

# Defekte in epitaktisch gewachsenen Silizium-Schichten (Niedertemperaturepitaxie)



Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
dem  
Fachbereich Physik  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von  
Kai Petter  
aus  
Heide/Holst.  
Marburg/Lahn, 2005

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität als Dissertation angenommen am:  
12.01.2006

Erstgutachter: Prof. Dr. Walther Fuhs

Zweitgutachter: Prof. Dr. Heinz J. Jänsch

Tag der mündlichen Prüfung: 30.01.2006

---

# INHALTSVERZEICHNIS

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Die Proben</b>	<b>4</b>
2.1	ECRCVD . . . . .	4
2.2	Vorhergehende Arbeiten . . . . .	5
2.3	Depositionparameter . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Experimentelles Vorgehen</b>	<b>8</b>
3.1	Photolumineszenz . . . . .	8
3.2	Elektron Spin Resonanz . . . . .	10
3.3	Defektätzen . . . . .	14
3.4	Hall Messungen . . . . .	15
3.5	Raman Messungen . . . . .	15
3.6	SIMS . . . . .	15
3.7	TEM . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>16</b>
4.1	Grundcharakterisierung . . . . .	16
4.2	Strukturuntersuchungen . . . . .	19
4.2.1	Ätzgruben-Typen . . . . .	22
4.2.2	Ätzgrubendichten . . . . .	32
4.3	Photolumineszenz . . . . .	34
4.3.1	Linienform und -position . . . . .	38
4.3.2	Temperaturabhängigkeit der Spektren . . . . .	41
4.3.3	Zusammenhang zwischen PL und strukturellen Defekten . . . . .	49
4.4	ESR . . . . .	52

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	iii
4.5 Ausheilexperimente . . . . .	66
4.6 Bor-dotierte Schichten . . . . .	71
<b>5 Diskussion</b>	<b>76</b>
5.1 Donatoren . . . . .	76
5.2 Strukturelle Defekte . . . . .	77
5.3 Einfluss der Defekte auf Solarzeleigenschaften . . . . .	85
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>88</b>
<b>A Probenparameter</b>	<b>90</b>

---

# KAPITEL 1

## EINLEITUNG

---

Auf Silizium basierende Dünnschichtsolarzellen stellen aufgrund der Materialeinsparung einen vielversprechenden Ansatz dar, kostengünstige Solarzellen herzustellen [1, 2]. Damit diese mit waferbasierten Solarzellen konkurrieren können, ist es jedoch erforderlich hohe Wirkungsgrade zu erzielen. Dazu ist es nötig, dass die verwendeten Siliziumschichten ein- oder polykristallin sind. Ein Konzept dies zu erreichen ist das Saatschichtkonzept [3]. Hierbei wird auf ein Glassubstrat zunächst eine polykristalline Silizium-Saatschicht aufgebracht, die dann epitaktisch, also unter Beibehaltung der kristallografischen Orientierung der Saatschicht, auf einige Mikrometer verdickt wird. Auf diese Weise erhält man eine polykristalline Siliziumschicht auf Glas, die die Basis für eine polykristalline Dünnschichtsolarzelle darstellt. Die Verwendung von Glas macht es notwendig, dass die Deposition unterhalb der Erweichungstemperatur des Glases von etwa 600°C erfolgt. In diesem Temperaturbereich ist mittels einfacher Gasphasenabscheidung ("Chemical Vapour Deposition", CVD) kein epitaktisches Wachstum möglich [4]. Diese Limitierung kann durch ionenassistierte Depositionsverfahren umgangen werden. Bei diesen Verfahren wird ein Teil der in der Wachstumskammer vorhandenen Spezies ionisiert, so dass diese durch elektrische Felder beschleunigt werden können und beim Auftreffen auf die wachsende Oberfläche kinetische Energie an diese übertragen. Dies führt zu einer Erhöhung der Mobilität der Adatome an der Wachstumsfront, so dass die Nachteile der niedrigen Substrattemperatur zumindest teilweise ausgeglichen werden können. Depositionsmethoden, die dies ausnutzen sind ionenassistierte Deposition ("Ion-Assisted Deposition", IAD) [5], Plasma unterstützte CVD ("Plasma Enhanced CVD", PECVD) [6] und Elektronenzyklotronresonanz unterstützte CVD ("Electron Cyclotron Resonance CVD", ECRCVD) [7].

Beim der Niedertemperaturepitaxie besteht jedoch generell das Problem, dass sich in den Siliziumschichten Defekte ausbilden [8, 9, 10]. Zudem wird häufig ein Zusammenbruch der Epitaxie oberhalb einer kritischen Schichtdicke beobachtet [11, 12, 9]. Aufgrund der an Defekten, wie Korngrenzen, Versetzungen oder Verunreinigungen, stattfindenden

Rekombination verringern diese die Lebensdauer und Diffusionslänge der durch Lichtstrahlung erzeugten Ladungsträger. Dies kann dazu führen, dass der Wirkungsgrad einer Solarzelle signifikant verringert wird [13, 14, 15, 16]. Am Beispiel von Versetzungen konnte gezeigt werden, dass eine Versetzungsdichte von  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  den Wirkungsgrad einer waferbasierten Solarzelle, die im versetzungsfreien Fall einen Wirkungsgrad von 15.5% hat, um absolut 1.5% auf 14% verringert [17]. Im Fall von Dünnschicht-Solarzellen einer Dicke von etwa  $2 \mu\text{m}$  macht sich dies aufgrund der geringeren Strecke, die die Ladungsträger überwinden müssen, erst bei höheren Versetzungsdichten bemerkbar. Berechnungen zeigten, dass hier eine Verringerung des Wirkungsgrades für Versetzungsdichten über  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  zu erwarten ist [18].

Wegen der negativen Effekte von Defekten auf die Qualität einer Solarzelle ist es notwendig zu untersuchen, welche Arten von Defekten in den epitaktisch gewachsenen Silizium (epi-Si) Schichten vorhanden sind. In epi-Si Schichten, die auf einer Saatschicht abgeschieden werden, können sich Defekte aus einem von der Depositionsmethode unabhängigen Grund ausbilden. Dies ergibt sich aus der epitaktischen Verdickung der Saatschicht, so dass sich Kristalldefekte, wie Korngrenzen, die in der Saatschicht vorhanden sind, in der epi-Si Schicht fortsetzen. Diese Arten von Defekten lassen sich somit nur durch eine Optimierung der Saatschicht verringern.

Thema dieser Arbeit ist es zu untersuchen, welche Arten von Defekten sich beim Wachstum von Siliziumschichten durch ECRCVD bei Substrattemperaturen unterhalb von  $600^\circ\text{C}$  ausbilden. Um diese Defekte von den durch die Saatschicht induzierten zu trennen, wurde ein Modellsystem untersucht, bei dem epi-Si Schichten auf einen c-Si Wafer abgeschieden wurden. Diese Untersuchungen können prinzipielle Beschränkungen für die Qualität der epi-Si Schichten aufzeigen und Hinweise liefern, wie die Formation der unterschiedlichen Defekte verhindert werden kann.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

In Kapitel 2 werden zunächst die untersuchten Proben und deren Deposition beschrieben, sowie Ergebnisse von vorhergehenden Untersuchungen vorgestellt.

In Kapitel 3 werden die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden eingeführt und die Messaufbauten beschrieben.

Kapitel 4 beschreibt die Messergebnisse. Dabei wird zunächst auf Hall-Effekt Messungen und Sekundärionenmassenspektroskopie eingegangen, die eine Einordnung der Proben bezüglich ihrer Ladungsträgerkonzentration und Verunreinigung mit Fremdatomen erlauben. Untersuchungen mittels Defektätzen ermöglichen es, unterschiedliche Arten von strukturellen Defekten sichtbar zu machen und deren Dichten zu bestimmen. Aus Transmissionselektronenmikroskopieuntersuchungen lassen sich genauere Aussagen über diese Defekte machen. Mittels Photolumineszenzuntersuchungen wird strahlende Rekombina-

tion über in den epi-Si Schichten vorhandene Defektniveaus untersucht. Elektronenspinresonanz wird verwendet, um paramagnetische Defektzentren in den epi-Si Schichten zu untersuchen.

Die so erhaltenen Ergebnisse werden in Kapitel 5 im Zusammenhang diskutiert und in Kapitel 6 zusammengefasst.

---

# KAPITEL 2

## DIE PROBEN

---

### 2.1 ECRCVD

Elektronenzyklotronresonanz unterstützte Gasphasenabscheidung ("Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapour Deposition", ECRCVD) ist eine Depositionsmethode, die sich dadurch auszeichnet, dass sie bei relativ geringen Temperaturen (ab 325°C [7]) epitaktisches Wachstum von Silizium ermöglicht. Dies wird dadurch erreicht, dass die Temperatur in dem Bereich, in dem das Wachstums stattfindet, lokal erhöht wird, indem durch Ionenbeschuss ein zusätzlicher Energieeintrag stattfindet. Abb. 2.1 zeigt schematisch den Aufbau der Anlage. Sie besteht aus einer Vakuumkammer, in der sich das Substrat auf einem Heiztisch befindet, einem Magneten und einer Mikrowellenquelle. Außerdem sind zwei Gaseinlässe für das Anregungsgas ( $H_2$ ) und die Prozessgase ( $SiH_4$ ,  $H_2$  und für Bor-dotierte Schichten  $B_2H_6$ ) vorhanden.

Im oberen Teil der Kammer befindet sich der Plasmaraum. Hier werden im Anregungsgas vorhandene freie Elektronen unter Ausnutzung der Elektronen-Zyklotron-Resonanz beschleunigt. Die Elektronen bewegen sich im angelegten Magnetfeld (87.5 mT) mit der Zyklotronfrequenz in zylindrischen Bahnen um die Feldlinien. Die über ein Quarzfenster eingekoppelte Mikrowelle hat gerade diese Frequenz (2.45 GHz, 1000W) und ist so polarisiert, dass das mit ihr verbundene (oszillierende) elektrische Feld senkrecht auf den magnetischen Feldlinien steht. Unter der Wirkung der Lorentzkraft werden die Elektronen auf ihren Bahnen beschleunigt, bis sie eine ausreichende Energie haben um weitere Wasserstoffatome zu ionisieren, wodurch weitere freie Elektronen entstehen, die ihrerseits beschleunigt werden. Bei geeigneten Parametern (Gasdruck, MW-Leistung) zündet im Resonanzbereich ein Plasma. Die schnellen Elektronen werden im unteren Teil der Kammer dazu verwandt die Prozessgase zu ionisieren und zu zersetzen und in Richtung des Substrats zu beschleunigen. Die hierbei entstehenden Ionen ( $SiH_3^+$ , ...) und Radikale ( $SiH_3$ , ...) treffen dann auf die Oberfläche der Probe, lagern sich dort an geeigneter Stelle an und die Schicht wächst. Die erhöhte kinetische Energie der auf der Oberfläche



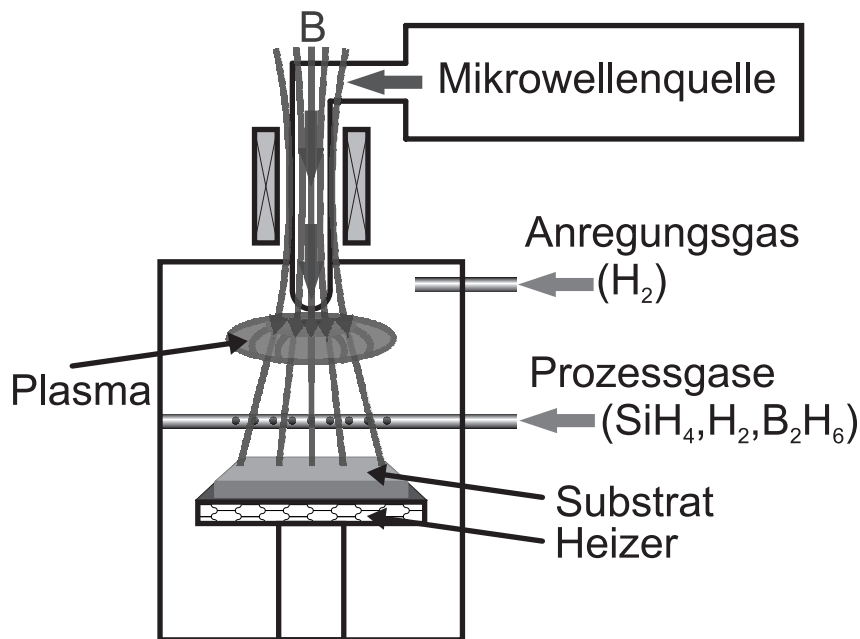


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der ECRCVD-Anlage.

auff treffenden Ionen führt zu einer Erhöhung der Mobilität der Adatome. Dies entspricht einer lokalen Temperaturerhöhung an der Wachstumsfront, so dass ein epitaktisches Wachstum bereits bei niedrigeren Substrattemperaturen möglich ist.

Der Vorteil der ECRCVD im Vergleich zu anderen Plasma unterstützten Abscheidungsverfahren (z.B. PECVD) liegt darin, dass hier das Plasma räumlich von dem Substrat getrennt ist. Liegt das Plasma räumlich nahe am Substrat, ist der Fluss der auftreffenden Ionen weitaus höher und deren Energie ist nur eingeschränkt kontrollierbar. Diese kann im Fall der ECRCVD über die Prozessparameter (MW Leistung, Gasdruck, Substrat-Vorspannung) kontrolliert werden. So liegen die Energien der auf der Oberfläche auftreffenden Ionen im Bereich von 10 bis 35 eV [19], was ausreichend ist, um das Wachstum zu unterstützen, aber noch nicht in einem Bereich liegt, in dem strukturelle Schäden erzeugt werden [20]. Zudem ist die Energieverteilung der Ionen im Falle der ECRCVD sehr schmal. Dadurch wird der Beschuss der Probe mit hochenergetischen Ionen, die überproportional stark zu einer Schädigung der Oberfläche führen, vermieden, ohne auf die für die Epitaxie nötige lokale Temperaturerhöhung verzichten zu müssen.

## 2.2 Vorhergehende Arbeiten

In vorhergehenden Arbeiten an mit ECRCVD deponierten Silizium Schichten wurde die Abhängigkeit der kristallinen Qualität von der Orientierung des c-Si Wafers untersucht.

Dabei zeigte sich, dass (100) orientierte c-Si Wafer das optimale Substrat darstellen. Auf diesem Substrattyp konnten bei einer Substrattemperatur ( $T_S$ ) von 510°C epitaktisch gewachsene Schichten mit Dicken über 2  $\mu\text{m}$  realisiert werden [21]. Für andere Orientierungen, wie (110), (111) oder (113) ist die deponierte Schicht polykristallin. Für auf (100) orientierte c-Si Wafer deponierte epi-Si Schichten konnte gezeigt werden, dass die kristalline Qualität der von der Substrattemperatur abhängig ist. Die mittels Rutherford Backscattering (RBS) bestimmte Unordnung in der epi-Si Schicht nimmt mit steigendem  $T_S$  im Bereich von 420°C bis 510°C stark ab. Für Temperaturen oberhalb von 480°C ist hierbei kein Unterschied zu einem Silizium-Einkristall zu detektieren [22].

Für  $T_S = 510^\circ\text{C}$  wurde die Ausbildung von pyramidenförmigen Bereichen aus feinkristallinem Silizium beobachtet, in denen das epitaktische Wachstum zusammengebrochen ist. Diese Bereiche wachsen mit steigender Schichtdicke und machen sich bei Schichtdicken oberhalb von 2  $\mu\text{m}$  auch in den RBS-Messungen bemerkbar. Die Dichte dieser Bereiche ist stark von der Oberflächenbehandlung des Wafers vor der Deposition abhängig. Es konnte gezeigt werden, dass ein vor der Deposition durchgeführter Dip in einer Lösung von 2% Flußsäure in Wasser zu den geringsten Pyramidendichten führt [23]. Hall-Messungen zeigten, dass die epi-Si Schichten unabhängig von den Depositionsparametern n-leitend sind und dass die Ladungsträgerdichte hauptsächlich von dem zeitlichen Abstand der Deposition von einer Kammerreinigung abhängt [24]. Bei der Kammerreinigung wird das auf die Wände der Depositionskammer deponierte Silizium abgeätzt und anschließend wiederum eine dünne Schicht Silizium darauf deponiert, um eine Kontamination durch Ausgasen von Fremdatomen aus den Kammerwänden, sowie durch Sputtern von Metallen aus den Wänden, zu verringern. Es zeigte sich jedoch, dass trotz der Vorbelegung die im Anschluss an einer Reinigung deponierten Schichten höhere Ladungsträgerkonzentrationen aufwiesen.

## 2.3 Depositionparameter

Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden (100) orientierte c-Si Wafer als Substrat verwendet, auf die Siliziumschichten im Substrattemperaturbereich von 420°C bis 595°C abgeschieden wurden. Die Schichtdicken liegen im Bereich von 0.5 bis 2  $\mu\text{m}$ . Bei jedem Abscheidevorgang wurden unterschiedlich dotierte Wafer beschichtet. Für die in dieser Arbeit besprochenen Messmethoden wurden epi-Si Schichten verwendet, die auf leicht Bor-dotierten Wafern (c-Si(p<sup>-</sup>)) oder stark Phosphor-dotierten (c-Si(n<sup>+</sup>)) Wafern abgeschieden wurden. Die Wafer wurden vor der Deposition zunächst mittels einer Standard RCA-Reinigung [25] gesäubert. Kurz vor dem Einschleusen in die Vakuumkammer wurde ein Flußsäure (HF)-Dip (30s in 2% HF:H<sub>2</sub>O) durchgeführt um das Oberflächenoxid zu entfernen und die Waferoberfläche durch Anlagerung von Wasserstoffatomen

zu passivieren. Der Basisdruck betrug  $5 \times 10^{-5}$  Pa. Vor dem Wachstumsbeginn wurde der Wafer auf den vorgeheizten Substrathalter gelegt, geerdet und 20 min unter Wasserstoffatmosphäre gehalten, um stabile thermische Verhältnisse zu erhalten und die Oberflächenpassivierung zu erhalten. Nach dem Zünden des Plasmas betrug der Druck in der Kammer 0.87 Pa, der Gasfluss des Plasmagases  $H_2$  50 sccm und der der Prozessgase  $SiH_4$  und  $H_2$  jeweils 10 sccm. Die Wachstumsrate lag bei etwa 16-20 nm/min. Die bisher genannten Parameter waren für alle untersuchten Proben gleich, die Parameter, die verändert wurden, nämlich Substrattemperatur, Wafertyp, Wachstumszeit und die daraus resultierende Schichtdicke, sind für die untersuchten Proben in Anhang A aufgelistet.

---

# KAPITEL 3

## EXPERIMENTELLES VORGEHEN

---

### 3.1 Photolumineszenz

Durch Photolumineszenz (PL) Untersuchungen kann die strahlende Rekombination in Halbleitern untersucht werden. Neben der Band-Band Rekombination, die auch in defektfreien Halbleitern zu beobachten ist, kann beim Vorhandensein von Defekten strahlende Rekombination auch über in der Bandlücke vorhandene Defektniveaus erfolgen. Die Energie der ausgesandten PL-Strahlung kann dabei Informationen über die energetische Position des Defektniveaus liefern. Für Silizium sind aufgrund der jahrzehntelangen Forschung zahlreiche PL-Banden bekannt, die teilweise spezifischen Defekten zugeordnet wurden (eine Übersicht findet sich in [26]), so dass z. T. auch Aussagen über das Vorhandensein von bestimmten Defekten möglich sind.

Abb. 3.1 zeigt schematisch den Aufbau des PL Experiments. Die Probe befindet sich dabei in einem Oxford Optistat Helium Durchfluss Kryostaten mit dem die Probe auf Temperaturen von 4K bis Raumtemperatur gebracht werden kann. Die Probe wird mit einem Argon-Ionen ( $\text{Ar}^+$ ) Laser bestrahlt, wobei standardmäßig eine Anregungswellenlänge ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) von 514 nm verwendet wurde. Durch einen Linienfilter (F1) werden die Plasmalinien, also Frequenzen, bei denen das Argon Plasma nicht zu lasen beginnt, aber trotzdem schwach leuchtet, herausgefiltert. Da diese Linien zum Teil im Bereich des aufzunehmenden Spektrums liegen, ist es essentiell, diese herauszufiltern. Durch ein Fenster gelangt das Laserlicht in den Kryostaten und auf die Probe, das dort entstehende Photolumineszenzlicht verlässt den Kryostaten durch dasselbe Fenster. Der Laserstrahl wurde dabei im allgemeinen nicht fokussiert, bevor er auf die Probe trifft. Das räumliche Laserstrahlprofil lässt sich gut durch eine gaußförmige Verteilung mit einer Halbwertsbreite von 900  $\mu\text{m}$  beschreiben. Das entstehende PL-Licht wird mit einer Linsenordnung gesammelt und auf den Eingangsspalt des Gitter-Monochromators (Amko-LTI 01-002) fokussiert. Im Monochromator zerlegt ein Gitter mit 600 Linien/mm und einer Blaze-Wellenlänge von 1250 nm das Licht spektral, die lineare Dispersion beträgt 8 nm/mm. Am Ausgangsspalt

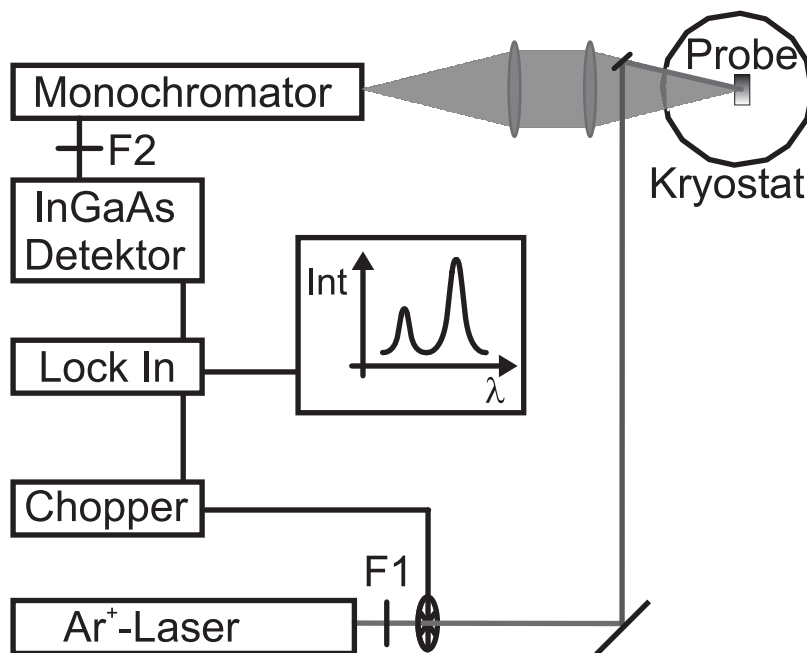


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des PL Experiments.

des Monochromators befindet sich ein Kantenfilter ( $F2$ ), der nur Licht mit  $\lambda > 850 \text{ nm}$  transmittiert und das Licht des Lasers herausfiltert, bevor die PL-Strahlung durch weitere Linsen auf den InGaAs-Detektor fokussiert wird. Dieser ist im Bereich von  $900 \text{ bis } 1700 \text{ nm}$  ( $\cong 0.75 - 1.35 \text{ eV}$ ) empfindlich. Um ein besseres Signal zu Rausch Verhältnis zu erzielen wird das Laserlicht gechoppt und der Detektor mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers ausgelesen, von dem der PC dann die Daten übernimmt. Die PL Spektren wurden standardmäßig mit Ein- und Ausgangsspaltbreiten von  $0.5 \text{ mm}$  aufgenommen. Gemäß der Dispersion des benutzten Gitters entspräche dies einer Auflösung von  $4 \text{ nm}$ . Die beobachteten Breiten der PL-Linien lagen allerdings generell über diesem Wert, was den Schluss nahelegt, dass die Auflösung geringer ist. Um dies zu überprüfen, wurde an einem externen PL-Aufbau, der über einen Doppelmonochromator verfügt, an einer Probe eine Vergleichsmessung aufgenommen. Diese Messung zeigte, dass die Breite der PL-Linien in den an unserem Aufbau aufgenommenen Spektren durch den Messaufbau verbreitert sind, da eine Linie, deren Breite bei der externen Messung  $2.5 \text{ nm}$  betrug, hier etwa  $10 \text{ nm}$  breit war. Dies zeigt, dass die Auflösung geringer ist als über die Dispersion des Gitters abgeschätzt. Nimmt man die Linienverbreiterung durch den Aufbau als Maß, so liegt die spektrale Auflösung eher bei  $10 \text{ nm}$ .

Um die Wellenlängen-/Energieskala des Aufbaus zu kalibrieren wurden die Spektrallinien einer Xenonlampe vermessen und deren Wellenlängen mit der Spektrometeranzeige verglichen. Die daraus erhaltene Abweichung  $\Delta\lambda = \lambda_{\text{Spektrometer}} - \lambda_{\text{Xenon}}$  betrug

( $17.5 \pm 1.25$ )nm. Die hieraus resultierende Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Wellenlänge liegt also bei etwa 2.5 nm. Die spektrale Antwortfunktion des Messaufbaus wurde durch Vermessen einer kalibrierten Halogenlampe bestimmt. Dazu wurde der Kryostat aus dem Aufbau entfernt und durch eine Lochblende und die sich dahinter befindende Halogenlampe ersetzt. Um hierbei den Strahlengang des eigentlichen PL Experiments möglichst gut nachzubilden, wurde die Lochblende mit einer Größe von  $1 \text{ mm}^2$  an dem Ort aufgestellt, an dem sich vorher der Anregungsbereich des Lasers auf der Probe befand. Durch Vergleich dieses kontinuierlichen Kalibrations-Spektrums und des mit dem Aufbau gemessenen, erhält man die spektrale Antwortfunktion des gesamten Aufbaus, mithilfe derer die gemessenen Spektren korrigiert wurden.

Da die untersuchten Proben ein Schichtsystem aus epi-Si Schicht und c-Si Wafer darstellen, sind die erhaltenen Spektren immer Überlagerungen des Spektrums der epi-Si Schicht und des Substrats. Für  $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$  beträgt die Eindringtiefe des Lichts (bei der die Lichtintensität auf  $1/e$  abgefallen ist) in Silizium  $0.67 \text{ }\mu\text{m}$  [27], so dass noch etwa 25% des Lichts den Wafer erreicht und somit die PL des Wafers deutlich zu erkennen sein wird. Da die Eindringtiefe stark von der Wellenlänge des Lichts abhängt, lässt sich dieser Anteil jedoch signifikant verringern, indem andere Anregungswellenlängen benutzt werden. Da sich der  $\text{Ar}^+$ -Lasers auch bei  $457 \text{ nm}$  sowie im UV-Bereich (mit mehreren Linien im Bereich von  $351\text{-}364 \text{ nm}$ ) betreiben lässt, kann man hierdurch die Eindringtiefe auf  $0.25$  bzw.  $0.01 \text{ }\mu\text{m}$  reduzieren. Dadurch verringert sich der Anteil des Lichts, das den c-Si Wafer erreicht auf 2% für  $\lambda_{\text{ex}}=457 \text{ nm}$  und wird vernachlässigbar für  $\lambda_{\text{ex}}=355 \text{ nm}$  ( $3 \cdot 10^{-44}$ ). Durch Benutzung der unterschiedlichen Wellenlängen lassen sich somit PL-Linien aus der epi-Si Schicht von denen des c-Si Wafers trennen.

## 3.2 Elektron Spin Resonanz

Bei der Elektronen Spin Resonanz (ESR) handelt es sich um eine Methode, paramagnetische elektronische Zustände zu detektieren. Dabei wird ausgenutzt, dass die Entartung von Spineigenzuständen der elektronischen Zustände durch ein äußeres Magnetfeld ( $B_0$ ) aufgehoben wird. Die sich ergebende energetische Aufspaltung  $\Delta E$  zwischen den Zuständen mit zum Magnetfeld parallelen und antiparallelen Spin beträgt für ein freies Elektron

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0, \quad (3.1)$$

wobei der g-Wert des freien Elektrons  $g_e = 2.0023$  beträgt und  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton angibt. Zwischen diesen Zuständen können durch Mikrowellenstrahlung Übergänge induziert werden. Bei einem ESR-Experiment wird die Probe, während das äußere Ma-

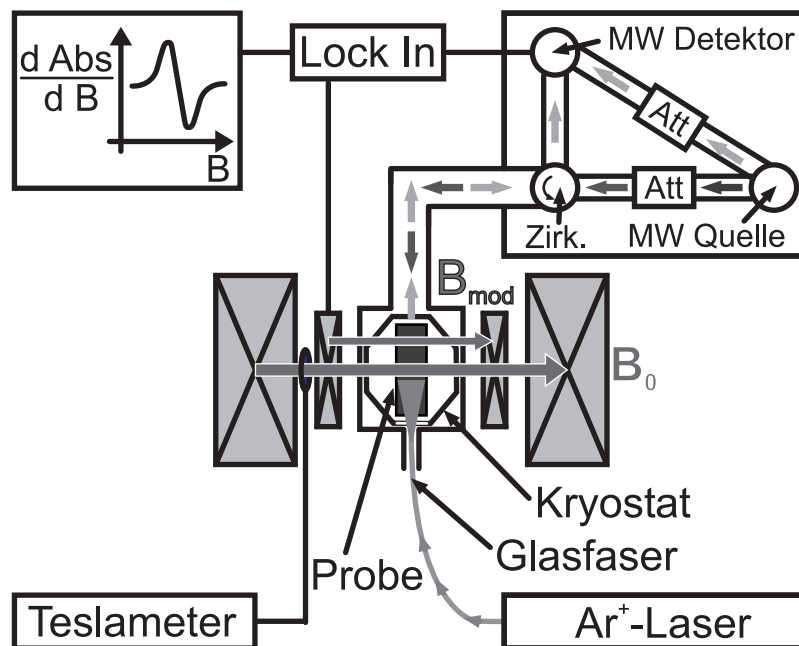


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des ESR Experiments.

gnetafeld langsam verändert wird, mit Mikrowellenstrahlung fester Energie bestrahlt. Ist die energetische Aufspaltung gleich der Mikrowellenenergie, werden zwischen den Spin-zuständen Übergänge induziert und Mikrowellenstrahlung absorbiert. Durch Messung der Absorption über dem Magnetfeld kann somit der  $g$ -Wert der betrachteten Zustände bestimmt werden. Im Festkörper ist das von außen angelegte Feld allerdings von lokalen Feldern ( $B_{\text{lok}}$ ) überlagert. Der gemessene  $g$ -Wert  $g$  unterscheidet sich daher von dem  $g$ -Wert des freien Elektrons und die Resonanzbedingung lautet

$$\Delta E = \hbar\omega_0 = g_e\mu_B(B_0 + B_{\text{lok}}) = g\mu_B B_0. \quad (3.2)$$

wobei  $\omega_0$  die Mikrowellenfrequenz bezeichnet. Dieser  $g$ -Wert ist dann spezifisch für die Umgebung, in der sich das Elektron befindet. So lassen sich z. B. Elektronen, die an Donatoratome im Silizium gebunden sind, klar von denen an gebrochenen Si-Bindungen unterscheiden. In Kristallstrukturen sind die  $g$ -Werte teilweise zudem davon abhängig, in welcher Orientierung der Kristall bzw. der elektronische Zustand zu dem Magnetfeld steht. Dann kann der  $g$ -Wert nicht mehr durch eine Zahl ausgedrückt werden, sondern muss mit einem  $g$ -Wert-Tensor beschrieben werden. Aus diesem lassen sich dann Rückschlüsse auf die Symmetrie des betrachteten Defekts machen.

Abb. 3.2 zeigt den Aufbau des ESR Experiments. Es handelt sich um ein Bruker E 580-Spektrometer. Im oberen Teil ist die Mikrowellenbrücke zu sehen, in der sich hauptsäch-

lich die Mikrowellenquelle und ein Mikrowellendetektor befindet. Die Mikrowellenquelle ist eine Gunn-Diode, die Mikrowellen (MW) im X-Band (9-10 GHz) erzeugt. Ein weiterer entscheidender Bestandteil ist der Zirkulator, der die erzeugte Mikrowelle in Richtung des zur Probe führenden Wellenleiters lenkt, die von dortaus reflektierte Mikrowellenstrahlung aber in Richtung des Detektors. Direkt zwischen MW-Quelle und Detektor befindet sich zudem der Referenz-Arm, über den ein Teil der erzeugten MW-Strahlung direkt auf den Detektor geleitet wird. Dies geschieht, um den Detektor in seinem optimalen Arbeitsbereich nutzen zu können. Über einen Abschwächer kann die auf die Probe einwirkende MW Leistung eingestellt werden. Die Probe befindet sich in einem Helium-Durchfluss-Kryostaten, der sich wiederum in einem Resonator befindet, in dem sich bei passender Wellenlänge der eingekoppelten Mikrowellenstrahlung ein stehendes Feld ausbildet. Am Ort der Probe ist das elektrische Feld annähernd gleich Null, das magnetische Feld ( $B_1$ ) hat dort ein Maximum und oszilliert senkrecht auf dem äußeren Magnetfeld ( $B_0$ ). Dieses äußere Magnetfeld ( $B_0 \simeq 340$  mT) wird von einem Elektromagneten erzeugt und durch zusätzlich an dem Resonator angebrachte Spulen moduliert ( $B_{\text{mod}}$ ), um das Signal zu Rausch Verhältnis zu erhöhen, indem das Signal mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers aufgenommen wird. In der ESR-Spektroskopie ist es üblich, direkt das gemessene Signal (entspricht der Ableitung der Absorptionskurve) und nicht dessen Integral aufzutragen.

Die Messungen wurden standardmäßig bei 5 K und bei einer Mikrowellenleistung von 0.63 mW durchgeführt, da sich bei dieser Temperatur das beste Signal zu Rausch Verhältnis erzielen lässt und man noch ausreichend weit von der Sättigung der ESR Signale entfernt ist. Das Magnetfeld wurde mit einer Frequenz von 100 kHz und einer Amplitude von 0.1 mT moduliert. Da leitende Substrate dazu führen, dass das Mikrowellenfeld verzerrt wird, wurden für die ESR Messungen die Proben verwandt, die auf hochohmigen c-Si(p<sup>-</sup>) Wafern abgeschieden wurden.

Um die absolute Spindichte zu bestimmen, muss das ESR-Signal mit einem geeigneten Standard mit bekannter Spindichte verglichen werden. Hier wurde dies mit einem Phosphor-dotierten Si-Wafer realisiert, dessen ESR-Signal aus zwei hyperfeinaufgespaltenen Linien besteht. Diese Phosphorlinien und das Signal der Probe überlappen sich nur teilweise (siehe Abb. 3.3) und sind gut zu entfalten, was es möglich macht, den Standard gleichzeitig mit der Probe zu vermessen. Dadurch kann vermieden werden, dass unterschiedliche Messbedingungen (z. B. Temperaturschwankungen, unterschiedlich gute Einkopplung der Mikrowelle) zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen. Die Dotierung des Phosphor-dotierten Wafers wurde durch Kapazitäts-Spannungs (CV) Messungen bestimmt zu  $n_p = 5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ . Unter geeigneten Messbedingungen ist das Doppel-Integral über beide hyperfeinaufgespaltene (HF) Linien proportional zu der Anzahl an Phosphoratomen in der Probe. Dies kann dann angenommen werden, wenn alle



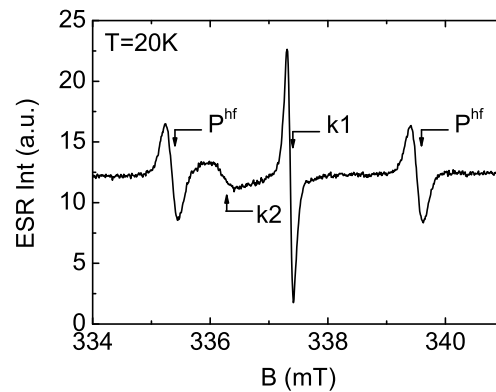


Abbildung 3.3: ESR Spektrum zur Bestimmung der Spindichte. k1 und k2 markieren die Signale aus der Probe,  $P^{hf}$  die beiden hyperfeinaufgespaltenen Phosphorlinien.

Phosphoratome besetzt sind (wird durch eine ausreichend tiefe Temperatur sichergestellt) und die Messung bei MW-Intensitäten stattfindet, bei denen das Signal weit vom Sättigungsbereich entfernt ist. Zudem muss beachtet werden, dass oberhalb bestimmter Dotierungskonzentrationen die Intensität der HF Linien sinkt und sich zwischen ihnen die Clusterlinien ausbilden, was aber erst bei weitaus höheren Konzentrationen der Fall ist ( $\geq 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  [28]). Zudem wurde davon ausgegangen, dass die Kompensation durch Akzeptoren in den Phosphor-dotierten Wafern zu vernachlässigen ist. Aus diesen Messungen wurde ein Skalierungsfaktor bestimmt, mit dem bei den im vorherigen Kapitel vorgestellten Standardparametern aufgenommene ESR Spektren in absolute Spindichten  $n_S$  der beobachteten Resonanzen umgerechnet werden können. Es gilt:

$$n_S = 9.1 \cdot 10^5 \frac{N_{\text{ESR}}}{V}, \quad (3.3)$$

wobei  $N_{\text{ESR}}$  das Doppelintegral über das ESR Signal der betreffenden Resonanz und  $V$  das Probenvolumen bezeichnet. Der Fehler in der auf diese Art bestimmten Spindichten liegt bei etwa 25% und ergibt sich aus der Ungenauigkeit der Bestimmung der Phosphorkonzentration und der Probengröße.

Für Lichtinduzierte ESR (LESR) Experimente wird der  $\text{Ar}^+$ -Laser mit einer speziellen Glasfaser in den Resonator eingekoppelt (siehe Abb. 3.2). Am Ende der Faser befindet sich eine Linse, die so aufgestellt wurde, dass die Probe möglichst gleichmäßig ausgeleuchtet ist. Die Laserleistung wurde dabei so eingestellt, dass die aus der Glasfaser austretende Leistung 25 mW beträgt. Bei einer bestrahlten Fläche von etwa  $0.5 \text{cm}^{-2}$  entspricht dies einem Photonenfluss in der Größenordnung von  $10^{17} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

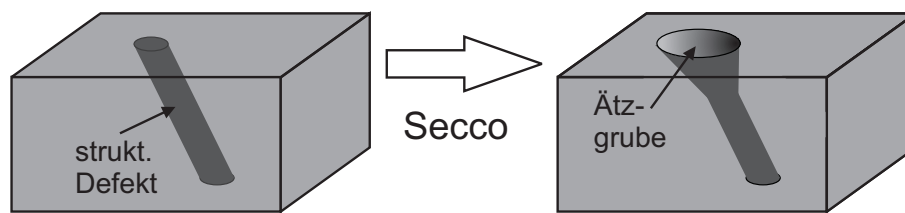


Abbildung 3.4: Prinzip des Defektätzens. Ein struktureller Defekt mit dem ihn umgebenden Spannungsfeld führt nach Ätzen mit Secco-Ätze zu einer Ätzgruben an der Oberfläche.

### 3.3 Defektätzen

Das Defektätzen ist eine Methode strukturelle Defekte im Kristall sichtbar zu machen. Dabei nutzt man aus, dass bestimmte Ätzlösungen anisotrope Ätzraten abhängig von der Verspannung im Kristall haben. Da in der Umgebung von strukturellen Defekten wie Versetzungen ein Spannungsfeld vorhanden ist, werden beim Ätzen der Proben Ätzgruben erzeugt, die dann mit geeigneten Methoden analysiert werden können. In Abb. 3.4 ist dargestellt, wie Defektätzen auf einer Siliziumoberfläche, durch die ein struktureller Defekt in einem bestimmten Winkel stößt, zur Ausbildung einer elliptischen Ätzgrube führt. Die Form und Größe der entstehenden Ätzgrube ist von den Eigenschaften des zugrundeliegenden Defekts abhängig.

In dieser Arbeit wurden die Proben mit einer Secco-Ätze behandelt, die bereits seit mehreren Jahrzehnten verwendet wird, um Defekte in kristallinem Silizium sichtbar zu machen [29]. Die verwandte Ätzlösung ist eine Mischung aus 50%iger Flußsäure (HF) und einer 0.15 molaren Lösung von Kaliumdichromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) im Verhältnis 2:1. Der Ätzvorgang geht vonstatten, indem das Kaliumdichromat die Oberfläche der Probe oxidiert und dieses Oxid anschließend von der Flußsäure weggeätzt wird. Die Ätzrate der Secco-Ätze liegt im Bereich von  $1 \mu\text{m}/\text{min}$ . Hier wurde daher eine Ätzzeit von 10 s gewählt, um sicher zu sein, dass die etwa  $1 \mu\text{m}$  dicken epi-Si Schichten nur leicht angeätzt werden. Die erhaltenen Ätzstrukturen haben Ausdehnungen von  $< 500 \text{ nm}$ . Ihre Analyse wurde in einem Raster Elektronen Mikroskop (REM) (Hitachi S4100) durchgeführt. Die auf den REM-Aufnahmen sichtbaren Ätzstrukturen wurden anhand ihrer Form und kristallografischen Ausrichtung klassifiziert und die Dichten der unterschiedlichen Typen bestimmt.

## 3.4 Hall Messungen

Die Hall-Messungen wurden bei Raumtemperatur in der van der Pauw Geometrie an den epi-Si Proben durchgeführt. Um den Einfluss des Substrats zu minimieren, wurden ebenso wie für die ESR Messungen die auf den hochohmigen c-Si(p<sup>-</sup>) Wafern abgetrennten Schichten verwendet (für weitere Details siehe [24], aus der auch einige der Hall-Messergebnisse übernommen wurden).

## 3.5 Raman Messungen

Die Raman Messungen wurden mit einem Mikroraman-System (DILOR/ISA LabRAM 010) in der Rückstreuungskonfiguration bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Anregung fand mit einem Ar<sup>+</sup> Laser mit einer Wellenlänge von 457 nm statt. Die Größe des Laserspots auf der Probe betrug etwa 1 μm<sup>2</sup>. Die Auflösung beträgt bei Benutzung dieser Wellenlänge und eines Gitters mit 1800 Linien pro mm etwa 3 cm<sup>-1</sup>.

## 3.6 SIMS

Die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) Messungen wurden durchgeführt, um die Konzentrationen von Verunreinigungen wie Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff zu bestimmen. Diese Messungen wurden von der Firma RTG Mikroanalyse GmbH in einem Cameca IMS 4f-E6 System mit 14.5 keV Cs<sup>+</sup> als Primärionen durchgeführt.

## 3.7 TEM

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Untersuchungen wurden an Proben durchgeführt, die, je nach Art der untersuchten Defekte, in der (100) oder (110) Fläche präpariert wurden. Die TEM Aufnahmen wurden an der TU Wien mit einem FEI TECNAI F20 S-TWIN Mikroskop unter Hellfeld und Dunkelfeldbedingungen, sowie im Zweistrahlfall aufgenommen.

---

# KAPITEL 4

## EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

---

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Zunächst wurden nominell undotierte epi-Si Schichten untersucht, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen ( $T_S$ ) abgeschieden wurden. Dabei zeigte sich, dass dieser Wachstumsparameter einen starken Einfluss auf die Eigenschaften der epitaktischen Schichten hat, aber auch dass die Schichten bei nominell gleichen Wachstumsparametern nicht exakt reproduzierbar waren. Um dies genauer zu untersuchen, wurde eine Serie von acht Proben bei gleichen Wachstumsparametern und einer Substrattemperatur von 560°C abgeschieden. Der Hauptteil dieser Arbeit konzentriert sich auf diese "560°C-Serie" und die Analyse von Defekten in diesen Schichten. Zudem wurden einige Untersuchungen an Bor-dotierten Schichten durchgeführt. Es wird gezeigt, dass sich Teile der Erkenntnisse, die für die nominell undotierten Schichten gewonnen wurden, direkt auf die Bor-dotierten übertragen lassen.

### 4.1 Grundcharakterisierung

Zur generellen Einordnung der epi-Si Schichten wurden an ihnen Hall-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die nominell undotierten epi-Si Schichten in allen Fällen n-leitend sind. Die sich für die "560°C-Serie" ergebenden Werte der Ladungsträgerkonzentration  $n_{\text{Hall}}$  sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Der Probenname ergibt sich aus der Substrattemperatur (560) sowie einem Index, der die Depositionsreihenfolge angibt (1-8). Eine Auflistung der untersuchten Proben und deren Depositionsparameter findet sich in Anhang A. Bereits an dieser Messung erkennt man, dass unter gleichen Prozessparametern abgeschiedene Schichten nicht die gleichen Eigenschaften haben, da die Ladungsträgerdichten in den nominell undotierten Schichten stark variieren. Diese hängt, wie erwähnt, hauptsächlich vom zeitlichen Abstand der Deposition von einer Kammerreinigung und -vorbelegung ab [24]. Im Fall der 560°C

Probenname	$n_{\text{Hall}}$ ( $10^{16}\text{cm}^{-3}$ )
S-560-1	9.50
S-560-2	0.86
S-560-3	0.33
S-560-4	0.34
S-560-5	2.52
S-560-6	1.95
S-560-7	0.47
S-560-8	0.71

Tabelle 4.1: Ladungsträgerkonzentrationen  $n_{\text{Hall}}$  der Proben der 560°C-Serie bestimmt aus Hall-Effekt-Messungen ( $T=300\text{ K}$ ). Die epi-Si Schichten sind in der durch die letzte Zahl gegebenen Reihenfolge abgeschieden worden, eine Kammerreinigung fand vor den Probe S-560-1 und S-560-6 statt. Die Depositionsparameter finden sich in Anhang A.

Serie wurde eine Reinigung vor den Proben S-560-1 und S-560-6 durchgeführt. Man erkennt, dass die epi-Si Schichten, die direkt nach der Reinigung deponiert wurden, höhere Ladungsträgerkonzentrationen aufweisen, als die danach deponierten. Da die Schichten nominell undotiert sind, kann dies nur durch eine Kontamination mit Fremdatomen erklärt werden. Um diesen Punkt genauer zu untersuchen, wurden an den Proben der 560°C Serie sowie der Probe mit der höchsten beobachteten Ladungsträgerkonzentration von  $n_{\text{Hall}} = 4.4 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$  (S-510-1) SIMS-Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Konzentration von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff in den Schichten analysiert wurde. Abb. 4.1 zeigt exemplarisch ein SIMS-Tiefenprofil der Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff einer Probe der 560°C Serie. Die Kohlenstoffkonzentration liegt innerhalb der epi-Si Schicht, als auch im Substrat unterhalb des Detektionslimits von etwa  $5 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$ , welches sich durch die Restgaskonzentration in der Messapparatur ergibt. Im Fall von Sauerstoff und Stickstoff erkennt man dahingegen eine deutlich höhere Konzentration in der epi-Si Schicht im Vergleich zu dem c-Si Wafer. Weiterhin erkennt man für alle drei Elemente eine deutliche Erhöhung der Konzentration an der epi-Si/c-Si Grenzfläche, was auf eine Kontamination des Wafers zu Beginn der Deposition hinweist. Die erhöhte Konzentration an der Oberfläche der epi-Si Schicht entsteht durch die Lagerung an Raumluft.

Abb. 4.2(a) zeigt die mittlere Verunreinigungskonzentrationen in den epi-Si Schichten in Abhängigkeit von  $n_{\text{Hall}}$ . Die Konzentration von Kohlenstoff ist dabei in allen Proben der 560°C Serie unterhalb des Detektionslimits. Einzig in der Probe S-510-1 ist die Konzentration signifikant höher ( $1 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ). Die Stickstoffkonzentration  $[\text{N}]$  ist in allen Proben sehr hoch und liegt bei  $1 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ . Mit steigendem  $n_{\text{Hall}}$  ist eine Tendenz zu erkennen, dass  $[\text{N}]$  leicht ansteigt. Die deutlichste Abhängigkeit ist jedoch bei der

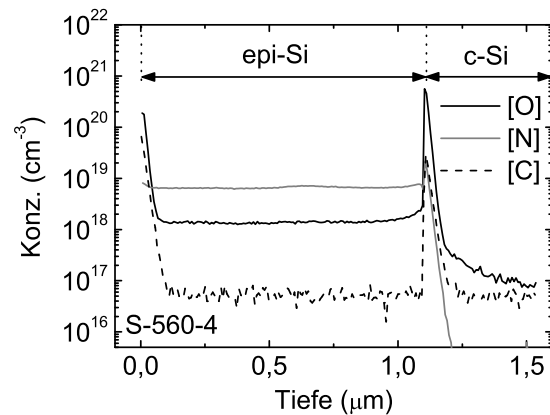


Abbildung 4.1: Exemplarisches SIMS-Tiefenprofil (S-560-4). Die Stickstoffkonzentration [N] in der epi-Si Schicht liegt bei etwa  $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , die Sauerstoffkonzentration [O] bei  $1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  und die Kohlenstoffkonzentration [C] unter der Nachweisgrenze von etwa  $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ . Für alle Elemente ist an der epi-Si/c-Si Grenzfläche und an der Oberfläche der epi-Si Schicht eine höhere Konzentration als in der epi-Si Schicht zu erkennen.

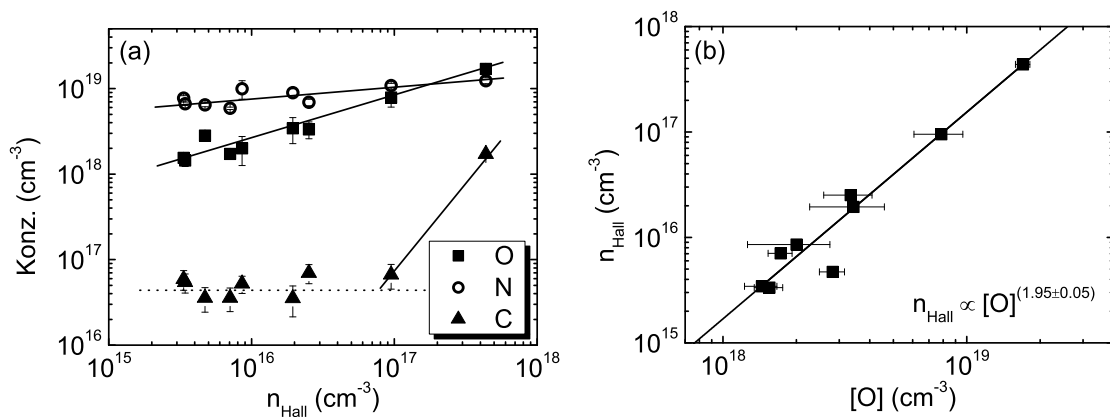


Abbildung 4.2: (a) Abhängigkeit der mittleren Konzentrationen von Sauerstoff [O], Stickstoff [N] und Kohlenstoff [C] in der epi-Si Schicht von der Ladungsträgerkonzentration  $n_{\text{Hall}}$ . Die durchgezogenen Linien dienen der Orientierung, die gestrichelte Linie gibt das Detektionslimit für [C] an. (b) Abhängigkeit  $n_{\text{Hall}}$  von [O]. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mit einer Potenzfunktion, der einen näherungsweise quadratischen Zusammenhang ergibt ( $n_{\text{Hall}} \propto [\text{O}]^{(1.95 \pm 0.05)}$ ).

Betrachtung der Sauerstoffkonzentration  $[O]$  zu erkennen. Diese steigt in dem beobachteten Bereich um eine Größenordnung von etwa  $1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  auf  $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ . Um diese Abhängigkeit genauer zu untersuchen, ist in Abb. 4.2(b) dieser Zusammenhang nochmal dargestellt, wobei nun  $n_{\text{Hall}}$  gegen  $[O]$  aufgetragen ist. Passt man die Messwerte mit einer Potenzfunktion an, so ergibt sich, dass  $n_{\text{Hall}}$  näherungsweise quadratisch mit  $[O]$  zusammenhängt ( $n_{\text{Hall}} \propto [O]^{(1.95 \pm 0.05)}$ ). Solch ein quadratischer Zusammenhang zwischen  $[O]$  und der Defektdichte tritt z. B. bei der Bildung eines Defektkomplexes, der zwei Sauerstoffatome beinhaltet, auf [30, 31]. Dies kann als Hinweis genommen werden, dass zur Ausbildung des für die n-Leitung verantwortliche Donator zwei Sauerstoffatome nötig sind.

Die Ausbildung von donatorartigen Zuständen durch eine Verunreinigung mit Sauerstoff oder Stickstoff ist ein bekanntes Phänomen. Dabei sind insbesondere die mit Sauerstoff verbundenen "Thermal Donors" (TDs) oder "New Donors" (NDs), die durch Tempern von sauerstoffreichem, kohlenstoffarmen Silizium im Temperaturbereich von 450 bis 700°C erzeugt werden können, zu erwähnen [32]. Stickstoff kann ebenso als Donator fungieren, da er in derselben Hauptgruppe liegt wie Phosphor und Arsen. Allerdings ist dieser kein sehr effektiver Dotant, da meist nur etwa 1% der eingebrachten Stickstoffatome in der interstitiellen Konfiguration vorliegen und aktive Donatoren sind [33]. Der Großteil der Stickstoffatome liegt als N-N Paare, die kovalent an Silizium Atome gebunden sind, vor [34] und ist elektronisch inaktiv. Abgesehen hiervon wurden auch flache Donatoren beobachtet, die Stickstoff-Sauerstoff-Komplexen zugeordnet wurden [35]. Diese Donortypen wurden teilweise intensiv durch PL und ESR untersucht. Inwieweit diese Untersuchungsmethoden Schlüsse über die in den epi-Si Schichten vorhandenen Donatoren zulassen, wird in den Kapiteln 4.3 und 4.4 diskutiert.

## 4.2 Strukturuntersuchungen

Abgesehen von Verunreinigungen der Schichten durch Fremdatome spielt für die Qualität der epi-Si Schichten auch deren strukturelle Qualität eine wichtige Rolle. Eine erste Bewertung lässt sich dabei durch eine Untersuchung der Oberfläche der epitaktischen Schichten im REM durchführen. In den so erhaltenen Aufnahmen lässt sich erkennen, ob das Wachstum epitaktisch erfolgte oder die erhaltene Schicht (lokal) eine feinkristalline Struktur hat. Abb. 4.3 zeigt Aufnahmen typischer Oberflächenstrukturen von Proben, die bei verschiedenen  $T_S$  gewachsen wurden.

Für  $T_S < 500^\circ\text{C}$  erhält man, wie in Abb. 4.3(a) gezeigt, eine stark gestörte Oberfläche, was darauf hinweist, dass die Schicht in diesem Fall kein Einkristall ist, sondern in weiten Bereichen feinkristallin ist. Bei Erhöhung von  $T_S$  auf  $510^\circ\text{C}$  sind weite Teile der

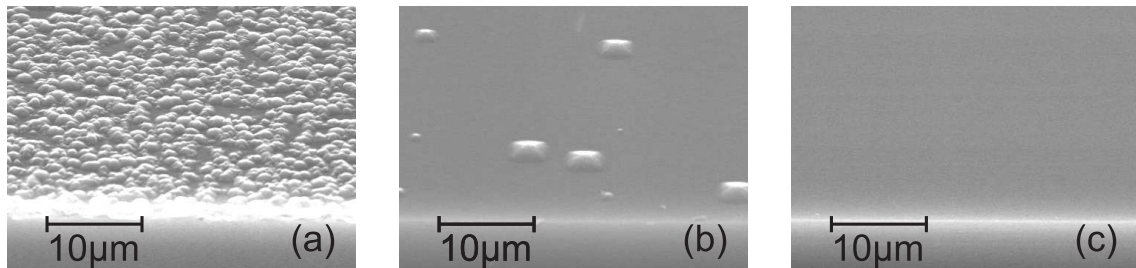


Abbildung 4.3: REM Aufnahmen der Oberfläche bei unterschiedlicher  $T_S$  gewachsener epi-Si Schichten (a)  $T_S = 420^\circ\text{C}$  (b)  $T_S = 510^\circ\text{C}$  (c)  $T_S = 560^\circ\text{C}$

Schicht epitaktisch gewachsen, man erhält jedoch Bereiche in denen lokal die Epitaxie zusammengebrochen ist. Diese Bereiche äußern sich in den in Abb. 4.3(b) sichtbaren pyramidenförmigen Erhebungen, die wie in Kap. 2.2 beschrieben bereits in früheren Arbeiten untersucht wurden. Erhöht man  $T_S$  auf  $560^\circ\text{C}$ , so nimmt die Dichte der Pyramiden stark ab, sie lassen sich nur noch vereinzelt in einer ansonsten störungsfreien Oberfläche beobachten. Aus diesen Untersuchungen lässt sich jedoch noch keine Aussage darüber machen, ob in den bei  $T_S = 560^\circ\text{C}$  deponierten epi-Si Schichten weitere strukturelle Defekte vorhanden sind, die in diesen Aufnahmen nicht sichtbar sind. Solche Defekte, wie Versetzungen oder Stapelfehler, lassen sich jedoch durch Defektätzen sichtbar machen. Die dabei entstehenden Ätzgruben lassen sich dann in einem REM beobachten.

Abb. 4.4 zeigt einen Überblick über die so beobachteten Ätzgruben. Das darin definierte Koordinatensystem wird von nun an in allen Betrachtungen so beibehalten, d.h. die Z bzw. [001] Richtung zeigt aus der Oberfläche der epi-Si Schicht heraus und deren Oberfläche ist somit die (001)-Fläche bzw. Z-Ebene. In Abb. 4.4(a) erkennt man zunächst eine sehr große Ätzstruktur (P), die auf die zuvor erwähnten, bereits im ungeätzten Zustand sichtbaren, pyramidenförmigen Erhebungen zurückzuführen ist. In Abb. 4.4(b) sind Ätzgruben zu sehen, die durch strukturelle Defekte, die im ungeätzten Zustand nicht zu erkennen sind, hervorgerufen werden. Neben kreis- (R) und linienförmigen (L) Ätzstrukturen lassen sich auf der Aufnahme eine Vielzahl an elliptischen Ätzgruben finden. Die elliptischen Ätzgruben können anhand ihrer Größe und kristallografischen Ausrichtung in Gruppen (E1, E2, D) eingeteilt werden. Einige dieser elliptischen Ätzgruben (E2, D) treten dabei häufig in Paaren mit festem Abstand auf, wie in Abb. 4.4(b) durch die Markierungen angedeutet. In einigen Proben wurden zudem Paare von Ätzgruben beobachtet, deren Abstand und kristallografische Ausrichtung dieselbe wie im Fall der E2-Ätzgruben-Paare ist, wobei die einzelnen Ätzgruben sich jedoch in ihrer Form von den E2-Ätzgruben unterscheiden (Abb. 4.4(c)/(d)). Diese Ätzgruben werden daher als E2b bezeichnet. Ein weiterer Ätzgrubentyp, der in einigen Proben beobachtet wurde, ist der in Abb. 4.4(e) gezeigte E3. Im Folgenden wird nun genauer auf die einzelnen



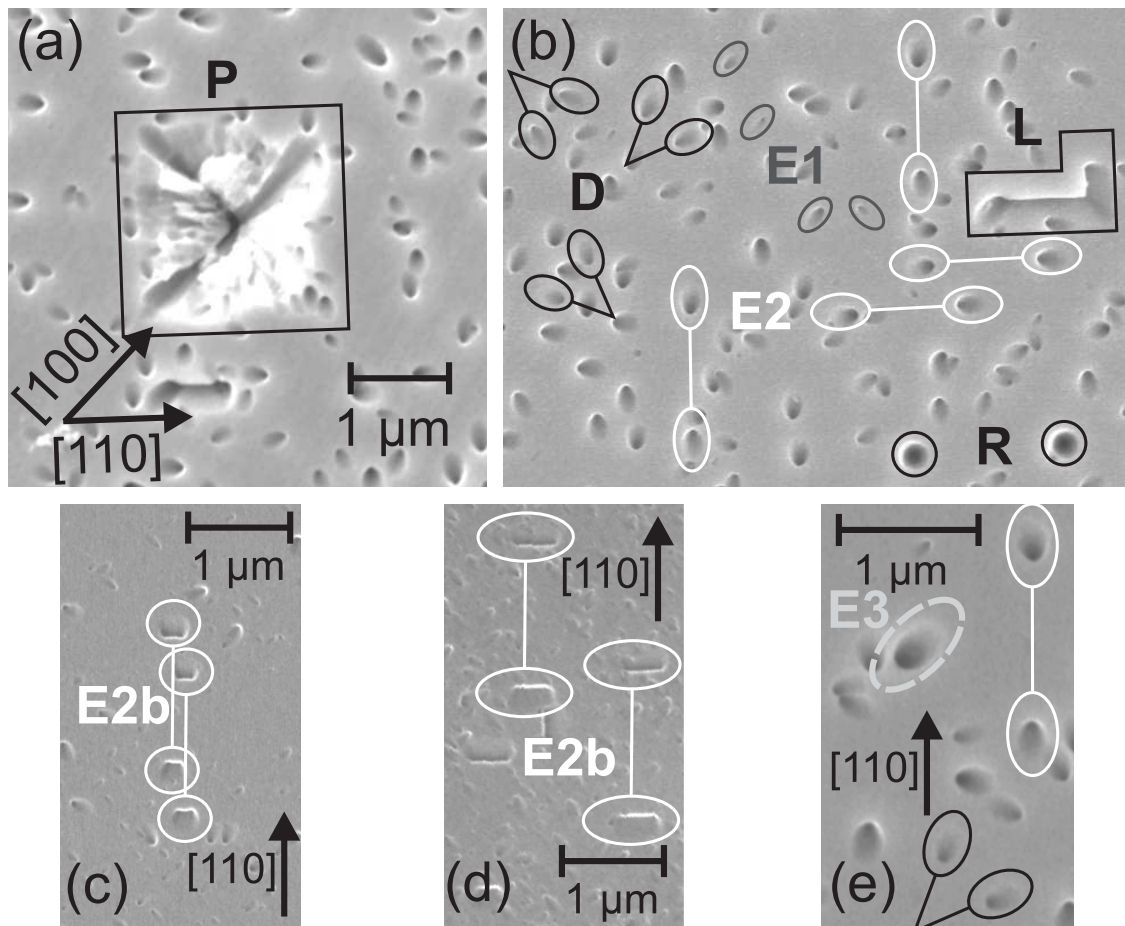


Abbildung 4.4: Übersicht über die nach Secco-Ätzen undotierter epi-Si Schichten ( $T_S=560^\circ\text{C}$ ) sichtbaren Ätzgrubentypen. Beispielhaft sind einige der Ätzgruben gemäß ihrer Einteilung in unterschiedliche Gruppen markiert. Die Skala und kristallografische Ausrichtung in (a) ist auch für (b) gültig.

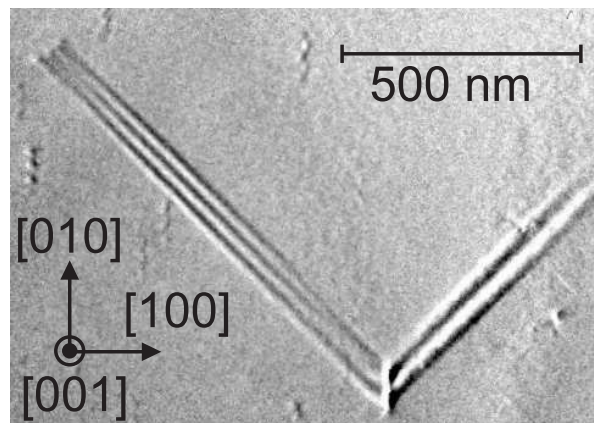


Abbildung 4.5: Aufsichts-TEM-Aufnahme eines L-Defekts. Der gezeigte Defekt hat eine Ausdehnung im  $\mu\text{m}$  Bereich und ist in die  $\langle 110 \rangle$  Richtungen ausgerichtet. Die zusätzlich sichtbaren in die  $\langle 100 \rangle$  Richtungen ausgerichteten kurzen Linien entsprechen den E1-Defekten, die später diskutiert werden.

Ätzgrubentypen eingegangen und dargestellt, welche Schlussfolgerungen man aus deren Formen und Richtungen über die zugrundeliegenden Defekte ziehen kann. Diese Betrachtungen machen es möglich, die Ätzstrukturen Defekten, die in TEM Aufnahmen beobachtet wurden, zuzuordnen und aus den Ätzgrubendichten die Dichten der einzelnen Defekttypen in den epi-Si Schichten zu bestimmen.

### 4.2.1 Ätzgruben-Typen

#### L-Ätzgruben

Die L-Ätzstrukturen sind linienförmig und liegen in den  $\langle 110 \rangle$  Richtungen. Die Länge der Ätzgruben nimmt Werte bis zu mehreren  $\mu\text{m}$  an. In TEM Aufnahmen (Abb. 4.5) lassen sich Defekte beobachten, die dieselbe Ausrichtung und Ausdehnung haben und von nun an als L-Defekte bezeichnet werden. Diese zeigen einen für Stapelfehler typischen Kontrast [36]. Stapelfehler im fcc-Gitter liegen in den  $\{111\}$  Ebenen. Dies ist in Übereinstimmung mit der  $\langle 110 \rangle$  Ausrichtung der L-Ätzgruben, da die Schnittlinie der  $\{111\}$  Flächen mit der  $[001]$  Ebene die  $\langle 110 \rangle$  Richtungen sind, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei den L-Defekten um Stapelfehler handelt.

#### R-Ätzgruben

Die R-Ätzgruben sind kreisförmig mit einem Durchmesser von etwa 300 nm. Die Querschnitts-TEM Aufnahme in Abb.4.6 zeigt einen Defekt der nahe der epi-Si/c-Si Grenzfläche

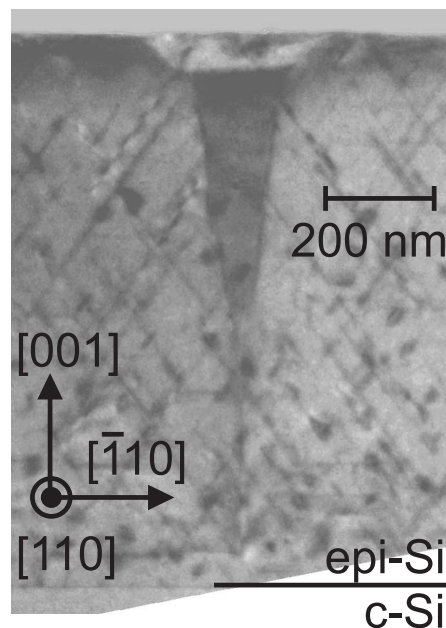


Abbildung 4.6: Querschnitts-TEM-Aufnahme eines R-Defekts. Die Aufnahme wurde an einer geätzten Probe erstellt. In der Nähe der Oberfläche der epi-Si Schicht erkennt man eine Ätzgrube, die einen Durchmesser von etwa 300 nm hat. Die zusätzlich sichtbaren Liniendefekte sind die E1 Defekte, die später diskutiert werden.

beginnt, senkrecht zur Grenzfläche ausgerichtet ist und zu einer etwa 300 nm großen Ätzgrube führt. Daher kann dieser Defekt als Ursache der R-Ätzgruben angesehen werden. Genauere Untersuchungen zur Identifizierung dieses Defekts wurden jedoch nicht durchgeführt, da dessen Dichte i. A. sehr gering ist.

### P-Ätzgruben

Die P-Ätzgruben sind ausgedehnte, näherungsweise quadratische Ätzgruben, deren Kanten parallel zu den  $\langle 110 \rangle$  Richtungen liegen. Sie haben ihren Ursprung in den ausgedehnten Defekten, die bereits im ungeätzten Zustand als pyramidenförmige Erhebungen sichtbar sind (siehe Abb.4.3(b)). Durch TEM Untersuchungen [22] konnte gezeigt werden, dass die pyramidenförmigen Erhebungen ihren Ursprung in ausgedehnten Defekten haben. Innerhalb der Defekte befindet sich feinkristallines Material begrenzt durch einen Bereich mit hoher Dichte an Stapelfehlern. Abb. 4.7 zeigt eine Aufsichts-TEM Aufnahme eines solchen Defekts, in der man um den zentralen Bereich zahlreiche L-Defekte, die Stapelfehlern zugeordnet wurden, erkennt.

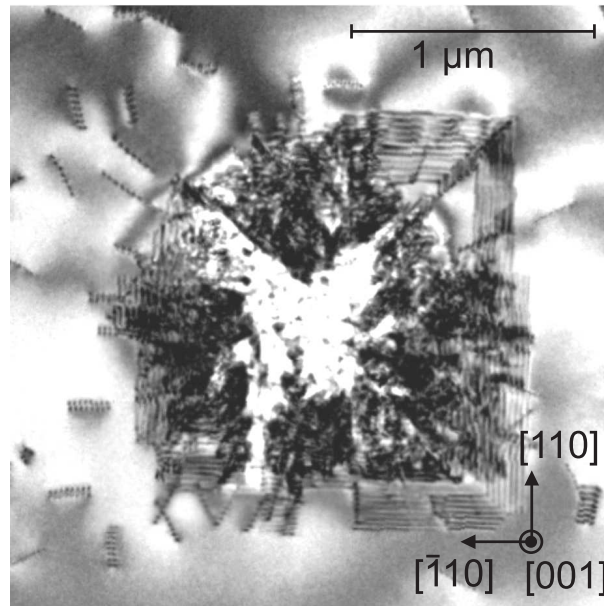


Abbildung 4.7: Aufsichts-TEM Aufnahme eines P-Defekts. Um den zentralen Bereich erkennt man L-Defekte, die Stapelfehlern zugeordnet wurden. Bei den ebenfalls sichtbaren Liniendefekte handelt es sich um E2 und D Defekte.

### E1-Ätzgruben

Mit E1 werden elliptische Ätzgruben bezeichnet, deren Hauptachse parallel zu  $\langle 100 \rangle$  liegt und die in dieser Richtung eine Ausdehnung von etwa 200 nm haben (siehe Abb. 4.4(b)). Aus der Ausrichtung der Ellipsen auf der Oberfläche lässt sich bereits eine wichtige Information über die Ausrichtung der für die Ätzgruben verantwortlichen Defekte ziehen. Da die Hauptachse der Ellipse parallel zu der Projektion des Liniendefekts auf die Oberfläche ((001)-Ebene) ist, lässt sich schließen, dass sich die Richtung des Defekts in der Form  $\langle 10z \rangle$  schreiben lässt, wobei z andeuten soll, dass sich die Z-Komponente der Richtung aus dieser Betrachtung nicht bestimmen lässt. Um diese zu bestimmen, wurden TEM Untersuchungen an einer Probe mit hoher E1-Dichte durchgeführt. Die Präparate wurden parallel zu der (100) Fläche erstellt. Auf der Aufnahme (Abb. 4.8(a)) erkennt man eine Vielzahl von Defekten, deren Projektion auf die (100) Ebene zum in die [001] (weiße durchgezogene Rechtecke) und die [001] Richtungen (weiß gepunktet) ausgerichtet ist. Geht man davon aus, dass es sich um dieselben Defekte handelt, so zeigt dies, dass sie in einer  $\langle 101 \rangle$  Richtung liegen, was mit der aus den Ätzgruben bestimmten Richtung  $\langle 10z \rangle$  in Übereinstimmung ist. Da keine anderen Defekttypen in den TEM Aufnahmen zu erkennen waren und die beobachteten Defekte zu Ätzgruben führen (siehe Abb. 4.8(b)), ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Defekte für die E1 Ätzgruben verantwortlich sind. Da in den TEM Aufnahmen in diesem Fall keine Defektlinien be-

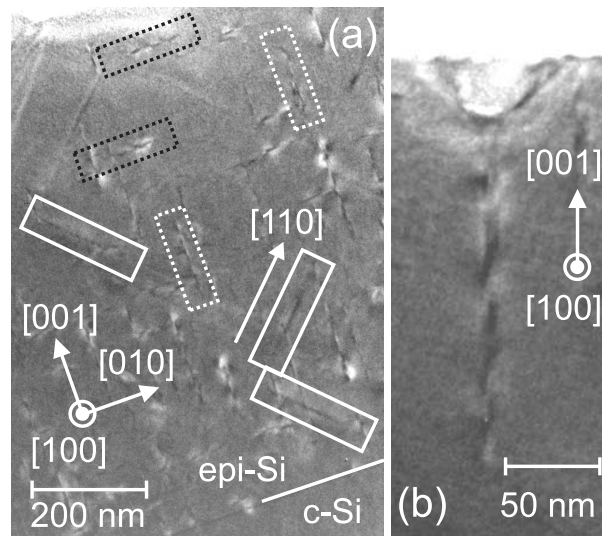


Abbildung 4.8: (a) Querschnitts-TEM-Aufnahme der E1-Defekte, deren Projektion auf die (100) Ebene in der [110] Richtung (weiße Rechtecke), der [001] Richtung (weiß gepunktet) oder parallel zur epi-Si/c-Si Grenzfläche in der [010] Richtung liegt. (b) Detailaufnahme eines E1-Defekts an dessen Durchstoßpunkt durch die Oberfläche der epi-Si Schicht eine Ätzgrube sichtbar ist.

obachtet wurden, die von der Grenzfläche bis zur Oberfläche reichen, ist anzunehmen, dass diese Defekte nicht von der Grenzfläche aus wachsen, sondern sich innerhalb der Schicht bilden. Ein weiterer Hinweis hierauf ist die Tatsache, dass hier auch Defektlinien beobachtet wurden (schwarz gepunktete Rechtecke), die parallel zu der Grenzfläche liegen und somit nicht an der Grenzfläche beginnen können.

### E2-Ätzgruben

Die E2 Ätzgruben haben ebenso eine elliptische Form, sind aber größer als E1 mit einer Länge von etwa 300 nm. Die Hauptachse ist im Gegensatz zu E1 entlang  $\langle 110 \rangle$  ausgerichtet, so dass man mit einer zum Fall von E1 analogen Überlegung schließen kann, dass der zugrundeliegende Defekt eine Ausrichtung der Form  $\langle 11z \rangle$  haben muss. In diesem Fall lässt sich jedoch die fehlende Z-Komponente direkt anhand der Ätzgruben abschätzen, da die E2-Ätzgruben, wie in Abb. 4.9(b) angedeutet, häufig in Paaren auftreten. Die Partner befinden sich dabei auf einer  $\langle 110 \rangle$  Linie und sind entgegengesetzt ausgerichtet. Der Abstand der Partner  $r_{E2}$  hängt von der Schichtdicke  $d_S$  ab (s. Abb. 4.9).  $r_{E2}$  unterliegt bei den einzelnen Proben einer gewissen Schwankung, was durch die vertikalen Linien an den einzelnen Messpunkten, die den Mittelwert der beobachteten Abstände darstellen, gekennzeichnet ist. Der näherungsweise lineare Zusammenhang

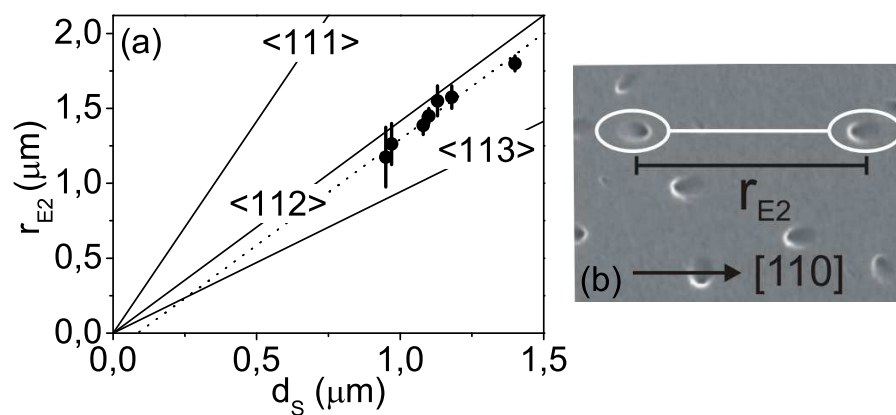


Abbildung 4.9: (a) Abstände  $r_{E2}$  der E2-Ätzgruben Partner in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d_s$  (geschlossene Kreise), sowie deren Schwankung (senkrechte Linien). Die durchgezogenen Linien zeigen den zu erwartenden Zusammenhang zwischen  $r_{E2}$  und  $d_s$  für Defektpaare, die an der epi-Si/c-Si Grenzfläche beginnen und in die angegebenen Richtungen wachsen. Die gestrichelte Linie ergibt sich als beste Anpassung für Defekte, die in der  $\langle 112 \rangle$  Richtung liegen, jedoch nicht direkt an der Grenzfläche beginnen. (b) REM-Aufnahme eines E2-Ätzgruben-Paares, auf der der Paarabstand  $r_{E2}$  eingezeichnet ist.

zwischen  $r_{E2}$  und  $d_S$  weist darauf hin, dass alle Defektpaare im selben Abstand von der epi-Si/c-Si Grenzfläche zu wachsen beginnen. Für Defektpaare, deren Ursprung die Grenzfläche selbst ist, kann man die zu erwarteten Ätzgrubenabstände für unterschiedliche Ausrichtungen berechnen (durchgezogene Linien in Abb. 4.9). Man erkennt, dass die beste Übereinstimmung für die  $\langle 112 \rangle$  Richtung gegeben ist, wobei allerdings eine leichte systematische Abweichung der Mittelwerte hin zu kleineren Abständen gegeben ist. Dieses Verhalten lässt sich erklären, indem man annimmt, dass die Defektpaare zwar in die  $\langle 112 \rangle$  Richtungen wachsen, sie ihren Ursprung aber in einem gewissen Abstand zur epi-Si/c-Si Grenzfläche haben. Die gestichelte Linie ist eine Anpassung unter dieser Voraussetzung, aus der sich ein mittlerer Abstand des Ursprungs von der Grenzfläche von etwa 80 nm ergibt.

Um genaueren Einblick in dieses Verhalten zu bekommen, wurden an einer Probe mit hoher E2 Dichte TEM Untersuchungen durchgeführt. Abb. 4.10(a) zeigt eine TEM Aufnahme dieser Probe, die in der (110) Ebene präpariert wurde. Man erkennt zwei Paare von Liniendefekten, die in der  $\langle 112 \rangle$  Richtung liegen. Dass diese Defekte zu Ätzgruben führen, ist in Abb. 4.10(b) gezeigt. Die Ätzgrube ist in diesem Fall kleiner als in dem REM-Aufnahmen, da die Ätzzeit für die TEM Proben verringert wurde. Entgegen der zuvor gemachten Annahme haben die Defekte ihren Ursprung an der epi-Si/c-Si Grenzfläche. Es ist jedoch zu beobachten, dass einer der Partner zunächst in eine andere Richtung wächst (ungefähr  $\langle 116 \rangle$ ), bevor er in die  $\langle 112 \rangle$  Richtung abknickt. Dieser Bereich wird daher von nun an als  $\langle 116 \rangle$ -Bereich bezeichnet. Dieser Knick führt zu einer Verringerung von  $r_{E2}$ . Unter Berücksichtigung dieses Knicks lässt sich aus der durch die gestichelte Linie in Abb. 4.9 gezeigten linearen Anpassung der mittlere Abstand  $\bar{r}_K$  bestimmen zu 230 nm, was gut mit dem in Abb. 4.10(a) beobachteten Abstand übereinstimmt. Der Abstand dieses Knickes  $r_K$  von der epi-Si/c-Si Grenzfläche variiert dabei deutlich, was durch die gepunkteten Linien in Abb. 4.10(a) angedeutet ist. Dies führt zu der Schwankung von  $r_{E2}$  in Abb. 4.9. Die in Abb. 4.9 gezeigten Ergebnisse sind daher im Einklang mit der Annahme, dass die in Abb. 4.10 gezeigten Defekte Ursprung der E2-Ätzgruben sind. Im folgenden werden diese Defekte daher als E2-Defekte bezeichnet.

Da die  $\langle 112 \rangle$  Ausrichtung eine typische Richtung für Versetzungen im fcc-Gitter ist [37], wurde genauer untersucht, ob und wenn ja um was für einen Typ von Versetzungen es sich handelt. Ein wichtiger Parameter bei der Klassifizierung von Versetzungen ist der Burgersvektor  $\vec{b}$ . Dieser lässt sich durch TEM-Beugungskontrastbilder im Zweistrahlfall bestimmen. Hierbei gilt, dass der Kontrast einer Versetzung verschwindet, wenn  $\vec{b}$  senkrecht auf dem Beugungsvektor  $\vec{g}$  steht. Daher kann die Richtung von  $\vec{b}$  bestimmt werden, indem zwei unterschiedliche Werte für  $\vec{g}$  gefunden werden, bei denen die Versetzung nicht sichtbar ist, so dass man die Richtung von  $\vec{b}$  dann durch  $\vec{b} = \vec{g}_1 \times \vec{g}_2$  bestimmt werden kann. In Abb.4.11(a) und (b) sind zwei Aufnahmen gezeigt, in denen die Versetzung

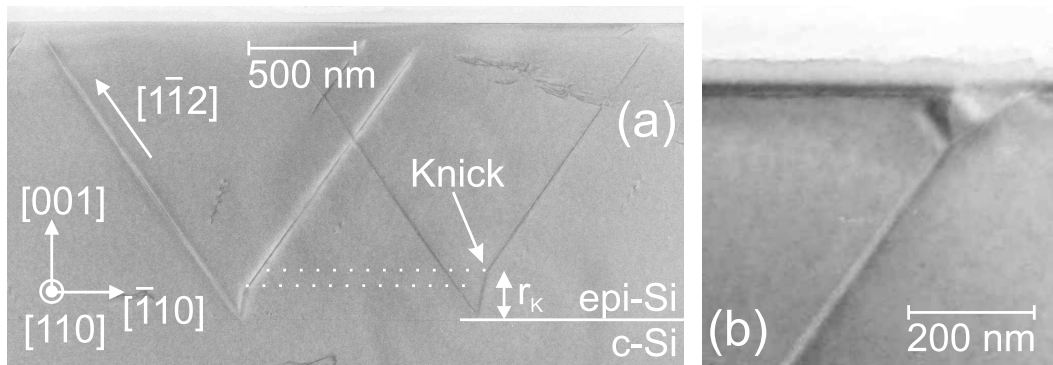


Abbildung 4.10: Querschnitts-TEM-Aufnahme der E2-Defekte. (a) In dieser ungeätzten Probe erkennt man zwei Paare von Liniendefekten, die eine  $\langle 112 \rangle$  Orientierung haben. In der Nähe der epi-Si/c-Si Grenzfläche zeigt sich in beiden Fällen ein Knick, unterhalb dessen die Defektlinie eine andere Richtung hat (ungefähr  $\langle 116 \rangle$ ). Der Abstand des Knickes zur Grenzfläche  $r_K$  ist durch die gepunkteten Linien angedeutet. (b) Ist die Oberfläche der Probe angeätzt zeigt sich im Bereich, in dem eine der Defektlinien durch die Oberfläche stößt, eine Ätzgrube.

im  $\langle 116 \rangle$ -Bereich nicht zu erkennen ist. Die entsprechenden Beugungsvektoren sind  $[00-4]$  und  $[1-1-3]$ . Hieraus ergibt sich für den Burgersvektor eine Richtung von  $[110]$ . Da die Defektlinie in der  $(110)$  Fläche liegt, steht der Burgersvektor senkrecht auf der Defektrichtung, es handelt sich somit um eine Stufenversetzung. Da im fcc-Gitter der Burgersvektor einer perfekten Versetzung in die  $\langle 110 \rangle$  Richtung zeigt [37], lässt sich schließen, dass es sich im  $\langle 116 \rangle$ -Bereich um eine perfekte Stufenversetzung handelt. Im Bereich, in dem die Defektlinie in der  $\langle 112 \rangle$  Richtung liegt, verschwindet der Kontrast jedoch in keinem der Fälle. Dies zeigt, dass der Burgersvektor hier eine andere Richtung als  $[110]$  haben muss. Da der Burgersvektor einer Versetzungslinie auch bei Richtungsänderungen erhalten bleiben muss, kann dieses Verhalten nur durch ein Aufspalten der Versetzungslinie in zwei partielle Versetzungen erklärt werden. Wie in [37] beschrieben, liegt der Burgersvektor solcher partiellen Versetzungen entlang der  $\langle 112 \rangle$  Richtungen, welche auf keiner der benutzten Beugungsvektoren senkrecht steht und die Versetzungslinien somit sichtbar sind. Um zu verifizieren, dass eine solche Aufspaltung stattfindet, wurde eine Dunkelfeldaufnahme der Region um den Knick angefertigt, für die die Probe etwas gedreht wurde (Abb. 4.11(c)). In dieser Aufnahme erkennt man, dass die Versetzungslinie im  $\langle 116 \rangle$ -Bereich aus einer einzelnen Linie besteht (schwarzer Pfeil), während in den Bereichen, in dem der Defekt in der  $\langle 112 \rangle$  Richtung liegt, zwei Linien erkennbar sind (weiße Pfeile). Dies bestätigt, dass es sich hier um partielle Versetzungen handelt. Wie in [38] beschrieben, bilden sich partielle Versetzungen aus, da dies die elastische Energie des Kristalls reduziert. Ein Aufspalten von perfekten Verset-



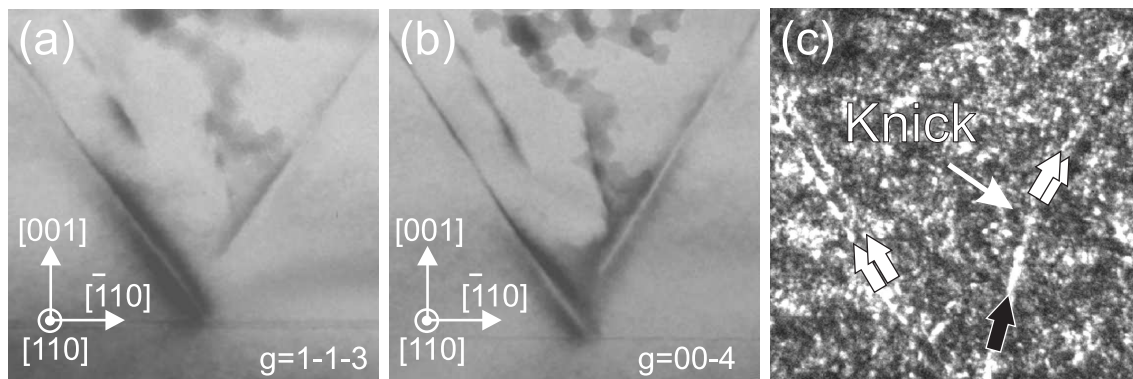


Abbildung 4.11: (a), (b) Beugungskontrastaufnahmen der E2-Defekte. Der jeweilige Beugungsvektor  $\vec{g}$  ist angegeben. In beiden Fällen ist die Defektlinie im Bereich zwischen der epi-Si/c-Si Grenzfläche und dem Knick im Gegensatz zu Abb. 4.10 nicht zu erkennen. (c) Weak-Beam TEM-Aufnahme des Bereichs um den Knick. Die Pfeile zeigen an, in welchem Bereich der Defekt aus einer (schwarzer Pfeil) bzw. aus zwei parallelen Linien (weiße Pfeile) besteht.

zungen ist allerdings nur möglich, wenn sich die Versetzungslinie in einer Gleitebene des Kristalls liegt. Im fcc Gitter sind dies die  $\{111\}$  Ebenen [39]. Da die  $\langle 112 \rangle$  Richtung in einer solchen Ebene liegt, können Versetzungen, die diese Richtung haben, aufspalten. Die  $\langle 116 \rangle$  Richtung liegt jedoch nicht in einer  $\{111\}$  Ebene, so dass die Versetzungslinie im  $\langle 116 \rangle$  Bereich nicht aufspalten kann. Das Abknicken in die  $\langle 112 \rangle$  Richtung kann daher dadurch erklärt werden, dass nur so eine Aufspaltung der Versetzung in zwei partielle Versetzungen und die damit verbundene Energieminimierung möglich ist. Die Aufspaltungsweite wird dabei dadurch festgelegt, dass sich zwischen partiellen Versetzungen ein Stapelfehler befindet, zu dessen Formation wiederum Energie nötig ist [38]. In diesem Fall ist die Aufspaltung jedoch nicht anhand der E2-Ätzgruben sichtbar, da die Aufspaltung nur wenige 10 nm beträgt und die E2-Ätzgruben in der Aufspaltungsrichtung (senkrecht zur Paarverbindungsline) eine Ausdehnung von etwa 200 nm haben.

Diese Ergebnisse lassen es nun zu, die in Abb. 4.4(c) und (d) gezeigten E2b Ätzgruben zu interpretieren. So erkennt man in Abb. 4.4(c) Ätzgrubenpaare, bei denen die einzelnen Ätzgruben aus zwei nebeneinanderliegenden Ellipsen bestehen. Dies kann erklärt werden, indem man annimmt, dass in diesem Fall die partiellen Versetzungen einen größeren Abstand als im Fall der E2-Paare haben und somit einzeln zu erkennen sind. Abb. 4.4(d) zeigt E2b-Paare, bei denen die Aufspaltungsweite besonders groß ist (etwa 500 nm), so dass der zwischen den Versetzungen befindliche Stapelfehler sichtbar wird (siehe L-Ätzgruben). Da die Aufspaltungsweite durch die für die Formation des Stapelfehlers nötigen Energie (pro Flächeneinheit) bestimmt wird, würde dies bedeuten, dass diese Energie für unterschiedliche Proben variiert. Der Grund hierfür konnte nicht

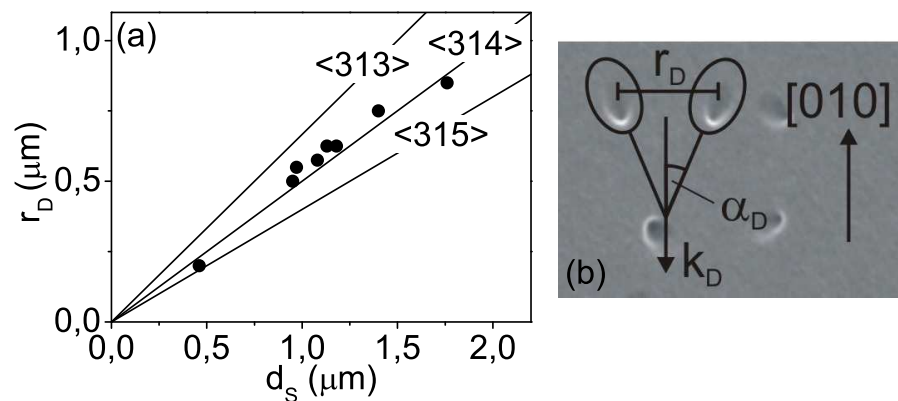


Abbildung 4.12: (a) Abstände  $r_D$  der D-Ätzgruben Partner in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d_S$  (geschlossene Kreise). Die durchgezogenen Linien zeigen den zu erwartenden Zusammenhang zwischen  $r_D$  und  $d_S$  für Defektpaare, die an der epi-Si/c-Si Grenzfläche beginnen und in die angegebenen Richtungen wachsen. (b) REM Aufnahme eines D-Ätzgruben-Paares, auf der der Paarausrichtung  $k_D$ , die Paarausrichtung  $k_D$  und der Winkel  $\alpha_D$  eingezeichnet sind.

endgültig geklärt werden, die sehr weit ausgedehnten Defekte ( $\sim 500$  nm, Abb.4.4(d)) wurden jedoch ausschließlich bei denjenigen Proben beobachtet, deren Ladungsträgerkonzentrationen  $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  und höher waren.

### E3-Ätzgruben

Die E3-Ätzgruben haben unter den elliptischen Ätzgruben die größte Ausdehnung von etwa 450 nm entlang ihrer Hauptachse, die in der  $\langle 100 \rangle$  Richtung liegt. Dies zeigt, dass die zugrundeliegenden Defekte wie die E1-Defekte in einer Richtung der Form  $\langle 10z \rangle$  liegen müssen. Da die Dichte der E3-Ätzgruben in den Proben sehr gering ist, konnten in TEM-Aufnahmen jedoch keine Defekte beobachtet werden, die als Ursache für die E3-Ätzgruben in Frage kommen.

### D-Ätzgruben

Die D-Ätzgruben sind ebenfalls elliptische Ätzgruben, deren Größe etwa 300 nm beträgt, und die von der Form her den E2-Ätzgruben sehr ähnlich sind. Sie treten wie die E2-Ätzgruben in Paaren auf. Die Paarausrichtung  $k_D$  (s. Abb. 4.12(b)) liegt in den  $\langle 100 \rangle$  Richtungen. Die Hauptachsen der jeweiligen Partner schließen mit  $k_D$  einen Winkel  $\alpha_D$

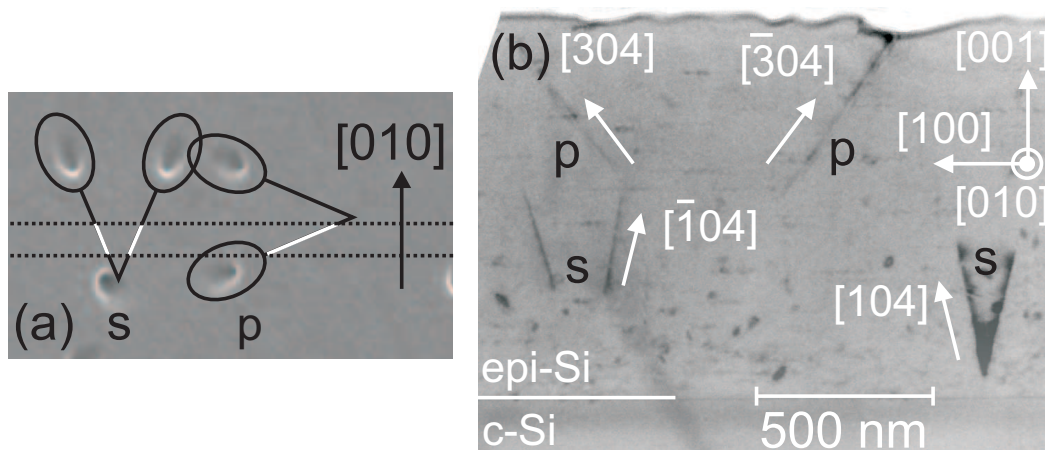


Abbildung 4.13: (a) REM-Aufnahme zweier D-Ätzgrubenpaare mit zueinander senkrechter Paarausrichtung (s und p). Die gestrichelten Linien geben die Begrenzung einer (hypothetischen) in der (010) Fläche präparierten TEM-Probe an, die weißen Linien den in der TEM Probe vorhandenen Teil der Defekte. (b) Querschnitts-TEM-Aufnahme der D-Defekte. Es sind Teile von insgesamt vier Defektpaaren zu erkennen, die je nach ihrer Ausrichtung mit s oder p (siehe (b)) bezeichnet sind. Die Pfeile geben die Projektionen der  $\langle 314 \rangle$  Richtungen auf die (010) Fläche an.

von etwa  $20^\circ$  ein. Daraus lässt sich wie im Fall der E2 Ätzgruben die X und Y Komponente der Richtung des zugrundeliegenden Defekts abschätzen. Die beste Übereinstimmung ergibt sich, wenn man eine Richtung der Form  $\langle 31z \rangle$  annimmt, woraus ein Winkel von  $18.4^\circ$  resultiert. Richtungen wie  $\langle 21z \rangle$  und  $\langle 41z \rangle$  würden zu Winkeln von  $14^\circ$  bzw.  $26^\circ$  führen. Der Abstand der beiden Partner  $r_D$  ist wie in Abb. 4.12(a) gezeigt von der Schichtdicke  $d_S$  abhängig und im Gegensatz zum Abstand der E2 Paare für jede Probe im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. In Abb. 4.12(a) sind wie im Fall der E2 Defekte die zu erwartenden Abstände für Defektpaare, die ihren Ursprung an der epi-Si/c-Si Grenzfläche haben, für unterschiedliche Defektrichtungen der Form  $\langle 31z \rangle$  eingezeichnet. Vergleicht man die Messwerte mit den berechneten Linien, so zeigt sich die beste Übereinstimmung für die  $\langle 314 \rangle$  Richtung.

Um die Abschätzung der Defektrichtung zu überprüfen, wurden TEM Untersuchungen an einer Probe mit einer hohen Dichte an D-Ätzgruben durchgeführt. Dabei wurden TEM-Proben verwendet, die im Gegensatz zu Abb. 4.10(a) parallel zu der (010)-Fläche präpariert wurden. Da die  $\langle 314 \rangle$  Richtungen nicht in der (010)-Ebene liegen und die TEM-Probe nur eine endliche Dicke hat, würde man erwarten, dass in der Probe nur Teile der Defekte vorhanden sind. Dies ist in Abb. 4.13(a) anhand einer REM-Aufnahme zweier D-Ätzgrubenpaare verdeutlicht. Die gestrichelten Linien geben die Begrenzung einer (hypothetischen) in der (010) Fläche präparierten TEM-Probe an. Aufgrund der

endlichen Dicke der TEM-Probe sind nur Teile der Defektpaare in der TEM-Probe vorhanden (weiße Linien in Abb. 4.13(a)). Anhand dieser Abbildung erkennt man zudem, dass die Paarausrichtung  $k_D$  senkrecht (s) oder parallel (p) zu der Präparationsebene stehen kann, was dazu führt, dass in einem Fall (s) beide Partner zu beobachten wären, im anderen Fall nur einer der beiden (p). Betrachtet man nun die TEM-Aufnahme in Abb. 4.13(b), so erkennt man zwei Paare von Defekten, sowie zwei weitere Linien. Mit der zuvor gemachten Überlegung würde man die Paare der s-, die einzelnen Linien der p-Konfiguration zuordnen. Vergleicht man die Richtungen dieser Defekte mit den Richtungen, die sich aus der Projektion der  $\langle 314 \rangle$ -Richtungen auf die (010) Ebene ergeben, also den  $\langle 304 \rangle$  und  $\langle 104 \rangle$  Richtungen (Pfeile in Abb. 4.13(b)), so ergibt sich gute Übereinstimmung und die aus den geometrischen Überlegungen abgeleitete Defektrichtung bestätigt sich. Anhand des rechten s-Paares erkennt man zudem, dass die D-Defekte wie die E2-Defekte ihren Ursprung in der Nähe der epi-Si/c-Si Grenzfläche haben. Da diese Defekte die Orientierung der D-Ätzgruben und die Abhängigkeit des Paarabstandes erklären, werden diese Defekte nun als D-Defekte bezeichnet.

Durch die Kombination von Defekt-Ätz- und TEM-Untersuchungen konnte ein detailliertes Bild über die in den epi-Si Schichten vorhandenen strukturellen Defekte gewonnen werden. Mit Ausnahme der E3-Ätzgruben konnten die Defekte, die zu den unterschiedlichen Ätzgruben führen, in TEM Untersuchungen beobachtet werden und die Ausrichtung der Liniendefekte bestimmt werden (E1: $\langle 110 \rangle$ , E2: $\langle 112 \rangle$ , D: $\langle 314 \rangle$ ). Für die E2-Defekte konnte zudem gezeigt werden, dass es sich um aufgespaltene Versetzungen handelt, die, wie auch die D-Defekte ihren Ursprung an der epi-Si/c-Si Grenzfläche haben. Durch die Identifizierung der Ätzgruben mit strukturellen Defekten lässt sich aus den REM-Bildern der geätzten Proben die Dichte der unterschiedlichen in den epi-Si Schichten vorhandenen Defekte bestimmen. Die Beobachtungen, die dabei an den Proben der 560°C Serie erzielt wurden, werden im folgenden dargestellt.

## 4.2.2 Ätzgrubendichten

Abb. 4.14 zeigt die Dichten der unterschiedlichen Ätzgruben für die Proben der 560°C-Serie aufgetragen gegen  $n_{\text{Hall}}$ . Die Dichten ( $d$ ) der elliptischen Ätzgruben E1, E2 und D (Abb. 4.14(a)) liegen im Bereich von  $10^6$  bis  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ , die Dichten der Ätzgruben P, R, L, E3 (Abb. 4.14(b)) im Bereich von  $10^3$  bis  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Dabei fällt zunächst auf, dass die Dichten der E2 und D-Ätzgruben in den unterschiedlichen Proben sehr ähnliche Werte annehmen. Dies kann neben der Tatsache, dass beide an der epi-Si/c-Si Grenzfläche beginnen, als ein Hinweis auf eine Verwandtschaft beider Defekttypen genommen

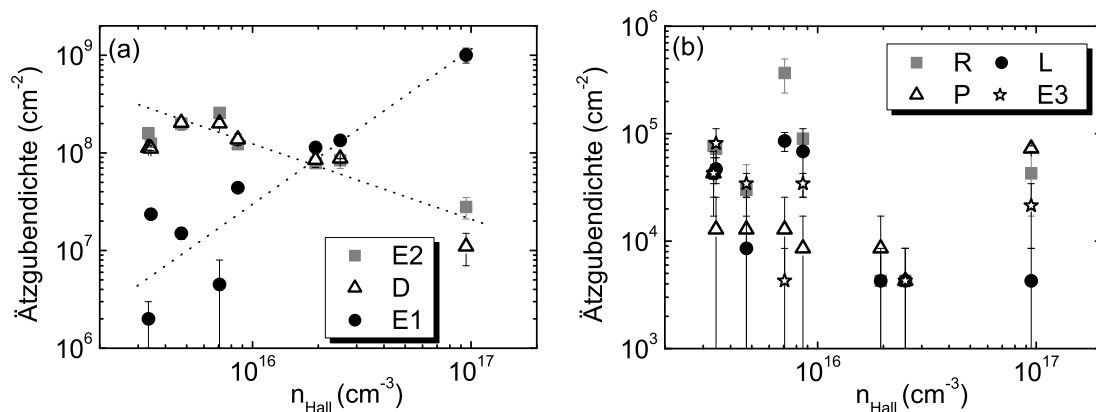


Abbildung 4.14: Ätzbubendichten ( $d$ ) für die Proben der 560°C-Serie als Funktion von  $n_{\text{Hall}}$ . (a) E1, E2, D; (b) P, R, L, E3. Die gestrichelten Linien in (a) dienen der Verdeutlichung.

werden. Für die Ätzbubens E1, E2 und D erkennt man eine Korrelation zwischen der Ladungsträgerkonzentration und der Ätzbubendichte. So steigt  $d(\text{E1})$  mit der Ladungsträgerkonzentration an und variiert über drei Größenordnungen.  $d(\text{E2})$  und  $d(\text{D})$  fallen dahingegen mit steigendem  $n_{\text{Hall}}$ , wobei die Variation hier nur über eine Größenordnung verläuft. Da die Proben bei gleichen Depositionsparametern abgeschieden wurden, kann dies als Hinweis genommen werden, dass die Ausbildung der unterschiedlichen Defekttypen mit der Dotierung oder damit verbundenen Konzentration an Verunreinigungen (s. Abb. 4.2) zusammenhängt.

Dass die Formation von strukturellen Defekten von der Dotierung und der damit verbundenen Verschiebung des Fermi-Niveaus abhängen kann, wurde von Mozos et al. berechnet [40]. Es zeigte sich, dass die Formationsenergie von Silizium "self-interstitials" (S-I) von der Position der Fermienergie und somit der Dotierung des Siliziums abhängt. Im Fall von n-Dotierung fällt die Formationsenergie mit steigender Dotierung, da sich je nach Dotierung einfach oder zweifach negativ geladene S-I ausbilden. Isolierte S-I sind jedoch nicht die stabilste Konfiguration. Kim et al. [41] zeigten, dass es für S-I energetisch günstig ist, ausgedehnte Cluster, die sog. "rod-like defects" (RLD), zu bilden. Somit kann eine Veränderung des Fermi-Niveaus auch einen Einfluss auf die Formation von ausgedehnten Gitterdefekten haben, was eine mögliche Erklärung für den beobachteten Zusammenhang zwischen den Ätzbubendichten und  $n_{\text{Hall}}$  (Abb. 4.14(a)) ist. Hierauf wird in der Diskussion genauer eingegangen.

### 4.3 Photolumineszenz

Da strukturelle Defekte wie Versetzungen oder RLDs in zahlreichen Arbeiten mit Photolumineszenz (PL) untersucht wurden (siehe z. B. Ref. [42, 43]), könnten PL Untersuchungen an den epi-Si Schichten weitere Hinweise auf die Natur der beobachteten Defekte geben. Im folgenden werden diese Messungen vorgestellt. Dabei wird ein Schwerpunkt auf der Analyse der Spektren der Proben der 560°C Serie liegen, da hier, wie im vorherigen Kapitel gezeigt, genaue Informationen über in den Schichten vorhandene strukturelle Defekte und deren Dichten vorliegen. Einleitend werden zunächst jedoch typische PL Spektren von Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden wurden, vorgestellt und anschließend auf einige Aspekte eingegangen, die bei der Interpretation der Spektren beachtet werden müssen.

PL Untersuchungen wurden an epi-Si Proben im Substrattemperaturbereich von 420°C - 595°C durchgeführt. Ausgehend von der Form der PL Spektren können die epi-Si Schichten in drei Gruppen eingeteilt werden. Diese werden nun anhand exemplarischer Spektren für drei unterschiedliche Bereiche der Substrattemperatur  $T_S$  ( $T_S < 500^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C} < T_S < 580^\circ\text{C}$ ,  $T_S > 580^\circ\text{C}$ ) vorgestellt. Die Spektren (Abb. 4.15) wurden an Proben, die auf c-Si(p<sup>-</sup>) Wafern deponiert wurden, bei einer Temperatur von 5 K und Anregung mit der 514 nm Linie des Ar<sup>+</sup>-Lasers aufgenommen.

Für  $T_S < 500^\circ\text{C}$  erhält man ein sehr komplexes Spektrum mit fünf oder mehr breiten PL-Strukturen im Bereich von 0.8 bis 1.1 eV. Die Intensitäten und Positionen dieser Banden sind dabei stark von der Depositionstemperatur abhängig, bei der Struktur nahe 0.9 eV ist zudem eine starke Veränderung der Linienform von stark asymmetrisch für niedrige  $T_S$  zu einer symmetrischen Form für  $T_S \simeq 500^\circ\text{C}$  zu beobachten. Der Peak um 1.1 eV ist die TO-Phononenreplik der gebundenen Exzitonenlinie ( $\text{BE}^{\text{TO}}$ ) welche, wie später gezeigt wird, aus dem unter der epi-Si Schicht liegenden c-Si Wafer stammt. Desweiteren erkennt man auf dessen höherenergetischen Seite eine weitere Bande mit einer Energie um 1.11 eV. Breite PL-Linien im Energiebereich von 0.8 bis 1 eV finden sich z. B. in mikrokristallinem Silizium [44]. Da die Schichten in diesem Bereich von  $T_S$  eine hohe Dichte an Bereichen, in denen das Wachstum gestört ist, aufweisen (s. Abb. 4.3), könnten diese nicht einkristallinen Bereiche der Grund für die breiten PL-Linien sein. Genauere Untersuchungen wurden an diesen Proben jedoch nicht durchgeführt, da in diesem Bereich von  $T_S$  keine gute Epitaxie erzielt wurde.

Für  $500^\circ\text{C} < T_S < 580^\circ\text{C}$  wird das Spektrum neben der  $\text{BE}^{\text{TO}}$ -Linie von drei Linien bei 885 ( $\pm 2$ ) (p1), 903 ( $\pm 2$ ) (p2) und 1114 ( $\pm 2$ ) meV (p3) dominiert. Die relativen Intensitäten dieser Linien sind dabei nicht festgelegt, sondern unterliegen einer Schwankung, die wie später gezeigt wird, mit  $n_{\text{Hall}}$  korreliert. Die PL-Linien p1-p3 wurden eingehender untersucht, was im Hauptteil dieses Kapitels vorgestellt wird. Neben diesen sind im Be-

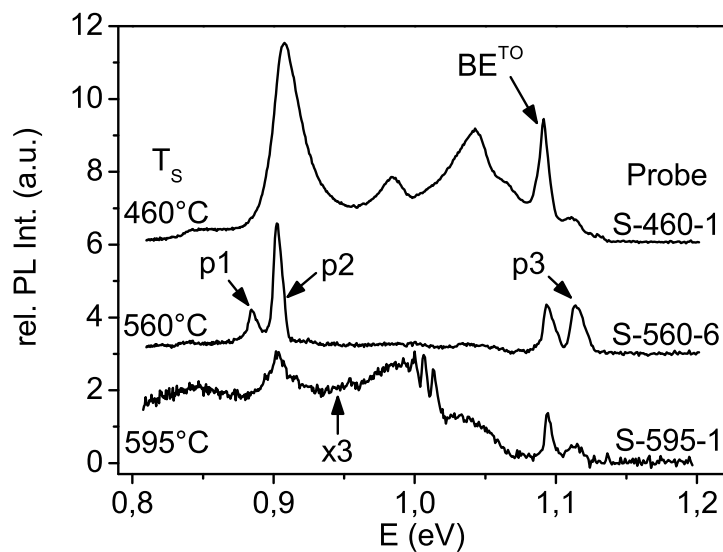


Abbildung 4.15: PL Spektren von Proben, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen ( $T_S$ ) hergestellt wurden ( $T=5$  K,  $\lambda_{\text{ex}}=514$  nm). Die Spektren wurden zur besseren Erkennbarkeit vertikal verschoben, das Spektrum der Probe S-595-1 zudem mit einem Faktor drei multipliziert.

reich von 0.8 bis 1.05 eV ein breiter Untergrund, sowie teilweise schwache Banden um 0.84, 1.00 und 1.03 eV zu erkennen, auf die nicht weiter eingegangen wird.

Für  $T_S \geq 580^\circ\text{C}$  sinkt die Intensität der drei PL-Linien p1, p2 und p3 und der  $\text{BE}^{\text{TO}}$ -Linie stark ab (das Spektrum wurde mit einem Faktor drei multipliziert), während eine breite Bande im Bereich von 0.95 bis 1 eV mit scharfen Linien mit Energien von 1.014 eV und niedriger entsteht. Diese PL Struktur ist typisch für Silizium, das Kupferverunreinigungen enthält [45]. Der Ursprung dieser Bande wird im Kapitel 4.5 genauer untersucht und diskutiert.

Da der Großteil der PL Untersuchungen, die sich in den vergangenen Jahrzehnten mit Silizium beschäftigten, an c-Si Wafern durchgeführt wurden, muss zunächst überprüft werden, inwiefern die an den epi-Si Schichten erhaltenen Ergebnisse mit jenen vergleichbar sind. Bei PL Untersuchungen ist dabei entscheidend, dass die Bandlücke in den epi-Si Schichten, die einen Einfluss auf die Energien der PL Banden haben kann, sich nicht signifikant von der des c-Si's unterscheidet. Da Verspannungen ein wichtiger Parameter sind, die die Bandlücke bestimmen [46], wurden an den epi-Si Schichten Raman-Messungen durchgeführt. Ist eine Verspannung in epi-Si Schichten vorhanden, so lässt sich diese durch Raman-Untersuchungen bestimmen, da diese zu einer Verschiebung der Si-TO/LO Schwingungsmode bei  $520\text{ cm}^{-1}$  führen [47]. Um eine mögliche Verschiebung

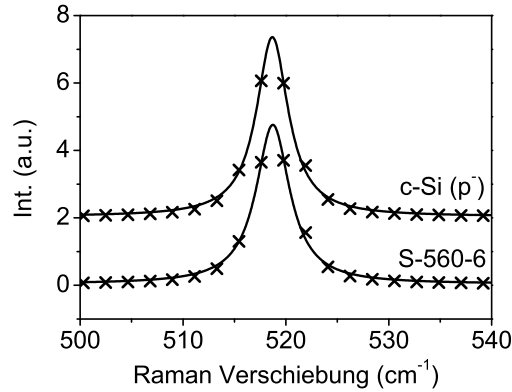


Abbildung 4.16: Ramanspektrum der Probe P-560-6 im Vergleich zum  $p^-$ -Wafer. Die Linien sind Lorentz Anpassungen.

der Mode zu bestimmen wurden daher die Raman-Spektren einer epi-Si Schicht (S-560-6) mit dem eines Wafers ohne epi-Si Schicht ( $c\text{-Si}(p^-)$  Wafer) verglichen (Abb. 4.16). Um im Fall der epi-Si Probe das Spektrum der epi-Si Schicht von dem des darunterliegenden  $c\text{-Si}$  Wafers trennen zu können, wurden die Messungen mit einem Laser der Wellenlänge 457 nm durchgeführt.

Beim Vergleich beider Spektren erkennt man eine sehr gute Übereinstimmung. Die Modenfrequenz  $\omega_{\text{TO/LO}}$  wurde durch Anpassung mit Lorentzkurven (durchgezogene Linien) bestimmt. Unter Berücksichtigung des Fehlers bei der Bestimmung der Energie ergibt sich für die Abweichung  $\Delta\omega = \omega_{\text{TO/LO}}^{\text{epi-Si}} - \omega_{\text{TO/LO}}^{c\text{-Si}}$  ein Wert von 0 bis  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Im Rahmen der Messgenauigkeit kann somit nicht eindeutig entschieden werden, ob eine Linienverschiebung vorliegt oder nicht. Aus dem maximalen Wert für  $\Delta\omega$  kann jedoch eine maximale Bandlückenänderung bestimmt werden. Wie in Ref. [47] gezeigt, gilt für Druck in die  $\langle 100 \rangle$ -Richtung

$$\Delta\omega = p \cdot 2.3 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}} \quad (4.1)$$

wobei  $\Delta\omega$  die Verschiebung der Ramanlinie und  $p$  den Druck angibt und kompressive Spannung zu einer Erhöhung, tensile Spannung zu einer Erniedrigung der Raman Verschiebung führt.  $\Delta\omega = 0.1 \text{ cm}^{-1}$  würde somit einem kompressiven Druck von 50 MPa entsprechen. Nach Ref. [46] entspräche dies einer maximalen Vergrößerung der Bandlücke um 5 meV. Aus den Ramanmessungen lässt sich daher nicht gänzlich ausschließen, dass Verspannungen zu einer Veränderung der Bandlücke  $E_G$  führen, wohl aber eine obere Grenze von  $E_G + 5 \text{ meV}$  angeben.

Ein weiterer Aspekt, der nicht vernachlässigt werden darf, resultiert aus der Tatsache,



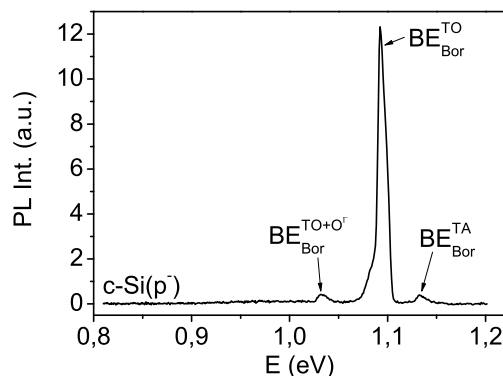


Abbildung 4.17: PL Spektrum des Bor-dotierten c-Si(p<sup>-</sup>) Wafers (T=5 K,  $\lambda_{\text{ex}} = 514$  nm). Man erkennt die typischen Phononenrepliken (TO, TA und TO+O<sup>I</sup>) der an Bor gebundener Exzitonen ( $\text{BE}_{\text{Bor}}$ ) [48]

dass es sich bei den Proben, wie bereits erwähnt, um ein Schichtpaket aus epi-Si Schicht und dem darunterliegenden c-Si Wafer handelt. Da die Spektren in A. durch Anregung mit Licht einer Wellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 514$  nm aufgenommen wurden, sind diese wie in Kap. 3.1 beschrieben, eine Überlagerung der Spektren der epi-Si Schicht und des darunterliegenden c-Si Wafers, dessen Spektrum in Abb. 4.17 gezeigt ist. Dieses Spektrum findet sich in abgeschwächter Form in den Spektren der epi-Si Proben wieder (s. Abb. 4.15). Durch Verändern von  $\lambda_{\text{ex}}$  lässt sich, wie in Kap. 3.1 beschrieben, der Anteil des in den c-Si Wafer eindringenden Teil der Anregung verringern, so dass die Intensität der aus dem Wafer stammenden Linien kleiner werden sollte. Dies wurde an einer Proben der 560°C-Serie überprüft (s. Abb. 4.18).

Man erkennt, dass die Intensität der  $\text{BE}^{\text{TO}}$ -Linie tatsächlich stark von der Wellenlänge des Anregungslichts abhängig ist und für Anregung mit UV Licht (360 nm) nicht mehr zu erkennen ist. Dies zeigt, dass die beobachtete  $\text{BE}^{\text{TO}}$ -Linie ausschließlich aus dem Substrat stammt. Durch Aufnahmen eines Spektrums von der Rückseite der epi-Si Probe, in dem nur die in Abb. 4.17 gezeigten PL-Linien zu erkennen waren, konnte gezeigt werden, dass die PL-Linien p1 bis p3 jedoch in der Schicht selbst und nicht etwa durch eine Veränderung der Eigenschaften des Substrats entstehen. Das Fehlen der Band-Band-PL in der epitaktischen Schicht zeigt, dass in der Schicht starke konkurrierende Rekombinationskanäle vorhanden sein müssen, die die Band-Band Lumineszenz unterdrücken. Dies führt zu einer Einschränkung in der Weise, wie die PL Spektren interpretiert werden können. Wäre die Band-Band-Lumineszenz aus der Schicht sichtbar, könnte diese zu einer Abschätzung der gesamten Rekombinationsrate über Defektniveaus (also strahlende und nichtstrahlende) verwendet werden. Da dies nicht der Fall ist, kann man keine Informa-

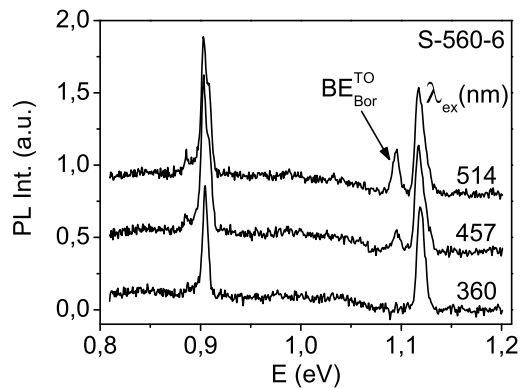


Abbildung 4.18: Vergleich der PL-Spektren der Probe S-560-6 aufgenommen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen bei  $T=5$  K. Man erkennt, dass die Intensität der  $BE_{\text{Bor}}^{\text{TO}}$ -Linie mit steigender Wellenlänge abnimmt und für  $\lambda_{\text{ex}} = 360$  nm nicht mehr zu erkennen ist.

tion darüber gewinnen, inwieweit die absoluten PL Intensitäten durch nichtstrahlende Vorgänge verringert werden. Daher kann die absolute Intensität der einzelnen Banden nicht zur Auswertung herangezogen werden, so dass in späteren Diskussionen nur relative Intensitäten betrachtet werden.

Da die PL Linien p1-p3 somit aus der Schicht stammen, wurde überprüft, inwieweit sich die beobachteten Linien bekannten Defekten zuordnen lassen. In Silizium ist aufgrund der jahrzehntelangen Forschung eine Vielzahl an PL Linien bekannt, eine Übersicht findet sich z. B. in Ref. [26]. Im folgenden wird genauer auf die Linienposition und Form eingegangen und diese mit denen bekannter PL-Linien verglichen.

### 4.3.1 Linienform und -position

Um die Linienposition und -form zu bestimmen, wurden die Spektren durch Gauß- oder Lorentzlinien angepasst. Die gemessenen Spektren und jeweiligen Anpassungen sind in Abb. 4.19 dargestellt. Für die Anpassung der Linien p1 und p2 wurden die Spektren zweier unterschiedlicher Proben gewählt, da die Linienintensitäten, wie bereits erwähnt, von Probe zu Probe schwanken.

Die Linienform von p2 (Abb. 4.19(a) oben) lässt sich gut mit einer Gauß-Linie anpassen, deren Zentrum bei 0.903 eV liegt und die eine Halbwertsbreite  $\Delta E$  von etwa 7 meV hat. Eine gaußförmige Linienform tritt typischerweise auf, wenn die Linie schmäler als die Auflösung der Apparatur ist, was zeigt, dass die Linienform von p2 durch den Messaufbau bestimmt ist. Der Fehler der Peaklage ergibt sich dabei aus der in Kap. 3.1 bestimmten

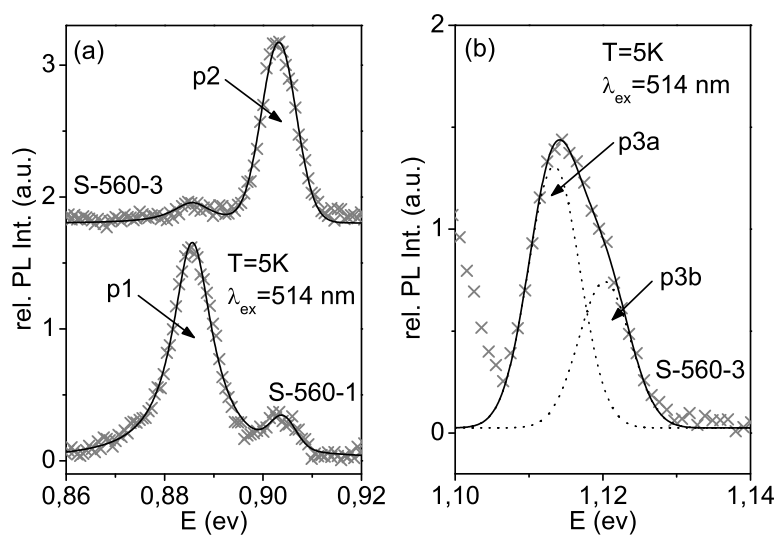


Abbildung 4.19: Linienform der PL-Linien (a) p1/p2 und (b) p3. Die Messwerte sind durch die grauen Kreuze dargestellt, die Linien geben die Anpassungen wieder: p1: Lorentz-Linie, Halbwertsbreite  $\Delta E=10$  meV, p2: Gauß-Linie,  $\Delta E=7$  meV, p3: 2 Gauß-Linien,  $\Delta E=7$  meV)

Ungenauigkeit der spektralen Kalibration und liegt bei etwa 2 meV. Im Fall von p1 zeigt sich dahingegen, dass die Linie breiter als p2 ist und mit einer Lorentz-Linie bei 0.885 eV mit  $\Delta E=10$  meV angepasst werden kann. Betrachtet man die Linienform von p3, so erkennt man, dass diese eine asymmetrische Form hat und nicht durch eine einzelne Linie angepasst werden kann. Eine Anpassung mit zwei gaußförmigen Linien (p3a und p3b) bei 1.113 und 1.120 eV mit  $\Delta E=7$  meV liefert eine gute Übereinstimmung. Dies kann als Hinweis genommen werden, dass p3 aus zwei (oder mehr) Linien im Bereich von 1.113 bis 1.120 eV besteht.

Da PL-Banden mit Energien im Bereich um 1.1 eV in der Literatur mit Donatoren in Verbindung gebracht wurden, die Sauerstoff oder Stickstoff enthalten, wird nun ein kurzer Überblick über Photolumineszenzuntersuchungen an solchen Donatoren gegeben. PL-Untersuchungen an mit Stickstoff dotiertem Silizium zeigten eine Korrelation zwischen dem Stickstoffgehalt und der PL-Intensität einer PL-Linie bei 1.1223 eV [49]. Dieser Zusammenhang wurde in weiteren Untersuchungen bestätigt [50, 51], wobei der genaue Aufbau des für die PL verantwortlichen Defekts nicht bestimmt werden konnte. Steele et al [52] fanden Hinweise, dass eine PL-Linie bei 1.093 eV mit den Stickstoff-Sauerstoff-Komplexen assoziiert ist. "New Donors" (ND) wurden mit zwei breiten Banden um 1.08 und 1.13 eV verknüpft [53], während die "Thermal Donor" (TD) mit einer Serie von Linien (O-Linien) verbunden sind, die Energien von 1.118, 1.116, 1.114, 1.112 und 1.051 eV haben [54]. Vergleicht man dies mit den PL Spektren der epi-Si Schichten, so zeigt sich, dass die O-Linien aufgrund deren energetischen Position eine mögliche Erklärung für p3 sind. Eine Identifikation allein aufgrund der energetischen Position ist, auch weil die Auflösung des Meßaufbaus nicht ausreichend ist um die O-Linien voneinander zu trennen, jedoch nicht möglich. Um diese These zu überprüfen, sind daher weitere Untersuchungen nötig. Zunächst ist zu überprüfen, ob die von Weber et al. [54] bestimmte Ionisierungsenergie der O-Linien (55 meV) mit der von p3 übereinstimmt. Diese kann aus der Temperaturabhängigkeit der PL Intensität bestimmt werden und wird im nächsten Abschnitt vorgestellt. Zudem zeigte sich, dass die O-Linien nach 20 minütigem Heizen bei 770 °C verschwinden, was dadurch erklärt wurde, dass sich die TDs durch diese Temperaturbehandlung zerstören lassen [32]. Dies wird in Kapitel 4.5 diskutiert. Weitere Hinweise können sich aus ESR Untersuchungen ergeben, da den TDs ein charakteristisches ESR Spektrum (NL-10 [55]) zugeordnet wurde. Hierauf wird im Kapitel 4.4 eingegangen.

Betrachtet man die energetische Position der Linien p1 und p2, so zeigt sich, dass ein Liniensystem mit gleichen Energien (885 und 903 meV) in einer Reihe von Arbeiten beobachtet wurde. Diesen Arbeiten ist gemein, dass die PL-Linien nach Tempern von sauerstoffreichem, kohlenstoffarmem Silizium oder nach Ionenimplantation auftraten. Im Folgenden sollen nun kurz die Beobachtungen und daraus gemachte Schlüsse dargestellt

werden. Minaev et al. [56] untersuchten die PL von Cz-Si, welches für mehrere hundert Stunden bei 450°C getempert wurde. Nach Temperung über 300 h sind im Spektrum zwei scharfe Linien bei 0.885 und 0.903 eV zu erkennen, was den im hier vorliegenden Fall beobachteten Energien entspricht. In folgenden Arbeiten wurde versucht diese PL-Linien bestimmten Defektzentren zuzuordnen. Tajima et al. [57] beobachteten, dass die Intensität der 903 meV Linie mit der Konzentration von "self-interstitials" (Silizium Atomen auf Zwischengitterplätzen) korreliert. Jeyanathan et al. [43] zeigten, dass die Intensität ebenso der Dichte an elliptischen Ätzgruben folgt, die (auf einer (001)Oberfläche) in die [100] und [010] Richtungen ausgerichtet sind. Sie kommen zu dem Schluss, dass die 903 meV Linie mit den sog. "rod-like defects" (RLD) zusammenhängt. RLDs sind Agglomerationen von in  $\langle 110 \rangle$  Richtungen ausgerichtete Ketten von "self-interstitials" [58]. Diese Beobachtung wurde von Coffa et al. [59] unterstützt, die bei unterschiedlichen Temperaturbehandlungen von mit Si-Ionen implantiertem Silizium ein gleichzeitiges Auftreten der 903 meV PL Linie und in TEM Aufnahmen sichtbarer RLDs beobachteten. Dass die PL-Linie bei 903 meV mit dem Auftreten von RLDs zusammenhängt, wird auch von Mchedlidze et al. [60] angenommen, die zudem die PL-Linie bei 885 meV sogenannten "line interstitial defects" (LID), den Bausteinen, aus denen die RLDs aufgebaut sind, zuordnen. Abgesehen von dieser Arbeit wurde in keiner der besprochenen Arbeiten versucht, die PL-Linie bei 885 meV einer bestimmten Defektstruktur zuzuordnen, obwohl diese in zahlreichen Arbeiten nach entsprechender Behandlung der Proben neben der PL-Linie bei 903 meV auftritt [61, 43, 56, 62]. Ibuka et al. [63] zeigten zudem, dass beide auch unabhängig voneinander auftreten können und dass das Signal bei 885 meV nach 10 stündigem Tempern bei 650°C verschwindet und die Linie bei 903 meV entsteht. Dieses Verhalten unterstützt somit die Interpretation von Mchedlidze, dass die 885 meV Linie mit Vorläufern (in dem Fall die LIDs) der RLDs zusammenhängt. Das System aus den mit den LIDs und RLDs zusammenhängenden PL-Linien bei 885 und 903 meV von nun an als LID/RLD Peakssystem bezeichnet. An diesen Linien wurde die Temperaturabhängigkeit der PL Intensitäten untersucht. Inwieweit diese Beobachtungen eine Identifikation mit den PL-Linien p1 und p2 unterstützen wird im folgenden Kapitel diskutiert.

### 4.3.2 Temperaturabhängigkeit der Spektren

Die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten, Linienpositionen und Linienbreiten der drei PL-Linien p1-p3 wird im Folgenden beschrieben. Die PL Intensität kann durch eine temperaturabhängige Umbesetzung beeinflusst werden, die sich aus einer Wechselwirkung des PL aktiven Niveaus mit anderen Niveaus ergibt. Um die Temperaturabhängigkeit der PL-Intensitäten anpassen zu können, kann ein Modell benutzt werden, welches von

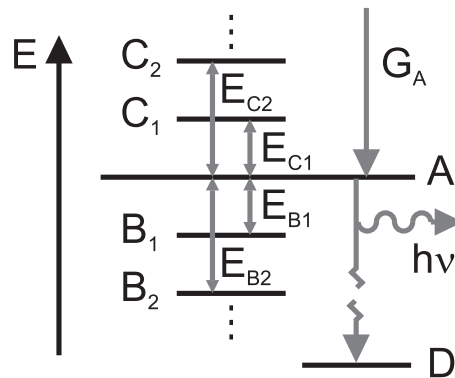


Abbildung 4.20: Modell für die Temperaturabhängigkeit der PL Intensitäten. Der strahlende Übergang erfolgt aus dem Niveau A in das Niveau D. Die Besetzung des Niveaus A wird durch thermische Emission aus den Niveaus  $B_i$  erhöht und durch thermische Emission in die Niveaus  $C_j$  verringert.  $E_{B_i}/E_{C_j}$  geben die energetischen Abstände der jeweiligen Niveaus vom Niveau A an.

Shibata beschrieben wurde [64]. Im folgenden soll dieses Modell und die Vereinfachungen, die dabei gemacht wurden, kurz skizziert werden. In dem Modell (s. Abb.4.20) wird angenommen, dass der betrachtete strahlende Übergang von dem Niveau A (mit der effektiven Lebensdauer  $\tau_A$ ) aus in das Niveau D erfolgt und dass die PL Intensität proportional zur Besetzungsdichte  $n_A$  des Zustandes A ist. Diese Dichte wird durch thermische Emission aus darunterliegenden Niveaus ( $B_i$ ) erhöht und durch thermische Emission in darüberliegende Niveaus ( $C_j$ ) verringert. Um dieses System korrekt zu beschreiben, müsste man genaue Informationen über die Dichte und die Entartung der Niveaus haben und dann das System aus den sich daraus ergebenden Differentialgleichungen lösen. Da diese Informationen i. A. nicht bekannt sind, werden im folgenden Vereinfachungen vorgenommen, um zu einer analytischen Lösung zu kommen, mit Hilfe derer dann die energetischen Abstände  $E_{B_i}$  und  $E_{C_j}$  näherungsweise bestimmt werden können. Geht man davon aus, dass sich die Generationsrate  $G_A$ , die effektive Lebensdauer  $\tau_A$  und die Zustandsdichten sämtlicher betrachteter Niveaus nicht mit der Temperatur ändern, so gilt für die zeitliche Ableitung der Dichte der besetzten Zustände  $n_A$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_A(t, T) &= G_A - n_A(t, T)/\tau_A \\ &+ \sum_{i=1}^n k_i \cdot n_{B_i}(t, T) \cdot \exp(-E_{B_i}/kT) \\ &- \sum_{j=1}^m l_j \cdot n_A(t, T) \cdot \exp(-E_{C_j}/kT) \end{aligned} \quad (4.2)$$

wobei  $E_{B_i}$  und  $E_{C_j}$  die energetischen Abstände der unter bzw. über A liegenden Niveaus und  $k_i$  und  $l_j$  Proportionalitätskonstanten sind. Geht man nun von einem stationären Zustand aus, so wird die Ableitung gleich Null und die Gleichung kann nach  $n_A(T)$  aufgelöst werden und man erhält

$$n_A(T) = \frac{G_A + \sum_{i=1}^n k_i \cdot n_{B_i}(T) \cdot \exp(-E_{B_i}/kT)}{1/\tau_A + \sum_{j=1}^m l_j \cdot \exp(-E_{C_j}/kT)} \quad (4.3)$$

Da die Temperaturabhängigkeit der Besetzung der Niveaus  $B_i$  nicht bekannt ist, wird diese als temperaturunabhängig angesehen. Mit  $K_i = k_i \cdot n_{B_i} \cdot \tau_A$ ,  $L_j = l_j \cdot \tau_A$  und  $I(T) \propto n_A(T)$  erhält man dann

$$I(T) = I_0 \cdot \frac{1 + \sum_{i=1}^n K_i \cdot \exp(-E_{B_i}/kT)}{1 + \sum_{j=1}^m L_j \cdot \exp(-E_{C_j}/kT)} \quad (4.4)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können die temperaturabhängigen Verläufe der PL-Intensitäten angepasst werden und die energetischen Abstände  $E_{B_i}$  und  $E_{C_j}$  abgeschätzt werden.

### p1 (0.885 eV)

Betrachtet man die temperaturabhängige Veränderung der Linie p1 in Abb. 4.21, so erkennt man, dass diese mit steigender Temperatur in Richtung niedrigerer Energien verschiebt. Für Temperaturen oberhalb von 15 K lässt sich die Linie nicht mehr mit einer einzelnen Linie anpassen, es taucht eine zweite Linie auf (p1b) (gezeigt für  $T=100$  K). Für eine Temperatur von 150 K ist zudem eine dritte Linie notwendig, die als p1c bezeichnet wird (bei diesem Spektrum ist die Intensität von p1 bereits so weit gesunken, dass dieser nicht mehr zu erkennen ist). Passt man die Spektren für unterschiedliche Temperaturen auf diese Weise an, so ergibt sich für die Intensität, die Position und Linienbreite der drei Linien das in Abb. 4.22 gezeigte Verhalten. In Abb. 4.22 (a) erkennt man, dass die Intensität der PL-Linie p1 mit steigender Temperatur fällt; p1b ist ab einer Temperatur von 15 K zu erkennen und dessen Intensität steigt mit der Temperatur an. Für eine Temperatur von 150 K ist p1 nicht mehr zu erkennen und es erscheint p1c. Die in den Grafen eingezeichneten Linien sind Anpassungen mit dem Modell für die temperaturabhängige PL. Im Fall p1 wird in dem Modell von einem über dem PL aktiven Niveau liegendem Niveau  $C_1$  ausgegangen, der aus der Anpassung erhaltene energetische Abstand beträgt  $13 \pm 2$  meV. Im Fall von p1b muss zu Anpassung von einem unter dem PL aktiven Niveau liegendem Niveau  $B_1$  ausgegangen werden. Der energetische Abstand

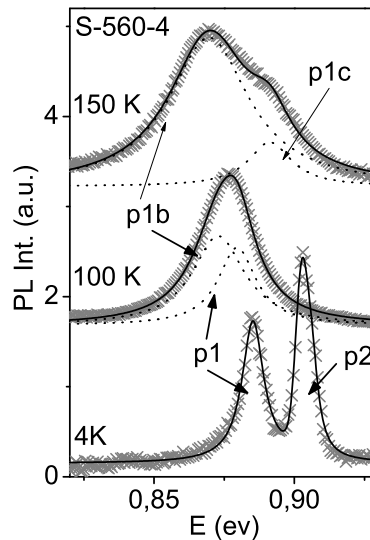


Abbildung 4.21: Temperaturabhängigkeit der Linienform und Position der PL-Linie p1. Bei 5 K ist eine Anpassung mit einer Lorentzlinie möglich (p1), bei 100 K nur durch Hinzufügen einer zweiten (p1b). Bei 150 K tritt zudem eine dritte Linie auf (p1c).

beträgt hier  $4 \pm 1$  meV.

In Abb. 4.22(b) ist die Position der einzelnen PL-Linien als auch die Temperaturabhängigkeit der Silizium-Bandlücke [65], in Teil(c) die Linienbreite der PL-Linien, die mit der Temperatur von etwa 10 meV auf bis zu 35 meV ansteigt, aufgetragen. Es zeigt sich, dass die energetische Position der Peaks p1 und p1b mit steigender Temperatur zu niedrigeren Werten verschiebt und dabei parallel zu der Änderung der Bandlücke verläuft. Die Energie von p1b liegt dabei  $7 \pm 3$  meV unterhalb derer von p1. Unter der Annahme, dass diese Zustände miteinander wechselwirken, würde man daher erwarten, dass p1, der oberhalb von p1b liegt, mit steigender Temperatur von diesem gefüttert wird und dessen Intensität steigen sollte, während die von p1b fällt. Abb. 4.22(a) zeigt jedoch ein dem entgegengesetztes Verhalten. Daher muss davon ausgegangen werden, dass p1 und p1b durch unterschiedliche Defekte entstehen und somit getrennt voneinander zu betrachten sind.

Ibuka et al. [63] haben an dem oben erwähnten 885 meV Peak des LID/RLD Peaksystems temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Sie beobachteten dabei ein dem in Abb. 4.21 gezeigten ähnliches Verhalten. Abb. 4.23 zeigt die dort bestimmte Temperaturabhängigkeit der Linienposition. Vergleicht man dies mit Abb.4.22(b) so zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die weist darauf hin, dass die im hier vorliegenden Fall be-



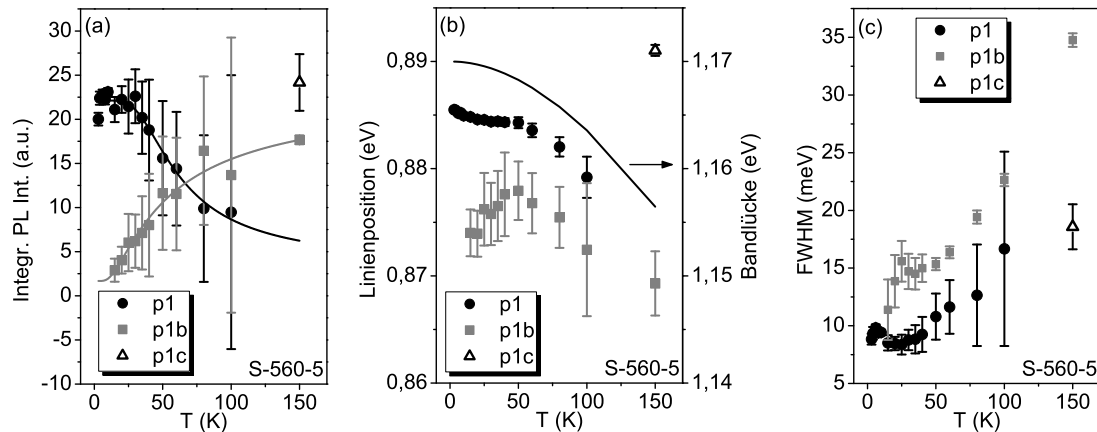


Abbildung 4.22: (a) Die Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensitäten von p1, p1b und p1c. Die Linien sind eine Anpassung mit Gl. 4.4. (b) Linienpositionen in Abhängigkeit der Temperatur. Die durchgezogene Linie gibt die temperaturabhängige Bandlücke an. (c) Halbwertsbreite der einzelnen Peaks.

obachteten Linien p1, p1b und p1c mit den in Ref. [63] beobachteten Linien, die dort als 885-line, A-Band und B-Band bezeichnet wurden, identifiziert werden können. Ibuka et al. stellen dabei die These auf, dass das A- und B-Band mit Sauerstoffclustern verbunden ist. Aufgrund der hohen Sauerstoffkonzentration in den epi-Si Schichten stellt dies eine mögliche Erklärung für die PL Linien p1b und p1c dar.

### p2 (0.903 eV)

Die Temperaturabhängigkeit des Peaks p2 ist in Abb. 4.24 gezeigt. Die Intensität fällt bereits bei niedrigen Temperaturen ab und ist bei Temperaturen über 30 K nicht mehr zu erkennen. Die Linie verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Energien. Die Linienbreite liegt bei 7 meV und steigt mit der Temperatur leicht an. Auffällig ist die mit dem Pfeil gekennzeichnete leichte Schulter in dem Verlauf der Intensität. Um dieses Verhalten mit dem Modell der temperaturabhängigen PL anzupassen, muss von zwei oberhalb des PL aktiven Niveaus liegenden Niveaus  $C_1$  und  $C_2$  ausgegangen werden. Die Ionisierungsenergien, die sich aus der Anpassung mittels Gl. 4.4 ergeben (durchgezogene Linie in Abb. 4.24), sind:  $E_{C_1} \approx 1$  meV,  $E_{C_2} = 15 \pm 1$  meV. Für Proben, die bei niedrigeren Substrattemperaturen abgeschieden wurden, ergibt sich für den Peak p2, wie am Anfang

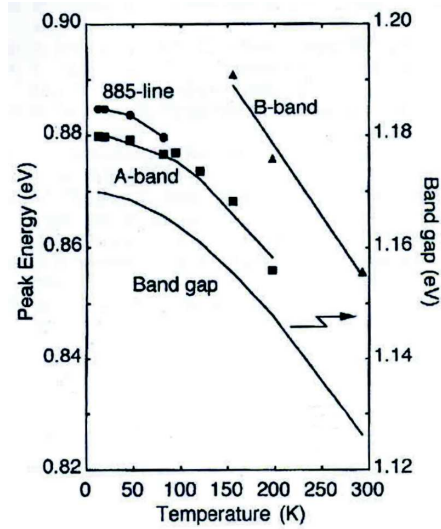


Abbildung 4.23: Abhängigkeit der Linienposition der 885-Linie und des A- und B-Bandes aus Ref. [63]

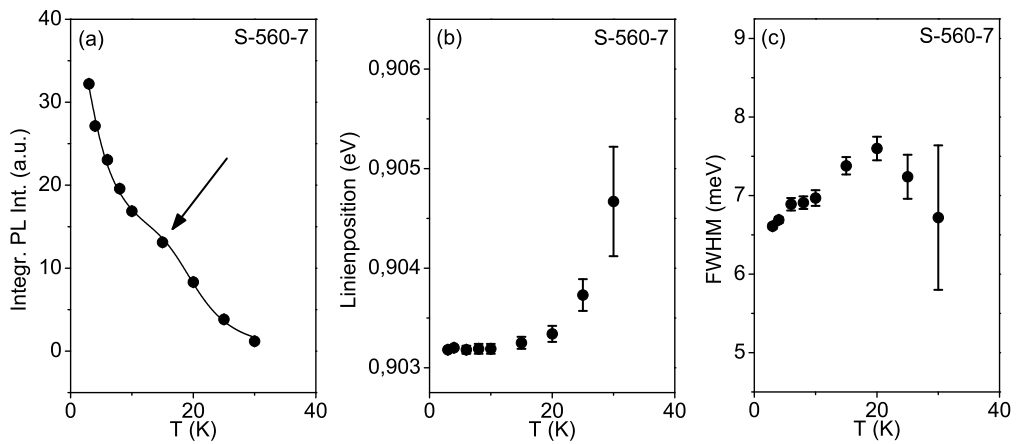


Abbildung 4.24: (a) Die Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität von p2. Die Linie ist eine Anpassung mit Gl. 4.4. (b) Linienposition und (c) Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Temperatur.

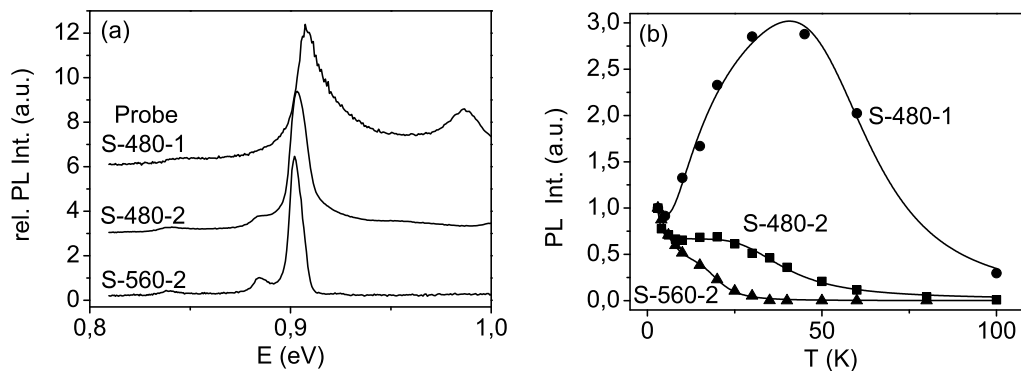


Abbildung 4.25: (a) Für  $T_S < 500^\circ\text{C}$  wird nahe p2 eine asymmetrische PL-Bande beobachtet. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Linien relativ zueinander verschoben. Die Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität ist in (b) gezeigt.

dieses Kapitels beschrieben, eine Veränderung der Linienform von symmetrisch zu asymmetrisch (s. Abb. 4.25(a)). Hiermit ist eine Veränderung der Temperaturabhängigkeit verbunden (Abb. 4.25(b)). Beim Vergleich der Peakform mit dem Temperaturverhalten erkennt man, dass sich, je asymmetrischer die Linienform von p2 ist, desto mehr die Schulter herausbildet und die Linie auch bei Temperaturen bis zu 100 K noch gut zu erkennen ist. Bei sehr asymmetrischer Peakform (S-480-1) wird dieser Effekt so stark, dass sich ein Intensitätsmaximum bei einer Temperatur von 40-50 K herausbildet. Dieses Verhalten soll nun mit der Temperaturabhängigkeit der mit "rod-like defects" (RLD) verbundenen PL-Linie bei 903 meV verglichen werden, die in mehreren Arbeiten untersucht wurde. In [62] fällt die Intensität dieser Linie bereits bei niedrigen Temperaturen stark ab und ist wie im Fall von p2 (Abb. 4.24) bereits für Temperaturen oberhalb von 40 K nicht mehr zu erkennen. In einer weiteren Arbeit [66] ergibt sich jedoch ein stark unterschiedliches Verhalten, bei dem die PL-Linie auch bei Temperaturen von 100 K zu erkennen ist. Eine Möglichkeit zur Erklärung dieses offensichtlichen Widerspruchs ergibt sich aus Abb. 4.25. Hier wurde gezeigt, dass sich für den Fall, dass p2 eine asymmetrische Form hat ein anderes Temperaturverhalten zeigt. Betrachtet man die Peakform in Ref. [66] genauer, so zeigt sich, dass diese im Gegensatz zu der in Ref. [62] auch asymmetrisch ist. Die Ähnlichkeiten in dem temperaturabhängigen Verhalten weisen somit darauf hin, dass p2 mit dem RLD-verbundenen PL-Peak bei 903 meV zu identifizieren ist.

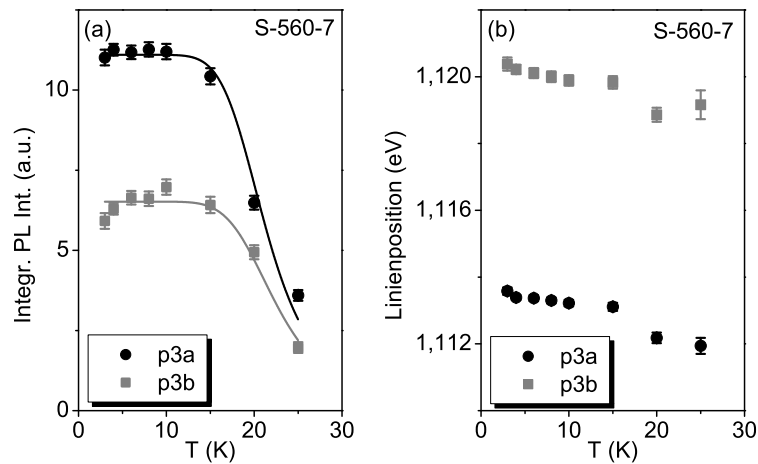


Abbildung 4.26: (a) Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensitäten der PL-Linien p3a und p3b. Die Linien geben eine Anpassung mit Gl. 4.4 an. (b) sowie der Linienpositionen der PL-Linien p3a und p3b.

### p3 (1.114 eV)

Abb. 4.26 zeigt die Temperaturabhängigkeit der PL-Linien p3a und p3b. Die integrierte Intensität ist für Temperaturen unter 15 K annähernd konstant und fällt dann rapide ab. Die Linienposition verschiebt mit steigender Temperatur leicht zu niedrigeren Energien. Eine Linienbreite ist hier nicht angegeben, da bei der Linienanpassung von einer gaußschen Linie mit einer Breite von 7 meV (wie im Fall von p2) ausgegangen wurde. Die Verläufe der Intensität konnte mit Gl. 4.4 unter Annahme eines einzelnen über dem PL-aktiven Niveaus liegenden Niveaus ( $C_1$ ) angepasst werden. Die durch den Fit bestimmte Aktivierungsenergie beträgt  $15 \pm 2$  meV. Eine Aktivierungsenergie wurde auch von Weber et al. [54] für die O-Linien bestimmt. Sie erhielten einen Wert von 55 meV, was sich von dem für p3 erhaltenen unterscheidet, was ein Hinweis darauf ist, dass es sich bei p3 nicht um die O-Linien handelt.

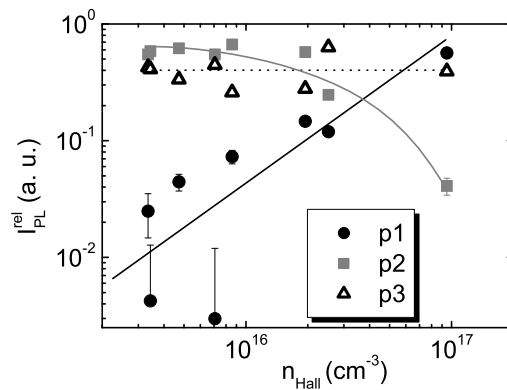


Abbildung 4.27: Abhängigkeit der relativen PL Intensitäten der PL-Peaks p1-p3 ( $I_{\text{PL}}^{\text{rel}}$ ) von  $n_{\text{Hall}}$ . Die Linien dienen der Orientierung.

### 4.3.3 Zusammenhang zwischen PL und strukturellen Defekten

Die Temperaturabhängigkeit der PL-Linien hat Hinweise ergeben, dass es sich bei den Linien p1 und p2 um das in der Literatur beschriebene LID/RLD Peakssystem handelt. Da es sich bei den LIDs und RLDs um strukturelle Defekte handelt und bei der Betrachtung der strukturellen Defekte in den epi-Si Schichten ein Zusammenhang zwischen den Defektdichten und der Ladungsträgerkonzentration  $n_{\text{Hall}}$  beobachtet wurde, wurde überprüft, ob auch im Fall der PL Intensitäten ein solcher Zusammenhang besteht. Da, wie am Anfang dieses Kapitels besprochen, die absoluten PL Intensitäten der einzelnen PL Linien keine Aussagekraft haben, wurden dazu nur relative PL Intensitäten ( $I_{\text{PL}}^{\text{rel}}(p_i) = I_{\text{PL}}(p_i) / \sum_i I_{\text{PL}}(p_i)$ ) verwendet.

Abb. 4.27 zeigt die Abhängigkeit der relativen PL Intensitäten der PL-Linien p1-p3 ( $I_{\text{PL}}^{\text{rel}}$ ) von  $n_{\text{Hall}}$ . Während für  $I_{\text{PL}}^{\text{rel}}(p_3)$  kein Trend zu erkennen ist, steigt  $I_{\text{PL}}^{\text{rel}}(p_1)$  deutlich mit steigendem  $n_{\text{Hall}}$  an. Im Fall von p2 zeigt sich keine ausgeprägte Abhängigkeit, man kann jedoch eine Tendenz erkennen, dass  $I_{\text{PL}}^{\text{rel}}(p_2)$  mit steigendem  $n_{\text{Hall}}$  sinkt. Vergleicht man dies mit der in Abb. 4.14 gezeigten Abhängigkeit der Defektdichten von  $n_{\text{Hall}}$ , so erkennt man eine gewisse Verwandtschaft zwischen dem Verhalten von  $I_{\text{PL}}^{\text{rel}}(p_1)$  und  $d(\text{E1})$  sowie  $I_{\text{PL}}^{\text{rel}}(p_2)$  und  $d(\text{E2})$  bzw.  $d(\text{D})$ . Auf einen möglichen Zusammenhang zwischen diesen PL Linien und Defekten wird nun genauer eingegangen.

Dazu werden nun die PL Intensitäten  $I_{\text{PL}}$  der PL-Linien p1 und p2 mit den Ätzgrubendichten ( $d$ ) von E1, E2 und D durch Verwendung der Funktionen

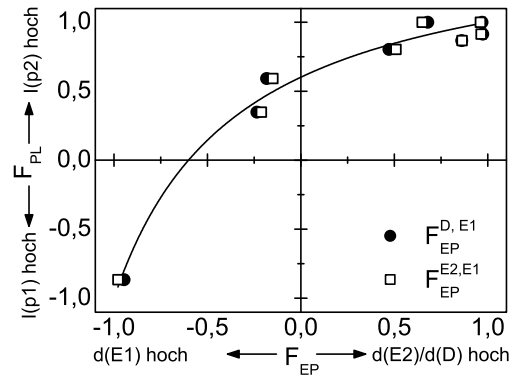


Abbildung 4.28: Vergleich der PL Intensitäten von p1 und p2 mit den Ätzgrubendichten von E1 und E2 bzw. D unter Verwendung der in Gl. 4.5 definierten Funktionen. Die Linie ist ein Fit mit dem in Gl. 4.6 und 4.7 gegebenen Zusammenhang.

$$\begin{aligned}
 F_{PL} &= \frac{I_{PL}(p2) - I_{PL}(p1)}{I_{PL}(p2) + I_{PL}(p1)} \\
 F_{EP}^{E2,E1} &= \frac{d(E2) - d(E1)}{d(E2) + d(E1)} \\
 F_{EP}^{D,E1} &= \frac{d(D) - d(E1)}{d(D) + d(E1)}
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

verglichen. In Abb. 4.28 sind diese Größen gegeneinander aufgetragen und man erkennt eine Korrelation. So ist für Proben, bei denen die Ätzgrubendichte  $d(E2)$  bzw.  $d(D)$  größer als  $d(E1)$  ist (also  $F_{EP} \simeq 1$ ), auch die Intensität von p2 größer als die von p1 ( $F_{PL} \simeq 1$ ) und umgekehrt. Dies zeigt, dass zwischen der PL und den Defekten ein Zusammenhang bestehen könnte. Die Werte von  $F_{EP}^{E2,E1}$  und  $F_{EP}^{D,E1}$  unterscheiden sich dabei nur marginal, da die Dichten der E2- und D-Ätzgruben, wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt, sehr ähnlich sind. Geht man davon aus, dass zwischen den Defektdichten und den PL Intensitäten ein linearer Zusammenhang besteht (also  $I_{PL}(p1) = c_1 \cdot d(E1)$  und  $I_{PL}(p2) = c_2 \cdot d(E2)$  oder  $I_{PL}(p2) = c_2 \cdot d(D)$ ), so kann  $F_{PL}$  als Funktion der Ätzgrubendichten geschrieben werden und es gilt

$$F_{PL} = \frac{c_2 \cdot d(E2) - c_1 \cdot d(E1)}{c_2 \cdot d(E2) + c_1 \cdot d(E1)} \tag{4.6}$$

oder

$$F_{\text{PL}} = \frac{c_2 \cdot d(\text{D}) - c_1 \cdot d(\text{E1})}{c_2 \cdot d(\text{D}) + c_1 \cdot d(\text{E1})}. \quad (4.7)$$

Unter dieser Annahme kann das in Abb. 4.28 gezeigte Verhalten angepasst und das Verhältnis  $c_2/c_1$  bestimmt werden. Hieraus ergibt sich die durchgezogene Linie in Abb. 4.28 und für  $c_2/c_1$  ein Wert von  $4 \pm 0.5$ . Dies hat die Bedeutung, dass bei gleichen Ätzgrubendichten die Intensität von p2 vier mal so hoch ist wie die von p1.

Aufgrund der beobachteten Korrelation wird nun überprüft, inwieweit die Struktur der gefundenen Liniendefekte (E1, E2, D) in Übereinstimmung ist mit denen, die in der Literatur mit der PL bei 885 und 903 meV verbunden werden. Dazu soll zunächst etwas genauer auf die Struktur und Bildung dieser Defekte (LIDs bzw. RLDs) eingegangen werden. Wie bereits gesagt, sind beide Defekttypen Agglomerationen von "self-interstitials". Damit diese entstehen können, müssen zunächst "self-interstitials" in dem Material vorhanden sein. In den in Kap. 4.3.1 besprochenen Arbeiten werden diese in dem kristallinen Silizium auf zwei unterschiedliche Arten erzeugt. Zum einen direkt durch Implantation von Silizium-Ionen [66, 61] oder durch Langzeit-Tempnern von sauerstoffreichem Silizium. Durch das Tempnern ( $\simeq 100$  h bei  $470^\circ\text{C}$  [43]) bilden sich zunächst Thermal Donors, welche sich durch länger andauerndes Tempnern zerstören lassen, wobei diese "self-interstitials" freisetzen [67]. Im weiteren Verlauf der Temperung (mehrere 100 h bei  $470^\circ\text{C}$  [56, 63] oder 10 h bei  $650^\circ\text{C}$  [43, 57]) bilden sich dann die LIDs oder RLDs und damit verbundene PL Linien. Eine detaillierte Untersuchung der Struktur dieser Defekte wurde von Takeda et al. [68] durchgeführt. Es zeigte sich, dass LIDs aus zwei Ketten von interstitiellen Silizium-Atomen in  $\langle 110 \rangle$  Richtung bestehen und die Bausteine der RLDs darstellen, bei denen sich die Ketten in der  $\{113\}$  Ebene nebeneinander anlagern. Die RLDs können dabei Dimensionen von bis zu  $1 \mu\text{m}$  in der Kettenrichtung  $\langle 110 \rangle$  und  $100 \text{ nm}$  senkrecht dazu annehmen [58]. Damit in den hier untersuchten Schichten solche Defekte entstehen können, müssen zunächst "self-interstitials" in den epi-Si Schichten vorhanden sein. Dass dies wahrscheinlich der Fall ist, geht aus einer Arbeit hervor [69], die ein Modell für das epitaktische Wachstum durch Ionenstrahl Deposition beschreibt. Hierin wurde gezeigt, dass sich während des Wachstums durch den Beschuss mit Ionen moderater Energie ( $40 \text{ eV}$ ) "self-interstitials" bilden. Der Großteil dieser diffundiert zur Oberfläche und trägt zum Wachstum bei. Ein Teil jedoch (dort etwa 5%) diffundiert in bereits gewachsene Regionen und verbleibt dort. Da die Ionenenergien im Fall der ECRCVD in einem ähnlichen Bereich liegen, kann davon ausgegangen werden, dass sich auch in den epi-Schichten "self-interstitials" bilden. Dass sich beim Vorhandensein von "self-interstitials" RLDs bereits nach 30 minütigem Tempnern bei relativ niedrigen Temperaturen von  $525^\circ\text{C}$  bilden können, zeigten Schmidt et al. [66]. Da die Depositionszeit

der epitaktischen Schichten etwa 70 min bei einer Temperatur von 560°C beträgt, ist es wahrscheinlich, dass sich auch hier aus den "self-interstitials" größere Cluster wie LIDs oder RLDs bilden können.

Vergleicht man nun die Eigenschaften der LIDs mit denen der E1-Defekte, so zeigt sich, dass beide in die  $\langle 110 \rangle$  Richtungen ausgerichtet sind. Die Tatsache, dass die E1 Defekte in alle möglichen  $\langle 110 \rangle$  Richtungen, auch parallel zum epi-Si/c-Si Interface liegen (s. Abb. 4.8), stimmt mit der Interpretation, dass sich diese in bereits gewachsenen Regionen ausbilden, überein. Diese Eigenschaften der E1 Defekte stimmen mit denen der LIDs überein. Vergleicht man dahingegen die Eigenschaften der RLDs mit denen der E2 oder D Defekte, so zeigt schon der Vergleich der Defektrichtungen, dass es sich bei E2 und D nicht um RLDs handeln kann, da die Richtungen  $\langle 112 \rangle$  bzw.  $\langle 314 \rangle$  betragen. Somit kann man die Korrelation zwischen den Ätzgrubendichten und den PL Intensitäten nicht dadurch erklären, dass die E2 oder D Defekte identisch mit den RLDs sind, und diese muss eine andere Erklärung haben. Dabei sind zwei alternative Erklärungsmöglichkeiten denkbar. Die eine besteht darin, dass die p2 Linie mit den E2 oder D Defekten zusammenhängt und diese Linie nur zufällig sehr nahe der RLD-Linie liegt. Die andere Möglichkeit besteht darin, dass in den Proben RLDs vorhanden sind und zur Ausbildung der p2 Linie führen, was bedeuten würde, dass die beobachtete Korrelation indirekter Natur ist. Auf diese Fragestellung wird in der Diskussion genauer eingegangen.

Die PL Untersuchungen haben gezeigt, dass drei Defekt-verbundene PL Linien mit Energien von 0.885 eV (p1), 0.903 eV (p2) und 1.114 eV (p3) den epi-Si Schichten zugeordnet werden können. Die Band-Band-Lumineszenz wird in den epi-Si Schichten nicht beobachtet, was zeigt, dass starke konkurrierende Rekombinationszentren vorhanden sind, die die Band-Band-Lumineszenz unterdrücken. Die energetische Position und Temperaturabhängigkeit der PL-Linien p1 und p2 hat Hinweise geliefert, dass es sich bei diesen Linien um PL Linien handelt, die in der Literatur mit den LIDs und RLDs in Verbindung gebracht werden. Ein Vergleich der Ätzgrubendichten mit den PL-Intensitäten zeigte, dass es sich bei den E1-Defekten um die LIDs handeln könnte. Im Fall der Linie p3 zeigte die Temperaturabhängigkeit der PL, dass dieser nicht mit den O-Linien, die "Thermal Donors" zugeordnet wurden, in Verbindung gebracht werden kann.

## 4.4 ESR

Da Donatoren, wie Phosphor, im einfach besetzten Zustand paramagnetisch sind, lassen sich diese in ESR Untersuchungen beobachten. Auch die mit Sauerstoff oder Stickstoff verbundenen Donatoren wurden bestimmten ESR Resonanzen zugeordnet [70, 71, 55,



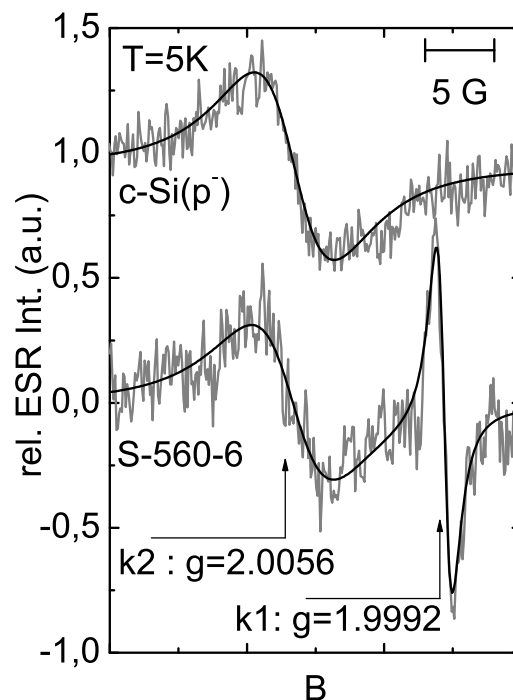


Abbildung 4.29: ESR Spektrum einer epi-Si Probe (S-560-6) sowie des  $c\text{-Si}(p^-)$ -Wafers. Die Magnetfeldskala ist durch die Markierung im oberen Bildteil gezeigt. In Fall der epi-Si Probe erkennt man zwei Resonanzen,  $k_1$  mit einem  $g$ -Wert von 1.9992 und  $k_2$  mit einem  $g$ -Wert von 2.0056. Die Resonanz  $k_2$  tritt in ähnlicher Intensität auch im Spektrum des  $c\text{-Si}(p^-)$  Wafers auf.

72], so dass sich aus ESR Untersuchungen weitere Hinweise auf die in den epi-Si Schichten vorhandenen Donatoren ergeben können. Abb. 4.29 zeigt ein ESR-Spektrum einer epi-Si Probe (S-560-6) im Vergleich zu einer Probe des  $c\text{-Si}(p^-)$ -Wafers, gemessen bei 5 K. Für alle untersuchten epi-Si Proben wurden zwei Resonanzen ( $k_1$  und  $k_2$ ) beobachtet. Durch einen Vergleich des Spektrums der Probe S-560-6 mit dem des  $p^-$ -Wafers zeigt sich, dass die  $k_1$  Resonanz den Schichten zugeordnet werden kann, während die  $k_2$  Resonanz auch bei den Wafern auftritt.

Die  $k_2$  Resonanz hat eine Lorentzform mit einem  $g$ -Wert von  $2.0056 \pm 0.0002$  und einer Peak to Peak Breite von 6 G. Dies entspricht dem, was Hanemann [73] an Silizium Bruchkanten beobachtete und den dort vorhandenen gebrochenen Bindungen zuordnete. Die Intensität der  $k_2$  Resonanz schwankt im hier vorliegenden Fall für unterschiedliche

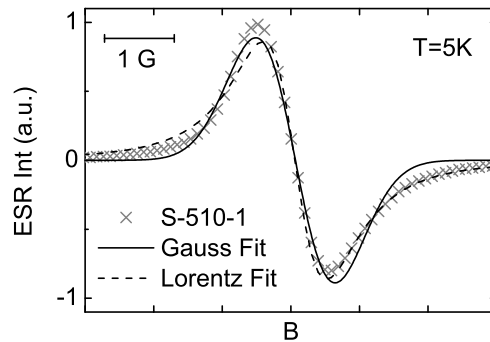


Abbildung 4.30: Linienform der  $k_1$ -Resonanz (S-510-1) (Kreuze). Beim Vergleich mit den Lorentz und Gauß-Anpassungen (gestrichelte bzw. durchgezogene Linie) erkennt man die Asymmetrie der Resonanz.

Proben des c-Si( $p^-$ ) Wafers. Dies zeigt, dass der Bruchvorgang, bei dem der Wafer mit einem Diamanten angeritzt und anschließend auf die für die ESR Untersuchungen benötigte Größe gebrochen wurde, nicht 100% reproduzierbar ist und die Region um die Bruchkante mal eine höhere, mal eine niedrigere Anzahl an gebrochenen Bindungen enthält. Dies führt dazu, dass nicht entschieden werden kann, ob ein Teil des  $k_2$ -Signals auch aus der epi-Si Schicht selbst stammen könnte. Daher wird im folgenden nur  $k_1$  diskutiert.

Die Intensität dieser Resonanz schwankt für unterschiedliche epi-Si Proben sehr stark (um bis zu 3 Größenordnungen). Zur genaueren Untersuchung der Linienform wird nun die Probe, bei der die höchste  $k_1$ -Intensität beobachtet wurde (S-510-1), betrachtet. Das ESR Spektrum dieser Probe nahe der  $k_1$  Resonanz bei 5 K ist in Abb. 4.30 dargestellt. Der  $g$ -Wert liegt bei  $1.9992 \pm 0.0001$ , die Peak to Peak Linienbreite ( $\Delta H_{pp}$ ) bei 1G.

Dieser  $g$ -Wert ist typisch für flache Donatoren [74]. Im Vergleich mit den zusätzlich gezeigten bestmöglichen Anpassungen mit Lorentz- und Gauß-Linien zeigt sich, dass die beobachtete Linie leicht asymmetrisch ist und mit keinem der beiden Fits gut angepasst werden kann. Im Folgenden soll nun diskutiert werden, woraus sich die Asymmetrie der  $k_1$ -Resonanz ergeben könnte. Zunächst zeigt ein Vergleich der Linienbreite und der Modulationsamplitude, dass diese näherungsweise gleich sind und somit eine leichte Übermodulation vorliegt. Dies kann jedoch nicht für die Asymmetrie der Linie verantwortlich sein, da eine Übermodulation zwar zu einer Veränderung der Linienform führen kann, nicht aber dazu, dass eine symmetrische Linie eine asymmetrische Form bekommt [75]. Eine Änderung der Linienform durch zu hohe Modulationsfrequenz  $f_{mod}$  ist ebenfalls auszuschließen, denn dies macht sich nur bemerkbar, wenn die Bedingung

$\Delta H_{pp} \gg 2\pi f_{\text{mod}}/\gamma$  nicht erfüllt ist, wobei  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis bezeichnet [75]. Bei  $f_{\text{mod}} = 100$  kHz und  $\Delta H_{pp} \sim 1$  G ist diese Bedingung jedoch erfüllt. Daher ist davon auszugehen, dass es sich bei der k1-Resonanz um eine Überlagerung von mehreren nahe beieinanderliegenden Linien handelt.

Eine solche Überlagerung kann sich z. B. bei leicht anisotropen ESR Linien ergeben. Um dies genauer zu untersuchen, wurde an der Probe S-510-1 die Winkelabhängigkeit der k1-Resonanz vermessen. Dazu wurde die Probe um eine  $\langle 110 \rangle$  Richtung gedreht, so dass das ESR Spektrum für unterschiedliche Orientierungen des äußeren Magnetfelds  $\vec{B}_0$  zum Kristall gemessen werden kann. Abb. 4.31(a) zeigt die Veränderung der Linienform bei Drehung der Probe um  $90^\circ$  um eine  $\langle 110 \rangle$  Richtung. Die Spektren, für die  $\vec{B}_0$  parallel zu den Kristallrichtungen  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  steht, sind fett gezeichnet. Man erkennt eine Verschiebung des g-Wertes und eine Veränderung der Linienform. Aufgrund der Asymmetrie der Linie können diese nur mit mehreren Lorentzlinien angepasst werden. Es zeigte sich, dass für eine gute Anpassung zwei oder drei Lorentzlinien nötig sind, was in Abb. 4.31(c) und (d) exemplarisch für  $\vec{B}_0 \parallel \langle 100 \rangle$  und  $\langle 110 \rangle$  gezeigt ist. Die aus der Anpassung erhaltenen g-Werte sind in Abb. 4.31(b) aufgetragen. Man erkennt, dass der g-Wert tendenziell steigt, je kleiner der Winkel zwischen dem Magnetfeld und der  $\langle 110 \rangle$  Richtung wird. Die Änderung des g-Wertes ist jedoch relativ gering und beträgt etwa  $\Delta g = 0.0003$ . Genauere Aussagen über die Symmetrie der k1 Resonanz sind hieraus jedoch nicht zu erhalten, da dazu eine bessere Entfaltung der einzelnen Linien notwendig wäre. Da der g-Wert Unterschied hier kleiner als die Linienbreite ist, kann dies nur durch ESR-Messungen mit besserer Auflösung erreicht werden.

Aus der Temperaturabhängigkeit von ESR Spektren lässt sich eine Aussage machen, ob es sich bei einer Resonanz um ein lokalisiertes Niveau oder um Ladungsträger in einem bandartigen Zustand handelt. Dabei wird die statische Suszeptibilität  $\chi_0$  einer ESR Resonanz betrachtet, die proportional zu der Magnetisierung

$$M_0 = \frac{1}{2} g \mu_B \Delta n_S = \frac{1}{\mu_0} \chi_0 B_0 \quad (4.8)$$

ist, wobei  $\Delta n_S = n(\text{Spin-up}) - n(\text{Spin-down})$  den Besetzungsunterschied der aufgespaltenen Spinniveaus angibt und  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante angibt. Während sich für nicht wechselwirkende paramagnetische Zentren mit Spin 1/2 sich unter Benutzung der Maxwell-Boltzmann-Statistik [76]

$$\chi_0^{\text{Curie}} = n_S \frac{g^2 \mu_0 \mu_B^2}{4k_B} \frac{1}{T} \quad (4.9)$$

ergibt (Curie Verhalten) gilt für Elektronen in bandartigen Zuständen

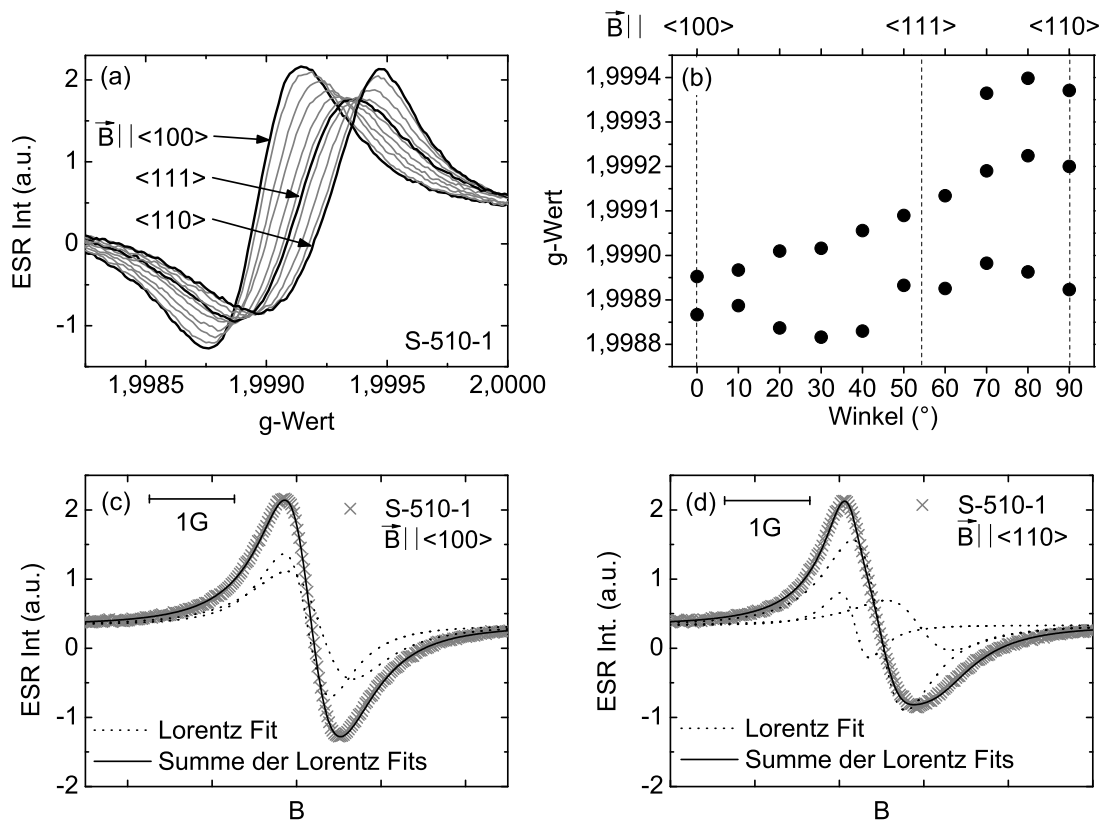


Abbildung 4.31: (a) Orientierungsabhängigkeit der  $k_1$  Resonanz aufgetragen gegen den g-Wert. Man erkennt eine Verschiebung der Linie, sowie eine Veränderung der Linienform. (b) g-Werte bestimmt durch Anpassung durch zwei oder drei Lorentzlinien. Die Anpassung im Vergleich zum gemessenen Spektrum ist exemplarisch in (c) für  $B \parallel \langle 100 \rangle$  und in (d) für  $B \parallel \langle 110 \rangle$  gezeigt.

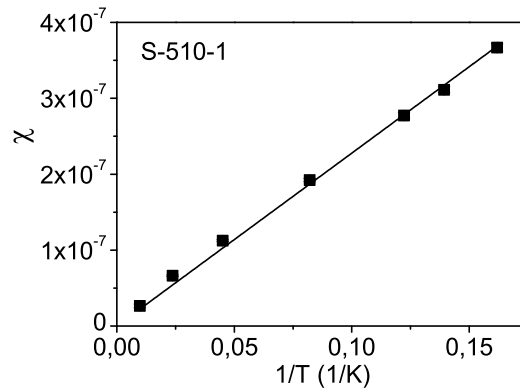


Abbildung 4.32: Temperaturverhalten der Suszeptibilität ( $\chi$ ) der ESR-Resonanz k1 (S-510-1). Der Vergleich der gemessenen Werte mit der linearen Anpassung (durchgezogene Linie) zeigt, dass näherungsweise gilt:  $\chi \propto 1/T$  und der Zusammenhang durch ein Curie-Verhalten (Gl. 4.9) erklärt werden kann.

$$\chi_0^{\text{Pauli}} = n_s \frac{g^2 \mu_0 \mu_B^2}{4k_B} \frac{1}{T} \frac{F'_{1/2}(\xi)}{F_{1/2}(\xi)} \quad (4.10)$$

mit  $\xi = E_f/k_B T$  und  $E_f = k_B T_f$  (Pauli Verhalten).  $F_{1/2}$  und  $F'_{1/2}$  sind das Fermiintegral und dessen erste Ableitung und  $n_s = n(\text{Spin-up}) + n(\text{Spin-down})$  die Spindichte.

$$T_f = \frac{h^2}{8k_B m_e^* \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} n_s^{2/3}} \quad (4.11)$$

ist die Fermitemperatur, wobei  $m_e^*$  die effektive Masse der Elektronen in dem Band angibt. Für niedrige Temperaturen ( $T \ll T_f$ ) ergibt sich hieraus für die Suszeptibilität ein temperaturunabhängiger Wert

$$\chi_0^{\text{Pauli}} = (3\pi^2 n_s)^{1/3} \frac{m_e^* g^2 \mu_0}{\pi^2 \hbar^2}. \quad (4.12)$$

Für hohe Temperaturen ( $T \gg T_f$ ) kann  $F_{1/2}(\xi)$  angenähert werden als  $\sqrt{\pi}/2 \cdot \exp(\xi)$ , so dass  $F'_{1/2}/F_{1/2}$  gleich eins wird und man dieselbe Suszeptibilität wie in Gl. 4.9 erhält.

Abb. 4.32 zeigt die Suszeptibilität der k1 Resonanz der Probe P-510-1 aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Der absolute Wert der Suszeptibilität wurde dabei mittels des in Kap. 3.3 erwähnten Spinstandards bestimmt. Man erkennt, dass  $\chi(k1)$  linear mit der reziproken Temperatur zusammenhängt und gut durch ein Curie-Verhalten erklärt werden kann (die Linie zeigt die Anpassung mit Gl. 4.9).

Das Verhalten kann durch die Annahme, dass es sich um ein lokalisiertes paramagnetischen Zentrums handelt, erklärt werden. Da zudem der  $g$ -Wert dem eines flachen Donators entspricht und die Suszeptibilität der Resonanz für unterschiedliche Proben stark schwankt, liegt der Verdacht nahe, dass es sich um den für die  $n$ -Leitung der epi-Si Schichten verantwortlichen Donator handelt. Im einfachsten Modell (einem Halbleiter mit einer Dichte  $n_D$  an flachen Donatoren) würde dies zu einem Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur ( $n_{Hall}$ ) und der bei  $T=5$  K bestimmten Spindichte des Donatorniveaus ( $n_{k1}$ ) führen. Bei Raumtemperatur sind alle Donatoren ionisiert, so dass  $n_{Hall}$  gleich  $n_D$  ist. Bei tiefen Temperaturen sind alle Donatoren einfach besetzt, so dass die beobachtete Spindichte  $n_{k1}$  ebenfalls gleich  $n_D$  ist und somit  $n_{k1} = n_{Hall}$  gilt.

Ob ein solcher Zusammenhang besteht, soll nun überprüft werden. Dazu wurde für alle Proben, an denen Hall und ESR Messungen durchgeführt wurden (ungeachtet der Substrattemperatur beim Wachstum) die Spindichte  $n_{k1}$  bestimmt. Unter der Annahme, dass es sich in allen Fällen, wie im Fall der Probe S-510-1, um Curie-Spins handelt, kann die Spindichte direkt aus den bei  $T=5$  K gemessenen integrierten ESR Intensitäten der  $k1$ -Resonanz (s. Gl.3.3) bestimmt werden. Ein Vergleich der Spindichten und  $n_{Hall}$  aller untersuchter Proben ist in Abb. 4.33 gezeigt. Die geschlossenen Kreise geben die Werte für die Proben der  $560^\circ\text{C}$  Serie an, die offenen Kreise die aller weiteren Proben. Die Proben auf die genauer eingegangen wird, sind markiert.

Hier erkennt man zunächst einen Zusammenhang zwischen  $n_{Hall}$  und  $n_{k1}$  über einen Bereich von mehreren Größenordnungen. Die durchgezogene Linie gibt dabei die Identität beider Größen, also  $n_{Hall} = n_{k1}$  an. Die Messwerte liegen nahe dieser Linie, was zeigt, dass das Verhalten durch die oben gemachte Annahme näherungsweise erklärt werden kann. Allerdings lässt sich eine systematische Abweichung von der Identität beider Dichten erkennen, derart, dass  $n_{k1}$  i. A. etwas kleiner als  $n_{Hall}$  ist. Die gestrichelte Linie zeigt einen freien Fit mit einer linearen Funktion, welcher den folgenden Zusammenhang ergibt:  $n_{Hall} = (5 \pm 5) \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3} + (1.35 \pm 0.05) \cdot n_{k1}$ . Dies zeigt, dass nicht alle der Ladungsträger, die bei Raumtemperatur durch Hall-Messungen beobachtet werden, auch bei tiefen Temperaturen durch die ESR Messungen erfasst werden. Um diesen Umstand zu erklären, sollen nun unterschiedliche Modelle diskutiert werden (Abb. 4.34). Man kann man zunächst überlegen, ob dieses Verhalten mit in den epi-Si Schichten vorhandenen kompensierenden Akzeptoren (Dichte  $n_A$ ) erklärt werden kann (siehe Abb. 4.34(a)). Diese wären nach Abkühlen auf tiefe Temperaturen mit Elektronen besetzt (was durch die offenen Kreise angedeutet ist) und die Dichte der besetzten und durch ESR beobachtbaren Donatoren wäre  $n_{k1} = n_D - n_A$  und somit geringer als  $n_D$ . Betrachtet man  $n_{Hall}$  in

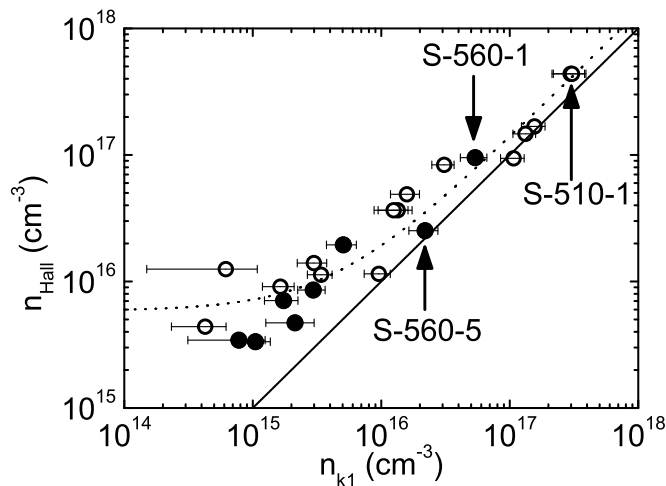


Abbildung 4.33: Vergleich der Dichte des k1 Zentrums mit der Ladungsträgerdichte. Es sind die Datenpunkte für sämtliche Proben ungeachtet der Depositionsbedingungen gezeigt. Die ausgefüllten Kreise sind die Datenpunkte der 560°C Serie. Die durchgezogene Linie gibt die Funktion  $n_{\text{Hall}} = n_{k1}$  an, die gestichelte Linie einen freien Fit mit einer linearen Funktion, welcher den folgenden Zusammenhang ergibt:  $n_{\text{Hall}} = 5(\pm 5) \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3} + 1.35(\pm 0.05) \cdot n_{k1}$ .

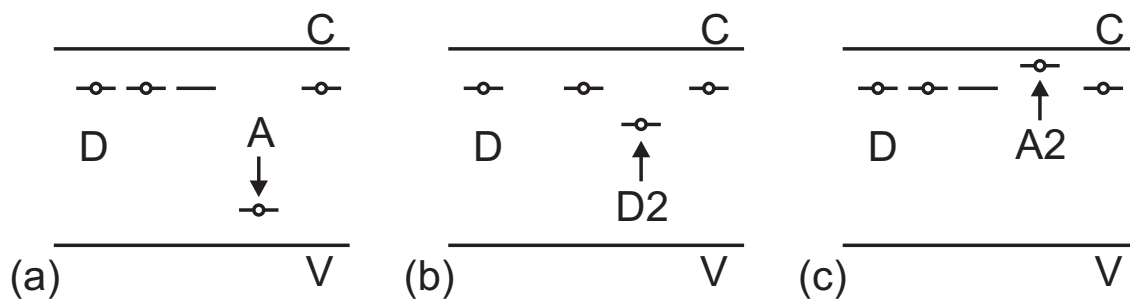


Abbildung 4.34: Modelle eines Halbleiters mit unterschiedlichen Donator-/Akzeptortypen (a) Donator D (Dichte  $n_D$ ) und Valenzband-naher Akzeptor A ( $n_A$ ) (b) Donator D und Donator D2 ( $n_{D2}$ ) (c) Donator D und Leitungsband-naher Akzeptor A2 ( $n_{A2}$ ). Die bei tiefen Temperaturen mit Elektronen besetzten Zustände sind durch die offenen Kreise markiert.

diesem Fall, so zeigt sich, dass auch hier gelten würde, dass  $n_{\text{Hall}} = n_{\text{D}} - n_{\text{A}}$ , da die Akzeptoren bei nicht zu hoher Temperatur weiterhin mit einem Elektron besetzt wären. Somit würde man auch im Fall eines teilweise kompensierten Halbleiters eine Identität von  $n_{\text{Hall}}$  und  $n_{\text{k1}}$  erwarten. Dies zeigt, dass man die Abweichung dadurch nicht erklären kann und zudem, dass anhand eines Vergleichs von  $n_{\text{Hall}}$  und  $n_{\text{k1}}$  ein unkompensierter Halbleiter nicht von einem kompensierten unterschieden werden kann. Ein weiterer Ansatz besteht darin, dass ein zweiter Typ von Donator (D2) in dem Material vorhanden ist, der durch ESR nicht detektierbar ist (s. Abb. 4.34(b)). In diesem Fall würde sich direkt ergeben, dass  $n_{\text{k1}} < n_{\text{Hall}}$ , da  $n_{\text{k1}} = n_{\text{D}}$  und  $n_{\text{Hall}} = n_{\text{D}} + n_{\text{D2}}$ . Alternativ würde das Einführen eines leitungsbandnahen Akzeptors (A2) (Abb. 4.34(c)), der bei tiefen Temperaturen als eine Elektronenfalle fungiert und bei hohen Temperaturen nicht mit einem Elektron besetzt ist, ebenfalls eine solche Abweichung erklären. Hier würde gelten:  $n_{\text{k1}} = n_{\text{D}} - n_{\text{A2}}$  und  $n_{\text{Hall}} = n_{\text{D}}$ , so dass  $n_{\text{k1}}$  kleiner als  $n_{\text{Hall}}$  ist.

Der hauptsächliche Unterschied der Modelle (b) und (c) liegt dabei darin, dass in (b) alle Donatoren D bei tiefen Temperaturen besetzt sind, während im Modell (c) einige unbesetzt sind. Daher sollten sich die Donatorzustände im Modell (c) bevölkern lassen, einmal indem man die Probe mit Licht bestrahlt und Elektron Loch Paare erzeugt. Diese würden, obwohl sie nach einer bestimmten Zeit rekombinieren, die Besetzung der Donatorzustände in einem gewissen Maße erhöhen. Alternativ würde in dem in (c) gezeigten Fall auch eine Erhöhung der Temperatur zu einer Umbesetzung führen, da die A2-Zustände die eingefangenen Elektronen an das Leitungsband abgeben würden, welche dann Donatoren besetzen können. Im Fall des Modells (b) sollte Lichteinstrahlung keine Signalveränderung erzeugen, eine Temperaturerhöhung würde allenfalls zu einer Ionisierung der Donatorniveaus und zu einer Verringerung des ESR Signals führen.

Eine solche temperaturabhängige Umbesetzung sollte sich in dem temperaturabhängigen Verhalten der Suszeptibilität als eine Abweichung des Verlaufs von dem Curie-Verhalten äußern. Dass der Verlauf für die Probe S-510-1 gut durch ein Curie Verhalten angepasst werden kann, also keine Anzeichen für eine signifikante Umbesetzung zu erkennen sind, spricht für das Modell (b). Allerdings kann das Modell (c) in diesem Fall nicht ausgeschlossen werden, da es ebenso möglich ist, dass die Zahl der tiefen Akzeptoren A2 hier im Vergleich zu der Dichte der Donatoren relativ gering ist, so dass sich deren Einfluss nicht bemerkbar macht.

Ein solcher Effekt sollte sich bei etwa gleichbleibender Dichte der Akzeptorniveaus bei den Proben mit geringerer Ladungsträgerkonzentration stärker bemerkbar machen. Daher wurde die temperaturabhängige Messung auch an zwei Proben der 560°C-Serie (S-560-1 und S-560-5) durchgeführt, die geringere Werte von  $n_{\text{Hall}}$  aufwiesen (siehe Abb. 4.33). In diesem Fall ergab sich ein von dem Curie-Verhalten stark unterschiedlicher Verlauf (s. Abb. 4.35(a)). Für hohe Temperaturen zeigt sich ein dem Curie Verhalten (gestichelte



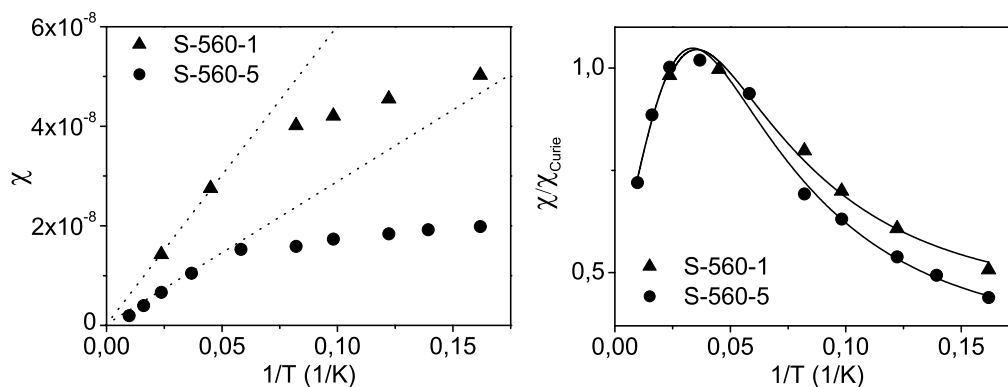


Abbildung 4.35: (a) Temperaturverhalten der Suszeptibilität  $\chi$  der  $k_1$ -Resonanz für die Proben S-560-1 und S-560-5. Die gestrichelten Linien geben die zu erwartenden Verläufe für ein Curie-Verhalten an. (b) Unter der Annahme, dass es sich um Curie-Spins handelt, berechnete relative Besetzung des  $k_1$ -Niveaus

Linien) ähnlicher Verlauf, für niedrige Temperaturen weicht der Verlauf jedoch stark ab und wird annähernd konstant. Unter der Annahme, dass diese Abweichung durch eine Umbesetzung zustandekommt, kann man durch einen Vergleich der in Abb. 4.35(a) gezeigten Messwerte der Suszeptibilität mit dem ebenfalls eingezeichneten Curie Verhalten eine relative Besetzung des Niveaus berechnen. Diese gibt an, welcher Anteil der bei Temperaturen um 30 K besetzten Niveaus bei tiefen Temperaturen besetzt ist. Diese Besetzung ist in Abb. 4.35(b) gezeigt. Im Bereich von  $T < 30$  K erkennt man einen Anstieg der Besetzung mit steigender Temperatur. Dies kann nur mit dem Modell (c) erklärt werden. Der anschließende Abfall der Besetzung für höhere Temperaturen kann mit einer Ionisierung der Donatoren erklärt werden.

Aus dem Modell (c) würde sich, wie oben diskutiert, ergeben, dass sich die Besetzung im Fall der Proben S-560-1 und S-560-5 auch durch Beleuchtung der Probe erhöhen lassen sollte, während im Fall der Probe S-510-1 kein Anstieg zu erwarten wäre, da hier davon ausgegangen wird, dass auch bei tiefen Temperaturen bereits der überwiegende Teil der Donatoren besetzt ist. Dazu wurde bei  $T=5$  K überprüft, ob eine Erhöhung der ESR-Intensität bei Beleuchtung zu beobachten ist. Im Fall der Probe S-510-1 war dabei kein Anstieg, sondern ein leichter Abfall der Signalintensität zu beobachten. Dies kann durch eine leichte Erhöhung der Temperatur durch die Beleuchtung erklärt werden. Im Fall der Proben S-560-1 und S-560-5 wurde dahingegen ein Anstieg des Signals beobachtet. Daher wurde an diesen Proben die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur

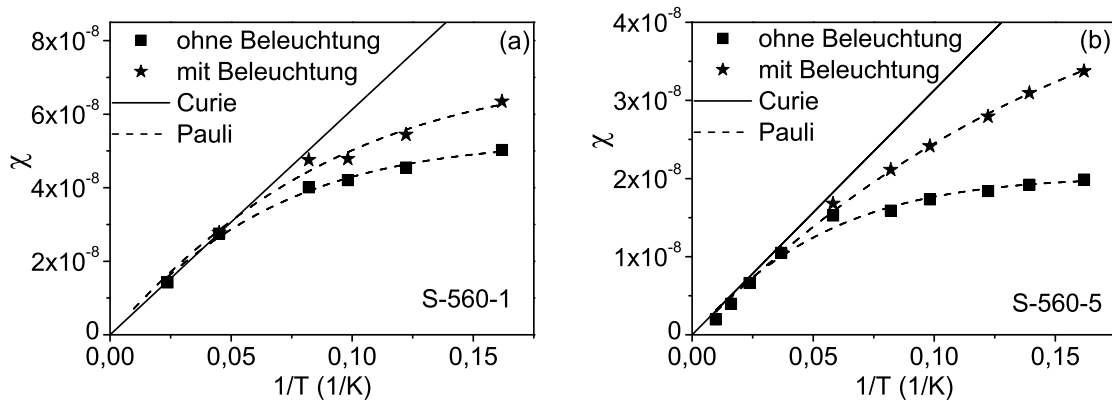


Abbildung 4.36: Vergleich der temperaturabhängigen Suszeptibilität  $\chi(T)$  mit und ohne Beleuchtung für die Proben (a) S-560-1 und (b) S-560-5. Die durchgezogene Linie gibt ein Curie-Verhalten wieder. Die gestrichelten Linien sind Anpassungen durch das Pauli-Verhalten, was später diskutiert wird.

unter Beleuchtung vermessen. Abb. 4.36 zeigt  $\chi(T)$  für beide Proben ohne und unter Beleuchtung. Man erkennt, dass sich in beiden Fällen in dem Bereich, in dem  $\chi$  stark von dem Curie-Verhalten abweicht, eine Erhöhung von  $\chi$  ergibt. Für hohe Temperaturen, bei denen das Verhalten näherungsweise als Curieverhalten beschrieben werden kann, zeigt sich jedoch kein Unterschied. Dieses Verhalten entspricht dem, was man in Modell (c) erwarten würde. Bei tiefen Temperaturen sind einige der Donatoren unbesetzt, da einige der Elektronen in den A2-Niveaus gefangen sind. Die Lichteinstrahlung erzeugt nun Elektron-Loch-Paare, deren Elektronen teilweise in den Donatoren eingefangen werden, bevor eine Rekombination stattfindet. Bei höheren Temperaturen sind die A2-Niveaus dahingegen überwiegend ionisiert und die Donatorniveaus fast vollständig besetzt, so dass eine zusätzliche Lichteinstrahlung die Besetzung der Donatoren nicht mehr erhöhen kann. Zusammenfassend kann man somit sagen, dass einzig das Modell (c) alle Beobachtungen erklären kann.

Bei der bisherigen Diskussion wurde davon ausgegangen, dass es sich in allen Proben um dasselbe Defektzentrum handelt und dessen Eigenschaften in allen Fällen gleich sind. Dies ist jedoch nicht von vorneherein klar. So können auch andere Faktoren, als die bisher berücksichtigten einen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität haben. So könnte der Verlauf der Suszeptibilität dadurch beeinflusst werden, dass sich das Sättigungsverhalten der Resonanz mit der Temperatur ändert, oder auch dadurch, dass das Temperaturverhalten der Suszeptibilität prinzipiell ein anderes ist, z. B. weil es sich nicht um lokalisierte, sondern um bandartige Zustände handelt, was dann zu dem mit Gl. 4.10 beschriebenen Pauli-Verhalten führt. Im folgenden sollen diese Punkte

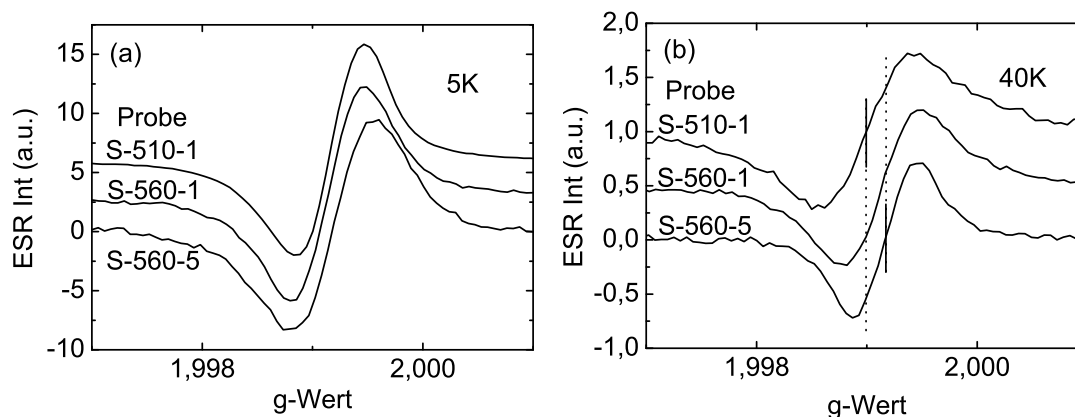


Abbildung 4.37: Vergleich der  $g$ -Werte und Linienform der  $k_1$  Resonanz der Proben S-510-1, S-560-1 und S-560-5 bei (a)  $T=5$  K und (b)  $T=40$  K. Bei 5 K sind  $g$ -Wert und Linienform nahezu identisch, bei 40 K ist die Resonanz im Fall der Probe S-510-1 leicht gegenüber der Linie der anderen Proben verschoben und etwas breiter.

diskutiert werden. Dazu werden zunächst die Linienformen der drei untersuchten Proben genauer betrachtet, da dies Hinweise darauf liefern kann, ob es sich um dasselbe Zentrum handelt oder nicht.

Abb.4.37(a) zeigt daher einen Vergleich des  $g$ -Wertes und der Linienform der drei Proben bei 5 K. Man erkennt, dass die Linien einen ähnlichen  $g$ -Wert haben, die Abweichung liegt bei  $\Delta g=0.00004$ , was im Rahmen der Messgenauigkeit liegt. Die Linienform ist ebenfalls in allen Fällen sehr ähnlich und zeigt die in Abb. 4.30 erkennbare leichte Asymmetrie. Ein leichter Unterschied besteht darin, dass im Fall der Probe S-560-5 die Linie etwas breiter ist als in den zwei anderen Fällen. Vergleicht man die Linienform bei 40 K, so zeigt sich ein anderes Bild (Abb.4.37(b)). Der  $g$ -Wert der Proben S-560-1 und S-560-5 ist gegenüber dem  $g$ -Wert der Probe S-510-1 verschoben (siehe vertikale Linien). Zudem erkennt man auch eine Veränderung der Linienform. War diese bei 5 K noch asymmetrisch, so lassen sich die Linienformen nun mit reinen Gauß bzw. Lorentzfunktionen beschreiben. Dabei ergibt sich für Probe S-510-1 und S-560-1 nun eine Lorentzlinie, für Probe S-560-5 eine gaußförmige Linie. Die Tatsache, dass sich der  $g$ -Wert und die asymmetrische Linienform bei 5 K stark ähneln, kann als Hinweis genommen werden, dass es sich tatsächlich um dieselbe Art von Defekt handelt. Die unterschiedlichen Linienformen bei 40 K zeigen jedoch, dass es sich bei der ESR Resonanz bei höheren Temperaturen entweder um ein anderes Zentrum handelt oder sich die Zentren unterschiedlich verhalten, was zu der Änderung der Linienform führt.

Weiter soll nun betrachtet werden, ob die Bestrahlung mit Licht die Linienposition oder

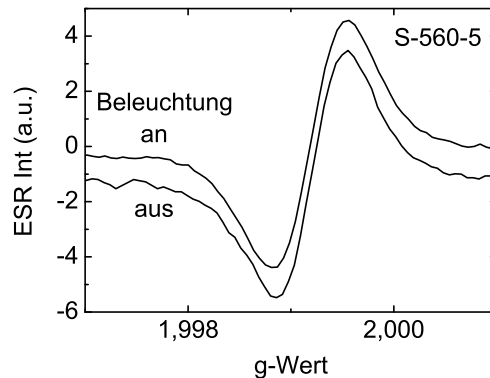


Abbildung 4.38: Vergleich der Linienform der  $k_1$  Resonanz der Probe S-560-5 mit und ohne Beleuchtung ( $T=5$  K).

-form verändert, was ein Hinweis darauf wäre, dass noch ein zweites Niveau an der beobachteten Intensitätserhöhung beteiligt ist. Abb. 4.38 zeigt den normierten Vergleich der Linienform der Probe S-560-5 bei 5 K mit und ohne Beleuchtung. Es zeigt sich, dass die Linienformen sich sehr ähneln und es kein Anzeichen gibt, dass eine weitere Linie bei der Erhöhung der ESR Intensität beteiligt ist.

Um auszuschließen, dass die Temperaturabhängigkeit durch Sättigungseffekte verfälscht wurde, wurde für die Probe S-560-5 die Abhängigkeit des Signals von der Mikrowellenleistung untersucht (Abb. 4.39). Man erkennt, dass das Peak to Peak Signal ( $y'_m$ ) erst für Dämpfungen kleiner als 20 dB zu sättigen beginnt und sich die Linienbreite ebenfalls erst ab diesem Wert vergrößert. Da die temperaturabhängige Messung bei 25 dB durchgeführt wurde (gestrichelte Linie), kann ein Sättigungseffekt als Grund für die Abweichungen vom Curie Verhalten ausgeschlossen werden.

Ein weiterer Effekt, der die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität beeinflussen kann, besteht darin, dass sich aus wechselwirkenden Spinniveaus bei ausreichend kleinem Abstand ein Defektband ausbilden kann, welches dazu führt, dass sich dann kein Curie-Verhalten, sondern das mit Gl. 4.10 beschriebene Pauli Verhalten ausbildet. Solch ein Übergang wird z. B. in Phosphor-dotiertem Silizium beobachtet [77]. Mit steigender Dotierung ( $>5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) beobachtet man für die Phosphor-Resonanz einen Übergang von Curie zum Pauli-Verhalten. Ob ein solcher Übergang in dem hier vorliegenden Fall eine mögliche Erklärung ist, soll nun diskutiert werden. Abb. 4.36 zeigt die temperaturabhängige Suszeptibilität mit und ohne Beleuchtung. Die gestrichelten Linien sind Anpassungen mit Gl. 4.10, wobei nur die Spinkonzentration  $n_S$  und die effektive Masse  $m_e^*$  der Ladungsträger in dem Band als freie Parameter verwendet wurden. Man erkennt, dass die Messwerte gut durch ein Pauli-Verhalten angepasst werden können. Die

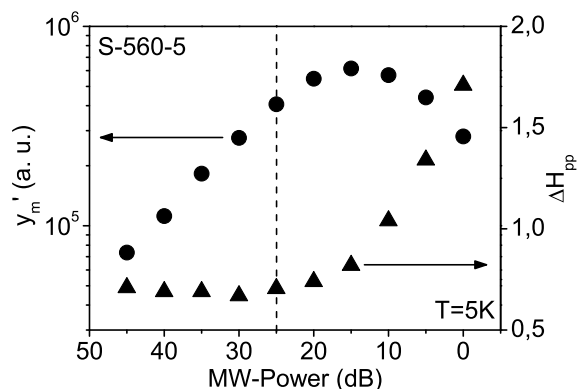


Abbildung 4.39: Abhängigkeit des Peak to Peak Signals  $y'_m$  der ESR Resonanz k1 und der sowie deren Linienbreite  $\Delta H_{pp}$  von der eingestrahlten Mikrowellenleistung

durch den Fit bestimmten Werte (ohne Beleuchtung) für  $n_s$  und  $m_e^*$  betragen für S-560-1  $(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  bzw.  $(0.38 \pm 0.02)$  und für S-560-5  $(5 \pm 0.1) \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$  bzw.  $(0.20 \pm 0.01)$ . Im Fall unter Beleuchtung ändert sich die aus dem Fit bestimmten Spindichte nicht signifikant, jedoch muss nun eine höhere effektive Masse von  $(0.52 \pm 0.05)$  bei S-560-1 und  $(0.48 \pm 0.2)$  bei S-560-5 angenommen werden, um den Verlauf anzupassen. Da keine Argumente dafür gefunden werden konnten, warum Lichteinstrahlung zu einer Erhöhung der effektiven Masse von Elektronen in einem Defektband führen sollte, ist dieser Erklärungsversuch eher fragwürdig. Zudem würde dieser Erklärungsversuch bedeuten, dass sich in den Proben mit geringeren Spindichten (S-560-1, S-560-5) ein Defektband ausbildet, während im Fall der Probe mit der höchsten Spindichte (S-510-1) ein für nicht-wechselwirkende Spins typisches Verhalten beobachtet wird. Daher wird dieser Erklärungsversuch als unwahrscheinlich ausgeschlossen. Es konnten keine Hinweise darauf gefunden werden, dass es sich bei dem ESR-aktiven Zentrum im Fall der Proben S-560-1 und S-560-5 nicht, wie im Fall der Probe S-510-1, um Curie-Spins handelt oder die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität aus anderen Gründen verfälscht wird.

Die Beobachtungen können mit dem in Abb. 4.34(c) gezeigten Modell, unter der Annahme, dass k1 durch besetzte Donatoren hervorgerufen wird, erklärt werden. Daher werden nun die Eigenschaften von k1 mit den ESR Ergebnissen verglichen, die an den erwähnten, mit Sauerstoff und Stickstoff verbundenen Donatoren erzielt wurden. In Ref. [70] wurde gezeigt, dass der geringe Anteil der als Donator aktiven substitutionellen Stickstoffatome mit ESR beobachtet werden kann. Der g-Wert ist dabei anisotrop ( $2.0026 < g < 2.0089$ ) und hyperfeinaufgespalten ( $\Delta g \approx 0.004$ ). Die Sauerstoff-Stickstoff-Komplexe sind ebenfalls mit ESR zu beobachten, ihr g-Wert ist anisotrop und liegt im Bereich von 2.000 bis 1.998 [71]. Aufgrund der starken Anisotropie fallen diese als Erklärungsmöglichkeit

für k1 aus. Die "Thermal Donors" und "New Donors" wurden ebenfalls mit ESR untersucht. Muller et al. [78] beobachteten nach Tempern von Silizium mit unterschiedlichen Sauerstoff und Kohlenstoffkonzentrationen eine Vielzahl an unterschiedlichen ESR-Linien (NL8 bis NL18), deren g-Werte im Bereich von 1.993 und 2.001 liegen und die teils isotrop als auch anisotrop sind. Weitere Untersuchungen an diesen Zentren zeigten, dass die Dichte des NL10 Zentrums mit der Konzentration von TDs korreliert und somit als durch TD hervorgerufen angesehen werden kann [55]. Der g-Wert zeigt dabei eine starke Anisotropie ( $1.9975 < g < 1.9998$ ), was unterschiedlich zu dem Verhalten von k1 ist. Im Gegensatz dazu beobachteten Suezawa et al. [79] nach Tempern bei 450 °C und auch nach anschließendem Tempern bei 600 °C keine anisotropen Linien, sondern in beiden Fällen annähernd isotrope Linien, deren g-Wert bei 1.9985 liegt und die zum einen dem TDs, als auch den NDs zugeordnet wurden. Diese isotrope Linie wurde auch von Wörner et al. [72] beobachtet, die die ESR von NDs untersuchten. Sie zeigten, dass sich in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung der Proben entweder diese isotrope Linie oder aber auch eine anisotrope Linie, deren g-Tensor dem der NL8-Resonanz sehr ähnlich war, ausbildet. Aufgrund des unterschiedlichen g-Wertes kann aber auch diese isotrope Resonanz die k1 Resonanz nicht erklären.

Zusammenfassend kann man sagen, dass in den ESR Untersuchungen eine Resonanz beobachtet wurde, die einen für flache Donatoren typischen g-Wert hat und dessen Dichte näherungsweise gleich der Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur ist. Diese Übereinstimmung kann dadurch erklärt werden, dass es sich bei dem k1 ESR-Zentrum um den für die n-Leitung verantwortlichen Donator handelt. Die leichten Abweichungen von diesem Verhalten, sowie die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität und deren Veränderung bei Lichteinstrahlung, konnten in einem Modell, in dem angenommen wird, dass in den epi-Si Schichten auch Leitungsband-nahe Akzeptoren vorhanden sind, erklärt werden. Der Vergleich mit ESR-Untersuchungen, die an Silizium, das TDs, NDs, Stickstoff oder NOCs enthält, durchgeführt wurden, hat gezeigt, dass es sich in bei der k1 Resonanz nicht um einen dieser Sauerstoff oder Stickstoff verbundenen Donatortypen handelt.

## 4.5 Ausheilexperimente

In den vorhergehenden Kapiteln konnte gezeigt werden, dass in den epi-Si Schichten eine hohe Dichte an strukturellen Defekten im Bereich von  $10^8 \text{cm}^{-2}$  vorhanden ist. Bei einer solch hohen Dichte an strukturellen Defekten ist zu erwarten, dass diese in einer aus diesen Schichten präparierte Solarzelle zu einer signifikanten Reduktion des Wirkungsgrades führen (siehe z. B. [17]). Daher müssen Wege gefunden werden, diese zu vermeiden,

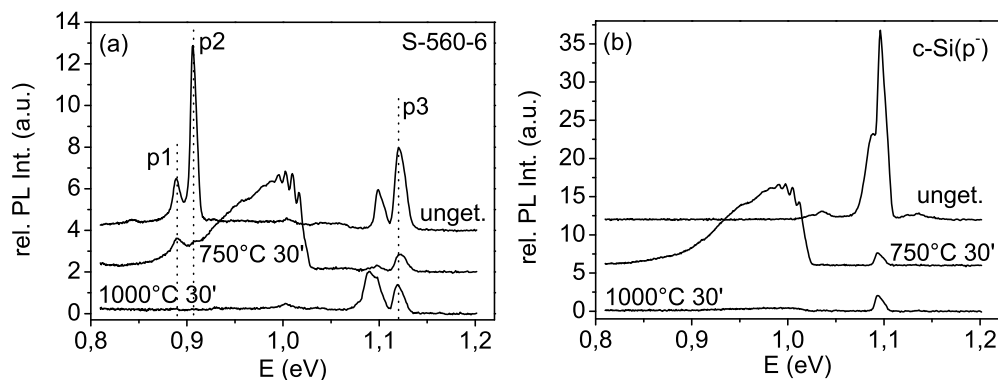


Abbildung 4.40: Vergleich der PL Spektren ( $T=5$  K) der Probe S-560-6 (a) und des c-Si( $p^-$ )-Wafers (b) im Ausgangszustand sowie nach Ausheizen bei  $750^\circ\text{C}$  bzw.  $1000^\circ\text{C}$  für 30 min. In (a) erkennt man, dass die Intensität der PL-Linien p1-p3 aus der epi-Si Schicht durch das Ausheizen abnimmt. Die Cu-PL Bande um 1 eV bildet sich in beiden Fällen nach Ausheizen bei  $750^\circ\text{C}$  aus.

nachträglich zu verringern oder zu passivieren. Eine Möglichkeit die Defektdichte zu verringern besteht darin, die Defekte durch eine Temperaturbehandlung auszuheilen. Um zu überprüfen, inwieweit sich ein solches Ausheizen der Proben auf die Dichten der beobachteten strukturellen Defekte auswirkt, wurden Teile einer Probe der 560°C-Serie unterschiedlichen Temperaturbehandlungen ausgesetzt. Ein Vergleich der Defektdichten mit den PL Messungen kann dabei zusätzliche Hinweise für die in Kap. 4.3 aufgetretenen Frage nach der Identifikation bestimmter PL-Linien mit strukturellen Defekte liefern.

Abb. 4.40(a) zeigt die PL Spektren dreier Proben von P-560-6, nachdem diese für 30 Minuten bei  $750^\circ\text{C}$  bzw.  $1000^\circ\text{C}$  getempert wurden, im Vergleich zum ungetemperten Fall. Dabei ist auffällig, dass sich nach Tempern bei  $750^\circ\text{C}$  zusätzlich die auch bei den Proben, die bei  $T_S > 580^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden, beobachtete breite, mit Kupfer in Verbindung gebrachte PL-Struktur herausbildet (s. Abb. 4.15). Ebenso erkennt man, dass sich die Intensität der PL-Linien p1-p3 verändert. Während p2 nach Tempern bei  $750^\circ\text{C}$  fast vollständig verschwindet, fallen die Intensitäten der PL-Linien p1 und p3 nur etwas ab. Nach Tempern bei  $1000^\circ\text{C}$  ist die breite Struktur nicht mehr zu erkennen, ebenso verschwinden p1 und p2 völlig, während p3 eine dem Tempern bei  $750^\circ\text{C}$  vergleichbare Intensität aufweist. Die Beobachtung, dass p3 nach keiner der beiden Temperaturbehandlungen verschwindet, zeigt, dass es sich nicht um die mit TDs verbundenen O-Linien handeln

kann, da diese nach 20 minütigen Tempern bei 770°C verschwinden [32].

Nun auf die breite Struktur eingegangen werden, die in Kap. 4.3 Kupferverunreinigungen zugeordnet wurde. Durch Aufnahmen eines Spektrums von der Rückseite der Probe, konnte gezeigt werden, dass dieses Signal sich (auch) im Substrat ausbildet. Daher wurden dieselben Temperexperimente auch mit dem c-Si(p<sup>-</sup>) Wafer ohne deponierte Schicht durchgeführt. Wie in Abb. 4.40(b) gezeigt, bildet sich auch hier durch Tempern bei 750°C die breite Defektbande aus und verschwindet durch Tempern bei 1000°C. Die Kupferverunreinigung wird somit nicht im Laufe des epitaktischen Wachstums in die Proben eingebracht, sondern ist bereits als Verunreinigung in den Wafern vorhanden. Dass Kupfer häufig als Oberflächenverunreinigung auf Silizium-Wafern auftritt, ist ein bekanntes Phänomen [80]. Kupfer wird dabei im Laufe der Prozessierung z. B. durch kupferhaltige Polierpasten aufgetragen und kann nur relativ schwer durch chemische Reinigung entfernt werden. Da Kupfer bei erhöhten Temperaturen sehr mobil ist, reicht eine Temperung bei 700 °C für 30 min aus, um eine Oberflächenverunreinigung im Wafer zu verteilen [81]. Dabei bildet sich das charakteristische PL-Linien-System aus, das aus einer Linie bei 1.014 eV und einer Vielzahl an energetisch darunterliegenden Phononenreplika (charakteristische Phononenenergie 7 meV) besteht. Diese PL Struktur wurde einem Defektzentrum, das ein einzelnes Kupfer-Atom beinhaltet, zugeschrieben [82]. Tempern bei Temperaturen über 800 °C führt zu einem Verschwinden der Kupfer-PL, wahrscheinlich weil sich andere, stabilere Cu-Komplexe ausbilden [83]. Dies erklärt die Tatsache, dass nach dem Ausheizen bei 1000°C die Cu-PL Struktur nicht auftritt. Dass eine Kupferverunreinigung einen starken negativen Einfluss auf die Minoritätenlebensdauer in Silizium [84] hat, macht sich im Fall des c-Si(p<sup>-</sup>) Wafers dadurch bemerkbar, dass sich bei den getemperten Waferproben die Band-Band-PL stark verringert (siehe Abb. 4.40(b)). Daher ist davon auszugehen, dass die Oberfläche dieses Wafertyps vor der Temperung mit Kupfer verunreinigt ist. Um zu überprüfen, ob dies auch im Fall des c-Si(n<sup>+</sup>) Wafers, auf dem teilweise ebenso epi-Si Schichten abgeschieden wurden, der Fall ist, wurde dieser auch bei 750°C ausgeheizt. In diesem Fall zeigt sich (s. Abb. 4.41(b)), dass keine nennenswerte Veränderung des Spektrums zu erkennen ist. Da die Cu-PL Struktur bei gleicher Kupferkonzentration in n-typ Wafern ausgeprägter als bei p-typ Wafern ist [80], zeigt dies, dass die Verunreinigung auf diesem Wafer weitaus geringer sein muss. Zudem zeigt dies auch, dass die Kupferverunreinigung nicht im Laufe der Waferbehandlung (RCA-Reinigung, HF-Dip) vor der Deposition aufgetragen wird.

Da die Kupferkontamination nach dem Ausheizen die Band-Band-Lumineszenz im Wafer stark verringert, ist es möglich, dass diese auch Auswirkungen auf die beobachteten Defektbanden hat und die in Abb. 4.40(a) gezeigte Verringerung der Defekt-PL beeinflusst. Da die Kupferverunreinigung bei dem c-Si(n<sup>+</sup>) Wafer nicht auftritt, wurde auch eine epi-Si Schicht, die auf einem c-Si(n<sup>+</sup>) Wafer abgeschieden wurde, untersucht. Das



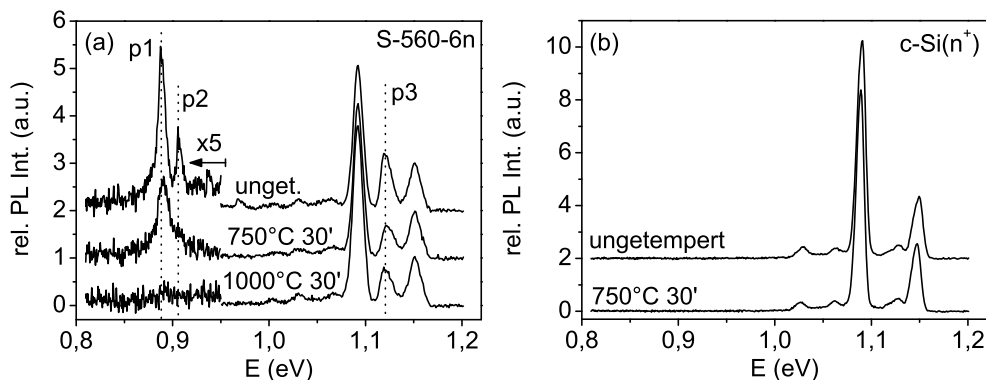


Abbildung 4.41: Vergleich der PL Spektren ( $T=5$  K) der Probe S-560-6n (a) und des c-Si( $n^+$ )-Wafers (b) im Ausgangszustand sowie nach Ausheizen bei  $750^\circ\text{C}$  bzw.  $1000^\circ\text{C}$  für 30 min. In (a) erkennt man, dass die Intensität der PL-Linien p1-p3 aus der epi-Si Schicht durch das Ausheizen wie in Abb. 4.40 abnimmt. Die Cu-PL Bande um 1 eV bildet sich in keinem der beiden Fällen aus.

Ergebnis ist in Abb. 4.41(a) gezeigt. Hier ist die Band-Band-PL aus dem Substrat wie erwartet von der Temperaturbehandlung unabhängig. Es entstehen also keine zusätzlichen Rekombinationspfade. Die Intensitäten der PL-Linien p1-p3 aus der epi-Si Schicht zeigen jedoch ein ähnliches Verhalten, wie im Fall der epi-Si Schichten auf  $p^-$ -Substrat (Abb. 4.40(a)): Die Intensität von p2 sinkt bereits durch Temperung bei  $750^\circ\text{C}$  stark ab, während p1 erst durch Tempern bei  $1000^\circ\text{C}$  verschwindet. Die Intensität von p3 ist nach Ausheizen bei beiden Temperaturen etwa halb so groß wie im Ausgangsmaterial. Die Verringerung der PL-Linien aus der epi-Si Schicht scheint somit unabhängig von einer Kupferverunreinigung zu sein. Dies scheint zunächst der Beobachtung, dass sich die Band-Band-PL im Wafer nach Temperung stark verringert, zu widersprechen. In Kapitel 4.3 wurde jedoch gezeigt, dass in der epi-Si Schicht auch ohne Cu-Kontamination bereits starke Rekombinationskanäle vorhanden sein müssen, da aus der epi-Si Schicht keine Band-Band-Lumineszenz zu beobachten war. Daher wirkt sich ein durch Kupfer verursachter zusätzlicher Rekombinationskanal in der epi-Si Schicht weniger stark aus, als in dem Wafer. Die beobachtete Verringerung der Intensitäten der PL-Linien p1-p3 wird somit nicht signifikant durch die Kupferkontamination beeinflusst und kann daher mit einem Ausheilen der für die PL verantwortlichen Defekte begründet werden.

An den getemperten epi-Si Proben wurden Defektätzversuche durchgeführt. Abb. 4.42 zeigt REM Aufnahmen der nach der Temperung geätzten Proben. Die Dichten der unter-

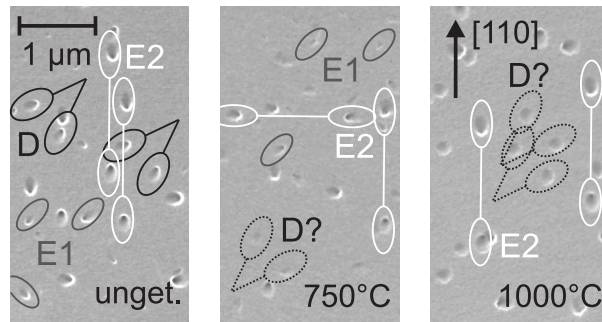


Abbildung 4.42: REM-Bilder der geätzten Probe S-560-6 im Ausgangszustand, sowie nach Ausheizen bei 750°C bzw. 1000°C für 30 min. Während im Ausgangszustand die E2-Ätzgruben in allen Fällen zu erkennen sind, nimmt die Dichte der E1 Ätzgruben durch das Tempern ab. Die D-Ätzgruben sind nur im Ausgangszustand zu erkennen, nach dem Ausheizen lassen sich jedoch anders geformte Ätzgruben, die den gleichen Abstand und Ausrichtung wie die D-Paare haben, finden (D?).

schiedlichen Ätzgruben vor und nach den Temperaturbehandlungen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Während die Dichte und Form (siehe Abb. 4.42) der E2-Ätzgruben nahezu unverändert bleibt, fällt die Dichte der E1-Ätzgruben nach Temperung bei 1000°C auf Null ab. Im Fall der D-Ätzgruben ergibt sich ein anderes Bild. Nach dem Ausheizen bei 750°C oder 1000°C sind keine typischen D-Paare auf den REM-Aufnahmen zu erkennen. Wenn man aber die bei 1000°C getemperte Probe betrachtet, kann man Paare von Ätzgruben finden, die den gleichen Abstand und die gleiche Ausrichtung haben, wie die D-Paare im ungetemperten Fall, deren Form jedoch nicht denen der D-Ätzgruben entspricht. Sind sie im ungetemperten Fall noch klare Ellipsen, erscheinen sie hier als flache, runde Ätzgruben. Betrachtet man unter diesem Aspekt die REM-Bilder der bei 750°C getemperten Probe, so lassen sich auch hier vereinzelt Ätzgruben finden, deren Abstand und Ausrichtung der der D-Ätzgruben-Paare entspricht. Da diese jedoch sehr schlecht zu erkennen sind, lässt sich in diesem Fall keine Dichte bestimmen. Vergleicht man die Dichten der D-Ätzgruben mit der der runden Ätzgruben nach Tempern bei 1000°C, so erkennt man eine gute Übereinstimmung, was ein weiterer Hinweis ist, dass es sich hierbei um dieselben Defekte handelt. Die Veränderung der Ätzgrubenform weist darauf hin, dass die D-Paare durch das Tempern nicht völlig ausgeheilt werden, sondern eine strukturelle Veränderung stattfindet. Dies kann dazu führen, dass sich das Spannungsfeld um den Defekt herum in einer Weise verändert, dass die resultierenden Ätzgruben eine andere Form haben.

Wie im Kapitel 4.3 gezeigt wurde, konnte aus der Abhängigkeit der relativen PL-Intensitäten von den Dichten der unterschiedlichen Ätzgruben die These aufgestellt werden, dass die PL-Linie p1 mit den E1 Ätzgruben und die PL-Linie p2 mit den D oder E2 Ätzgruben

Probenname	Ausheiztemperatur (°C)	d(E2) ( $10^8\text{cm}^{-2}$ )	d(D) ( $10^8\text{cm}^{-2}$ )	d(E1) ( $10^8\text{cm}^{-2}$ )
S-560-6	/	0.69	0.66	0.76
S-560-6	750	0.66	?	0.35
S-560-6	1000	0.71	(0.62)	0
S-560-6n	/	0.27	0.66	4.8
S-560-6n	750	0.25	?	4.7
S-560-6n	1000	0.16	(0.52)	0

Tabelle 4.2: Ätzgrubendichten der Proben S-560-6 und S-560-6n vor und nach Ausheizen

zusammenhängt. Vergleicht man nun das Ausheilverhalten der PL-Linien mit dem der Ätzgruben, so ist ein Zusammenhang zwischen E2 und p2 eher unwahrscheinlich, da die Dichte und Form der E2 Ätzgruben von dem Ausheizen unberührt bleibt, während die Intensität der Linie p2 stark abnimmt. Ein Zusammenhang von p2 und den D-Ätzgruben wäre dahingegen denkbar, da sich die Form der D-Ätzgruben stark zu verändern scheint. Dies zeigt, dass sich der zugrundeliegende Defekt ebenso verändert haben muss, was zu der Verringerung der Intensität von p2 führen könnte. Vergleicht man die Dichten von E1 und die Intensität der PL-Linie p1, so zeigt sich hier am ehesten ein direkter Zusammenhang, da beide durch das Ausheizen bei 750°C abnehmen und nach Tempern bei 1000°C nicht mehr vorhanden sind.

Die Ausheizexperimente haben gezeigt, dass sich die Dichte der E1 Defekte, sowie die Intensität der PL-Linien p1 und p2 durch ein Ausheizen bei 750°C oder 1000°C für 30 min verringern lässt. Die Dichte und Form der E2 Defekte bleibt dahingegen unverändert. Im Fall der D-Defekte weisen die Ergebnisse darauf hin, dass deren Dichte sich nicht ändert, wohl aber die Struktur der Defekte, da sich die Form der Ätzgruben deutlich ändert. Die Verringerung der Intensitäten der PL-Linien p1-p3 durch das Ausheizen ist ein Hinweis, dass sich die für die PL verantwortlichen Defekte durch das Tempern verringern lassen.

## 4.6 Bor-dotierte Schichten

Da für am Hahn-Meitner-Institut verfolgte Solarzellenkonzept p-leitende epi-Si Schichten notwendig sind, wurden im Anschluss an die Untersuchungen an den nominell undotierten Schichten auch einige Bor-dotierte Schichten untersucht. In folgenden werden PL und Secco-Ätz-Experiment, die an diesen durchgeführt wurden, vorgestellt und mit den Ergebnissen der undotierten Schichten verglichen.

Abb. 4.43(a) zeigt eine Bor-dotierte, Secco-geätzte Schicht, die bei 560°C abgeschie-

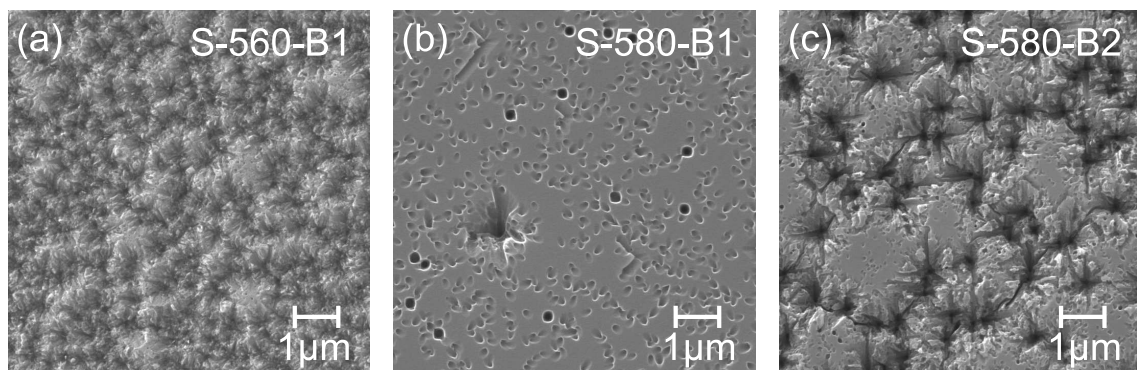


Abbildung 4.43: REM-Aufnahmen Secco geätzter, Bor-dotierter epi-Si Schichten (a) S-560-B1 ( $T_S=560^\circ\text{C}$ , 100 ppm Diboran) (b) S-580-B1 ( $T_S=580^\circ\text{C}$ , 100 ppm Diboran) (c) S-580-B2 ( $T_S=580^\circ\text{C}$ , 200 ppm Diboran).

den wurde. Zur Dotierung wurde dem Prozessgas Silan 100 ppm Diboran zugegeben. Die durch SIMS-Messungen bestimmte Bor-Konzentration in der Schicht liegt bei etwa  $3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ . Die Defektdichte ist in diesem Fall bedeutend höher als im undotierten Fall. Interpretiert man das Bild mit den bisher beobachteten Ätzstrukturen, so kann man es als eine sehr dichte Überlagerung von P-Ätzgruben ansehen. Erhöht man bei gleicher Borkonzentration die Wachstumstemperatur auf  $580^\circ\text{C}$ , so erhält man das in Abb. 4.43(b) gezeigte Bild, auf dem man einige der bekannten Ätzstrukturen, wie P, L, R, E2 und D erkennen kann. Die Dichte der E1 Ätzgruben ist hier sehr gering. Auf die Ätzgrubendichten wird anhand eines Beispiels später noch genauer eingegangen. Wird bei derselben Temperatur die Diborankonzentration auf 200 ppm verdoppelt, so sinkt die Schichtqualität (Abb. 4.43(c)); insbesondere die Zahl der P-Ätzgruben steigt an. Dies zeigt, dass die Zugabe von Bor bei ansonsten gleichen Bedingungen die strukturelle Qualität der Schicht verringert und dass dies zumindest teilweise durch eine Erhöhung der Wachstumstemperatur ausgeglichen werden kann. Dass die Dotierung mit Bor zu einer Verringerung der kristallinen Qualität von durch CVD-Verfahren gewachsene epi-Si Schichten führen kann, wurde bereits zuvor beobachtet [85].

PL-Spektren der ungeätzten Proben sind in Abb. 4.44 gezeigt. Diese unterscheiden sich in allen Fällen signifikant von den Spektren der  $560^\circ\text{C}$ -Serie. Im Fall der Probe S-580-B1, in dem das Secco Ätzbild dem der Proben der  $560^\circ\text{C}$ -Serie ähnelt, sind keine der besprochenen PL-Linien p1-p3 zu erkennen. Stattdessen findet man neben der Band-Band-Lumineszenz des Substrats zwei breite Strukturen nahe 0.98 und 1.04 eV. Für die Probe S-580-B2 erkennt man ebenfalls diese zwei Banden. Zusätzlich hat sich eine breite Bande unterhalb von 0.9 eV herausgebildet. Im Fall der Probe S-560-B1 ist diese Bande dann dominant und die Banden im Bereich von 0.95 bis 1.05 eV sind nicht vorhanden.

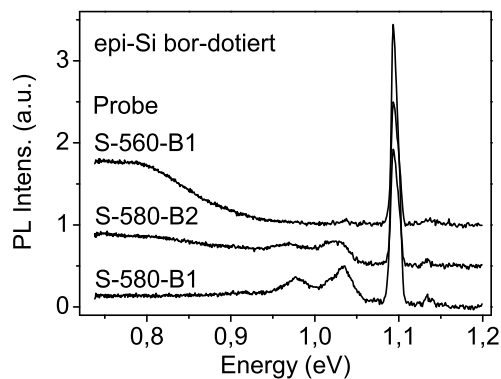


Abbildung 4.44: PL-Spektren Bor-dotierter epi-Si Schichten. Neben der  $BE^{TO}$ -Linie aus dem  $c\text{-Si}(p^-)$ -Wafer erkennt man eine breite Bande um 0.8 eV, die in der Probe S-560-B1 am stärksten ist, sowie zwei Banden bei 0.95 bis 1.05 eV, die in Probe S-580-B1 am stärksten ausgeprägt sind.

Hier kann man daher vermuten, dass die breite PL Bande unterhalb von 0.9 eV mit der hohen Dichte an P-Defekten zusammenhängt. Diese bestehen wie gezeigt hauptsächlich aus mikrokristallinem Silizium, was wie z. B. in Ref. [44] gezeigt, zur Ausbildung von breiten PL-Banden in diesem Energiebereich führen kann. Die Tatsache, dass in den Bor-dotierten Schichten zwar E2 und D-Ätzgruben vorhanden sind, sich aber die PL Linie p2 nicht beobachten lässt, ist ein weiterer Hinweis, dass p2 nicht mit diesen Defekten zusammenhängt.

Da im Fall der Bor-dotierten epi-Si Schichten dieselben Ätzgrubentypen, wie im undotierten Fall beobachtet wurden, wurden Ätzversuche an einer Bor-dotierten epi-Si Schicht durchgeführt, aus der eine Solarzelle präpariert wurde. Der Aufbau der Solarzelle ist in Abb. 4.45(a) gezeigt. Dabei wurde eine 2  $\mu\text{m}$  dicke p-dotierte epi-Si-Schicht bei einer Substrattemperatur von 580°C und einer Diborankonzentration von 100 ppm auf ein stark p-dotiertes Substrat abgeschieden (S-580-B3p). Um den p-n-Übergang zu formen, wurde auf diese Struktur eine etwa 20 nm dicke hoch n-dotierte amorphe Silizium Schicht mit Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) gewachsen. Als transparentes leitfähiges Oxid (TCO) wurde eine 80 nm dicke Schicht ZnO verwendet. Aus dieser Schichtstruktur wurden durch Photolithografie und Nassätzen die einzelnen ( $4 \times 4 \text{ mm}^2$  großen) Zellen definiert. Anschließend wurden Aluminiumkontakte aufgebracht. Abb. 4.45(b) zeigt die Kennlinie dieser Solarzelle mit einer Leerlaufspannung von 458 mV und einer Effizienz von 4.2%. An einem unprozessierten Teil der epitaktischen Schicht wurden Defektätzversuche unternommen. Dabei wurden dieselben Ätzgrubentypen wie im Fall der undotierten 560°C-Serie beobachtet. Die Dichten der Defekte sind

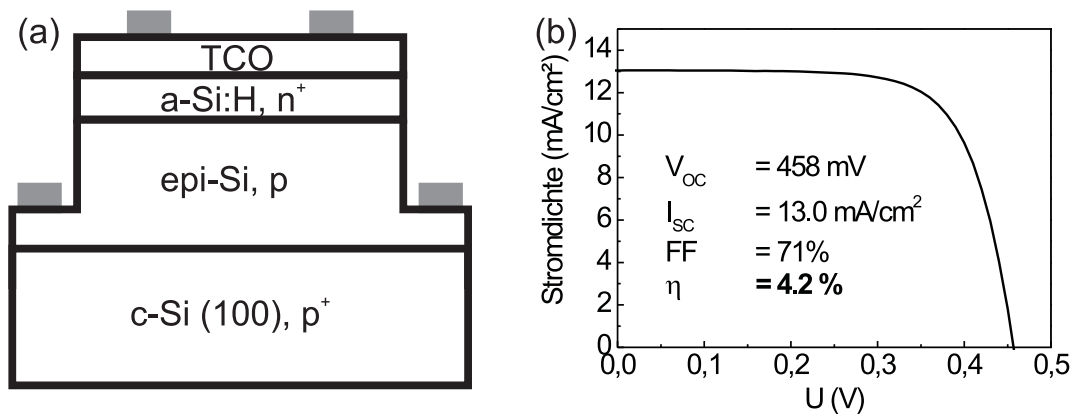


Abbildung 4.45: (a) Prinzipieller Aufbau der Solarzelle. Auf den c-Si(p<sup>+</sup>)-Wafer wird eine 2 µm dicke Bor-dotierte epi-Si Schicht abgeschieden, darauf eine n-dotierte Schicht amorphes Silizium (a-Si:H) sowie ein transparent leitfähiges Oxid (TCO). Anschließend wird das Schichtpaket photolithografisch strukturiert und Aluminiumkontakte (graue Bereiche) aufgebracht. (b) Die Kennlinie, sowie die Offene-Klemmen-Spannung (V<sub>OC</sub>), der Kurzschlussstrom (I<sub>SC</sub>), der Füllfaktor (FF) und der Wirkungsgrad der aus der epi-Si Probe S-580-B3p präparierten Solarzelle.

in der Tabelle 4.3 zusammengefasst. Beim Vergleich mit den in Abb. 4.14 gezeigten Ätzgrubendichten erkennt man, dass die beobachteten Defektdichten denen der Proben der 560°C-Serie ähneln, die Ladungsträgerkonzentrationen von unter  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  haben.

Die Untersuchungen an Bor-dotierten Schichten zeigen, dass die Ergebnisse der Defekttätzversuche, die an den nominell undotierten epi-Si Schichten erhalten wurden, direkt auf die Bor-dotierten übertragen werden können. In den PL-Untersuchungen konnten hingegen die PL-Linien p1-p3 nicht beobachtet werden. Untersuchungen an einer epi-Si Schicht, aus der eine Solarzelle präpariert wurde, zeigen, dass sich aus epi-Si Schichten

Ätzgrubentyp	Dichte (cm <sup>-2</sup> )
E1	$0.1 \cdot 10^8$
E2	$2.0 \cdot 10^8$
D	$1.6 \cdot 10^8$
R	$5 \cdot 10^6$
L	$< 1 \cdot 10^5$
P	$2 \cdot 10^5$

Tabelle 4.3: Ätzgrubendichten der Probe S-580-B3

mit Ätzgrubendichten im Bereich von  $1 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$  Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 4.2% herstellen lassen.

---

# KAPITEL 5

## DISKUSSION

---

### 5.1 Donatoren

Aus den Hall-Untersuchungen ergab sich, dass in den nominell undotierten epi-Si Schichten Donatoren vorhanden sind. Diese können mit Verunreinigungen in Verbindung stehen. SIMS Messungen zeigten, dass in den epi-Si Schichten hohe Konzentrationen an Stickstoff ( $\simeq 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ) und Sauerstoff ( $\simeq 10^{18}\text{cm}^{-3} - 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ) vorhanden sind und dass die Ladungsträgerkonzentration  $n_{\text{Hall}}$  näherungsweise quadratisch von der Sauerstoffkonzentration abhängt. Die beobachtete Abhängigkeit kann als Hinweis genommen werden, dass Sauerstoff bei der Ausbildung des Donators beteiligt ist. Eine quadratische Abhängigkeit tritt typischerweise bei der Bildung eines Cluster, der zwei Sauerstoffatome enthält, auf [30, 31]. Dies weist darauf hin, dass zwei Sauerstoffatome zur Bildung des Donators nötig sind. Ein Beispiel für solch einen Komplex ist der bereits erwähnte Stickstoff-Sauerstoff-Komplex (NOC). Diese bilden sich in stickstoffreichem Cz-Silizium durch mehrstündiges Tempern bei Temperaturen um  $500^\circ\text{C}$  [86]. Berechnungen [87] zeigen, dass ein Komplex aus einem Stickstoffatom und zwei Sauerstoffatomen einen flachen Donator mit einer Ionisierungsenergie von etwa 35 meV bildet. Da in den epi-Si Schichten eine hohe Konzentration an Stickstoff vorhanden ist, wäre ein solcher Donatortyp eine mögliche Erklärung für die n-Leitung.

In den ESR Untersuchungen wurde eine Resonanz (k1) beobachtet, die einen für flache Donatoren typischen g-Wert besitzt und deren Spindichte  $n_{k1}$  bei tiefen Temperaturen näherungsweise der Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur  $n_{\text{Hall}}$  entspricht:  $n_{k1} \sim n_{\text{Hall}}$ . Dieses Verhalten kann unter der Annahme erklärt werden, dass es sich bei dem k1-Zentrum um die für die n-Leitung verantwortlichen Donatoren handelt, die bei Raumtemperatur ionisiert sind, bei tiefen Temperaturen jedoch mit einem Elektron besetzt sind, so dass sie durch ESR beobachtet werden können. Die beobachtete leichte Abweichung von dem Zusammenhang  $n_{k1} = n_{\text{Hall}}$  konnte durch eine Erweiterung des Modells erklärt werden, indem angenommen wird, dass in den Schichten leitungsbandnahe



Akzeptoren vorhanden sind, die bei tiefen Temperaturen als Elektronenfalle wirken und die Besetzung der Donatorniveaus verringern. Die Erhöhung der Besetzung bei Lichteinstrahlung oder Temperaturerhöhung konnte ebenfalls mit diesem Modell erklärt werden. Das leitungsbandnahe Akzeptorniveau, das in dem Modell zur Erklärung nötig ist, kann mit den in den epi-Si Schichten vorhandenen Versetzungen zusammenhängen. Batson et al. [88] beobachteten unbesetzte Zustände in der Nähe des Leitungsbandes im Zusammenhang mit aufgespaltenen  $60^\circ$ -Versetzungen. Da in den epi-Si Schichten hohe Versetzungsdichten vorhanden sind, kommen diese als Grund für die Ausbildung solcher Akzeptorzustände, die die Besetzung des  $k_1$ -Niveaus beeinflussen, in Frage.

Ein Vergleich des  $g$ -Wertes der  $k_1$ -Resonanz und dessen Orientierungsabhängigkeit mit den stark anisotropen ESR Resonanzen, die den Thermal Donors (TD) [78], New Donors (ND) [72] oder NOCs [71] zugeordnet werden, zeigte, dass die  $k_1$ -Resonanz nicht mit diesen zu identifizieren ist. Abgesehen von diesen anisotropen Linien wurden teilweise auch nahezu isotrope Linien in Silizium, das TDs enthielt, beobachtet [79, 72]. Der  $g$ -Wert (1.9985) unterscheidet sich jedoch von dem hier beobachteten, so dass auch hier keine Identifikation möglich ist. Die PL Untersuchungen unterstützten dies, insofern als auch hier keine Hinweise auf die mit NOCs [52], Stickstoff [49] oder den NDs [53] verbundenen PL-Linien gefunden wurden. Einzig die energetische Position einiger der mit TDs verbundenen O-Linien [54] liegt nahe der der PL-Linie  $p_3$ . Die Aktivierungsenergie und das Ausheilverhalten [54, 32] von  $p_3$  entspricht jedoch nicht dem der O-Linien.

Daher ist davon auszugehen, dass sich in den epi-Si Schichten ein anderer Typ von Donator ausbildet, der, wie die SIMS-Untersuchungen zeigten, wahrscheinlich mit Sauerstoff verbunden ist. Um diesen zu identifizieren sind weitergehende Arbeiten nötig. Dabei könnte die beobachtete Asymmetrie und Anisotropie der  $k_1$ -Resonanz Hinweise auf die Symmetrie des ESR-aktiven Zentrums liefern. Für eine genauere Untersuchung der Symmetrie des  $k_1$  Zentrums wären jedoch ESR Messungen nötig, die eine höhere Auflösung erlauben.

## 5.2 Strukturelle Defekte

Durch Defektätzversuche konnten mehrere unterschiedliche Ätzgrubentypen klassifiziert und in TEM Untersuchungen beobachteten Defekten zugeordnet werden. Im Zusammenhang mit den strukturellen Defekten standen dabei die in PL Untersuchungen beobachteten PL Linien  $p_1$  und  $p_2$  (885 und 903 meV), da sowohl die Intensitäten dieser PL-Linien als auch die Dichten bestimmter Ätzgruben in ähnlicher Weise von der Dotierung der Schichten abhängen. Bevor nun auf diesen Punkt eingegangen wird, sollen die erhaltenen Informationen, über die beobachteten Defekte kurz zusammengefasst werden.

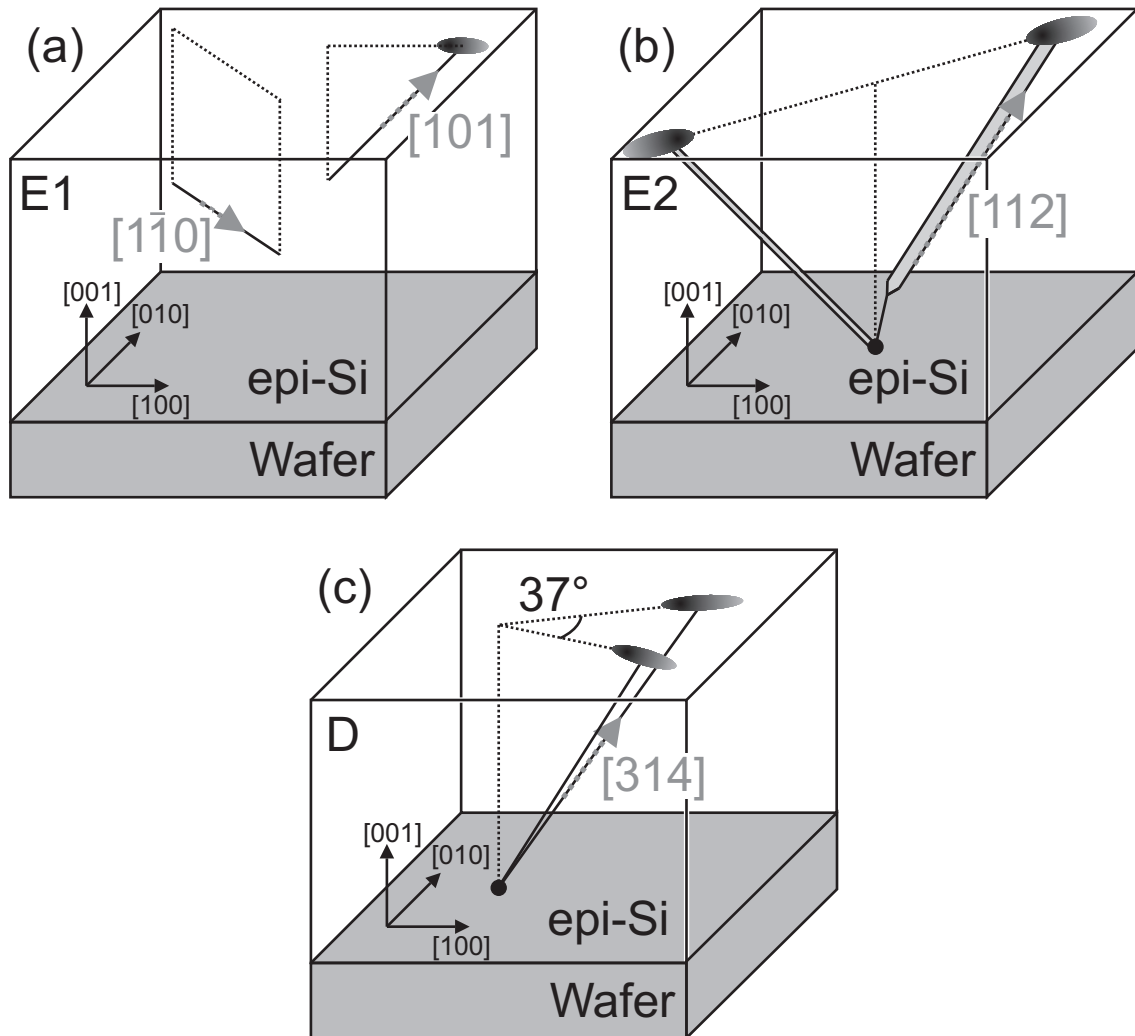


Abbildung 5.1: Modelle der (a) E1, (b) E2 und (c) D-Defekte. Die durchgezogenen Linien stellen die Defektlinien dar, deren Richtung durch die Pfeile gekennzeichnet ist. Im Fall der E2-Defekte ist durch die graue Fläche die Lage des zwischen den Versetzungen befindlichen Stapelfehlers gezeigt. Die gepunkteten Linien geben die Projektion der jeweiligen Defektlinie auf die Oberfläche der epi-Si Schicht an, auf der zudem die Positionen der nach dem Defektätzen sichtbaren Ätzgruben angedeutet sind.

In Abb. 5.1 sind die aus den TEM-Untersuchungen und der Analyse der Ätzgruben erhaltenen Modelle für die Defekte E1, E2 und D gezeigt. Die E1-Defekte (Abb. 5.1(a)) liegen in allen äquivalenten  $\langle 110 \rangle$  Richtungen. Dabei wurden keine E1 Defekte beobachtet, die ihren Ursprung an der epi-Si/c-Si Grenzfläche haben und durch die Schicht hindurch wachsen. Dies und die Tatsache, dass die E1 Defekte auch parallel zu der Grenzfläche liegen können, wurde als Hinweis genommen, dass sich die E1 Defekte in bereits gewachsenen Regionen der epi-Si Schicht und nicht an der Wachstumsfront bilden. Im Fall der E2-Defekte (Abb. 5.1(b)) zeigen die Untersuchungen, dass es sich um aufgespaltene Stufenversetzungen handelt, deren Versetzungslinie parallel zu den  $\langle 112 \rangle$  Richtungen ist. Der dabei beobachtete Knick in der Versetzungslinie wurde darauf zurückgeführt, dass eine Energieminimierung durch das Aufspalten der Versetzung nur in der  $\{111\}$  Ebene möglich ist. Der Ursprung dieser Defekte liegt an der epi-Si/c-Si Grenzfläche. Die Defekte treten häufig in Paaren auf. Dies ist auch bei den D-Defekten (Abb. 5.1(c)) der Fall, deren Richtung  $\langle 314 \rangle$  beträgt. Neben diesen Gemeinsamkeiten treten die D-Defekte in den untersuchten Proben in ähnlichen Dichten wie die E2-Defekte auf, was als ein Hinweis auf eine Verwandtschaft der beiden Defekttypen betrachtet werden kann. Nun soll auf das PL-Liniensystem p1 und p2 (885 und 903 meV) eingegangen werden. In der Literatur werden PL Linien bei diesen Energien mit strukturellen Defekten (Line-Interstitial Defects (LID) bzw. Rod-Like Defects (RLD)) in Verbindung gebracht [60]. Beide Defekttypen sind Agglomerationen aus Silizium self-interstitials (S-I). Die LIDs können als aus zwei in  $\langle 110 \rangle$  Richtung ausgerichtete Ketten von S-I's betrachtet werden, die RLDs bestehen ebenfalls aus solchen Ketten von S-I's, wobei sich hier bis zu 200 solcher Ketten nebeneinander in der  $\{113\}$  Ebene liegend befinden [68]. Zwischen den Ätzgrubendichten von E1 und E2 bzw. D und den Intensitäten der PL-Linien p1 und p2 wurde eine Korrelation beobachtet (s. Abb. 4.28). Hieraus ergab sich die Vermutung, dass die E1 und E2 oder D-Defekte mit diesen PL-Linien in Verbindung stehen könnten. Die Ausheilexperimente ergaben Hinweise, dass eine Verbindung zwischen E1 und p1 möglich ist, wobei sich für die E2 und D-Defekte jedoch ein anderes Ausheilverhalten zeigte, als für die Linie p2. Der Vergleich der Defektrichtungen zeigte zudem, dass die Richtung der E1-Defekte mit der der LIDs übereinstimmt, die E2 und D Defekte jedoch eine andere Ausrichtung haben als die RLDs. Daher erscheint ein Zusammenhang zwischen E2 oder D mit der PL-Linie p2 eher unwahrscheinlich.

Dies würde bedeuten, dass die beobachtete Korrelation zwischen den Defektdichten und den PL Intensitäten indirekt verursacht wird. Wie in Abb. 4.27 und 4.14 gezeigt, hängen sowohl die Ätzgrubendichten, als auch die PL Intensitäten von  $n_{\text{Hall}}$  ab, was, auch wenn kein direkter Zusammenhang zwischen den Ätzgrubendichten und den PL Intensitäten besteht, zu der Korrelation beider Größen führen könnte.

Im folgenden soll die Abhängigkeit der Intensitäten der PL-Linien p1 und p2 von  $n_{\text{Hall}}$

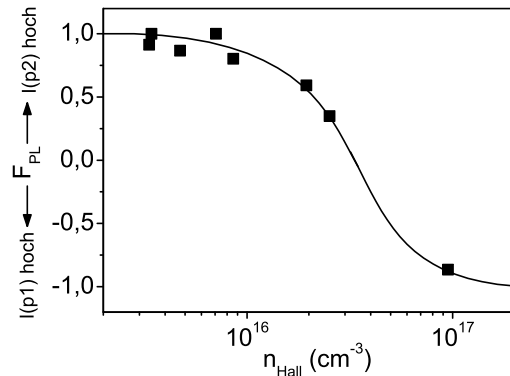


Abbildung 5.2: Abhängigkeit des in Gl.4.5 definierten PL-Intensitätsverhältnisses  $F_{\text{PL}}$  von  $n_{\text{Hall}}$ . Die Linie dient der Orientierung. Man erkennt, dass  $F_{\text{PL}}$  mit steigendem  $n_{\text{Hall}}$  sinkt, d. h. die Intensität von p1 weitaus größer wird als die von p2.

daher unter der Annahme, dass in den epi-Si Schichten RLDs vorhanden sind und diese zu der PL-Linie p2 führen, diskutiert werden. In Abb. 5.2 ist dieser Zusammenhang unter Verwendung der Funktion  $F_{\text{PL}}$  (Gl. 4.5) dargestellt. Man erkennt, dass für niedrige  $n_{\text{Hall}}$  die Intensität von p2 größer ist als die von p1, für hohe  $n_{\text{Hall}}$  umgekehrt. Ist p1 durch LIDs und p2 durch RLDs hervorgerufen, würde dies bedeuten, dass für eine hohe Dotierung die Bildung von LIDs, für niedrigere Dotierungen die Bildung von RLDs begünstigt sein müsste. Da beide Defekttypen Cluster von S-I's sind, ist die Diffusivität der S-I's bei deren Bildung ein wichtiger Faktor. Diese kann von der Dotierung abhängen [89]. So bilden sich mit steigender n-Dotierung negativ geladene S-I's aus, die bei der Diffusion höhere Energiebarrieren überwinden müssen, als ungeladene S-I's. Diese Verringerung der Diffusion für negativ geladenen S-I's könnte daher der Grund dafür sein, dass sich in den epi-Si Schichten mit der höheren Ladungsträgerkonzentration weniger der RLDs ausbilden, da zu deren Bildung weitaus mehr S-I's nötig sind. Eine Abhängigkeit der Bildung von LIDs und RLDs von der Dotierung ist daher denkbar. Ein weiterer Faktor, der die Bildung von RLDs unterdrücken kann, ist das Vorhandensein von Kohlenstoff in den epi-Si Schichten. Bei Untersuchungen an c-Si [43] zeigte sich, dass in Silizium, das Kohlenstoff mit Konzentrationen über  $3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$  enthielt, keine RLDs gebildet wurden. Ein solcher Zusammenhang ist hier jedoch nicht direkt nachzuweisen, da die Nachweisgrenze der SIMS-Untersuchungen bei  $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$  lag (siehe Abb. 4.2), und die Konzentration nur im Fall der Probe S-510-1 deutlich über diesem Wert lag. Daher kann nicht entschieden werden, ob für die restlichen Proben die Konzentration an Kohlenstoff mit der Ladungsträgerkonzentration steigt. Unter der Annahme, dass dies (wie für Sauerstoff und Stickstoff) der Fall ist, könnte die hohe Kohlenstoffkonzentration ein

weiterer Grund dafür sein, dass in den Proben mit höherer Ladungsträgerkonzentration weniger RLDs gebildet werden und die Intensität von p2 sinkt.

RLDs lassen sich jedoch durch Defektätzen sichtbar machen [43]. Die bisher betrachteten Ätzgruben kommen dabei, wie besprochen, nicht in Frage. Betrachtet man die kristallografische Ausrichtung der Ätzgruben mit den geringen Dichten unter diesem Aspekt, so zeigt sich, dass einzig die E3 Ätzgruben durch die entlang  $\langle 110 \rangle$  liegenden RLDs erzeugt werden könnten. Bei der Betrachtung von deren Dichte in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration kann jedoch kein Anstieg mit fallendem  $n_{\text{Hall}}$  erkannt werden (s. Abb. 4.14), so dass eine Zuordnung hier Spekulation wäre. Dass die Dichte der RLDs auch so gering sein könnte, dass diese in den Ätzgrubenbildern nicht beobachtet werden, zeigt die folgende Abschätzung. Da die RLDs aus weit aus mehr S-I's bestehen als die LIDs, wäre deren Dichte (bei gleicher Dichte an S-I's) weitaus geringer als die der LIDs. Nimmt man die Dichte der LIDs der Probe S-560-1 von etwa  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  und geht davon aus, dass die RLDs aus größenordnungsmäßig 100 mal so vielen S-I's bestehen [68], wie die LIDs, so würde dies eine Dichte von  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  bedeuten. Bei den Untersuchungen der Ätzgrubenbilder wurde i. A. eine Fläche von etwa  $200 \mu\text{m}^2$  betrachtet, so dass bei einer Dichte von  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  durchschnittlich 20 durch die RLDs erzeugten Ätzgruben vorhanden sein müssten, was jedoch nicht der Fall ist. Dass die Dichte der RLDs aber auch unter diesem Wert liegen könnte, ergibt sich aus der bereits erwähnten Tatsache, dass die Diffusion der S-Is für weniger stark dotiertes Material höher ist, so dass sich die Wahrscheinlichkeit, dass ein S-I an die Oberfläche diffundieren kann und sich dort anlagert, erhöht, was zu einer geringeren Konzentration an S-Is in der Schicht führen würde. Zudem konnte in Ref. [40] gezeigt werden, dass auch die Bildungsenergie von S-I's von der Position der Fermienergie abhängig ist. Die Bildungsenergie von negativ geladenen S-I's nimmt mit steigender Position der Fermienergie ab, so dass sich in stärker n-dotiertem Silizium S-Is leichter bilden können bzw. stabiler sind. Diese zwei Argumente zeigen, dass die Dichte an S-I's in den epi-Si Schichten von der Dotierung abhängen kann, so dass in den epi-Si Schichten mit niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen die Dichte der sich daraus bildenden RLDs ebenfalls geringer wäre. Dies kommt als Grund dafür in Frage, dass die aus RLDs entstehenden Ätzgruben nicht in großen Zahlen in den REM-Aufnahmen beobachtet wurden. Das beobachtete Ausheilverhalten der E1 Defekte, sowie der PL Linien p1 und p2 kann in dieser Interpretation ebenfalls verstanden werden, da sich die RLDs und die 903 meV Linie durch 30 minütige Temperaturbehandlungen bei  $T \geq 800^\circ\text{C}$  zerstören lassen [90, 91].

Diese Betrachtung zeigt, dass die Abhängigkeit der PL Intensitäten der Linien p1 und p2 von der Ladungsträgerkonzentration unter der Annahme, dass diese durch LIDs bzw. RLDs erzeugt werden, erklärt werden kann. Der anfänglich vermutete Zusammenhang zwischen den E2 oder D-Defekten und p2 besteht offensichtlich nicht. Die Korrelation

zwischen den Ätzgrubendichten und den PL Intensitäten wird wahrscheinlich indirekt dadurch verursacht, dass sowohl die PL Intensitäten als auch die Ätzgrubendichten von  $n_{\text{Hall}}$  abhängen.

Im Fall der E2-Defekte wurde gezeigt, dass es sich um aufgespaltene Stufenversetzungen handelt. Die beobachtete  $\langle 112 \rangle$  Ausrichtung ist dabei für Versetzungen in Silizium eher ungewöhnlich. In der überwiegenden Anzahl der Arbeiten über Versetzungen in Silizium finden sich Versetzungen mit Linienrichtungen entlang der  $\langle 110 \rangle$  Richtungen [92]. Diese Arbeiten beschäftigen sich jedoch nicht mit Versetzungen in epitaktisch gewachsenen Siliziumschichten, sondern mit c-Si Wafern, in denen Versetzungen durch mechanische Verspannung erzeugt wurden. Hochauflösende TEM Untersuchungen zeigten, dass es sich in diesem Fall um aufgespaltene Schrauben- und  $60^\circ$ -Versetzungen handelt. Unter bestimmten Voraussetzungen wurden in Silizium jedoch auch Versetzungen mit anderen Richtungen als  $\langle 110 \rangle$  beobachtet. So beschreiben Rabier et al. [93], dass bei plastischer Verformung bei Raumtemperatur und unter höheren Drücken als in den zuvor beschriebenen Experimenten auch Versetzungen in  $\langle 112 \rangle$  und  $\langle 132 \rangle$  Richtungen auftraten. Ein weiteres für diese Arbeit relevantes Beispiel wurde von Prieur et al. [94] beschrieben. Diese deponierten durch CVD eine  $10 \mu\text{m}$  dicke epitaktisch gewachsene Silizium Schicht auf einen (100) orientierten Si-Wafer, in dem eine relativ hohe Dichte an Versetzungen mit einer  $\langle 110 \rangle$  Richtung vorhanden war. Durch Defektätzversuche an den epitaktischen Schichten konnten sie zeigen, dass die Versetzungsdichte in diesen Schichten die gleiche war wie in dem Substrat, die Versetzungen also in der epi-Schicht fortgesetzt wurden. Die Richtung der Versetzungen in der Schicht war aber nicht mehr  $\langle 110 \rangle$  sondern  $\langle 112 \rangle$ , d. h. die Richtung der Versetzung ist während des Wachstums umgeknickt. Ein ähnliches Verhalten beobachteten Nakai et al. [95], die in TEM Untersuchungen ein Umknicken der Versetzungsrichtung innerhalb der epitaktischen Schicht in die  $\langle 112 \rangle$  Richtung beobachteten, was dem Knick, der in den TEM-Aufnahmen der E2-Defekte beobachtet wurde, entspricht. Diese Arbeiten zeigen, dass beim epitaktischen Wachstum auf (100) Substraten die  $\langle 112 \rangle$  Richtung für Versetzungen bevorzugt gegenüber den  $\langle 110 \rangle$  Richtungen auftritt, was der Grund für die  $\langle 112 \rangle$  Ausrichtung der E2-Defekte sein könnte.

Da sich in den Untersuchungen zwischen den D und den E2-Defekten einige Gemeinsamkeiten ergaben, kann vermutet werden, dass es sich auch in diesem Fall um Versetzungen handelt. Weil die beobachtete  $\langle 314 \rangle$  Richtung für Liniendefekte in Silizium nicht bekannt ist, soll nun zunächst betrachtet werden, was diese Richtung auszeichnet. Diese Richtung liegt, wie die für Versetzungen beobachteten ( $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$  und  $\langle 213 \rangle$ ), in der  $\{111\}$  Ebene. Dies ist in Abb. 5.3 verdeutlicht. Da dies für Versetzungen typisch ist, kann es als weiterer Hinweis genommen werden, dass es sich tatsächlich um Versetzungen handelt.

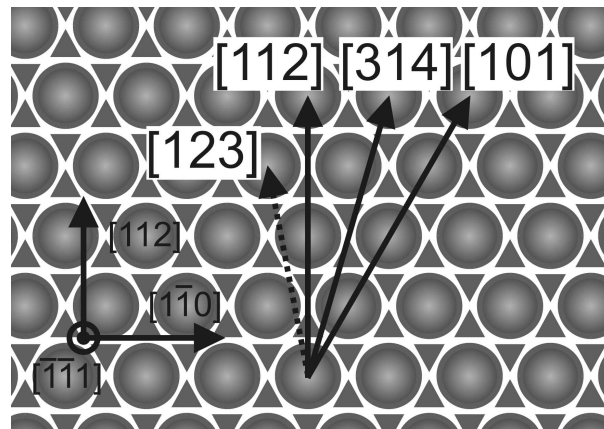


Abbildung 5.3: Versetzungsrichtungen in der  $(\bar{1}\bar{1}1)$  Ebene des Silizium Kristalls. Die Richtungen ([101] [112] und [123]), die für Versetzungen in c-Si Wafern beobachtet wurden sind im Vergleich zu der Richtung [314] der D-Defekte gezeigt.

Versetzungen in epitaktischen Schichten können sich durch unterschiedliche Ursachen ausbilden. Beispiele hierfür sind Versetzungen, die aufgrund einer Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und epitaktischer Schicht entstehen, was sich durch unterschiedliche Konzentrationen an Fremdatomen ergeben kann [96], sowie Versetzungen, die durch Fortsetzung von im Substrat vorhandenen Versetzungen entstehen [97]. Für die Entstehung der E2- und D-Defekte scheiden diese Erklärungsmöglichkeiten jedoch aus, da Fehlanpassungs-Versetzungen parallel zu der epi-Si/c-Si Grenzfläche verlaufen und in den TEM-Aufnahmen am Ursprung der E2- oder D-Defekte keine Versetzungslinien im Wafer zu erkennen waren. Daher müssen die E2 und D-Defekte aus einem anderen Grund entstehen. Ein weiterer Faktor, der bei der Ausbildung von Defekten eine Rolle spielen kann, ist eine Kontamination der Oberfläche des Wafers zu Beginn der Deposition. In Ref. [98] wurde gezeigt, dass die Dichte von Versetzungen in CVD-gewachsenen Si-Schichten mit der Verunreinigung der Waferoberfläche mit Sauerstoff zusammenhängt. Der Zusammenhang zwischen der Sauerstoffkonzentration an der Waferoberfläche und der Versetzungsdichte war dabei näherungsweise quadratisch. Dieses Verhalten wurde so interpretiert, dass die Versetzungen an Sauerstoffclustern auf der Wafer-Oberfläche entstehen. Für eine Sauerstoffkonzentration von  $1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$  wurde eine Versetzungsdichte von  $2 \cdot 10^6 \text{cm}^{-2}$  beobachtet. Da die SIMS-Untersuchungen zeigten, dass in den epi-Si Proben an der epi-Si/c-Si Grenzfläche hohe Sauerstoffkonzentrationen vorhanden sind, könnte die Ausbildung der E2- und D-Defekte damit zusammenhängen. Unter dieser Annahme ist es denkbar, dass die unterschiedlichen Dichten der E2- und D-Defekte darin begründet sind, dass die Oberfläche der c-Si Wafern bereits zu Beginn der Deposition unterschiedlich stark verschmutzt waren. Trägt man jedoch die Oberflächenkonzentrationen

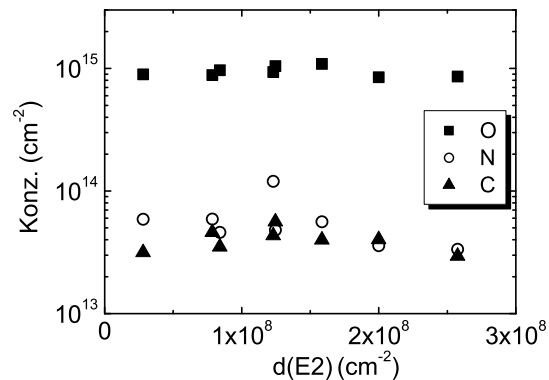


Abbildung 5.4: Die Oberflächenkonzentration der Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff an der epi-Si/c-Si Grenzfläche in Abhängigkeit von der Dichte der E2-Defekte. In keinem der drei Fälle ist in Proben mit höherer E2-Dichte eine höhere Verunreinigungskonzentration zu beobachten.

on der mit SIMS untersuchten Elemente an der epi-Si/c-Si Grenzfläche gegen die Dichte der E2-Defekte auf (s. Abb. 5.4, für die D-Defekte ergibt sich aufgrund der ähnlichen Dichten ein äquivalentes Bild), so zeigt sich, dass kein Zusammenhang zu erkennen ist und die Grenzflächenkonzentrationen näherungsweise konstant sind.

Somit muss die beobachtete Dichtenvariation einen anderen Grund haben. Einen Hinweis kann hier der beobachtete Zusammenhang zwischen den Defektdichten und der Ladungsträgerkonzentration liefern. So wäre es denkbar, dass die Bildung der E2- und D-Defekte wie im Fall der LIDs und RLDs mit der Dotierung selbst oder der Konzentration an Verunreinigungen in der epi-Si Schicht in Verbindung steht. Dass die Bildung von Versetzungen durch Dotierung unterdrückt werden kann, wurde z. B. in Gallium Arsenid beobachtet [99].

Da in den epi-Si Schichten keine Versetzungen in die  $\langle 110 \rangle$  Richtungen beobachtet wurden, ergibt sich, dass man in diesem Fall nicht erwarten würde, die sog. D-Linien bei 0.812, 0.875, 0.934 und 1.000 eV, die mit den Versetzungen entlang der  $\langle 110 \rangle$  Richtung in Verbindung gebracht werden (siehe z. B. Ref. [100]), zu beobachten. Hieraus ergibt sich jedoch die Frage, ob die beobachteten Versetzungen ebenso, wie die in den  $\langle 110 \rangle$  Richtungen liegenden, PL aktiv sind.

Ein Modell für die Photolumineszenz von Versetzungen geht davon aus, dass diese entsteht, weil die Bandstruktur am Ort der Versetzung lokal verändert wird [101]. Dies ergibt sich daraus, dass sich die Bandlücke von Silizium bei kompressiver Verspannung verringert [46] und sich aufgrund der lokalen Verspannung um eine Versetzung ein 1-dimensionaler Potenzialtopf ausbildet. Da die Stärke der Verspannung um eine Versetzung mit de-



ren Burgersvektor zusammenhängt [102], ist auch die Veränderung der Bandlücke vom Burgers-Vektor abhängig. Diese ist dabei näherungsweise proportional zu der Stufenversetzungskomponente  $b_e$  des Burgersvektors (also die Komponente, die senkrecht auf der Versetzungslinie steht). Damit kann die Energie der mit den Versetzungen verbundenen PL durch

$$\hbar\omega = E_g - A(b_e/a)^2 \quad (5.1)$$

abgeschätzt werden [101], wobei  $E_g$  die Bandlücke von Silizium angibt (1170 meV),  $A$  eine Proportionalitätskonstante (800 meV) und  $a$  die Gitterkonstante von Silizium ist.

Da im Fall der E2-Defekte der Burgersvektor bestimmt werden konnte, kann die Emissionsenergie für diesen Fall berechnet werden. Mit einer Defektrichtung von  $[\bar{1}12]$  und einem Burgersvektor von  $1/6[121]$  ergibt sich eine Stufenversetzungskomponente von  $\sqrt{3/4} \cdot \sqrt{1/6}$ . Die so berechnete Energie liegt dann bei 1.072 eV. Vergleicht man diese Energie mit denen der beobachteten PL-Linien, so zeigt sich, dass diese der Energie von p3 (1114 meV) am nächsten liegt. Da die obige Berechnung nur eine grobe Abschätzung darstellt, wäre es denkbar, dass p3 mit den E2 Defekten zusammenhängt.

Die bisherige Diskussion zeigt, dass eine eindeutige Zuordnung von strukturellen Defekten zu den PL Banden aufgrund der vorgestellten Ergebnisse nicht möglich ist. Um einer Zuordnung näher zu kommen, wäre es daher unerlässlich, Methoden zu verwenden, die eine räumliche Auflösung erlauben. Ein möglicher Weg liegt darin, Kathodolumineszenzuntersuchungen an angeätzten Proben durchzuführen und die Ätzgruben als Markierung für die Position der Defekte zu verwenden.

### 5.3 Einfluss der Defekte auf Solarzelleneigenschaften

Die beobachtete ungewollte n-Dotierung und die hohe Dichte an strukturellen Defekten stellen bei der Präparation von Solarzellen aus diesen Schichten ein Problem dar. Für das am Hahn-Meitner-Institut verwandte Solarzellenkonzept ist es nötig p-dotierte epi-Si Schichten herzustellen. Hierbei kann sich die hohe Dichte an verunreinigungsinduzierten Donatoren negativ auswirken, da dies zu einer Kompensation der p-Dotierung führen würde und eine höhere Bor-Konzentration nötig wäre, um die gewünschte effektive Dotierung zu erhalten. Da eine Erhöhung der Bor-Dotierung aber zu einer Erhöhung der Dichte an strukturellen Defekten führt (s. Kap. 4.6), ist zu erwarten, dass sich dies negativ auf die daraus präparierte Solarzelle auswirkt. Dass strukturelle Defekte wie Versetzungen den Wirkungsgrad von Silizium-Solarzellen verringern, wurde in einer Reihe von Arbeiten

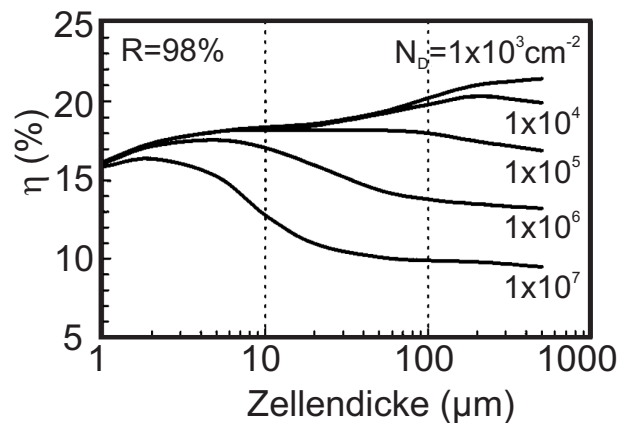


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Effizienz unterschiedlich dicker Solarzellen von der Versetzungsdichte  $N_D$ . Bei den Berechnungen ist von einer Rückseitenreflektivität von 98 % ausgegangen worden. (aus [18])

untersucht. So zeigten z. B. Pauls et al. [17], dass sich der Wirkungsgrad von waferbasierten Solarzellen bei einer Versetzungsdichte von  $1000 \text{ cm}^{-2}$  im Vergleich zu einer Solarzelle ohne Versetzungen mit einem Wirkungsgrad von 15.5% auf 14% verringert. Diese Verringerung wird dabei dadurch erzeugt, dass aufgrund der Rekombination an den Versetzungen die Lebensdauer und die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger stark verringert wird. Die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Diffusionslänge wurde von Imaizumi et al. [18] berechnet. Dabei zeigte sich, dass eine waferbasierte Solarzelle mit einer Versetzungsdichte in der in den epi-Si Schichten beobachteten Dichte an Versetzungen ( $\simeq 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) zu einer sehr starken Verringerung des Wirkungsgrades von 21% auf unter 7% führen würde (s. Abb. 5.5 bei  $300 \mu\text{m}$ ). Eine solch hohe Versetzungsdichte wäre somit für waferbasierte Solarzellen völlig inakzeptabel.

Im Fall von Dünnschicht solarzellen ist der Einfluss der Versetzungen jedoch ein geringerer. In diesen müssen die erzeugten Ladungsträger eine weitaus kürzere Strecke in dem Absorbermaterial zurücklegen, so dass sich eine Verringerung der Diffusionslänge erst dann bemerkbar macht, wenn diese in die Größenordnung der Schichtdicke kommt. Dieser Effekt wurde in den Berechnungen ebenfalls berücksichtigt und es zeigte sich, dass sich für eine Solarzelle mit einer Dicke von  $2 \mu\text{m}$ , wie im hier vorgestellten Fall, eine Verringerung des Wirkungsgrades erst ab Versetzungsdichten oberhalb von  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  bemerkbar macht (s. Abb. 5.5 bei  $2 \mu\text{m}$ ). Für solche Defektdichten ergibt sich für eine ansonsten perfekte Zelle mit einer Rückseitenreflektivität von 98% (was heißt, dass das Licht den Absorber zweimal passiert) ein Wirkungsgrad von 16%. Dieser sinkt bei Verringerung der Reflektivität (2%) auf etwa 8%. Da bei der hier vorgestellten Zelle die Rückseitenreflektivität zu vernachlässigen ist, stellt dies eine obere Grenze für den

Wirkungsgrad dar. Bei Erhöhung der Versetzungsdichte auf einen Wert von  $7 \cdot 10^7 \text{cm}^{-2}$ , was einer Diffusionslänge von ungefähr  $2 \mu\text{m}$  entspricht, verringert sich der Wirkungsgrad auf 7%. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Diffusionslänge nun in den Bereich der Schichtdicke kommt. Die Leerlaufspannung und der Kurzschlussstrom betragen in diesem Fall 550 mV bzw.  $15 \text{mA/cm}^2$ . Vergleicht man diese Werte mit denen, die an der vorgestellten Solarzelle erhalten wurden, so zeigt sich, dass diese unter den berechneten Werten liegen, was mit der höheren Versetzungsdichte von etwa  $4 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$  erklärt werden kann. Aus diesen Berechnungen kann geschlossen werden, dass die Versetzungsdichte in den hier vorgestellten epi-Si Schichten auch für  $2 \mu\text{m}$  dicke Solarzellen noch zu hoch ist, dass aber eine Reduktion dieser Dichte um einen Faktor 100 dazu führen sollte, dass diese keinen signifikanten Effekt auf die Solarzellenparameter haben. Die sich aus dieser Arbeit ergebenden Ansätze, dies zu erreichen sind zum einen ein nach der Deposition erfolgreiches Ausheizen, durch das sich die Dichte der E1-Defekte verringern lässt, sowie eine Optimierung der Substratoberfläche zu Beginn der Deposition, da mehrere der strukturellen Defekte ihren Ursprung an der epi-Si/c-Si Grenzfläche haben.

---

# KAPITEL 6

## ZUSAMMENFASSUNG

---

Gegenstand dieser Arbeit ist die Analyse von Defekten in Silizium Schichten, die mit ECRCVD bei Substrattemperaturen unterhalb 600°C abgeschiedenen wurden. Untersucht wurde ein Modellsystem, bei dem epitaktisch gewachsene Silizium (epi-Si) Schichten auf einen (100) orientierten c-Si Wafer abgeschieden wurden. Die nominell undotierten Schichten sind unabhängig von den Depositionsbedingungen n-leitend mit Ladungsträgerkonzentrationen  $n_{\text{Hall}}$  im Bereich von  $10^{15}\text{cm}^{-3}$  bis  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ . Ein Vergleich von  $n_{\text{Hall}}$  mit den Verunreinigungskonzentrationen lieferte Hinweise, dass Sauerstoff bei der Bildung der Donatoren beteiligt ist und zur Ausbildung eines Donators zwei Sauerstoffatome nötig sind. In Tieftemperatur ESR Untersuchungen wurde eine Resonanz (k1) beobachtet, die einen für flache Donatoren typischen g-Wert hat und deren Spindichte nahezu identisch mit  $n_{\text{Hall}}$  ist. Dieses Verhalten kann in einem Modell erklärt werden, in dem angenommen wird, dass es sich bei dem k1-Zentrum um den für die n-Leitung verantwortlichen Donator handelt. Die beobachteten leichten Abweichungen von diesem Verhalten, sowie die Veränderungen des ESR-Spektrums bei Lichteinstrahlung und Temperaturerhöhung, können unter der Annahme erklärt werden, dass in den epi-Si Schichten auch Leitungsband-nahe Akzeptorzustände vorhanden sind, die mit den in den epi-Si Schichten beobachteten strukturellen Defekten in Verbindung stehen können.

Die Dichte der in den epi-Si Schichten vorhandenen strukturellen Defekte konnte durch REM-Untersuchungen an Proben, die mit einer Defekt-Ätze behandelt wurden, bestimmt werden. Diese liegt im Bereich um  $10^8\text{cm}^{-2}$ . In Kombination mit TEM-Untersuchungen konnten die unterschiedlichen Ätzgrubentypen bestimmten Defekten zugeordnet und deren Kristallorientierung bestimmt werden. Neben Stapelfehlern und pyramidenförmigen mikrokristallinen Wachstumsbereichen wurden unterschiedliche Arten von Liniendefekten beobachtet. Ein Typ von Liniendefekt konnte als aufgespaltene Stufenversetzung identifiziert werden. In Kombination mit Photolumineszenzuntersuchungen ergaben sich Hinweise, dass auch "line-interstitial defects" und "rod-like defects", bei denen es sich um Agglomerationen von "self-interstitials" handelt, in den epi-Si Schichten vorhanden

sind.

In Bor-dotierten epi-Si Schichten bilden sich dieselben Typen von strukturellen Defekten aus. Eine aus einer 2  $\mu\text{m}$  dicken Bor-dotierten epi-Si Schicht präparierte Solarzelle hatte einen Wirkungsgrad von 4.2%. Dies liegt unter dem für eine defektfreien Solarzelle dieser Dicke zu erwartenden Wert, was mit der hohen Defektdichte in der epi-Si Schicht von etwa  $4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  erklärt werden kann. Um den Einfluss der Defekte soweit zu verringern, dass diese sich nicht mehr signifikant auf die Solarzellenparameter auswirken, ist eine Reduktion der Defektdichte um einen Faktor 100 notwendig.

---

# ANHANG A

## PROBENPARAMETER

---

Die Tabelle listet die variablen Depositionsparameter der verschiedenen untersuchten Proben auf. Parameter, die für alle Proben gleich sind, sind in Kapitel 2.3 zu finden.

Nominell undotierte epi-Si Schichten:

Proben-name	Substrat-temp.(°C)	Wachstums-dauer(min)	Schicht-dicke( $\mu\text{m}$ )	Wafertyp	Labor-bezeichnung
S-420-1	420	70	0.8	c-Si( $p^m$ )	p43-T4
S-460-1	460	70	0.8	c-Si( $p^m$ )	p43-T2
S-480-1	480	70	1.1	c-Si( $p^m$ )	p43-T1
S-480-2	480	70	0.9	c-Si( $p^-$ )	p100
S-510-1	510	70	1.1	c-Si( $p^-$ )	p98
S-510-2	510	150	2.0	c-Si( $p^m$ )	p84
S-560-1	560	70	1.1	c-Si( $p^-$ )	p114
S-560-2	560	80	1.2	c-Si( $p^-$ )	p115
S-560-3	560	90	1.4	c-Si( $p^-$ )	p116
S-560-4	560	70	1.1	c-Si( $p^-$ )	p117
S-560-5	560	70	1.0	c-Si( $p^-$ )	p118
S-560-6	560	70	1.0	c-Si( $p^-$ )	p119
S-560-6n	560	70	1.0	c-Si( $n^+$ )	p119n+
S-560-7	560	71	1.0	c-Si( $p^-$ )	p120
S-560-8	560	70	1.1	c-Si( $p^-$ )	p121
S-595-1	595	70	1.0	c-Si( $p^-$ )	p109

Bor-dotierte epi-Si Schichten:

Probenname	Substrattemp.(°C)	Wachstumsdauer(min)	Schichtdicke( $\mu\text{m}$ )	Wafertyp	Diborankonz.(ppm)	Laborbezeichnung
S-560-B1	560	70	$\simeq 1$	c-Si( $\text{p}^-$ )	100	p173
S-580-B1	580	72	$\simeq 1$	c-Si( $\text{p}^-$ )	100	p172
S-580-B2	580	70	$\simeq 1$	c-Si( $\text{p}^-$ )	200	p168
S-580-B3	580	125	2.1	c-Si( $\text{p}^-$ )	100	p176
S-580-B3p	580	125	2.1	c-Si( $\text{p}^+$ )	100	p176

Wafer:

Substrat	Dotant	Konzentration	spez. Widerstand	Float Zone / Czochralski
c-Si( $\text{p}^m$ )	Bor	$4 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$	1-5 $\Omega\text{cm}$	Cz
c-Si( $\text{p}^-$ )	Bor	$4 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$	3 $\text{k}\Omega\text{cm}$	FZ
c-Si( $\text{n}^+$ )	Phosphor	$5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$	70-130 $\text{m}\Omega$	Cz

---

# ABKÜRZUNGEN

---

$\vec{b}$	Burgersvektor
$B_0$	Betrag des äußeres Magnetfeldes
$B_1$	Betrag des durch Mikrowelle erzeugten Magnetfeldes
$B_{\text{lok}}$	Betrag des lokalen Magnetfeldes
$B_{\text{mod}}$	Amplitude des Modulationsmagnetfeldes
$BE^{\text{TO}}$	TO-Phononenreplik der PL-Linie eines gebundenen Exzitons
[C]	Kohlenstoffkonzentration
c-Si	kristallines Silizium
CVD	Gasphasenabscheidung "Chemical Vapour Deposition"
Cz-Si	mit dem Czochralski-Verfahren gewachsenes Silizium
$d_s$	Dicke der epi-Si Schicht
$d(X)$	Ätzgrubendichte (X=E1, E2, E3, D, L, R, P)
ECRCVD	Elektronenzyklotronresonanz unterstützte Gasphasenabscheidung "Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapour Deposition"
epi-Si	epitaktisch gewachsenes Silizium
ESR	Elektronenspinresonanz
$f_{\text{mod}}$	Frequenz des Modulationsmagnetfeldes
$\vec{g}$	Beugungsvektor
$g$	g-Wert
$g_e$	g-Wert des freien Elektrons
$\Delta H_{\text{pp}}$	Peak to Peak Breite einer ESR Resonanz
k1	ESR-Resonanz k1
k2	ESR-Resonanz k2
$\vec{k}_D$	Ausrichtung der D-Paare
$\lambda_{\text{ex}}$	Wellenlänge des Anregungslichtes
LID	line-interstitial defect
$m_e^*$	effektive Elektronenmasse
MW	Mikrowelle



[N]	Stickstoffkonzentration
$n_A$	Akzeptorkonzentration
$n_D$	Donatorkonzentration
$N_{ESR}$	Doppelintegral über eine ESR-Linie
$n_{Hall}$	Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur
$n_S$	Spindichte
ND	New Donor
NOC	Stickstoff-Sauerstoff-Komplex
[O]	Sauerstoffkonzentration
p1, p1b, p1c	PL-Linie p1, p1b, p1c
p2	PL-Linie p2
p3, p3a, p3b	PL-Linie p3, p3a, p3b
PECVD	Plasma unterstützte Gasphasenabscheidung "Plasma enhanced Chemical Vapour Deposition"
PL	Photolumineszenz
$r_D$	Abstand der D-Ätzgruben Partner
$r_{E2}$	Abstand der E2-Ätzgruben Partner
$r_K$	Abstand des Knicks in der E2-Defektlinie von der epi-Si/c-Si Grenzfläche
REM	Rasterelektronenmikroskop
RLD	rod-like defect
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie
$T_f$	Fermitemperatur
$T_S$	Substrattemperatur
TD	Thermal Donor
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
$\vec{v}$	Versetzungsrichtung
V	Probenvolumen
$y'_m$	Peak to Peak Intensität einer ESR Resonanz
$\chi$	magnetische Suszeptibilität

---

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [1] R.B. Bergmann. Crystalline Si thin-film solar cells: a review. *Appl. Phys. A*, 69:187, 1999.
- [2] Z. Shi and M.A. Green. Survey of material options and issues for thin film silicon solar cells. *Progress in photovoltaics: research and applications*, 6:247, 1998.
- [3] W. Fuhs, S. Gall, B. Rau, M. Schmidt, and J. Schneider. A novel route to a polycrystalline silicon thin-film solar cell. *Solar Energy*, 77:961, 2004.
- [4] A. Sherman. *Chemical Vapor Deposition for Microelectronics: Principles, Technology, and Applications*. Noyes Publications, New Jersey, 1987.
- [5] R.B. Bergmann, L. Oberbeck, and T.A. Wagner. High quality and low-temperature epitaxial Si films deposited at a very high deposition rate. *J. Cryst. Growth*, 225:335, 2001.
- [6] S.V. Hattangady, J.B. Posthill, G.G. Fountain, R.A. Rudder, M.J. Mantini, and R.J. Markunas. Epitaxial silicon deposition at 300° C with remote plasma processing using SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixtures. *Appl. Phys. Lett.*, 59:339, 1990.
- [7] J. Platen, B. Selle, I. Sieber, S. Brehme, U. Zeimer, and W. Fuhs. Low-temperature epitaxial growth of Si by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 381:22–30, 2001.
- [8] L. Oberbeck and R. Bergmann. Electronic properties of silicon epitaxial layers deposited by ion-assisted deposition at low temperatures. *J. Appl. Phys.*, 88(5):3015, 2000.
- [9] J. Schwarzkopf, B. Selle, W. Bohne, J. Röhrich, I. Sieber, and W. Fuhs. Disorder in silicon films grown epitaxially at low temperature. *J. Appl. Phys.*, 93:5215, 2003.
- [10] I. Mizushima, M. Koike, T. Sato, K. Miyano, and Y. Tsunashima. Mechanism of defect formation during low-temperature Si epitaxy on clean Si substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:2415, 1999.

- [11] D.J. Eaglesham, H.J. Gossmann, and M. Cerullo. Limiting thickness  $h_{\text{epi}}$  for epitaxial growth and room-temperature Si growth on Si {100}. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1227, 1990.
- [12] M. Nerding, L. Oberbeck, T.A. Wagner, R.B. Bergmann, and H.P. Strunk. Single to polycrystalline transition in silicon growth by ion-assisted deposition at low temperatures. *J. Appl. Phys.*, 93:2570, 2003.
- [13] T.F. Ciszek, T.H. Wang, R.W. Burrows, X. Wu, J. Alleman, T. Bekkedahl, and Y.S. Tsuo. Grain boundary and dislocation effects on performance of high-purity silicon. In *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1993.
- [14] P. Akhter, M.N. Zakir, A. Baig, Z.I. Zaidi, M. Ahmad, S. Hussain, I.A. Qazi, and A. Mufti. Effect of oxygen and carbon impurities on the performance of silicon single crystal solar cells. *Semicond. Sci. Technol.*, 6:135, 1991.
- [15] A. Rohatgi, J.R. Davis, R.H. Hopkins, P. Rai-Choudhury, and P.G. McMullin. Effect of titanium, copper and iron on silicon solar cells. *Solid State Electronics*, 23:415, 1980.
- [16] S.W. Glunz, S. Rein, W. Warta, J. Knobloch, and W. Wettling. Degradation of carrier lifetimes in Cz silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65:219, 2001.
- [17] K.L. Pauls, K.W. Mitchell, and W. Chesarek. The effect of dislocations on the performance of silicon solar cells. *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, page 209, 1993.
- [18] M. Imaizumi, T. Ito, M. Yamaguchi, and K. Kaneko. Effect of grain size and dislocation density on the performance of thin film polycrystalline silicon solar cells. *J. Appl. Phys.*, 81:7635, 1997.
- [19] W.M. Holber and J. Forster. Ion energetics in electron cyclotron resonance discharges. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(5):3720–3725, 1990.
- [20] K.J. Boyd, D. Marton, J.W. Rabalais, S. Uhlmann, and Frauenheim. Th. Semi-quantitative subplantation model for low energy ion interactions with solid surfaces. III. Ion beam homoepitaxy of Si. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16:463, 1998.
- [21] B. Rau, I. Sieber, B. Selle, S. Brehme, U. Knipper, S. Gall, and W. Fuhs. Homoepitaxial Si absorber layers grown by low-temperature ECRCVD. *Thin Solid Films*, 451-452:644–648, 2004.

- [22] B. Rau, B. Selle, U. Knipper, S. Brehme, I. Sieber, M. Stöger, P. Schattschneider, S. Gall, and W. Fuhs. Low-temperature epitaxial Si absorber layers grown by electron-cyclotron resonance chemical vapor deposition. *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2:1237, 2003.
- [23] P. Clemens. *Einfluss der Substratpräparation auf das epitaktische Wachstum von Silizium mit ECRCVD*. Diplomarbeit, Fachhochschule Kaiserslautern, FB Informatik/Mikrosystemtechnik, Kaiserslautern, 2004.
- [24] U. Knipper. *Elektrische Eigenschaften von epitaktischen Silizium Schichten für Dünnschichtsolarzellen*. Diplomarbeit, Humboldt Universität, Institut für Physik, Berlin, 2004.
- [25] W. Kern. *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*. Noyes Publications, New Jersey, 1993.
- [26] G. Davies. The optical properties of luminescence centers in silicon. *Physics Reports*, 176(3-4):83–188, 1989.
- [27] D.E. Aspnes and A.A. Studna. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B*, 27:985, 1983.
- [28] P.R. Cullis and J.R. Marko. Electron paramagnetic resonance properties of n-type silicon in the intermediate impurity-concentration range. *Phys. Rev. B*, 11:4184, 1975.
- [29] F. Secco d'Aragona. Dislocation etch for (100) planes in silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 119:948, 1972.
- [30] L.I. Murin, T. Hallberg, V.P. Markevich, and J.L. Lindström. Experimental evidence of the oxygen dimer in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 80:93, 1998.
- [31] J. Schmidt and K. Bothe. Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon. *Phys. Rev. B*, 69:24107, 2004.
- [32] W. Götz, G. Pensl, W. Zulehner, R.C. Newman, and S.A. McQuaid. Thermal donor formation and annihilation at temperatures above 500°C in czochralski-grown si. *J. Appl. Phys.*, 84:3561, 1998.
- [33] W. Kaiser and C.D. Thurmond. Nitrogen in silicon. *J. Appl. Phys.*, 30:427, 1959.

- [34] J.C. Jr. Mikkelsen. The diffusivity and solubility of oxygen in silicon. In J.C. Jr. Mikkelsen, S.J. Pearton, J.W. Corbett, and S.J. Pennycook, editors, *Oxygen, Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Crystalline silicon*, page 19. Materials Research Society, Pittsburg, 1986.
- [35] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada, and T. Abe. Nitrogen-oxygen complexes as shallow donors in silicon crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25:L859, 1986.
- [36] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, and G. van Tendeloo. *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*. VCH, Weinheim, 1997.
- [37] S. Amelinckx. Dislocations in particular structures. In F. R. N. Nabarro, editor, *Dislocations in Solids*, volume 2, page 67. North-Holland Publishing, Amsterdam, 1979.
- [38] W. T. Read. *Dislocations in Crystals*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1953.
- [39] H. Alexander. Dislocations in covalent crystals. In F. R. N. Nabarro, editor, *Dislocations in Solids*, volume 7, page 113. North-Holland Publishing, Amsterdam, 1986.
- [40] J.L. Mozos and R.M. Nieminen. Self-interstitials in silicon: structure and migration mechanisms. In R. Hull, editor, *Properties of Crystalline Silicon*. Institution of Electrical Engineers, London, 1999.
- [41] J. Kim, F. Kirchhoff, J. W. Wilkins, and F.S. Kahn. Stability of Si-Interstitial Defects: From Point to Extended Defects. *Phys. Rev. Lett.*, 84:503, 2000.
- [42] N. A. Drozdov, A. A. Patrin, and V. D. Tkachev. Recombination radiation on dislocations in silicon. *JETP Lett.*, 23(11):597–599, 1976.
- [43] L. Jeyanathan, E. C. Lightowers, V. Higgs, and G. Davies. Luminescence associated with rod-like defects in Czochralski silicon. *Mat. Sci. For.*, 143-147(pt.3):1499–503, 1994.
- [44] J.Y. Lee, Park. D.H., and J.H. Yoon. Photoluminescence band centered near 0.9 eV in microcrystalline silicon films. *J. Kor. Phys. Soc.*, 43:259, 2003.
- [45] J. Weber, H. Bauch, and R. Sauer. Optical properties of copper in silicon: Excitons bound to isoelectric copper pairs. *Phys. Rev. B*, 25:7688, 1982.
- [46] J. J. Wortman, J. R. Hauser, and R. M. Burger. Effect of mechanical stress on p-n junction device characteristics. *J. Appl. Phys.*, 35:2122, 1964.

- [47] I. de Wolf. Stress measurements in Si microelectronics devices using Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, 30:877, 1999.
- [48] P.J. Dean, J.R. Haynes, and W.F. Flood. New radiative recombination process involving neutral donors and acceptors in silicon and germanium. *Phys. Rev.*, 161:711, 1967.
- [49] M. Tajima, T. Masui, T. Abe, and T. Nozaki. Photoluminescence associated with nitrogen in silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20:L423, 1981.
- [50] R. Sauer and J. Weber. Nitrogen in silicon: Towards the identification of the 1.1223-eV photoluminescence lines. *Appl. Phys. Lett.*, 44:440, 1983.
- [51] H.Ch. Alt and L. Tapfer. Photoluminescence study of nitrogen implanted silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 45:426, 1984.
- [52] A.G. Steele, L.C. Lenchyshyn, and L.W. Thewalt. Photoluminescence study of nitrogen-oxygen donors in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 56:148, 1989.
- [53] M. Tajima, A. Kanamori, S. Kishino, and T. Iizuka. Photoluminescence analysis of "new donors" in silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19:L755, 1980.
- [54] J. Weber and H.J. Queisser. New optical transition at thermal donors in silicon. In J.C. Jr. Mikkelson, S.J. Pearton, J.W. Corbett, and S.J. Pennycook, editors, *Oxygen, Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Crystalline silicon*, page 149. Materials Research Society, Pittsburgh, 1986.
- [55] T. Gregorkiewicz, D.A. van Wezep, H.H.P.Th. Bekman, and C.A.J. Ammerlaan. EPR studies of heat treatment centers in p-type silicon. *Phys. Rev. B*, 35:3810, 1987.
- [56] N.S. Minaev and A.V. Mudryi. Thermally-induced defects in silicon containing oxygen and carbon. *phys. stat. sol. (a)*, 68:561, 1981.
- [57] M. Tajima, U. Gösele, J. Weber, and R. Sauer. Photoluminescence associated with thermally induced microdefects in Czochralski-grown silicon crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 43:270, 1983.
- [58] J. Kim, J. W. Wilkins, F. S. Khan, and A. Canning. Extended Si {311} defects. *Phys. Rev. B*, 55(24):16186–97, 1997.
- [59] S. Coffa, S. Libertino, and C. Spinella. Transition from small interstitial clusters to extended {311} defects in ion-implanted Si. *Appl. Phys. Lett.*, 76(3):321, 2000.

- [60] T. Mchedlidze, S. Binetti, A. Le Donne, M. Suezawa, and S. Pizzini. Rod-like defects in Cz-Si investigated by spin resonance and photoluminescence spectroscopies. *phys. stat. sol. (c)*, 2:1807, 2005.
- [61] P. K. Giri. Photoluminescence study of self-interstitial clusters and extended defects in ion-implanted silicon. *Physica B*, 340-342:734, 2003.
- [62] H. Weman, Q. X. Zhao, and B. Monemar. Electric-field-induced quenching of shallow and deep bound excitons in silicon. *Phys. Rev. B*, 38:6185, 1988.
- [63] S. Ibuka, M. Tajima, H. Takeno, M. Warashina, T. Abe, and K. Nagasaka. Deep-level luminescence in Czochralski-grown silicon crystals after long-term annealing at 450 degrees C. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36(4B):L494, 1997.
- [64] H. Shibata. Negative thermal quenching curves in photoluminescence of solids. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37:550, 1998.
- [65] C.D. Thurmond. The standard thermodynamic functions for the formation of electrons and holes in Ge, Si, GaAs, and GaP. *J. Electrochem. Soc.*, 122:1133, 1975.
- [66] D. C. Schmidt, B. G. Svensson, M. Seibt, C. Jagadish, and G. Davies. Photoluminescence, deep level transient spectroscopy and transmission electron microscopy measurements on MeV self-ion implanted and annealed n-type silicon. *J. Appl. Phys.*, 88(5):2309–17, 2000.
- [67] M. Reiche, J. Reichel, and W. Nitzsche. Correlation between thermal donor formation, rod-like defect formation, and oxygen reduction during low-temperature annealing of Cz-grown silicon. *phys. stat. sol. (a)*, 107:851, 1988.
- [68] S. Takeda, M. Kohyama, and K. Ibe. Interstitial defects on {113} in Si and Ge: Line defect configuration incorporated with a self-interstitial atom chain. *Phil. Mag. A*, 70:287, 1994.
- [69] O. Vancauwenberghe, N. Herbots, and O.C. Hellman. A quantitative model of point defect diffusivity and recombination in ion beam deposition and combined ion and molecular deposition. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9:2027, 1991.
- [70] K.L. Brower. Jahn-Teller-distorted nitrogen donor in laser-annealed silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 44:1627, 1980.
- [71] A. Hara, T. Fukuda, T. Miyabo, and I. Hirai. Electron spin resonance of oxygen-nitrogen complex in silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28:142, 1989.

- [72] R. Wörner and O.F. Schirmer. Paramagnetic resonance of a new-oxygen-donor related center in silicon. *Phys. Rev. B*, 34:1381, 1986.
- [73] D. Hanemann. Electron paramagnetic resonance from clean single-crystal cleavage surfaces of silicon. *Phys. Rev.*, 170:705, 1967.
- [74] C.F. Young, E.H. Poindexter, G.J. Gerardi, W.L. Warren, and D.J. Keeble. Electron paramagnetic resonance of conduction-band electrons in silicon. *Phys. Rev. B*, 55:16245, 1997.
- [75] C.P. Poole. *Electron Spin Resonance*. Dover, Mineola, 1983.
- [76] N.M. Atherton. *Principles of electron spin resonance*. PTR Prentice Hall, New York, 1993.
- [77] H. Ue and S. Maekawa. Electron-spin-resonance studies of heavily phosphorus-doped silicon. *Phys. Rev.*, 3:4232, 1971.
- [78] S.H. Muller, M. Sprenger, E.G. Sieverts, and C.A.J. Ammerlaan. ESR spectra of heat treatment centers in oxygen-rich silicon. *Solid State Commun.*, 25:987, 1977.
- [79] M. Suezawa, K. Sumino, and M. Iwaizumi. Electron spin resonance study of oxygen donors in silicon crystals. *J. Appl. Phys.*, 54:6594, 1983.
- [80] L.T. Canham, M.R. Dyball, and K.G. Barraclough. Surface copper contamination of as-received float-zone silicon wafers. *J. Appl. Phys.*, 66:920, 1989.
- [81] M. Nakamura. Influences of oxygen and carbon on the formation of the 1.014 eV photoluminescence copper center in silicon crystal. *J. Electrochem. Soc.*, 147:796, 2000.
- [82] M. Nakamura, S. Ishiwari, and A. Tanaka. Number of Cu atom(s) in the 1.014 eV photoluminescence copper center and the center's model in silicon crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 73:2325, 1998.
- [83] M. Nakamura. Formation of the photoluminescence Cu center on in-diffusion and out-diffusion of Cu in Cu-contaminated silicon crystals. *J. Appl. Phys.*, 952:6625, 2002.
- [84] A.A. Istratov and E.R. Weber. Electrical properties and recombination activity of copper, nickel and cobalt in silicon. *Appl. Phys. A*, 66:123, 1998.



- [85] J.W. Park, K.H. Hwang, and E. Yoon. Low temperature in situ boron doped Si epitaxial growth by ultrahigh vacuum electron cyclotron resonance chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17:213, 1999.
- [86] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada, and T. Abe. The nature of nitrogen-oxygen complexes in silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27:62, 1988.
- [87] C.P. Ewels, R. Jones, S. Öberg, J. Miro, and P. Deák. Shallow thermal donor defects in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 77:865, 1996.
- [88] P.E. Batson. Atomic resolution EELS analysis of a misfit dislocation at a GeSi/Si interface. *Physica B*, 273-274:593, 1999.
- [89] W.C. Lee, S.G. Lee, and K.J. Chang. First-principles study of the self-interstitial diffusion mechanism in silicon. *J. Phys.: Cond. Mat*, 10:995, 1998.
- [90] J. Takiguchi, M. Tajima, A. Ogura, S. Ibuka, and Y. Tokumaru. Photoluminescence analysis of {311} interstitial defects in wafers synthesized by separation by implanted oxygen. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40:L567, 2001.
- [91] J. Li and K.S. Jones. {311} defects in silicon: The source of the loops. *Appl. Phys. Lett.*, 73:3748, 1998.
- [92] K. Sumino. Dislocations in silicon crystals. In J. Nishizawa, editor, *Semiconductor Technology*, volume 6, page 23. North-Holland, Amsterdam, Netherlands, 1983.
- [93] J. Rabier, P. Cordier, T. Tondellier, J.L. Demenet, and H. Garem. Dislocation microstructures in Si plastically deformed at RT. *J. Phys.: Cond. Mat*, 12:10059, 2000.
- [94] E. Prieur, C. Guilhalmenc, J. Härtwig, M. Ohler, A. Garcia, and B. Aspar. Threading dislocations in silicon layers produced by separation by implanted oxygen process. *J. Appl. Phys.*, 80(4):2113, 1996.
- [95] K. Nakai, K. Kitahara, Y. Ohta, A. Ikari, and M. Tanaka. Crystal defects in epitaxial layer on nitrogen-doped Czochralski-grown silicon substrate (I) - Investigation of the crystallographic structure -. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43(4A):1241, 2004.
- [96] H. Holloway and S.L. McCarthy. Determination of the lattice contraction of boron-doped silicon. *J. Appl. Phys.*, 73:103, 1993.
- [97] M. Ohring. *The material science of thin films*. Academic Press, London, 1992.

- [98] M.J. Tejwani and P.A. Ronsheim. The dependence of the etch pit density on the interfacial oxygen levels in thin film silicon layers grown by ultra high vacuum chemical vapour deposition. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 59:467, 1992.
- [99] W. Walukiewics. Doping-induced suppression of dislocation formation in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 39:8776, 1989.
- [100] T. Sekiguchi and K. Sumino. Cathodoluminescence study on dislocations in silicon. *J. Appl. Phys.*, 79:3253, 1996.
- [101] Yu.G. Shreter, Yu.T. Rebane, and A.R. Peaker. Optical properties of dislocations in silicon. *phys. stat. sol. (a)*, 138:681, 1993.
- [102] D. Hull. *Introduction to dislocations*. Pergamon Press, Oxford, 1975.

---

# ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

2.1	Schematischer Aufbau der ECRCVD-Anlage. . . . .	5
3.1	Schematischer Aufbau des PL Experiments . . . . .	9
3.2	Schematischer Aufbau des ESR/LESR Experiments . . . . .	11
3.3	ESR Spektrum zur Bestimmung der Spindichte . . . . .	13
3.4	Prinzip Defektätzen . . . . .	14
4.1	SIMS-Tiefenprofil der Probe S-560-4 . . . . .	18
4.2	Abhängigkeit $n_{Hall}$ von Verunreinigungskonzentrationen . . . . .	18
4.3	REM Aufnahmen der Oberfläche der epi-Si Schichten . . . . .	20
4.4	Übersichtsaufnahme Ätzgruben . . . . .	21
4.5	Aufsichts-TEM-Aufnahme eines L-Defekts . . . . .	22
4.6	Querschnitts-TEM-Aufnahme eines R-Defekts . . . . .	23
4.7	Aufsichts-TEM Aufnahme eines P-Defekts . . . . .	24
4.8	Querschnitts-TEM-Aufnahme der E1-Defekte . . . . .	25
4.9	Abstände $r_{E2}$ der E2-Ätzgruben Partner . . . . .	26
4.10	Querschnitts-TEM-Aufnahme der E2-Defekte . . . . .	28
4.11	Beugungskontrastaufnahmen der E2-Defekte . . . . .	29
4.12	Abstände $r_D$ der D-Ätzgruben Partner . . . . .	30
4.13	Querschnitts-TEM-Aufnahme der D-Defekte . . . . .	31
4.14	Abhängigkeit der Ätzgrubendichten von $n_{Hall}$ . . . . .	33
4.15	PL Spektren bei unterschiedlichen $T_S$ deponierter epi-Si Schichten . . . . .	35
4.16	Ramanspektrum der Probe P-560-6 . . . . .	36
4.17	PL Spektrum des c-Si( $p^-$ ) Wafers . . . . .	37
4.18	Vergleich der PL-Spektren bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge . . . . .	38
4.19	Linienform der PL-Linien p1-p3 . . . . .	39

4.20	Modell für die Temperaturabhängigkeit der PL Intensitäten . . . . .	42
4.21	Temperaturabhängigkeit der Linienform der PL-Linie p1 . . . . .	44
4.22	Temperaturabhängigkeit der Intensität, Position und Breite der PL-Linie p1 . . . . .	45
4.23	Abhängigkeit der Linienposition der 885-Linie und des A- und B-Bandes aus Ref. [63] . . . . .	46
4.24	Temperaturabhängigkeit der Intensität, Position und Breite der PL-Linie p2 . . . . .	46
4.25	Temperaturabhängigkeit der asymmetrischen Banden nahe p2 . . . . .	47
4.26	Temperaturabhängigkeit der Intensität und Position der PL-Linie p3 . . . .	48
4.27	Abhängigkeit der relativen PL Intensitäten der PL-Peaks p1-p3 ( $I_{PL}^{rel}$ ) von $n_{Hall}$ . . . . .	49
4.28	Vergleich Ätzgrubendichten / PL Intensitäten . . . . .	50
4.29	ESR Spektrum der Probe S-560-6 . . . . .	53
4.30	Linienform der ESR Resonanz k1 . . . . .	54
4.31	Orientierungsabhängigkeit der k1 Resonanz . . . . .	56
4.32	$\chi(T)$ der ESR-Resonanz k1 für die Proben S-510-1 . . . . .	57
4.33	Vergleich der Spindichte des k1 Zentrums mit der Ladungsträgerdichte . .	59
4.34	Modelle dotierter Halbleiter . . . . .	59
4.35	$\chi(T)$ der ESR-Resonanz k1 für die Proben S-560-1 und S-560-5 . . . . .	61
4.36	$\chi(T)$ der ESR-Resonanz k1 für die Proben S-560-1 und S-560-5 unter Beleuchtung . . . . .	62
4.37	Vergleich der g-Werte der k1 Resonanz der Proben S-510-1, S-560-1 und S-560-5 bei 5 K und 40 K . . . . .	63
4.38	Vergleich der Linienform mit und ohne Beleuchtung . . . . .	64
4.39	Abhängigkeit des Peak to Peak Signals und der Linienbreite der ESR Resonanz k1 von der Mikrowellenleistung . . . . .	65
4.40	PL Spektren der Probe S-560-6 und c-Si(p <sup>-</sup> ) nach Ausheizen . . . . .	67
4.41	PL Spektren der Probe S-560-6n und c-Si(n <sup>+</sup> ) nach Ausheizen . . . . .	69
4.42	REM-Bilder der geätzten Probe S-560-6 im Ausgangszustand und nach Ausheizen . . . . .	70
4.43	REM-Aufnahmen Secco geätzter, Bor-dotierter epi-Si Schichten . . . . .	72
4.44	PL-Spektren Bor-dotierter epi-Si Schichten . . . . .	73
4.45	Solarzellenaufbau und -parameter . . . . .	74

5.1	Modelle der E1, E2 und D-Defekte . . . . .	78
5.2	Abhängigkeit des PL-Intensitätsverhältnisses $F_{PL}$ von $n_{Hall}$ . . . . .	80
5.3	Versetzungsrichtungen in der (111) Ebene des Silizium Kristalls . . . . .	83
5.4	Oberflächenkonzentration der Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff an der epi-Si/c-Si Grenzfläche in Abhängigkeit von der Dichte der E2-Defekte. . . . .	84
5.5	Abhängigkeit der Effizienz unterschiedlich dicker Solarzellen von der Versetzungsdichte (aus [18]) . . . . .	86

---

# TABELLENVERZEICHNIS

---

4.1	Ladungsträgerkonzentrationen $n_{\text{Hall}}$ der Proben der 560°C-Serie . . . . .	17
4.2	Ätzgrubendichten der Proben S-560-6 und S-560-6n vor und nach Ausheizen	71
4.3	Ätzgrubendichten der Probe S-580-B3 . . . . .	74

---

# VERÖFFENTLICHUNGEN

---

Einige Ergebnisse dieser Arbeit wurden in wissenschaftlichen Zeitschriften oder auf Konferenzen veröffentlicht.

## Zeitschriftenbeiträge:

B. Rau, K. Petter, I. Sieber, M. Stöger-Pollach, P. Schattschneider, S. Gall, K. Lips, W. Fuhs, "Extended defects in Si films epitaxially grown by low-temperature ECRCVD", *Journal of Crystal Growth*, accepted

K. Petter, D. Eyidi, M. Stöger-Pollach, I. Sieber, B. Rau, A. T. Tham, P. Schattschneider, S. Gall, K. Lips, W. Fuhs, "Line defects in silicon films grown epitaxially at 560°C", *Physica B*, accepted

S. Gall, J. Schneider, J. Klein, K. Hübener, M. Muske, B. Rau, E. Conrad, I. Sieber, K. Petter, K. Lips, M. Stöger-Pollach, P. Schattschneider, W. Fuhs, "Large-grained polycrystalline silicon on glass for thin-film solar cells", *Thin Solid Films*, accepted

K. Petter, I. Sieber, B. Rau, S. Brehme, K. Lips, W. Fuhs, "Structural defects and photoluminescence of epitaxial Si films grown at low temperatures", *Thin Solid Films* 487 (2005) 137-141.

## Konferenzbeiträge:

K. Petter, D. Eyidi, M. Stöger-Pollach, I. Sieber, B. Rau, A. T. Tham, P. Schattschneider, S. Gall, K. Lips, W. Fuhs, "Line defects in silicon films grown epitaxially at 560°C" (Poster) 23rd International Conference on Defects in Semiconductors, Awaji Island, Japan, 2005. *Physica B*, accepted

B. Rau, K. Petter, I. Sieber, M. Stöger-Pollach, P. Schattschneider, S. Gall, K. Lips, W. Fuhs, "Extended defects in Si films epitaxially grown by low-temperature ECRCVD" (Vortrag) 16th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Big Sky Resort, Montana, 2005. *Journal of Crystal Growth*, accepted

S. Gall, J. Schneider, J. Klein, K. Hübener, M. Muske, B. Rau, E. Conrad, I. Sieber, K. Petter, K. Lips, M. Stöger-Pollach, P. Schattschneider, W. Fuhs, "Large-grained polycrystalline silicon on glass for thin-film solar cells" (Eingeladener Vortrag) 22th E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, 2005. Thin Solid Films, accepted

B. Rau, K. Petter, S. Brehme, I. Sieber, M. Stöger-Pollach, P. Schattschneider, K. Lips, S. Gall, W. Fuhs, "Low-temperature epitaxy for thin-film silicon solar cells by ECRCVD - structural and electronic properties" (Poster) Proceedings of 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando 2005, pp. 1123-1126.

K. Petter, I. Sieber, B. Rau, S. Brehme, K. Lips, W. Fuhs, "Structural defects and photoluminescence of epitaxial Si films grown at low temperatures" (Poster) Polyse, Potsdam, 2004 Thin Solid Films 487 (2005) 137-141.

S. Brehme, U. Knipper, K. Petter, B. Rau, K. Lips, W. Fuhs, "Electronic properties of low-temperature epitaxial Si grown by ECRCVD" (Poster) Proceedings of 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris 2004, pp. 1225-1228.



---

# DANKSAGUNG

---

Zunächst danke ich Herrn Prof. W. Fuhs für die Betreuung dieser Doktorarbeit und die Möglichkeit, diese am Hahn-Meitner-Institut durchzuführen.

Herrn PD Dr. Jänsch danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Insbesondere danke ich auch Herrn Dr. K. Lips, der diese Arbeit betreut hat und durch Diskussionen und seine konstruktive Kritik sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Dr. B. Rau und Herrn Dr. S. Gall danke ich für die Bereitstellung der im Rahmen des METEOR-Projektes entstandenen Proben und die Hilfe bei Fragen, die die Deposition betreffen.

Frau I. Sieber danke ich für die Anfertigung der zahlreichen REM-Aufnahmen, Herrn Dr. S. Brehme sowie Frau U. Knipper für die Hilfe bei den Hall-Messungen und die Zurverfügungstellung einiger von ihnen erzielter Ergebnisse.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Stöger-Pollach und Herrn Dr. D. Eyidi von der TU Wien, sowie Herrn P. Schubert-Bischoff und Herrn Dr. A. T. Tham für die TEM-Untersuchungen und damit zusammenhängende Diskussionen.

Für die Einführung in den ESR Messplatz, die Hilfe im Labor und bei allem möglichen anderen, sowie für das immer gute Klima in unserem Büro, danke ich Herrn Dr. Ch. Böhme, Frau F. Friedrich und Herrn J. Behrends.

Bei Herrn Dr. J. Rappich und Herrn Dr. N. Papathanasiou möchte ich mich dafür bedanken, dass ich auch an ihren PL Aufbauten Messungen durchführen konnte.

Für die Hilfe bei präparativen Arbeiten danke ich Frau K. Jakob, Frau S. Kreutzmann, Frau D. Patzek und Frau B. Rabe.

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit möchte ich Herrn Dr. Ch. Böhme und Herrn Dr. B. Rau danken.

Für die gute Zusammenarbeit und Arbeitsatmosphäre möchte ich mich zudem bei allen Mitarbeitern der Abteilung Silizium-Photovoltaik bedanken.

---

## WISSENSCHAFTLICHER WERDEGANG

---

Okt. 96	Beginn des Physikstudiums an der Universität Hamburg
Sept. 98	Vordiplom
Sept. 98-Jun. 99	Auslandsstudium an der University of Southampton
Sept. 01-Sept. 02	Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik, Universität Hamburg, Gruppe "Halbleiterphysik", Thema: "Microdisks"
Sept. 02	Diplom
seit Nov. 02	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Hahn-Meitner-Institut Berlin