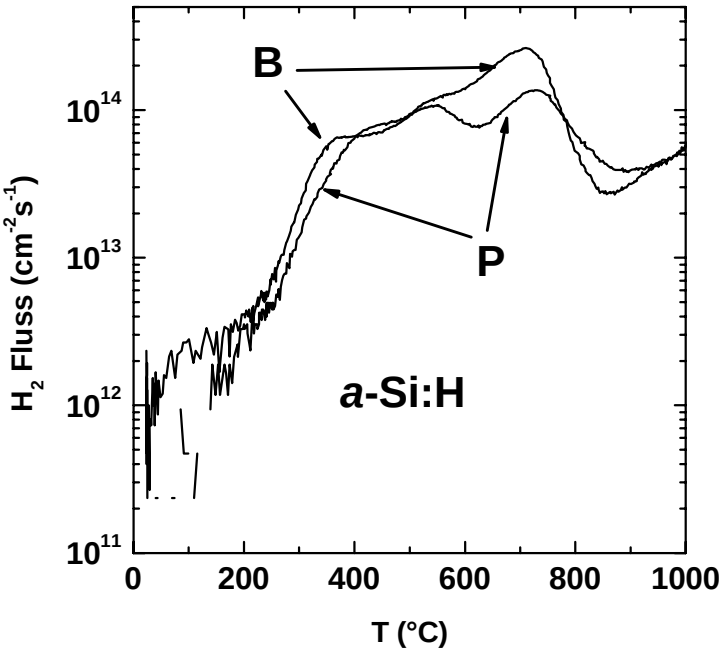

Abbildung 21: Effusionsspektren von P- und B-dotiertem *a*-Si:H. Die Phosphor und Bor-Konzentrationen betrugen [P] $\approx 4\times10^{19}$ cm^{-3} und [B] $\approx 2\times10^{19}$ cm^{-3}.

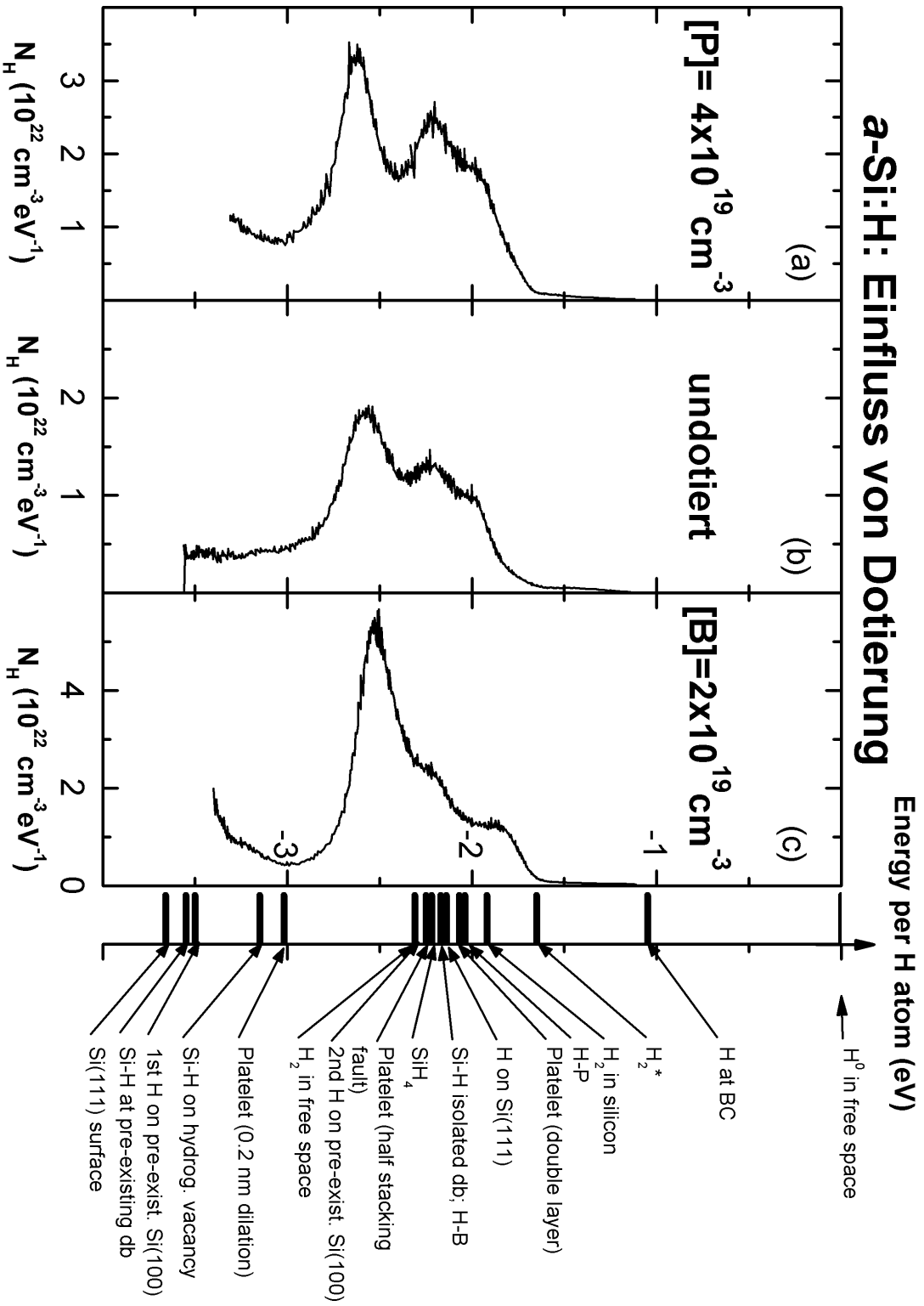

Abbildung 22 : H-Zustandsdichte, N_H, als Funktion der absoluten Energieskala von *a*-Si:H für verschiedene Dotierungen: (a) [P] = 4×10^{19}cm^{-3} ,(b) undotiert und (c) [B] = 2×10^{19}cm^{-3}.

Platelets. So wird die Bildung von Platelets in p-Typ Si verhindert. Für die Bildung von Platelets wird sowohl H^+ als auch H^- benötigt, was nur im oberflächennahen Bereich von n-Typ oder undotiertem Silizium möglich ist [63]. Die Bestimmung von N_H in Abhängigkeit der Dotierung ist eine Möglichkeit, weitere Beiträge der H-Zustandsdichte H-Komplexen zuzuordnen. In Abbildung 21 sind Effusionsspektren von dotiertem *a*-Si:H dargestellt ([P] ≈ 4×10^{19} cm^{-3}, [B] ≈ 2×10^{19} cm^{-3}). In beide Spektren treten 3 Maxima jedoch bei unterschiedlichen Temperaturen auf. B-dotiertes *a*-Si:H zeigt Maxima bei T = 370, 535 und 710°C und P-dotiertes bei T = 420, 535 und 720°C. Beyer beobachtet, dass mit zunehmender Bor-Dotierung das Maximum um 370°C zu kleineren Temperaturen verschoben wird und führt dies auf eine Umstrukturierung des Materials durch den Einbau von Dotieratomen zurück [64].

Die Unterschiede in der Lage der Maxima zeigen sich auch in der H-Zustandsdichte (Abbildung 22). Zudem ist in Abbildung 22 die H-Zustandsdichte von undotiertem *a*-Si:H eingefügt. Die Proben wurden alle bei T_S = 230°C hergestellt. Alle 3 Proben zeigen ein Maximum um $E \approx -1.95$ eV, wobei das Maximum von der B-dotierten Probe (Abb. 22 (c)) zu $E \approx -1.85$ eV verschoben ist. Für diese Probe ist dieses Maximum am stärksten ausgeprägt. Zudem wird unabhängig von der Dotierung ein Maximum bei $E \approx -2.2$ eV beobachtet, was vermutlich auf Si – H Bindungen zurückzuführen ist. Bei Energien $E < -2.2$ eV treten allerdings Unterschiede in den Spektren auf. Bei B-dotiertem *a*-Si:H ist ein weiteres Maximum bei $E \approx -2.5$ eV zu erkennen. Dieses Maximum ist für die undotierte Schicht (Abb. 22 (b)) zu $E \approx -2.55$ eV verschoben. Für die P-dotierte Probe (Abb. 22 (a)) tritt das Maximum bei $E \approx -2.6$ eV auf.

Im Folgenden wird laserkristallisiertes poly-Si in Abhängigkeit von der Dotierung untersucht. In Abbildung 23 ist N_H für laserkristallisiertes P- und B-dotiertes poly-Si gezeigt. Die Dotierkonzentrationen entsprechen denen vom *a*-Si:H aus Abbildung 22. Für die P-dotierte Probe (Abb. 23 (a)) sind drei Maxima zu erkennen bei E = –2.2, –2.5 und –2.8 eV. Das Maximum bei E = –2.5 eV ist jedoch nur mit Hilfe eines Fits feststellbar. Die H-Zustandsdichte ist somit ähnlich dem undotierten Fall (Abb. 23(b)). N_H der B-dotierten Probe (Abb. 23 (c)) zeigt hingegen nur die Maxima bei E = –2.2 und –2.5 eV, das Maximum bei E = –2.8 eV tritt nicht auf. Es ist zu vermuten, dass die Unterschiede von N_H im unterschiedlich dotierten poly-Si auf die Lage des Ferminiveaus zurückzuführen sind. Wie bereits erwähnt, verhindert B-Dotierung zum Beispiel die Bildung von Platelets. Dieses Ergebnis soll dazu dienen, eine genauere Zuordnung der Maxima in N_H zu H-Komplexen zu ermöglichen und wird in Kapitel IV.1 näher diskutiert.

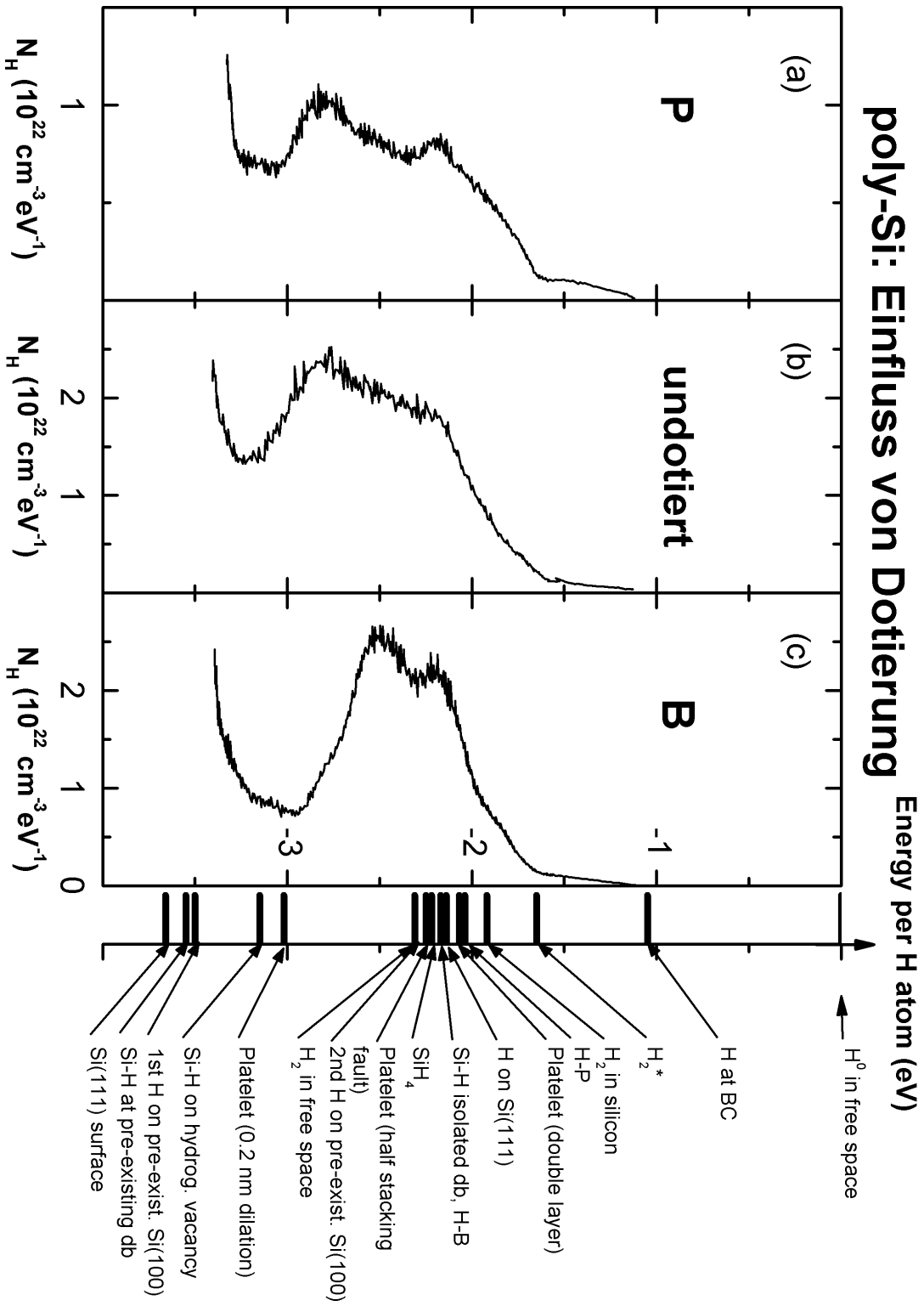

Abbildung 23 : H-Zustandsdichte, N_H, als Funktion der absoluten Energieskala von laserkristallisiertem poly-Si für verschiedene Dotierungen : (a) [P] = 4×10^{19}cm^{-3} (b) undotiert und (c) [B] = 2×10^{19}cm^{-3}.

III.2.4 H-Aktivierung

Eine wesentliche Eigenschaft von H in Silizium ist, Dangling-Bonds abzusättigen und somit elektrisch zu neutralisieren. Erst durch den Einbau von Wasserstoff wird die Defektdichte in amorphem Silizium so reduziert, dass *a*-Si:H in elektronischen Bauelementen Anwendung finden kann. Auch in poly-Si wird eine hohe Defektdichte beobachtet. Johnson *et al.* und Nickel *et al*. konnten zeigen, dass durch eine Wasserstoffplasma-Behandlung diese Defekte in poly-Si reduziert werden können [7, 9]. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass der nach der Kristallisation noch im poly-Si vorhandene Restwasserstoff aktiviert werden kann, um Silizium Dangling-Bonds zu neutralisieren. In ihrem paramagnetischen Zustand können Dangling-Bonds mit Elektronen-Spin-Resonanz detektiert werden. Abbildung 24 zeigt ein Raumtemperatur ESR-Spektrum einer laserkristallisierten poly-Si Probe (schwarzes Spektrum in Abb. 24). Das Spektrum zeigt eine Resonanz bei einem g-Wert von g = 2.0053 und einer Linienbreite von 0.65 mT. Diese Resonanz ist charakteristisch für Si-Dangling-Bonds [10]. Durch zweifache Integration des Spektrums und Vergleich mit einem Spinstandard erhält man

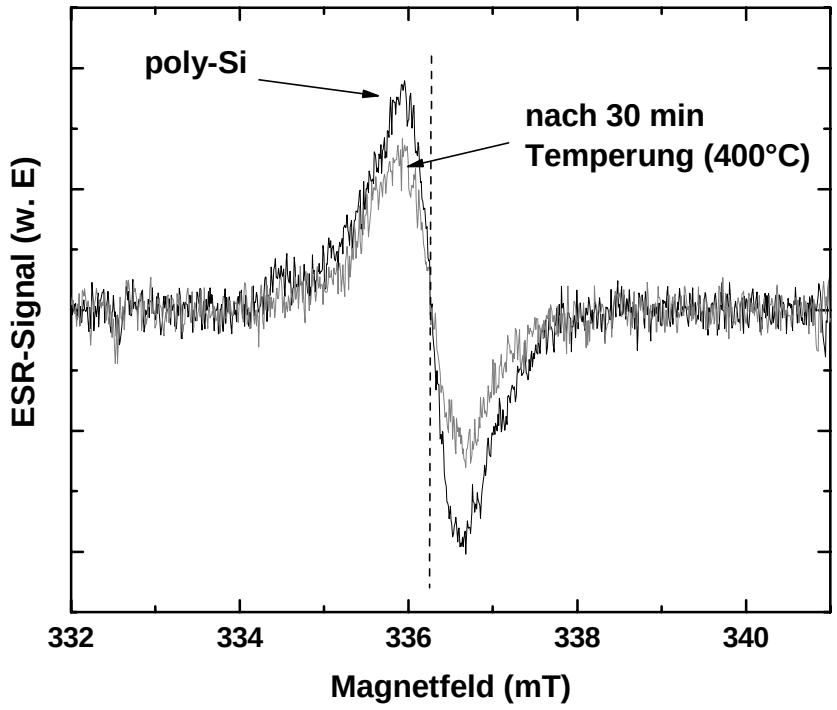

Abbildung 24: ESR-Spektren von poly-Si vor (schwarz Linie) und nach einer Temperung bei 400°C für 30 Minuten (graue Linie).

eine Spindichte von $N_S \approx 5\times10^{18}$ cm^{-3}. Eine ähnlich hohe Spindichte wird für laserkristallisiertes poly-Si gefunden, bei dem das Ausgangsmaterial LPCVD *a*-Si mit einer sehr niedrigen H-Konzentration ist [65]. Wie in Abschnitt III.2 mit der Effusionsmessung gezeigt wurde, kann mit der Step-by-Step Laserkristallisation von *a*-Si:H poly-Si mit einer sehr hohen Wasserstoffkonzentration hergestellt werden. Um diesen Wasserstoff zu aktivieren und die Dangling-Bond Konzentration zu reduzieren, wurden Temperexperimente unter Vakuumbedingungen durchgeführt. Die graue Kurve in Abbildung 24 zeigt das ESR-Spektrum der Probe nach einer Vakuumtemperung bei 400°C für 30 min. Die Temperung führt zu einer Reduktion der ESR-Intensität und somit zu einer Abnahme der Spindichte.

Die Kinetik der Dangling-Bond Passivierung wurde durch Messung der Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Spindichte bestimmt. Dazu wurde N_S jeweils nach einer bestimmten Temperzeit gemessen und danach die Temperung fortgeführt. Die offenen Symbole in Abbildung 25 zeigen die Spindichte als Funktion der Temperzeit für drei verschiedene Tempertemperaturen T_A. N_S nimmt mit zunehmender Temperzeit ab. Zum anderen nimmt N_S schneller ab je höher T_A ist. Um zu zeigen, dass die Defektpassivierung

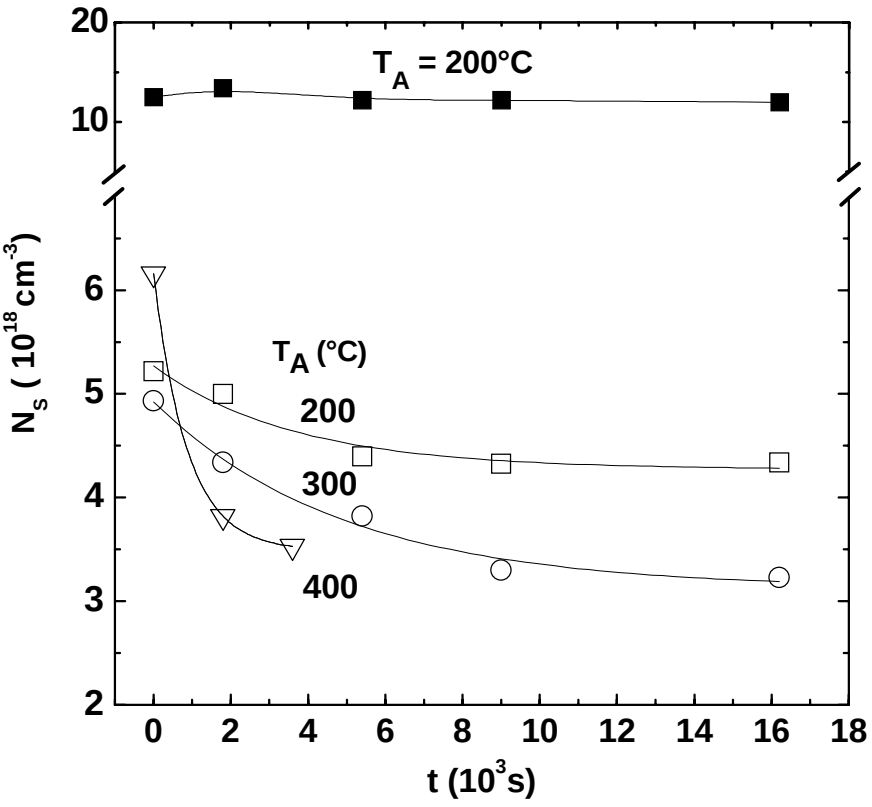

Abbildung 25: ESR-Spindichte, N_S, von poly-Si als Funktion der Temperzeit, t, für verschiedene Tempertemperaturen, T_A. Die offenen Symbole zeigen poly-Si mit *a*-Si:H und die gefüllten Quadrate mit gesputtertem *a*-Si als Ausgangsschicht.

durch die Bildung von Si – H Komplexen erfolgt und nicht durch alternative Ausheilprozesse, wurde derselbe Temperversuch mit unhydrogenisiertem poly-Si wiederholt. Die schwarzen Quadrate in Abbildung 25 zeigen N_S als Funktion der Zeit für poly-Si, bei dem das Ausgangsmaterial gesputtertes *a*-Si mit einer sehr geringen Wasserstoffkonzentration war. N_S ist für $t = 0$ s gegenüber dem Step-by-Step kristallisiertem poly-Si um einen Faktor 2 erhöht. Zum anderen nimmt N_S mit der Temperzeit nicht ab. Dies zeigt deutlich, dass der Wasserstoff im Falle des hydrogenisierten Ausgangsmaterials die Abnahme der Spindichte im poly-Si verursacht.

Die Defektpassivierung ist thermisch aktiviert. Der exponentielle Verlauf von N_S kann mit einer Zeitkonstante angepasst werden und somit ist der Prozess der Defektpassivierung ein

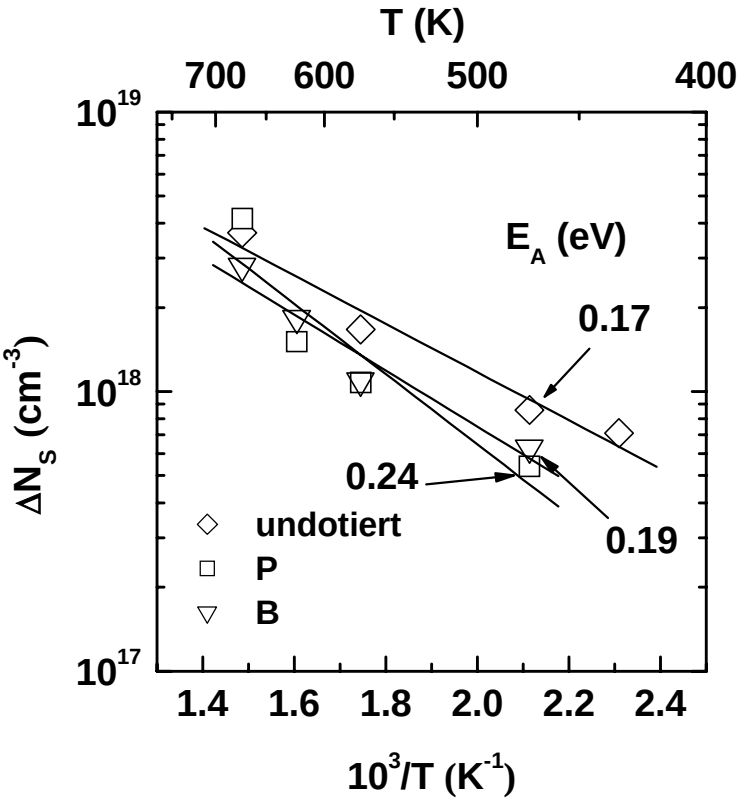

Abbildung 26: ΔN_S von poly-Si als Funktion der reziproken Tempertemperatur für unterschiedlich dotierte Proben. Die P- bzw. B-Konzentration betrug 5×10^{18} cm^{-3}. Die Aktivierungsenergie, E_A, wurde aus dem linearen Fit bestimmt.

Prozess erster Ordnung. ΔN_S ist die Differenz zwischen der Ausgangsspindichte N_S ($t = 0$ s) und der gesättigten Spindichte N_S ($t = t_{Sat}$). Die Dreiecke in Abbildung 26 zeigen ΔN_S als Funktion von $1000/T$ für undotiertes poly-Si. Aus der Geraden kann eine Aktivierungsenergie der Defektpassivierung von $E_A \approx 0.17$ eV bestimmt werden. Nickel berichtet von einer Aktivierungsenergie für die Defektpassivierung von poly-Si von $E_A \approx 1$ eV [66]. Allerdings

wurde in diesem Versuch LPCVD gewachsenes poly-Si zunächst einem H-Plasma ausgesetzt und anschließend bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Zeiten getempert und die Aktivierungsenergie der Defektpassivierung bestimmt. Dieser Versuch kann somit nicht direkt mit dem Ergebnis aus Abbildung 25 und 26 verglichen werden.

In Abbildung 26 sind zudem Ergebnisse für poly-Si mit P- (Quadrate) und B-Konzentrationen (Rauten) von etwa 5×10^{18} cm^{-3} dargestellt. Wie bereits erwähnt, wird die Diffusion von der Lage der Ferminiveaus beeinflusst. Eine Änderung in der Dotierung kann also auch für die H-Aktivierung und Dangling-Bond Passivierung eine Rolle spielen. Die Auswertung der Daten aus Abbildung 26 zeigt jedoch, dass sich E_A mit 0.19 eV für B- und 0.24 eV für P-dotiertes poly-Si nur gering von E_A für undotiertes poly-Si unterscheidet. Dies wird im Detail in Kapitel IV.2 diskutiert.

Die Daten aus Abbildung 26 zeigten die Abnahme von N_S für poly-Si, dessen Ausgangsmaterial bei T_S = 230°C hergestellt worden ist. In Abschnitt III.2.2 wurde gezeigt, dass die H-Bindungsenergien von laserkristallisiertem poly-Si von T_S abhängen. Deshalb wird nun der Einfluss von T_S auf die Defektpassivierung untersucht. Abbildung 27 zeigt ΔN_S als Funktion der Tempertemperatur für 3 poly-Si Proben, deren Ausgangsmaterial bei

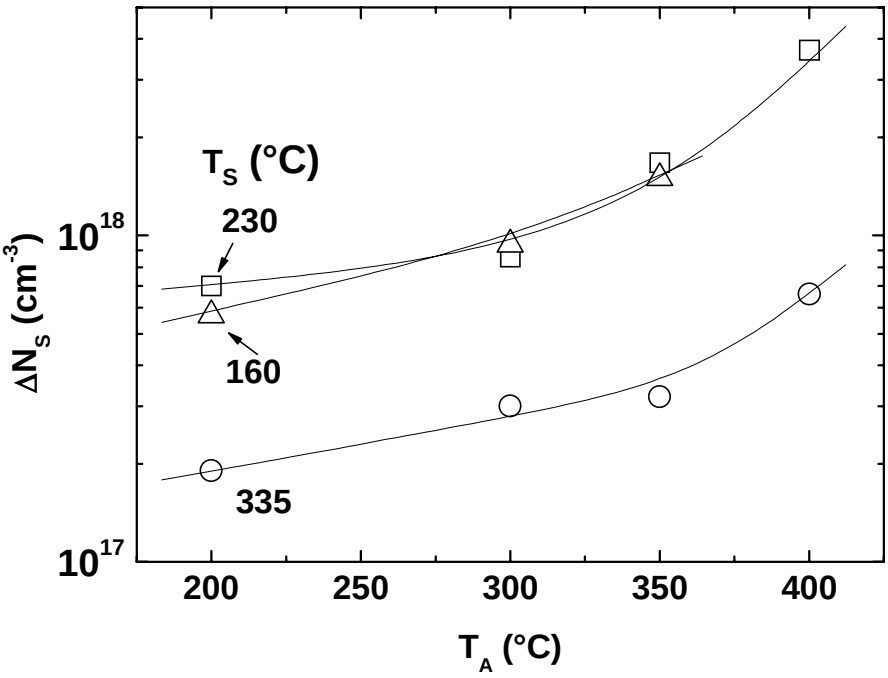

Abbildung 27: Abnahme der Spindichte, ΔN_S, von poly-Si als Funktion der Tempertemperatur für verschiedene T_S. Die Linien dienen der besseren Veranschaulichung.

verschiedenen Depositionstemperaturen gewachsen wurde. Wie bereits aus Abbildung 26 zu entnehmen war, nimmt ΔN_S mit steigender Tempertemperatur zu. Die Temperaturabhängigkeit von ΔN_S ist unabhängig von T_S. Jedoch hat T_S einen starken Einfluss auf die Zahl der abgesättigten Spins bei fester Tempertemperatur. Für $T_S \leq 230°C$ (Dreiecke und Quadrate in Abb. 27) ist ΔN_S um einen Faktor 6 erhöht im Vergleich zu der Probe, deren Ausgangsmaterial bei 335°C deponiert wurde (Kreise in Abb. 27). Die Kurve für $T_S = 335°C$ ist parallel verschoben zu den anderen beiden Kurven. ΔN_S ist etwa 7×10^{17} für $T_S = 335°C$ bei $T_A = 400°C$ und steigt auf etwa 4×10^{18} cm^{-3} an für $T_S = 230°C$. Die Ursache der Zunahme von ΔN_S für kleinere T_S kann in einer niedrigeren Wasserstoffkonzentration begründet sein. Abbildung 16 zeigt jedoch, dass C_H nur sehr gering von der Depositionstemperatur abhängt. Eher zutreffend ist, dass der Wasserstoff, wie in Abbildung 20 gezeigt, mit zunehmender Depositionstemperatur stärker gebunden ist.

Im Folgenden soll die Auswirkung einer Temperung auf die H-Zustandsdichte näher beleuchtet werden. Abbildung 28 zeigt den Einfluss einer Temperung auf die H-Zustandsdichte für poly-Si. In Abbildung 28(a) ist N_H für die ungetemperte poly-Si Probe gezeigt und Abbildung 28(b) zeigt poly-Si nach einer Vakuumtemperung für 2.5 Stunden bei 350°C. Im Spektrum der getemperten Probe ist deutlich ein ausgeprägtes Maximum bei $E = -2.3$ eV zu erkennen. Es ist wichtig zu bemerken, dass die H-Konzentration in den Filmen durch die Temperung nicht abgenommen hat. Die Temperung hat eine starke Umverteilung von H im poly-Si zur Folge. Zusätzlich ist die Auswirkung einer H-Plasmapassivierung und anschließender Temperung auf N_H in Abbildung 28(c) gezeigt. Eine Probe ist für 2.5 h einem optisch isolierten H-Plasma ausgesetzt worden. Eine zweite Probe wurde ebenfalls mit den gleichen Parametern H-passiviert und anschließend bei 350°C für 2.5 h getempert. Die H-passivierte Probe zeigt dieselbe H-Zustandsdichte wie die unpassivierte Probe (Abb. 28(c)). Dies ist nicht verwunderlich, da mit einer H-Plasmapassivierung unter den gewählten Bedingungen im Vergleich zur bereits vorhandenen H-Konzentration in der Schicht nur eine geringe zusätzliche H-Konzentration in die Schicht eindiffundiert. In der H-Zustandsdichte hat eine nachträgliche Temperung eine Ausprägung eines scharfen Maximums um $E = -2.45$ eV zur Folge (Abbildung 28 (c)). Das durch Temperung und H-Plasma Passivierung + Temperung entstandene Maximum bei $E = -2.45$ eV kann nicht direkt H-Komplexen zugeordnet werden. Bemerkenswert sind dennoch die scharfen Maxima, die sich durch die Temperung ausbilden. Dies soll in Kapitel IV näher beleuchtet werden.

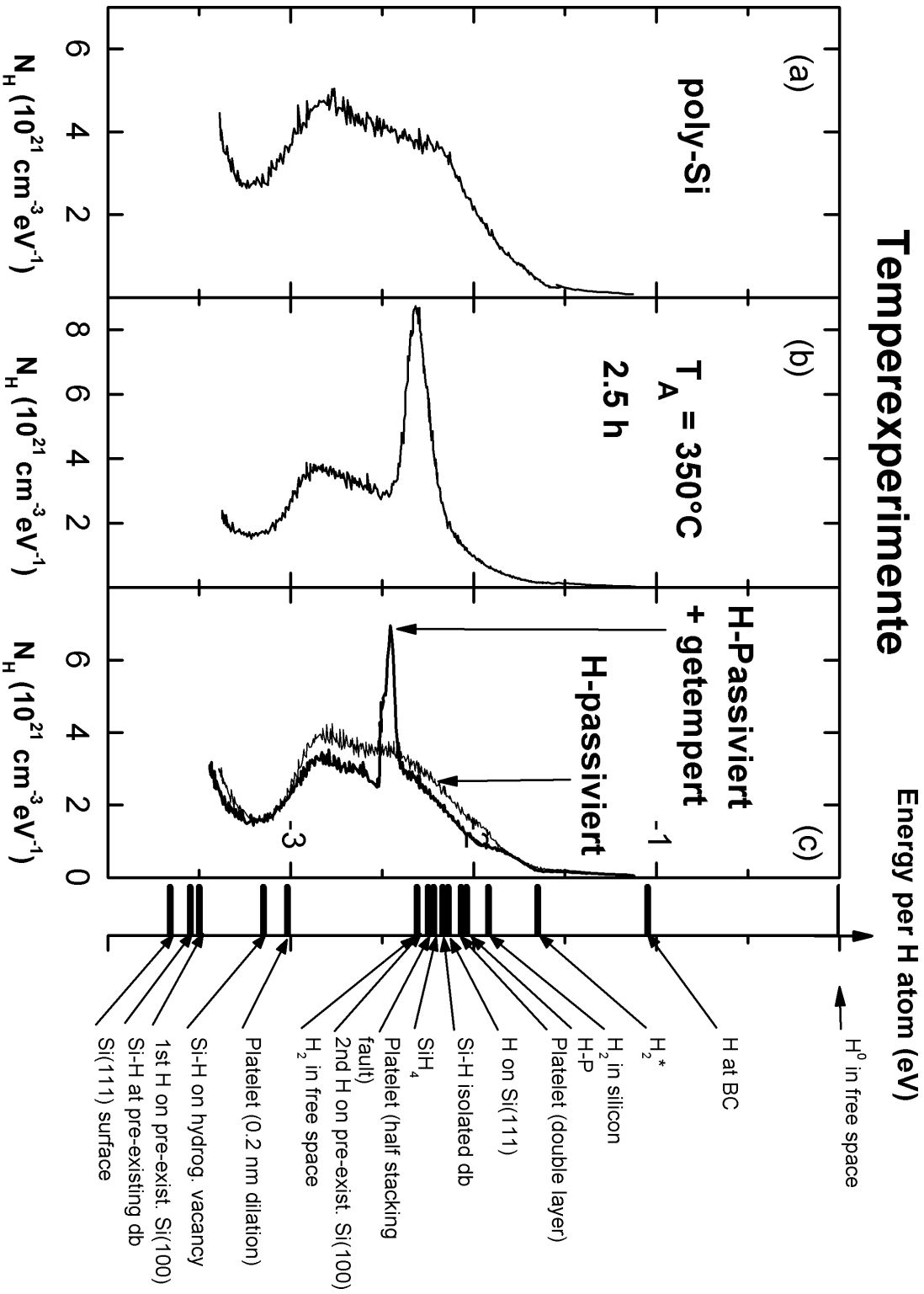

Abbildung 28 : H-Zustandsdichte, N_H, als Funktion der absoluten Energieskala von poly-Si: (a) unbehandeltes poly-Si, (b) für 2.5 Std. bei 350°C getempert , (c) zeigt poly-Si nach einer H-Passivierung und anschließender Temperung für 2.5 Std. bei 350°C.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass nach der Laserkristallisation Wasserstoff mit Konzentrationen bis zu 17 at.% in den poly-Si Schichten enthalten ist. Die Proben werden durch die Laserkristallisation vorzugsweise im oberflächennahen Bereich dehydrogenisiert. Aus den H-Effusionsmessungen konnte die H-Zustandsdichte berechnet werden. N_H zeigt für *a*-Si:H Maxima bei verschiedenen Energien. Durch die Laserkristallisation bilden sich H-Komplexe mit größeren Bindungsenergien. Einige dieser Maxima können H-Komplexen aus theoretischen Berechnungen zugeordnet werden. Die Übertragung auf *a*-Si:H ist kritisch, da sich diese Berechnungen auf c-Si beziehen. Zudem kann das Material während der Effusionsmessung strukturelle Änderungen erfahren. Eine Variation der Wasserstoffkonzentration und der H-Zustandsdichte in *a*-Si:H konnte mit verschiedenen Depositionstemperaturen erreicht werden. Der Einfluss von T_S auf N_H bleibt auch nach der Laserkristallisation erhalten. Der Wasserstoff im poly-Si ist stärker gebunden, wenn T_S erhöht wird. Die Dotierung mit Bor hat zur Folge, dass das Maximum bei $E = -2.8$ eV im Gegensatz zum P- oder undotierten Fall nicht zu beobachten ist.

Einen Teil des Restwasserstoffs in den poly-Si Schichten kann mit einer Vakuumtemperung aktiviert werden und somit die Dangling-Bond Dichte um bis zu einen Faktor 2 reduzieren. Dieser Prozess ist thermisch aktiviert mit einer Aktivierungsenergie von etwa 0.2 eV, die unabhängig von der Lage des Ferminiveaus ist. Durch die Temperung entsteht eine Umverteilung in der H-Zustandsdichte mit einem Maximum bei $E = -2.3$ eV. Getempertes poly-Si, das zuvor einem H-Plasma ausgesetzt wurde, zeigt ein scharfes Maximum bei $E = -2.45$ eV.

III.3 Elektronische Eigenschaften von poly-Si

In diesem Abschnitt werden die elektronischen Eigenschaften von dotiertem und undotiertem laserkristallisiertem poly-Si untersucht. Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, besteht poly-Si aus Körnern, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. An den Korngrenzen entsteht durch die fehlende Gitteranpassung Unordnung, was zu elektronischen Zuständen innerhalb der Bandlücke führen kann. In der Diskussion wird auf Basis der Ergebnisse der elektrischen Messungen ein Modell der elektronischen Zustandsdichte des Materials entwickelt. Zunächst wird mit Photolumineszenzmessungen die strahlende Rekombination in den Schichten untersucht. Daraus können Aussagen über Defektstrukturen gemacht werden. Aus Hall-Effekt-, SIMS- und Leitfähigkeitsmessungen werden Informationen über Dotiereffizienz, Beweglichkeit und Leitfähigkeit gewonnen. Zudem werden ESR-Messungen bei Raumtemperatur an n-Typ poly-Si vorgestellt. Am Ende des Abschnittes werden die Ergebnisse von temperatur- und dotierungsabhängigen Messungen der Resonanz von leitenden Elektronen (CE) in n-Typ poly-Si vorgestellt.

III.3.1 Dotiereffizienz, Leitfähigkeit und Beweglichkeit

Die P- und B-Konzentrationen der amorphen Ausgangsschichten wurden mit SIMS-Messungen bestimmt. P und B diffundieren während der Laserkristallisation nicht aus den Schichten und somit können die Ergebnisse der SIMS-Messungen für poly-Si übernommen werden. Die Elektronen- und Löcherkonzentrationen der poly-Si Schichten wurden mit Hall-Effekt Messungen bestimmt. Abbildung 29 zeigt die P- bzw. B-Konzentration ([P] bzw. [B]) und die Elektronen- und Löcherkonzentrationen (n bzw. p) der poly-Si Schichten als Funktion der Gasphasendotierung, N_G. Die offenen Quadrate repräsentieren [P] und die offenen Dreiecke [B]. Elektronen- und Löcherkonzentrationen sind mit den gefüllten Quadraten bzw. Dreiecken gekennzeichnet. Die Daten können gut mit einer Geraden angepasst werden, und somit liegt eine Dotiereffizienz von 1 sowohl für n-Typ als auch für p-Typ poly-Si vor. Es gilt demnach, dass die Dotierkonzentration, N_D, der Ladungsträgerkonzentration im laserkristallisierten poly-Si entspricht. Bemerkenswert ist zudem, dass Elektronen- und Löcherkonzentrationen von mehr als 10^{21} cm^{-3} erreicht werden können. Proben, die mit einer Gasphasendotierung < 50 ppm hergestellt wurde, konnten nicht mit Hall-Effekt Messung charakterisiert werden, was vermutlich auf Verarmung der Körner zurückzuführen ist.

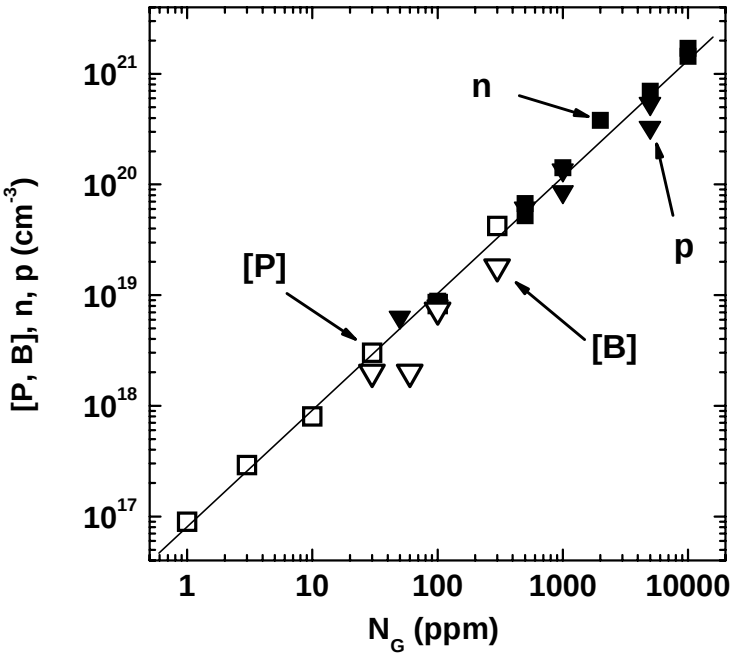

Abbildung 29: P- und B- Konzentration, [P] bzw. [B], bestimmt mit SIMS-Messungen (offene Symbole) und n und p aus Hall-Effekt-Messungen (geschlossene Symbole) als Funktion der Gasphasendotierung, N_G.

Abbildung 30 zeigt die aus den Hall-Effekt Messungen bestimmte Hall-Beweglichkeit, μ_H, als Funktion der Ladungsträgerkonzentration. Die Quadrate wurden an P-dotierten und die Dreiecke an Bor- dotierten poly-Si Proben gemessen. Mit zunehmender Dotierung nimmt μ_H zu und erreicht für P-dotierte Proben ein Maximum von $\mu_H \approx 20$ cm²/Vs für eine Elektronenkonzentration von n ≈ 7×10^{20} cm^{-3} (Abb. 30).

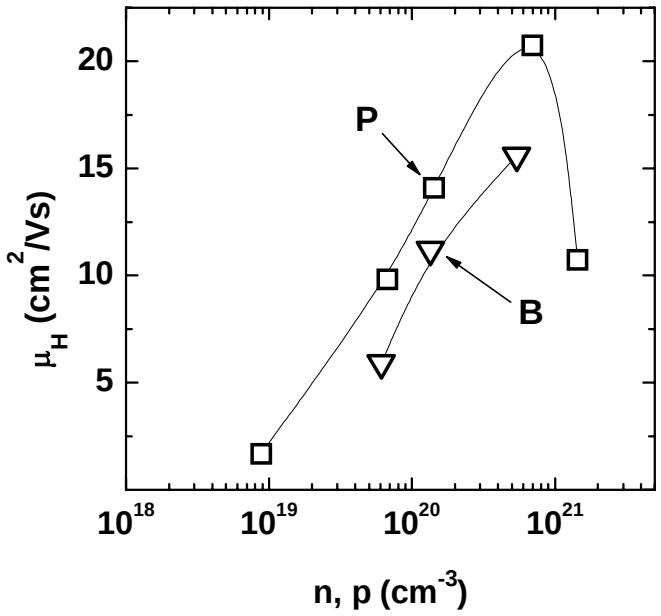

Abbildung 30: Hall-Beweglichkeit, μ_H, von poly-Si als Funktion der Elektronen- bzw. Löcherkonzentration, n bzw. p.

Ähnliche Werte wurden für thermisch kristallisiertes poly-Si mit ähnlicher Korngröße berichtet [67, 68]. Die Zunahme von μ_H mit steigender Ladungsträgerkonzentration ist auf eine Reduktion der Barriere an der Korngrenze zurückzuführen, da das Ferminiveau an die Bandkante gehoben wird.

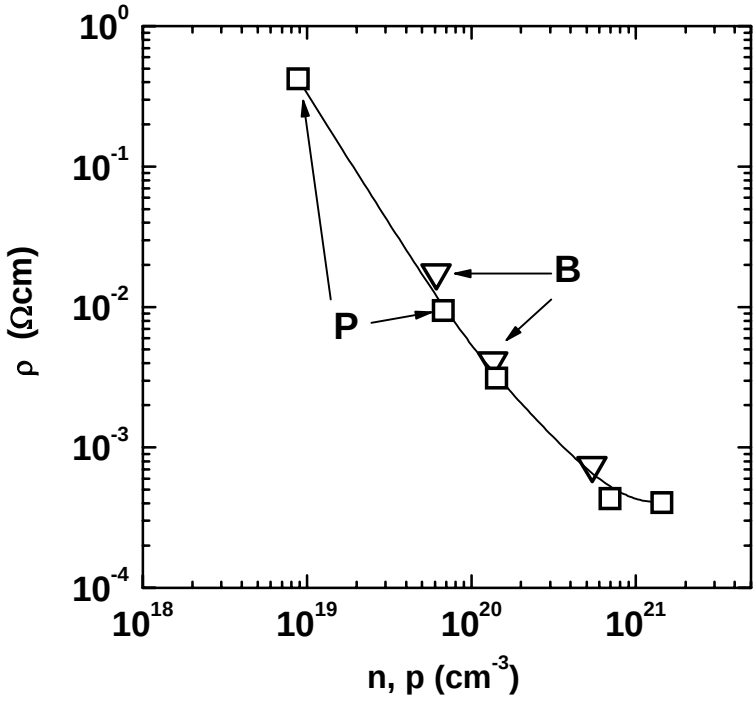

Abbildung 31 : Spezifischer Widerstand, ρ, von poly-Si als Funktion der Elektronen- bzw. Löcherkonzentration, n bzw p.

Für n ≈ 2×10^{21} cm^{-3} nimmt μ_H auf etwa 10 cm^2/Vs ab. Mit zunehmender Dotierung nimmt die Streuung von Ladungsträgern an ionisierten Störstellen zu. Zudem tritt für hohe Dotierungen Störbandleitung und Entartung auf. Für B-dotierte Proben ist μ_H etwas kleiner als bei P-Dotierung derselben Konzentration. In Abbildung 31 ist der spezifische Widerstand, ρ, als Funktion der Ladungsträgerkonzentration dargestellt. ρ ist für n ≈ 10^{19} cm^{-3} etwa 5×10^{-1} Ωcm und nimmt mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration auf 4×10^{-4} Ωcm für n ≈ 2×10^{21} cm^{-3} ab. Für thermisch kristallisiertes poly-Si mit vergleichbaren Korngrößen findet man ähnliche Werte [68].

III.3.2 Photolumineszenz Messungen

Da die laserkristallisierten poly-Si Schichten nur eine sehr schwache Lumineszenz zeigen, wurde eine H-Passivierung bei 350°C für 35 min. vorgenommen. Dies hat zur Folge, dass die strahlungslose Rekombination durch Defektpassivierung merklich reduziert wird. Abbildung 32 zeigt PL-Spektren einer undotierten laserkristallisierten poly-Si Schicht bei verschiedenen Temperaturen zwischen 4K und 40K. Alle Spektren wurden auf die spektrale Antwort des

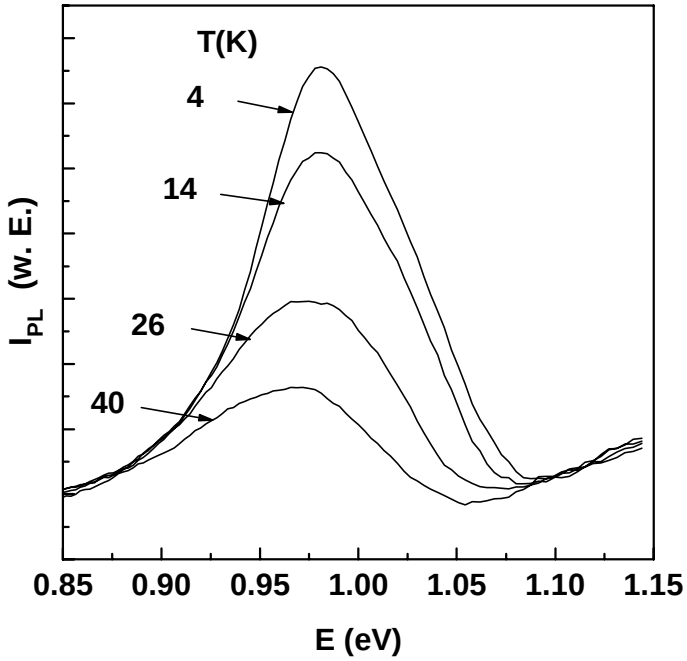

Abbildung 32 : Lumineszenzspektren von laserkristallisiertem poly-Si aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen, *T*.

Versuchsaufbaus korrigiert. Für T = 4 K ist eine breite PL-Bande zu beobachten, deren Maximum bei E = 0.98 eV liegt. Die Linienbreite der Bande beträgt 80 meV. Es treten keine scharfen exzitonischen Übergänge um $E \approx 1.1$ eV wie in kristallinem Silizium auf. Mit steigender Temperatur nimmt die PL-Intensität, I_{PL}, ab. I_{PL} verringert sich um einen Faktor 5, wenn die Temperatur von 4K auf 40K erhöht wird. Gleichzeitig verschiebt sich das PL-Maximum, E_{Max}, zu kleineren Energien. Abbildung 33 zeigt E_{Max} als Funktion von T. Für T = 40 K ist E_{Max} = 0.97 eV. Die Verschiebung von E_{Max} um 10 meV für eine Temperaturänderung von $\Delta T \approx 35$ K ist um eine Größenordnung größer als die Abnahme der optischen Bandlücke in kristallinem Silizium in diesem Temperaturbereich. Die Abnahme

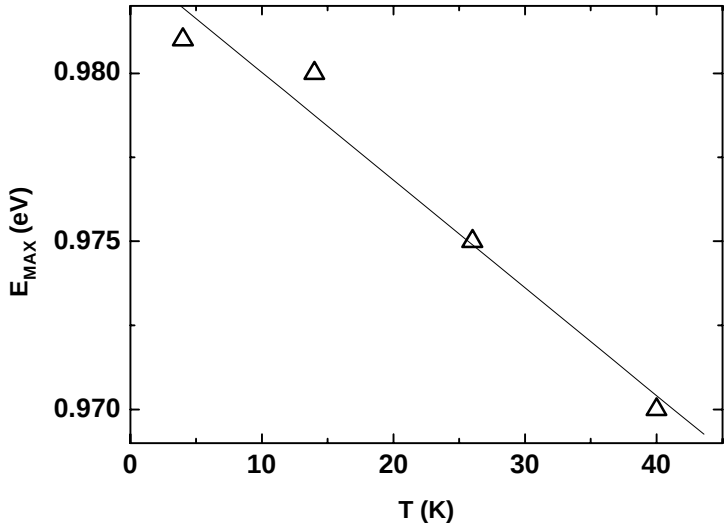

Abbildung 33 : Energetische Lage des PL-Maximums, E_{Max}, der Spektren aus Abbildung 32 als Funktion der Temperatur, T.

von E_{Max} mit T ist also nicht auf die Verkleinerung der Bandlücke zurückzuführen. Ein ähnliches Ergebnis wurde in LPCVD gewachsenem poly-Si beobachtet [69]. In diesem Material liegt das Maximum der breiten PL-Bande bei E_{Max} = 0.9 eV. Jedoch hängt die Lumineszenz in poly-Si stark von der Morphologie der Filme ab. PL von großkörnigem EFG-

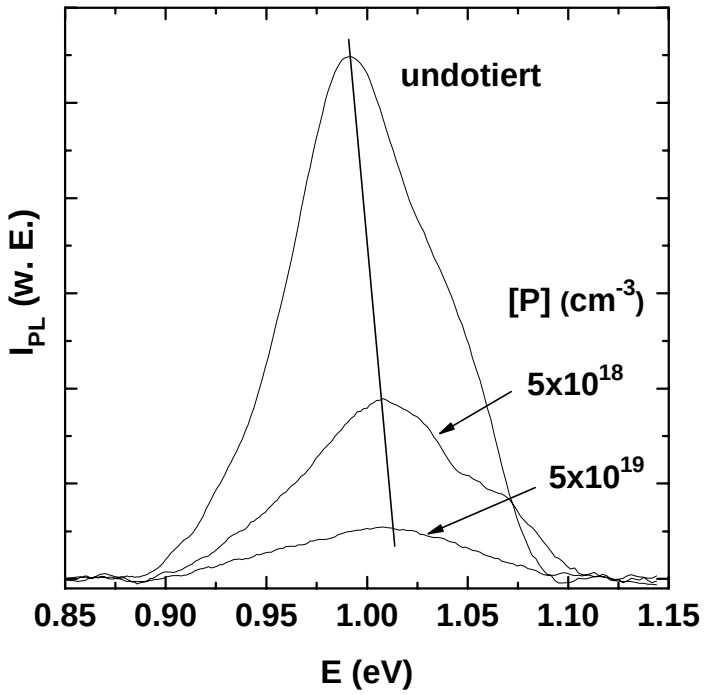

Abbildung 34 : Lumineszenzspektren von undotiertem poly-Si und für verschiedene Bor-Konzentrationen, [B].

Material zeigt strahlende Band-Band Übergänge um 1.1 eV [70].

Abbildung 34 zeigt den Einfluss von B-Dotierung auf die PL. Mit zunehmender Bor-Konzentration verringert sich I_{PL}. Relativ zum undotierten Fall ist I_{PL} für [B] = 5×10^{19} cm^{-3} um eine Größenordnung kleiner. Für höhere Dotierungen ist die PL nicht mehr detektierbar. Die Verringerung von I_{PL} wird von einer Verschiebung von E_{Max} zu größeren Energien begleitet.

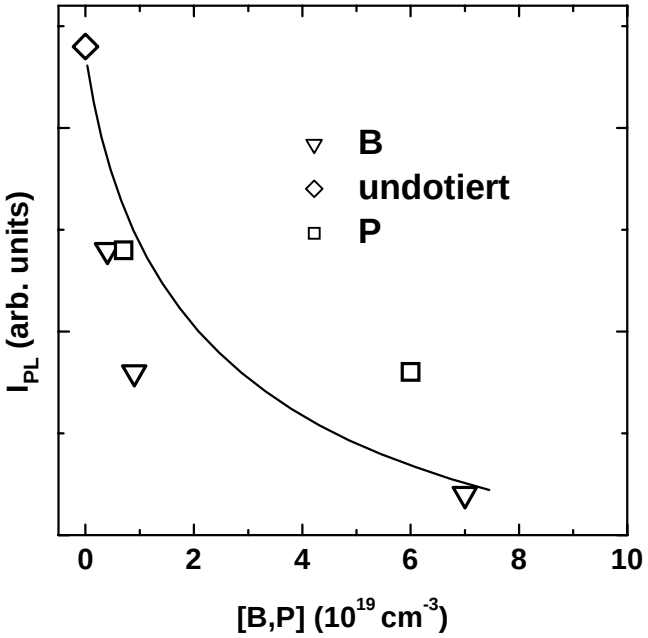

Abbildung 35 : PL-Intensität, I_{PL}, von P- und B-dotiertem poly-Si als Funktion der Bor- und Phosphor-Konzentration, [B] bzw. [P].

In Abbildung 35 ist I_{PL} bei $E = E_{Max}$ als Funktion der Ladungsträgerkonzentration für P- und B-Dotierung gezeigt. Unabhängig vom Dotanden nimmt I_{PL} mit zunehmender Dotierkonzentration ab. Die Abnahme von I_{PL} mit zunehmender Dotierung ist auch von *a*-Si:H bekannt [71]. In amorphem Silizium ist dieser Effekt auf die Bildung von tiefen Defekten zurückzuführen. In *a*-Si:H wird zudem eine Defektlumineszenz um E = 0.8 eV beobachtet, die mit steigender Dotierung zunimmt. Dies führt zu einer Reduktion der Lumineszenz zwischen Bandausläufern. In laserkristallisiertem poly-Si ist hingegen keine Lumineszenz über tiefe Defekte detektierbar.

Abbildung 36 zeigt E_{Max} als Funktion der Bor- und Phosphor-Konzentration. Für einige Punkte sind Fehlerbalken eingefügt, die sich aus der spektralen Auflösung des Messaufbaus ergeben. Mit zunehmender Dotierkonzentration schiebt E_{Max} zu größeren Energien unabhängig vom Dotanden. E_{Max} liegt bei etwa 1.005 eV für Phosphor-Konzentrationen von [P] ≈ 6×10^{19} cm^{-3}. Bis zu Dotierkonzentrationen von 5 – 8×10^{18} cm^{-3} ändert sich E_{Max} um

etwa 15 meV zu größeren Energien. Bei diesen Dotierkonzentrationen befindet sich der Metall-Isolator-Übergang in Silizium [72]. Eine weitere Erhöhung der Dotierkonzentration auf [P, B] ≈ 5 – 6×10^{19} cm^{-3} hat eine Änderung von 5–7 meV zur Folge.

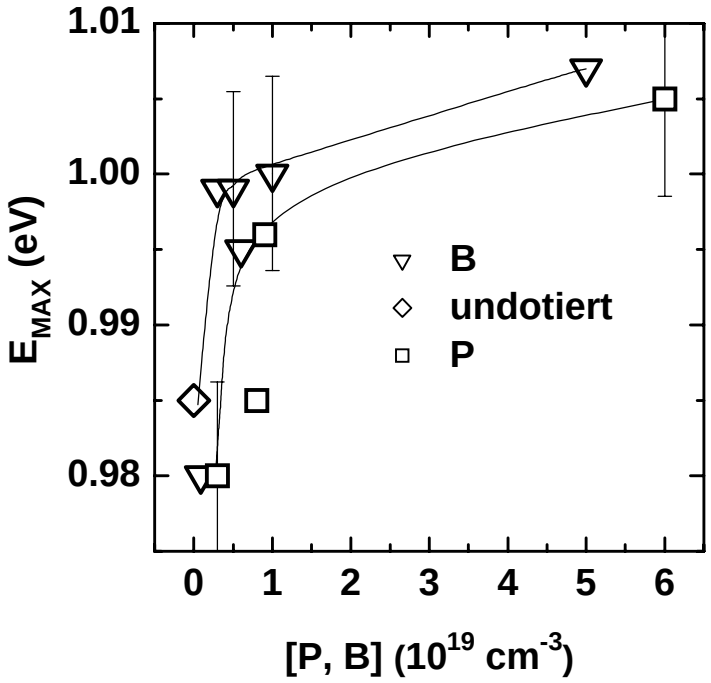

Abbildung 36 : Energetische Lage des PL-Maximums, E_{Max}, von poly-Si als Funktion der Phosphor- und Bor-Konzentration, [P] bzw. [B].

Dieses Ergebnis steht im Kontrast zu PL-Ergebnissen in kristallinem Silizium, wo eine Verschiebung von E_{Max} zu kleineren Energien mit zunehmender Dotierung beobachtet wird [73]. In c-Si bildet sich ein Defektband aus, das unterhalb des Leitungsbandes für n-Typ und über dem Valenzband für p-Typ Silizium liegt. Ein strahlender Übergang kann vom Defektband in das Leitungs- bzw. Valenzband erfolgen, was zu einer Verschiebung der Lumineszenz zu kleineren Energien führt.

Auch in hoch dotiertem *a*-Si:H wird eine Verschiebung von E_{Max} zu kleineren Energien beobachtet. Dieser Effekt wird in *a*-Si:H der Erzeugung von tiefen Defekten zugeordnet, deren Beitrag zur Lumineszenz eine Verschiebung von E_{Max} und eine Verbreiterung der Bandausläufer zur Folge hat [71]. Das Verhalten der Lumineszenz in dotiertem poly-Si kann demnach nicht direkt mit Modellen, die für amorphes oder kristallines Silizium entwickelt wurden, erklärt werden.

III.3.3 ESR an undotierten und P-dotierten poly-Si Filmen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse von ESR-Messungen an undotiertem und P-dotiertem poly-Si vorgestellt. Ziel ist, aus der Temperatur- und Dotierabhängigkeit vom g-Wert, der Linienbreite und der Intensität der ESR-Linien die ESR-Signale mikroskopisch zuzuordnen. Zunächst wird kurz auf ESR-Messungen bei Raumtemperatur an den Filmen eingegangen.

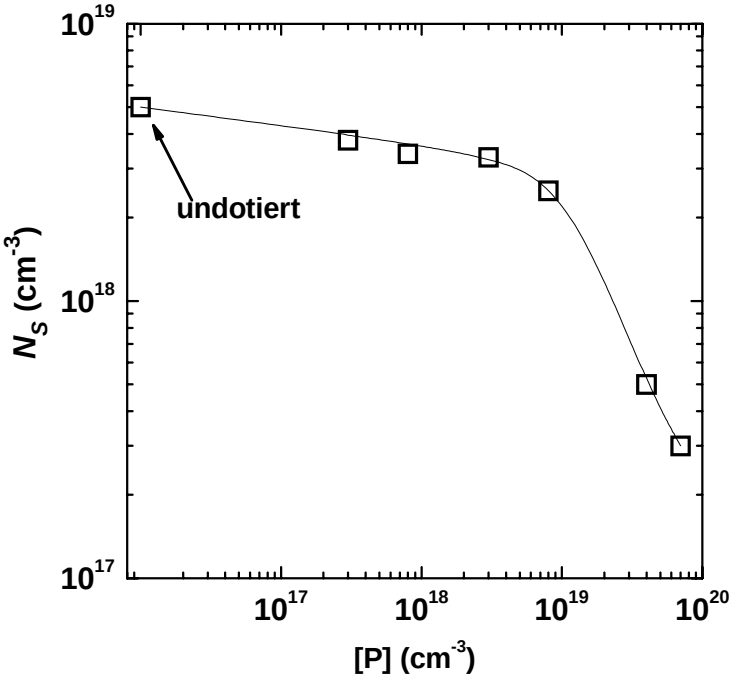

Abbildung 37 : ESR-Spindichte, N_S, (g = 2.0053) als Funktion der Phosphor-Konzentration, [P], bei T = 300K.

Wie bereits in Kapitel III.2.4 gezeigt wurde, ist bei Raumtemperatur die Dangling-Bond Resonanz mit einem g-Wert von 2.0053 (Abbildung 24) zu beobachten. In Abbildung 37 ist die Spindichte bei Raumtemperatur als Funktion der Phosphor-Konzentration aufgetragen. Bei niedrigen P-Konzentrationen ([P] $\leq 10^{19}$ cm^{-3}) ist N_S nahezu konstant bei $N_S \approx 3–5\times10^{18}$ cm^{-3}. Für [P] > 10^{19} cm^{-3} nimmt N_S von 3×10^{18} cm^{-3} auf $\approx 3\times10^{17}$ cm^{-3} ab. Bei Proben mit höheren Dotierungen ist N_S aufgrund des geringen Materialvolumens von etwa 1.6×10^{-4} cm^{-3} nicht mehr messbar. Im amorphen Silizium wird ein anderes Verhalten als im poly-Si beobachtet. Mit zunehmender Dotierkonzentration nimmt in *a*-Si:H die Spindichte ab, da die Dangling-Bonds durch P-Dotierung doppelt besetzt werden und somit nicht mehr paramagnetisch sind. Jedoch führt der Einbau von Dotanden im *a*-Si:H zu einer Erhöhung der Defektdichte. Dies hat eine Autokompensation der Dotierung im *a*-Si:H zur Folge [74]. Das

bedeutet, dass das Ferminiveau mit steigender P-Konzentration nicht beliebig weit an das Leitungsband herangeführt werden kann. Dieser Effekt wird im poly-Si nicht beobachtet. Anhand Abbildung 29 wird deutlich, dass für jedes Donatoratom ein Ladungsträger mit Hall-Effekt Messung detektierbar ist.

Abbildung 38 zeigt ESR-Spektren von P-dotiertem ([P] ≈ 8×10^{18} cm^{-3}) laserkristallisiertem poly-Si, die bei T = 5 K und 60 K gemessen wurden. Bei T = 5 K ist das Dangling-Bond Signal gesättigt. Zusätzlich zur Si-Dangling-Bond Resonanz tritt eine zweite Linie bei g = 1.9986 auf. Diese ist die Resonanz von leitenden Elektronen (CE).

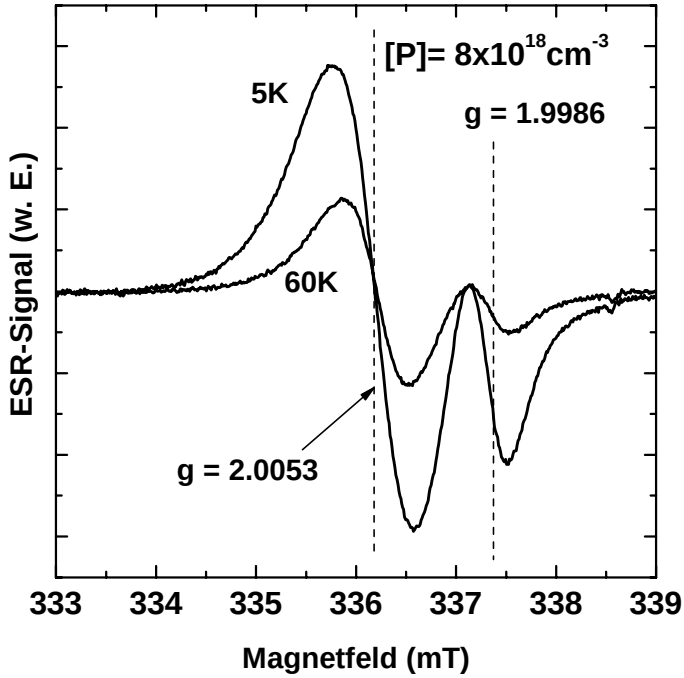

Abbildung 38 : ESR-Spektren von P-dotiertem poly-Si für T= 5 und 60 K. Die P-Konzentration beträgt [P] = 8×10^{18} cm^{-3}.

Eine weitere Dangling-Bond Resonanz, wie sie beispielsweise in µc-Si:H beobachtet wird, tritt nicht auf [75]. Darüber hinaus war es auch nicht möglich, die Phosphorhyperfeinaufspaltung zu beobachten.

Für die Auswertung wurden die ESR-Spektren numerisch entfaltet. Die Kreise in Abbildung 39 zeigen die Datenpunkte eines integrierten ESR-Spektrums einer Probe mit [P] = 8×10^{18} cm^{-3} bei T = 10 K. Die angepassten Dangling-Bond und CE-Linien sind zur besseren Ansicht nach unten verschoben worden. Die dicke schwarze Linie ist die Superposition von Dangling-Bond und CE-Signal. Sowohl die CE- als auch die Dangling-Bond Linie sind leicht asymmetrisch. Die beste Anpassung der Spektren konnte mit zwei Voigt–Linien erzielt werden.

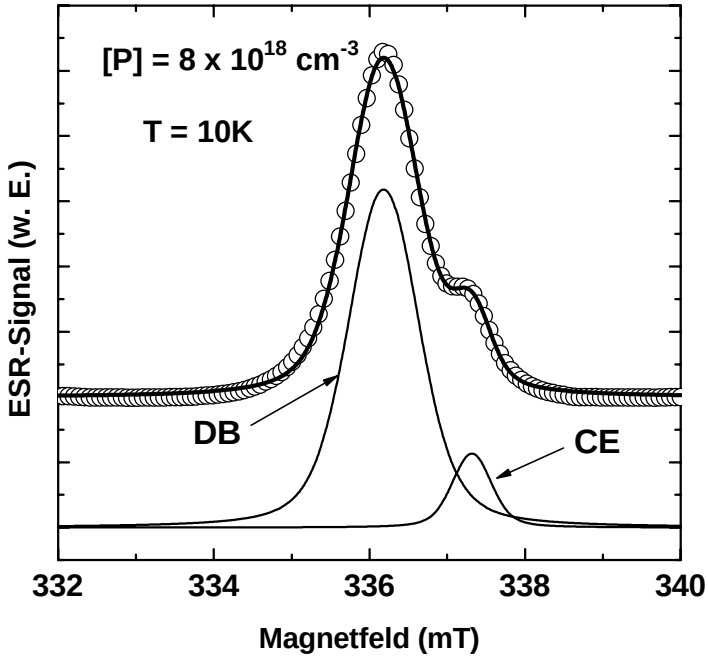

Abbildung 39: Integriertes ESR-Spektrum einer P-dotierten Probe (Kreise) bei $T = 10$ K. Die dünnen Linien zeigen das entfaltete Spektrum und die dicke Linie die Summe aus Dangling-Bond und CE-Anteil.

Zunächst soll kurz auf die Dangling-Bond Resonanz eingegangen werden. Für alle gemessenen Temperaturen und Phosphor-Konzentrationen liegt der g-Wert der Dangling-Bond Resonanz bei 2.0053. In Abbildung 40 ist die ESR-Intensität der Dangling-Bond Resonanz als Funktion der Temperatur gezeigt. Die Intensität wurde aus Integration der

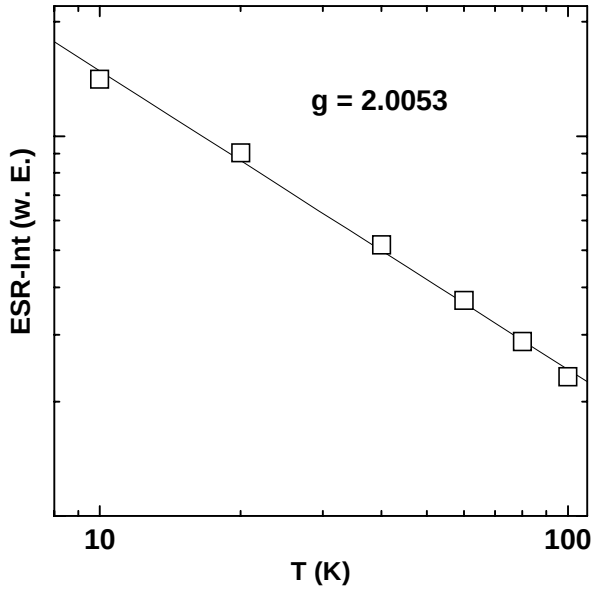

Abbildung 40 : ESR-Intensität der Dangling-Bond Resonanz als Funktion der Temperatur, *T*.

Spektren gewonnen. Die Intensität der Resonanz nimmt mit steigender Temperatur ab. Aus dem linearen Zusammenhang der logarithmischen Auftragung kann geschlossen werden, dass die Intensität der Dangling-Bond Resonanz proportional zu $1/T$ ist, was auf eine Boltzmann-Besetzung der Zeeman-Niveaus schließen lässt.

Im Folgenden wird die Temperatur- und Dotierabhängigkeit der Linienbreite, des g-Wertes und der Suszeptibilität der CE-Resonanz untersucht. Die CE-Resonanz konnte nur für Phosphor-Konzentrationen [P] $\geq 3\times10^{18}$ cm^{-3} detektiert werden. Für kleinere Phosphor-Konzentrationen konnte nur das Dangling-Bond Signal beobachtet werden. Auch Belichtung der Proben während der ESR-Messung hat keine Änderung in der Resonanzstruktur hervorgerufen.

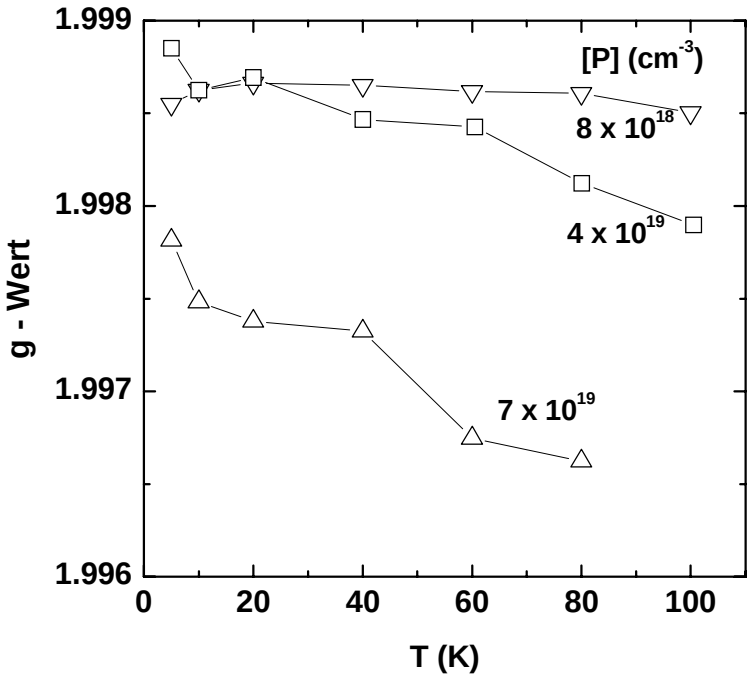

Abbildung 41 : g-Wert der CE-Resonanz als Funktion der Temperatur, *T*, für verschiedene Phosphor-Konzentrationen, [P].

In Abbildung 41 ist der g-Wert der CE-Resonanz als Funktion der Temperatur für verschiedene Phosphor-Konzentrationen dargestellt. Bei T = 5 K nimmt der g-Wert mit steigender Dotierung von g = 1.9987 auf 1.9977 ab. In c-Si wird der gleiche Trend mit ähnlichen g-Werten gefunden [76]. Bei kleinen P-Konzentrationen ([P] $\leq 8\times10^{18}$ cm^{-3}) ist der g-Wert von der Temperatur unabhängig. Für [P] $> 8\times10^{18}$ cm^{-3} nimmt der g-Wert mit zunehmender Temperatur jedoch ab. Diese Abnahme des g-Wertes ist bei der Probe mit der höchsten Phosphor-Konzentration am größten. Der g-Wert sinkt auf g = 1.9965 für T = 80 K. Eine Abnahme des g-Wertes mit steigender Temperatur wird auch für c-Si berichtet, jedoch

beträgt Δg für $\Delta T \approx 70$ K nur $\Delta g \approx 0.0002$. Für die Probe mit der höchsten Phosphor-Konzentration aus Abbildung 41 ist $\Delta g \approx 0.001$. Für µc-Si:H werden g-Werte von $1.9990 > g > 1.9970$ berichtet [75, 77].

Abbildung 42 zeigt die Linienbreite, ΔH_{PP}, als Funktion der Temperatur für verschiedene Phosphor-Konzentrationen. ΔH_{PP} variiert zwischen 0.3 und 2.5 mT abhängig von T und [P]. Mit zunehmender P-Konzentration steigt ΔH_{PP} an. Dies wird auch in c-Si beobachtet. Jedoch

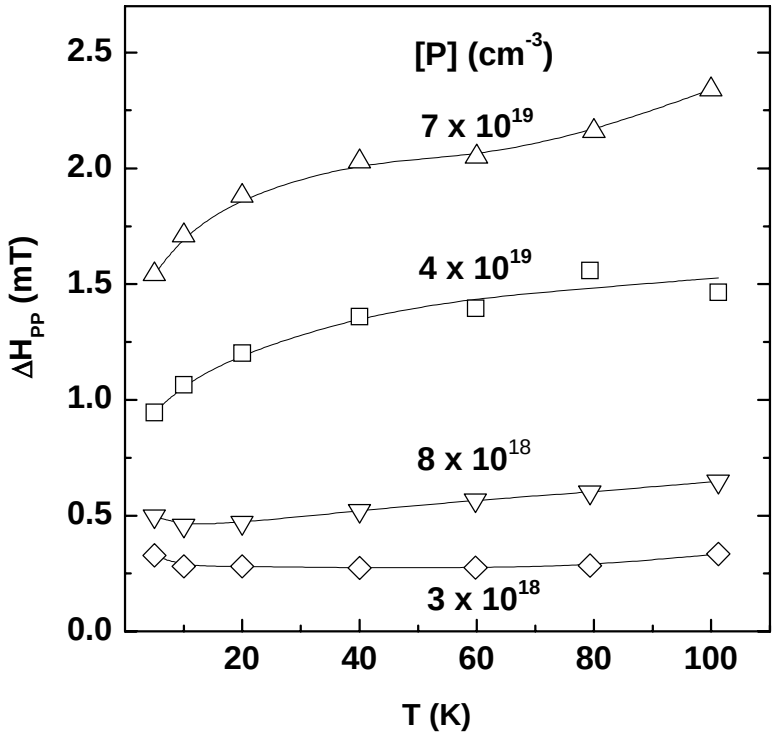

Abbildung 42: Linienbreite, ΔH_{PP}, der CE-Resonanz als Funktion der Temperatur, T, für verschiedene Phosphor-Konzentrationen, [P].

ist dort, im Gegensatz zu poly-Si, ΔH_{PP} im selben Dotierbereich um eine Größenordnung kleiner. Andererseits sind die Linienbreiten in µc-Si:H um etwa einen Faktor 2 größer als im poly-Si. Für $[P] > 8\times10^{18}$ cm^{-3} steigt ΔH_{PP} mit der Temperatur an. Dieser Anstieg ist bei der Probe mit $[P] = 8\times10^{18}$ cm^{-3} für $T > 20$ K beobachtbar und bei $[P] = 3\times10^{18}$ cm^{-3} erst für $T > 80$ K. Dieses Verhalten von ΔH_{PP} als Funktion von T wird sowohl für c-Si als auch für µc-Si:H berichtet [75, 78].

Neben dem g-Wert und ΔH_{PP} ist auch die Intensität, also die Suszeptibilität der CE-Resonanz abhängig von der Temperatur. Abbildung 43 zeigt die CE-Suszeptibilität, χ_0 , normiert auf den Wert von χ_0 bei T = 5 K als Funktion der Temperatur für poly-Si Proben mit verschiedenen P-Konzentrationen. Für kleine Phosphor-Konzentrationen ([P] < 4×10^{19} cm^{-3}) nimmt χ_0 mit steigender Temperatur ab. Die Abnahme von χ_0 ist um so größer je kleiner [P] ist. Für [P] ≥ 4×10^{19} cm^{-3} ändert sich das Temperaturverhalten, χ_0 ist zunächst konstant für T < 50 K und nimmt dann mit steigendem T ab. Um χ_0 als Funktion von T für verschiedene P-Konzentrationen zu beschreiben, wird ein Weg von Ue und Maekawa [78] gewählt. Diese Autoren beschreiben χ_0 mit einer Summe aus Curie- und Pauli-Paramagnetismus. Der Curie-Paramagnetismus beschreibt den Magnetismus von nicht wechselwirkenden Spins, deren Verteilung mit der Maxwell-Boltzmann-Statistik beschreibbar ist. Dies gilt für Ladungsträger in lokalisierten Zuständen. Die Bezeichnung „Resonanz von leitenden Elektronen (CE)“ ist in

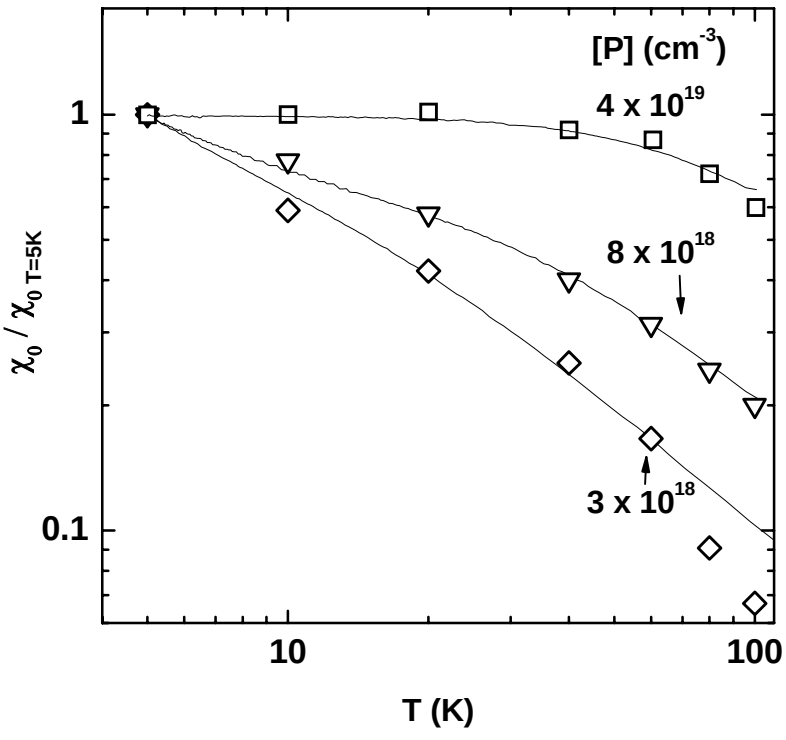

Abbildung 43 : Normierte Suszeptibilität, $\chi_0/\chi_{0T=5K}$, der CE-Resonanz als Funktion der Temperatur, T, für verschiedene Phosphor-Konzentrationen, [P].

diesem Zusammenhang irreführend. Jedoch wird im Allgemeinen auch die Resonanz von Elektronen in lokalisierten Zuständen, die einen g-Wert von 1.998 haben, als CE-Resonanz bezeichnet. Die Suszeptibilität, χ_0^{Curie}, für den Curie-Paramagnetismus ist proportional zur reziproken Temperatur und gegeben durch

$$\chi_0^{Curie}(T) = N_{Curie} g^2 \mu_0 \mu_B{}^2 / 4k_B T \quad . \qquad (14)$$

μ_0 ist die Vakuumpermeabilität, k_B die Boltzmann-Konstante und μ_B das Bohr-Magneton. N_{Curie} ist die Spindichte, die Curie-Paramagnetismus zeigt. Die Daten aus Abbildung 43 zeigen jedoch deutlich, dass χ_0 nicht mit einem reinen Curie-Verhalten ($\chi_0 \sim 1/T$) beschreibbar ist, sondern ein weiterer temperaturabhängiger Mechanismus greifen muss. Im Fall der Entartung gilt Formel (14) im Allgemeinen nicht mehr. Für diesen Fall wird χ_0 mit dem Pauli-Paramagnetismus, χ_0^{Pauli}, beschrieben [79]

$$\chi_0^{Pauli}(T) = \left(N_{Pauli}\right)^{1/3} \frac{g^2 \mu_0 \mu_B{}^2}{4k_B} \frac{1}{T} \frac{F'_{1/2}(\xi)}{F_{1/2}(\xi)} \text{ mit } \xi = \frac{E_f}{k_B T} \text{ und } E_f = k_B T_f \quad . \qquad (15)$$

N_{Pauli} ist die Spindichte, die Pauli-Paramagnetismus zeigt. $F_{1/2}$ ist das Fermiintegral

$$F_{1/2} = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\exp(x-\xi)+1} dx \ , \qquad (16)$$

$F'_{1/2}$ ist die 1. Ableitung und T_f ist die Fermitemperatur

$$T_f = \frac{h^2}{8k_B m^*} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} n^{2/3}, \qquad (17)$$

wobei m^* die effektive Masse des Elektrons (m^*=1.08m_e) und h die Plack-Konstante bedeuten. In Abbildung 44 ist als Beispiel $\chi_0^{Pauli}(T)$ aus Gleichung 15 als Funktion von T für verschiedene Elektronenkonzentrationen, n, aufgetragen. Für kleine Temperaturen ist χ_0^{Pauli} konstant und unabhängig von n. Für größere Temperaturen nähert sich χ_0^{Pauli} einer $1/T$ Abhängigkeit. Der Übergang zwischen den Temperaturabhängigkeiten schiebt mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration zu höheren Temperaturen und liegt etwa bei der Fermitemperatur.

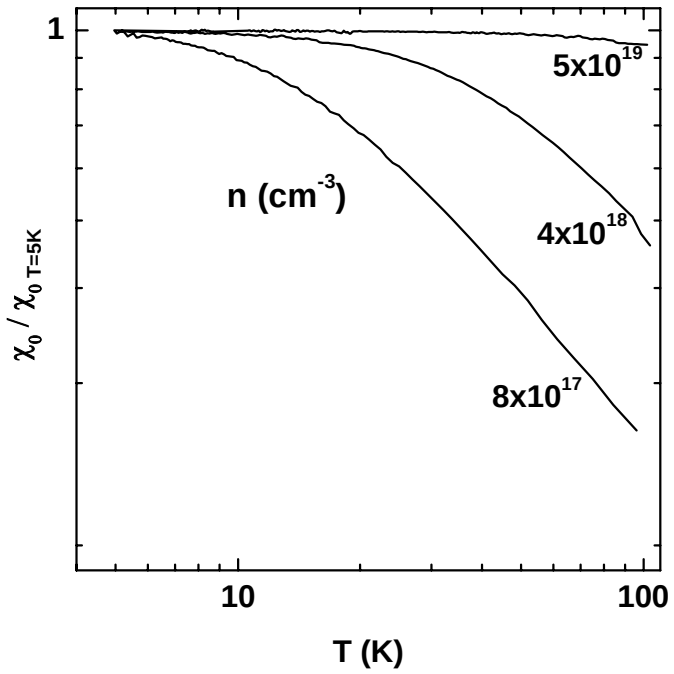

Abbildung 44: Pauli-Anteil von $\chi_0/\chi_{0T=5K}$ berechnet aus Gleichung 15 für verschiedene Elektronenkonzentrationen, n, als Funktion der Temperatur, *T*.

Der Vergleich mit Daten aus Abbildung 43 zeigt, dass χ_0 der Probe mit der höchsten Phosphor-Konzentration mit einem reinen Pauli-paramagnetischen Anteil angepasst werden kann. Das bedeutet, dass das Elektronengas entartet ist. Bei niedrigeren Dotierkonzentrationen kann χ_0 nur als Summe von χ_0^{Pauli} und χ_0^{Curie} beschrieben werden. Als Beispiel ist in Abb. 45 χ_0^{Pauli} und χ_0^{Curie} für poly-Si mit einer Phosphor-Konzentration von [P] = 8×10^{18}cm^{-3} dargestellt. Die offenen Dreiecke stellen die Messpunkte dar, die gepunkteten Linien den Curie- bzw. Pauli-Anteil und die durchgezogene Linie zeigt die Summe aus Curie- und Pauli-Anteil. Die Linien in Abbildung 43 sind ebenfalls mit dieser Prozedur an die Messdaten angepasst worden. N_{Curie} und N_{Pauli} sind Parameter für die Anpassung. Zudem wird eine Elektronenkonzentration für Gleichung 15 gewählt, die die beste Anpassung an die Daten liefert. Diese Elektronenkonzentration für die beste Anpassung liegt etwa einen Faktor 3-4 unter der gemessenen Phosphor-Konzentration.

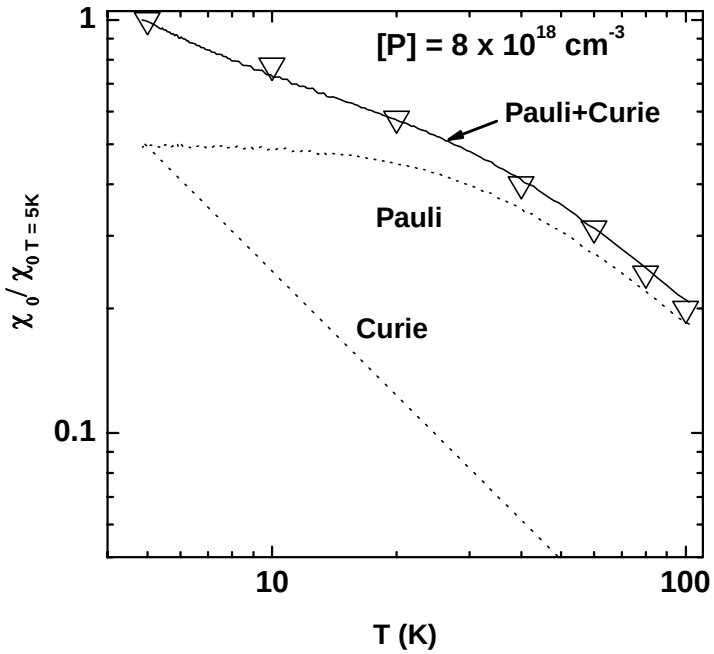

Abbildung 45: Curie- und Pauli- Anteil (gestrichelte Linien) von $\chi_0/\chi_{0T=5K}$ und deren Summe (durchgezogene Linie) als Funktion von *T*. Die Dreiecke zeigen Datenpunkte von $\chi_0/\chi_{0T=5K}$ einer P-dotierten Probe mit einer Phosphor-Konzentration von [P] = 8×10^{18} cm^{-3}.

In Abbildung 46 sind N_{Curie} und N_{Pauli} als Funktion der Phosphor-Konzentration aufgetragen. Zwei unterschiedliche Effekte werden beobachtet. Zum einen steigt N_{Pauli} mit zunehmender P-Konzentration an und zugleich nimmt der Curie-Anteil ab und ist für [P] ≥ 10^{19} cm^{-3} nicht mehr bestimmbar. Die Abnahme von N_{Cure} und die Zunahme von N_{Pauli} mit zunehmendem [P] wird auch für c-Si beobachtet [78]. Die Anzahl von Ladungsträgern in Zuständen wie das Leitungs- oder Defektband nimmt mit zunehmender Dotierung zu. Zugleich nimmt die Zahl der Ladungsträger in lokalisierten Zuständen ab. Bemerkenswert ist, dass ein großer Anteil von Ladungsträgern Curie-Verhalten zeigt, obwohl die Ladungsträgerkonzentration jenseits des Metall-Isolator-Überganges ist. Dies wird im c-Si mit Inhomogenitäten in der Dotierkonzentration erklärt [78]. Auch in µc-Si:H kann χ_0 in einen Curie- und einen Pauli-paramagnetischen Anteil zerlegt werden. Obwohl auch hier der Pauli-Anteil mit zunehmender Dotierung ansteigt, wird keine Abnahme des Curie-Anteils beobachtet. Die gestrichelte Line in Abbildung 46 wurde aus Ref. [80] übernommen und zeigt den Curie-Anteil in µc-Si:H als Funktion von n. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von c-Si und von laserkristallisiertem poly-Si nimmt der Curie-Anteil mit steigender Ladungsträgerkonzentration leicht zu. Dies bedeutet, dass sich eine große Anzahl von Ladungsträgern in lokalisierten Zuständen befinden [80, 81].

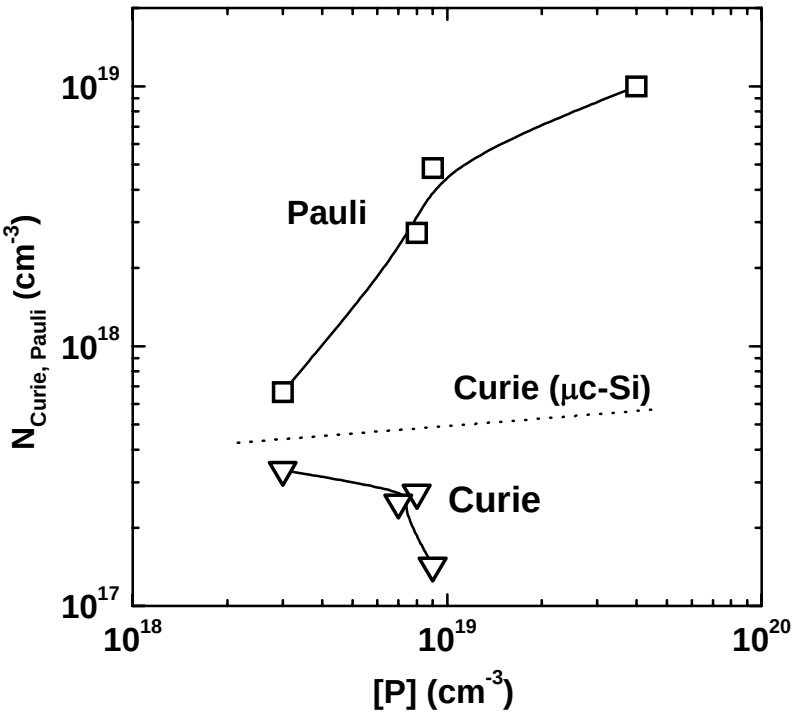

Abbildung 46 : N_{Curie} und N_{Pauli} als Funktion der Phosphor-Konzentration, [P]. Die gestrichelte Linie zeigt N_{Curie} für μc-Si:H entnommen aus Ref. [80].

In diesem Abschnitt wurden die elektronischen Eigenschaften von laserkristallisiertem poly-Si untersucht. Aus SIMS und Hall-Effekt Messungen konnte gezeigt werden, dass eine Dotiereffizienz von P und B von 1 vorliegt. Der dominante Defekt im poly-Si ist das Si-Dangling-Bond. Bemerkenswert ist, dass die Defektdichte, N_S, mit zunehmender Dotierung zunächst konstant bleibt und dann für [P] > 10^{19} cm^{-3} abfällt. In der Diskussion wird daraus gefolgert, dass die Dangling-Bonds an den Korngrenzen lokalisiert sind. In den Lumineszenzspektren bei 5 K sind keine Band-Band oder exzitonischen Übergänge wie in c-Si beobachtbar, sondern eine Lumineszenz bei E = 0.98 eV. E_{Max} schiebt für hohe Dotierungen zu größeren Energien. Die ESR-Spektren zeigen bei tiefen Temperaturen neben der Dangling-Bond Resonanz ein Signal, das auf freie Elektronen zurückzuführen ist. Die Suszeptibilität der CE-Resonanz kann mit einem Pauli- und Curie-paramagnetischen Anteil beschreiben werden. Mit zunehmender Phosphor-Konzentration nimmt der Curie-Anteil ab und der Pauli-Anteil zu. Dieses Verhalten wird auch für c-Si berichtet. Allerdings ist die Linienbreite im Vergleich zu c-Si um eine Größenordnung erhöht.

IV. Diskussion

Die Diskussion teilt sich in 3 Abschnitte. Im ersten Teil IV.1 werden die aus den Effusionsmessungen gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich des Wasserstoffes diskutiert. Der Hauptteil dieses Abschnittes wird der H-Zustandsdichte und deren Interpretation gewidmet. Dabei werden sowohl die Daten für die *a*-Si:H Ausgangsschichten als auch für die laserkristallisierten poly-Si Schichten diskutiert. In Abschnitt IV.2 werden mikroskopische Mechanismen der H-Aktivierung und Defektpassivierung behandelt.
Im dritten Teil IV.3 folgt die Diskussion der Ergebnisse der elektrischen Messungen. Die Ergebnisse werden mit bekannten Modellen von *a*-Si:H, µc-Si:H und c-Si verglichen. Dazu werden neben den Ergebnissen der Lumineszenz-Messungen und der Raumtemperatur ESR an dotierten Schichten die Dotier- und Temperaturabhängigkeit der CE-Resonanz in P-dotiertem poly-Si näher beleuchtet. Ziel des Abschnittes ist es, ein qualitatives Bild der elektronischen Zustandsdichte von laserkristallisiertem poly-Si zu entwickeln.

IV.1 Wasserstoffbindungen in poly-Si und *a*-Si:H

IV.1.1 H in Silizium

In den letzten Jahrzehnten hat sich Wasserstoff in Halbleitern zu einem eigenständigen Forschungsgebiet herauskristallisiert. Erst durch den Einbau von H in das Si-Netzwerk und die daraus resultierende Defektpassivierung konnten die elektronischen Eigenschaften von amorphem Silizium so verbessert werden, dass *a*-Si:H heute in vielen elektronischen Bauelementen verwendet wird. Auch in poly-Si ist ein Einbau von Wasserstoff zum Absättigen von Defekten notwendig, um elektrisch hochwertiges poly-Si zu erhalten. Wie in Abschnitt III.3 gezeigt wurde, können erst nach einer zusätzlichen H-Passivierung strahlende Übergänge im laserkristallisierten poly-Si detektiert werden. Über die Absättigung von Silizium Dangling-Bonds in poly-Si durch Wasserstoff wurde zuerst von Johnson *et al.* berichtet [7].

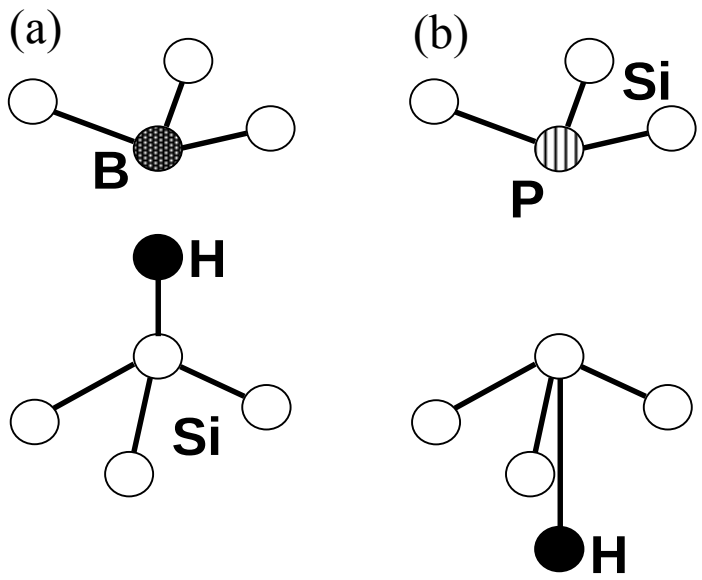

Abbildung 47 : Schematische Modellvorstellung eines B-H Komplexes (a) und eines P-H Komplexes (b).

Der Wasserstoff besitzt aber nicht nur die Eigenschaft, tiefe Störstellen zu passivieren. Pankove *et al.* [82] konnten zeigen, dass atomarer Wasserstoff Akzeptoren wie Bor elektrisch neutralisieren kann. Abbildung 47(a) zeigt schematisch den B-H Komplex. Das H-Atom befindet sich in der BC-Position zwischen dem Bor und einem der vier angrenzenden Si-Atome und bindet an das Si-Atom [83]. Somit ist der Si-B Komplex neutral und elektrisch passiviert. Dies führt zu einem Anstieg im spezifischen Widerstand. Auch Donatoren können mit H elektrisch neutralisiert werden [84]. Johnson *et al.* konnten zeigen, dass eine H-Plasmapassivierung die freie Elektronenkonzentration bei Hall-Effekt-Messungen von P-dotiertem Silizium reduziert [84]. Dieser Effekt ist nicht auf P reduziert, sondern wurde auch für andere Donatoren wie Sb und As gefunden [85]. Exemplarisch ist der H-P Komplex in Abbildung 47(b) schematisch skizziert. In diesem Fall sitzt das H-Atom auf dem tetraedrischen Zwischengitterplatz, die Si-P Bindung bricht auf und es bildet sich eine Si – H Bindung, was zur elektrischen Neutralisation des Donators führt [86, 87]. Wasserstoffatome können aber auch Defekte erzeugen. Johnson *et al.* konnten zeigen, dass eine H-Plasmabehandlung tiefe Zustände in der Bandlücke von Silizium erzeugt, die nicht auf eine Schädigung der Schicht zurückzuführen sind [88]. Vielmehr zeigen Raman-Messungen eine breite Resonanzlinie um 2140 cm^{-1}. Dies ist ein Hinweis auf Si – H Komplexe höherer Ordnung [89]. Diese Resonanzlinie wurde Wasserstoff gebunden in Platelets zugeordnet [88]. Transmissions-Elektonen-Mikroskop (TEM) Aufnahmen zeigen eine 2-dimensionale Defektstruktur entlang der [111] Ebene, die als Platelet bezeichnet wird [88, 90].

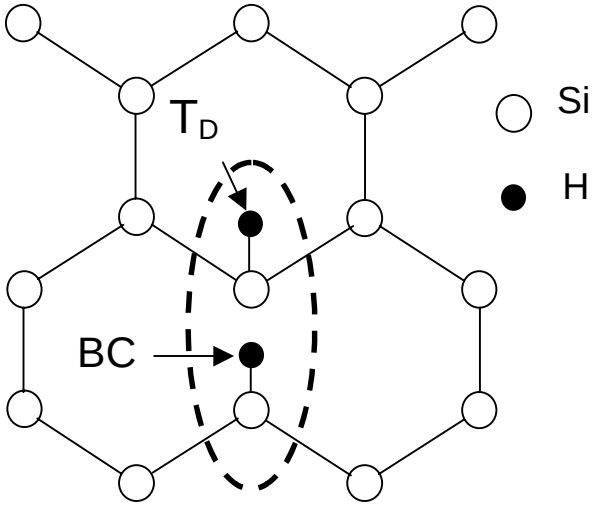

Abbildung 48 : H_2^* Komplex. Ein H-Atom befindet sich im tetraedrischen Zwischengitterplatz (T_D) und das zweite in der "Bond-Center" (BC) Position.

Plateletbildung findet bevorzugt bei Temperaturen < 300°C während einer H-Plasmabehandlung statt [91].

Jackson *et al.* schlagen ein Modell der Plateletbildung ausgehend von der H_2^* Konfiguration vor [92]. Ein H_2^* Komplex besteht aus zwei H Atomen, die an benachbarte Si-Atome gebunden sind. Ein H-Atom befindet sich in der Si – Si BC Position und es bildet sich eine Si – H Bindung und ein Dangling-Bond. Das zweite H-Atom befindet sich im tetraedrischen Zwischengitterplatz, T_D, und bildet mit dem neu entstandenen Dangling-Bond eine weitere Si – H Bindung (siehe Abb. 48) [93]. Durch die H_2^* Bildung werden die benachbarten Si – Si Bindungen verspannt. Es besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, dass diese Bindungen aufbrechen und ein weiterer H_2^* Komplex gebildet wird, da dadurch die Verspannungen abgebaut werden. In Abbildung 49 sind zwei mögliche Plateletstrukturen abgebildet. Abbildung 49(a) zeigt eine Struktur, die als „Half-stacking-fault" (HSF) bezeichnet wird und 49(b) ein Doppelschicht-Platelet ($(H_2^*)^D$) [94]. Zhang und Jackson konnten mittels Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass diese beiden Platelet-Konfigurationen energetisch am stabilsten sind [94]. Bezogen auf die Energie eines H_2 Moleküls führt die HSF-Konfiguration zu einer Erhöhung der H-Bindungsenergie um 0.33 eV pro Wasserstoffpaar. In der $(H_2^*)^D$-Konfiguration ist die Erhöhung der Bindungsenergie 0.15 eV pro H-Paar. Diese Platelet-Konfigurationen sind energetisch günstig, da nur geringe Verspannungen von Si – Si Bindungen auftreten. Die Verspannungen werden mit zunehmender Ausdehnung des Platelets weiter abgebaut. Die Vergrößerung der Platelets führt zu einer Reduzierung der Verspannungen von bis zu 0.4 eV pro Wasserstoffpaar [94]. Das bedeutet, dass die

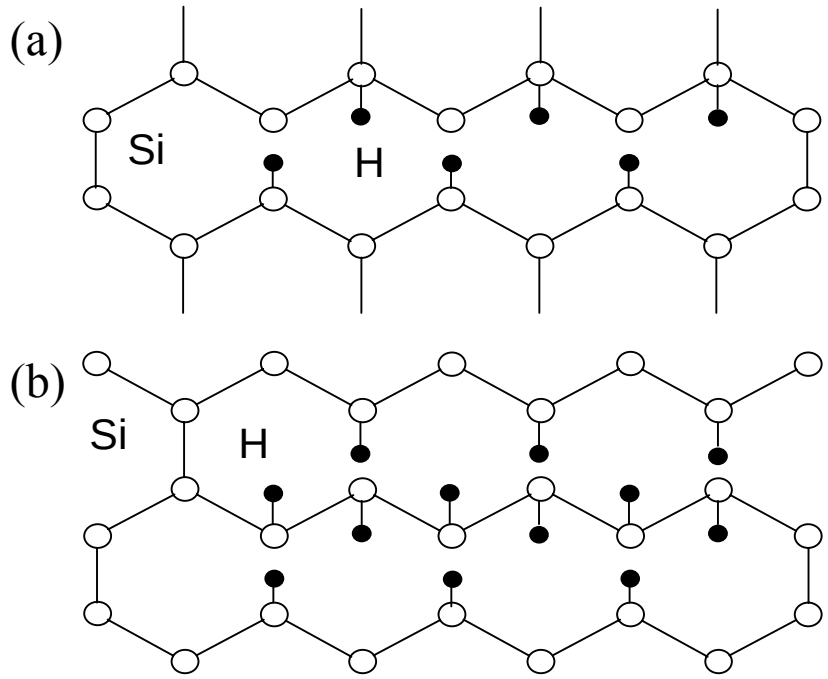

Abbildung 49 : 2 mögliche Plateletkonfigurationen in Silizium. (a) ein „Half stacking fault" Platelet (HSF) und (b) ein Doppelschicht-Platelet ($(H_2^*)^D$).

Bindungsenergie von H mit zunehmender Plateletgröße weiter zunimmt. Bei einer Plateletgröße von 100 nm und einer Gitterdehnung von etwa 3.5 Å kann die Bindungsenergie um 1.1 eV bezogen auf die Bindungsenergie von H_2 erhöht werden [94]. Die Plateletbildung ist nicht auf c-Si eingeschränkt, sondern wurde auch in poly-Si beobachtet [95].

Neben Platelets kann H auch andere Defekte erzeugen. Nickel *et al.* berichten, dass sich der Leitungstyp während einer H-Plasmabehandlung von poly-Si bei langer Prozessdauer von n-Typ auf p-Typ umkehrt [96]. Dies wird auf die Generation von akzeptorartigen Defekten durch eine Wechselwirkung des Si-Gitters mit Wasserstoff zurückgeführt [96].

Wasserstoff kann in Silizium sowohl als Donator als auch als Akzeptor vorliegen (amphoterer Defekt). Für den positiven (H^+) und den neutralen (H^0) Ladungszustand ist die „bond-center" (BC) Position energetisch am günstigsten, also in der Mitte zwischen zwei gebundenen Si-Atomen. Dies ist der Ort der höchsten Ladungsdichte, da sich die Wellenfunktionen der Si-Atome dort am stärksten überlappen. Dieser H-Komplex wurde als H Donator-Niveau identifiziert und liegt energetisch etwa 0.2 eV unterhalb der Valenzbandkante [17]. Der Defekt wurde zuerst von Kimmerling *et al.* [97] entdeckt und von Gorelkinskii *et al.* [98] dem H-Komplex zugeordnet. Die Position von negativ geladenem Wasserstoff (H^-) ist der Ort der geringsten Ladungsdichte, also der tetraedrische Zwischengitterplatz (siehe z. B. Abbildung 48). Von der Existenz von H^- in Silizium wurde zuerst von Tavendale *et al*. und Zhu *et al*.

berichtet, der experimentelle Nachweis gelang Johnson *et al*. [14-16]. Das dazugehörige Akzeptorniveau liegt etwa 0.6 eV unterhalb des Leitungsbandes [17].

Abbildung 50(a) zeigt die energetische Lage der Wasserstoffzustände in Silizium. E_C und E_V sind das Leitungs- bzw. Valenzband. Der Ladungszustand von H hängt von der Lage der Fermienergie ab. Dies ist in Abbildung 50(b) gezeigt, wo die Bildungsenergie für H^+, H^- und H^0 als Funktion des Ferminiveaus aufgetragen ist. Für $E_C - E_F < 0.3$ eV ist H^- bevorzugt und für $E_C - E_F > 0.3$ eV ist H^+ dominant. Die gestrichelte Linie in Abbildung 50(a) zeigt den Übergang von H^- zu H^+. Die Bildungsenergie für H^0 ist unabhängig von der Lage der Fermienergie und liegt immer oberhalb der von H^- oder H^+ (Abb. 50(b)). Das bedeutet, dass H^0 nicht stabil ist. Das Donatorniveau ist definiert als Übergang H^0/H^+ und das Akzeptorniveau als Übergang H^-/H^0 [62]. Das Donatorniveau liegt energetisch höher als das

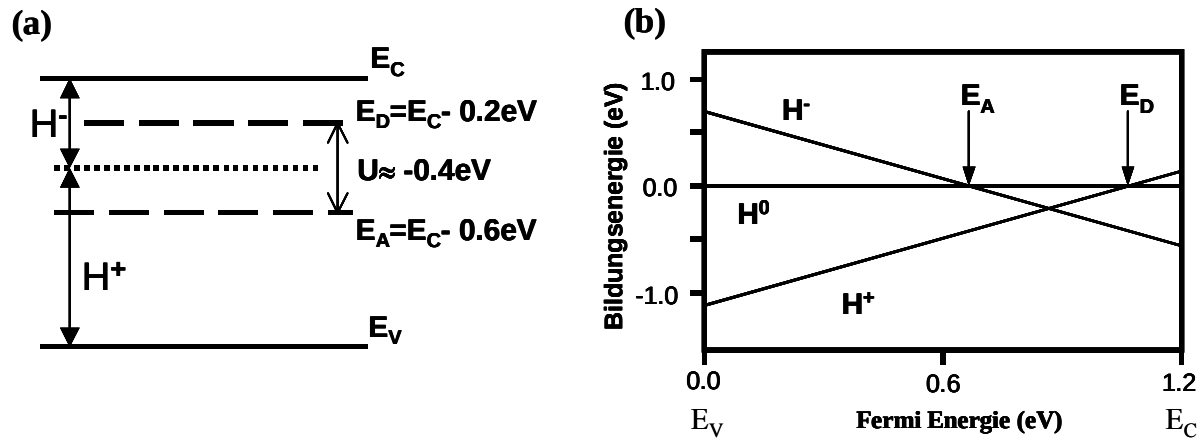

Abbildung 50 : (a) Schematisches Banddiagramm von Silizium. E_D und E_A sind das H-Donator bzw. Akzeptorniveau. H hat eine negative Korrelationsenergie. (b) Bildungsenergien für verschiedene Ladungszustände von H aus [17]. $E_F = 0$ eV ist die Oberkante des Valenzbandes. Die Bildungsenergie von H^0 definiert den Nullpunkt der Energieskala.

Akzeptorniveau, was charakteristisch für ein System mit negativer Korrelationsenergie U ist (Abbildung 50(a)). In Silizium beträgt U etwa –0.4 eV. Es hat sich gezeigt, dass eine negative Korrelationsenergie charakteristisch für Wasserstoff in Halbleitern ist [99]. Ein Beispiel für ein System mit positiver Korrelationsenergie ist das Silizium Dangling-Bond. In diesem Fall liegt der einfach besetzte und damit paramagnetische Zustand (D^0) energetisch am günstigsten für einen undotierten Halbleiter [100].

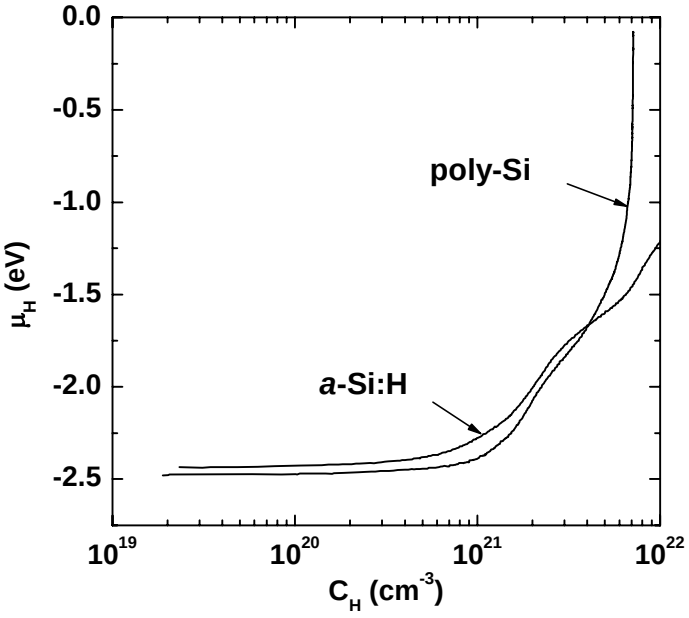

Abbildung 51 : Aus den Effusionsspektren extrahiertes chemisches Potential, μ_H, als Funktion der H-Konzentration, C_H, für *a*-Si:H und laserkristallisiertes poly-Si.

Zafar und Schiff berichten analog zur negativen Korrelationsenergie für H-Ladungszustände, dass auch H-Atome in Silizium einen negativen *U*-Charakter haben [101]. Die Argumentation ist, dass für H-Atome der einfach besetzte Zustand nicht stabil ist, wie im Fall für die Ladungszustände von H (Abbildung 50(b)). Im Fall eines negativen *U*-Charakters für Atome ist der unbesetzte Zustand eine schwache Si – Si Bindung und der doppelt besetzte Zustand zwei Si – H Bindungen. Der einfach besetzte Zustand ist ein Si – H und ein Si-Dangling-Bond. Zwei Experimente zeigen, dass der einfach besetzte Zustand nicht stabil ist. (i) Biegelsen *et al.* führten H-Effusionsmessungen bei 350°C an *a*-Si:H durch und fanden, dass die aus der Schicht getretene H-Konzentration um einen Faktor 100 größer war als der Anstieg der Spindichte [102]. Das bedeutet, dass der doppelt besetzte Zustand in einen unbesetzten Zustand übergehen muss, da beide Zustände diamagnetisch und somit nicht mit ESR detektierbar sind. (ii) Nickel *et al.* konnten zeigen, dass während einer H-Plasmapassivierung trotz des Überschusses an H die Defektpassivierung sättigt und ein Gleichgewicht zwischen Defekterzeugung und Absättigung eintritt. Dazu muss H während der Plasmapassivierung in Paaren in die Probe eintreten [103]. Dabei ist die Energie wenn eine Si – Si Bindung aufbricht und sich zwei Si – H bilden niedriger, als wenn nur ein Dangling-Bond besetzt wird. Somit ist der einfach besetzte Zustand energetisch am ungünstigsten [101]. Das zeigt den negativen *U*-Charakter von H in Silizium. Das chemische Potential für ein System mit negativem *U*-Charakter ist zwischen dem unhydrogenisierten

Zustand und dem doppelt besetzten Zustand gepinnt [103]. Eine Möglichkeit zu testen, ob H auch in poly-Si eine negative *U*-Charakteristik besitzt, ist die Auswertung des chemischen Potentials, das mit der Effusionsmessung nach Gleichung 10 in Abschnitt III.2.1 bestimmt werden kann. Abbildung 51 zeigt μ_H einer *a*-Si:H und einer poly-Si Probe als Funktion der Wasserstoffkonzentration. Für $10^{21} < C_H < 10^{22}$ cm^{-3} ist eine starke Änderung von μ_H zu beobachten. Das bedeutet, dass die H-Zustandsdichte in diesem Konzentrationsbereich klein ist. Für $C_H < 10^{21}$ cm^{-3} ist μ_H konstant bei $\mu_H \approx -2.5$ eV. Eine weitere Abnahme der Wasserstoffkonzentration hat keine Änderung von μ_H zur Folge. Das heißt, dass μ_H gepinnt ist und zeigt den negativen *U*-Charakter von H in poly-Si und *a*-Si:H.

IV.1.2 H-Zustandsdichte

In Abschnitt III.2 konnte gezeigt werden, dass die Effusionsmessung eine effektive Methode ist, um die Wasserstoffkonzentration in *a*-Si:H und laserkristallisiertem poly-Si zu bestimmen. Zudem konnte die H-Zustandsdichte aus den Effusionsspektren errechnet werden. Durch den Vergleich der Maxima in N_H mit theoretischen Energiewerten für verschiede H-Komplexe ist es gelungen, einzelne Beiträge von N_H Wasserstoffkomplexen zuzuordnen. Allerdings wurden die Bindungsenergien für einkristallines Silizium berechnet. Eine Übertragung auf *a*-Si:H ist somit schwierig. Zudem sind die Maxima in N_H durch Diffusion leicht verbreitert. Auch muss die Möglichkeit in betracht gezogen werden, dass die Theorie nicht exakt das Experiment beschreibt. Beispielsweise wird für die Diffusionsbarriere von H in c-Si ein theoretischer Wert von 0.2 eV berichtet [17]. Dagegen zeigen experimentelle Ergebnisse einen Wert von 0.5 eV [104]. Zudem treten in N_H für *a*-Si:H und poly-Si Maxima bei Bindungsenergien auf, für die keine theoretischen Werte für H-Komplexe zur Verfügung stehen. Als Grundlage für die folgende Diskussion wird die H-Zustandsdichte von c-Si herangezogen. Anschließend werden die gewonnenen Erkenntnisse auf poly-Si und *a*-Si:H übertragen.

In Abbildung 52 ist N_H für deuteriertes B- (a) und P-dotiertes (b) c-Si gezeigt. Die Proben wurden 20 min bei 150°C und anschließend 60 min bei 275°C einem D-Plasma ausgesetzt. Für P-dotiertes Si wurde für diese Art der Plasmapassivierung berichtet, dass beim ersten Prozessschritt Platelets nukleieren und durch den zweiten Schritt zu einer Größe bis 150 nm

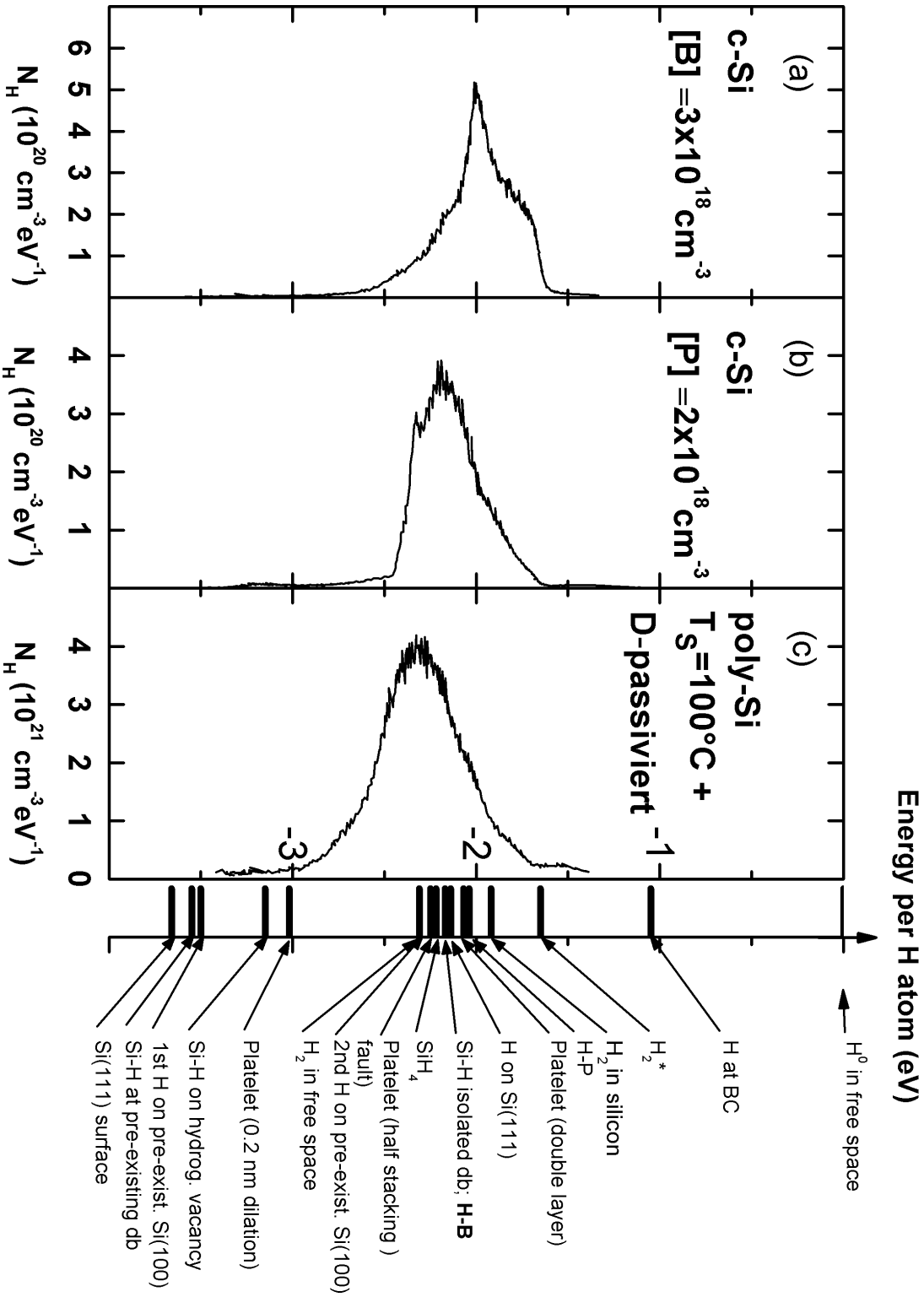

Abbildung 52: H- Zustandsdichte als Funktion der absoluten Energieskala für deuteriertes und dotiertes c-Si mit (a) [B] = 3×10^{18}cm^{-3} und (b) [P] = 3×10^{18}cm^{-3}. (c) zeigt N_H von poly-Si, dass nach einer Effusionsmessung deuteriert worden ist.

wachsen [91]. Dieser Effekt tritt im B-dotiertem Silizium nicht auf [90]. Im Vergleich zu N_H in *a*-Si:H oder laserkristallisiertem poly-Si zeigt N_H von deuteriertem c-Si schärfere Maxima (Abbildung 52). Zudem treten keine Beiträge zu N_H für $E < -2.5$ eV auf. In der H-Zustandsdichte von B-dotiertem c-Si ist ein scharfes Maximum bei $E = -2.0$ eV zu erkennen. Hierbei könnte es sich um H_2 handeln, dessen theoretische Bindungsenergie in c-Si bei $E = -1.92$ eV liegt. Es ist bekannt, dass in p-Typ Silizium atomarer Wasserstoff bei Diffusionsexperimenten vorzugsweise zu H_2 rekombiniert [105]. Unklar ist der Ursprung der Schulter in N_H um $E = -1.75$ eV. Bei $E = -2.19$ eV tritt eine weitere Schulter in N_H auf. Bei dieser Energie liegt die Bindungsenergie eines H-Atoms in einem H-B Komplex. Die Bor-Konzentration in den Filmen ist etwa 3×10^{18} cm^{-3}. Dies ist eine obere Grenze für die Anzahl von B-H Komplexen. Die Zustandsdichte bei $E = -2.19$ eV ist aber etwa 2 Größenordnungen höher. Daraus folgt, dass dieser Beitrag zu N_H nicht nur von B-H Komplexen bestimmt ist, sondern eine Superposition aus mehreren H-Komplexen sein muss. Möglich ist H gebunden an ein Silizium Dangling-Bond. Ein Beitrag von Platelets ist nicht zu erwarten, da diese nur in n-Typ oder undotiertem Silizium gebildet werden [90]. Gegenüber dem B-dotierten Silizium ist N_H in P-dotiertem c-Si zu größeren Bindungsenergien verschoben. Bei der P-dotierten Probe liegt das Hauptmaximum bei $E = -2.19$ eV und eine kleine Schulter bei $E = -2.35$ eV. Die Halbwertsbreite des Maximums ist etwa 0.3 eV. In diesem Energiebereich liegen viele H-Komplexe und somit ist zu vermuten, dass verschiedene H-Komplexe einen Beitrag zu dem Maximum liefern. Möglich sind H-P Komplexe sowie verschiedene Plateletkonfigurationen. Die Energie für ein H-Atom in einem $(H_2^*)^D$ Platelet (Abbildung 49 (b)) ist $E = -2.07$ eV und in der HSF-Konfiguration –2.25 eV. Da Platelets durch eine H-Plasmabehandlung gebildet werden, ist der Beitrag zu N_H um $E = -2.19$ eV neben dem H-P Komplex, H gebunden in Platelets zuzuschreiben. Wie bei der B-dotierten Probe ist jedoch die P Konzentration ([P] ≈ 3×10^{18} cm^{-3}) um 2 Größenordnungen kleiner als N_H, so dass dieses Maximum eher aus H gebunden in Platelets entsteht. Abbildung 52(c) zeigt N_H einer undotierten poly-Si Probe, das nach einer Effusionsmessung bis 1100°C für 30 min bei 350°C einem Deuterium-Plasma ausgesetzt wurde. N_H zeigt ein Maximum um $E = -2.32$ eV mit einer Halbwertsbreite von etwa 0.5 eV. Da es sich hierbei um undotiertes poly-Si handelt, sind keine Beiträge zur N_H von H-P oder H-B Komplexen zu erwarten. Wie im Falle von H-passiviertem c-Si ist zu vermuten, dass H gebunden in Platelets verschiedener Größe zur N_H beitragen. Zudem liegt ein großer Teil des Wasserstoffs auch an Dangling-Bonds gebunden vor. Die Dangling-Bond Dichte beträgt etwa 5×10^{18} cm^{-3}.

H in laserkristallisiertem poly-Si

Wie in Abschnitt III.2 bereits gezeigt wurde, bewirkt Laserkristallisation von *a*-Si:H eine Verschiebung der H-Bindungsenergien um etwa 0.2 – 0.3 eV zu größeren Energien. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Depositionstemperatur des *a*-Si:H einen Einfluss auf N_H im poly-Si hat. Bemerkenswert ist, dass der Wasserstoff im laserkristallisierten poly-Si in Komplexen mit größerer Bindungsenergie gebunden ist als bei nachträglich deuterierten Proben (siehe Abbildung 20 und 52). Die poly-Si Proben zeigen ein Maximum in N_H bei E = –2.15 eV unabhängig von T_S. Die Zuordnung zu H auf einer Si (111) Oberfläche kann ausgeschlossen werden, da die Proben nicht im SLG-Regime kristallisiert wurden und somit keine Textur aufweisen [49]. Eine Zuordnung der Energie zu H an Silizium Dangling-Bonds scheint sinnvoll. Das Maximum bei E = –3.1 eV könnte den Ursprung in hydrogenisierten Vakanzen haben. Ein weiteres Maximum tritt bei E = –2.4 eV auf. Für T_S = 230 und 335°C ist zudem ein Maximum bei E = –2.7 eV zu beobachten. Die Interpretation dieser Maxima ist schwieriger. Wie bereits beschrieben ist in undotiertem und n-Typ poly-Si die Bildung von Platelets möglich [95]. Die berechneten H-Bindungsenergien für Platelets aus Abbildung 20 sind E = –2.07 eV für ein Doppelschicht-Platelet und E = –3.02 eV für H in Platelets mit einer 0.2 nm Dehnung. Wie in Abschnitt IV.1.1 beschrieben wurde steigt die H-Bindungsenergie mit zunehmender Plateletgröße an [106]. Abhängig von der Plateletgröße kann die H-Bindungsenergie zwischen E = –2.0 und –3.0 eV variieren. Nimmt man einen Durchmesser des Platelets von 100 nm an, was in etwa der Korngröße entspricht, so hätte für eine Dehnung von 0.5 Å der Wasserstoff in diesem Platelet eine Bindungsenergie von $E \approx$ –2.4 eV. Für eine Dehnung von 1 Å ergibt sich eine Bindungsenergie von $E \approx$ –2.7 eV. Die Maxima bei E = –2.4 und –2.7 eV können also H stabilisierten Platelets einer bevorzugten Größe und Konfiguration zugeordnet werden. Um diese These zu untermauern sollen nun die Daten von dotierten Filmen näher betrachtet werden (siehe Abbildung 23). Wie im deuterierten c-Si (Abbildung 52(a, b)) hat der Einbau von Dotieratomen im laserkristallisierten poly-Si einen Einfluss auf N_H. Für die P-dotierte Probe sind drei Maxima zu erkennen bei E = –2.17, –2.5 und –2.8 eV. N_H von P-dotiertem poly-Si ist somit ähnlich von undotiertem poly-Si (Abb. 23(b)). Die B-dotierte Probe zeigt hingegen nur die Maxima bei E = –2.17 und –2.5 eV, das Maximum bei E = –2.8 eV tritt nicht auf. Da sich Platelets nur in undotiertem oder n-Typ Silizium bilden, kann das Auftreten des Maximums bei E = –2.8 eV für undotiertes und n-Typ poly-Si mit H-stabilisierten Platelets erklärt werden. Die Daten

zeigen auch, dass das Maximum bei $E = -2.5$ eV im B-dotierten Fall nicht plateletartigen Strukturen zugeordnet werden kann. Es muss sich hierbei um H-Komplexe handeln, deren Ursprung nicht in der Bildung von H_2^* liegen kann, da die Lage des Ferminiveaus in p-Typ Silizium die Bildung von H_2^* verhindert [90]. Mögliche H-Komplexe könnten H gebunden an Verunreinigungen sein. Markevich und Suezawa berichten von einer Infrarot-Absorptionslinie bei 1075.1cm^{-1}, die einem O-H Komplex zugeordnet wurde [107]. Die Bindungsenergie des O-H Komplexes wird mit 0.28 eV angegeben. Safonov *et al.* zeigen mit PL-Messungen, dass sich auch ein C-H Komplex in Silizium bilden kann [108]. Allerdings ist es eher unwahrscheinlich, dass eine so große Anzahl von C und O Atomen in den Proben enthalten ist, um einen so hohen Beitrag an der H-Zustandsdichte für $E = -2.5$ eV (etwa 10^{22} cm^{-3}eV^{-1}) zu liefern.

Der Wasserstoff ist mit zunehmender Depositionstemperatur in Komplexen mit größerer Bindungsenergie gebunden. Für $T_S = 230$ und 350°C weisen 52% bzw. 55% aller H-Atome Bindungsenergien größer 2.5 eV auf. Somit ist die H-Bindung in Platelets für diese Konfigurationen dominierend. Für $T_S = 100$°C sind 55 % aller Atome mit Bindungsenergien $E < 2.5$ eV gebunden. Je größer die Bindungsenergien im Ausgangsmaterial sind, desto größer sind auch die Bindungsenergien nach der Laserkristallisation.

H-Zustandsdichte in *a*-Si:H

Die H-Zustandsdichte in *a*-Si:H hängt stark von der Depositionstemperatur ab. Im Spektrum der Probe, die bei $T_S = 100$°C deponiert wurde, zeigt sich ein Maximum bei $E = -1.9$ eV. Dies entspricht der Energie von H_2. Es sei noch einmal bemerkt, dass die theoretischen Energiewerte für c-Si und nicht für *a*-Si:H berechnet wurden. Trotzdem soll eine Zuordnung der Maxima in den Effusionsspektren den H-Komplexen versucht werden. Beyer berichtet, dass bei $T_S < 150$°C Void-reiches *a*-Si:H entsteht [19]. Bei der Effusionsmessung desorbiert H von den Void-Oberflächen und kann als H_2 durch ein miteinander verbundenes Void-Netzwerk diffundieren. Der Beitrag um $E = -1.9$ eV könnte mit H gebunden in Voids erklärt werden. Das Maximum bei $E = -1.9$ eV nimmt mit steigender Depositionstemperatur ab und ist für $T_S = 335$°C nicht mehr erkennbar. Dies ist konsistent mit der Vorstellung, dass Void-reiches *a*-Si:H zu einem Void-armen Material übergeht [109].

Für $T_S = 100$ und 230°C ist ein weiteres Maximum bei $E \approx -2.2$ eV erkennbar. Im Energiebereich um –2.2 eV befinden sich die Bindungsenergien von einigen H-Komplexen.

Eine Zuordnung zu H auf einer Si (111) Oberfläche (E = –2.14 eV) kann ausgeschlossen werden, da *a*-Si:H ein amorpher Halbleiter ist und somit keine Textur aufweist. Auch der gasförmige Zustand eines SiH_4 scheint unwahrscheinlich, da in der Literatur kein Hinweis auf SiH_4 Schwingungsbanden gefunden wurde. Eher wahrscheinlich ist die Zuordnung zu H gebunden an einem isolierten Silizium Dangling-Bond. Da es sich bei dem untersuchten Material um hydrogenisiertes amorphes Silizium handelt, sind viele freie Si-Valenzen mit H abgesättigt. Die Si – H Bindungen konnten zudem mit Ramanmessungen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 14). Die Zuordnung des Maximums in der H-Zustandsdichte bei E = –2.14 eV zu H gebunden an Silizium Dangling-Bonds scheint demnach sinnvoll. Für die Probe mit T_S = 350°C ist das Maximum zu E = –2.1 eV verschoben. Es könnte sich hierbei um H in größeren Klustern handeln. Die H-Konzentration nimmt mit zunehmendem T_S auf 8.5×10^{21} cm^{-3} für T_S = 350°C ab, so dass auch die Anzahl an Si – H Bindungen abnimmt.

N_H zeigt ein weiteres Maximum bei E = –2.6 eV unabhängig von der Depositionstemperatur. Generell ist eine Interpretation der Maxima für *a*-Si:H schwierig, da *a*-Si:H während der Effusion strukturelle Änderungen durch die hohen Temperaturen erfahren kann. Beyer interpretiert das Maximum im Effusionsspektrum bei hohen Temperaturen mit einem Kollabieren des amorphen Netzwerkes und einer thermischen Kristallisation des Materials, was eine erhöhte Dehydrogenisierung zur Folge hat [55]. Jedoch wird das Maximum um E = –2.6 eV auch im poly-Si beobachtet, also einem bereits kristallinen Halbleiter (siehe Abbildung 20). Wenn durch thermische Kristallisation das amorphe Netzwerk rekristallisiert, wird der Wasserstoff in Niveaus gebunden, die im poly-Si vorhanden sind. Dies führt aber nicht zu einer erhöhten Dehydrogenisierung des Materials. Ein Vergleich mit den theoretischen Energiewerten für c-Si deutet an, dass es sich bei dem Maximum bei E = –2.6 eV um H gebunden in Klustern oder Platelets handeln kann. Ein Nachweis von Platelets ist in *a*-Si:H mit TEM nicht möglich, da in diesem Material aufgrund der fehlenden Fernordnung keine kristallographischen Ebenen existieren, an der sich Platelets bilden können. Ramanmessungen an n-Typ *a*-Si:H zeigen jedoch eine Schwingungsbande um 2100 cm^{-1}, die bei p-Typ *a*-Si:H nicht auftritt und auch nicht auf Dihydride zurückzuführen ist. Dies lässt auf eine plateletartige Struktur schließen [110].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die H-Zustandsdichte von *a*-Si:H direkt aus Effusionsmessung bestimmt werden kann. Der Wasserstoff ist in verschiedenen Komplexen gebunden. Bei niedrigen T_S liegt ein Teil des Wasserstoffes in Voids gebunden vor. Zudem wird eine große Zahl von H-Atomen in Si – H Bindungen beobachtet. H mit

Bindungsenergien < –2.3 eV lassen vermuten, dass ausgedehnte H-Komplexe, mit einer ähnlichen Struktur wie Platelets in *a*-Si:H existieren.

IV.2 Wasserstoffaktivierung und Defektpassivierung

Dangling-Bond Defekte in ungeordnetem Si werden üblicherweise mit einer H-Plasmapassivierung neutralisiert. In Abschnitt III.2.4 wurde gezeigt, dass ein Teil des Restwasserstoffes in laserkristallisiertem poly-Si mit einer Vakuumtemperung aktiviert werden kann, wodurch sich die Defektdichte reduziert. Dieser thermisch aktivierte Prozess der Dangling-Bond Passivierung hat eine Aktivierungsenergie von ≈ 0.2 eV, die unabhängig von der Lage des Ferminiveaus ist (Abbildung 26).

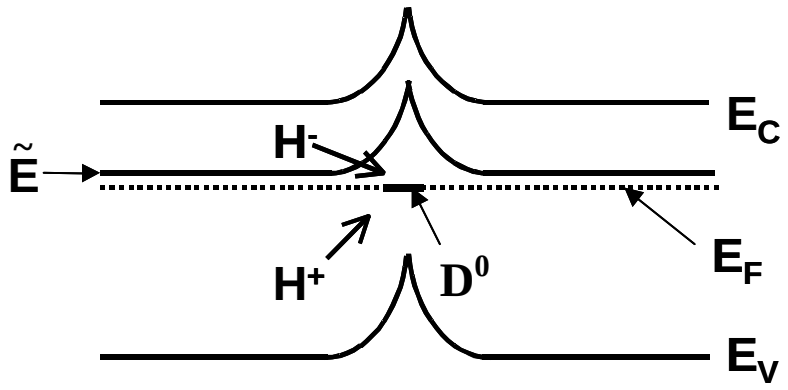

Abbildung 53 : Schematisches Banddiagramm von poly-Si mit einer Korngrenze. D^0 ist das Dangling-Bond, E_C und E_V das Leitungs- bzw. Valenzband und E_F die Fermienergie. $\widetilde{E}$ ist das Demarkationsniveau für den Ladungszustand des Wasserstoffs, H^- bzw. H^+.

Zunächst wird mit Hilfe eines elektronischen Modells untersucht, in wie weit die Lage des Ferminiveaus Einfluss auf die Defektpassivierung haben kann. In Abbildung 53 ist der schematische Bandverlauf von leicht n-Typ poly-Si an einer Korngrenze dargestellt. Wie im weiteren Verlauf der Diskussion gezeigt wird, befinden sich die Dangling-Bonds vorzugsweise an den Korngrenzen und das Ferminiveau ist an der Korngrenze gepinnt. Der Großteil der Defekte an der Korngrenze ist ungeladen. Es müssen sich jedoch auch geladene Defekte an der Korngrenze befinden, um die Potenzialbarriere zu erzeugen. $\widetilde{E}$ ist das Demarkationsniveau für den Ladungszustand von Wasserstoff. Liegt das Ferminiveau energetisch oberhalb $\widetilde{E}$ ist H vorzugsweise negativ (H^-) und liegt E_F unterhalb von $\widetilde{E}$ ist H

vorzugsweise positiv geladen (H^+) (siehe auch Abb. 50). Die Defektpassivierung wird zunächst für den Fall von n-Typ poly-Si diskutiert. Vor der Temperung ist H in einem Komplex gebunden, hat also einen neutralen Ladungszustand. Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass es sich hierbei um einen Plateletkomplex handelt. Durch die Temperung wird H in das H-Transportniveau aktiviert und nimmt einen Ladungszustand je nach Lage des Ferminiveaus an. Für n-Typ poly-Si ist das der H^- Zustand. Der Zustand eines ungeladenen Dangling-Bonds (D^0) an der Korngrenze liegt unterhalb von $\widetilde{E}$. Um den Übergang D^0 zu Si – H zu ermöglichen, muss H^- seinen Ladungszustand in der Nähe der Korngrenze ändern (Abb. 53). Folgende Reaktionen beschreiben die D^0 Absättigung ausgehend von H gebunden in (Si – H)-Komplexen:

$$(Si-H)^{i}_{Komplex} + D^0 + 2e^- \rightarrow (Si-H)^{i-2}_{Komplex} + 2H^- + D^0 \quad . \qquad (18)$$

Aufgrund des negativen *U*-Charakters (Abschnitt IV.1.1) werden 2 H-Atome aktiviert. Ansonsten würde ein Si-Dangling-Bond und eine Si – H Bindung entstehen, was energetisch ungünstig wäre. H^- diffundiert durch das Gitter und muss an der Korngrenze den Ladungszustand unter Abgabe zweier Elektronen über H^0 zu H^+ ändern.

$$2H^- + D^0 \rightarrow 2H^0 + 2e^- + D^0 \rightarrow 2H^+ + 4e^- + D^0 \quad . \qquad (19)$$

Herring *et al.* berechneten für den Übergang $H^- \rightarrow H^0 + e^-$ eine Aktivierungsenergie von etwa 0.84 eV [62]. Für den Übergang $H^0 \rightarrow H^+ + e^-$ ist die Aktivierungsenergie etwa 0.16 eV [62]. Für die Dangling-Bond Absättigung muss wiederum ein Elektron pro H-Atom aufgenommen werden, um Ladungsneutralität zu gewährleisten

$$2H^+ + 2e^- + D^0 \rightarrow 2(Si-H) \quad . \qquad (20)$$

Für p-Typ poly-Si können sich keine Platelets bilden und somit muss die H-Aktivierung aus anderen Komplexen starten. Es gilt jedoch analog

$$(Si-H)^{i}_{Komplex} + D^0 \rightarrow (Si-H)^{i-2}_{Komplex} + 2H^+ + 2e^- + D^0 \rightarrow 2(Si-H) \quad . \qquad (21)$$

Gleichung 20 und der letzte Übergang von Gleichung 21 sind identisch. In n-Typ poly-Si ist im Gegensatz zum p-Typ der Übergang $H^- \rightarrow H^+$ nötig. Dieser Übergang hat eine Aktivierungsenergie von etwa 1 eV. Aufgrund dieser elektronischen Überlegungen sollte die Aktivierungsenergie der Defektpassivierung abhängig von der Lage des Ferminiveaus sein. Dies widerspricht den experimentellen Ergebnissen aus Abbildung 26. Die Aktivierungsenergie muss demnach von einem anderen Mechanismus bestimmt sein oder das Modell aus Gleichung 18-21 ist unzureichend. Dies bleibt eine zu klärende Frage.

Im Folgenden wird die Auswirkung einer Temperung auf die H-Zustandsdichte näher beleuchtet. In Abbildung 28(b) konnte gezeigt werden, dass eine Vakuumtemperung eine Umverteilung von H zur Folge und sich ein ausgeprägtes Maximum um $E = -2.3$ eV bildet. Es ist vorstellbar, dass sich durch die Temperung bereits existierende Platelets vergrößert haben. Johnson *et al.* konnten mit TEM und SIMS-Messungen zeigen, dass bei einer H-Plasmapassivierung bei 150°C Platelets nukleieren und sich dann bei höherer Temperatur vergrößern [91]. Überträgt man dieses Ergebnis auf laserkristallisiertes poly-Si so scheint es, dass nur eine bestimmte Art von Platelets ($E = -2.3$ eV) vergrößert wird. Wie in Abschnitt IV.4.1 beschrieben wurde, hat eine Vergrößerung von Platelets auch eine Erhöhung der Bindungsenergie zur Folge.
Eine H-Plasmapassivierung hat keine Auswirkung auf die H-Zustandsdichte im laserkristallisierten poly-Si (Abb. 28(c)). Dennoch bewirkt eine Plasmabehandlung eine

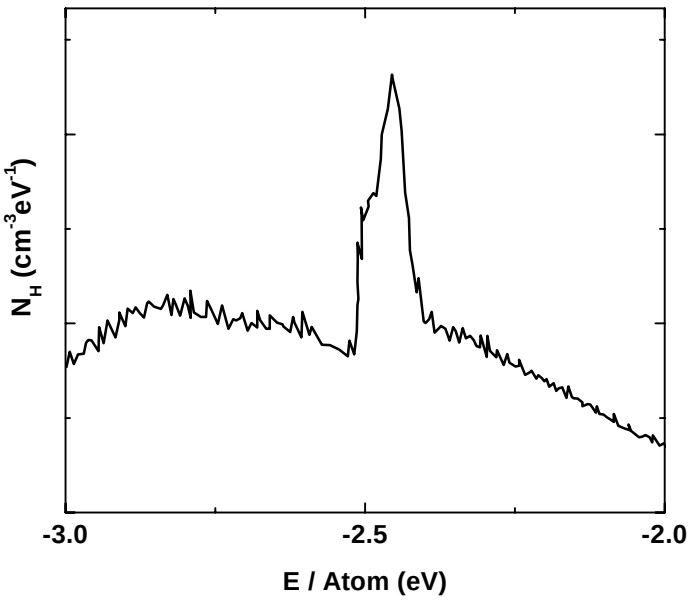

Abbildung 54 : Ausschnitt aus Abbildung 28(c) von H-passiviertem und anschließend getempertem poly-Si.

Reduktion der Defektdichte. Dies wurde in Abschnitt III.3.2 bei der Lumineszenzmessung beobachtet. In LPCVD gewachsenem poly-Si konnte die Defektdichte auf diese Weise auf etwa 1×10^{17} cm^{-3} reduziert werden [9]. Abbildung 52(c) zeigt deutlich, dass der durch eine Plasmapassivierung in die Probe gelangte Wasserstoff mit Energien um $-2.0 < E < -2.5$ eV gebunden ist. In diesem Energiebereich liegt auch die Energie von Si – H. Somit ist zu vermuten, dass der Wasserstoff unter anderem auch als Si – H bindet und somit die Dangling-Bond Dichte reduziert. Eine anschließende Niedertemperatur-Vakuumtemperung bewirkt nochmals eine Abnahme von N_S um etwa eine Größenordnung [9]. In der H-Zustandsdichte hat eine nachträgliche Temperung die Erzeugung eines scharfen Maximums um $E = -2.45$ eV zur Folge (Abbildung 28 (c)). Es ist wie im Falle der nur getemperten Probe zu vermuten, dass sich durch die Temperung Platelets vergrößert haben. In Abbildung 54 ist ein Ausschnitt der H-passivierten und anschließend getemperten Probe aus Abbildung 28(c) gezeigt. Leicht angedeutet, ist ein Doppelmaximum bei $E = -2.45$ und -2.5 eV zu erkennen. Zudem befindet sich kurz unterhalb des Maximums bei $E \approx -2.53$ eV ein Minimum in der H-Zustandsdichte. Vorstellbar ist, dass H aus diesen Zuständen in Platelets diffundiert ist, diese sich vergrößert haben und somit sich das Maximum ausbildet. Für c-Si wurde berichtet, dass durch eine H-Plasmabehandlung Platelets nukleieren und sich diese anschließend durch eine Temperung vergrößern [88].

In den Kapiteln IV.1 und IV.2 wurden die Ergebnisse aus den H-Effusionsmessungen diskutiert. Aus den Effusionsmessungen kann die H-Zustandsdichte von Silizium bestimmt werden. Die Auswertung des chemischen Potenzials als Funktion der H-Konzentration zeigt, dass H in poly-Si einen negativen *U*-Charakter besitzt. Das bedeutet, dass der einfach besetzte Zustand energetisch über dem doppelt oder unbesetzten Zustand liegt und somit nicht stabil ist.

In laserkristallisiertem poly-Si sind breite Verteilungen in N_H zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass es eine Vielzahl von H Komplexen gibt. Ein großer Beitrag stammt aus Si – H Bindungen. Zudem ist zu vermuten, dass durch die Laserkristallisation Platelets verschiedener Größe und Konfigurationen entstanden sind. Aus den Maxima in N_H bei $E = -2.4$ und -2.7 eV kann eine Plateletgröße von 100 nm und Gitterausdehnungen von 0.5 und 1 Å abgeschätzt werden. Für p-Typ poly-Si ist im Gegensatz zu n-Typ oder undotiertem poly-Si kein Maximum in N_H bei $E = -2.7$ eV detektierbar, da in p-Typ poly-Si keine Platelets entstehen können. Der Wasserstoff in laserkristallisiertem poly-Si ist im Vergleich zu H-plasmapassivierten Proben in Komplexen mit größerer Bindungsenergie gebunden. Eine

Temperung hat ein Umverteilung von H zur Folge und ein Maximum bei E = –2.3 eV entsteht. Dies ist vermutlich auf eine Vergrößerung von bereits existierenden Platelets zurück zu führen. Beim Tempern von H-plasmapassiviertem poly-Si entsteht das Maximum bei E = – 2.45 eV.
Der Wasserstoff im laserkristallisierten poly-Si kann aktiviert werden und vermindert die Defektdichte. Aufgrund eines Modells für den elektronischen Übergang von H aus einem Komplex in eine Si – H Bindung sollte die Aktivierungsenergie abhängig von der Lage des Ferminiveaus sein. Dies ist nicht konsistent mit den experimentellen Ergebnissen.

IV.3 Elektronische Zustände in poly-Si

In diesem Abschnitt werden die elektronischen Eigenschaften des laserkristallisierten poly-Si diskutiert. Zunächst wird aus dem Ergebnis der ESR-Spindichte in Abhängigkeit der Dotierkonzentration eine Aussage gemacht, ob die Dangling-Bonds homogen in der Schicht verteilt sind oder sich an den Korngrenzen befinden. Anschließend werden die Ergebnisse der Lumineszenzmessungen analysiert. Aus der Temperatur und Dotierabhängigkeit der Linienbreite, des g-Wertes und der Suszeptibilität der CE-Resonanz werden Aussagen über die elektronische Struktur des Materials gewonnen. Dazu werden Modelle, die für c-Si und µc-Si:H entwickelt wurden, mit den Daten aus Kapitel III.3 verglichen. Am Ende dieses Abschnittes wird schließlich, basierend auf den experimentellen Ergebnissen, ein schematisches Bild der Zustandsdichte in laserkristallisiertem poly-Si vorgestellt.

IV.3.1 Dangling-Bonds

In Abbildung 37 wurde gezeigt, dass N_S mit zunehmender Phosphor-Konzentration zunächst konstant bleibt bis zu [P] ≈ 10^{19} cm^{-3} und dann für [P] > 10^{19} cm^{-3} stark abnimmt. Es werden nun 2 Fälle betrachtet: (i) Die Silizium Dangling-Bonds sind homogen in der Schicht verteilt und (ii) die Dangling-Bonds sind an den Korngrenzen lokalisiert. Mit zunehmender P-Dotierung wird das Ferminiveau in die Nähe des Leitungsbandes verschoben. Für Fall (i) führt dies zu einer Umladung der Dangling-Bonds in den Körnern von D^0 zu D^-. Das hätte zur Folge, dass die paramagnetische Dangling-Bond Dichte (D^0) mit zunehmender

Dotierkonzentration abnimmt. Dieses Phänomen wird in *a*-Si:H beobachtet [111]. In poly-Si ist dies aber nach Abbildung 37 nicht der Fall. N_S ist für $N_D < 10^{19}$ cm^{-3} nahezu konstant. Demnach sind die Dangling-Bonds im poly-Si nicht homogen über die Schicht verteilt, sondern vorzugsweise an den Korngrenzen lokalisiert (Fall (ii)). Dies soll Anhand von schematischen Banddiagrammen des Materials in Abbildung 55 für 3 verschiedene Dotierkonzentrationen mit einer Korngrenze veranschaulicht werden.

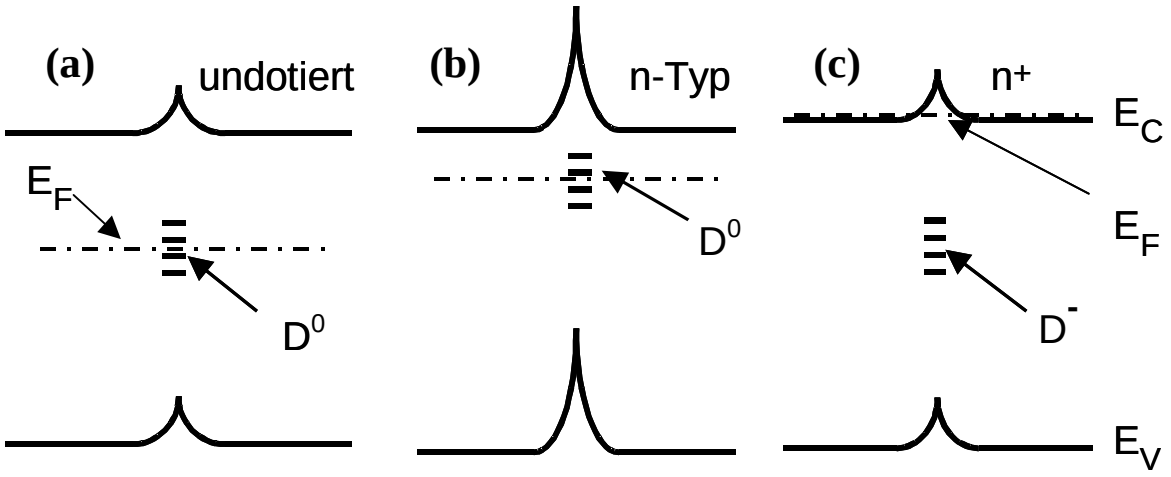

Abbildung 55 : Schematische Banddiagramme von poly-Si über eine Korngrenze. (a) undotiert, (b) leicht n-Typ und (c) hoch dotiert (n^+). E_C und E_V sind das Leitungs- bzw. Valenzband, E_F das Ferminiveau und D^0 und D^- der einfach bzw. doppelt besetzte Dangling-Bond Zustand.

Abbildung 55(a) zeigt den undotierten Fall. Mit zunehmender P-Dotierung schiebt das Ferminiveau in den Körnern dichter an das Leitungsband. An den Korngrenzen ist dagegen das Ferminiveau gepinnt (Abb. 55(b)), da die Dangling-Bond Dichte so hoch ist, dass eine Variation in der Ladungsträgerdichte für kleine Dotierungen nur zu einer vernachlässigbaren Veränderung von E_F an den Korngrenzen führt. Daher ist die Abnahme in der Spindichte mit zunehmender P-Konzentration nur gering. Für [P] > 10^{19} cm^{-3} nimmt N_S jedoch drastisch ab (siehe Abb. 37). Die Ladungsträgerdichte ist nun so hoch, dass nahezu alle Dangling-Bonds an den Korngrenzen zu D^- umgeladen werden können und nicht mehr paramagnetisch sind (Abb. 55(c)). Dies hat auch eine Reduktion der Barriere an den Korngrenzen zur Folge [112]. Auch für LPCVD gewachsenes poly-Si wurde berichtet, dass sich die Dangling-Bonds vorzugsweise an den Korngrenzen befinden und sich der D^0 Zustand in LPCVD gewachsenem poly-Si etwa 0.65 eV unterhalb der Leitungsbandkante befindet [113].

Durch die hohe Defektdichte von $N_S \approx 5\times10^{18}$ cm^{-3} ist für kleine Dotierungen fast die gesamte Elektronenkonzentration in den Dangling-Bonds gebunden. Dies erklärt auch warum eine CE Resonanz erst für [P] $\geq 3\times10^{18}$ cm^{-3} messbar ist.

IV.3.2 Bandausläufer

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Lumineszenzmessungen näher betrachtet. Aus der Form der PL-Spektren und deren Temperaturabhängigkeit können Aussagen über die dominanten Rekombinationspfade in dem Material gewonnen werden. Die PL-Spektren von undotiertem laserkristallisierten poly-Si zeigen eine breite Bande um 0.98 eV mit einer Halbwertsbreite von ≈ 0.09 eV (Abbildung 32). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei dieser Emission um strahlende Rekombination über Defekte wie z. B. O oder um Exzitonen handelt, die an Defekte gebunden sind. Jedoch wurde ein ähnliches Ergebnis für LPCVD gewachsenes poly-Si gefunden [69]. E_{Max} liegt für dieses Material bei 0.9 eV für T = 4.3 K. Die Emission wurde als strahlende Rekombination zwischen Bandausläufern interpretiert. Im Folgenden wird geprüft, ob diese Interpretation auch auf laserkristallisiertes poly-Si angewendet werden kann. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, sind Defekte vorzugsweise an den Korngrenzen lokalisiert. Neben den Defekten befinden sich zudem Verspannungen an diesen Korngrenzen. Verspannte Si – Si Bindungen sind der Ursprung von Bandausläufern. Für laserkristallisiertes poly-Si ist E_{Max} um 80 meV größer als im LPCVD gewachsenem poly-Si. Es ist vorstellbar, dass dieser Unterschied in E_{Max} durch steilere Bandausläufer im laserkristallisierten poly-Si hervorgerufen wird. Mit steigender Temperatur nimmt I_{PL} ab und E_{Max} verschiebt sich zu kleineren Energien (Abbildung 32 und 33). Durch den Temperaturanstieg wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass Ladungsträger aus den flachen Zuständen der Bandausläufer in das Leitungsband reemittiert werden. Dies bewirkt eine Abnahme von I_{PL} und die Verschiebung von E_{Max} zu kleineren Energien. Wenn T von 5 auf 40 K ansteigt, erniedrigt sich E_{Max} um 10 meV, also um 0.29 meV/K. Für LPCVD poly-Si wurde eine Verschiebung von 1.1 meV/K gefunden [69]. Die kleinere Verschiebung von E_{Max} in laserkristallisiertem poly-Si lässt wiederum auf steilere Bandausläufer schließen. Boulitrop und Dunstan [114] geben eine phänomenologische Beschreibung des Emissionsspektrums für Ladungsträger an, die in Bandausläufern lokalisiert sind. Das Modell wurde zur Beschreibung der Lumineszenz von *a*-Si:H entwickelt. Die durch die Photoanregung generierten Ladungsträger thermalisieren in die Valenz- bzw. Leitungsbandausläufer und rekombinieren. Es wird angenommen, dass die Zustandsdichte unterhalb der Energie der Bandlücke

exponentiell abnimmt. Für den Fall von symmetrischen Leitungsband- und Valenzbandausläufer ergibt sich das Emissionsspektrum zu

$$I_{PL} \propto \exp(-E/E_0)(1-\exp(-E/E_0))^j . \qquad (22)$$

E ist die Energie unterhalb der Bandlücke. E_0 ist ein empirischer Parameter, der die Bandausläufer Charakteristik beschreibt und j ein weiterer empirischer Parameter, der die Anzahl von Bandausläufer-Zuständen beschreibt, aus denen Übergänge stattfinden können [114]. Für *a*-Si:H werden Werte für E_0 von 50 bis 100 meV gefunden [111, 115]. Für LPCVD poly-Si werden Werte für E_0 von 40 meV [69, 116] bis 85 meV [113] berichtet.

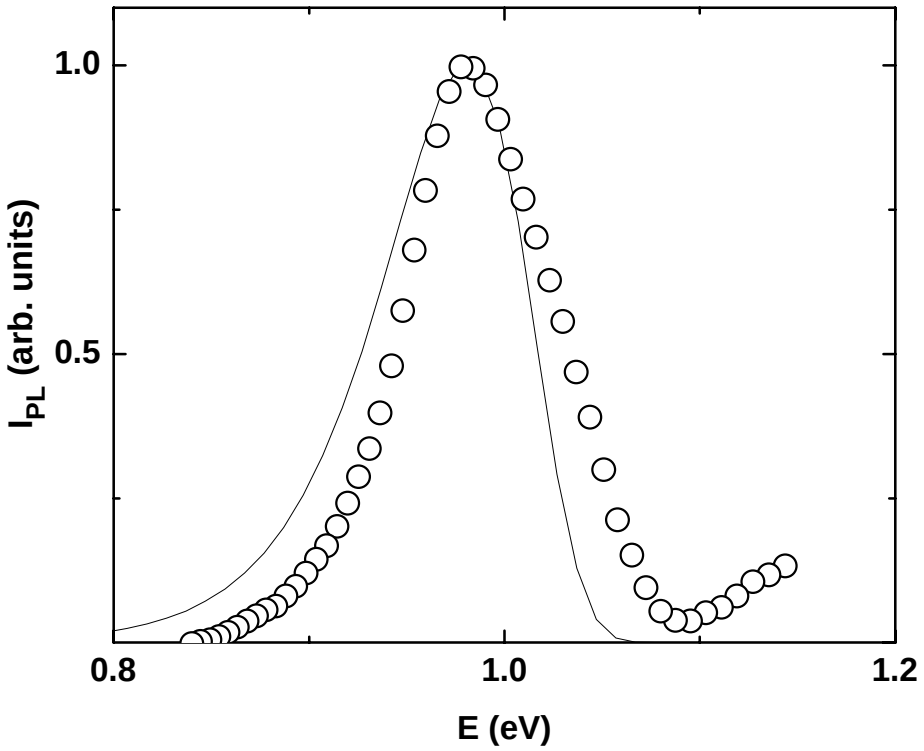

Abbildung 56 : PL-Spektrum von undotiertem poly-Si (offene Kreise) und Fit nach Gleichung 22 (durchgezogene Linie).

Abbildung 56 zeigt I_{PL} aus Formel 22 als Funktion von E. Die Halbwertsbreite des Emissionsspektrums ist nur von E_0 bestimmt. Dagegen ist die Lage des Maximums von E_0 und j abhängig. Zum Vergleich ist das PL-Spektrum der undotierten laserkristallisierten Schicht bei T = 5 K aus Abbildung 32 eingefügt (offene Kreise). Messung und Fit unterscheiden sich leicht in der Steigung der Flanken. Die beste Anpassung der Messpunkte konnte mit E_0 = 37 meV und j = 470 erreicht werden. E_0 wurde durch Anpassen der Halbwertsbreite der Emissionsbande bestimmt. Savchouk *et al*. [69] berichten von einem ähnlichen Wert von E_0 für H-passiviertes LPCVD gewachsenes poly-Si.

Die Lumineszenz von laserkristallisiertem poly-Si ist mit einem Modell beschreibbar, das der Lumineszenz einen Tunnelprozess zwischen Zuständen in Bandausläufern zuordnet. Zudem weist die Temperaturabhängigkeit des PL-Spektrums auf Übergänge von Ladungsträgern aus Zuständen in Bandausläufern in das Leitungs- bzw. Valenzband hin. Bandausläufer entstehen durch verspannte Si – Si Bindungen. Die Bandausläufer im poly-Si befinden sich vorzugsweise an den Korngrenzen, dem Ort der größten Unordnung.

Einfluss von P- und B-Dotierung auf die PL

Der Einbau von B oder P im poly-Si bewirkt eine Abnahme von I_{PL} (Abbildung 35). In *a*-Si:H wird für hohe P- oder B-Konzentrationen eine zunehmende Defektlumineszenz um 0.8 eV beobachtet [71]. Das liegt daran, dass mit zunehmender Dotierkonzentration die Defektdichte im *a*-Si:H zunimmt. Die tiefen Defekte wirken sowohl als strahlende, als auch als strahlungslose Rekombinationszentren. Die Rekombination über die Defekte konkurriert mit denen zwischen Bandausläufern und somit wird die strahlende Rekombination erniedrigt [71]. Im laserkristallisierten poly-Si wird kein Hinweis auf eine Zunahme der Defektdichte mit der Dotierkonzentration beobachtet. Ein Schichtdickeneffekt kann ausgeschlossen werden, da die Schichtdickenvariation nur etwa 10% betrug. Von Silizium ist bekannt, dass die Lebensdauer von Ladungsträgern mit zunehmender Dotierung durch Streuung abnimmt. Damit würde auch die strahlungslose Rekombination erhöht. I_{PL} könnte auch durch eine Zunahme der strahlungslosen Rekombination verursacht durch Auger-Prozesse beeinflusst werden. Mit zunehmender Dotierkonzentration schiebt E_F in Richtung des Leitungs- oder Valenzbandes, und die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Auger-Prozesse steigt. Auger-Prozesse wurden von Lubberts *et al.* für poly-Si berichtet [117]. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass tiefe nicht-paramagnetische Defekte durch die Dotierung entstanden sind und die Rekombination über diese Defekte die Lumineszenz erniedrigt. Hierbei könnte es sich zum Beispiel um einen vermehrten Einbau von Störatomen wie Sauerstoff handeln.

Neben der Abnahme von I_{PL} bewirkt eine Zunahme der Dotierkonzentration eine Verschiebung des PL-Maximums zu größeren Energien (Abbildung 36) unabhängig vom Dotanden. Dieser Effekt wurde für B- bzw. P-Konzentrationen $\geq 5\times10^{18}$ cm^{-3} beobachtet (Abbildung 36). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu PL-Messungen an c-Si, bei denen E_{Max} bei kleineren Energien durch Erhöhung der Dotierkonzentration beobachtet wird [73]. Dies wird auf die Ausbildung eines Defektbandes oberhalb des Valenz- bzw. unterhalb des Leitungsbandes zurückgeführt [118]. Bei poly-Si ist E_{Max} kleiner als die Bandlücke im c-Si

und die PL erfolgt vermutlich über Bandausläufer. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration schiebt die Fermienergie in Richtung Bandkante und die unbesetzten flachen Zustände in den Bandausläufern werden mit Elektronen für P-Dotierung bzw. Löchern für B-Dotierung besetzt. Dieser Auffüllprozess könnte die Verschiebung von E_{Max} zu größeren Energien mit zunehmender Dotierung verursachen. Dies ist ähnlich der Verschiebung von E_{Max} zu kleineren Energien mit steigender Temperatur, die durch Reemittierung von Ladungsträgern aus flachen Zuständen der Bandausläufer in das Leitungs- bzw. Valenzband erklärt wird. Mit zunehmender Dotierung werden diese flachen Zustände aufgefüllt und somit verlagert sich E_{Max} zu größeren Energien.

IV.3.3 Das CE-Zentrum

Die CE-Resonanz (Abb. 38) tritt für P-Konzentrationen > 3×10^{18} cm^{-3} auf. Sowohl der g-Wert als auch ΔH_{PP} der CE-Resonanz hängen von der Dotierkonzentration ab. Die Suszeptibilität kann mit einer Superposition von Curie- und Pauli-paramagnetischen Anteilen beschrieben werden. Mit zunehmender Dotierkonzentration nimmt der Curie-Anteil ab und der Pauli-Anteil nimmt zu. Im Folgenden werden diese Ergebnisse mit Modellen, die für c-Si und µc-Si:H entwickelt worden sind, verglichen.

g-Wert

Der g-Wert eines paramagnetischen Zustandes ist bestimmt durch seine Wellenfunktion und durch die magnetische Wechselwirkung mit seiner Umgebung. So ist der g-Wert beeinflusst von lokalen Feldern, die beispielsweise von Störatomen wie Phosphor erzeugt werden. Für Elektronen im Leitungs- oder Störband ist der g-Wert von der Bandstruktur und seiner Bloch-Zustände beeinflusst. Der g-Wert hängt auch oft von der relativen Orientierung des Defektes zum Magnetfeld ab. In poly-Si wird jedoch keine g-Wert Anisotropie der Dangling-Bond Resonanz gefunden.

Der g-Wert der CE-Resonanz in laserkristallisiertem poly-Si ist für kleine P-Konzentrationen (Abbildung 41) g = 1.9987 und ist konstant mit steigender Temperatur. Für große Phosphor-Konzentrationen nimmt der g-Wert mit steigender Temperatur ab auf 1.9965 für [P] = 7×10^{19} cm^{-3} bei T = 80 K. In P-dotiertem c-Si ist der g-Wert 1.9988 für $N_D < 2\times10^{19}$ cm^{-3} bei T = 1.1

K. Mit zunehmender Temperatur nimmt der g-Wert im c-Si von 1.9988 auf 1.9986 ab (T = 77 K) [76]. Die Änderung des g-Wertes mit steigender Temperatur ist konstant bis eine P-Konzentration von [P] = 1×10^{20} cm^{-3} erreicht wird. Für [P] > 2×10^{19} cm^{-3} nimmt der g-Wert mit zunehmender Phosphor-Konzentration in c-Si ab und erreicht einen Wert von g = 1.9970 für [P] = 1×10^{20} cm^{-3} [76]. Die g-Werte der CE-Resonanz im laserkristallisierten poly-Si sind somit ähnlich denen, die in c-Si gefunden werden. Young *et al.* berichten, dass der g-Wert eines Elektrons im Leitungsband 1.9995 entspricht [119]. g-Werte kleiner als 1.999 werden Elektronen im Donator-Störband zugesprochen. Für [P] ≥ 4×10^{18} cm^{-3} nimmt der g-Wert in poly-Si mit zunehmender Dotierkonzentration ab (Abbildung 41). Dies ist ähnlich wie im c-Si und wird bei niedriger Dotierkonzentration mit einer vermehrten Bildung von Donatorklustern erklärt. Dadurch erhöht sich die Delokalisierung der Elektronen innerhalb dieser Kluster [120]. Für höhere Dotierungen erfolgt bei [P] > 2×10^{19} der Übergang des Ferminiveaus in das Leitungsband, was zu einer Abnahme des g-Wertes führt [76]. Es ist zu vermuten, dass im poly-Si das Ferminiveau bei einer ähnlichen Dotierkonzentrationen das Leitungsband erreicht. Diese These wird unterstützt durch das Auftreten einer Fano-verbreiterten Raman-mode bei ähnlichen Dotierkonzentrationen [37]. Der g-Wert im poly-Si verhält sich somit mit zunehmender Dotierkonzentration wie in kristallinem Silizium.
Aus Abbildung 41 ist ersichtlich, dass der g-Wert mit zunehmender Temperatur für [P] ≥ 4×10^{19} cm^{-3} abnimmt. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch für c-Si gefunden [76]. In µc-Si:H hingegen nimmt der g-Wert auch für niedrigere Dotierkonzentrationen mit zunehmender Temperatur ab. Dieses Verhalten wird der Umverteilung von Ladungsträgern aus Bandausläufer-Zuständen in das Donator-Störband zugeordnet [75]. Im Laufe der Diskussion wird gezeigt, dass im poly-Si Ladungsträger in Zuständen von Bandausläufern nicht zur CE-Resonanz beitragen, wie es für µc-Si berichtet wurde.

Linienform

Wie in Abschnitt II bereits erwähnt wurde, gilt für die Relaxationszeiten in verdünnten Spinsystemen $T_2 = 2T_1$. Dies wird üblicherweise auch für die CE-Resonanz in Silizium angenommen [76, 121]. Daraus folgt, dass die Linienbreite der CE-Resonanz proportional zur inversen Spin-Gitter-Relaxationszeit ist

$$\Delta H_{PP} = \frac{1}{\gamma T_1} \quad . \tag{23}$$

Die Linienform der CE-Resonanz in c-Si ist lorentzförmig und die Linienbreite beträgt etwa 0.05 mT für [P] = 3.3 × 10^{18} cm^{-3} [78]. Im poly-Si kann das CE-Signal mit einer Voigtkurve angepasst werden und ΔH_{PP} ist um eine Größenordnung größer als in c-Si (siehe Abbildung 42). Die Abweichung der Linienform von einer Lorentzkurve und die Vergrößerung der Linienbreite kann verschiedene Ursachen haben. Möglich sind eine g-Wert Anisotropie, eine Verbreiterung durch Unordnung, eine Verteilung verschiedener g-Werte oder unaufgelöste Hyperfeinstrukturen. Eine g-Wert Anisotropie und eine Verteilung von Zuständen können nicht ausgeschlossen werden und es ist wahrscheinlich, dass die Linienform und ΔH_{PP} davon beeinflusst werden. Daneben scheint aber auch die Unordnung eine Rolle zu spielen. Dies soll Abbildung 57 veranschaulichen, in der ΔH_{PP} für verschiedene Silizium Konfigurationen bei T = 50 K für ähnliche Ladungsträgerkonzentrationen dargestellt ist. In µc-Si:H werden Linienbreiten gefunden, die etwa um einen Faktor 1.4 größer sind als im poly-Si [81] und für

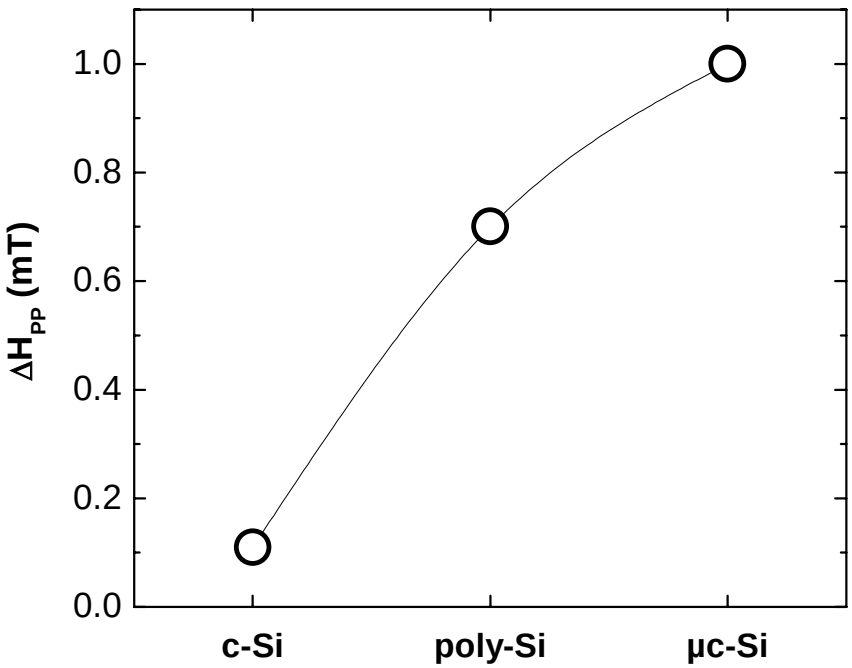

Abbildung 57 : Linienbreite bei T = 50 K für verschiedene Silizium Konfigurationen. Der Datenpunkt für c-Si ist aus Ref. [78] für [P]= $6\times10^{18}cm^{-3}$ und der für µc-Si:H aus Ref. [81] für n = $8\times10^{18}cm^{-3}$. Der Wert für poly-Si wurde für [P] = $9\times10^{18}cm^{-3}$ bestimmt.

c-Si ist ΔH_{PP} eine Größenordnung kleiner als für µc-Si:H. Im Gegensatz zu c-Si bestehen die Materialien µc-Si:H und poly-Si aus Körnern, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. µc-Si:H besteht aus kleinen Körnern (~ 20 nm), die in Kolumnen angeordnet sind mit ungeordneten Bereichen zwischen den Kolumnen [122]. In poly-Si sind die Korngrößen etwa eine Größenordnung größer und es treten keine Kolumnengrenzen auf. Es liegt nahe zu vermuten, dass die Unordnung in µc-Si:H im Vergleich zu poly-Si eine größere Rolle spielt und die Linienbreite dadurch beeinflusst wird. Dies hat zur Folge, dass mit zunehmender Unordnung, also von c-Si über poly-Si zu µc-Si:H, die Linienbreite zunimmt. Jedoch konnten keine Hinweise in der Literatur gefunden werden, die diese Behauptung unterstützen oder widerlegen.

Mit zunehmender Dotierkonzentration nimmt die Linienbreite im poly-Si zu. Ein ähnliches Ergebnis wurde für P-dotiertes c-Si [76, 78] und µc-Si:H [75, 81] gefunden. Die Vergrößerung von ΔH_{PP} in c-Si wird mit einer zunehmenden Streuung an ionisierten Störstellen erklärt [123]. Nach einer Theorie von Elliott kann aus der Dotierungsabhängigkeit von ΔH_{PP} eine mikroskopische Beweglichkeit der Elektronen in entartet dotiertem c-Si abgeschätzt werden [123]. Dabei wird die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 mit der elektronischen Streuzeit τ_R verknüpft [123]

$$T_1 \propto \frac{\tau_R}{\Delta g^2 N_D^{2/3}} \quad . \tag{24}$$

Δg ist die Differenz des g-Wertes eines freien Elektrons und dem der CE-Resonanz und N_D die Dotierkonzentration. Formel (24) folgt aus der Tatsache, dass es für jeden Streuprozess an einer ionisierten Störstelle eine gewisse Wahrscheinlichkeit eines Spinumklappprozesses (T_1-Prozess) gibt. Der Umklappprozess kann erfolgen, da zu den Spinfunktionen jeweils die eines Spins mit entgegengesetzter Orientierung beigemischt ist. Somit hat dieser Prozess auch Einfluss auf den g-Wert und ist in Gleichung (24) berücksichtigt. Unter der Annahme, dass $\Delta H_{PP} \propto 1/T_1$ (also $T_2 = 2T_1$) folgt [76, 124]

$$\Delta H_{PP} = C \frac{\Delta g^2 N_D^{2/3}}{\mu} + \Delta H_C \quad . \tag{25}$$

In dieser Formel wurde berücksichtigt, dass τ_R proportional zur Beweglichkeit μ ist. C ist eine Proportionalitätskonstante. Die Konstante ΔH_C ist eine dotierunabhängige Konstante und

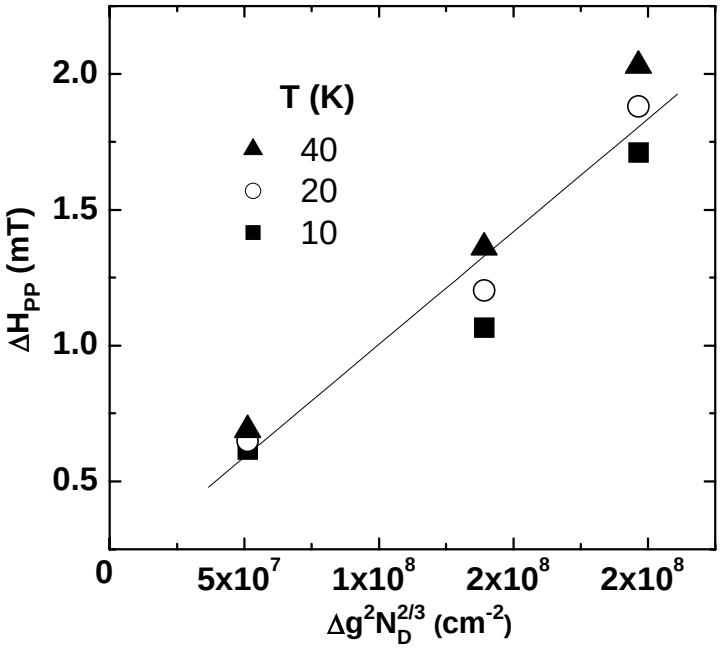

Abbildung 58 : Linienbreite, ΔH_{PP}, als Funktion von $\Delta g^2 N_D^{2/3}$ nach Gleichung 25 für verschiedene Temperaturen, T. Die Linie ist ein linearer Fit.

beschreibt die natürliche Linienbreite, die nicht auf Streuung an ionisierten Störstellen zurückzuführen ist. Trägt man ΔH_{PP} als Funktion von $(\Delta g^2 N_D^{2/3})$ auf, erhält man eine Gerade, aus dessen Steigung μ bestimmt werden kann. Dies ist in Abbildung 58 für verschiedene Temperaturen gezeigt. Diese Art der Auswertung wurde bereits für µc-Si:H angewendet [81]. Der Proportionalitätsfaktor C wurde aus experimentellen Daten für c-Si von Hasegawa abgeschätzt [124] zu $C = 3.3 \times 10^{-5}$ mT cm^4/Vs.

Aus der linearen Abhängigkeit aus Abbildung 58 scheint plausibel, dass der Ursprung der Linienverbreiterung mit zunehmender Dotierkonzentration eine erhöhte Streuung von Elektronen an ionisierten Störstellen ist. Aus der Steigung der Geraden kann eine Beweglichkeit von $\mu \approx 40$ cm²/Vs abgeschätzt werden. Dieser Wert ist der Beweglichkeit von Elektronen innerhalb der Körner (Intra-Korn-Beweglichkeit) zuzuschreiben [124]. ΔH_C kann aus dem linearen Fit zu ≈ 0.2 mT bestimmt werden. Kamiya *et al.* bestimmten aus Messung der Absorption von freien Ladungsträgern Intra-Korn-Beweglichkeiten von 40 cm²/Vs in poly-Si [67, 125]. Wie in Abbildung 30 zu sehen ist die Hall-Beweglichkeit um etwa einen Faktor 4 kleiner als die Intra-Korn-Beweglichkeit. Die Ursache dafür könnte sein, dass in die Transportmessung die mit den Korngrenzen verbundenen Energiebarrieren eingehen. Der Wert der Intra-Korn-Beweglichkeit liegt etwa um einen Faktor 2 unter dem Wert für c-Si bei ähnlichen Dotierkonzentrationen [126]. In µc-Si:H wird ebenfalls von Intra-Korn-Beweglichkeiten um 50 cm²/Vs berichtet [81].

Die Suszeptibilität

Die Temperaturabhängigkeit von χ_0 der CE-Resonanz ändert sich mit zunehmender Dotierkonzentration (Abbildung 43). χ_0 kann mit einer Superposition aus Pauli- und Curie-Paramagnetismus beschrieben werden (Gleichung 14 und 15). Ähnliche Ergebnisse wurden für c-Si [76, 78] und µc-Si:H [81] berichtet. In allen drei Materialien nimmt der Pauli-Anteil mit steigender Dotierkonzentration zu (Abbildung 46). Dies zeigt, dass sich mit zunehmender Dotierkonzentration die Ladungsträger vermehrt im Störband oder Leitungsband befinden. Der Curie-Anteil in poly-Si nimmt mit zunehmender Dotierkonzentration ab. Jedoch zeigt ähnlich wie im Fall von c-Si ein signifikanter Anteil der Ladungsträger in poly-Si Curie Verhalten, obwohl die Dotierkonzentration oberhalb des Metall/Isolator Überganges bei [P] ≈ 3×10^{18} cm^{-3} ist. In c-Si wird dies mit lokalen Inhomogenitäten in der Dotierkonzentration

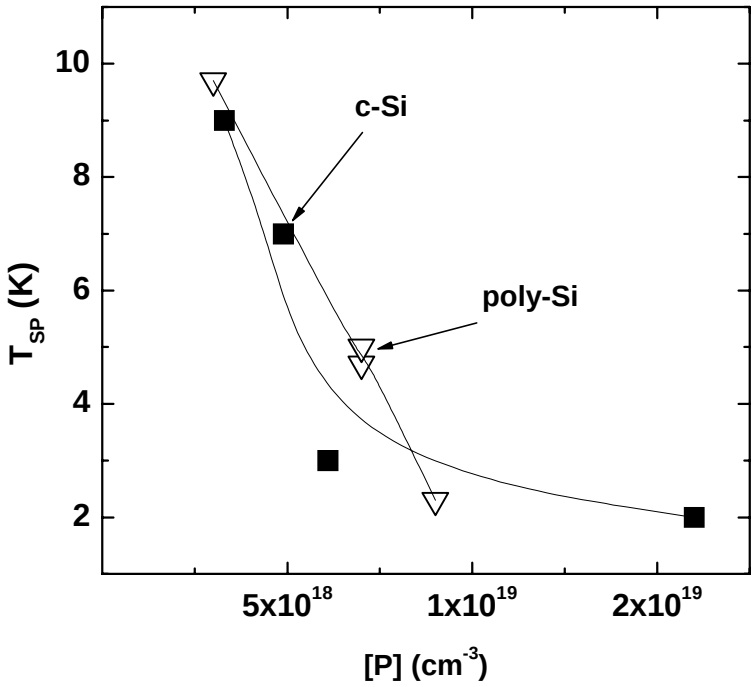

Abbildung 59 : Schnittpunkt, T_{SP}, des Curie- und Pauli-Anteils von χ_0 als Funktion der Phosphor-Konzentration für poly-Si und für c-Si. Die Daten für c-Si wurden aus Ref. [78] entnommen.

erklärt [76, 78, 127] Das bedeutet, es gibt trotz der hohen Dotierkonzentration metallische und nicht-metallische Regionen, so dass die Entartung stellenweise aufgehoben ist und sich die Elektronen in lokalisierten Zuständen befinden und somit Curie-Verhalten zeigen. Um einen

qualitativen Vergleich der Curie-Anteile von poly-Si und c-Si zu erhalten, wurden die Curie Anpassungen aus Abbildung 46 und für weitere Phosphor-Konzentrationen näher untersucht. Als Maß für den Curie-Anteil wird die Temperatur des Schnittpunktes zwischen der Anpassung des Curie-Anteils und des Pauli-Anteils gewählt (siehe Abbildung 45) und mit der Literatur für c-Si verglichen. Abbildung 59 zeigt die Temperatur dieses Schnittpunktes (T_{SP}) als Funktion der Phosphor-Konzentration für poly-Si (offene Dreiecke) und für c-Si (gefüllte Quadrate) entnommen aus Referenz [78]. Für [P] > 10^{19} cm^{-3} konnte für poly-Si kein Curie-Anteil mehr detektiert werden, da der verwendete Kryostat nur eine minimale Temperatur von etwa 4 K zulässt. Die Schnittpunkte für c-Si und poly-Si liegen bei ähnlichen Temperaturen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Dotierungsabhängigkeit des Curie-Anteils in c-Si und poly-Si den gleichen Ursprung haben.

In µc-Si:H ist dagegen kein Abfall des Curie-Anteils erkennbar (Abbildung 46). Vielmehr nimmt der Anteil von Ladungsträgern in lokalisierten Zuständen mit steigendem N_D leicht zu. Lips *et al.* führen dieses Verhalten auf Ladungsträger zurück, die in tiefen Zuständen in Bandausläufern lokalisiert sind [81]. µc-Si:H besteht aus kleinen Kristalliten (10 –20 nm), die in Kolumnen angeordnet sind [122]. An den Kolumnengrenzen befindet sich eine ungeordnete Phase. Es wird vermutet, dass sich die CE-Zentren in Bandausläufer-Zuständen an den Korngrenzen und nicht an den Kolumnengrenzen befinden [122]. Aufgrund der Existenz von Pauli-paramagnetischen Zuständen ist zu vermuten, dass die Körner in µc-Si:H bis auf Punkt- und Liniendefekte einkristallinen Charakter aufweisen. Demnach sind die Körner in µc-Si:H und in poly-Si von ihrer elektronischen Struktur her vergleichbar. Diese Aussage wird durch den gleichen Wert der Intra-Korn-Beweglichkeit unterstützt. Der Unterschied besteht zum einen in der Korngröße und somit in der Anzahl an Korngrenzen und zum anderen treten im poly-Si keine Kolumnengrenzen auf. Diese Unterschiede könnten auch die kleinere Linienbreite im poly-Si erklären. Die Bandausläufer im poly-Si scheinen keinen Einfluss auf die Suszeptibilität der CE-Resonanz zu haben. Die Temperaturabhängigkeit von χ_0 in poly-Si ist vergleichbar mit der von c-Si. Der Unterschied von poly-Si und c-Si liegt indes in der Existenz von Unordnung an den Korngrenzen in poly-Si.

IV.3.4 Elektronische Zustandsdichte von laserkristallisiertem poly-Si

Die bisherige Diskussion hat gezeigt, dass laserkristallisiertes poly-Si einige Eigenschaften besitzt, die von *a*-Si:H und einige, die von c-Si bekannt sind. In diesem Abschnitt wird eine elektronische Zustandsdichte von laserkristallisiertem poly-Si abgeleitet. Laserkristallisiertes poly-Si besteht aus Körnern, die durch Korngrenzen voneinander separiert sind (Abbildung 10). Die Dangling-Bonds befinden sich vorzugsweise an den Korngrenzen. Aufgrund der hohen Defektdichte von etwa 5×10^{18}cm^{-3} ist das Ferminiveau an den Korngrenzen für niedrige Dotierkonzentrationen gepinnt. Die PL-Messung zeigt ein Maximum bei E = 0.98 eV, das vermutlich auf strahlende Übergang zwischen Valenz- und Leitungsbandausläufern zurückzuführen ist. Die Unordnung an den Korngrenzen führt zu lokalisieren Zuständen unterhalb der Bänder. In etwa der Mitte der Energielücke sind tiefe Defekte lokalisiert. Dieses Zustandsdichte-Bild ist jedoch auf die Korngrenzen beschränkt. Die Körner im poly-Si sind einkristallin. Dies äußert sich darin, dass zum einen die CE-Resonanz im poly-Si einen Pauli-paramagnetischen Anteil besitzt und zum anderen die Temperaturabhängigkeit von χ_0 der CE-Resonanz ähnlich dem von c-Si ist. Die freien Ladungsträger werden innerhalb der

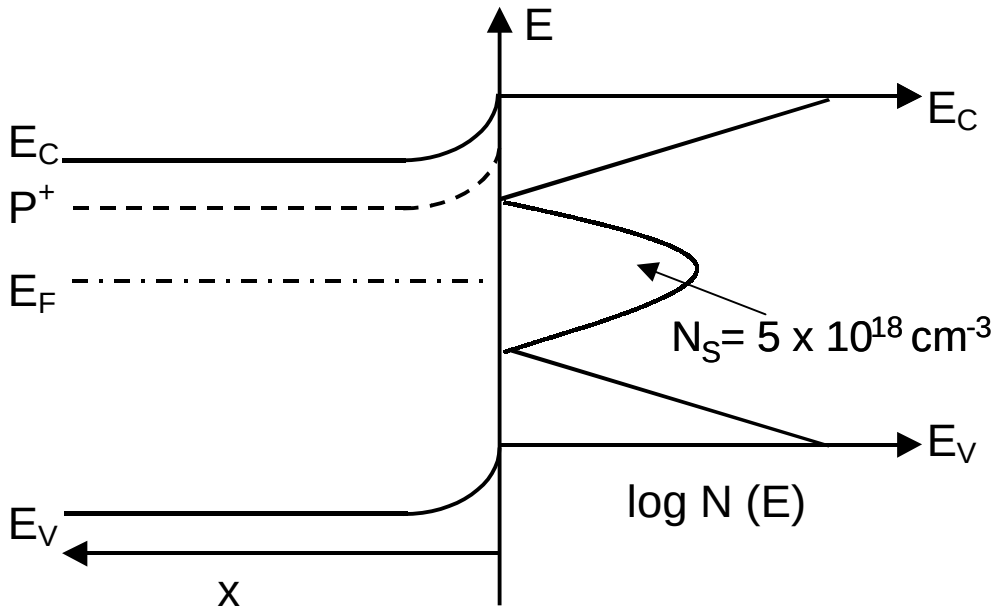

Abbildung 60 : Schematisches Banddiagramm von laserkristallisiertem poly-Si über eine Korngrenze. x ist die Ortsdarstellung innerhalb des Korns und N ist die Zustandsdichte an der Korngrenze. E_C und E_V sind das Leitungs- bzw. Valenzband, E_F ist das Ferminiveau, P^+ das Donatorniveau und N_S die Spindichte.

Messgenauigkeit nicht von Zuständen in Bandausläufern beeinflusst. Zudem ist die Beweglichkeit innerhalb eines Kornes vergleichbar mit der Beweglichkeit von c-Si. Allerdings haben die Korngrenzen einen erheblichen Einfluss auf die Hall-Beweglichkeit, die

ein Maß für den Ladungsträgertransport über sehr viele Körner und Korngrenzen ist. Die Hall-Beweglichkeit wird weitestgehend von den Barrieren an den Korngrenzen limitiert und ist etwa einen Faktor 4 niedriger als die Intra-Korn-Beweglichkeit.

Abbildung 60 zeigt schematisch das Banddiagramm von laserkristallisiertem poly-Si und die Zustandsdichte an einer Korngrenze. Innerhalb eines Korns befinden sich keine Zustände in der Mitte der Bandlücke. Das Phosphor-Donator Niveau wird wie in c-Si als etwa 44meV unterhalb des Leitungsbandes angenommen. An den Korngrenzen ist die Dangling-Bond Dichte etwa 5×10^{18} cm^{-3}. Jackson *et al.* verglichen LPCVD gewachsenes poly-Si mit Versetzungs- und Dangling-Bond reichem Silizium und legten den einfach besetzten Dangling-Bond Zustand energetisch etwa 0.4 eV oberhalb der Valenzbandkante [113]. An den Korngrenzen befinden sich Bandausläufer, die in der Regel als exponentiell angenommen werden [116]. Die Steigung der Bandausläufer konnte aus den PL-Messungen zu E_0 =37meV abgeschätzt werden, wobei von symmetrischen Bandausläufern ausgegangen wurde. Dieser Wert ist niedriger als in *a*-Si:H (50-100 meV) [111]. In *a*-Si:H wurde zudem gezeigt, dass der Valenzbandausläufer flacher ist als der Leitungsbandausläufer. In den Körnern wird E_F mit zunehmender Phosphor-Konzentration an das Leitungsband geschoben. Es ist anzunehmen, dass der Metall/Isolator Übergang in poly-Si wie in c-Si bei etwa [P] ≈ 3×10^{18} cm^{-3} liegt. Dieser Wert wurde ebenfalls für μc-Si:H gefunden. E_F erreicht das Leitungsband bei [P] ≈ 2×10^{19} cm^{-3}.

Somit besteht laserkristallisiertes poly-Si aus Einkristallen mit einem Durchmesser von etwa 150 nm. An den Korngrenzen entsteht durch Gitterfehlanpassungen Unordnung. Die aus dieser Unordnung resultierenden elektronischen Eigenschaften sind mit Modellen beschreibbar, die für ungeordnetes Silizium entwickelt worden sind.

V. Literaturverzeichnis

[1] S. T. Pantelides, Physics Today, 67 (1992).

[2] S. D. Brotherton, J. R. Ayres, M. J. Edwards, C. A. Fisher, C. Glaister, J. P. Gowers, D. J. McCulloch, and M. Trainor, Thin Solid Films **337**, 188 (1999).

[3] T. Sameshima, M. Hara, and S. Usui, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **28**, 1789 (1989).

[4] R. B. Bergmann, Appl. Phys. A **69**, 187 (1999).

[5] J. Y. W. Seto, J. Appl. Phys. **46**, 5247 (1975).

[6] C. H. Saeger and D. S. Ginley, Appl. Phys. Lett. **34**, 337 (1979).

[7] N. M. Johnson, D. K. Biegelson, and M. D. Moyer, Appl. Phys. Lett. **40**, 882 (1982).

[8] N. H. Nickel, G. B. Anderson, and R. I. Johnson, Phys. Rev. B **56**, 12 065 (1997).

[9] N. H. Nickel, N. M. Johnson, and W. B. Jackson, Appl. Phys. Lett. **62**, 3285 (1993).

[10] M. H. Brodsky and R. S. Title, Phys. Rev. Lett. **23**, 581 (1969).

[11] C. H. Saeger, in *Hydrogen in Semiconductors*, edited by J. I. Pankove and N. M. Johnson (Academic Press, San Diego, 1991).

[12] *Hydrogen in Semiconductors*, edited by J. I. Pankove and N. M. Johnson (Academic Press, San Diego, 1991)

[13] *Hydrogen in Semiconductors II*, edited by N. H. Nickel (Academic Press, San Diego, 1999)

[14] N. M. Johnson, C. Herring, and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. **73**, 130 (1994).

[15] A. J. Tavendale, S. J. Pearton, and A. A. Williams, Appl. Phys. Lett. **56**, 949 (1990).

[16] J. Zhu, N. M. Johnson, and C. Herring, Phys. Rev. B **41**, 12354 (1990).

[17] C. G. Van de Walle, P. J. H. Denteneer, Y. BarYam, and S. T. Pantelides, Phys. Rev. B **39**, 10791 (1989).

[18] N. H. Nickel, W. B. Jackson, and J. Walker, Phys. Rev. B **53**, 7750 (1996).

[19] W. Beyer, in *Hydrogen in Semiconductors II*, edited by N. H. Nickel (Academic Press, San Diego, 1999).

[20] N. H. Nickel and I. E. Beckers, Phys. Rev. B **66**, 75211 (2002).

[21] W. B. Jackson, A. J. Franz, H. C. Jin, J. R. Abelson, and J. L. Gland, J.of Non-Cryst. solids **227-230**, 143 (1998).

[22] N. Yamauchi and R. Reif, J. Appl. Phys. **75**, 3235 (1994).

[23] J. Jang, S. J. Park, K. H. Kim, B. R. Cho, W. K. Kwak, and S. Y. Yoon, J. Appl. Phys. **88**, 3099 (2000).

[24] O. Nast, Dissertation, Universität Marburg (2000).

[25] J. B. Boyce, P. Mei, R. T. Fulks, and J. Ho, phys. stat. sol. (a) **166**, 729 (1998).

[26] P. M. Smith, P. G. Carey, and T. W. Sigmon, Appl. Phys. Lett. **70**, 342 (1996).

[27] K. Brendel, P. Lengsfeld, I. Sieber, A. Schöpke, N. H. Nickel, W. Fuhs, N. Nerding, and H. P. Strunk, J. Appl. Phys. **91**, 2969 (2002).

[28] P. Mei, J. B. Boyce, M. Hack, R. A. Lujan, R. I. Johnson, G. B. Anderson, D. K. Fork, and S. E. Ready, Appl. Phys. Lett. **64**, 1132 (1994).

[29] P. Lengsfeld, N. H. Nickel, and W. Fuhs, Appl. Phys. Lett. **76**, 1680 (2000).

[30] W. Kern, J. Electrochem. Soc. **137**, 1887 (1990).

[31] P. Mei, J. B. Boyce, M. Hack, R. A. Lujan, D. L. Smith, S. E. Ready, D. K. Fork, G. B. Anderson, and R. I. Johnson, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **297**, 151 (1993).

[32] N. M. Atherton, *Principles of electron spin resonance* (Ellis Horwood Limited, Chichester, 1993).

[33] M. Cardona and G. Güntherodt, *Light scaterring in solids II, Basic Concepts and Instrumentation* (Springer, Berlin, 1982).

[34] P. Blood and J. W. Orton, *The electrical characterisation of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States* (Academic Press, London New York, 1992).

[35] H. Düsterhöft, M. Riedel, and B.-K. Düsterhöft, *Einführung in die Sekundärionenmassenspektroskopie -SIMS-* (Teubner, Leipzig, 1999).

[36] M. O. Thomson, G. J. Galvin, J. W. Mayer, P. S. Peercy, J. M. Poate, D. C. Jacobson, A. G. Cullis, and N. G. Chew, Phys. Rev. Lett. **52**, 2360 (1984).

[37] N. H. Nickel, P. Lengsfeld, and I. Sieber, Phys. Rev. B **61**, 15558 (2000).

[38] Z. Iqbal and S. Vebrek, J. Phys. C **15**, 377 (1982).

[39] S. Furukawa and T. Miyasato, Phys. Rev. B **38**, 5726 (1988).

[40] R. E. I. Schropp and M. Zeman, *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells. Modeling, Materials and Device Technology* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht London, 1998).

[41] A. T. Voutsas, M. K. Hatalis, J. Boyce, and A. Chiang, J. Appl. Phys. **78**, 6999 (1995).

[42] J. S. Im, H. J. Kim, and M. O. Thomson, Appl. Phys. Lett. **63**, 1969 (1993).

[43] J. S. Im and H. J. Kim, Appl. Phys. Lett. **64**, 2303 (1994).

[44] J. B. Boyce, G. B. Anderson, D. K. Fork, R. I. Johnson, P. Mei, and S. E. Ready, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **321**, 671 (1994).

[45] S. R. Stiffler, M. O. Thompson, and P. S. Peercy, Phys. Rev. Lett. **60**, 2519 (1988).

[46] M. Hatano, S. Moon, M. Lee, K. Suzuki, and C. P. Grigoropoulos, J. Appl. Phys. **87**, 36 (2000).

[47] R. A. Street, J. C. Knights, and D. K. Biegelsen, Phys. Rev. B **18**, 1880 (1978).

[48] P. Lengsfeld, N. H. Nickel, and W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 659 (2000).

[49] S. Christiansen, P. Lengsfeld, J. Krinke, M. Nerding, N. H. Nickel, and H. P. Strunk, J. Appl. Phys. **86**, 5348 (2001).

[50] H. Wagner and W. Beyer, Sol. stat. comm. **48**, 585 (1983).

[51] C. Manfredotti, F. Fizzotti, M. Boero, P. Pastorino, P. Polesello, and E. Vittone, Phys. Rev. B **50**, 18046 (1994).

[52] W. Beyer and H. Wagner, J. Appl. Phys. **53**, 8745 (1982).

[53] W. B. Jackson, A. Franz, Y. Chabal, M. K. Weldon, H. C. Jin, and J. R. Abelson, Mater. Res. Symp. Proc. **513** (1998).

[54] H. Heise and N. H. Nickel, J. Non-Cryst. Solids **299-302**, 226 (2002).

[55] W. Beyer, in *Tetrahedally-Bonded Amorphous Semiconductors*, edited by D. Adler and H. Fritzsche (Plenum Press, New York, 1985).

[56] H. Heise, Diplomarbeit, TU-Berlin (2001).

[57] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, Phys. Rev. B **16**, 3556 (1977).

[58] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, and N. Maley, Phys. Rev. B **45**, 13367 (1992).

[59] M. Cardona, phys. stat. sol. (b) **118**, 463 (1983).

[60] C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **49**, 4579 (1994).

[61] W. B. Jackson, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci **1**, 562 (1996).

[62] C. Herring, N. M. Johnson, and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **64**, 125209 (2001).

[63] N. H. Nickel, G. B. Anderson, N. M. Johnson, and J. Walker, Physica B **273-274**, 212 (1999).

[64] W. Beyer, H. Wagner, and H. Mell, Sol. stat. comm. **39**, 375 (1981).

[65] N. H. Nickel, W. B. Jackson, N. M. Johnson, and J. Walker, phys. stat. sol. (a) **159**, 65 (1997).

[66] N. H. Nickel, in *Hydrogen in Semiconductors II*, edited by N. H. Nickel (Academic Press, San Diego, 1999).

[67] T. Kamiya, K. Nakahata, T. Sameshima, T. Watanabe, T. Mouri, and I. Shimizu, J. Appl. Phys. **88**, 3310 (2000).

[68] Y. Mishima, M. Hirose, and Y. Osaka, J. Appl. Phys. **51**, 1157 (1979).

[69] A. U. Savchouk, S. Ostapenko, G. Nowak, J. Lagowski, and L. Jastrzebski, Appl. Phys. Lett. **67**, 82 (1995).

[70] Y. Koshka, S. Ostapenko, I. Tarasov, S. McHugo, and J. P. Kalejs, Appl. Phys. Lett. **74**, 1555 (1999).

[71] R. A. Street, D. K. Biegelsen, and J. C. Knights, Phys. Rev. B **24**, 969 (1981).

[72] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).

[73] J. Wagner, Phys. Rev. B **29**, 2002 (1984).

[74] M. Stutzmann, D. K. Biegelsen, and R. A. Street, Phys. Rev. B **35**, 5666 (1987).

[75] J. Müller, F. Finger, R. Carius, and H. Wagner, Phys. Rev. B **60**, 11666 (1999).

[76] J. D. Quirt and J. R. Marko, Phys. Rev. B **5**, 1716 (1972).

[77] P. Kanschat, Dissertation, Universität Marburg (2000).

[78] H. Ue and S. Maekawa, Phys. Rev. B **3**, 4232 (1971).

[79] A. H. Wilson, *The theory of metals* (Academic Press, Cambridge, 1953).

[80] K. Lips, P. Kanschat, S. Brehme, and W. Fuhs, J.of Non-Cryst. solids **299 - 302**, 350 (2002).

[81] K. Lips, P. Kanschat, and W. Fuhs, Solar En. Mat. and Solar Cells **78**, 513 (2003).

[82] J. I. Pankove, E. E. Carlson, J. E. Berkeyheiser, and R. O. Wance, Phys. Rev. Lett. **51**, 2224 (1983).

[83] J. I. Pankove, in *Hydrogen in semiconductors*, edited by J. I. Pankove and N. M. Johnson (Academic Press, San Diego, 1991).

[84] N. M. Johnson, C. Herring, and D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **56**, 769 (1986).

[85] K. Bergman, M. Stavola, S. J. Pearton, and J. Lopata, Phys. Rev. B **37**, 2770 (1988).

[86] S. B. Zhang and D. J. Chadi, Phys. Rev. B **41**, 3882 (1990).

[87] P. J. H. Denteneer, C. G. V. d. Walle, and S. T. Pantelides, Phys. Rev. B **41**, 3885 (1990).

[88] N. M. Johnson, F. A. Ponce, R. A. Street, and R. J. Nemanich, Phys. Rev. B **35**, 4166 (1987).

[89] G. Lucovsky, R. J. Nemanich, and J. C. Knights, Phys. Rev. B **19**, 2064 (1979).

[90] N. H. Nickel, G. B. Anderson, N. M. Johnson, and J. Walker, Phys. Rev. B **62**, 8012 (2000).

[91] N. M. Johnson, C. Herring, C. Donald, J. Walker, G. B. Anderson, and F. Ponce, Mat. Sci. Forum **83-87**, 33 (1992).

[92] W. B. Jackson and S. B. Zhang, Physika B **170**, 197 (1991).

[93] K. J. Chang and D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **62**, 937 (1989).

[94] S. B. Zhang and W. B. Jackson, Phys. Rev. B **43**, 12142 (1991).

[95] N. H. Nickel, G. B. Anderson, and J. Walker, Sol. Stat. Comm. **99**, 427 (1996).

[96] N. H. Nickel, N. M. Johnson, and J. Walker, Phys. Rev. Lett. **75**, 3720 (1995).

[97] L. C. Kimmerling, P. Blood, and W. M. Gibson, Inst. Phys. Conf. Ser. **46**, 273 (1979).

[98] Y. V. Gorelkinskii and N. N. Nevinnyi, Mater. Sci. Engr. B **36** (1996).

[99] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, Nature **423**, 626 (2003).

[100] P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **34**, 953 (1975).

[101] S. Zafar and E. A. Schiff, Phys. Rev. B **40**, 5235 (1989).

[102] D. K. Biegelsen, R. A. Street, C. C. Tsai, and J. C. Knights, Phys. Rev. B **20**, 4839 (1979).

[103] N. H. Nickel and W. B. Jackson, Phys. Rev. B **51**, 4872 (1995).

[104] A. Van Wieringen and N. Warmholtz, Physics **22**, 849 (1956).

[105] N. M. Johnson and C. Herring, Phys. Rev. B **38**, 1581 (1988).

[106] W. B. Jackson, P. V. Santos, and C. C. Tsai, Phys. Rev. B **47**, 9993 (1993).

[107] V. P. Markevich and M. Suezawa, J. Appl. Phys. **83**, 2988 (1998).

[108] A. N. Safonov, E. C. Lightowlers, G. Davies, P. Leary, R. Jones, and S. Öberg, Phys. Rev. Lett. **77**, 4812 (1996).

[109] W. Beyer and H. Wagner, J. Non-Cryst. Solids **59-60**, 161 (1983).

[110] N. H. Nickel and P. Lengsfeld, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **609**, A20.3.1 (2000).

[111] R. A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991).

[112] S. Brehme, K. Brendel, and N. H. Nickel, unpublished.

[113] W. B. Jackson, N. M. Johnson, and D. K. Biegelsen, Appl. Phys. Lett. **43**, 195 (1983).

[114] F. Boulitrop and D. J. Dunstan, Phys. Rev. B **28**, 5923 (1983).

[115] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, Phys. Rev. Lett. **47**, 1480 (1981).

[116] J. Werner and M. Peisl, Phys. Rev. B **31**, 6881 (1985).

[117] G. Lubberts, B. C. Burkey, F. Moser, and E. A. Trabka, J. Appl. Phys. **52**, 6870 (1981).

[118] A. Selloni and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **49**, 586 (1982).

[119] C. F. Young, E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, W. L. Warren, and D. J. Keeble, Phys. Rev. B **55**, 16245 (1997).

[120] P. R. Cullis and J. R. Marko, Phys. Rev.B **11**, 4184 (1975).

[121] J. H. Pifer, Phys. Rev. B **12**, 4391 (1975).

[122] W. Fuhs, P. Kanschat, and K. Lips, J. Vac. Sci. Tech. **18**, 1792 (2000).

[123] R. J. Elliott, Phys. Rev. **96**, 266 (1954).

[124] S. Hasegawa, T. Kasajima, and T. Shimizu, J. Appl. Phys. **50**, 7256 (1979).

[125] T. Sameshima, K. Saitoh, M. Sato, A. Tajima, and N. Takashima, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1360 (1997).

[126] C. Yamanouchi, K. Mizuguchi, and W. Sasaki, J. Phys. Soc. Japan **22**, 859 (1967).

[127] N. Mikoshiba, Rev. of Mod. Phys. **40**, 833 (1968).

Veröffentlichungen

Einige Resultate dieser Arbeit wurden in wissenschaftlichen Zeitschriften oder auf Konferenzen veröffentlicht und werden im Folgenden aufgelistet:

- K. Brendel, P. Lengsfeld, I. Sieber, A. Schöpke, N. H. Nickel, W. Fuhs, M. Nerding, H. P. Strunk,
  "Excimer laser crystallization of amorphous silicon on molybdenum coated glass substrates", Journal of Applied Physics, **91**, 2969, (2002).

- K. Brendel, N. H. Nickel, K. Lips and W. Fuhs
  "Photoluminescence on laser crystallized polycrystalline silicon"
  Journal of Non-Crystalline Solids **299 – 302**, 658, (2002).

- K. Brendel, P. Lengsfeld, I. Sieber, A. Schöpke, N. H. Nickel, W. Fuhs, M. Nerding, H.P. Strunk
  "Excimer laser crystallization of amorphous silicon on metal coated glass substrates"
  Thin Solid Films **427**, 86, (2003).

- K. Brendel and N. H. Nickel
  "Optical and electronic properties of laser crystallized poly-Si"
  Solid State Phenomena, **93**, 167, (2003).

- N. H. Nickel and K. Brendel
  "Hydrogen bonding and grain boundary defects in laser crystallized poly-Si"
  Solid State Phenomena, **93**, 191, (2003).

- P. Lengsfeld, S. Brehme, K. Brendel, Ch. Genzel and N. H. Nickel
  "Raman spectroscopy of heavily doped polycrystalline and microcrystalline silicon"
  Phys. Stat. Sol. (b) **235**, 170, (2003)

- N. H. Nickel and K. Brendel
  "The role of hydrogen in lasercrystallized polycrystalline silicon"
  MRS Symp. Proc., **744**, M5.23.1 (2003).

- N. H. Nickel and K. Brendel
  "Hydrogen density-of-states in polycrystalline silicon"
  Applied Physics Letters, **82**, 3029, (2003).

- K. Brendel, N. H. Nickel, K. Lips and W. Fuhs
  "Photoluminescence of doped and undoped laser crystallized polycrystalline silicon"
  Solid State Communications, **126**, 499-502 (2003).

- N. H. Nickel and K. Brendel
  „Hydrogen density-of-states distribution in zinc oxide"
  Physical Review B, **68**, 193303 (2003).

- K. Brendel, N. H. Nickel, K. Lips and W. Fuhs
  "Electron-Spin-Resonance Investigation of laser crystallized poly-Si"
  MRS Symp. Proc., **762**, A2.3.1 (2003).

- N. H. Nickel and K. Brendel
  "Hydrogen bonding in laser crystallized poly-Si"
  MRS Symp. Proc., **762**, A16.6.1 (2003).

- N. H. Nickel and K. Brendel
  "Influence of laser crystallization on the hydrogen density-of-states distribution"
  Journal of Non-Crystalline Solids, at press (2003).

- K. Brendel, N. H. Nickel, K. Lips and W. Fuhs
  "An electron spin resonance study on laser crystallized polycrystalline silicon"
  Journal of Non-Crystalline Solids, at press (2003).

Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. W. Fuhs vom Hahn-Meitner-Institut in Berlin für die Betreuung dieser Arbeit und seine stets konstruktive Kritik.
Herrn Prof. G. Weiser möchte ich für die Bereitschaft der Übernahme des Zweitgutachtens danken.
Mein besonderer Dank geht an Herrn Dr. N. H. Nickel für intensive Betreuung dieser Arbeit. Seine Anregungen und die Diskussion mit ihm waren stets sehr fruchtbar und hilfreich.

Bei Herrn Dr. K. Lips möchte ich mich bedanken für die Betreuung im ESR-Labor und die anregenden Diskussionen. Herrn Dr. S. Brehme danke ich für die Hall-Effekt Messungen und Frau I. Sieber für zahlreiche REM-Aufnahmen. Herrn Dr. P. Reinig und Herrn Dr. F. Fenske möchte ich danken für die gesputterten *a*-Si Proben und Herrn Dr. P. Lengsfeld für die Zusammenarbeit im ersten Abschnitt meiner Promotionszeit.
Für technische Unterstützung aller Art möchte ich mich bei Herrn H. Schöppe, Frau B. Raabe, Frau D. Patzek, Frau G. Keiler, Frau K. Jakob und Frau M. Krusche bedanken.
Und natürlich danke ich der gesamten Abteilung SE1 für gute Zusammenarbeit und die schöne Arbeitsatmosphäre.

Lebenslauf

Geboren: 24.08.1973 in Buxtehude

Schulausbildung

1980 – 1984	Grundschule Neu Wulmstorf
1984 – 1986	Orientierungsstufe Neu Wulmstorf
1986 – 1993	Gymnasium Neu Wulmstorf
1993	Abitur

Zivildienst

1993 – 1994	Lebenshilfe Buxtehude

Studium

1994 – 2000	Physikstudium an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Diplomarbeitsthema: „Charakterisierung von Silizium-Heterodioden“ Arbeiten am Hahn-Meitner-Institut in Berlin und an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (W. Fuhs und G. H. Bauer)
2000	Diplom in Physik

Promotion

Seit 1.11.2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Hahn-Meitner-Institut in Berlin-Adlershof (Abteilung Silizium Photovoltaik, Prof. W. Fuhs)