

**Untersuchungen zur
großflächigen Abscheidung von
amorphem Silizium (a-Si:H) für Solarzellen
mit dem Hot-Wire-CVD-Verfahren**

Andrea Pflüger

vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

Dekan und erster Berichterstatter: Prof. Dr. techn. H.-J. Bart
Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. H. Fouckhardt

Mündliche Prüfung am 23. Mai 2002

D 386

Abstract

Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) has been considered the best technology for the deposition of amorphous silicon-based thin-film solar cells on large area. Recently, the Hot-Wire Chemical Vapor Deposition (HWCVD) has emerged as a promising alternative. It yields similar or even better material properties and higher deposition rates and requires a much simpler set-up. However, the scale-up of HWCVD for a-Si:H-based solar cells and its large-area capability remained to be shown, which was the aim of the present thesis. The influence of gas supply and filament geometry on thickness uniformity and material quality of amorphous silicon for solar cells was systematically studied for the first time.

Therefore, the gas supply, the filament grid, a substrate holder and a substrate heating were specifically developed for the requirements of a-Si:H deposition on large areas (30 x 30 cm²). The substrate heating was realized as a radiative heating to ensure homogeneous heating of the glass substrates. The influence of different process parameters on film quality was experimentally studied in order to find a set of parameters at which device quality a-Si:H films can be deposited on large areas. The filament temperature and especially the distance between the filament grid and the substrate, $d_{\text{fil-S}}$, turned out to have a strong influence on film quality.

In order to support the design of the gas supply simplified simulations were carried out, calculating the spatial distribution of the gas flux generated by different kinds of gas showers, regarding the holes of the gas showers as an arrangement of idealized Knudsen-cells. The simulations of the gas flux from two different types of gas showers were compared to experimental results obtained in our large-area deposition system. The measurements of thickness uniformity as well as of material quality for different gas supply configurations confirm the important role of gas supply for the uniformity of the film thickness and for the quality of the a-Si:H films.

In order to study the effect of multiple filament geometry on the uniformity and the quality of a-Si:H films, the number of filaments and the distance between the filaments d_{fil} were systematically varied. To get further insights, (i) the temperature gradients across the substrate caused by the radiative heat emitted from the filament grid and (ii) the flux of radicals coming from the filament grid, based on a collision-free assumption, were calculated. These simulations were compared to experimental results obtained in our large-area system. Both experiments and simulations show, that the interfilament distance d_{fil} , together with the filament-to-substrate-distance

$d_{\text{fil-S}}$ clearly influences the uniformity and quality of the films. To obtain good uniformity in film thickness, the correlation $d_{\text{fil}} \approx 0,5 \cdot d_{\text{fil-S}}$ should be considered.

While studying the influence of different d_{fil} and gas supply configurations on the material quality, the following setup yields best results for both uniformity and material quality: a special gas shower with tiny holes of uniform size and a filament grid consisting of 6 filaments with an interfilament distance, $d_{\text{fil}} = 4$ cm and a filament-to-substrate distance, $d_{\text{fil-S}} = 8.4$ cm. With this setup, good quality a-Si:H films with a very good thickness uniformity of $\Delta d = \pm 2.5$ % on a circular area of 20 cm diameter could be achieved. The material was grown at a quite high deposition rate of $r_d \approx 4$ Å/s. To prove the suitability of the material for solar cells, we used this setup to deposit the i-layers of a-Si:H pin solar cells. The p-layers were deposited by PECVD and the n-layers by HWCVD in different deposition systems. Although there were air breaks at both the p/i- and the i/n-interface, we could fabricate solar cells with initial efficiencies of $\eta = (6.1 \pm 0.2)$ % on the 20 cm x 20 cm area. The best initial efficiency of $\eta = 7.2$ % (obtained on small area) is a value that can be expected for the a-Si:H material quality as achieved in this simple system. These results show that solar cells of promising quality and high uniformity in cell characteristics can be fabricated in the large-area HWCVD system. And the large-area capability of HWCVD of a-Si:H based solar cells could be demonstrated.

Because of the insufficiencies in the previous simulations, the process was simulated using the *Direct Simulation Monte Carlo*-method considering reactions at the filament surface and in the gas phase. The experimentally obtained optimum filament-to-substrate-distance $d_{\text{fil-S}}$ could be supported by the simulation of the Si_2H_4 -concentration. For other species, the existence, but not a value of an optimum $d_{\text{fil-S}}$, which should yield a high concentration of species having a positive effect on film quality (SiH_3 und H-atoms) and a low concentration of negative species (Si-atoms, SiH_2 , Si_2H_2), could be concluded. The simulations also confirmed the influence of the filament geometry on the uniformity of the deposition as obtained in the experiments, visible in the simulated species' concentration distributions increasing locally (peaks) for high interfilament distances d_{fil} . Especially for the Si-atom concentration significant local peaks were calculated, but nearly vanish for the smallest distances $d_{\text{fil}} = 6$ cm and 4 cm, respectively. When the outermost filaments of the filament grid are missing like with $d_{\text{fil}} = 4$ cm, the species' concentrations strongly decrease to the rims of the substrate, which is in agreement with experiment and even with the experimentally obtained area of uniform film thickness of 20 cm diameter. In this respect, such process simulations offer the possibilities to support the scale-up of HWCVD of a-Si:H – provided that this deposition technique is better understood regarding the optimum gas phase composition at the substrate.

Kurz-Zusammenfassung

Zur großflächigen Abscheidung von Dünnschichtsolarzellen auf der Basis des amorphen Siliziums (a-Si:H) wurde bislang das PECVD-Verfahren (Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung) favorisiert. Als viel versprechende Alternative gilt seit einiger Zeit das Hot-Wire-CVD-Verfahren (HWCVD), mit dem ähnliche oder sogar bessere Materialeigenschaften sowie höhere Abscheideraten erreichbar sind. Dabei sind die HWCVD-Anlagen apparativ sehr viel einfacher aufgebaut. Allerdings war noch zu zeigen, dass das Verfahren zur Herstellung von a-Si:H-Solarzellen hochskaliert und zur Abscheidung auf großen Flächen angewendet werden kann, was Ziel der vorliegenden Arbeit war. Ferner wurde der Einfluss der Gaszuführungs- und Filamentgeometrie auf die Dickenuniformität und Materialqualität weltweit erstmals systematisch untersucht. Dafür wurde die Gaszuführung, das Filamentgitter, der Substrathalter und die Substratheizung speziell für die Bedürfnisse bei der Abscheidung auf großen Flächen (30 x 30 cm²) entwickelt. Die Substratheizung wurde dabei als Strahlungsheizung realisiert, sodass eine gleichmäßige Aufheizung der Glassubstrate gewährleistet war. Um einen Parametersatz zu ermitteln, bei dem a-Si:H-Schichten guter Qualität großflächig hergestellt werden können, wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Schichtqualität untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Filamenttemperatur und besonders der Abstand zwischen Filament und Substrat, $d_{\text{Fil-S}}$, signifikant die Schichtqualität beeinflussen.

Zur Konstruktion der Gaszuführung wurden Berechnungen durchgeführt, bei denen für verschiedene Gasduschenarten die räumliche Gasverteilung berechnet wurde. Für zwei verschiedene Gasduschen-Typen wurden diese Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen zur Schichtdicken-Uniformität verglichen. Diese Messungen der Uniformität, wie auch der Materialqualität bestätigen die große Bedeutung der Gaszuführung für die Dickenuniformität und Qualität der a-Si:H-Schichten.

Um den Einfluss der Filamentgeometrie auf die Uniformität und Qualität der a-Si:H-Schichten zu untersuchen, wurde der Abstand zwischen den Filamenten, d_{Fil} , und damit die Anzahl der Filamente systematisch variiert. Zur Interpretation der Ergebnisse wurden (i) die Temperaturgradienten entlang des Substrats, die durch die Strahlungswärme der Filamente verursacht sind, und (ii) der Teilchenfluss von den Filamenten bei stoßfreier Gasausbreitung für verschiedene Filamentanordnungen berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Simulationen und Experimente ergeben, dass der Abstand d_{Fil} zusammen mit dem Filament-Substrat-Abstand, $d_{\text{Fil-S}}$, deutlich die Uniformität und Qualität der Schichten beeinflusst. Für gute Dickenuniformität ist demnach der Zusammenhang $d_{\text{Fil}} \approx 0,5 \cdot d_{\text{Fil-S}}$ zu beachten.

Mit einem optimierten Aufbau, bestehend aus einer speziellen Gasdusche mit zahlreichen, feinen Bohrungen und einer Filamentanordnung aus sechs Filamenten mit $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ und $d_{\text{Fil-S}} \approx 8,4 \text{ cm}$, konnten die besten Ergebnisse bezüglich Schichtuniformität und -qualität - d.h. hochwertige a-Si:H-Schichten mit sehr guter Dickenuniformität von $\Delta d = \pm 2,5 \%$ auf einer Kreisfläche von 20 cm Durchmesser - erzielt werden. Die Abscheiderate war dabei mit $r_d \approx 4 \text{ \AA/s}$ relativ hoch. Um zu zeigen, dass das Material für die Solarzellenherstellung geeignet ist, wurden mit diesem Aufbau *i*-Schichten von *pin*-Solarzellen abgeschieden. Die *p*-Schichten wurden mit PECVD, die *n*-Schichten mit HWCVD in anderen Apparaturen deponiert. Obwohl dadurch die Solarzellen während ihrer Herstellung sowohl an der *p/i*- als auch an der *i/n*-Grenzfläche an Luft kamen, konnten Anfangswirkungsgrade von $\eta = (6,1 \pm 0,2) \%$ auf einer Fläche von $20 \times 20 \text{ cm}^2$ erreicht werden. Der beste Anfangswirkungsgrad von $\eta = 7,2 \%$ (auf kleiner Fläche) entspricht dabei einem Wert, der mit der Materialqualität, wie sie in der einfachen Großflächen-Anlage realisierbar war, zu erwarten ist. Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass Solarzellen mit viel versprechender Qualität und hoher Uniformität in den Zelleigenschaften in der Großflächen-HWCVD-Anlage hergestellt werden können. Somit wurde erstmals die Anwendbarkeit des Verfahrens für die Abscheidung von a-Si:H auf großen Flächen demonstriert.

Aufgrund der Unzulänglichkeiten der vorherigen Berechnungen wurde der Prozess mit der *Direct Simulation Monte Carlo*-Methode simuliert, wobei Reaktionen an der Filamentoberfläche und in der Gasphase berücksichtigt wurden. Der experimentell optimierte Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ wurde durch die berechnete Si_2H_4 -Konzentration am Substrat bestätigt. Für die anderen Spezies konnte lediglich gefolgert werden, dass ein optimaler $d_{\text{Fil-S}}$ existiert, bei dem ein geeignetes Verhältnis erhalten wird zwischen einer möglichst hohen Konzentration positiv wirkender (SiH_3 und H-Atome) und einer möglichst niedrigen Konzentration von Spezies mit negativem Einfluss auf die Schichtqualität (Si -Atome, SiH_2 , Si_2H_2). Die Simulationen bestätigen ferner den experimentell gefundenen Einfluss der Filamentanordnung auf die Uniformität der Abscheidung, der an Überhöhungen in den berechneten Konzentrationsverteilungen der einzelnen Spezies für größere Filament-Filament-Abstände d_{Fil} klar erkennbar ist. Besonders in der Si-Atom-Verteilung zeigen sich deutliche Überhöhungen, die jedoch für die kleinsten Abstände $d_{\text{Fil}} = 6 \text{ cm}$ bzw. 4 cm fast verschwinden. Wenn die äußersten Filamente - wie bei $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ - „fehlen“, zeigen die Berechnungen eine stark abfallende Konzentrationsverteilung am Substratrand, die gut übereinstimmt mit der experimentell erhaltenen Fläche uniformer Schichtdicke von 20 cm Durchmesser. Insofern eröffnen solche Prozesssimulationen die Perspektive, das Hochskalieren des HWCVD-Verfahrens zur Abscheidung von a-Si:H zu unterstützen - allerdings unter der Voraussetzung, dass das Verfahren hinsichtlich der optimalen Gaszusammensetzung am Substrat besser verstanden ist.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Abstract | I |
| Liste der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen | VII |
| | |
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Grundlagen | 5 |
| 2.1. Amorphes hydrogenisiertes Silizium | 5 |
| 2.2. Solarzellen | 8 |
| 2.3. Das Hot-Wire-CVD-Verfahren | 16 |
| 2.3.1. Vorgänge am Filament | 18 |
| 2.3.2. Reaktionen in der Gasphase | 24 |
| 2.3.3. Vorgänge an der Wachstumsoberfläche | 30 |
| 2.4. Prozess-Simulation mit der <i>Direct Simulation Monte Carlo</i> -Methode | 34 |
| | |
| 3. Charakterisierungsmethoden | 45 |
| 3.1. Messung der Schichtdicke | 45 |
| 3.2. Messung der Hell- und Dunkelleitfähigkeit | 45 |
| 3.3. Optische Spektroskopie | 46 |
| 3.4. Infrarotspektroskopie | 49 |
| 3.5. Reflexionsspektrometrie | 51 |
| 3.6. Solarzellencharakterisierung | 53 |
| | |
| 4. Aufbau der Beschichtungsanlage | 57 |
| 4.1. Hot-Wire-Gittersystem | 58 |
| 4.2. Substratheizung | 60 |
| 4.3. Gaszuführung | 61 |
| 4.4. Substrathalter | 65 |
| 4.5. Shutter | 67 |
| 4.6. Temperaturmessung | 68 |

| | |
|---|------------|
| 5. Optimierung der Depositionsparameter | 71 |
| 5.1. Einfluss der Filamenttemperatur | 71 |
| 5.2. Einfluss des Silanflusses und der Substrattemperatur | 78 |
| 5.3. Optimierung des Filament-Substrat-Abstands | 79 |
| 6. Untersuchungen zur Uniformität der großflächigen Abscheidung | 87 |
| 6.1. Einfluss der Filamentanordnung auf die Uniformität der Schichtdicke | 87 |
| 6.2. Einfluss der Filamentanordnung auf die Materialqualität | 93 |
| 6.3. Einfluss der Gestaltung der Gaszuführung auf die Dicken-Uniformität | 95 |
| 6.4. Einfluss der Gestaltung der Gaszuführung auf die Materialqualität | 104 |
| 7. Herstellung von <i>pin</i>-Solarzellen auf einer Fläche von 30 x 30 cm² | 107 |
| 8. Simulationen mit der Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)-Methode | 111 |
| 8.1. Variation des Filament-Substrat-Abstandes | 115 |
| 8.2. Variation des Abstandes und der Anzahl der Filamente | 122 |
| 9. Zusammenfassung | 135 |
| Anhang A: Strahlungswärme vom Filament in Abhängigkeit vom Filament-Substrat-Abstand | 139 |
| Anhang B: Herleitung der Arrhenius-Parameter Aktivierungsenergie und Stoßkonstante | 141 |
| Anhang C: Eingangsparameter für die Simulationsrechnungen mit der Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)-Methode | 143 |
| Anhang D: Publikationen im Zusammenhang mit dieser Arbeit | 161 |
| Literaturverzeichnis | 163 |
| Lebenslauf | 179 |
| Danksagung | 181 |

Liste der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen

Formelzeichen:

| | |
|-----------------|---|
| A | Stoßkonstante der Arrhenius-Gleichung |
| a | Abstand zwischen zwei Chromkontakten |
| A_h | Querschnittsfläche der Bohrung |
| dA | differentielle Fläche |
| b | (senkrechter) Abstand zwischen dem Geschwindigkeitsvektor c_r und dem Mittelpunkt des gestoßenen Moleküls |
| B | Breite eines Schichtstreifens |
| C_{640} | Anpassfaktor zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts einer a-Si:H-Schicht |
| C_H | Wasserstoffgehalt |
| c_p | spezifische Wärmekapazität eines Gases bei konstantem Druck |
| c_r | Relativgeschwindigkeit |
| c_r^* | Relativgeschwindigkeit nach dem Stoß |
| c_v | spezifische Wärmekapazität eines Gases bei konstantem Volumen |
| \bar{c} | mittlere Teilchengeschwindigkeit |
| \bar{c}_{rel} | mittlere Relativgeschwindigkeit der Teilchen |
| d | Schichtdicke |
| d_K | Abstand zwischen zwei Kondensatorplatten |
| $d_1, d_2,$ | Moleküldurchmesser der Moleküle 1 und 2 bzw. A und B |
| d_A, d_B | |
| d_f | Filamentdurchmesser |
| d_{Fil} | Abstand zwischen den Filamenten eines Filamentgitters |
| d_{Fil-S} | Abstand zwischen Filament(-gitter) und Substrat |
| d_{G-S} | Abstand zwischen Gasdusche und Substrat |
| d_h | Bohrungsdurchmesser |

| | |
|-------------------------|--|
| E | Energie |
| E_0 | Urbachenergie |
| E_A | Aktivierungsenergie |
| E_C | Gesamtenergie |
| E_i, E_i^* | Innere Energie vor bzw. nach dem Stoß (*) |
| E_{Ph} | Photonenenergie |
| E_T, E_T^* | Translationsenergie vor bzw. nach dem Stoß (*) |
| $F(H_2)$ | Standarddurchfluss von Wasserstoff |
| $F(SiH_4)$ | Standarddurchfluss von Silan |
| FF | Füllfaktor |
| F_{Fil-S} | Geometriefaktor |
| F_O | Orientierungsfaktor |
| G | maximal zulässiges Gewicht |
| g | Erdbeschleunigung (= 9,81 m/s ²) |
| \bar{h} | Verbindungsline zwischen dem differentiellen Filamentelement und dem differentiellen Substratflächenelement |
| $\Delta_r H$ | Reaktionsenthalpie |
| $I_{640}, I_{2000}, ..$ | integrierte Absorption bei 640 cm ⁻¹ bzw. 2000 cm ⁻¹ , .. |
| I_{bel} | bei Beleuchtung gemessener Strom |
| I_D | Dunkelstrom |
| I_{Ph} | Photostrom |
| j | Stromdichte |
| j_{sc} | Kurzschlussstromdichte |
| k | Reaktionsratenkonstante |
| k_B | Boltzmannkonstante |
| Kn | Knudsenzahl (das Verhältnis aus der mittleren freien Weglänge zu einer charakteristischen geometrischen Abmessung) |
| L | Filamentlänge |

| | |
|--------------------|---|
| L_B | Leitwert dünner Blenden |
| L_D | Leitwert dicker Blenden |
| L_{ges} | Gesamtleitwert |
| l_h | Bohrungslänge |
| L_R | Leitwert kurzer Rohre |
| M | dritter Stoßpartner zur Stabilisierung einer Rekombinations- oder Dissoziationsreaktion |
| m_1, m_2 | Molekülmasse von Molekül 1 bzw. 2 |
| M_{molar} | molare Masse |
| m_r | reduzierte Masse |
| n | Brechungsindex |
| N | Anzahl von Atomen |
| \vec{n}_2 | Flächennormale des Filaments |
| N_d | Defektdichte |
| \dot{n}_e | gesamter Teilchenfluss aus einer Knudsenzelle |
| \vec{n}_f | Normalenvektor des Filaments |
| n_{Fil} | Anzahl der Filamente eines Filamentgitters |
| n_h | Anzahl der Bohrungen der Gasdusche |
| $d\dot{n}_\varphi$ | differentieller winkelabhängiger Teilchenfluss |
| p | Prozessgasdruck, Druck eines Gases |
| Δp | Druckverlust |
| P | Wahrscheinlichkeit |
| $p_{F(SiH_4)}$ | Druck, für den der Wert des Durchflusses $F(SiH_4)$ gilt |
| p_{GD} | Druck in der Gasdusche |
| p_L | <i>Laval</i> druck |
| P_{max} | maximale Wahrscheinlichkeit |

| | |
|--------------------|---|
| Q | molekulare Zustandssumme |
| Q_A, Q_B, \dots | molekulare Zustandssumme der Spezies A, B, .. |
| $Q_{\text{Fil-S}}$ | Strahlungswärme vom Filament auf das Substrat |
| R | universelle Gaskonstante |
| R | Mikrostrukturfaktor |
| r_d | Depositionsrate |
| R_f | Zufallszahl |
| R_m | Streckgrenze |
| $R_{p0,2}$ | 0,2%-Dehngrenze |
| S_B, S_F | Sicherheitsbeiwerte |
| T | absolute Temperatur |
| T_{Fil} | Filamenttemperatur |
| T_{ref} | Referenztemperatur |
| T_S | Substrattemperatur |
| U | Spannung |
| U_{oc} | Leerlaufspannung |
| v | Gasgeschwindigkeit |
| x | Abstand von der Mitte des Filaments, Filamentkoordinate |
| X, Y | Substratkoordinaten |
| Z | Stoßzahl (Anzahl der Stöße, die ein bestimmtes Teilchen pro Zeiteinheit erleidet) |
| α | Reaktionswahrscheinlichkeit |
| $\alpha(E)$ | Absorptionskoeffizient |
| β | Temperaturexponent der Arrhenius-Gleichung |
| χ | Ablenkungswinkel |
| Δ | Gangunterschied |

| | |
|--|--|
| ε | molekulare Reaktionsenergie |
| ε_{Fil} | Emissionsgrad des Filaments |
| $\varepsilon_{i,1}^*, \varepsilon_{i,2}^*$ | molekulare innere Energie von Molekül 1 bzw. 2 nach dem Stoß |
| ε_{S} | Emissionsgrad des Substrats bzw. der aufwachsenden Schicht |
| γ | Einfallswinkel |
| Γ | Gammafunktion: $\Gamma(j) = \int_0^{\infty} x^{j-1} \exp(-x) dx$ |
| η | Wirkungsgrad einer Solarzelle |
| η_{in} | Anfangswirkungsgrad einer Solarzelle |
| φ | Winkel |
| $\Delta\varphi$ | Phasendifferenz |
| κ | Adiabatexponent |
| Λ | mittlere freie Weglänge |
| λ | Wellenlänge |
| μ | Viskositätskoeffizient eines Gases |
| σ | spezifische Leitfähigkeit |
| σ | Stefan-Boltzmann-Konstante |
| σ_{D} | Dunkelleitfähigkeit |
| σ_{Ph} | Photoleitfähigkeit oder auch Helleitfähigkeit |
| $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$ | Hell-/ Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnis |
| σ_{R} | Reaktionsquerschnitt |
| $\sigma_{\text{R,hin}}$ | Reaktionsquerschnitt der Hinreaktion |
| $\sigma_{\text{R,rück}}$ | Reaktionsquerschnitt der Rückreaktion |
| σ_{ref} | Stoßquerschnitt bei der Referenztemperatur T_{ref} |
| σ_{T} | Stoßquerschnitt |

| | |
|-----------------------|---|
| σ_{zul} | zulässige Spannung |
| ω | Temperaturexponent des Viskositätskoeffizienten |
| ω_{12} | Temperaturexponent des Viskositätskoeffizienten für die Kombination aus Molekül 1 und 2 |
| Ω | Raumwinkel |
| ξ | Anzahl der inneren Freiheitsgrade |
| ξ_1, ξ_2 | Zahl der inneren Freiheitsgrade von Molekül 1 bzw. Molekül 2 |
| $\bar{\xi}$ | Mittelwert aus der Zahl der inneren Freiheitsgrade zweier Moleküle |

Abkürzungen:

| | |
|---------|---|
| PDS | Photothermische Deflektionsspektroskopie |
| CPM | Photoleitungsspektroskopie (Constant Photocurrent Mode) |
| PECVD | Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) |
| HW-CVD | Gasphasenabscheidung mit dem Hot-Wire-Verfahren (Hot-Wire Chemical Vapor Deposition) |
| TC-CVD | thermokatalytische Gasphasenabscheidung (Thermo-Catalytic Chemical Vapor Deposition) |
| TCO | elektrisch leitendes Oxid (Transparent Conductive Oxide) |
| IPV | Institut für Photovoltaik |
| FZ | Forschungszentrum |
| Cat-CVD | katalytische Gasphasenabscheidung (Catalytic Chemical Vapor Deposition) |
| DSMC | Direkte physikalische Monte Carlo Simulationsmethode (Direct Simulation Monte Carlo) |
| VHS | variables Hartkugelmodell (Variable Hard Sphere) |
| FTIR | Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie |
| a-Si:H | Amorphes hydrogenisiertes Silizium |
| c-Si | Kristallines Silizium |

1 Einleitung

Noch immer stellen fossile Energien den Großteil des weltweiten Energieverbrauchs [1], obwohl ihre Verfügbarkeit prinzipiell beschränkt ist und z.B. Erdöl möglicherweise schon in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts knapp werden könnte [2]. Zudem stammt der überwiegende Teil der Treibhausgas- und anderer Schadstoffemissionen aus der Energieversorgung mit fossilen Energieträgern. Daher erscheinen regenerative Energien wie Wasserkraft, Windkraft, Solarthermie, Geothermie, Biomassenutzung und nicht zuletzt die Photovoltaik, die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie, als attraktive Alternativen. Dabei hat die Photovoltaik, auch wenn sie im Vergleich zu anderen regenerativen Energiequellen noch relativ wenig genutzt wird, durchaus Potenzial. So stieg die weltweite Produktion von Solarzellen in den letzten Jahren enorm an. Von 1996 nach 1998, wie auch von 1998 nach 2000 hat sie sich jeweils verdoppelt [3].

Um der Photovoltaik zum breiten Durchbruch zu verhelfen, müssen die Kosten für die erzeugte Kilowattstunde Strom und somit die Herstellungskosten von Solarzellen weiter gesenkt werden. Dünnschichtsolarzellen ermöglichen eine deutliche Reduzierung der Fertigungskosten im Vergleich zu den Solarzellen aus kristallinem Silizium (c-Si), die derzeit den überwiegenden Teil der Solarzellenproduktion ausmachen. Neben der Möglichkeit zur Beschichtung großer Flächen mit integrierter Serienverschaltung können Dünnschichtsolarzellen mit geringerem Material- und Energieaufwand hergestellt werden. So beträgt die Energierücklaufzeit von kristallinen Solarzellen etwa drei Jahre [4, 5], während bei Dünnschichtsolarzellen von 5 – 12 Monaten ausgegangen wird [6]. Die Nachteile der Dünnschichtsolarzellen liegen in dem gegenüber kristallinen Zellen geringeren Wirkungsgrad. Dünnschichtsolarzellen werden mit Hilfe unterschiedlicher Depositionsverfahren aus amorphem Silizium (a-Si:H) und verwandten Materialien, wie amorphem Silizium-Germanium (a-SiGe:H), mikrokristallinem Silizium (μ c-Si:H) und epitaktisch abgeschiedenem Silizium, oder aus anderen Ausgangsmaterialien wie Cadmium-Tellurid (CdTe) oder Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (so genannte CIGS-Solarzellen) hergestellt.

Zur Zeit wird in der industriellen Produktion von Solarzellen auf der Basis von amorphem Silizium ausschließlich die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD = Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) eingesetzt. Probleme bereiten dabei vor allem die Realisierung hoher Depositionsraten und die relativ aufwändige Hochfrequenztechnik. Eine Alternative könnte das Hot-Wire-Verfahren sein, bei dem die Abscheidung von a-Si:H durch Zersetzung von Silangas an einem heißen Tantal- oder Wolframdraht erfolgt. In einigen Untersuchungen im Labormaßstab konnte gezeigt werden, dass mit diesem Verfahren qualitativ hochwertiges Material mit sehr hohen Abscheideraten abgeschieden werden kann. Die Integration intrinsischer Hot-Wire-Schichten in Solarzellen ergibt viel versprechende Anfangswirkungsgrade von 10 % [29, 31, 32]. Dabei ist der Aufbau der Beschichtungssysteme apparativ sehr viel einfacher als für Plasmaverfahren. Das Hot-Wire-CVD-Verfahren hat also das Potenzial, durch vergleichsweise hohe Depositionsraten und einen einfachen apparativen Aufbau die Kosten bei der Solarzellenherstellung zu senken.

Allerdings wurden die genannten Vorteile bislang nur im Labor gezeigt. Um jedoch das Hot-Wire-CVD-Verfahren für die Herstellung von a-Si:H auf großen Flächen einsetzen zu können und so die kostengünstige industrielle Fertigung von a-Si:H-Dünnschichtsolarzellen mit dem Hot-Wire-CVD-Verfahren zu ermöglichen, sind ein Hochskalieren des Verfahrens und die Untersuchung verschiedener Einflüsse auf die Uniformität der Abscheidung notwendig. Dies ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit, die wie folgt gegliedert ist: In Kapitel 2 werden zunächst die wichtigsten Eigenschaften des Materials a-Si:H, die Grundzüge der Solarzellentechnologie und die grundlegenden Vorgänge beim Hot-Wire-CVD-Verfahren beschrieben, sowie die wesentlichen Grundlagen der *Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)*-Methode, die zur Prozesssimulation verwendet wurde. Die wichtigsten Charakterisierungsverfahren für das Schichtmaterial wie auch für die Solarzellen werden in Kapitel 3 vorgestellt. Kapitel 4 behandelt den konstruktiven Teil der Arbeit, d.h. den Aufbau der Beschichtungsanlage, insbesondere die Entwicklung eines Hot-Wire-Gittersystems, die Auswahl einer geeigneten Substratheizung sowie die Realisierung einer Gaszuführung, die eine homogene Abscheidung gewährleisten sollen. In Kapitel 5 werden der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Schichteigenschaften in

Experimenten untersucht und ein optimaler Parametersatz für die Herstellung solarzellentauglicher Schichten ermittelt. Das anschließende Kapitel 6 beschäftigt sich mit dem Einfluss der Filamentgeometrie und der Gestaltung der Gaszuführung auf die Uniformität der Schichtdicke sowie die Materialqualität und umfasst experimentelle Untersuchungen, die in Simulationsrechnungen nachvollzogen und erklärt werden. Ausgehend von den Ergebnissen aus Kapitel 5 und 6 werden die großflächig abgeschiedene a-Si:H-Schicht in Solarzellen integriert und die Uniformität der Solarzellenparameter untersucht (Kapitel 7). Abschließend werden in Kapitel 8 die Ergebnisse der Prozesssimulation diskutiert und mit den experimentellen Ergebnissen in Zusammenhang gebracht.

2 Grundlagen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Abscheidung von amorphem hydrogenisiertem Silizium für *p-i-n*-Solarzellen mit dem so genannten Hot-Wire-Verfahren. Speziell werden die Übertragung des Verfahrens aus dem Labormaßstab zur Beschichtung großer Flächen, wie sie für die industrielle Fertigung der Solarzellen relevant sind, und die damit verbundenen Fragestellungen untersucht. Zum besseren Verständnis wird in diesem Kapitel zunächst das amorphe hydrogenisierte Silizium (a-Si:H) vorgestellt. Dabei werden die Eigenschaften, die für die Anwendung in Solarzellen relevant sind, sowie die Qualitätsmerkmale, die zur Charakterisierung des Materials verwendet werden, zusammengefasst. Die auf diesem Material basierenden *p-i-n*-Solarzellen werden kurz in Abschnitt 2.2 beschrieben. Weitergehende Darstellungen sowohl zum a-Si:H als auch zu den Solarzellen aus diesem Material finden sich bei Street [7] sowie in Lehrbüchern zum Thema Photovoltaik [8-11]. Da der Schwerpunkt der Arbeit auf dem Hochskalieren des Hot-Wire-Verfahrens zur Abscheidung von a-Si:H liegt, werden die Grundlagen dieses Abscheideverfahrens ausführlicher behandelt (s. Abschnitt 2.3).

2.1 Amorphes hydrogenisiertes Silizium

Während in einem Kristall die atomaren Bestandteile periodisch angeordnet sind, fehlt in amorphem Material eine derartige Ordnung. Im amorphen Silizium sind die Atome allerdings nicht vollkommen ungeordnet, sondern in einem kontinuierlichen räumlichen Netzwerk [12]. Die kovalenten Bindungen zwischen den Siliziumatomen gleichen denen im kristallinen Silizium. Zum nächsten Nachbarn bleibt die tetraedrische Koordination in der Regel erhalten und die Größen der durchschnittlichen Bindungslängen und Bindungswinkel sind wie im kristallinen Material. Allerdings variieren die Bindungslängen um etwa 1,5% und die Bindungswinkel um 5° bis 10° [13]. Dadurch ist im amorphen Silizium die Korrelation zum übernächsten Nachbarn bereits schwach und die Fernordnung geht verloren.

Im amorphen *unhydrogenisiertem* Silizium, a-Si, gibt es nur Bindungen zwischen den Siliziumatomen und freie Valenzbindungen, die so genannten *dangling bonds*. Die große *dangling bond*-Dichte (ca. 10^{19} cm^{-3} [14]) verhindert eine ausreichende Dotierbarkeit dieses Materials und macht es für die meisten elektronischen Anwendungen unbrauchbar. Allerdings können die *dangling bonds* mit Wasserstoff abgesättigt werden, wodurch hydrogenisiertes amorphes Silizium, a-Si:H, entsteht. Im allgemeinen Sprachgebrauch wird das hydrogenisierte amorphe Silizium kurz als amorphes Silizium bezeichnet, da das *unhydrogenisierte* Material für elektronische Anwendungen ohnehin unbrauchbar ist. Im folgenden wird der Begriff „amorphes Silizium“ in diesem Sinne verwendet, d.h. es ist immer a-Si:H gemeint. In diesem Material sind weitere Bindungskonfigurationen zwischen Silizium- und Wasserstoffatomen möglich, z.B. SiH, SiH₂. Diese Einbaukonfigurationen des Wasserstoffs können mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.4).

Die elektronische Zustandsdichte:

Für kristalline Halbleiter ist allgemein bekannt, dass die Energielücke (Bandlücke¹), die bei $T = 0 \text{ K}$ das elektronisch besetzte Valenzband¹ vom unbesetzten Leitungsband¹ trennt, die Konsequenz der strengen Gitterperiodizität ist. Für amorphes Silizium ist daher zunächst keine solche Aufspaltung zu erwarten. Weaire konnte jedoch zeigen, dass die nach wie vor vorhandene 4-fach koordinierte Nahordnung im a-Si:H ausreichend ist, um eine Bandlücke zu erzwingen [15]. Bedingt durch die Variation der Bindungswinkel, d.h. aufgrund der Unordnung, tritt im a-Si:H die von Anderson [16] theoretisch vorhergesagte Lokalisierung von elektronischen Zuständen auf. An die Stelle der Bandkanten² im idealen kristallinen Halbleiter tritt im amorphen Halbleiter der Übergang von ausgedehnten Zuständen (Bandzustände) zu lokalisierten, so genannten *tail*-Zuständen, der so genannte „Anderson-Übergang“. Folglich wird die scharf abgegrenzte Bandlücke des kristallinen Halbleiters zwischen Valenzband und Leitungsband zu einer *Beweglichkeitslücke* im amorphen Silizium. Und an die Stelle

¹ Die Begriffe Valenzband, Leitungsband und Bandlücke werden in Abschnitt 2.2 erläutert.

² Bandkanten begrenzen die Bandlücke, sind also die Grenzen zum Leitungs- bzw. Valenzband

der Bandkanten im kristallinen Silizium treten *Bandausläufer*, die in die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband hinein reichen und in denen die Beweglichkeit der Ladungsträger um Größenordnungen kleiner ist als in den ausgedehnten Bandzuständen.

Für amorphe Halbleiter wird die Zustandsdichte, d.h. die Zahl der elektronischen Zustände pro Volumen- und Energieeinheit, im Allgemeinen über der Energie aufgetragen. Es sind Übergänge zwischen allen sich überlappenden Zuständen zu finden.

Zustandsdichtemodell:

Zur Beschreibung der elektronischen Struktur gilt das in Abbildung 2.1 gezeigte Zustandsdichtemodell als allgemein anerkannt. Es lehnt sich eng an das von Stuke beschriebene halbqualitative elektronische Zustandsdichtemodell an [17].

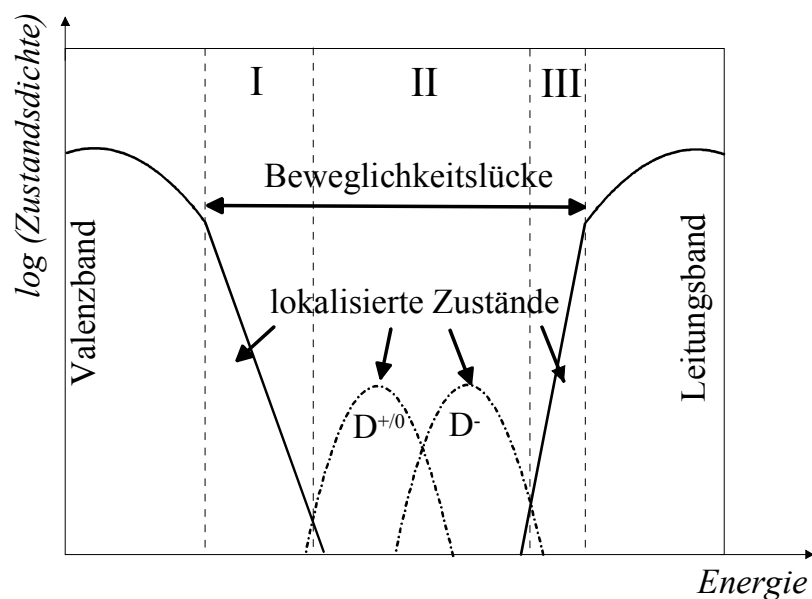


Abb. 2.1: Zustandsdichtemodell nach Stuke

Der Ladungstransport findet im amorphen Silizium überwiegend in den ausgedehnten (d.h. nicht-lokalisierten) Zuständen statt.³ Daraus folgt, dass die Leitfähigkeit

³ Hopping-Leitung in den *Tail*-Zuständen oder in den *dangling bond*-Zuständen, d.h. das Elektron „hüpft“ von lokalisiertem Zustand zu lokalisiertem Zustand der *Tail*- oder *dangling bond*-Zustände, ist dem gegenüber bei Proben für Solarzellenanwendungen üblicherweise vernachlässigbar.

thermisch aktiviert ist. Die Beweglichkeitslücke trennt ausgedehnte Zustände mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit von lokalisierten Zuständen mit niedriger Ladungsträgerbeweglichkeit. Die Zustände in der Beweglichkeitslücke lassen sich in drei Teilbereiche aufteilen. Die Teilbereiche I und III werden durch die lokalisierten Zustände, die so genannten *tail*-Zustände (siehe oben), in den Bandausläufern bestimmt. Da die Bandausläufer ihre Ursache in der Unordnung des amorphen Netzwerks haben, können sie als direktes Maß für die Variation der Bindungslängen und Bindungswinkel angesehen werden. Daher liefert die reziproke Steigung des Valenzbandausläufers ein Qualitätsmaß für a-Si:H: die *Urbachenergie* E_0 . Je niedriger die Urbachenergie ist, desto geringer ist die Variation der Bindungswinkel, d.h. desto näher kommt das a-Si:H der kristallinen Struktur (s. Abb. 2.1).

Im Bereich II liegen die elektronischen Zustände der *dangling bonds*. Da sie in der Mitte der Bandlücke liegen, wirken sie als effektive *Rekombinationszentren* für angeregte Elektronen und Löcher und behindern so den Ladungstransport in der Solarzelle. Sie werden daher als Defektzustände oder kurz Defekte⁴ bezeichnet. Die weitgehende Absättigung der *dangling bonds* im hydrogenisierten amorphen Silizium ist somit auch Voraussetzung für einen ungehinderten Ladungstransport und damit für die Anwendbarkeit zur Solarzellenherstellung. Die Zahl der *dangling bond*-Defekte pro Volumeneinheit ist daher ein weiteres Qualitätsmaß und wird als *Defektdichte* N_d bezeichnet.

2.2 Solarzellen

Neben seinen Halbleitereigenschaften ist amorphes Silizium für die Photovoltaik insbesondere wegen seiner guten Absorptionseigenschaften interessant, die die Möglichkeit eröffnen, Solarzellen aus dünnen Schichten kostengünstig herzustellen. Amorphes Silizium hat einen wesentlich höheren Absorptionskoeffizienten als kristallines Silizium [9, 11, 18], sodass bereits in einer Schichtdicke von 400 nm ein

⁴ Der Begriff des Defekts wird im Gegensatz zu kristallinen Gitterstrukturen nicht auf bestimmte Gitterplätze bezogen (z. B. Leerstelle, Fremdatom, Zwischengitteratom), sondern auf Fehler bezüglich der Bindung.

Großteil des Sonnenlichts absorbiert wird. Die Bandlücke⁵ ist bei amorphem Silizium mit ca. 1,7 eV größer als bei kristallinem Material (1,1 eV), was somit näher an der Bandlücke von 1,3 – 1,6 eV liegt, die für photovoltaische Anwendungen eines einzelnen Halbleiters (mit nur einer Bandlücke)⁶ als optimal angesehen wird [9]. Die Bandlücke von a-Si:H lässt sich über den Wasserstoffgehalt variieren. Allerdings ist der Wasserstoffgehalt der Schichten stark abhängig von der Temperatur des Substrats während der Abscheidung. Wasserstoffgehalt und Substrattemperatur beeinflussen die elektronische Qualität des Materials und die Eigenschaften der Solarzellen. Daher wird eine etwas größere optische Bandlücke von ca. 1,7 eV akzeptiert, um gleichzeitig optische und elektronische Eigenschaften zu optimieren [9].

Photovoltaische Lichtumwandlung:

Aus der Quantenphysik ist bekannt, dass im Atom für ein Elektron nur bestimmte Energiezustände möglich sind. Sind nun die Atome in einem Festkörper dicht gepackt, so ergeben sich aufgrund ihrer gegenseitigen Wechselwirkung statt diskreter Energieniveaus so genannte Energiebänder, die jeweils durch quantenphysikalisch verbotene Zustände getrennt sind. Je nach Elektronenkonfiguration der Atome, aus dem der Festkörper besteht, unterscheiden sich diese Energiebänder und quantenphysikalisch verbotenen Zustände und definieren das Material als Isolator, Leiter oder Halbleiter⁷. Die unterschiedlichen Leitfähigkeiten ergeben sich dadurch, dass nur Elektronen in unvollständig besetzten Bändern zur Leitfähigkeit beitragen

⁵ Als optische Bandlücke wird im amorphen Silizium im allgemeinen der Abstand zwischen den zwei Schnittpunkten bezeichnet, in denen der extrapolierte wurzelförmige Teil der Bandausläufer der Zustandsdichtefunktion jeweils die Energie-Achse schneidet, das so genannte *Tauc-gap* (s. Abschnitt 3.3). Daneben sind auch andere Definitionen der optischen Bandlücke gebräuchlich: z.B. die Bandlücke E_{04} , die definiert ist als die Photonenenergie, bei der die Absorption den Wert 10^4 cm^{-1} überschreitet, und dann sinnvoll ist, wenn z.B. aufgrund hoher Dotierung ein *Tauc gap* nicht mehr bestimmbar ist.

⁶ Indem Halbleiter verschiedener Bandlücke übereinander abgeschieden werden, kann in solchen Solarzellen (so genannten *Stapel-* oder *Tandemzellen*) das Sonnenlicht in einem weiteren Wellenlängenbereich optimal genutzt werden.

⁷ Die Höhe der spezifischen Leitfähigkeit σ dient dabei als erstes Ordnungsprinzip: Halbleiter haben in der Regel eine spezifische Leitfähigkeit von $10^4 > \sigma > 10^{-8} (\Omega\text{cm})^{-1}$, die aus der thermischen Aktivierung von Ladungsträgern resultiert. Allerdings ist dies kein ausreichendes Kriterium. Vielmehr gibt das Temperaturverhalten der spezifischen Leitfähigkeit den Ausschlag. Bei Halbleitern (und Isolatoren) steigt σ im Gegensatz zu Metallen mit zunehmender Temperatur stark an [10].

können. Das den Valenzelektronen der Atome entsprechende Valenzband ist entweder nur zum Teil besetzt (in Metallen) oder (zumindest bei tiefen Temperaturen) vollständig (Isolator, Halbleiter). Das nächste, darüber liegende unbesetzte Band wird als Leitungsband bezeichnet. In Halbleitern (und Isolatoren) existiert eine Energielücke (Bandlücke) zwischen Valenzband und Leitungsband. Im Unterschied zum Isolator können im Halbleiter Elektronen durch Zufuhr von Energie, im Fall von Solarzellen durch die Absorption von Licht, vom Valenzband in das Leitungsband energetisch angehoben werden, sodass sie quasi frei im Halbleiter beweglich werden (*Ladungsträgergeneration*). Im Valenzband bleibt ein so genanntes Loch zurück, das durch Fehlen des negativ geladenen Elektrons entsteht und sich wie eine positive Ladung verhält. Negatives Elektron und positives Loch bewegen sich in einem elektrischen Feld in entgegengesetzter Richtung (*Ladungsträgertrennung*). Da die Ladungsträger in Halbleitern eine vergleichsweise große Lebensdauer haben (ca. 10^{-3} - 10^{-10} s) [9], können diese Ladungsträger, d.h. die Elektronen im Leitungsband und die Löcher im Valenzband, durch ein elektrisches Feld getrennt werden.

Solarzellen aus amorphen Silizium

Durch den gezielten Einbau von Fremdatomen in den Halbleiter, d.h. durch Dotieren mit z.B. Bor- oder Phosphoratomen, entstehen Bindungen mit den Fremdatomen, bei denen bereits ein Elektron fehlt (*p-dotiert*) oder überschüssig ist (*n-dotiert*). Auch im amorphen Netzwerk des a-Si:H werden die Fremdatome tatsächlich tetraedrisch koordiniert eingebaut. Damit ist nicht unbedingt zu rechnen. Da sich das amorphe Netzwerk anpassen kann, ist zu erwarten, dass die Atome so eingebaut werden, wie es durch die Valenzen vorgegeben ist. Allerdings würden dann keine zusätzlichen Ladungsträger zur Verfügung gestellt. Offensichtlich stellt sich aber beim Schichtwachstum ein Gleichgewicht ein zwischen der Koordination, die durch die Valenzen der Dotieratome vorgegeben ist, und der tetraedrischen Koordination des a-Si:H-Netzwerks. Die dotierten *p*- und *n*-Halbleiter enthalten dann bereits bewegliche Löcher bzw. Elektronen. Für die Funktion von kristallinen Solarzellen ist ein *pn*-

Übergang ausreichend.⁸ Da im a-Si:H aber bei der Dotierung auch eine hohe *dangling bond*-Defektdichte erzeugt wird, wird eine undotierte, die so genannte *intrinsische i*-Schicht zwischen den dotierten Schichten erforderlich. Denn die in den dotierten Schichten generierten Ladungsträger würden zu schnell wieder an den Defekten rekombinieren. In den entsprechenden *p-i-n*-Strukturen findet die Ladungsträgergeneration in der *i*-Schicht statt. *p*- und *n*-Halbleiter erzeugen ein elektrisches Feld in der *i*-Schicht, das die generierten Ladungsträger trennt. Das heißt, die Ladungsträger *driften* unter Feldeinfluss zu den dotierten Schichten (bzw. Kontakten) hin⁹. Da die dotierten *p*- und *n*-Schichten selbst de facto nicht zur Ladungsträgergeneration beitragen, werden diese Schichten nur sehr dünn aufgebracht. Andererseits müssen sie eine Mindestschichtdicke besitzen, damit sich die gesamte Potentialdifferenz ausbilden kann, die zur Ladungstrennung erforderlich ist [9]. Die optimalen Schichtdicken liegen bei ca. 8 - 20 nm für die *p*-Schicht und ca. 20 - 30 nm für die *n*-Schicht [9, 20, 21].

Zur Nutzung des lichtgenerierten elektrischen Stroms wird die *p-i-n*-Struktur mit Dünnschichtelektroden versehen, nämlich mit einem metallischen Rückkontakt und einer Frontelektrode, die für das Sonnenlicht weitgehend durchlässig ist und aus einem transparenten, elektrisch leitenden Oxid, TCO (*transparent conductive oxide*) besteht. Um einen möglichst kleinen Serienwiderstand zu erhalten, müssen die Flächenwiderstände von Rückkontakt (Metall) und Frontkontakt (TCO) klein gehalten werden. Die Transmission der leitenden Oxidschicht TCO muss zugleich hoch sein, um das Sonnenlicht mit möglichst geringen Absorptionsverlusten für die Ladungsträgergeneration im Halbleitermaterial nutzen zu können.

⁸ Der kristalline *pn*-Übergang muss allerdings eine Absorber-Schichtdicke von mindestens 30 μm haben, um eine ausreichende Absorption von Sonnenlicht zur Ladungsträgergeneration zu gewährleisten [18]. Industriell hergestellte Solarzellen aus kristallinem Silizium werden aus Stabilitäts- und Fertigungsgründen im allgemeinen mit Dicken von 200 - 350 μm hergestellt [19].

⁹ im Unterschied zur kristallinen Solarzelle (*pn*-Übergang), bei der wegen ihrer großen Dicke die Ladungsträger weitgehend durch feldfreie Diffusion der Elektronen und Löcher zu den Kontakten gelangen

Die verwendete *p-i-n*-Struktur:

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Solarzellen in der so genannten *p-i-n*-Struktur hergestellt, d.h. die Halbleiterschichten wurden in der Reihenfolge *p-i-n* abgeschieden¹⁰. Da eine *p-i-n*-Zelle in der Regel durch die *p*-Schicht mit Sonnenlicht beleuchtet wird¹¹, ist auch die Bezeichnung *Superstrat*-Struktur gebräuchlich. Denn das Glas-Substrat, auf dem abgeschieden wird, kommt in der späteren Anwendung „nach oben“¹². In Abbildung 2.2 ist der Aufbau einer *p-i-n*-Solarzelle gezeigt, wie sie im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde. Die *p*-Schicht wurde auf dem so genannten kommerziell erhältlichen „Asahi U“-Substrat abgeschieden, ein Glas-Substrat, das mit fluoriertem Zinnoxid ($\text{SnO}_2\text{:F}$) als TCO beschichtet ist¹³.

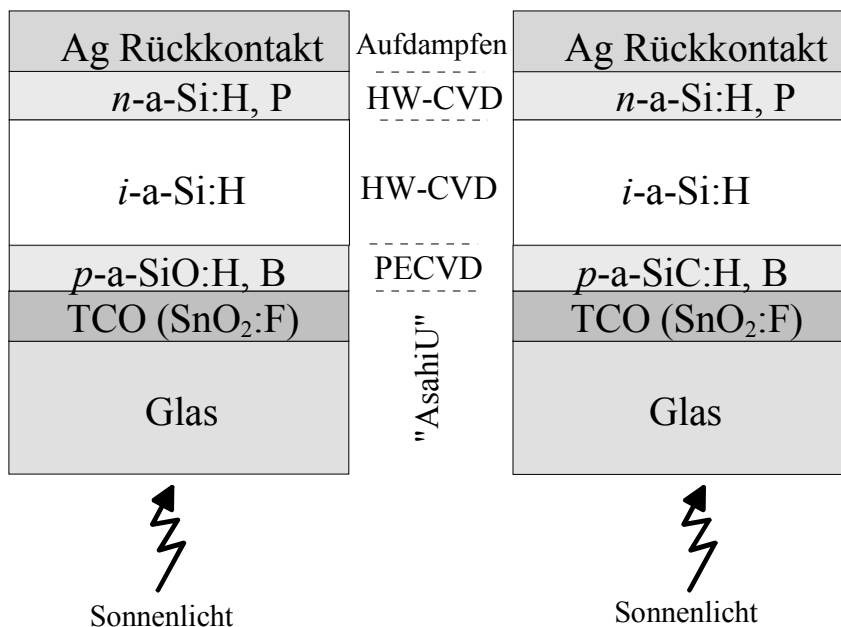


Abb. 2.2: Aufbau von *p-i-n*-Solarzellen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit hergestellt worden sind.

¹⁰ im Gegensatz zur *n-i-p*-Struktur, bei der die Deposition in umgekehrter Reihenfolge (erst *n*-Schicht, dann *i*-Schicht, zum Schluss *p*-Schicht) erfolgt.

¹¹ Da die Ladungsträger größtenteils am Beginn der *i*-Schicht generiert werden und die weitaus unbeweglicheren positiven Ladungsträger zur *p*-Schicht driften, wird durch die *p*-Schicht beleuchtet.

¹² Die *n-i-p*-Struktur wird demnach auch als *Substrat*-Struktur bezeichnet, da zunächst die *n*-Schicht abgeschieden wird, die auch in der späteren Anwendung „unten“ bleibt. Denn auch hier wird in der Regel durch die *p*-Fensterschicht beleuchtet.

¹³ „Asahi U“ enthält ein TCO-Material, das von der Fa. Asahi (Japan) speziell für die Anforderungen in a-Si:H-Solarzellen optimiert wurde. Es wird insbesondere wegen seiner geeigneten Oberflächenrauigkeit, die eine große Streuung und damit optimierte Ausnutzung des Lichts in der Solarzelle

Als p -Schicht wurden zwei verschiedene Materialien eingesetzt, die beide am Institut für Photovoltaik (IPV), Forschungszentrum (FZ) Jülich mit PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) standardmäßig abgeschieden werden, zum einen bordotiertes amorphes hydrogenisiertes Siliziumoxid p -a-SiO:H,B und zum anderen bordotiertes amorphes hydrogenisiertes Siliziumcarbid p -a-SiC:H,B. Diese Mischsysteme mit Kohlenstoff bzw. Sauerstoff¹⁴ dienen der Vergrößerung der Bandlücke, um einerseits die Absorptionsverluste in der p -Schicht möglichst niedrig zu halten; denn die p -Schicht trägt aufgrund ihrer hohen Defektdichte selbst nicht zur Stromgewinnung bei. Eine hohe Transparenz erlaubt aber, den größten Teil des Sonnenlichts in der i -Schicht zur Ladungsträgergeneration auszunutzen. Wegen dieser besonderen Anforderung an die p -Schicht ist auch die Bezeichnung p -Fensterschicht gebräuchlich. Andererseits führt die größere Bandlücke in der p -Schicht zu einer höheren Leerlaufspannung¹⁵. Da die Untersuchung von p -Fensterschichten nicht Gegenstand dieser Arbeit ist, sondern diese lediglich zur Herstellung der Solarzellen benötigt wurden, sei hinsichtlich der speziellen Anforderungen und Probleme bei ihrer Herstellung auf die Literatur verwiesen [20, 22]. Die Herstellung dotierter Schichten in der Großflächen-Hot-Wire-CVD-Anlage, die im Rahmen dieser Arbeit eigens zur Abscheidung auf großen Flächen konzipiert wurde, war aufgrund verschiedener Probleme und Hindernisse nicht möglich, welche in Kapitel 7 ausführlich erläutert werden.

Die nachfolgende i -Schicht-Deposition, d.h. die Untersuchung von deren Abscheidung auf großen Flächen mit dem Hot-Wire-Verfahren (HW-CVD), ist dagegen zentraler Gegenstand dieser Arbeit und wird insbesondere in den Kapiteln 5, 6 und 7 behandelt. Für diese Schicht sind die Qualitätsmerkmale wesentlich, die schon im vorangegangenen Abschnitt 2.1 beschrieben worden sind: eine niedrige Defektdichte und niedrige Urbachenergie (d.h. Unordnung). Weitere Kriterien, das Material im Hinblick auf seine Tauglichkeit für Solarzellen zu charakterisieren, ergeben sich aus

gewährleistet, sowie wegen der gleichzeitig guten Leitfähigkeit und hohen Transparenz zur Herstellung von p - i - n -Solarzellen verwendet, um hohe Wirkungsgrade zu erreichen.

¹⁴ Die homogenen amorphen hydrogenisierten Mischsysteme von Silizium mit z.B. Kohlenstoff oder Sauerstoff werden im allgemeinen auch als Legierungen bezeichnet.

¹⁵ zur Definition und Bestimmung der Leerlaufspannung von Solarzellen siehe Abschnitt 3.6

der Einbaukonfiguration des Wasserstoffs im a-Si:H und der Leitfähigkeit des Materials. Diese Materialeigenschaften werden im Zusammenhang mit den Messmethoden zu ihrer Bestimmung in Kapitel 3 behandelt. Die Schichtdicke der intrinsischen Schicht muss zum einen groß genug sein, um möglichst viel des einfallenden Lichts zu absorbieren und zur Ladungsträgergeneration auszunutzen. Zum anderen sollte die Schicht dünn genug sein, damit ein genügend hohes Feld entsteht, um die Verluste durch Rekombination gering zu halten; denn das elektrische Feld in der *i*-Schicht wird infolge der Ladungszustände der Defekte mit zunehmender Schichtdicke schwächer. Außerdem ist die *lichtinduzierte Degradation* der Solarzellen bei dickeren *i*-Schichten stärker ausgeprägt [11], was im nachfolgenden Abschnitt erläutert wird. Insgesamt gesehen, liegen optimale *i*-Schichtdicken von Einzel-*pin*-Solarzellen¹⁶ im allgemeinen um 400 nm [9, 20, 22].

Abgeschlossen wird die *p-i-n*-Struktur mit einer *n*-a-Si:H,P-Schicht, die mit dem Hot-Wire-Verfahren in der Mehrkammeranlage [21, 22] der Arbeitsgruppe aufgebracht wird. Die Depositionsparameter für diese *n*-Schicht, die für die Abscheidung mit dem Hot-Wire-Verfahren verwendet werden müssen, wurden von U. Weber [21, 22] ermittelt. Zusammen mit der *p*-Schicht erzeugt die *n*-Schicht das elektrische Feld in der *i*-Schicht, das zur Ladungstrennung erforderlich ist. Die Transparenz der *n*-Schicht ist nur von Bedeutung, wenn mit Hilfe eines hoch reflektierenden Rückkontakts das Sonnenlicht nochmals in die *i*-Schicht zurückreflektiert und dort zur Ladungsträgergeneration ausgenutzt werden soll. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch nur ein sehr einfacher Rückkontakt hergestellt, indem auf der *n*-Schicht Silber thermisch aufgedampft wird.

¹⁶ im Unterschied zu so genannten *Stapel*- oder *Tandem*zellen, bei denen mehrere *pin*-Strukturen übereinander abgeschieden (gestapelt) werden. Zum einen kann dadurch die einzelne *pin*-Struktur dünner ausgeführt werden, um die genannten negativen Effekte (Abschwächung des elektrischen Feldes, lichtinduzierte Degradation) zu reduzieren und gleichzeitig die zur ausreichenden Absorption erforderliche Gesamtdicke beizubehalten. Zum anderen können *pin*-Strukturen verschiedener Bandlücke übereinander abgeschieden werden, um so das Sonnenlicht in einem weiteren Wellenlängenbereich optimal zu nutzen.

Lichtinduzierte Degradation:

Der Wirkungsgrad¹⁷ von Solarzellen aus amorphem Silizium nimmt in Folge der Beleuchtung (z.B. mit Sonnenlicht) ab. Diese lichtinduzierte Degradation wirkt sich insbesondere auf den Füllfaktor¹⁷ aus. Der Kurzschlussstrom¹⁷ wird in der Regel ebenfalls etwas reduziert, während die Leerlaufspannung¹⁷ nahezu konstant bleibt. Durch eine Temperaturbehandlung (Tempern) bei ca. 130-160°C [9, 10] lässt sich die lichtinduzierte Degradation wieder rückgängig machen, d.h. sie ist reversibel. Staebler und Wronski entdeckten 1977 die *Photodegradation*, d.h. die reversible Abnahme der Photoleitfähigkeit¹⁸ von a-Si:H durch die Bestrahlung mit Licht [23], die sich auch auf die Degradation von Solarzellen aus amorphen Silizium auswirkt (*Staebler-Wronski-Effekt*). Es ist bis heute nicht gelungen, die genauen mikroskopischen Ursachen dieses Effekts abschließend zu erklären. Wahrscheinlich werden durch die Rekombination der lichterzeugten Ladungsträger schwache Silizium-Silizium-Bindungen im a-Si:H aufgebrochen, wodurch zusätzliche Defekte entstehen. Ein benachbarter diffundierender Wasserstoff führt zu einer Stabilisierung der entstandenen Defekte. Eine Temperaturbehandlung bewirkt eine erhöhte Mobilität und somit eine Umverteilung des Wasserstoffs, sodass wieder ähnliche Verhältnisse wie vor der lichtinduzierten Degradation hergestellt werden können (Metastabilität). Die Klärung der genauen Vorgänge ist Ziel zahlreicher Forschungsarbeiten, um durch präparative Maßnahmen den Effekt zumindest abschwächen zu können [24-28]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die lichtinduzierte Degradation jedoch nicht untersucht worden, da sie für die Beschichtung großer Flächen nicht spezifisch ist. In den Arbeiten von Bauer [29] und Weber [22] ist das mit dem Hot-Wire-Verfahren abgeschiedene Material diesbezüglich ausführlich erforscht worden. Hier sei lediglich auf das Problem der Degradation hingewiesen, insbesondere um den Begriff des Anfangswirkungsgrades in Kapitel 7 zu erläutern, der den Wirkungsgrad der Solarzelle vor der Degradation meint (im Gegensatz zum so genannten stabilisierten Wirkungsgrad, der nach 1000 Stunden Lichtalterung gemessen wird, wenn

¹⁷ zur Definition und Bestimmung des Wirkungsgrades von Solarzellen sowie der Zellparameter Füllfaktor, Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung siehe Abschnitt 3.6

¹⁸ Photoleitfähigkeit ist die elektrische Leitfähigkeit des Materials unter Beleuchtung (s. Abschn. 3.2).

die Solarzelle schon degradiert ist und der Wirkungsgrad einen quasi-stabilen Wert erreicht hat).

2.3 Das Hot-Wire-CVD-Verfahren

Zur industriellen Herstellung von a-Si:H-Solarzellen wird zur Zeit ausschließlich die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD¹⁹) eingesetzt. Dabei wird das Prozessgas Silan (oder Silan und Wasserstoff) in einer Hochfrequenz-(HF)-Glimmentladung dissoziiert. Aus der Anlagerung der entstandenen Radikale an das Substrat bildet sich die a-Si:H-Schicht. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens und eines möglichen Aufbaus findet sich z.B. bei U. Schmidt [30]. Probleme bereiten vor allem die Realisierung hoher Depositionsraten und die relativ aufwändige Hochfrequenztechnik. Als viel versprechende Alternative gilt das Hot-Wire-Verfahren, das auch katalytische oder thermokatalytische Gasphasenabscheidung (Hot-Wire-CVD, Cat-CVD, TC-CVD²⁰) genannt wird. Die Dissoziation des Prozessgases geschieht hierbei an einem heißen Draht (Hot-Wire), der in einigen Gruppen auch als Katalysator angesehen und das Verfahren entsprechend bezeichnet wird (Cat-CVD). In einigen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass mit diesem Verfahren qualitativ hochwertiges a-Si:H sowie Solarzellen auf der Basis dieses Materials im Labormaßstab hergestellt werden können [31, 32]. So erzielten Bauer *et al.* [31] einen Anfangswirkungsgrad von $\eta \approx 10\%$, wobei nur die *i*-Schicht der *p-i-n*-Solarzelle mit Hot-Wire-CVD abgeschieden wurde. Derselbe Wirkungsgrad wird auch in einer *nip*-Zelle mit Hot-Wire-*i*-Schicht erreicht [32], wobei für diese Struktur Abscheideraten von 16 \AA/s realisierbar sind. Denn hier sind Substrattemperaturen von bis zu $350 \text{ }^\circ\text{C}$ und damit höhere Abscheideraten bei gleichbleibender Schichtqualität möglich. Die Realisierung noch höherer Raten von bis zu 100 \AA/s muss (nach derzeitigem Stand) mit Einbußen im Wirkungsgrad ($\eta \approx 6\%$) erkaufte werden [33]. Mit dem PECVD-Verfahren konnten zwar am Forschungszentrum Jülich ebenfalls mit hohen Raten von 12 \AA/s hochwertige Solarzellen hergestellt werden

¹⁹ PECVD = Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

²⁰ TC-CVD = Thermo-Catalytic Chemical Vapor Deposition

[34]. Im Gegensatz zu den genannten Ergebnissen mit dem Hot-Wire-Verfahren muss allerdings das Silan sehr stark in Wasserstoff verdünnt werden, was unwirtschaftlich ist. Dies verdeutlicht das Potential des Hot-Wire-CVD-Verfahrens, durch vergleichsweise hohe Depositionsraten die Kosten bei der Solarzellenherstellung zu senken. Andererseits können im Hot-Wire-Verfahren zur Grenzflächenoptimierung, insbesondere der *p/i*-Grenzfläche, sehr niedrige Raten eingestellt werden, was sich offensichtlich positiv auf den in Solarzellen wichtigen Grenzflächenbereich auswirkt [29, 31, 35]. Auch bei einem weiteren Problem, der Stabilität der a-Si:H-Solarzellen, eröffnet das Hot-Wire-CVD-Verfahren neue Perspektiven. Denn mit diesem Verfahren können hochwertige a-Si:H-Schichten mit geringerem Wasserstoffgehalt und besserer Stabilität gegen lichtinduzierte Degradation hergestellt werden als mit PECVD [27, 36-39]. Die steigende Bedeutung des Hot-Wire-CVD-Verfahrens manifestiert sich in der Ausrichtung der *1st International Conference on Cat-CVD (Hot-Wire CVD) Process* im November 2000 in Kanazawa, Japan - einer Konferenz, die sich erstmals ausschließlich mit diesem Verfahren beschäftigte.

Zunächst sollen das Prinzip und die physikalischen und chemischen Prozesse des Verfahrens kurz vorgestellt werden. Silangas (SiH_4) wird an der Oberfläche eines heißen Tantal- oder Wolframdrahtes dissoziiert in Si- und H-Atome [40-44]. Dabei wird der Draht auf Filamenttemperaturen von in der Regel $T_{\text{Fil}} = 1500^\circ\text{C}$ bis 2000°C aufgeheizt. Die entstandenen Si- und H-Atome reagieren in der Gasphase insbesondere mit Silan zu schichtbildenden Teilchen, so genannten *Precursor*-Teilchen [45-47]. Aus der Anlagerung dieser *Precursor*-Teilchen an ein Substrat bildet sich die a-Si:H-Schicht. Der gesamte Prozess lässt sich demnach in drei Bereiche unterteilen: (i) die Vorgänge am Filament, (ii) die Reaktionen in der Gasphase und (iii) die Reaktionen an der Wachstumsoberfläche, die in den folgenden Abschnitten behandelt werden. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde im Rahmen dieser Arbeit der Prozess mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode simuliert und Berechnungen zur Uniformität der Abscheidung mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Grundlagen dieser Methode werden in Abschnitt 2.4 zusammenfassend vorgestellt.

2.3.1 Vorgänge am Filament

Bereits 1912 untersuchte Langmuir die Dissoziation von Wasserstoff an einem heißen Wolframfilament [49-52]. Ausgehend von der Beobachtung, dass bei Verwendung von Wasserstoff im Gegensatz zu anderen Gasen die elektrische Leistung, die benötigt wird, um die Temperatur des Filaments konstant zu halten, ab einer bestimmten Filamenttemperatur rapide zunimmt, konnte er durch geschickte Versuchsführung nachweisen [51], dass diese Beobachtung tatsächlich auf die Dissoziation des molekularen Wasserstoffs in seine Atome zurückzuführen ist. Einen ähnlichen oder sogar stärkeren Effekt stellte er bei Verwendung von Platin- oder Palladiumfilamenten fest [50]. Auch Rhenium [53], Tantal [54], Iridium [54], Wolfram, Kupfer, Gold sowie Graphit [55] zeigen ein ähnliches Verhalten. Aus den experimentellen Ergebnissen und darauf beruhenden Rechnungen ermittelte Langmuir bereits Wahrscheinlichkeiten für die Dissoziation des Wasserstoffs an Wolfram [52]. Und er konnte bereits argumentieren, dass die Dissoziation tatsächlich an der Oberfläche des Filaments stattfindet [52]. In einer späteren Untersuchung wurde die Winkelverteilung sowohl der reflektierten Wasserstoffmoleküle als auch der dissoziierten H-Atome massenspektrometrisch gemessen [56]. Die Atomisierung wurde auf eine dissoziative Chemisorption des Wasserstoffs an einer Wolframoberfläche zurückgeführt und für die Dissoziationswahrscheinlichkeit ein Grenzwert von 0,3 ermittelt, der bei ~3000 K erreicht wird. Die Bedeutung der dissoziativen Chemisorption für die Atomisierung von Wasserstoff an Festkörpern wird in den Untersuchungen von Kislyuk und Tret'yakov deutlich [55]. Darin wurde die Dissoziation des Wasserstoffs an verschiedenen Metalloberflächen (Wolfram, Kupfer, Gold) sowie an einer Graphit- und auch einer Quarzoberfläche untersucht. Ist die Chemisorption ausreichend schnell wie z.B. an Wolfram, erfolgt die Atomisierung mit hoher Rate. Dagegen finden an einer Quarzoberfläche keine dissoziative Chemisorption und damit auch keine Atomisierung von Wasserstoff statt. Anschließend an die dissoziative Chemisorption sind prinzipiell zwei Mechanismen denkbar, die Desorption der H-Adatome²¹ oder die Reaktion des molekularen Wasserstoffs mit den adsorbierten H-Adatomen. Für Wolfram, Gold und Kupfer konnte gefolgert

²¹ Adsorbierte Atome werden im allgemeinen als Adatome bezeichnet.

werden, dass der Desorptionsmechanismus überwiegt. Die Ergebnisse mit Graphit können mit beiden Mechanismen erklärt werden. Die jeweiligen Reaktionsratenkonstanten wurden ermittelt und als Arrhenius-Gleichung angegeben, d.h. in der Form

$$k = A \cdot \exp\left[\frac{E_A}{R \cdot T}\right] \quad (2.1)$$

wobei A eine Konstante²², E_A die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist.

Die Zersetzung von Silan an einer heißen Wolframoberfläche wurde erstmals 1979 von Wiesmann *et al.* veröffentlicht [57]. Trotz der Vorarbeiten zur Dissoziation von Wasserstoff an heißen Filamenten wurden grundlegende Untersuchungen zu den Vorgängen bei der Verwendung von Silan erst 1988 von Doyle *et al.* durchgeführt [40]. Mit der so genannten *threshold ionization mass spectrometry*²³ konnten die Konzentrationen der Dissoziationsprodukte gemessen werden, die durch die Zersetzung von Silan an einem heißen Wolframfilament entstehen. Dabei wurden Prozessgasdrücke von wenigen Pa, wie sie üblicherweise bei der Abscheidung von amorphem Silizium mit dem Hot-Wire-Verfahren verwendet werden, eingestellt und die Filamenttemperatur T_{Fil} variiert. Bei Filamenttemperaturen von mehr als 1800 K wird Silan an der Wolframoberfläche praktisch vollständig in seine atomaren Bestandteile zersetzt:

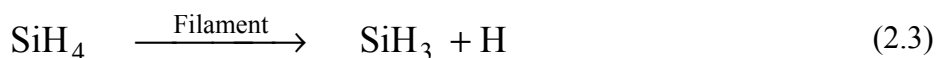


Unterhalb von $T_{\text{Fil}} = 1800$ K verlässt molekularer Wasserstoff (H_2) die Filamentoberfläche, da dazu weniger thermische Energie, aber zwei benachbarte H-Atome erforderlich sind [40, 73]. Bei niedrigeren Filamenttemperaturen entsteht zusätzlich

²² Die Konstante A entspricht nach der Stoßtheorie dem Produkt aus der Stoßzahl und einem Orientierungsfaktor.

²³ Bei der *threshold ionization mass spectrometry* werden die Radikale durch Elektronen geringster möglicher Energie ionisiert. Durch diese sehr geringen Energien wird vermieden, dass die Ionisierung Dissoziationsprozesse verursacht und so die Ergebnisse verfälschen könnte.

SiH₃ als primäres Dissoziationsprodukt, kann allerdings nicht zweifelsfrei als solches identifiziert werden [40]:



Möglich ist auch eine Reaktion des Silan mit einem an der Oberfläche adsorbierten H-Adatom²⁴:



Auch spätere Untersuchungen der primären Reaktionsprodukte bestätigen im wesentlichen diese Ergebnisse, wobei alternative Messmethoden eingesetzt wurden, wie *Einzelphotonenprozesse (single photon vacuum ultraviolet ionization mass spectrometry)* [41-43] oder *laserspektroskopische Methoden* [44]. Duan *et al.* [41, 42] finden zusätzlich Si₂H_x bei einer relativ hohen Temperatur des Wolframfilaments von T_{Fil} = 1950 °C. Wahrscheinlich entstehen diese Spezies aber durch Reaktionen der primären Spezies mit Silizium, das von früheren Depositionen an den Kammerwänden haftet [44]. Und Inoue *et al.* [43] finden bei niedrigeren Temperaturen T_{Fil} < 1700 K zusätzlich zu SiH₃ noch SiH₂. Dabei wurden für Wolfram-, Tantal- und Molybdänfilamente prinzipiell analoge Ergebnisse gefunden, allerdings verschiedene Aktivierungsenergien der Silandissoziation ((60 ± 15) kcal/mol für Molybdän, (23 ± 6) kcal/mol für Tantal und (17 ± 5) kcal/mol für Wolfram) [43]. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien für verschiedene Materialien weisen auf eine katalytische Dissoziation des Silan an der Filamentoberfläche hin. Das Filament verändert offenbar auch den Reaktionsweg, d.h. es ist für die Dissoziation des Silan in seine Atome *selektiv*²⁵. Denn bei der rein thermischen Zersetzung des Silan entsteht bevorzugt Silylen (SiH₂) [58-62]. Zur Stabilisierung dieser Reaktion ist - wie für jede Dissoziationsreaktion - ein dritter Stoßpartner M Voraussetzung [48], was sowohl ein Feststoff als auch ein anderes Gasmolekül sein kann:

²⁴ Dies sind die beiden Mechanismen, die schon von Kislyuk und Tret'yakov [55] für die Dissoziation von Wasserstoff an Metallen gefunden wurden. Für die Dissoziation von Wasserstoff an Wolfram konnte damals gezeigt werden, dass der Desorptionsmechanismus überwiegt.

²⁵ Die Selektivität für eine bestimmte Reaktion ist ein typisches Kennzeichen eines Katalysators [64].



Allerdings wird auch bei der rein thermischen Zersetzung von Silan die Bildung von Siliziumatomen beobachtet, wofür in der Literatur, ausgehend von der genannten Startreaktion (2.5), die allgemein anerkannt ist, verschiedene Reaktionsmechanismen vorgeschlagen werden [59, 61, 62]. Auch aus thermodynamischen Gründen ist zu erwarten, dass der Zerfall von Silan bevorzugt zur Silylenbildung (SiH_2) führt, da zur Abspaltung eines H-Atoms von SiH_4 mehr Energie nötig ist [63]. In der Arbeit von Baier [58] wurde versucht, die Ausbeute der Reaktion (2.5) - auch mit Hilfe von Katalysatoren - zu erhöhen. Ziel war dabei die Darstellung höherer Silane durch Dissoziation von Silan zu Silylen (SiH_2) und den Silyleneinschub in die Si-H-Bindung von SiH_4 . Die Verwendung verschiedener handelsüblicher Katalysatoren (Nickel auf Kieselgur, Platin auf Aluminiumoxid, Nickelpulver, Palladium auf Aluminiumoxid, Molybdän(VI)-oxid auf Aluminiumoxid) führte aber zur vollständigen Dissoziation des Silans in Si- und H-Atome. Demnach ist zur Dissoziation von Silan in die Atome nicht unbedingt ein Katalysator in Form eines Filamentes erforderlich. Zur Herstellung von Dünnschicht-Silizium wurden bisher allerdings ausschließlich Filamente eingesetzt, jedoch aus verschiedensten Materialien. Wolfram und Tantal sind die gebräuchlichsten, aber auch Molybdän [43, 65-67], Rhenium [42, 66, 68] und Kohlenstoff (gesinterter Graphit [69], eigene Untersuchungen mit Bändern aus Kohlenstofffasern) zeigen eine Abscheidung. Offensichtlich ist die katalytische Aktivität an bestimmte strukturelle Eigenschaften geknüpft, wie sie z.B. Übergangsmetalle²⁶ aufweisen, da z.B. an Aluminiumoxid Al_2O_3 [65] und an Übergangsmetallkomplexen wie Tris-(triphenylphosphin)-ruthenium(II)-dichlorid u.a. [58] keine Dissoziation des Silan beobachtet werden konnte²⁷. Vermutlich findet an diesen Materialien - analog zu den Beobachtungen mit Wasserstoff [55] - keine dissoziative Chemisorption und damit auch keine Atomisierung des Silans statt.

²⁶ Einzige Ausnahme ist das Kohlenstoff-Filament, das ebenfalls eine Abscheidung zeigt.

²⁷ Für eine Reaktion zu SiH_2 gemäß Gl. (2.5) waren in den zitierten Arbeiten die Gasttemperaturen oder Drücke offensichtlich zu gering gewählt.

Aus den genannten Beobachtungen und in Analogie zu den Vorgängen bei der Atomisierung von Wasserstoff lässt sich schließen, dass die Dissoziation von Silan an einem „Hot Wire“ folgendermaßen abläuft: 1. Physisorption²⁸ des Silans, 2. Dissoziative Chemisorption²⁸ des Silans, 3. Desorption²⁹ der Si- und H-Atome.

Da die Chemisorption von Gasmolekülen an Übergangsmetallen im allgemeinen ein nicht-aktivierter Prozess ist, ist davon auszugehen, dass die dissoziative Chemisorption von SiH₄ an Wolfram, Tantal oder einem anderen Übergangsmetall thermodynamisch kontrolliert ist, nicht kinetisch [70]. Übersteigt die Energie, die bei der Bildung von einer Metall/Si- und vier Metall/H-Adatom-Bindungen gewonnen wird, die Energie, die für die Dissoziation des freien SiH₄-Moleküls benötigt wird, dann ist dissoziative Chemisorption thermodynamisch möglich. Möglicherweise geschieht dies bei Silan, das im Unterschied zum Wasserstoff ein mehratomiges Molekül ist, nicht in einem Schritt, sondern sukzessive. Dies setzt gleichwohl voraus, dass der Energiegewinn durch die Chemisorption, wie oben beschrieben, den Vorgang thermodynamisch ermöglicht. Offensichtlich ist diese Voraussetzung bei den oben genannten Materialien, die zu einer Silandissoziation und anschließender Deposition führen, erfüllt. Für Wolfram konnte durch *Augerelektronenspektroskopie* nachgewiesen werden, dass Silan bei Raumtemperatur bis zu einer Monolage mit einer Haftwahrscheinlichkeit von 1 dissoziativ adsorbiert [71]. Außerdem legen die Messungen der am Filament gebildeten Radikale [40-44] nahe, dass als Ergebnis der dissoziativen Chemisorption, ob sie nun sukzessive erfolgt oder in einem Schritt, das Silan vollständig atomisiert ist und die Si- und H-Atome an der Filamentoberfläche adsorbiert sind. Im Gegensatz zur Chemisorption ist die anschließende Desorption der Si- und H-Adatome ein aktivierter Prozess, d.h. die Desorptionsrate ist temperaturabhängig [70]. Da zur Desorption der Si- und H-Adatome sicherlich verschiedene Aktivierungsenergien überwunden werden müssen, desorbieren Si- und H-Adatome

²⁸ *Adsorption* ist die Anlagerung eines Gases (oder gelösten Stoffes) an der Oberfläche eines Feststoffes. Nach der Stärke der Bindungskräfte wird grob unterschieden zwischen physikalischer und chemischer Adsorption, auch *Physisorption* und *Chemisorption* genannt. Bei der Chemisorption ähneln die Bindungen zwischen dem adsorbierten Stoff und der Oberfläche Atombindungen. Bei der physikalischen Adsorption sind die Bindungen viel schwächer (*Van der Waals'sche* Anziehungskräfte) [72].

mit unterschiedlicher Rate. Nur bei hohen Filamenttemperaturen ($T_{\text{Fil}} > 1800^\circ \text{C}$ für Wolfram [40, 73, 74]) und niedrigen Drücken desorbieren die Adatome schneller als sie durch SiH_4 -Dissoziation am Filament entstehen. Ratenbegrenzend ist bei diesen hohen Filamenttemperaturen wahrscheinlich die Diffusion³⁰ des Silans zur Filamentoberfläche hin [79]. Entsprechend wird eine Sättigung der Dissoziationswahrscheinlichkeit bei diesen hohen Filamenttemperaturen beobachtet [40, 74, 79].

Mit abnehmender Filamenttemperatur wird die Desorption von Si- und H-Adatomen zunehmend langsamer als die dissoziative Chemisorption der SiH_4 -Moleküle an der Filamentoberfläche, sodass die Filamentoberfläche mit chemisorbierten Si- und H-Adatomen bedeckt bleibt. Daher werden nach der Beschichtung an der Oberfläche der Filamente Siliziumlegierungen mit Tantal oder Wolfram beobachtet, besonders an den kälteren Regionen des Filaments [29, 40, 43, 75-78]. Offenbar ist die Desorptionsrate der Adatome umso geringer, je niedriger die Filamenttemperatur T_{Fil} ist. Da die Oberfläche jetzt mit Silizium oder Metall/Si-Legierungen bedeckt ist, ist unklar, ob die Dissoziation des Silan durch dissoziative Chemisorption wie am reinen Metall erfolgt, und ob die dissoziative Chemisorption an der Si-bedeckten Oberfläche dann immer noch ein nicht-aktivierter Prozess ist (wie an reinen Übergangsmetallen, s. o.). Im Gegensatz zu höheren Filamenttemperaturen, für die eine Sättigung der Dissoziationswahrscheinlichkeit beobachtet wird [40, 74, 79], ist in diesem Temperaturbereich ($T_{\text{Fil}} < 1800^\circ \text{C}$ für Wolfram) die Dissoziationswahrscheinlichkeit temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit legt nahe, dass eine kinetische Limitierung der Vorgänge am Filament vorliegt, wobei einerseits die dissoziative Chemisorption des Silans [74, 79], andererseits aber auch die Desorption der gebildeten Spezies limitierend sein könnte. Zur Desorption eines Siliziumatoms von einer Wolfram- oder W/Si-Oberfläche wird jedoch eine Desorptionsenergie von 4,6 eV benötigt [81], die deutlich über den experimentell ermittelten Aktivierungsenergien

²⁹ Bei der *Desorption* wird die Bindung zwischen der adsorbierten Spezies und dem Feststoff gebrochen und die adsorbierte Spezies wieder in den gasförmigen Zustand zurückgegeben.

³⁰ Dabei ist grundsätzlich Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten, aber auch aufgrund eines Temperaturgradienten (*Thermoeffusion*) denkbar. Silan würde aber als schwereres Teilchen, im Vergleich mit den am Filament erzeugten Si- und H-Atomen in Richtung niedrigerer Temperatur, d.h. vom Filament weg diffundieren [80]. Für die betrachtete Diffusion des Silan zum Filament ist die *Thermoeffusion* daher unbedeutend.

von ca. 1,6 eV liegt (eigene Untersuchungen, [74, 82]). Daher wird angenommen, dass in diesem Temperaturbereich die dissoziative Chemisorption des Silans ratenbegrenzend ist [79], die veränderte Filamentoberfläche die katalytische Aktivität also zumindest behindert. Bei niedrigen Filamenttemperaturen ($T_{\text{Fil}} < 1700 \text{ K}$) werden, wie oben beschrieben, zusätzlich SiH_3 und SiH_2 als primäre Produkte in der Gasphase beobachtet. Möglicherweise spielt die rein thermische Zersetzung des Silans in diesem Fall eine größere Rolle.

Wieder andere Verhältnisse liegen bei sehr niedrigen Temperaturen vor, wenn die Filamentoberfläche vollständig mit Silizium bedeckt ist ($T_{\text{Fil}} < 1270^\circ \text{ C}$ für Wolfram [74]). In diesem Bereich ist ein deutlicher Anstieg der Aktivierungsenergie zu beobachten [74]. Dies wurde auch in eigenen Untersuchungen experimentell bestätigt und eine Aktivierungsenergie von ca. 4 eV für diese sehr niedrigen Temperaturen ermittelt. Dieser Wert entspricht recht gut der Desorptionsenergie des Siliziums von einer reinen Siliziumoberfläche (3,8 eV) [81]. Ratenbegrenzend ist demnach in diesem Temperaturbereich die Desorption des Siliziums vom siliziumbedeckten Filament. Diese niedrigen Filamenttemperaturen werden allerdings in der Regel zur Herstellung von Dünnschicht-Silizium mit dem Hot-Wire-CVD-Verfahren nicht verwendet. Meist wird zur Abscheidung von amorphem Silizium der mittlere Temperaturbereich gewählt, der vermutlich durch die dissoziative Chemisorption des Silans limitiert ist. Da aber für diesen Bereich unklar ist, ob tatsächlich ein katalytischer Prozess stattfindet, oder eventuell die thermische Dissoziation von Silan überwiegt, wird in dieser Arbeit auch weiterhin der Begriff Hot-Wire-CVD-Verfahren verwendet, auch wenn in diesem Abschnitt einige Hinweise, die für die Beteiligung eines „Katalysators“ sprechen, zusammengetragen wurden.

2.3.2 Reaktionen in der Gasphase

Zur Herstellung hochwertigen a-Si:H-Materials sind die am Filament erzeugten primären Dissoziationsprodukte ungeeignet. Insbesondere das Si-Atom hat aufgrund seiner vier freien Valenzen eine sehr hohe Reaktivität und damit einen hohen Haftkoeffizienten an der Wachstumsoberfläche und beeinträchtigt als schichtbildendes Teilchen dort generell die Schichtqualität [45, 46, 73]. Denn der hohe

Haftkoeffizient verhindert die Diffusion des Si-Atoms auf der Wachstumsoberfläche, die aber Voraussetzung ist für die Absättigung von freien Valenzbindungen (*dangling bonds*) (s. Abschnitt 2.3.3). Um *Precursor*-Teilchen zu erhalten, die in diesem Sinne die Abscheidung solarzellentauglicher Schichten ermöglichen, sind Reaktionen der am Filament erzeugten Radikale, besonders der Si-Atome, in der Gasphase notwendig. Andererseits haben auch zu viele Reaktionen in der Gasphase durch Bildung schwerer Si_xH_y -Teilchen eine schädliche Wirkung auf die Schichtqualität [45, 46]. Es hat sich als optimal herausgestellt, wenn die am Filament erzeugten Radikale nur sehr wenige Stöße - bevorzugt mit den Silanmolekülen - eingehen, bevor sie das Substrat erreichen [31, 45, 83]. Die Zahl der zwischenmolekularen Stöße wird bestimmt durch den Abstand zwischen Filament und Substrat $d_{\text{Fil-S}}$ im Verhältnis zur mittleren freien Weglänge Λ . Dabei ist die mittlere freie Weglänge durch folgenden Ausdruck gegeben [84]:

$$\Lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \sigma_T \cdot p} \quad (2.6)$$

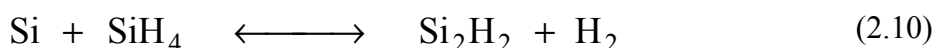
wobei σ_T der Stoßquerschnitt, k_B die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur und p der Druck des Gases ist. Da die mittlere freie Weglänge Λ umgekehrt proportional zum Prozessgasdruck p ist, kann vereinfachend ein Zusammenhang mit dem Druck angegeben werden. Entsprechend schlagen Molenbroek *et al.* vor, zur Abscheidung hochwertiger Schichten für das Produkt aus Filament-Substrat-Abstand und Prozessgasdruck $d_{\text{Fil-S}} \cdot p \approx 4 \text{ Pa} \cdot \text{cm}$ zu wählen [45]. Feenstra *et al.* finden dafür einen optimalen Wert von $d_{\text{Fil-S}} \cdot p \approx 6 \text{ Pa} \cdot \text{cm}$ [83]. Im allgemeinen wird zur Abscheidung hochwertiger a-Si:H-Schichten ein sehr niedriger Prozessgasdruck gewählt ($p \approx 1 - 2 \text{ Pa}$) [29, 31, 45, 82, 83] und der Abstand zwischen Filament und Substrat $d_{\text{Fil-S}}$ entsprechend optimiert. Wegen der niedrigen Prozessgasdrücke sind Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen in der Gasphase äußerst unwahrscheinlich, da ein dritter Stoßpartner zu ihrer Stabilisierung nötig ist. Diese Reaktionen finden daher überwiegend am Filament (nur Dissoziation, s. Abschnitt 2.3.1) oder an den Kammerwänden statt. In der Gasphase sind demnach hauptsächlich bimolekulare Reaktionen zu erwarten. Da Silan in der Regel im Übermaß vorhanden ist, reagieren die vom Filament kommenden Radikale, überwiegend Si- und H-Atome (s.

Abschnitt 2.3.1), sehr wahrscheinlich mit Silan. Für atomaren Wasserstoff ist nur die Wasserstoffabstraktion möglich, die zudem exotherm abläuft [44, 46, 85, 86]:



Für die Reaktionsenthalpie lässt sich aus den Standard-Bildungsenthalpien [87] ein Wert von $\Delta_r H = -48$ kJ/mol berechnen, der vergleichbar ist mit dem Wert, der von Nozaki *et al.* [44] angegeben wird ($\Delta_r H = -51$ kJ/mol). Für die Aktivierungsenergien finden sich in der Literatur unterschiedliche Werte von $E_A = 2,5$ kcal/mol [85] bzw. $E_A = 4,491$ kcal/mol [86], sowie entsprechend unterschiedliche Stoßkonstanten³¹ ($A = 1,46 \cdot 10^{13}$ cm³/(mol·s) [85] bzw. $A = 7,8 \cdot 10^{14}$ cm³/(mol·s) [86]). In den Simulationen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden, wird letzterer Wert für die Aktivierungsenergie ($E_A = 4,491$ kcal/mol) und die entsprechende Stoßzahl ($A = 7,8 \cdot 10^{14}$ cm³/(mol·s)) gewählt, da sie aus der aktuelleren Veröffentlichung stammen.

Das Si-Atom kann prinzipiell auf verschiedene Arten mit Silan reagieren:



Die Reaktion (2.8) ist endotherm mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta_r H = 89$ kJ/mol [46] und wird daher vernachlässigbar sein, da das desorbierende Si-Atom nicht genügend thermische Energie mitbringt. Das gleiche gilt für Reaktion (2.9), die ebenfalls endotherm ist ($\Delta_r H \approx 62$ kJ/mol [46]). Die Reaktion zu Si_2H_2 (2.10) ist dagegen exotherm mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta_r H = -110$ kJ/mol [88] bzw. $\Delta_r H = -120$ kJ/mol (aus den Standard-Bildungsenthalpien [87]). Außerdem muss keine Aktivierungsenergiebarriere überwunden werden ($E_A = 0$, $A = 4 \cdot 10^{14}$ cm³/(mol·s)) [59]. Wahrscheinlich ist die angegebene Reaktionsgleichung jedoch eine Zusammen-

³¹ Die Aktivierungsenergie E_A und die Stoßkonstante A sind Parameter der Arrhenius-Gleichung (2.14) bzw. (2.1) in Abschnitt 2.3.1.

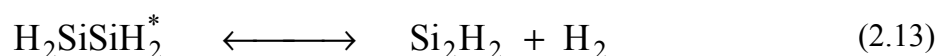
fassung mehrerer Reaktionsschritte. So wird das Si-Atom wahrscheinlich zunächst in die Si-H-Bindung des SiH₄ eingefügt:



HSiSiH₃^{*} beschreibt einen hoch angeregten Zustand, die gesamte frei werdende Energie der exothermen Reaktion (2.10) kann nur in Vibrations- und Rotationsenergie dieses Moleküls umgesetzt werden. Daher ist die Umlagerung und Stabilisierung des Si₂H₄ wie sie von Molenbroek *et al.* [46] vorgeschlagen wird, nämlich



unwahrscheinlich. Auch wenn die Umlagerungsreaktion exotherm ist, müsste sie durch einen Stoßpartner M stabilisiert werden [43, 88], was bei den Drücken, wie sie üblicherweise im Hot-Wire-CVD-Verfahren verwendet werden, nicht zu erwarten ist. Ferner verläuft die Reaktion (2.12) mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von 10⁷ cm³/(mol·s) [46, 88] relativ langsam. Zwar konnte mit Hilfe von Reaktionen von HSiSiH₃ bzw. H₂SiSiH₂ mit Phosphin und Butadien, deren Reaktionsprodukte unterscheidbar sind, gezeigt werden, dass eine Umlagerung des angeregten HSiSiH₃^{*} wahrscheinlich ist [89], eine Stabilisierung ist aber aus den genannten Gründen nicht zu erwarten. Daher ist davon auszugehen, dass das HSiSiH₃^{*} oder das angeregte Umlagerungsprodukt H₂SiSiH₂^{*} wieder zerfällt, entweder in die Ausgangsprodukte (SiH₄ + Si) oder, was aufgrund der exothermen Gesamtreaktion (2.10) wahrscheinlicher ist, gemäß der folgenden Reaktionsgleichung [62, 88, 90]:



Ausgehend von quantenphysikalischen Dichtefunktionalrechnungen argumentieren Muller *et al.* [91], dass der Zerfall des angeregten H₂SiSiH₂^{*} gemäß Gl. (2.13) nur im Singulettzustand möglich ist. Das HSiSiH₃^{*} befindet sich aber im höherenergetischen Triplettzustand, da atomares Silizium schon im Triplettzustand vorliegt [91]. Demnach wäre eine Relaxierung des Triplett-HSiSiH₃^{*} in den Singulettzustand erforderlich, was durch Stöße mit dritten Stoßpartnern erfolgen müsste [43]. Die sehr niedrigen Drücke im Hot-Wire-Verfahren behindern jedoch eine solche Relaxierung. Daraus lässt sich folgern, dass durch eine nicht-adiabate Reaktion des Triplett-Si-

Atoms mit Silan möglicherweise bereits Singulett- HSiSiH_3^* erzeugt wird (Reaktion (2.11)) [43]. Eine Umlagerung zu Singulett- $\text{H}_2\text{SiSiH}_2^*$ und der nachfolgende Zerfall gemäß Reaktion (2.13) wäre dann ohne weiteres möglich. Da also der genaue Reaktionsmechanismus noch ungeklärt und Gegenstand aktueller Forschung ist, wird in den Simulationsrechnungen (s. Abschnitt 2.4 und Kap. 8) die Gesamtreaktion (2.10) verwendet.

Als anschließende sekundäre Prozesse sind verschiedene Reaktionen denkbar, die in Tabelle 2.1 zusammengestellt sind. Wegen der betrachteten niedrigen Drücke von $p \approx 1\text{-}2\text{ Pa}$ sind Rekombinations- und Dissoziationsreaktionen aus den oben genannten Gründen nicht berücksichtigt. Für die einzelnen Reaktionen sind jeweils die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ angegeben sowie die Parameter Aktivierungsenergie E_A , Stoßkonstante A und Temperaturexponent β der Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot T^\beta \cdot \exp\left[\frac{E_A}{R \cdot T}\right] \quad (2.14)$$

Die Reaktionsenthalpie wurde dabei jeweils aus den Standard-Bildungsenthalpien berechnet, die überwiegend den NIST-Janaf-Tables entnommen sind [87]. Ausnahmen sind die Bildungsenthalpien von SiH_2 [92], Si_2H_2 [93] und Si_2H_4 [89, 93].

Einfügungsreaktionen sind im wesentlichen Rekombinationsreaktionen und daher in dieser Aufstellung nicht berücksichtigt. Denkbar wären z.B. die Bildung von Si_2H_6 , Si_3H_8 u.a. durch Einfügung von SiH_2 in SiH_4 bzw. in Si_2H_6 [59, 62, 85, 96], Einfügung von SiH in z.B. SiH_4 zu Si_2H_5 [97], die Stabilisierung des Reaktionsproduktes Si_2H_4 von Si mit SiH_4 [61, 98] sowie zahlreiche weitere Rekombinationsreaktionen. Eine Stabilisierung dieser Reaktionen ist in der Gasphase bei den üblicherweise verwendeten Drücken nicht zu erwarten. Daher findet die Bildung schwerer Teilchen durch Einfügungsreaktionen wahrscheinlich nicht in der Gasphase, jedoch möglicherweise an den Kammerwänden statt [44] und ist daher stark abhängig von der Reaktorgeometrie.

Tab. 2.1: Verschiedene Gasphasenreaktionen, die zusätzlich zu den diskutierten im Hot-Wire-Verfahren zur Herstellung von a-Si:H eine Rolle spielen könnten. Für die einzelnen Reaktionen sind jeweils die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ angegeben sowie die Parameter der Arrhenius-Gleichung: Aktivierungsenergie E_A , Stoßkonstante A und Temperaturexponent β .

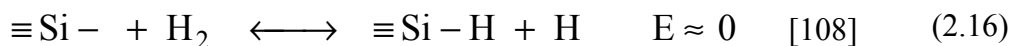
| Reaktionen | $\Delta_r H$ [kJ/mol] | E_A [kcal/mol] | A [cm ³ /(mol·s)] | β | Quelle |
|---|--------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------|-------------|
| $H + SiH_3 \rightarrow SiH_2 + H_2$ | -149 | 63,9 | $4,6 \cdot 10^9$ | 0 | s. Anhang B |
| $H + SiH \rightarrow Si + H_2$ | -136,5 | 0,4 | $1,29 \cdot 10^{12}$ | 0,5 | [94] |
| Rückreaktion | | 31,8 | $1,5 \cdot 10^{15}$ | 0 | [59, 86] |
| $Si_2H_4 + H \rightarrow SiH + SiH_4$ | -100,1 | 0 | $1,6 \cdot 10^{14}$ | 0 | [59, 86] |
| $SiH_3 + SiH_3 \rightarrow SiH_2 + SiH_4$ | -101,4 | 0 | $6,26 \cdot 10^{13}$ | 0 | [86, 95] |
| $SiH_3 + SiH_3 \rightarrow H_2 + Si_2H_4$ | -124 | 0 | $7 \cdot 10^{12}$ | 0 | [86, 95] |
| $SiH_2 + H \rightarrow SiH + H_2$ | -122,7 | 2 | $1,39 \cdot 10^{13}$ | 0 | [85] |
| Rückreaktion | | 23,64 | $4,8 \cdot 10^{14}$ | 0 | [59, 86] |
| $SiH_2 + SiH_4 \rightarrow Si_2H_4 + H_2$ | -22,5 | 0 | $1,3 \cdot 10^{13}$ | 0 | [86] |
| | | (5,79) | $(9,4 \cdot 10^{10})$ | (1,1) | [61] |
| $SiH_2 + SiH_2 \rightarrow Si_2H_2 + H_2$ | -182,6 | 0 | $6,5 \cdot 10^{14}$ | 0 | [86] |
| $SiH_4 + SiH \rightarrow Si_2H_3 + H_2$ | ? | 2 | $1,45 \cdot 10^{12}$ | 0 | [85] |

Häufig wird SiH_3 , wie auch im PECVD-Verfahren, als dominierendes schichtbildendes *Precursor*-Teilchen angegeben für die Herstellung hochwertiger a-Si:H-Schichten [73, 99]. Möglicherweise tragen im Hot-Wire-CVD-Verfahren zusätzlich Si_2H_2 [47, 88, 100], Si_2H_4 [47] oder andere Teilchen Si_xH_y zum Schichtwachstum bei. Denn es gibt Hinweise, dass die *Precursor*-Teilchen im Hot-Wire-Verfahren eine geringere Mobilität an der Wachstumsoberfläche haben als im PECVD-Verfahren [29, 38, 47], was auf einen Beitrag der Si_xH_y -Teilchen zum Schichtwachstum hindeutet. In einem anderen Erklärungsmodell wird die höhere Konzentration des atomaren Wasserstoffs im Hot-Wire-Verfahren für die verringerte Mobilität der

schichtbildenden Teilchen an der Wachstumsoberfläche verantwortlich gemacht [101, 102], indem der atomare Wasserstoff eine höhere *dangling bond*-Dichte an der Wachstumsoberfläche verursacht. Allerdings wird atomarem Wasserstoff im allgemeinen eine positive Wirkung bei der Ausbildung des amorphen Netzwerks zugeschrieben, wie im nachfolgenden Abschnitt 2.3.3 ausgeführt ist.

2.3.3 Vorgänge an der Wachstumsoberfläche

Um die Vorgänge an der Wachstumsoberfläche der a-Si:H-Schicht im Hot-Wire-CVD-Verfahren zu beschreiben, wird auf die etablierten Modelle des Schichtwachstums im PECVD-Verfahren zurückgegriffen [73]. Wenn überwiegend Silan und ggf. Wasserstoff³² in der Gasphase vorhanden sind, ist die Wachstumsoberfläche bis zu einer Substrattemperatur von ca. 350 - 400°C weitgehend abgesättigt mit Wasserstoff, der an die Silizium-Oberflächenatome gebunden ist [103, 105-107]:



Dabei bezeichnet $\equiv\text{Si}-$ ein an der Oberfläche gebundenes Si-Atom. Die dominante Bindungsform des Wasserstoffs an der Oberfläche ist nach Robertson [103] bei Substrattemperaturen von $T_S > 200$ °C während des und nach dem Wachstum $\equiv\text{Si}-\text{H}$, wobei der Anteil von SiH_3 mit sinkender Substrattemperatur ansteigt. Dagegen postulieren Guizot *et al.* [109] und Toyoshima *et al.* [105], dass sich die vorherrschende Bindungsform von überwiegend $-\text{SiH}_3$ bei Raumtemperatur über $\equiv\text{SiH}_2$ um 200°C zu hauptsächlich $\equiv\text{Si}-\text{H}$ ab etwa 300°C verändert. Zur Beschreibung der Vorgänge an dieser H-gesättigten Oberfläche hat sich das so genannte Oberflächen-Diffusionsmodell durchgesetzt, das erstmals von Matsuda formuliert wurde [110].

³² Zur Herstellung von a-Si:H wird sowohl im Hot-Wire-CVD- als auch im PECVD-Verfahren häufig eine Gasmischung aus Wasserstoff und Silan als Prozessgas eingesetzt.

Oberflächen-Diffusions-Modell:

In diesem Modell ist die Diffusionslänge der schichtbildenden *Precursor*-Teilchen an der Wachstumsoberfläche von entscheidender Bedeutung. Da das SiH_3 die größte Beweglichkeit an einer H-gesättigten Oberfläche hat, wird es als dominierendes *Precursor*-Teilchen für hochwertige a-Si:H-Schichten favorisiert [99]. Zusätzliche *Precursor*-Teilchen wie Si_2H_2 , Si_2H_4 u.a., die im Hot-Wire-Verfahren diskutiert werden (s. Abschnitt 2.3.2), haben aufgrund ihrer Molekülstruktur eine geringere Mobilität an der Wachstumsoberfläche. Ihre Bedeutung im Wachstumsprozess ist noch weitgehend ungeklärt, im Oberflächen-Diffusions-Modell sind sie demnach nicht berücksichtigt.

Zunächst physisorbiert das SiH_3 -Radikal an H-abgesättigten Oberflächenpositionen. Auf einer solchen Oberfläche kann das SiH_3 nun durch thermisch aktivierte Diffusion [109, 110] wandern, bis es entweder eine freie Bindung absättigt gemäß



oder mit gebundenem atomarem Wasserstoff zu SiH_4 reagiert (H-Abstraktion) gemäß der Rückreaktion von Reaktion (2.15), wobei eine freie Bindung zurückbleibt. Möglich ist auch die Desorption von der Oberfläche, der eine Rekombinationsreaktion zu Si_2H_6 vorausgehen kann:



Das Oberflächen-Diffusions-Modell macht deutlich, dass die Diffusion der schichtbildenden Teilchen an der Wachstumsoberfläche zur Absättigung der *dangling bonds* nötig ist. Eine erhöhte Abscheiderate behindert die Diffusion der schichtbildenden Teilchen an der Wachstumsoberfläche, was sich in einer höheren Defektdichte äußert. Dieser Effekt kann durch eine höhere Substrattemperatur kompensiert werden, da die thermisch aktivierte Diffusion mit der Substrattemperatur zunimmt. Ferner wird der Wasserstoffgehalt der Schichten mit zunehmender Abscheiderate größer, da die Eliminationsreaktionen des Wasserstoffs (z.B. gemäß den Rückreaktionen von Gl. (2.15) und Gl. (2.16)) nur noch unvollkommen ablaufen können. Dabei gibt es zusätzlich zu den Vorgängen an der Schichtoberfläche noch unterhalb der Wachstumsoberfläche Umstrukturierungsprozesse, die Wasserstoff in Form von

H₂ freisetzen und das Si-Netzwerk relaxieren [103, 107, 113]. Diese Vorgänge zum Entfernen des Wasserstoffs aus dem amorphen Netzwerk können mit dem so genannten Wachstumszonenmodell (*growth zone model*) [103, 107, 113] besser beschrieben werden, das im Folgenden vorgestellt werden soll.

Wachstumszonenmodell (Growth Zone Model):

Nach der Reaktion der *Precursor*-Teilchen mit der Wachstumsoberfläche, was mit obigem Oberflächendiffusions-Modell beschrieben wird, muss diese Oberflächenschicht in das eigentliche a-Si:H-Netzwerk (so genanntes *bulk*-Material) umgeformt werden. Da die Oberfläche für Substrattemperaturen $T_S < 400^\circ\text{C}$ mit Wasserstoff abgesättigt ist, muss ca. 40 – 50 % überschüssiger atomarer Wasserstoff eliminiert werden, um ein zusammenhängendes a-Si:H-Netzwerk zu erhalten [103, 107]. Dabei muss der Wasserstoff das amorphe Netzwerk zur Oberfläche hin verlassen, obwohl dort die Wasserstoffkonzentration größer ist. Dies ist möglich, da hier ein nicht-mischbares System vorliegt, das chemische Potential also durch Auftrennung in eine Si-reiche und eine H-reiche Phase minimiert wird. Tatsächlich konnte in Experimenten gezeigt werden, dass die Löslichkeitsgrenze von atomarem Wasserstoff in *bulk*-a-Si:H für $T_S < 400^\circ\text{C}$ bei 4 – 8 % liegt [111, 112]. Der Wasserstoff diffundiert also gegen den Konzentrationsgradienten, aber in Richtung des abnehmenden chemischen Potentials zur Oberfläche hin. Bei Substrattemperaturen unterhalb $\sim 250^\circ\text{C}$ begrenzt nach diesem Modell die Wasserstoff-Eliminierung die Aufwachsrate, die zur Abscheidung hochwertiger Schichten möglich ist [103, 107]. Denn bei diesen Temperaturen ist die Wasserstoffdiffusion nur über gestresste Bindungen, so genannte *weak bonds*³³ möglich [103, 107]. Um die notwendige H-Eliminierung zu ermöglichen, entsteht daher ein besonderes Netzwerk mit ausreichend vielen *weak bonds* [103, 107]. Nachdem der Wasserstoff freigesetzt ist, kann dieses Netzwerk relaxieren, d.h. die *weak bonds* werden reduziert. Diese *weak bonds* bestimmen dann

³³ Wegen der relativ geringen Löslichkeit des Wasserstoffs im Si-H-System erniedrigen Si-H-Bindungen die Stabilität benachbarter Si-Si-Bindungen. Geschwächte Si-Si-Bindungen werden auch als gestresst oder *weak bonds* bezeichnet.

die *dangling bond*-Verteilung, denn nach dem *Defect pool*-Modell [7, 103, 113] stehen *dangling bonds* und *weak bonds* im Gleichgewicht, wobei dieses Gleichgewicht von der Substrattemperatur abhängt.

Bei zu hoher Aufwachsrate oder zu geringer Substrattemperatur wird die Wasserstoff-Eliminierung behindert, was erklärt, dass der Wasserstoffgehalt der Schichten mit der Rate zunimmt. Außerdem wird beobachtet, dass der Wasserstoff dann verstärkt in Form von unerwünschten Dihydrid-Bindungen im a-Si:H-Material eingebaut wird [107], was schlechte Eigenschaften bezüglich der Solarzellenanwendung bedeutet (s. Abschnitt 3.4). Ferner wird die Zunahme der Defektdichte mit der Rate in diesem Modell so erklärt, dass das Netzwerk nicht mehr relaxieren kann, die Zahl der *weak bonds* also nicht mehr reduziert wird. Wie bereits erwähnt, bestimmen diese *weak bonds* schließlich die Zahl der *dangling bonds* und damit die Defektdichte. Durch eine höhere Substrattemperatur können die Wasserstoff-Eliminierung und die Relaxierung des Netzwerks beschleunigt werden. Daher können höhere Aufwachsrate bei gleich bleibender Schichtqualität erreicht werden, indem gleichzeitig die Substrattemperatur erhöht wird [113]. Andererseits wird bei zu hoher Substrattemperatur $T_S > 400^\circ\text{C}$ gebundener Wasserstoff aus der aufwachsenden Schicht herausgelöst, wodurch unpassivierte freie Valenzbindungen (*dangling bond*-Defekte) entstehen [103, 107].

Zusätzlich kann atomarer Wasserstoff, wie er im Hot-Wire-Verfahren durch Dissoziation am Filament entsteht, die Wasserstoff-Eliminierung nach obigem Mechanismus unterstützen, indem er in das a-Si:H-Netzwerk hineindiffundiert. Dort kann er in einem oberflächennahen Bereich Wasserstoff in Form von H_2 freisetzen und das Si-Netzwerk relaxieren [103, 107]. Demnach wirkt sich atomarer Wasserstoff nach diesem Modell positiv auf die Schichtqualität aus. Dies steht im Gegensatz zu dem Erklärungsmodell, dem gemäß der atomare Wasserstoff die Mobilität der schichtbildenden Teilchen an der Wachstumsoberfläche verringert [101, 102], indem er durch Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen (s. Rückreaktion von 2.16) eine höhere *dangling bond*-Dichte an der Wachstumsoberfläche verursacht.

2.4 Prozess-Simulation mit der *Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)*-Methode

Wie in Abschnitt 2.3.2 schon angedeutet, werden im Hot-Wire-CVD-Verfahren optimale Prozessbedingungen erreicht, wenn die am Filament erzeugten Radikale nur sehr wenige Stöße - bevorzugt mit Silanmolekülen - erleiden, bevor sie das Substrat erreichen [31, 45, 83]. Zur Herstellung hochwertiger a-Si:H-Schichten wird das Hot-Wire-CVD-Verfahren also im so genannten „Übergangsbereich“ (oder auch Bereich der „Knudsenströmung“) betrieben, für den die Knudsenzahl³⁴ $0,1 < Kn < 100$ ist [48, 86, 88, 100, 114]. Demnach finden Stöße der Gasmoleküle untereinander nur in geringer Zahl statt, sodass eine makroskopische Beschreibung nach dem Kontinuumsmodell nicht möglich ist, die Navier-Stokes-Gleichungen also nicht gelten [48]. In diesem Fall sind zur Beschreibung des Prozesses nur direkte, physikalische Simulationsmethoden, wie die *Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)*-Methode [48] möglich. Daher ist diese Methode ausgewählt worden, um basierend auf den Reaktionen, die in den vorangegangenen Abschnitten zusammengestellt sind, den Hot-Wire-CVD-Prozess zu simulieren. Bei der *DSMC*-Methode werden Bewegungs-, Stoß-, Reaktions- und Wechselwirkungsprozesse der Teilchen untereinander und mit Oberflächen nach Regeln simuliert, die auf der Grundlage physikalischer Modelle so konzipiert sind, dass die erhaltenen Stoß- und Reaktionsraten statistisch korrekt sind. Dabei sind der Reaktionsraum und die Oberflächen von Filamenten und Substrat in einzelne Zellen unterteilt. Für jede Zelle werden die Stoß- und Reaktionswahrscheinlichkeiten bei den jeweiligen Bedingungen wie Druck, Temperatur etc. berechnet. Die wichtigsten Grundlagen der *DSMC*-Methode sollen im folgenden vorgestellt werden, für weitergehende Informationen sei auf das Buch von Bird [48] verwiesen.

Das variable Hartkugelmodell (VHS-Modell):

Zur Beschreibung realer Gase wurde von Bird [115] das VHS-Modell (*variable hard sphere model*) eingeführt. Dieses Molekülmodell behandelt Stoßprozesse wie im

³⁴ Die Knudsenzahl Kn gibt das Verhältnis der mittleren Freien Weglänge Λ zu einer charakteristischen Länge, z. B. zur geometrischen Abmessung $d_{\text{Fil-S}}$ im hier betrachteten Fall, an.

Hartkugelmodell, d.h. die Moleküle werden als starre Kugeln betrachtet. Der Stoßdurchmesser ist aber im Gegensatz zum Hartkugelmodell abhängig von der relativen Translationsenergie der Stoßpartner und ändert sich daher mit der relativen Geschwindigkeit zwischen den Stoßpartnern. Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Stoßquerschnitt σ_T und der Gastemperatur T [48]:

$$\sigma_T \propto T^{-(\omega-\frac{1}{2})} \quad (2.19)$$

Dabei ist ω der Temperaturexponent des Viskositätskoeffizienten, wie er in der *Chapman-Enskog*-Theorie eingeführt wurde [48]. Diese Theorie ermöglicht die Lösung der Boltzmann-Gleichung für spezielle Probleme. Mit der Boltzmann-Gleichung kann die Besetzung der Energieniveaus, d.h. die durchschnittliche Anzahl von Teilchen in jedem Energieniveau, berechnet werden. Sie gibt das Verhältnis der Anzahl der Atome N_j mit der Energie E_j zur Anzahl N_k mit der Energie E_k an [84]:

$$\frac{N_j}{N_k} = \exp\left[-\frac{E_j - E_k}{k_B T}\right] \quad (2.20)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist. Es resultiert eine Verteilungsfunktion der Atome in den verschiedenen Energieniveaus, wobei sich im Gleichgewichtszustand die Gleichgewichts- oder auch *Maxwell*-Verteilung einstellt [84]. Die *Chapman-Enskog*-Theorie ermöglicht nun die Lösung der Boltzmann-Gleichung, wenn die Verteilungsfunktion leicht abweicht von der Gleichgewichts-*Maxwell*-Verteilung [48]. Nach dieser Theorie ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Viskositätskoeffizienten μ eines Gases und der Temperatur T [48]:

$$\mu \propto T^\omega \quad (2.21)$$

Bei den Simulationsrechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde generell $\omega = 0,75$ für alle Gasspezies angenommen, was ein charakteristischer Wert für reale Gase ist [48]. Für ein Hartkugelgas ist $\omega = 0,5$, für ein *Maxwell*-Gas, d.h. wenn die Gleichgewichtsverteilung erreicht ist, gilt $\omega = 1$ [48].

Inelastische Stöße (in Anlehnung an [48]):

Inelastische Stöße werden nach dem so genannten *Larsen-Borgnakke*-Modell berechnet. Hierbei wird die Gesamtenergie E_C , die aufgrund der Energieerhaltung vor und nach dem Stoß gleich ist, nach dem Stoß³⁵ zwischen der Translationsenergie E_T^* und der inneren Energie E_i^* aufgeteilt. Dies geschieht entsprechend der zur Gesamtenergie E_C gehörigen Gleichgewichts-*Maxwell*-Verteilung dieser Energien E_T^* und E_i^* . Dabei ist das Bezugssystem so gewählt, dass eines der beiden stoßenden Moleküle als quasi ruhend betrachtet wird. Zunächst soll die Vorgehensweise der *Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)*-Methode beim Stoß zwischen zwei gleichen Molekülen (einer Spezies) gezeigt werden. Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit P für einen beliebigen Wert der Translationsenergie E_T^* zur maximalen Wahrscheinlichkeit P_{\max} ist:

$$\frac{P}{P_{\max}} = \left\{ \frac{\xi + \frac{1}{2} - \omega}{\frac{3}{2} - \omega} \cdot \left(\frac{E_T^*}{E_C} \right) \right\}^{\frac{3}{2} - \omega} \cdot \left\{ \frac{\xi + \frac{1}{2} - \omega}{\xi - 1} \cdot \left(1 - \frac{E_T^*}{E_C} \right) \right\}^{\xi - 1} \quad (2.22)$$

Dabei ist ξ die Anzahl der inneren Freiheitsgrade und ω der Temperaturexponent des Viskositätskoeffizienten (s. oben). Zunächst wird eine Zufallszahl zwischen 0 und E_C gewählt und der Translationsenergie nach dem Stoß E_T^* zugeordnet. Für dieses E_T^* wird das Verhältnis P/P_{\max} nach Gl. (2.22) berechnet und mit einer Zufallszahl R_f verglichen, die zwischen 0 und 1 liegt. Ist $P/P_{\max} > R_f$, so wird die gefundene Translationsenergie E_T^* als Translationsenergie nach dem Stoß beibehalten, für $P/P_{\max} < R_f$ wird ein neuer Wert für E_T^* generiert und der Vorgang wiederholt. Die innere Energie der Moleküle nach dem Stoß E_i^* ergibt sich durch Subtraktion der Translationsenergie nach dem Stoß E_T^* von der Gesamtenergie E_C , die vor und nach dem Stoß gleich ist (Energieerhaltung):

$$E_i^* = E_C - E_T^* \quad (2.23)$$

³⁵ Die Werte nach dem Stoß werden mit „*“ bezeichnet.

Nun muss die innere Energie E_i^* zwischen den zwei stoßenden Molekülen aufgeteilt werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass Molekül 1 nach dem Stoß eine innere Energie $\varepsilon_{i,1}^*$ trägt, ist im Verhältnis zur maximalen Wahrscheinlichkeit:

$$\frac{P}{P_{\max}} = 2^{\xi-2} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{i,1}^*}{E_i^*} \right)^{\xi/2-1} \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon_{i,1}^*}{E_i^*} \right)^{\xi/2-1} \quad (2.24)$$

Wieder wird eine Zufallszahl gewählt zwischen 0 und E_i^* und der inneren Energie $\varepsilon_{i,1}^*$ von Molekül 1 zugeordnet. Für dieses $\varepsilon_{i,1}^*$ wird das Verhältnis P/P_{\max} aus Gl. (2.25) mit einer Zufallszahl R_f ($0 < R_f < 1$) verglichen. Ist $P/P_{\max} > R_f$, dann wird die gefundene Energie $\varepsilon_{i,1}^*$ beibehalten, andernfalls wird ein neuer Wert für $\varepsilon_{i,1}^*$ generiert und der Vorgang wiederholt. Die innere Energie $\varepsilon_{i,2}^*$ für Molekül 2 ergibt sich dann durch Subtraktion gemäß:

$$\varepsilon_{i,2}^* = E_i^* - \varepsilon_{i,1}^* \quad (2.25)$$

Stoßen zwei Moleküle verschiedener Spezies miteinander, können sich diese in ihrer Masse, ihren Durchmessern, der Zahl der inneren Freiheitsgrade ξ und dem Temperaturexponenten des Viskositätskoeffizienten ω unterscheiden. Entsprechend ändert sich Gl. (2.22) zu:

$$\frac{P}{P_{\max}} = \left(\frac{E_T}{E_C} \right)^{3/2 - \omega_{12}} \quad (2.26)$$

und Gl. (2.24) zu:

$$\frac{P}{P_{\max}} = \frac{(\bar{\xi} - 2)^{\bar{\xi}-2}}{\left(\frac{\xi_1}{2} - 1 \right)^{\frac{\xi_1}{2}-1} \cdot \left(\frac{\xi_2}{2} - 1 \right)^{\frac{\xi_2}{2}-1}} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{i,1}^*}{E_i^*} \right)^{\frac{\xi_1}{2}-1} \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon_{i,1}^*}{E_i^*} \right)^{\frac{\xi_2}{2}-1} \quad (2.27)$$

Dabei wird für ω_{12} der Temperaturexponent des Viskositätskoeffizienten für die betrachtete Molekülkombination eingesetzt und für $\bar{\xi}$ der Mittelwert aus der Zahl der inneren Freiheitsgrade von Molekül 1 (ξ_1) und Molekül 2 (ξ_2):

$$\bar{\xi} = \frac{\xi_1 + \xi_2}{2} \quad (2.28)$$

Bei den durchgeführten Simulationen wurde die Schwingungsenergie (als eine Form der inneren Energie) vernachlässigt, da die Schwingungsmoden in den meisten Gasen erst bei Temperaturen von mehr als 1000 K signifikant angeregt werden. Diese Gastemperaturen wurden in den Berechnungen nicht erreicht.

Aus der Translationsenergie E_T^* lässt sich die relative Geschwindigkeit nach dem Stoß c_r^* - sowohl für gleiche wie auch für verschiedene Moleküle 1 und 2 – bestimmen aus:

$$c_r^* = \left(\frac{2 E_T^*}{m_r} \right)^{1/2} \quad (2.29)$$

wobei m_r die reduzierte Masse ist, die sich aus den Molekülmassen m_1 und m_2 der beiden Moleküle 1 und 2 wie folgt ergibt:

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.30)$$

Die neue Richtung der Geschwindigkeit wird bestimmt durch den Ablenkungswinkel χ , durch den Winkel, der von den beiden Geschwindigkeitsvektoren vor (c_r) und nach dem Stoß (c_r^*) eingeschlossen wird:

$$\chi = 2 \cdot \cos^{-1} \left(\frac{b}{0,5 \cdot (d_1 + d_2)} \right) \quad (2.31)$$

wobei d_1 und d_2 die jeweiligen Moleküldurchmesser sind und b der (senkrechte) Abstand zwischen dem Geschwindigkeitsvektor c_r und dem Mittelpunkt des gestoßenen Moleküls. Für die Simulationsrechnungen wurden hier die Spezies berücksichtigt, die in Tabelle 2.1 (s. S. 29) zusammengestellt sind. Die entsprechenden Moleküldurchmesser wurden der Literatur [116, 117] entnommen.

Gasphasenreaktionen (in Anlehnung an [48]):

Nachdem ein Stoß zwischen zwei Molekülen stattgefunden hat, muss entschieden werden, ob diese Moleküle miteinander reagieren. Dabei wurden für die Simulationsrechnungen, die in der vorliegenden Arbeit durchgeführt worden sind, termolekulare Reaktionen, d.h. Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen vernachlässigt. Wie schon in Abschnitt 2.3.2 ausgeführt, sind termolekulare Reaktionen - wegen des benötigten dritten Stoßpartners - aufgrund der niedrigen Drücke im Hot-Wire-Verfahren äußerst unwahrscheinlich. Betrachtet werden daher nur Reaktionen der Form



Damit zwei stoßende Moleküle auch tatsächlich miteinander reagieren, muss deren Gesamtenergie E_C , d.h. die Summe aus Translationsenergie E_T und innerer Energie E_i , die Aktivierungsenergie E_A dieser Reaktion übersteigen. Ist $E_C < E_A$, d.h. wird die Aktivierungsenergie nicht aufgebracht, dann wird der Reaktionsquerschnitt $\sigma_R = 0$ gesetzt, und es findet keine Reaktion statt. Wenn $E_C > E_A$ ist, dann entspricht die Wahrscheinlichkeit, dass ein Stoß zu einer Reaktion führt, dem Verhältnis von Reaktionsquerschnitt σ_R zu Stoßquerschnitt σ_T . Dieses Verhältnis σ_R/σ_T , das gleich bedeutend ist mit dem *sterischen Faktor* der Reaktion, wird wie folgt berechnet:

$$\frac{\sigma_R}{\sigma_T} = \frac{\pi^{1/2} \cdot \varepsilon \cdot A \cdot T_{ref}^\beta}{2 \cdot \sigma_{ref} \cdot (k_B T_{ref})^{\beta-1+\omega_{AB}}} \cdot \frac{\Gamma(\bar{\xi} + \frac{5}{2} - \omega_{AB})}{\Gamma(\bar{\xi} + \beta + \frac{3}{2})} \cdot \left(\frac{m_r}{2k_B T_{ref}} \right)^{1/2} \cdot \frac{(E_C - E_A)^{\beta+\bar{\xi}+1/2}}{E_c^{\bar{\xi}+\frac{3}{2}-\omega_{AB}}} \quad (2.33)$$

Dabei sind β und A der Temperaturexponent bzw. die Stoßkonstante der Arrhenius-Gleichung (2.14) und Γ ist die Gammafunktion.³⁶ Mit ε wird die molekulare Reaktionsenergie der betrachteten Reaktion bezeichnet, die für den Hot-Wire-Prozess, wie er hier simuliert wird, der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ gemäß Tabelle 2.1 (s. S. 29) entspricht. Der Stoßquerschnitt bei der Referenztemperatur T_{ref} wird σ_{ref}

³⁶ Die mathematische Funktion Γ ist wie folgt definiert: $\Gamma(j) = \int_0^\infty x^{j-1} \exp(-x) dx$

genannt und kann aus den Moleküldurchmessern der stoßenden Moleküle d_A und d_B bei dieser Referenztemperatur ermittelt werden gemäß [84]:

$$\sigma_{ref} = \pi \cdot \left(\frac{d_A(T_{ref}) + d_B(T_{ref})}{2} \right)^2 \quad (2.34)$$

In chemischen Gleichgewichtsreaktionen wird allerdings nur der Reaktionsquerschnitt der Hinreaktion $\sigma_{R, hin}$ nach Gl. (2.33) bestimmt. Hierbei wird die Reaktionsrichtung, für die eine Aktivierungsenergie zu überwinden ist, als Hinreaktion definiert. Der Reaktionsquerschnitt der Rückreaktion $\sigma_{R, rück}$ wird über die *molekulare Zustandssumme*³⁷ Q berechnet, die die Hin- und Rückreaktion miteinander in Beziehung setzt. Dabei ist die Zustandssumme temperaturabhängig, d.h. eine Funktion der makroskopischen Temperatur. Gleichung (2.33) ändert sich dann zu:

$$\frac{\sigma_R}{\sigma_T} = \frac{A_{hin} \cdot T^{\beta_{hin}}}{\frac{2}{\varepsilon} \cdot \pi^{-1/2} \cdot \sigma_{ref} \cdot \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{1-\omega} \cdot \left(\frac{2k_B T_{ref}}{m_r} \right)^{1/2}} \cdot \frac{Q_A \cdot Q_B}{Q_C \cdot Q_D} \quad (2.35)$$

Dabei sind Q_A , Q_B , Q_C und Q_D die Zustandssummen der jeweiligen Spezies A, B, C bzw. D.

Zunächst wird also, wie oben beschrieben, ermittelt, ob die Aktivierungsenergie E_A durch die innere Energie E_i und die Translationsenergie E_T der Reaktionspartner aufgebracht werden kann. Anschließend wird ähnlich vorgegangen, wie es für die Stoßwahrscheinlichkeit zwischen Molekülen ausführlich dargestellt worden ist: Die Reaktionswahrscheinlichkeit σ_R/σ_T wird mit einer Zufallszahl R_f ($0 < R_f < 1$) verglichen. Ist $\sigma_R/\sigma_T > R_f$, dann findet die Reaktion statt, ansonsten nicht. Die Simulationsrechnungen dieser Arbeit beruhen auf den Gasphasenreaktionen, die in Abschnitt 2.3.2 zusammengestellt sind. Dort sind auch die verwendeten Arrhenius-Parameter (Aktivierungsenergien E_A , Stoßkonstanten A und Temperaturexponenten β) sowie die Reaktionsenthalpien $\Delta_r H$ aufgeführt.

Stöße und Reaktionen an Oberflächen:

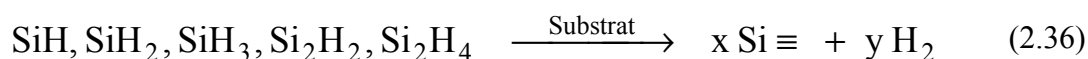
Hinsichtlich der Wechselwirkungen der Gasmoleküle mit einer festen Oberfläche wurde für die Prozesssimulationen angenommen, dass die Gasmoleküle an der Oberfläche *diffus* reflektieren. Das bedeutet, dass die Geschwindigkeit jedes einzelnen Moleküls, nachdem es an der Oberfläche reflektiert worden ist, unabhängig ist von seiner Anfangsgeschwindigkeit.³⁸ Allerdings entsprechen die Geschwindigkeiten der reflektierten Moleküle insgesamt der Gleichgewichts-*Maxwell*-Verteilung. Dabei wurde angenommen, dass die Gasmoleküle bei der diffusen Reflexion an der Oberfläche die Temperatur der Oberfläche annehmen. Viele Untersuchungen beruhen auf diesen beiden Annahmen [48] und sie gelten insbesondere für Moleküle, die eine kurze Zeit an der Oberfläche festgehalten oder sogar adsorbiert werden. Im *DSMC*-Modell können außerdem chemische Reaktionen an der Oberfläche berücksichtigt werden, wobei im Gegensatz zu den Gasphasenreaktionen die Reaktionswahrscheinlichkeiten der einzelnen Oberflächenreaktionen direkt festgelegt werden müssen. Analog dem Vorgehen bei den Gasphasenreaktionen werden diese Wahrscheinlichkeiten mit einer Zufallszahl verglichen, um zu entscheiden, ob eine Reaktion stattfindet. Im Hot-Wire-CVD-Verfahren betrifft das die Dissoziationsreaktionen am Filament (s. Abschnitt 2.3.1) und Reaktionen zum Schichtwachstum am Substrat (s. Abschnitt 2.3.3). Für die Dissoziation des Silans am Filament hatten Doyle *et al.* [40] eine Dissoziationswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,7$ bei einer Temperatur von 1800 °C experimentell bestimmt (s. Abschnitt 2.3.1). Daher wurde in den Simulationen für die Dissoziation des Silans sowie aller Si_xH_y in die Atome eine Reaktionswahrscheinlichkeit von 0,7 festgelegt (wie in den Referenzen [40, 86, 88, 100, 114]). Unvollständige Dissoziationen z.B. in SiH_3 oder SiH_2 werden vernachlässigt, da Messungen ergaben, dass das Silan bei dieser Filamenttemperatur praktisch vollständig in Si- und H-Atome zerfällt [40, 43, 44]. Analog wurde angenommen, dass auch

³⁷ Die *molekulare Zustandssumme* ist die Summe über die Zustände (Translation, Rotation,...) eines einzelnen Moleküls. Sie gibt an, wieviele Zustände bei einer gegebenen Temperatur für ein Molekül thermisch zugänglich sind [84].

³⁸ Die *spiegelnde Reflexion* (*specular reflection*) ist dagegen vollständig elastisch, wobei die Geschwindigkeitskomponente, die senkrecht zur Oberfläche ist, umgekehrt wird und die parallel zur Oberfläche unverändert bleibt. Nicht-diffuse Reflexion kann modelliert werden, indem ein bestimmter Anteil der Moleküle spiegelnd reflektiert wird, der Rest diffus.

andere Si_xH_y -Spezies am Filament vollständig in die Atome dissoziieren. Der Wert $\alpha = 0,7$ wurde allerdings für ein Wolframfilament ermittelt, während in dieser Arbeit Tantal als Filamentmaterial eingesetzt wurde. Jedoch ist davon auszugehen, dass sich die Dissoziationswahrscheinlichkeit an Tantal nicht wesentlich unterscheidet, da für Wolfram und Tantal sehr ähnliche Aktivierungsenergien [43] der Silandissoziation gefunden wurden (s. Abschnitt 2.3.1). Für die Dissoziation des Wasserstoffs in H-Atome an Wolfram hatte schon Langmuir [52] eine Wahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,16$ bei 2000°C auf der Grundlage von experimentellen Ergebnissen errechnet. Ein ähnlicher Wert, nämlich $\alpha = 0,14$ ergibt sich aus der Aktivierungsenergie der Wasserstoffdissoziation von 53 kcal/mol [55]. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich reines Silan als Prozessgas eingesetzt wurde und Wasserstoff daher lediglich in Gasphasenreaktionen gebildet werden kann, ist die Wasserstoffdissoziation in den Simulationen ohnehin weniger bedeutend. Daher wurde in Anlehnung an Arbeiten anderer Gruppen [88, 100, 114], auch hier $\alpha = 0,14$ favorisiert für die Wasserstoffdissoziation am Filament. Die Reaktionsenergien der Dissoziationsreaktionen am Filament wurden, wie schon bei den Gasphasenreaktionen (Abschnitt 2.3.2), aus den Standard-Bildungsenthalpien berechnet [87, 89, 92, 93].

Das Aufwachsen der a-Si:H-Schicht am Substrat wird in den Simulationsrechnungen dieser Arbeit sehr vereinfacht betrachtet – ohne Berücksichtigung des Oberflächendiffusionsmodells bzw. des Wachstumszonenmodells (s. Abschnitt 2.3.3). Denn die genauen Vorgänge beim Schichtwachstum spielen bei diesen Berechnungen keine Rolle. Wesentlich ist hier lediglich, dass die möglichen *Precursor*-Spezies, wenn sie auf die Substratoberfläche treffen, ihre enthaltenen Si-Atome an die a-Si:H-Schicht abgeben, während der Wasserstoff fast vollständig wieder in die Gasphase freigesetzt wird. Das gebundene Si-Atom wird dabei mit $\equiv\text{Si}$ bezeichnet:



Dies wird so modelliert, dass die gebundenen Silizium-Atome $\equiv\text{Si}$ die Simulation verlassen, während der gesamte Wasserstoff in die Gasphase zurückgegeben wird. Tatsächlich enthält die a-Si:H-Schicht nach der Deposition ca. 10 % Wasserstoff. Da jedoch in den Berechnungen nach nur einigen Monolagen Schichtwachstum Stationarität erreicht ist und somit die Simulationsrechnung bereits beendet werden

kann, ist diese geringe Veränderung der Wasserstoffbilanz in der Gasphase vernachlässigbar. Den verschiedenen *Precursor*-Spezies werden verschiedene Reaktionswahrscheinlichkeiten an der Substratoberfläche zugeordnet. Die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion von SiH_3 mit einer a-Si:H-Oberfläche wird in der Literatur zu $\alpha = 0,28 \pm 0,03$ angegeben [106]. Dabei sind sowohl Wachstumsreaktionen gemäß Gl. (2.36) als auch Abstraktionsreaktionen eingeschlossen. In Anlehnung an frühere Arbeiten [86, 88] wird diese Reaktionswahrscheinlichkeit daher aufgeteilt: Der H-Abstraktion gemäß Gl. (2.15) wird eine Wahrscheinlichkeit $\alpha = 0,16$ zugeordnet, der Wachstumsreaktion (2.36) $\alpha = 0,12$. Für die übrigen Si_xH_y -Radikale (SiH , SiH_2 , Si_2H_2 , Si_2H_4) sind aufgrund ihrer Struktur höhere Oberflächenreaktionswahrscheinlichkeiten zu erwarten (s. Abschnitt 2.3.3). Für die gesamte Oberflächenreaktionswahrscheinlichkeit aller schichtbildenden *Precursor*-Teilchen wird daher - auch bei sicherlich überwiegendem Anteil von SiH_3 - ein Wert von $\alpha_{\text{ges}} = 0,37 \pm 0,04$ gefunden [118]. Ebenfalls in Anlehnung an die früheren Arbeiten [86, 88, 100] wird für diese Si_xH_y -Spezies eine Reaktionswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0,7$ gewählt. Ferner wird angenommen, dass sowohl Si- [46] als auch H-Atome [106] mit einer Wahrscheinlichkeit von $\alpha = 1$ adsorbieren, sollten sie die Substratoberfläche erreichen. Tatsächlich könnte die Adsorptionswahrscheinlichkeit an einer H-gesättigten Oberfläche, insbesondere für die H-Atome, etwas reduziert sein. Zunächst ist die Substratoberfläche jedoch nicht mit Wasserstoff belegt, sodass von einer Adsorptionswahrscheinlichkeit von $\alpha = 1$ ausgegangen werden kann. Wie bereits erwähnt, wird in den Berechnungen nach nur einigen Monolagen Schichtwachstum die Simulationsrechnung beendet, sodass eine möglicherweise etwas reduzierte Adsorptionswahrscheinlichkeit der H-Atome an der aufwachsenden Schicht vernachlässigbar ist. Zusätzlich ätzen Wasserstoffatome die a-Si:H-Oberfläche mit einer Wahrscheinlichkeit von $\alpha \approx 0,03$ (bei einer Substrattemperatur von $T_S = 350$ K) [106]. Dieser Ätzworgang wurde jedoch in den Simulationsrechnungen vernachlässigt.

3 Charakterisierungsmethoden

3.1 Messung der Schichtdicke

Da die Schichtdicke in die Berechnung vieler Materialeigenschaften eingeht, ist ihre möglichst genaue Messung von besonderer Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Schichtdicken mit einem mechanischen Profilometer (DEKTAK 3030 der Fa. Sloan) bestimmt. Dabei wird eine feine Diamantspitze mit definierter Auflagekraft horizontal über die Probenoberfläche geführt und die Auslenkung dieser Diamantspitze am Übergang vom unbeschichteten zum beschichteten Teil des Substrats gemessen. Die vertikale Auflösung dieses Verfahrens liegt bei etwa 1 nm (Herstellerangabe). Häufig steht die Probe jedoch unter Stress und ist dadurch leicht gewölbt. Diese Wölbung lässt sich nur schwer von der eigentlichen Struktur trennen, was zu zusätzlichen Messunsicherheiten führt. Zudem schließt die Maske des Substrathalters oft nicht dicht genug, sodass die Schicht nicht von einer scharfen Kante begrenzt ist, sondern ausläuft. Dann kann die Schichtdicke nur sehr ungenau bestimmt werden. Um die Fehler zu minimieren, die durch die Wölbung des Substrates entstehen, wurde die a-Si:H-Schicht nach der Abscheidung mit Hilfe eines Tesafilms vom Substrat weggerissen, sodass nur sehr schmale Streifen der a-Si:H-Schicht am Tesafilm kleben blieben. Durch diese Methode ergibt sich eine sehr scharfe Kante und ein sehr schmaler unbeschichteter Bereich, sodass die Wölbung in diesem Bereich unwesentlich ist und die Schichtdickenbestimmung hinreichend genau wird.

3.2 Messung der Hell- und Dunkelleitfähigkeit

Die Messung der Hell- und Dunkelleitfähigkeit erlaubt eine relativ schnelle Charakterisierung der Materialien. Dazu wird auf ein Glassubstrat mit drei Chromkontakten das amorphe Silizium in einem Streifen definierter Breite B abgeschieden. Bei der Messung wird zwischen zwei Chromkontakten eine Spannung von $U = 100 \text{ V}$ angelegt und der Strom mit einem Pikoamperemeter gemessen. Bei der Messung des Dunkelstroms I_D wird die Probe abgedunkelt. Zur Bestimmung des Photostroms wird

die Schicht z.B. mit einem aufgeweiteten HeNe-Laserstrahl ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$; 9 mW/cm^2) gleichmäßig ausgeleuchtet. Dieser bei Beleuchtung gemessene Strom I_{bel} ist die Summe aus Photo- (I_{ph}) und Dunkelstrom (I_{D}). Aus dem Dunkelstrom I_{D} lässt sich dann die Dunkelleitfähigkeit σ_{D} ermitteln, aus dem Photostrom I_{ph} die Photoleitfähigkeit bzw. Helleitfähigkeit σ_{ph} :

$$\sigma_{D,Ph} = \frac{a}{B \cdot d} \cdot \frac{I_{D,Ph}}{U} \quad (3.1)$$

Dabei ist a der Abstand zwischen den Chromkontakten und d die Schichtdicke. In dieser Arbeit wird häufig das Verhältnis von Hell- zu Dunkelleitfähigkeit $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{D}}$ angegeben und diskutiert. Dieses Verhältnis $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{D}}$ ist ein Qualitätsmaß für intrinsisches amorphes Silizium und lässt auf die Beweglichkeit und Lebensdauer der Elektronen schließen. Denn in undotiertem a-Si:H bestimmen die Elektronen aufgrund ihrer größeren Beweglichkeit im Vergleich zu den „Löchern“ die Hell- bzw. Dunkelleitfähigkeit.

3.3 Optische Spektroskopie

In Abschnitt 2.1 wurde das Modell der elektronischen Zustandsdichte von a-Si:H vorgestellt. Da diese experimentell nicht direkt zugänglich ist, wird häufig über die Messung des Absorptionsspektrums auf die wesentlichen Merkmale, Defektdichte N_{d} (s. Abschnitt 2.1), Urbachenergie E_0 (s. Abschnitt 2.1) und optische Bandlücke (z. B. *Taucgap*) (s. Abschnitt 2.2), zurückgeschlossen. In Abbildung 3.1 ist ein typisches Absorptionsspektrum einer a-Si:H-Schicht gezeigt. Dabei wird der Absorptionskoeffizient $\alpha(E)$ logarithmisch über der Energie aufgetragen. Aus dem linearen Bereich dieser Kurve lässt sich die Urbachenergie E_0 bestimmen, die der reziproken Steigung des Absorptionskoeffizienten in diesem Bereich entspricht. Bei niedrigeren Energien (ca. 0,7 eV bis ca. 1,4 eV) ist die Absorption im wesentlichen durch *dangling bond*-Defekte verursacht. Daher kann aus der integrierten Absorption in diesem Bereich die Defektdichte N_{d} bestimmt werden, wobei allerdings der Anteil des Urbach-Ausläufers (d.h. der lineare Bereich) zu separieren ist. Zur Bestimmung des *Taucgap* wird die Wurzel aus dem Produkt von Absorptionskoeffizient $\alpha(E)$ und Energie E ($\sqrt{\alpha(E) \cdot E}$) über der Energie E aufgetragen (in Abb. 3.1 nicht zu sehen).

Indem der lineare Bereich dieser Kurve zur E-Achse hin extrapoliert wird, lässt sich am resultierenden E-Achsenabschnitt das *Taucgap* ablesen.

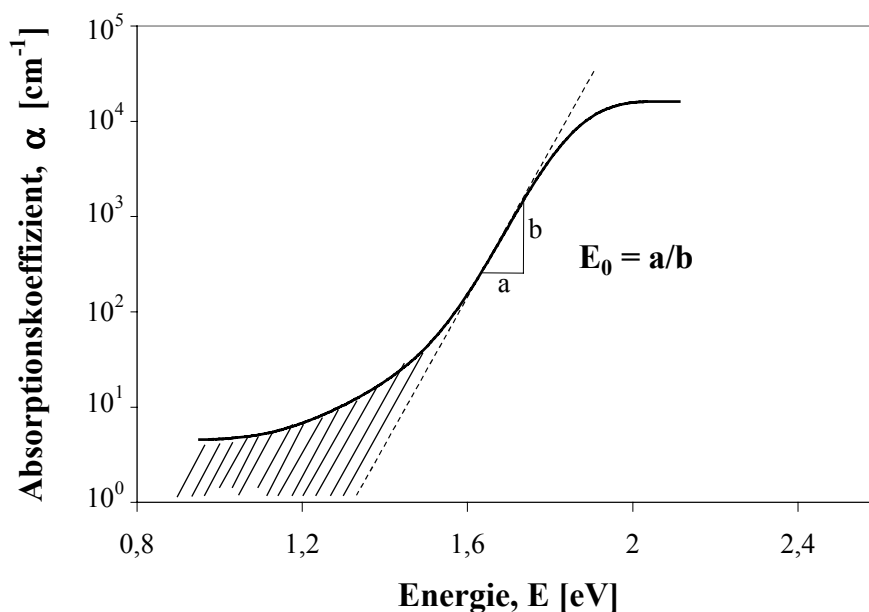


Abb. 3.1: Typisches Absorptionsspektrum (PDS) einer *a*-Si:H-Schicht

Um das Absorptionsspektrum aufzunehmen, werden die Verfahren *Photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS)* und *Photoleitungsspektroskopie (Constant Photocurrent Mode (CPM))* verwendet. Eine ausführliche Darstellung der PDS-Methode findet sich bei Jackson *et al.* [119, 120], der Messaufbau ist in den Diplomarbeiten von Schehr [121] und Scholz [122] beschrieben. Die CPM-Methode, ihre Grundlagen sowie der verwendete Messaufbau ist in der Diplomarbeit von Bauer [123] detailliert behandelt. Hier sollen die beiden Verfahren nur kurz beschrieben werden.

Photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS):

Die Probe (*a*-Si:H auf Corning-Glas³⁹) wird mit monochromatisiertem Licht, d.h. mit Licht einer bestimmten Wellenlänge beleuchtet. Dabei befindet sich die Probe selbst in einer Flüssigkeit (Perfluorohexan, C₆F₁₄), die nur schwach absorbiert, deren

³⁹ Da nur die Absorption der *a*-Si:H-Schicht von Interesse ist, wird eine Glasart gewählt, die im untersuchten Wellenlängenbereich transparent ist.

Brechungsindex jedoch stark von der Temperatur abhängt. Infolge der Absorption in der a-Si:H-Schicht erwärmt sich die Schicht. Die Wärme wird zum Teil auf die umgebende Flüssigkeit übertragen und verändert den stark temperaturabhängigen Brechungsindex des C₆F₁₄. Abhängig von der Änderung des Brechungsindexes wird ein Laserlichtstrahl abgelenkt, der dicht vor der Probe vorbeigeführt wird. Aus dem Abweichwinkel, der mit einem Positionsdetektor detektiert wird, kann auf die Absorption der a-Si:H-Schicht zurückgeschlossen werden. Der Absorptionskoeffizient kann so bis auf einen konstanten Faktor bestimmt werden. Dieser Faktor muss entweder durch absolute Messung des Absorptionskoeffizienten mit Hilfe anderer Messverfahren bestimmt werden, oder er wird für amorphes Silizium aus der Absorption bei 1,95 eV ermittelt, die in guter Näherung $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Indem der Absorptionskoeffizient für verschiedene Photonenenergien E_{ph} (Wellenlängen) zwischen 0,6 eV und 3 eV ermittelt wird, wird das Absorptionsspektrum aufgenommen.

Photoleitungsspektroskopie (CPM):

Bei der Photoleitungsspektroskopie wird die Probe ebenfalls mit monochromatisiertem Licht ($0,6 \text{ eV} \leq E_{\text{ph}} \leq 2,5 \text{ eV}$) beleuchtet. Im Gegensatz zur PDS-Methode wird das Absorptionsspektrum jedoch indirekt bestimmt. Wie bei der Leitfähigkeitsmessung (s. Abschnitt 3.2) wird der Photostrom I_{ph} an einem Chromkontaktpaar gemessen. Allerdings wird bei variabler Beleuchtung auf konstanten Photostrom I_{ph} geregelt, da so das Produkt aus Beweglichkeit und Lebensdauer der Ladungsträger unabhängig von der Wellenlänge des einstrahlenden Lichts konstant gehalten werden kann [124, 125]. Die Photoleitfähigkeit σ_{ph} und somit auch der Photostrom I_{ph} sind proportional zur Anzahl der generierten Ladungsträger. Im untersuchten Wellenlängenbereich wird für jede Wellenlänge die Intensität ermittelt, die notwendig ist, um jeweils den gleichen Photostrom I_{ph} zu erzeugen, d.h. gleich viele Ladungsträger zu generieren. Aus der gemessenen Intensität lässt sich – bis auf einen konstanten Faktor - auf die Absorption bei der jeweiligen Wellenlänge schließen. Dieser Faktor wurde aus den Absorptionsdaten der PDS-Messungen bestimmt.

Während bei der PDS-Messung alle Bereiche der Probe gleichermaßen zur Absorption beitragen, auch der (meist) defektreichere Grenzflächenbereich, dominieren in der CPM-Methode die Bereiche stärkerer Photoleitung, d.h. das *bulk*-Material, die Messung. Daher wird zwar (im Unterschied zu PDS) der Einfluss der (defektreicheren) Grenzflächenbereiche nicht erfasst [123], allerdings werden die Solarzeleigenschaften gerade von Bereichen höherer Photoleitfähigkeit bestimmt. Zur Bewertung der Materialqualität im Hinblick auf die Anwendbarkeit für Solarzellen haben demnach beide Methoden ihre Berechtigung. Aufgrund der genannten Unterschiede ist es aber erforderlich, bei der Angabe von Defektdichten und Urbachenergien die verwendete Messmethode zu benennen, was im Folgenden jeweils an den Indizes PDS bzw. CPM erkennbar sein wird.

3.4 Infrarotspektroskopie

Mit der *Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)* lassen sich im untersuchten Material chemische Bindungen an Hand ihrer Schwingungsmoden identifizieren, wobei auch die atomare Umgebung einen charakteristischen Einfluss hat und somit im FTIR-Spektrum zu erkennen ist. Gemessen wird die Lichtintensität bei verschiedenen Wellenlängen im infraroten Bereich. Gemäß dem „Wiener-Khinchin-Theorem“ [126, 127] lässt sich daraus die spektrale Leistungsdichte ermitteln [128], in der die verschiedenen Schwingungsmoden in Form von *Peaks* bei bestimmten Wellenlängen sichtbar werden, wobei die *Peak*-Höhe von der Menge der jeweiligen Bindung abhängt. Im amorphen Silizium können daher Informationen über die Einbaukonfigurationen des Wasserstoffs sowie über den Wasserstoffgehalt der Schichten mit Hilfe der Infrarotspektroskopie gewonnen werden. Der Wasserstoff kann in diesem Material in Form von SiH und SiH₂ gebunden sein [129]. Da die Wackelschwingungsmoden beider Einbaukonfigurationen bei Wellenzahlen um 640 cm⁻¹ zusammenfallen, eignet sich diese Bande zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts C_H der Schicht [130, 131]:

$$C_H = C_{640} \cdot \frac{I_{640}}{d} \quad \text{für } d > 1\mu\text{m} \quad (3.2)$$

Dabei ist I_{640} die integrierte Absorption bei 640 cm^{-1} , d die Schichtdicke und C_{640} ein Anpassfaktor, der aus Vergleichsmessungen mit anderen Analyseverfahren bestimmt werden muss. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Faktor von $C_{640} = 1,151\text{ at.\%}\cdot\mu\text{m}$ verwendet [132-134]. Gleichung (3.2) ist allerdings nur gültig für Schichtdicken über $1\text{ }\mu\text{m}$. Für dünnere Schichten ist nämlich die Reflexion an den beiden Grenzflächen (zwischen Luft und a-Si:H-Schicht und zwischen der Schicht und dem Substrat⁴⁰) nicht mehr vernachlässigbar. Für Schichtdicken $d < 1\mu\text{m}$ kann daher folgende Korrekturformel angewendet werden [134]:

$$C_H = C_{640} \cdot \frac{I_{640}}{d \cdot (1,72 - 0,704 \cdot d)} \quad \text{für } d < 1\mu\text{m} \quad (3.3)$$

Weitere wichtige infrarotaktive Schwingungsmoden sind die SiH_2 -Scher- und Biegeschwingungen bei $845 - 890\text{ cm}^{-1}$ [130, 131, 135], die SiH -Streckschwingung bei 2000 cm^{-1} [130, 131, 135] und die Streckschwingung um 2090 cm^{-1} , die von SiH_2 herrührt sowie von SiH , das an inneren Oberflächen, so genannten *voids*, gebunden ist [131, 135]. In qualitativ hochwertigem a-Si:H ist der Peak bei 2090 cm^{-1} nur als Schulter des Peaks bei 2000 cm^{-1} zu sehen. Das stärkere Auftreten der Mode bei 2090 cm^{-1} weist auf eine inhomogene, *void*-reiche Struktur und schlechtere elektronische Eigenschaften des a-Si:H-Materials hin. Daher kann aus den Anteilen der integrierten Absorptionen bei 2090 cm^{-1} (I_{2090}) und 2000 cm^{-1} (I_{2000}) ein weiteres Qualitätsmaß für amorphes Silizium definiert werden, der so genannte *Mikrostrukturfaktor* R [46]:

$$R = \frac{I_{2090}}{I_{2000} + I_{2090}} \quad (3.4)$$

⁴⁰ Für die Infrarotspektroskopie wird als Substrat kristallines Silizium (c-Si) eingesetzt. Das FTIR-Spektrum des unbeschichteten c-Si-Substrates wird jeweils vom Spektrum des beschichteten Substrates abgezogen, um nur das FTIR-Spektrum der a-Si:H-Schicht zu erhalten.

3.5 Reflexionsspektrometrie

Die Schichtdickenuniformität der a-Si:H-Schicht wurde mit Hilfe der Reflexionsspektrometrie auf der gesamten Substratfläche von 30 cm x 30 cm bestimmt, indem mit einem Gitterspektrometer in einem Raster (Abstand der Messpunkte: 1 cm) ein Maß für die Schichtdicke gemessen wurde. Dabei wird beim verwendeten Messstand die deponierte Schicht mit „weißem“ Licht einer Halogenlampe (Wellenlängenbereich 400 - 1000 nm) beleuchtet und die Intensität des reflektierten Lichts nach Durchgang durch das Gitterspektrometer als Funktion der Wellenlänge λ mit einer speziellen elektronischen CCD-Kamera aufgenommen.

Aus dem erhaltenen Reflexionsspektrum kann die Schichtdicke bestimmt werden, wie im folgenden erläutert wird. Das einfallende Licht wird an der Schicht zum Teil reflektiert und teilweise gebrochen und auch absorbiert (s. Abb. 3.2). Das gebrochene Licht wird am Übergang zum Substrat, auf dem die Schicht abgeschieden wurde, erneut teilweise reflektiert und zum Teil gebrochen. Dieser reflektierte Lichtstrahl tritt parallel zum ersten Teil-Lichtstrahl durch die obere Grenzfläche und überlagert sich diesem Teilstrahl. Dabei wird angenommen, dass keine weiteren Reflexionen an tiefer liegenden Grenzflächen zum gemessenen Reflexionsspektrum beitragen.

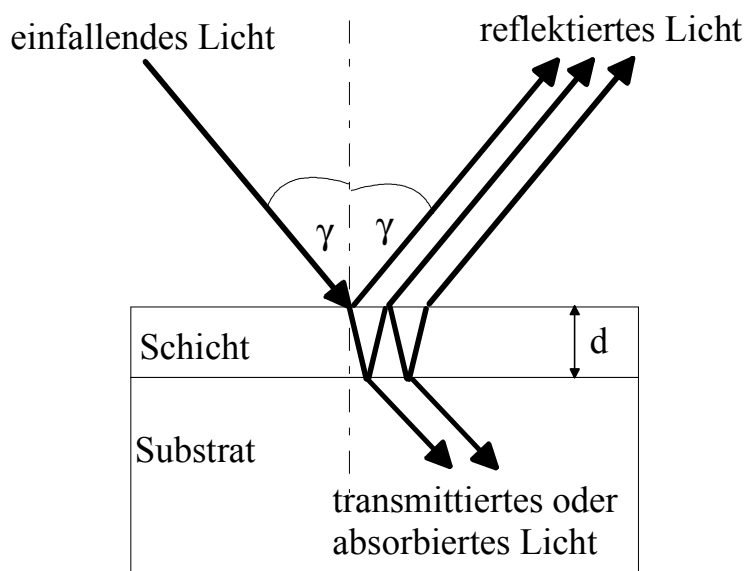


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Interferenz an einer deponierten Schicht im reflektierten Licht

Der Gangunterschied Δ zwischen den beiden reflektierten Teilstrahlen ist für eine Schichtdicke d der a-Si:H-Schicht [136]:

$$\Delta = 2 \cdot d \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 \gamma} \quad (3.5)$$

Dabei ist n der Brechungsindex der a-Si:H-Schicht und γ der Einfallswinkel des eingestrahnten Lichts, der bei den durchgeführten Messungen $\gamma = 0^\circ$ ist, da unter senkrechtem Lichteinfall gemessen wurde. Ferner ist die Reflexion mit einem Phasensprung an der Grenzfläche verbunden, sodass sich zwischen den beiden Teilstrahlen eine Phasendifferenz $\Delta\varphi$ ergibt [136, 137]:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot d \cdot n \quad (3.6)$$

Manche Wellenlängen des eingestrahnten weißen Lichts werden geschwächt und fehlen im reflektierten Licht (destruktive Interferenz), andere Wellenlängen werden verstärkt (konstruktive Interferenz).

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= i \cdot 2\pi, & i &= 1, 2, 3, \dots & \text{konstruktive Interferenz} \\ \Delta\varphi &= (2i + 1) \cdot 2\pi, & i &= 1, 2, 3, \dots & \text{destruktive Interferenz} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Bei bekanntem Brechungsindex n lässt sich demnach aus den Abständen der Maxima des aufgenommenen Reflexionsspektrums mit den Gleichungen (3.6) und (3.7) die Schichtdicke d bestimmen. Allerdings ist es zur Bestimmung der Dickenuniformität nicht erforderlich, die absoluten Schichtdicken zu kennen, sondern lediglich relative, normierte Schichtdicken als Funktion der Substratposition. Der Brechungsindex n muss also nicht bekannt sein, sondern ist als Konstante angenommen worden, die bei der Normierung wegfällt. Daher ist das weitaus aufwändigere ellipsometrische Messverfahren [22, 29, 101] hier nicht erforderlich, für das ohnehin kein Messstand für große Flächen (30 x 30 cm²) zur Verfügung stand. Die Reflexionsspektrometriemessungen der vorliegenden Arbeit wurden bei der Fa. Schott Glas, Mainz von Herrn Dr. Stefan Bauer durchgeführt.

3.6 Solarzellencharakterisierung

Ein Überblick über die photovoltaische Messtechnik sowie eine ausführliche Darstellung der wichtigsten Messmethoden zur Charakterisierung von Solarzellen findet sich z.B. in einem Übersichtsartikel von Heidler [138]. Die bedeutendste Methode ist die unter Beleuchtung gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie, auch Hellkennlinie genannt. Dabei werden die Solarzellen im Sinne einer Anwendung in der terrestrischen Photovoltaik bei den so genannten Standardbezugsbedingungen (*Standard Reporting Conditions*) charakterisiert, d.h. bei Beleuchtung mit dem Spektrum AM1,5 bei einer Intensität von 1000 W/m^2 und einer Solarzellentemperatur von 25°C . Die Bezeichnung AM (= *Air Mass*) gibt an, wieviel Luftmasse vom Sonnenlicht durchstrahlt wird, z.B. bei AM1,5 eine gegenüber dem senkrechten Einfall 1,5-fach größere Luftmasse. Diese Strahlungsbedingung ist gegeben, wenn die Sonne unter einem Winkel von $41,8^\circ$ über dem Horizont steht [10]. In Abbildung 3.3 ist beispielhaft eine solche Hellkennlinie gezeigt.

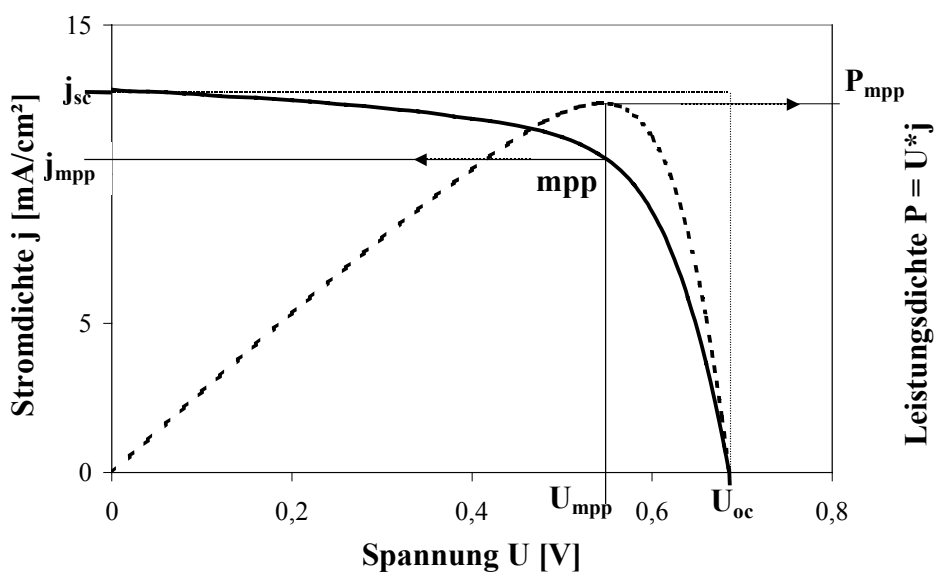


Abb. 3.3: Typische Hellkennlinie einer *p-i-n*-Solarzelle zur Erläuterung der Kennlinienparameter. Zur Verdeutlichung ist zusätzlich die Leistungsdichte in Abhängigkeit der Spannung eingezeichnet.

Zusätzlich ist die Leistungsabgabe-Kennlinie eingetragen, aus der sich der *Punkt maximaler Leistung* ablesen lässt, der mit *mpp* (= *maximum power point*) bezeichnet

wird. Demnach ist j_{mpp} die Stromdichte und U_{mpp} die Spannung am Punkt maximaler Leistung. Wichtige Kenngrößen sind die Kurzschlussstromdichte j_{sc} , die Leerlaufspannung U_{oc} , der Füllfaktor FF und nicht zuletzt der Wirkungsgrad η . Die Kurzschlussstromdichte j_{sc} (*short circuit current density*) ist definiert als die Stromdichte, die fließt, wenn die Zelle kurzgeschlossen ist, d.h. an der Zelle keine Spannung anliegt: $j_{sc} = j(0 \text{ V})$. Die Leerlaufspannung U_{oc} (*open circuit voltage*) wird gemessen, wenn der Solarzelle kein Strom entnommen wird: $j(U_{oc}) = 0$. Der Füllfaktor FF ist ein Maß für die Sammlungseffizienz der Solarzelle und wie folgt definiert:

$$FF = \frac{j_{mpp} \cdot U_{mpp}}{j_{sc} \cdot U_{oc}} \quad (3.8)$$

Diese Kenngröße wird Füllfaktor genannt, weil sie bildlich dargestellt angibt, wie viel Fläche unter der Kennlinie von dem Rechteck $j_{mpp} \cdot U_{mpp}$ gegenüber dem Rechteck $j_{sc} \cdot U_{oc}$ ausgefüllt ist. Auch der Wirkungsgrad η wird am Punkt maximaler Leistung bestimmt und ist das Verhältnis der maximal nutzbaren Leistung der Solarzelle zur eingestrahlenen Leistung unter den Standardbedingungen:

$$\eta = \frac{j_{mpp} \cdot U_{mpp}}{1000 \frac{W}{m^2}} \quad (3.9)$$

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Hellkennlinien auf dem Solarzellenmessstand ermittelt worden, wie er in der Dissertation von U. Weber [22] beschrieben ist.

Um an der fertigen Solarzelle erkennen zu können, durch welche Teilbereiche der Zelle die Funktionsweise limitiert ist, ist eine Möglichkeit, die Hellkennlinie aufzunehmen, wenn die Solarzelle durch einen Rotfilter oder einen Blaufilter hindurch beleuchtet wird. Hier wird eine Kombination der Schott-Farbgläser OG 590 und KG3 als Rotfilter eingesetzt bzw. der Blaufilter Schott-Farbglass BG9. Bei der Verwendung des Blaufilters wird der Großteil der Ladungsträger in den ersten 50 - 100 nm der *i*-Schicht generiert, sodass die Eigenschaften des *p/i*-Grenzflächenbereichs die Kennlinie dominieren. Dagegen führt die Beleuchtung durch den Rotfilter zu einer homogenen Ladungsträgergeneration in der gesamten *i*-Schicht, sodass die Volumeneigenschaften der Solarzelle gemessen werden. Demnach können durch die Bestimmung der Füllfaktoren bei Verwendung des Rot- bzw. des Blaufilters hohe

Defektdichten entweder der p/i -Grenzfläche oder dem Volumenmaterial zugeordnet werden. Weitere Auskunft über die Ladungsträgergeneration lässt sich durch die Bestimmung der entsprechenden Kurzschlussströme gewinnen. Für eine ausführliche Beschreibung dieser Methode sei auf die Arbeit von U. Weber verwiesen, der diese Methode intensiv angewandt hat [22].

4 Aufbau der Beschichtungsanlage zur HWCVD-Abscheidung auf einer Fläche von 30 x 30 cm²

Nachdem bereits gezeigt wurde, dass mit dem Hot-Wire-Verfahren prinzipiell Solarzellen hergestellt werden können, die Anfangs-Wirkungsgrade von 10 % auf kleinen Flächen von 8 mm² erreichen [31, 32] sollte demonstriert werden, dass die Hot-Wire-CVD-Abscheidung von hochwertigem a-Si:H auch auf einer Fläche möglich ist, die für die Herstellung von Solarmodulen relevant ist. Dazu wurde eine vorhandene UHV-Kesselanlage (Innendurchmesser: 0,45 m, Höhe: 1 m) so umgebaut, dass a-Si:H-Schichten auf einer Fläche von 30 cm x 30 cm mit der Hot-Wire-Technik abgeschieden werden können. Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Querschnitt der Anlage mit Gaszuführung, Hot-Wire-Gittersystem, *Shutter*, Substrathalter und Substratheizung, die als Strahlungsheizung ausgeführt wurde.

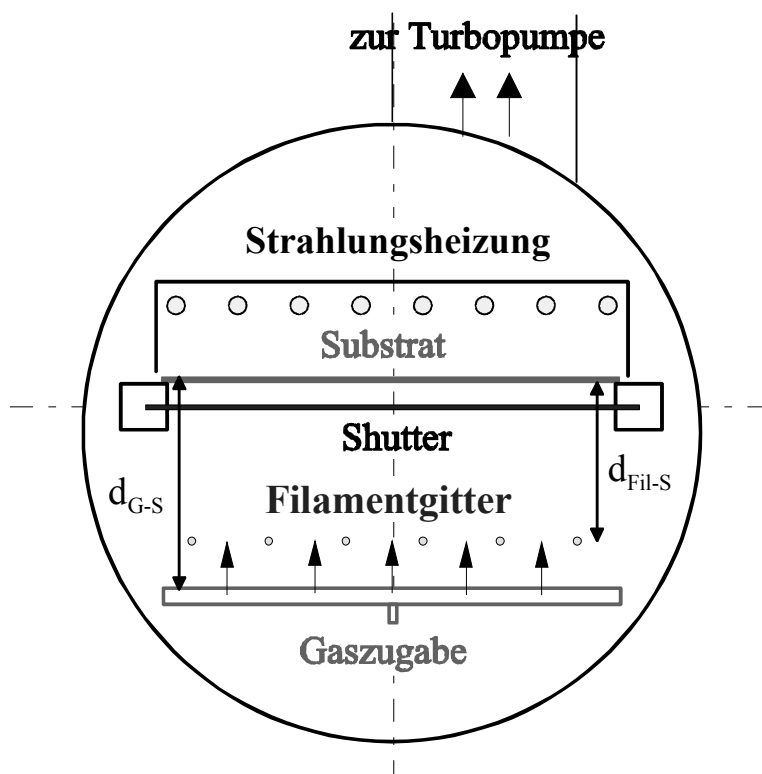


Abb. 4.1: Schematischer Querschnitt der Anlage zur Beschichtung großer Flächen mit dem Hot-Wire-CVD-Verfahren

Die Abstände zwischen Filamentgitter und Substrat, d_{Fil-S} , und zwischen Gaszugabe und Substrat, d_{G-S} , können variiert werden. Die einzelnen Teile sowie die Messvorrichtungen zur Temperaturmessung werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Zur Erzeugung des Vakuums wird die Anlage mit zwei wassergekühlten Turbomolekularpumpen der Pfeiffer Vacuum GmbH gepumpt, die seitlich bzw. oben auf der Haube der Kesselanlage sitzen. Mit Hilfe eines regelbaren Zugschiebers an der seitlichen Pumpe können Gasfluss und Druck unabhängig voneinander eingestellt werden. Die Verwendung der bereits vorhandenen Anlage gibt vor, dass ein Einkammersystem ohne Schleuse entsteht. Nach jeder Präparation muss daher die Anlage belüftet und geöffnet werden, um die beschichteten Substrate entnehmen und durch neue ersetzen zu können. Danach wird die Anlage wieder geschlossen und angepumpt.

4.1 Hot-Wire-Gittersystem

Das Filamentgitter besteht aus einem geraden Tantaldraht mit einem Durchmesser von 0,5 mm, der durch Widerstandsheizung mit Gleichstrom beheizt wird. Die Verwendung eines Wechselspannungsnetzteils war nicht möglich, da schon bei niedrigen Filamenttemperaturen der FI-Schutzschalter (30 mA) oder die Sicherung (30 A) plötzlich ansprachen, wodurch die Deposition unkontrolliert abgebrochen wurde. Ursache dafür sind Überschläge zwischen dem Filament, das auf einem Potential von 230 V bzw. 400 V liegt, und dem Gehäuse, das auf Erdpotential liegt. Nach dem *Paschengesetz* gibt es einen Zusammenhang zwischen der Durchschlagspannung $U_{\text{Zünd}}$ und dem Produkt aus Gasdruck p und dem Abstand zwischen zwei Kondensatorplatten d_K . $U_{\text{Zünd}}$ weist bei einem optimalen $p \cdot d$ -Produkt ein Minimum auf, das sich je nach Gasart unterscheidet [140]. Um die Überschläge zu vermeiden, könnten die Drähte parallel geschaltet werden. Dann würden nur niedrige Spannungen, aber hohe Ströme zur Versorgung der Filamente benötigt. Untersuchungen von Wang *et al.* [141] zum negativen Einfluss von Ladungseffekten auf die Schichtqualität von a-Si:H, das auf isolierenden Substraten abgeschieden wurde, legen aber nahe, den Tantaldraht mit einer gegenüber dem Substrat positiven Gleichspannung zu beheizen. In diesen Untersuchungen wurde eine deutliche Verschlechterung der Schichtqualität festgestellt, wenn das Filament mit Wechsel- oder gegenüber dem Substrat negativer Gleichspannung betrieben wird, was auf die thermische Emission von Elektronen nach dem *Richardson-Gesetz* [142] zurückgeführt werden kann.

Der Tantaldraht wird so gebogen und in einen speziell konstruierten Edelstahlrahmen eingefädelt und befestigt, dass ein Filamentgitter aus parallelen geraden Filamenten (jeweils 32 cm Länge) entsteht, die allerdings aus einem Stück Draht sind und daher elektrisch in Serie geschaltet sind (s. Abb. 4.2). Der Draht wird durch Molybdän-

Ösen geführt, die mit Hilfe kleiner Keramikzylinder aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) am Rahmen befestigt und damit gegen diesen elektrisch und thermisch isoliert sind. Abstandhalter aus Al_2O_3 halten die Drahtstücke des Filamentgitters im vorgegebenen Abstand. Da für diese Anwendung ein Isolator benötigt wird, der bei den hohen Temperaturen des Tantaldrahtes (bis zu 2000 °C) nicht abdampft oder mechanisch instabil wird, ist die Keramik Al_2O_3 ausgewählt worden.

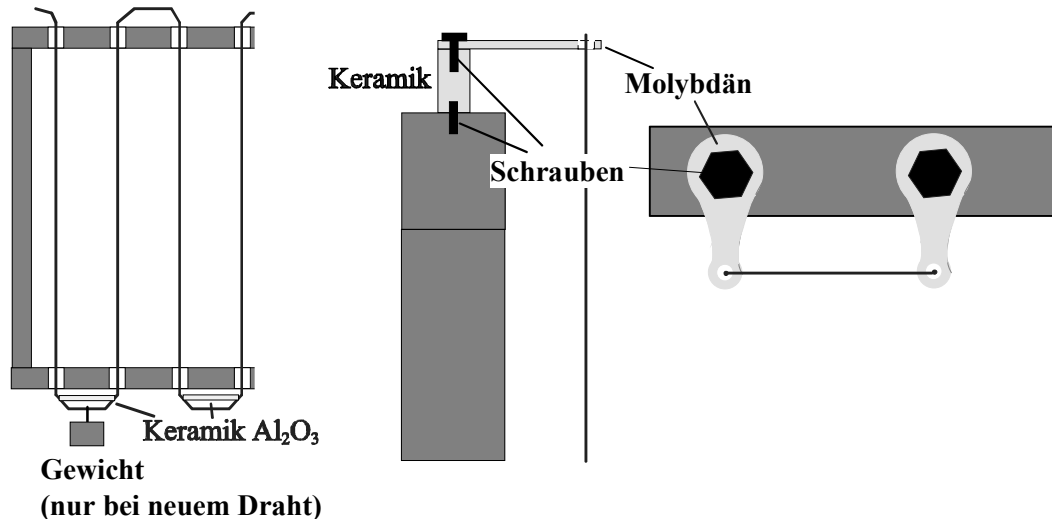


Abb. 4.2: Schematischer Aufbau des Filamentgitters und Detailansichten der Drahtführung

Beim ersten Aufheizen dehnt sich der Tantaldraht deutlich aus, da leichte Biegungen und Krümmungen, die beim Einbau in den Rahmen entstanden sind, glattgezogen werden. Um zu verhindern, dass sich die Drahtstücke in verschiedenen Richtungen werfen, werden sie beim ersten Aufheizen mit Hilfe von Gewichten, die in die Schlaufen des Filamentgitters gehängt werden, unter leichter Spannung gehalten. Das maximal zulässige Gewicht wurde nach [143] aus den Warmfestigkeitskennwerten [144] zu 140 g für Filamenttemperaturen von 2000 °C abgeschätzt. Dabei wurde für die Streckgrenze R_m ein Sicherheitsbeiwert von $S_B = 2$, für die 0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ ein Sicherheitsbeiwert von $S_F = 1,5$ eingesetzt, um die zulässigen Spannungen

$\sigma_{zul} = \frac{R_m}{S_B}$ bzw. $\sigma_{zul} = \frac{R_{p0,2}}{S_F}$ zu berechnen. Aus der kleineren Spannung wurde das

maximal zulässige Gewicht G ermittelt:

$$G = \sigma_{zul} \cdot \frac{\pi}{4} d_f^2 \cdot g^{-1} \quad (4.1)$$

wobei $d_f = 0,5$ mm der Durchmesser des Tantaldrahtes und $g = 9,81$ m/s² die Erdbeschleunigung ist. Beim späteren Aufheizen sind keine Gewichte mehr nötig, da die Längenausdehnung nur gering ist, z.B. 1,4 % bei 1810 °C [145].

Zur Untersuchung des Einflusses der Filamentanordnung auf die Hot-Wire-Deposition von a-Si:H, wurde der Abstand zwischen den Filamenten, d_{Fil} , variiert (s. Abschnitte 6.1 und 6.2). Damit ändert sich auch die Anzahl der Filamente, n_{Fil} , da das Hot-Wire-Gittersystem insgesamt konstant ca. 30 x 30 cm² groß ist.

4.2 Substratheizung

Die Substratheizung soll eine gleichmäßige Erwärmung eines Glassubstrates auf die gewünschte Substrattemperatur gewährleisten. Da die Substrattemperatur insbesondere den Wasserstoffeinbau in die Schicht beeinflusst [82, 83], ist eine einheitliche Temperatur des gesamten Glassubstrates Voraussetzung für eine qualitativ uniforme a-Si:H-Schicht. Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit von Glas und der Schwierigkeit, einen optimalen Kontakt zwischen Heizelement und Substrat herzustellen, ist bei Substratgrößen, wie sie hier verwendet werden (30 cm x 30 cm), eine Substratheizung nach dem Prinzip der Wärmeleitung nicht mehr praktikabel. Daher bietet sich eine berührungslose Strahlungsheizung an, die mit acht mittelwelligen Carbon-Infrarotstrahlern CRS (je 50 V, 20 A) der Fa. Heraeus Noblelight GmbH realisiert wurde. Die Strahler, die speziell für die Aufheizung von Glas entwickelt wurden, zeichnen sich durch hohe Temperaturkonstanz über die gesamte Länge aus und sind besonders geeignet für Anwendungen, bei denen es auf schnelles Ein- und Ausschalten der Strahlungsleistung ankommt. Beim Öffnen des so genannten *Shutters* (s. Abschnitt 4.5), wenn alle Depositionsparameter eingestellt sind und die Beschichtung beginnen soll, ist das notwendig. Da ab diesem Augenblick das heiße Filament mit einer Temperatur von 1450 °C bis 1900 °C das Substrat mitheizt, würde die Substrattemperatur weiter ansteigen. Die Heizleistung der Strahler, die durch die gemessene Substrattemperatur (s. Abschnitt 4.6) geregelt wird, wird daher bei Öffnen des *Shutters* automatisch zurückgefahren, um ein Überheizen des Substrates zu vermeiden.

Die Strahler sind in Serie geschaltet und werden von einem Wechselspannungsnetzteil versorgt, das die Heizleistung durch Regelung des Stromes anpasst, d.h. sobald die Heizung angeschaltet wird, liegen 400 V AC an. Dies führte zu Beginn der Arbeiten zu Überschlügen zwischen den Molybdändrähten, die die Strahler verbinden, und dem Gehäuse und ließ den FI-Schutzschalter (30 mA) oder sogar die Sicherung (30 A) ansprechen (vgl. *Paschengesetz*, Abschnitt 4.1) - allerdings nur dann, wenn nicht nur SiH₄ oder H₂ bei niedrigem Prozessgasdruck zugegeben wurde, sondern gleichzeitig das Filament bei höheren Temperaturen ($T_{\text{Fil}} > 1600 \text{ °C}$) arbeitete und so eine bestimmte Zusammensetzung des Prozessgases vorlag, die die Überschlüge offensichtlich begünstigte. Eine Deposition bei konstanter Substrattemperatur war so nicht möglich. Zudem hatten die Überschlüge einen negativen Einfluss auf die Schichtqualität. Durch elektrische Isolierung aller Zu- und Verbindungsleitungen der Strahler mit Al₂O₃-Keramikhülsen konnte das Problem beseitigt werden.

Die acht Strahler sind in einen polierten Edelstahlkasten eingesetzt, der die Strahlung von der Rückwand und den Seitenwänden reflektiert. Auf Empfehlung des Herstellers Heraeus Noblelight GmbH wurden acht Strahler im Abstand von 80 mm zum Substrat angebracht. Zum einen sollen genügend Strahler eine zügige Aufheizung des Substrates - auch auf höhere Temperaturen - ermöglichen. Zum anderen ist eine homogene Beheizung des Substrates zu gewährleisten, wofür ein Abstand zwischen der Strahlungsheizung und dem Substrat empfohlen wird, der gleich dem Abstand zwischen den Strahlern multipliziert mit 1,5 ist. Außerdem wurde die Anordnung so gewählt, dass sie in der vorhandenen UHV-Kesselanlage bei den knappen Abmessungen noch zu realisieren war.

4.3 Gaszuführung

Für die Deposition von a-Si:H auf großen Flächen mit uniformer Schichtdicke ist neben dem Hot-Wire-Gittersystem auch die Gestaltung der Gaszuführung von Bedeutung. Das Gas (SiH₄) soll möglichst gleichmäßig verteilt über den Querschnitt der zu beschichtenden Fläche zugegeben werden, um so die Voraussetzungen zu schaffen für eine gleichverteilte Ad- und Desorption am gesamten Hot-Wire-Gitter und eine uniforme Deposition des a-Si:H auf dem Substrat. Zahlreiche gleichmäßig verteilte Bohrungen, aus denen das Gas austritt, sollen hierfür sorgen. Zur Verteilung der Bohrungen wurden abschätzende Auslegungsrechnungen durchgeführt, die im

Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen in Abschnitt 6.3 behandelt werden. Um zu gewährleisten, dass durch alle Bohrungen gleich viel Gas strömt, wird die Gasdusche als Druckstufe aufgebaut.

Um den Einfluss der Geometrie der Gaszugabe zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Gasduschen angefertigt. Beide Gasduschen haben eine 306 x 306 mm² große Edelstahl-Frontplatte mit ~1900 Bohrungen. Die Bohrungen sind in einer Rechteck-Matrix angeordnet, wobei die Bohrungen einer Reihe einen Abstand von 10 mm untereinander haben und die Reihen einen Abstand von 5 mm. Dabei liegen die Bohrungen der nächsten Reihe versetzt in der Mitte zwischen den Bohrungen der vorhergehenden Reihe (s. Abb. 4.3).

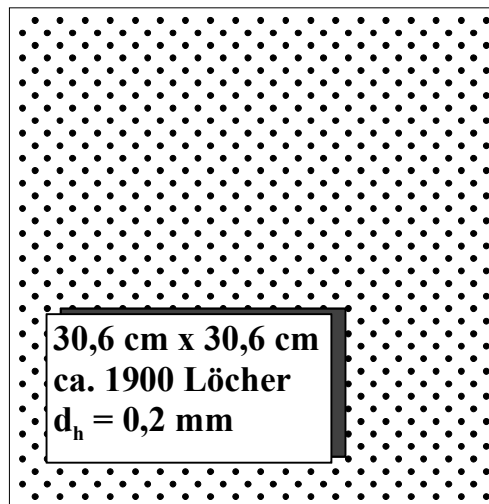


Abb. 4.3: Anordnung der Bohrungen der Gasdusche

Bei so zahlreichen Bohrungen müssen möglichst kleine Bohrungsdurchmesser verwendet werden, um eine Druckstufe aufbauen zu können. Bei der Gasdusche Typ I wurden Bohrungsdurchmesser von $d_h = 0,2 \text{ mm}$ realisiert, wobei die Löcher aus fertigungstechnischen Gründen zunächst mit einem Durchmesser von 2 mm auf einer Länge von 1,7 mm angebohrt und mit dem Durchmesser von 0,2 mm durchgebohrt wurden. Gasdusche Typ II unterscheidet sich dadurch, dass rundherum sechs Reihen am Rand mit doppeltem Durchmesser von $d_h = 0,4 \text{ mm}$ durchgebohrt worden sind.

Der Druckverlust durch die Bohrungen lässt sich folgendermaßen abschätzen [146]. Der Leitwert dünner Blenden L_B lässt sich berechnen nach:

$$L_B = \frac{\bar{c}}{4} \cdot A_h \quad (4.2)$$

wobei $A_h = \frac{\pi}{4} \cdot d_h^2$ die Querschnittsfläche der Bohrung ist und \bar{c} die mittlere Teilchengeschwindigkeit, für die gilt:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M_{\text{molar}}}} \quad (4.3)$$

Dabei ist T die absolute Temperatur, M_{molar} die molare Masse von Silan und R die universelle Gaskonstante. Der Leitwert einer dicken Blende L_D lässt sich dann bestimmen nach:

$$L_D = \left(1 - 0,5 \cdot \frac{l_h}{0,5 \cdot d_h}\right) \cdot L_B \quad (4.4)$$

der kurzer Rohre L_R nach

$$L_R = \left(1 + 0,5 \cdot \frac{l_h}{0,5 \cdot d_h}\right)^{-1} \cdot L_B \quad (4.5)$$

Für unseren Fall wird der Gesamtleitwert L_{ges} der Bohrung ermittelt aus

$$L_{\text{ges}} = \left(\frac{1}{L_D} + \frac{1}{L_R}\right)^{-1} \quad (4.6)$$

wobei L_D mit dem größeren Bohrungsdurchmesser $d_h = 2\text{mm}$ und der entsprechenden Bohrungslänge $l_h = 1,7\text{ mm}$ berechnet wurde, L_R mit dem kleineren Bohrungsdurchmesser $d_h = 0,2$ bzw. $0,4\text{ mm}$ und entsprechender Bohrungslänge $l_h = 0,3\text{ mm}$. Der Druckverlust Δp wird schließlich aus dem Durchfluss $F(\text{SiH}_4)$ beim Druck $p_{F(\text{SiH}_4)}$, dem Gesamtleitwert L_{ges} und der Anzahl der Bohrungen n_h wie folgt abgeschätzt:

$$\Delta p = \frac{F(\text{SiH}_4) \cdot p_{F(\text{SiH}_4)}}{n_h \cdot L_{\text{ges}}} \quad (4.7)$$

Für den Standarddurchfluss von $F(\text{SiH}_4) = 100\text{ sccm}^{41}$ beträgt der Druckverlust für beide Gasduschen $\Delta p \approx 26\text{ Pa}$. Da der Prozessgasdruck in der Reaktorkammer $p \approx 1\text{ Pa}$ beträgt, ist diese Druckstufe ausreichend. Allerdings muss davon ausgegangen

⁴¹ sccm: cm^3/min bei den Standardbedingungen $T = 0\text{ °C}$ und $p = 1,013\text{ bar}$

werden, dass das Silangas in Folge dieses großen Druckunterschieds mit Schallgeschwindigkeit aus den Bohrungen austritt, beim Austritt in die Reaktorkammer expandiert und sich durch diese Expansion abkühlt [147]. Denn der Druck im Austrittsquerschnitt kann nicht unter den so genannten *Laval*druck p_L , der durch den Druck p_{GD} in der Gasdusche bestimmt wird, sinken, auch wenn der Druck in der Reaktorkammer beliebig klein ist [147]. Dieses maximale *Laval*-Druckverhältnis ist [147]:

$$\frac{p_L}{p_{GD}} = \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} \quad (4.8)$$

wobei κ der so genannte Adiabatenexponent ist, der das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten eines Gases bei konstantem Druck c_p und bei konstantem Volumen c_v angibt. Ausgehend von einem Druck von $p_{GD} = 27$ Pa in der Gasdusche ergibt sich nach Gl. (4.8) der *Laval*druck im Austrittsquerschnitt der Bohrung zur Reaktorkammer zu $p_L \approx 14$ Pa. Da der Prozessgasdruck in der Reaktorkammer mit $p \approx 1$ Pa deutlich niedriger ist, entsteht an der Mündung der Bohrung ein Verdichtungsstoß, in dem der Druck auf den Umgebungsdruck ($p \approx 1$ Pa) springt und auch die Gasgeschwindigkeit sprunghaft abnimmt, d.h. das Gas expandiert beim Austritt in die Reaktorkammer [147].

Das Stahlblech mit den ~ 1900 Bohrungen ist das Kernstück der Gasdusche und Vorderseite eines geschweißten Kastens aus Edelstahl von 10 mm Dicke. In diesen Kasten strömt das Gas von der Rückseite ein und durch die Bohrungen in Richtung des Filamentes und des Substrates aus.

Mit der Zeit werden die Bohrungen der Gasdusche zum Teil zudeponiert, sodass nicht mehr durch alle Bohrungen gleichmäßig Gas austreten kann. Die Beschichtung der Gasdusche ist um so stärker, je kleiner der Abstand zwischen Filament und Gasdusche ist. Aufgrund der beengten Platzverhältnisse in der vorgegebenen Kesselanlage ergibt sich meist ein geringer Abstand zwischen Filament und Gasdusche, der sich im obigen Sinne ungünstig auswirkt. Durch regelmäßiges Wasserstoff-Ätzen mit dem Hot-Wire-Verfahren ist versucht worden, die Beschichtung der Gasdusche zumindest zum Teil wieder abzuätzen und so die Zeit bis zur nächsten Reinigung zu verlängern, die nach einer gewissen Zeit durch Sandstrahlen erfolgen musste.

4.4 Substrathalter

Um die Materialqualität der a-Si:H-Schichten an verschiedenen Positionen der 30 x 30 cm² großen Substratfläche mit den üblichen Methoden charakterisieren zu können (s. Kap. 3), wurde ein Substrathalter angefertigt, der diese Fläche in neun quadratische Sektoren unterteilt, die oben links beginnend alphabetisch durchgezählt werden (s. Abb. 4.4).

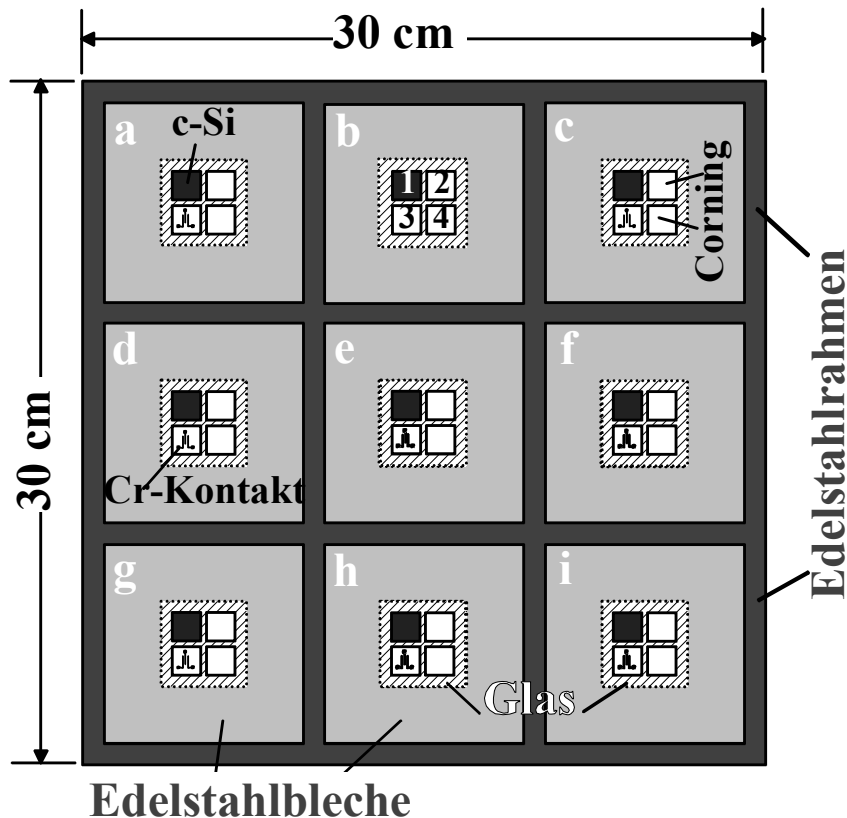


Abb. 4.4: Substrathalter zur Charakterisierung der a-Si:H-Schichten an verschiedenen Stellen der 30 x 30 cm² großen Substratfläche

Jeder Sektor kann mit vier Substraten der Größe 1,4 cm x 1,4 cm bestückt werden, die auf einem „Basis-Glas“ (5 cm x 5 cm) befestigt werden. Abbildung 4.5 zeigt den Aufbau eines solchen Sektors. Das „Basis-Glas“ wird sandwichartig zwischen zwei Edelstahlmasken eingeklemmt, sodass es nur an den Kanten gehalten wird und von vorne und hinten sichtbar ist. Das ist nötig, da sowohl die Substrateheizung als auch die Messung der Substrattemperatur an Glas angepasst sind (s. Abschnitte 4.2 und 4.6). Die Maske, die die Substrate klemmt, wird auf die obere Edelstahlmaske aufgeschraubt. In jedem Sektor wurde Position 1 (oben links) mit einem Substrat aus kristallinem Silizium besetzt zur Bestimmung von Gehalt und Einbaukonfiguration des Wasserstoffs mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie (s. Abschnitt 3.4), die Positionen

2 (oben rechts) und 4 (unten rechts) mit einem Corning-Glas 7059 zur Bestimmung des Absorptionsspektrums mit PDS (s. Abschnitt 3.3) und Position 3 (unten links) mit einem Glassubstrat mit Chromkontakten zur Messung der Hell- und der Dunkel-leitfähigkeit (s. Abschnitt 3.2). Gelegentlich wurde an diesem Substrat auch das Absorptionsspektrum mit CPM (s. Abschnitt 3.3) bestimmt. Mit Hilfe eines Profilo-meters wurde die Schichtdicke an den Positionen 2 bis 4 bestimmt (s. Abschnitt 3.1).

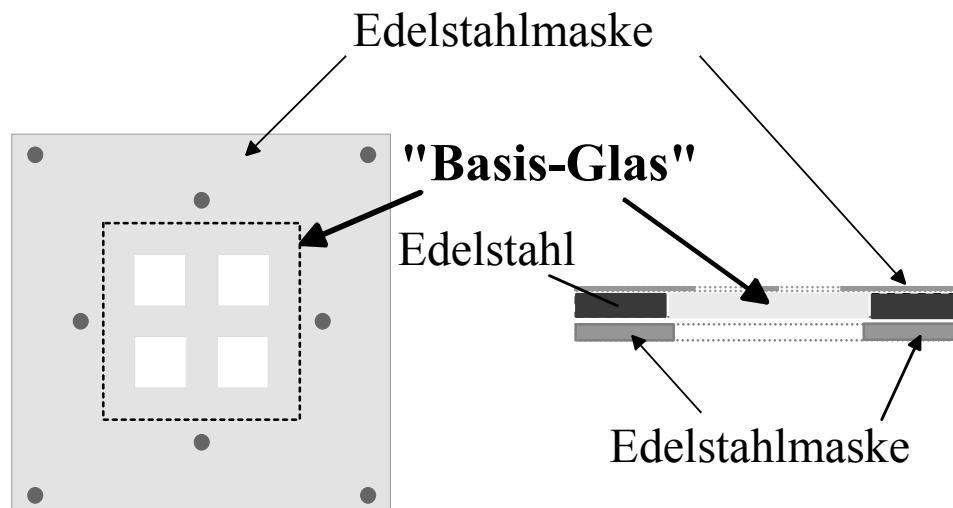


Abb. 4.5: Draufsicht und Schnitt eines Sektors des Substrathalters aus Abbildung 4.4. Auf das "Basis-Glas" werden verschiedene Substrate zur Charakterisierung der Schichteigenschaften mit einer weiteren Maske aufgeklemt.

Derselbe Substrathalter wurde auch für die Abscheidung der intrinsischen a-Si:H-Schicht von *pin*-Solarzellen verwendet. Für die Herstellung der Solarzellen wurden *p*-a-SiO:H,B- oder *p*-a-SiC:H,B-Schichten beim Institut für Photovoltaik (IPV), FZ Jülich mit PECVD auf „Asahi U“-Substraten (mit TCO beschichtete Glas-Substrate, s. Abschnitt 2.2) abgeschieden. Die *n*-a-Si:H,P-Schichten wurden in der Mehrkammeranlage der Gruppe [21, 22] mit Hot-Wire-CVD aufgebracht. Da in der Mehrkammeranlage nur entweder ein Substrat der Größe 5 x 5 cm² oder sechs Substrate der Größe 1,4 x 1,4 cm² auf einmal eingebaut und beschichtet werden können, wurden zur Herstellung von Solarzellen *p*-Substrate dieser Größen folgendermaßen auf die verschiedenen Sektoren des Substrathalters verteilt: ein *p*-Substrat der Größe 5 x 5 cm² in Sektor „e“ und mehrere *p*-Substrate der Größe 1,4 x 1,4 cm² auf die inneren Positionen jedes Sektors, d.h. „a4“, „b3“, „b4“, „c3“, „d2“, „d4“, „f1“, „f3“, „g2“, „h1“, „h2“ und „i1“. Das größere *p*-Substrat (5 x 5 cm²) wird dabei nicht auf Glas befestigt, sondern in einen leicht veränderten Sektoren-Substrathalter eingebaut (s.

Abb. 4.6). Die abgeschrägten Ecken der Frontmaske sollen die Beschichtung der Ecken verhindern und so die spätere Kontaktierung der Solarzellen ermöglichen. Die Substrattemperatur T_S wird hier direkt auf der Rückseite des p -Substrates gemessen (s. Abschnitt 4.6).

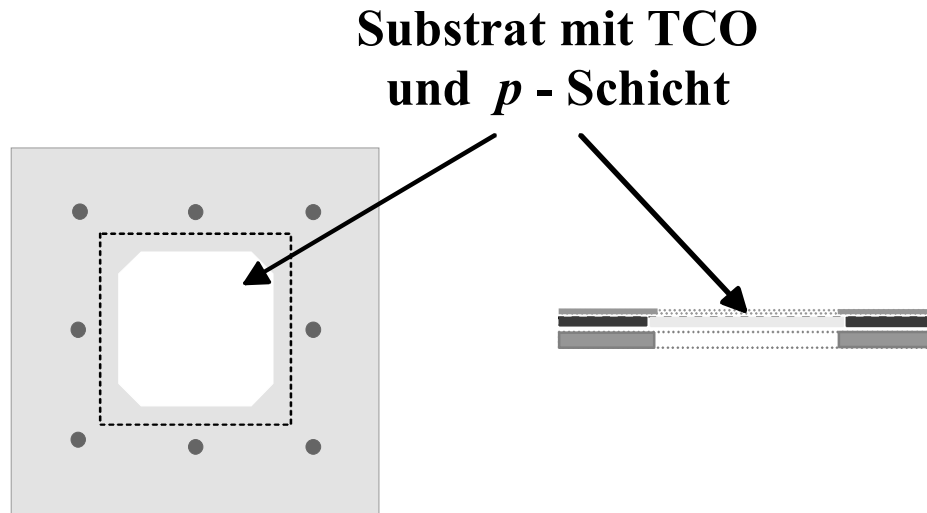


Abb. 4.6: Draufsicht und Schnitt des Sektoren-Substrathalters für die Deposition der i -Schicht von pin -Solarzellen

Die Kontakte der Solarzellen werden durch thermisches Verdampfen von Silber hergestellt. Die Rückkontakte definieren die aktiven Flächen der Solarzellen, die in der Regel zwischen $0,08 \text{ cm}^2$ und $0,8 \text{ cm}^2$ liegen.

Der Substrathalter wird an den Rahmen der Beschichtungskammer, der auch zur Führung des *Shutters* verwendet wird, mit einem vorgegebenen kleinen Abstand angepresst (s. Abb. 4.1). Alternativ wurden dort auch TCO-beschichtete Glassubstrate von $30 \times 30 \text{ cm}^2$ Größe eingebaut. An diesen Substraten konnte mit Hilfe der Reflexionsspektrometrie [148] die Uniformität der Schichtdicke auf der gesamten Substratfläche ($30 \times 30 \text{ cm}^2$) bestimmt werden (s. Abschnitt 3.5).

4.5 Shutter

Zwischen dem Filamentgitter und dem Substrat befindet sich der so genannte *Shutter*, ein Molybdän-Blech, das das Substrat solange vor Beschichtung schützt, bis die gewünschten Versuchsbedingungen eingestellt sind. Zum Start der Deposition wird der *Shutter* nach unten abgelassen und gibt das Substrat für die Beschichtung

frei. Beendet wird der Prozess durch Hochziehen des *Shutters*. Ursprünglich wurde ein Edelstahlblech als *Shutter* eingesetzt, das sich durch die Heizleistung der Filamente jedoch verbog, klemmte und zum Depositionsstart nicht mehr abgelassen werden konnte. Mit Molybdän wurde ein Werkstoff gefunden, der aufgrund seiner Materialeigenschaften geeigneter ist. Molybdän hat mit 139 W/mK eine weitaus größere Wärmeleitfähigkeit als Edelstahl (21 W/mK) und auch die Temperaturleitfähigkeit (ein Maß dafür, wie schnell sich lokale Temperaturunterschiede ausgleichen) ist bei Molybdän mit $54,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ um einen Faktor 10 günstiger als bei Edelstahl ($5,28 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) [149].

4.6 Temperaturmessungen

Zwei Temperaturen sind im Hot-Wire-CVD-Verfahren für den Depositionsprozess und die Herstellung hochwertiger Schichten von Bedeutung: die Filamenttemperatur, T_{Fil} , und die Temperatur des Substrates, T_{S} . Wie schon in früheren Arbeiten üblich [29, 82], wurde die Temperatur des heißen Drahtes T_{Fil} mit einem Vergleichsdraht-Pyrometer der Firma Keller ermittelt.

Die Bestimmung der Substrattemperatur T_{S} erfolgt berührungslos mit dem Infrarot-Messgerät Infratherm IN5/5 der Fa. IMPAC Electronic GmbH, das speziell für die Messung der Oberflächentemperatur von Glas entwickelt wurde. Es ist daher für die Messung der Substrattemperatur bei der Abscheidung von *pin*-Solarzellen auf größeren Flächen besonders geeignet. Dabei wird entweder direkt die Temperatur der beschichteten Glassubstrate bestimmt oder die Temperatur des „Basis-Glases“, auf dem die kleineren Substrate befestigt sind (s. Abschnitt 4.4), und zwar in der Mitte der 30 x 30 cm² großen Substrat- bzw. Substrathalterfläche auf der Rückseite, d.h. auf der unbeschichteten Seite des Glases. Gemessen wird die temperaturabhängige Emission schmalbandig bei einer Wellenlänge von 5,14 μm , bei der Glas 98 % Emission, nur 2 % Reflexion und keine Transmission aufweist. Für unsere Anwendung hat das zwei entscheidende Vorteile: Zum einen hat das heiße Filament keinen störenden Einfluss auf die Messung, da es sich auf der anderen Seite des Glassubstrates befindet und vom Glas praktisch „verdeckt“ wird. Zum anderen kann die Strahlungsheizung die Temperaturmessung nur geringfügig verfälschen, da sie zwar auf derselben Seite wie das Messgerät sitzt, das Glas aber nur 2 % Reflexion hat. Dieser Fehler wird auf maximal 5 K geschätzt und kann durch Kalibrieren

korrigiert werden, indem der sprunghafte Abfall der angezeigten Temperatur beim Ausschalten der Strahlungsheizung registriert wird.

Das Messsignal des Infrarot-Messgerätes wird als Eingangssignal zur Regelung der Strahlungsleistung der Substrateheizung auf die gewünschte Substrattemperatur verwendet (s. Abschnitt 4.2).

5 Optimierung der Depositionsparameter

Nachdem die Betriebsfähigkeit der Anlage hergestellt war, sollte zunächst ein möglichst optimaler Parametersatz gefunden werden, bei dem a-Si:H-Schichten mit guter Qualität abgeschieden werden können. Dabei wurden die Gasdusche Typ I (siehe Abschnitt 4.3) und ein Filamentgitter aus sechs Filamenten mit dem Abstand $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ zwischen den Filamenten (s. Abschnitt 4.1) verwendet und mit Hilfe von Schichtdicken-, FTIR-, PDS- und $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$ -Messungen (s. Kap. 3) der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter untersucht. Als günstig erwies sich der so genannte *soft start* [31], bei dem zunächst fünf Minuten lang bei niedrigerer Filamenttemperatur und somit eine (günstigere) dichtere Schicht abgeschieden wird, bevor die endgültige Filamenttemperatur eingestellt wird. In Tabelle 5.1 sind die optimierten Depositionsparameter und die damit erreichte Schichtqualität zusammengestellt.

Tab 5.1: Optimale Depositionsparameter und die damit erreichbaren Schichteigenschaften

| | | | |
|----------------------|--|--|---|
| F(SiH ₄) | 100 sccm ⁴² | r_d | $\geq 4 \text{ \AA/s}$ |
| F(H ₂) | 0 | $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$ | $\geq 1 \cdot 10^5$ |
| p | 1,06 Pa | c_H | $\approx 10 \%$ |
| T _{Fil} | 1500 °C für 5 min, dann 1600 °C (<i>soft start</i> [31]) | R | $\approx 0,13$ |
| T _S | 200 °C | E _{0 (PDS)} | $\approx 60 \text{ meV}$ |
| d _{Fil-S} | 8,4 cm (variiert von 3,8 – 10,4 cm) | N _{d (PDS)} | $\approx 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ |
| d _{G-S} | 11,8 cm | N _{d (CPM)} | $\approx 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ |

5.1 Einfluss der Filamenttemperatur

Die Diagramme 5.1 bis 5.3 zeigen, wie sich die Depositionsrate und die Schichtqualität (dargestellt durch das Hell-/Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnis $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$, den

⁴² sccm: cm³/min bei den Standardbedingungen T = 0 °C und p = 1,013 bar

Mikrostrukturfaktor R , die Urbachenergie $E_{0(\text{PDS})}$ und die Defektdichte $N_{\text{d(PDS)}}$ in Abhängigkeit von der Filamenttemperatur T_{Fil} verändern. Weitere Parameter sind: $F(\text{SiH}_4) = 100 \text{ sccm}$, $T_{\text{S}} = 200 \text{ °C}$, $d_{\text{Fil-S}} = 10,4 \text{ cm}$, $p = 1,06 \text{ Pa}$ bzw. $0,7 \text{ Pa}$. Diese Parameter wurden in Anlehnung an die Erfahrungen früherer Arbeiten gewählt, bei denen in Laboranlagen auf kleineren Flächen abgeschieden wurde [29, 45, 82]. Allerdings wurde analog zur 10-fachen Heißdrahtlänge in der Großflächenanlage zunächst der 10-fache Silanfluss zugegeben sowie der maximal mögliche Filament-Substrat-Abstand eingestellt, da sich der sonst übliche Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 5 \text{ cm}$ in Vorversuchen als ungeeignet erwies für die Herstellung hochwertiger a-Si:H-Schichten (vgl. auch die in Abschnitt 5.3 diskutierte Abhängigkeit der Schichtqualität von $d_{\text{Fil-S}}$). Bei den Untersuchungen zur Optimierung der Prozessparameter war nur die Mitte des Substrathalters (Sektor „e“, s. Abschnitt 4.4) mit Substraten bestückt. Zum Teil sind die Experimente aber wiederholt worden, weswegen in den Abb. 5.1 bis 5.3 für einige Depositionsbedingungen mehrere Datenpunkte eingezeichnet sind, die die Reproduzierbarkeit des Hot-Wire-Verfahrens verdeutlichen. Dabei sind die Messfehler der verwendeten Messverfahren vernachlässigbar gegenüber unkontrollierbaren Einflüssen, die sich bei der Beschichtung ergeben und die in der Großflächenanlage, die keine Schleuse hat und daher bei jedem Substratwechsel belüftet werden musste, durch Verunreinigungen noch verstärkt sind. Folglich können die Experimente nur mit relativ großer Streuung in den Materialeigenschaften reproduziert werden. Der *soft start* wurde bei diesen Voruntersuchungen nicht verwendet.

Wie in Abb. 5.1 zu sehen ist, nimmt die Depositionsrate r_{d} stetig zu mit der Filamenttemperatur T_{Fil} . Das Hell-/Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnis $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{D}}$ verbessert sich mit der Filamenttemperatur bis zu einem Wert von $T_{\text{Fil}} \approx 1600 \text{ °C}$ und nimmt dann wieder ab (s. Abb. 5.2). Zumindest für den Prozessgasdruck von $p = 1,06 \text{ Pa}$ wird dieses Optimum deutlich erkennbar durchlaufen. Bei $p = 0,7 \text{ Pa}$ könnte auch ein schwaches lineares Ansteigen des Leitfähigkeitsverhältnisses mit der Filamenttemperatur abgelesen werden. Da aber für diesen Prozessgasdruck nur drei Messpunkte aufgenommen wurden, wird von einer Interpretation dieses Ergebnisses abgesehen. Daher wird nur auf das Optimum des Leitfähigkeitsverhältnisses und den Verlauf der Depositionsrate bei $p = 1,06 \text{ Pa}$ eingegangen. Dieses Verhalten kann wie folgt erklärt

werden: Die Filamenttemperatur bestimmt die Anzahl und Art der Radikale, die durch Dissoziation von Silan an der Filamentoberfläche gebildet werden [40]. Wie schon in Abschnitt 2.3.1 ausgeführt, lässt sich dieser Vorgang unterteilen in eine dissoziative Chemisorption des Silans an der Filamentoberfläche und die anschließende Desorption der entstandenen Si- und H-Atome. Je nach Filamenttemperaturbereich begrenzen dabei die Diffusion zum Filament, die dissoziative Chemisorption am Filament oder die Desorption der Atome von der Filamentoberfläche jeweils die Gesamtreaktion am Filament und damit auch die Depositionsrate. Hier wurde nur der mittlere Filamenttemperaturbereich untersucht, dessen Rate gemäß Abschnitt 2.3.1 durch die dissoziative Chemisorption an einem mit Silizium bedeckten Filament bestimmt ist [74, 79]. Da dieser Vorgang nach Abschnitt 2.3.1 aktiviert und damit temperaturabhängig ist, nimmt die Depositionsrate stetig zu mit der Filamenttemperatur (s. Abb. 5.1).

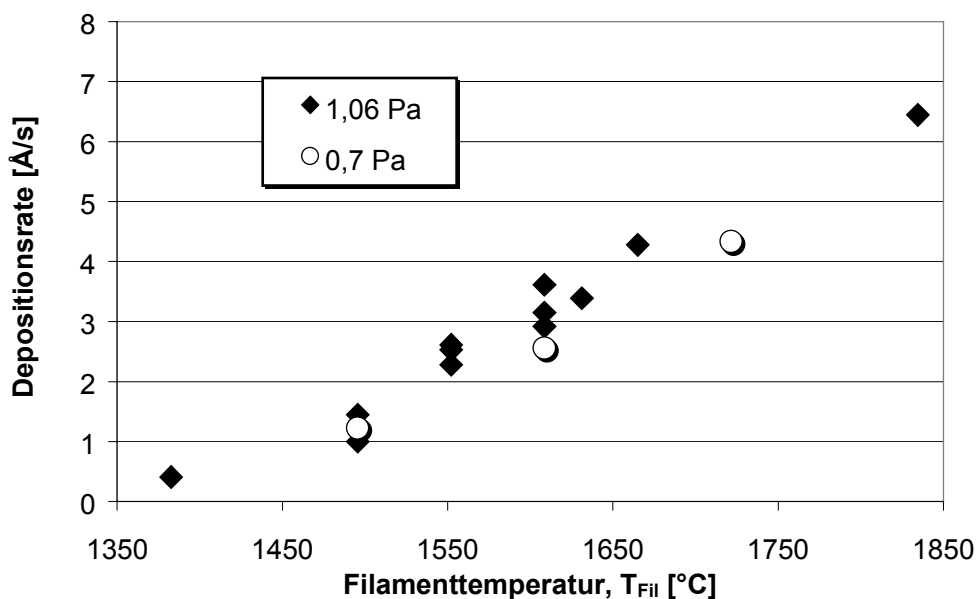


Abb. 5.1: Depositionsrate von α -Si:H-Schichten in Abhängigkeit von der Filamenttemperatur ($F(\text{SiH}_4) = 100 \text{ sccm}$, $T_S = 200 \text{ °C}$, $d_{\text{Fil-S}} = 10,4 \text{ cm}$, $p = 1,06 \text{ Pa}$ (◆) bzw. $0,7 \text{ Pa}$ (○))

Da zur Desorption der Si- und H-Atome sicherlich verschiedene Aktivierungsenergien überwunden werden müssen, desorbieren Si- und H-Atome mit unterschiedlicher Rate (s. Abschnitt 2.3.1). Folglich ändert sich mit abnehmender Filamenttemperatur T_{Fil} das Verhältnis der Si- und H-Atome in der Gasphase. Da Si- und H-

Atome in Gasphasenreaktionen, z.B. mit SiH_4 , zu unterschiedlichen schichtbildenden *Precursor* reagieren (s. Abschnitt 2.3.2), verändern sich mit deren Verhältnis auch die Schichteigenschaften [73]. Denn abhängig vom dominanten *Precursor* in der Gasphase und dessen Einbau in die Schicht entsteht hochwertiges oder minderwertiges Material [45, 83]. Mit niedrigeren Filamenttemperaturen wird es wahrscheinlich, dass zunehmend molekularer Wasserstoff H_2 die Filamentoberfläche verlässt, da dazu weniger thermische Energie, aber zwei benachbarte H-Adatome erforderlich sind [73]. Folglich wird der Anteil an H-Atomen im Gas zu Gunsten von molekularem Wasserstoff vermindert, was das Si/H-Verhältnis zu Gunsten der Si-Atome erhöht. Dies ändert ebenfalls die Gasphasenreaktionen, sodass andere *Precursor* dominieren (z.B. Si_2H_2 (s. Abschnitt 2.3.2)), die sich offenbar nachteilig auf die Schichtqualität auswirken, wie das niedrige Hell-/Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnis $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$ bei niedrigen Filamenttemperaturen zeigt (s. Abb. 5.2).

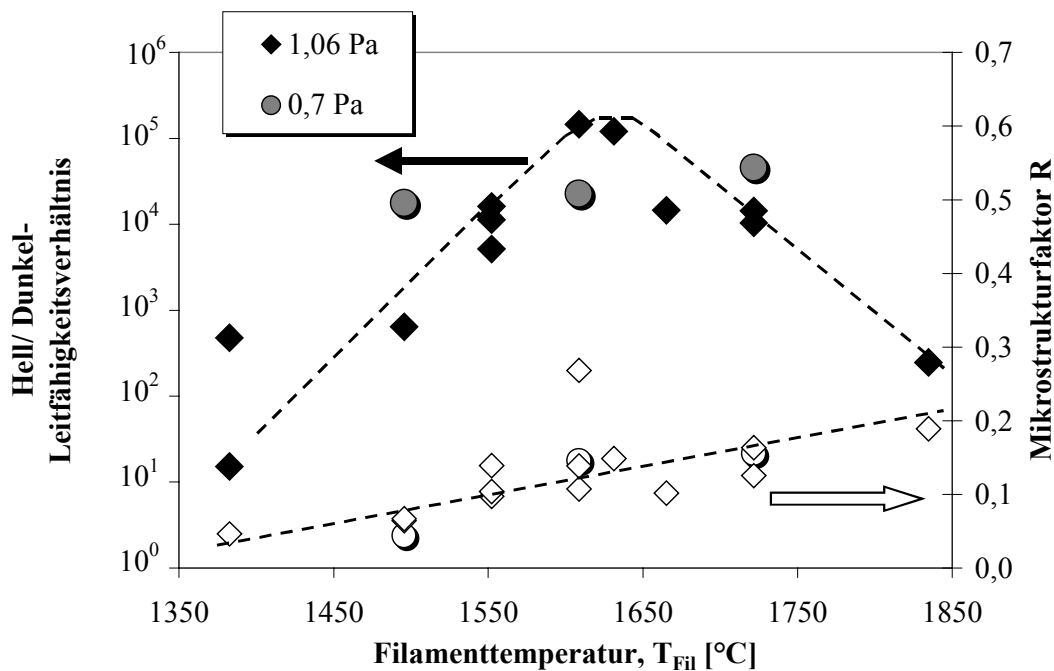


Abb. 5.2: Leitfähigkeitsverhältnis (\blacklozenge , \bullet) und Mikrostrukturfaktor (\diamond , \circ) in Abhängigkeit der Filamenttemperatur ($F(\text{SiH}_4) = 100 \text{ sccm}$, $T_S = 200^\circ\text{C}$, $d_{\text{Fil-S}} = 10,4 \text{ cm}$, $p = 1,06 \text{ Pa}$ (\blacklozenge , \diamond) bzw. $0,7 \text{ Pa}$ (\bullet , \circ))

Für $1350^\circ\text{C} < T_{\text{Fil}} < 1650^\circ\text{C}$ scheint mit zunehmender Filamenttemperatur T_{Fil} die Änderung im Verhältnis der Si- und H-Atome (zu Gunsten der H-Atome) die Bildung von SiH_3 -Radikalen zu begünstigen (s. Abschnitt 2.3.2), wodurch $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$

zunimmt. Im allgemeinen wird SiH_3 als geeignetes schichtbildendes Teilchen angesehen für das Wachstum hochwertiger a-Si:H-Schichten mit niedriger Defektdichte (s. Abschnitt 2.3.3, [99]). Es ist aber auch denkbar, dass eine niedrigere Depositionsrate ($r_d < 3,5 \text{ \AA/s}$, bei niedriger Filamenttemperatur) den Einbau von Verunreinigungen in die wachsende Schicht begünstigt und so die Materialqualität deutlich vermindert. In der betrachteten Großflächenanlage kann das durchaus der Fall sein, da weder Schleuse noch Reinraum vorhanden sind (s. Abschnitt 4.1), sodass bei jedem Substratwechsel Verunreinigungen aus der Luft an den Wänden der Anlage adsorbieren. Bei höheren Filamenttemperaturen, $T_{\text{Fil}} > 1650^\circ\text{C}$, nimmt $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$ ebenfalls ab. Offenbar ist eine ausreichende Menge und das richtige Verhältnis von Si- und H-Radikalen grundlegend für die Abscheidung von qualitativ hochwertigem Material. Allerdings kann auch die hohe Depositionsrate, $r_d > 3,5 \text{ \AA/s}$, die Ursache sein. Denn die Abscheidung mit hoher Rate „friert“ die darunter liegende Struktur ein und verhindert so die Beseitigung des überschüssigen Wasserstoffs und die adequate Umordnung des amorphen Netzwerks (s. Abschnitt 2.3.3). Mit hohen Substrattemperaturen ($T_{\text{S}} = 350^\circ\text{C}$) können allerdings hochwertige Schichten auch mit sehr hohen Raten ($r_d \approx 100 \text{ \AA/s}$) hergestellt werden [32, 33]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Schichten jedoch bei niedrigen Substrattemperaturen ($T_{\text{S}} = 200^\circ\text{C}$) abgeschieden. Dadurch ist die Depositionsrate gegenüber der Verwendung höherer Substrattemperaturen stärker begrenzt, was mit den niedrigeren Diffusionskoeffizienten der *Precursor*-Teilchen auf der Schichtoberfläche sowie mit unterschiedlichen Wachstumsmechanismen erklärt werden kann (s. Abschn. 2.3.3). Ein optimaler Wert für $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$ scheint daher in der Großflächenanlage erreichbar für Depositionsraten, die niedrig genug sind, um die gewünschte Ausbildung des amorphen Netzwerks zu ermöglichen, und hoch genug, um den Einbau von Verunreinigungen zu minimieren.

Die Schichten mit den höchsten Leitfähigkeitsverhältnissen von $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}} \approx 1 \cdot 10^5$ wurden bei einer Filamenttemperatur von $T_{\text{Fil}} \approx 1600^\circ\text{C}$ abgeschieden. Bei dieser Temperatur sind auch die anderen Schichteigenschaften recht gut (bei Schichtdicken von $d \approx 1\text{-}1,2 \text{ \mu m}$): Urbachenergie $E_0 \approx 60 \text{ meV}$, Defektdichte $N_{\text{d(PDS)}} \approx 9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und Mikrostrukturfaktor $R = 0,13$. Dabei ist der Mikrostrukturfaktor über den gesamten untersuchten Bereich zufriedenstellend gut (s. Abb. 5.2), d.h. der Wasser-

stoff wird vorwiegend in SiH-Bindungen eingebaut. Die Urbachenergie (Abb. 5.3) ist dagegen bei niedrigen Filamenttemperaturen deutlich erhöht und nimmt zunächst mit steigender Filamenttemperatur ab bis zu $T_{\text{Fil}} \approx 1550 - 1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Analog zur Variation des Leitfähigkeitsverhältnisses mit T_{Fil} wird ein optimaler Wert bei $T_{\text{Fil}} \approx 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Allerdings bleibt im Gegensatz zum Leitfähigkeitsverhältnis die Urbachenergie für höhere Temperaturen $T_{\text{Fil}} \geq 1600^\circ\text{C}$ konstant $E_0 \approx 60 \text{ meV}$ (s. Abb. 5.3). Die Abnahme der Urbachenergie für $T_{\text{Fil}} < 1600^\circ\text{C}$ könnte, wie oben für das Leitfähigkeitsverhältnis ausgeführt, zurückzuführen sein auf die Änderung von Menge und Verhältnis von Si- und H-Atomen. Denn auch für die Ausbildung eines amorphen Netzwerks, das in Bindungslängen und -winkel dem kristallinen Material möglichst nahe kommt (s. Abschnitt 2.1), könnte das richtige Verhältnis von Si- und H-Radikalen und damit die Bildung geeigneter *Precursor*-Teilchen wesentlich sein. Für höhere Filamenttemperaturen scheint sich das amorphe Netzwerk in dieser Hinsicht nicht mehr signifikant zu verändern, wie die konstante Urbachenergie in diesem Bereich nahe legt. Dies könnte darauf hin deuten, dass in diesem Temperaturbereich weniger eine Veränderung der *Precursor*-Teilchen als vielmehr die ansteigende Depositionsrate ursächlich sein könnte für die Abnahme des Hell-/Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnisses.

Die Defektdichte wiederum nimmt mit steigender Filamenttemperatur leicht ab (s. Abb. 5.3). Da die Defekte jedoch vorwiegend an den Grenzflächen liegen, wie mit CPM-Messungen bestätigt werden konnte ($N_{\text{d(CPM)}} \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), ist hier zu beachten, dass die Schichtdicke bei dieser Untersuchung mit steigender Filamenttemperatur leicht zunimmt und so die leichte Abnahme der Defektdichte allein durch die größere Schichtdicke erklärt werden kann. Denn bei etwas dickeren Schichten liefern die Defekte an der Grenzfläche einen - relativ gesehen - geringeren Beitrag zur gesamten (mit PDS gemessenen) Defektdichte (s. Abschnitt 3.3). Allerdings sind die Defektdichten dieses a-Si:H-Materials insgesamt relativ hoch, gemessen an den Anforderungen für solarzellentaugliches Material, wie es zur Herstellung hochwertiger *pin*-Solarzellen benötigt wird, nämlich $N_{\text{d(PDS)}} < 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [29]. Daher ist zu erwarten, dass die Wirkungsgrade der *pin*-Solarzellen durch die Defektdichte der *i*-Schicht begrenzt sein werden (s. Kap. 7). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Anlage keine Schleuse hat und daher bei jedem Substratwechsel Verunreinigungen,

z.B. Feuchtigkeitsadsorbate aus der Luft aufnimmt, die später in die Schicht eingebaut werden können. Die großen Oberflächen der Anlage, die nicht beheizt werden können, begünstigen zusätzlich die Adsorption von Verunreinigungen. Eine leichte Veränderung der Defektdichte durch Variation der Prozessparameter ist daher - auch bei den weiteren Untersuchungen dieser Arbeit - nicht mehr erkennbar, da durch die Verunreinigungen ohnehin immer relativ hohe Defektdichten vorhanden sind.

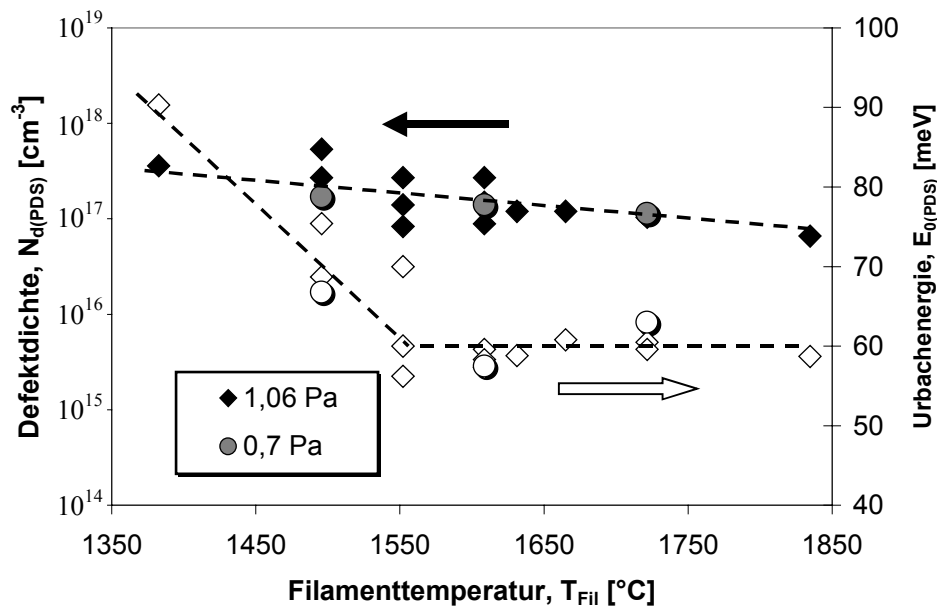


Abb. 5.3: Defektdichte (\blacklozenge , \bullet) und Urbachenergie (\diamond , \circ) in Abhängigkeit von der Filamenttemperatur ($F(\text{SiH}_4) = 100 \text{ sccm}$, $T_S = 200 \text{ °C}$, $d_{\text{Fil-S}} = 10,4 \text{ cm}$, $p = 1,06 \text{ Pa}$ (\blacklozenge , \diamond) bzw. $0,7 \text{ Pa}$ (\bullet , \circ))

Wie den Abb. 5.1 bis 5.3 zu entnehmen ist und auch in einer Druckserie bestätigt werden konnte, hat der Prozessgasdruck im Bereich zwischen 0,6 Pa und 1,33 Pa praktisch keinen Einfluss auf die Schichtqualität oder die Depositionsrates. Lediglich bei der Variation des Leitfähigkeitsverhältnisses mit der Filamenttemperatur könnte - wie schon erwähnt - ein anderer Verlauf für den niedrigeren Prozessgasdruck ($p = 0,6 \text{ Pa}$) abgelesen werden (s. Abb. 5.2), wobei von einer Interpretation dieses Ergebnisses hier abgesehen wird. Die Optimierung des Prozessgasdruckes wurde nicht weiter verfolgt.

5.2 Einfluss des Silanflusses und der Substrattemperatur

Die Variation des Silanflusses $F(\text{SiH}_4)$ zwischen 40 und 150 sccm ergibt eine leichte Zunahme der Depositionsrate mit dem Silanfluss, jedoch keine starken Veränderungen in den Schichteigenschaften, wie in den Abb. 5.4 und 5.5 am Leitfähigkeitsverhältnis $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$, am Mikrostrukturfaktor R und an der Defektdichte $N_{\text{d(PDS)}}$ zu erkennen ist. Dabei betrug $T_{\text{Fil}} \approx 1600 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1,06 \text{ Pa}$, $d_{\text{Fil-S}} = 10,4 \text{ cm}$ und $T_{\text{S}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

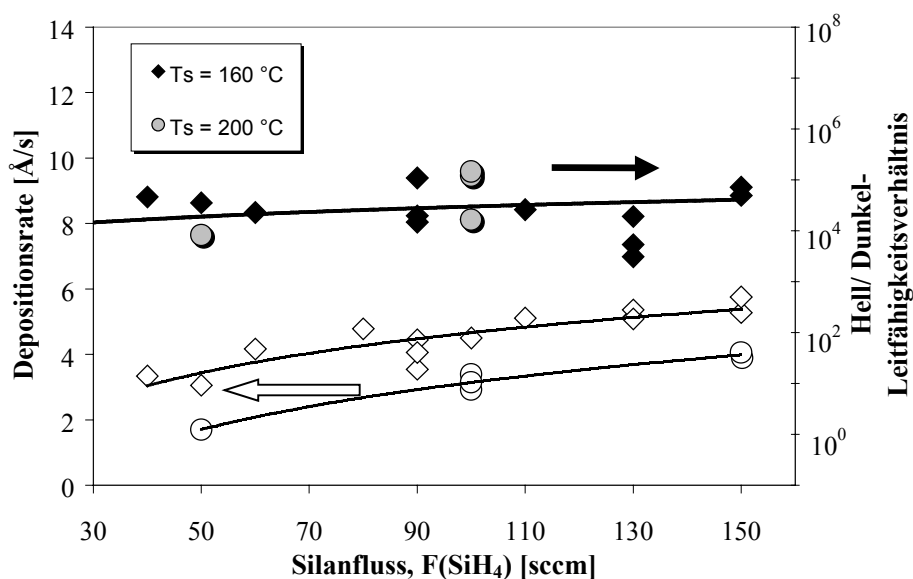


Abb. 5.4: Depositionsrate (\diamond , \circ) und Leitfähigkeitsverhältnis (\blacklozenge , \bullet) in Abhängigkeit vom Silanfluss ($T_{\text{Fil}} \approx 1600 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1,06 \text{ Pa}$, $d_{\text{Fil-S}} = 10,4 \text{ cm}$, $T_{\text{S}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ (\blacklozenge , \diamond) bzw. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (\bullet , \circ))

Aus der geringen Abhängigkeit der Depositionsrate vom Silanfluss und dessen vernachlässigbaren Einfluss auf die Schichtqualität lässt sich schließen, dass gerade im so genannten Sättigungs-Regime gearbeitet wird. Das Sättigungs-Regime zeichnet sich dadurch aus, dass reichlich Silan vorhanden ist, mit dem die am Filament erzeugten Si- und H-Atome zu geeigneten schichtbildenden Teilchen reagieren können (im Unterschied zur so genannten Verarmungszone, bei der nicht genügend Silan für die Gasphasenreaktionen zur Verfügung steht, was sich auch in einer deutlich abfallenden Schichtqualität zeigt [83]).

Der Einfluss der Substrattemperatur T_{S} auf die Schichtqualität wurde nur in einem sehr begrenzten Temperaturbereich, $160 \text{ }^\circ\text{C} < T_{\text{S}} < 200 \text{ }^\circ\text{C}$, untersucht. Denn für die

Herstellung von *pin*-Solarzellen können keine Substrattemperaturen über 200°C verwendet werden, ohne den TCO/*p*-Grenzflächenbereich der verwendeten Substrate zu schädigen [22], und als untere Grenze kann aufgrund der Heizleistung der Filamente nicht weniger als 160°C eingestellt und über die gesamte Dauer der Deposition konstant gehalten werden. Im untersuchten Bereich bewirkt eine geringere Substrattemperatur T_S eine leichte Zunahme der Depositionsrate, hat aber keinen erkennbaren Effekt auf die Schichtqualität.

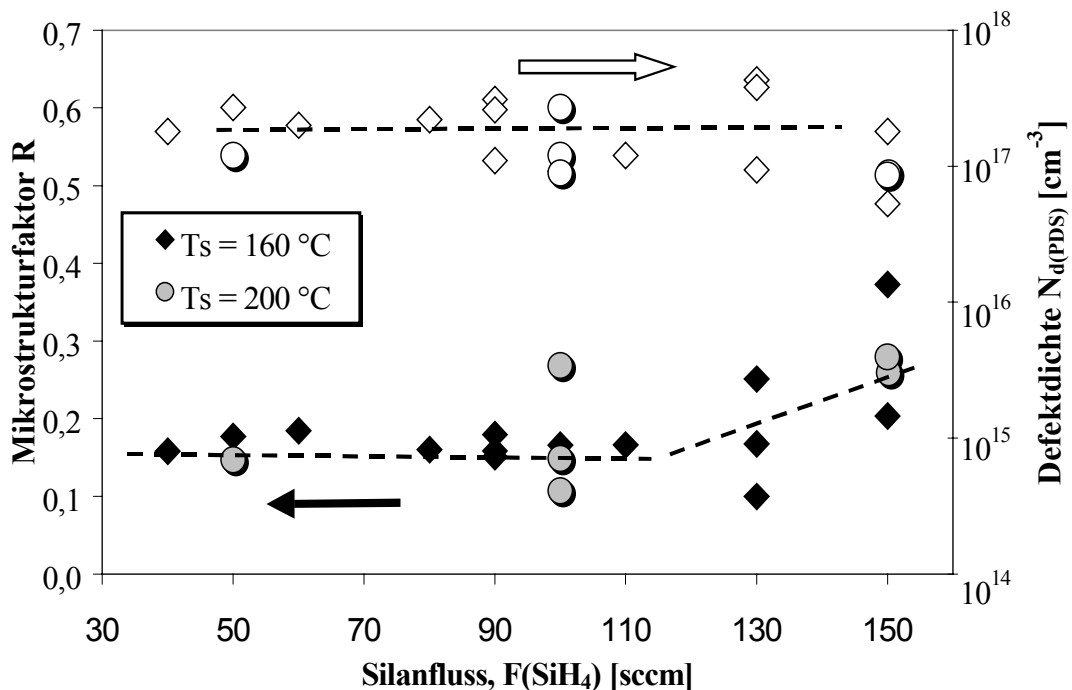


Abb. 5.5: Mikrostrukturfaktor (\blacklozenge , \bullet) und Defektdichte (\diamond , \circ) in Abhängigkeit vom Silanfluss ($T_{Fil} \approx 1600^\circ\text{C}$, $p = 1,06 \text{ Pa}$, $d_{Fil-S} = 10,4 \text{ cm}$, $T_S = 160^\circ\text{C}$ (\blacklozenge , \diamond) bzw. 200°C (\bullet , \circ))

5.3 Optimierung des Filament-Substrat-Abstands

Unter Verwendung der Parameter, die in den vorangegangenen Abschnitten 5.1 und 5.2 optimiert worden sind hinsichtlich der Materialqualität in der Mitte (Sektor „e“) des Substrathalters, sollte nun ein optimaler Filament-Substrat-Abstand d_{Fil-S} gefunden werden. Dabei wurde nicht nur die Änderung der Depositionsrate und der Schichteigenschaften mit d_{Fil-S} , sondern auch der Einfluss auf die Uniformität dieser

beiden Größen untersucht. Dazu wurden alle neun Sektoren „a“ bis „i“ des Substrathalters (s. Abb. 4.4) mit Substraten bestückt und das darauf abgeschiedene Material charakterisiert. Der Abstand zwischen Filamentgitter und Substrat, $d_{\text{Fil-S}}$, wurde durch Versetzen des Filamentgitters zwischen 3,8 cm und 10,4 cm variiert. Dieser Bereich war durch die Abmessungen der Kesselanlage vorgegeben. Gasdusche und Substrat hatten stets den maximal möglichen Abstand von $d_{\text{G-S}} = 11,8$ cm voneinander. Die Beschichtungen wurden mit dem *soft start* [29, 31] begonnen (s. Tab. 5.1, S. 71). In den Diagrammen 5.6 und 5.7 sind die Depositionsrate r_d , das Leitfähigkeitsverhältnis $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$ und der Mikrostrukturfaktor R in Abhängigkeit von $d_{\text{Fil-S}}$ aufgetragen. Dabei sind für jeden Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ alle neun Messpunkte der neun Sektoren ungeachtet ihrer Position berücksichtigt und in Form von Mittelwerten und Standardabweichungen angegeben. Die Uniformität der Schichtdicke wird eigens in den Abschnitten 6.1 und 6.3 diskutiert, wobei mit Hilfe der Reflexionsspektrometrie (s. Abschnitt 3.5) die gesamte Substratfläche vermessen wurde. In gleicher Weise sind das Leitfähigkeitsverhältnis $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$ sowie der Mikrostrukturfaktor R als Funktion des Filament-Substrat-Abstandes $d_{\text{Fil-S}}$ in Abb. 5.7 in Form von Mittelwerten und Standardabweichungen angegeben, da einige Experimente wiederholt wurden und mit dieser Art der Darstellung die Übersichtlichkeit gewahrt bleibt. Indem einige Experimente wiederholt wurden, wurde deutlich, dass die Streuung (Standardabweichung) in den Materialeigenschaften nicht mit $d_{\text{Fil-S}}$ korreliert ist. Vielmehr scheinen unkontrollierbare Verunreinigungen und Einflüsse eine Rolle zu spielen, die offenbar darauf zurückzuführen sind, dass keine Schleuse zur Verfügung steht. Schon bei den Untersuchungen, bei denen die Materialparameter nur in der Mitte des Substrathalters bestimmt wurden (Abschnitte 5.1 und 5.2), ergaben sich Abweichungen zwischen den einzelnen Messpunkten, wenn Experimente wiederholt wurden, was ebenfalls auf unkontrollierbare Einflüsse durch Verunreinigungen hindeutet. Beispiele zur tatsächlichen Streuung der Schichteigenschaften über der Substratfläche sind in Kapitel 6 gezeigt.

Mit wachsendem $d_{\text{Fil-S}}$ nimmt die Depositionsrate zunächst deutlich ab, ist in einem Bereich von $6,2 \text{ cm} < d_{\text{Fil-S}} < 9,4 \text{ cm}$ relativ konstant und fällt zum größten Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}} = 10,4 \text{ cm}$ weiter ab (s. Abb. 5.6). Dieser Verlauf ist nicht unmittelbar verständlich: das Verhältnis von $d_{\text{Fil-S}}$ zur mittleren freien Weglänge Λ

bestimmt die Zahl der zwischenmolekularen Stöße, die die am Filament gebildeten Radikale durchschnittlich erleiden, bevor sie das Substrat erreichen. Dabei ist die mittlere freie Weglänge Λ gemäß Gl. (2.6) abhängig von der Temperatur und dem Druck des Prozessgases (s. Abschnitt 2.3.2). Da die Gasphase zum überwiegenden Teil aus Silan besteht, ist es am wahrscheinlichsten, dass die Radikale - vom Filament kommend - mit Silan stoßen. Stöße zwischen unterschiedlichen Molekülen (A und B) werden bei der Bestimmung der mittleren freien Weglänge Λ dadurch berücksichtigt, dass der Stoßquerschnitt σ_T aus den Moleküldurchmessern d_A und d_B wie folgt berechnet wird [84]:

$$\sigma_T = \frac{\pi}{4}(d_A + d_B)^2 \quad (5.1)$$

Die so berechneten mittleren freien Weglängen betragen beispielsweise bei einem Prozessgasdruck von $p = 1,06$ Pa und einer Gastemperatur von $T = 300$ °C für Stöße zwischen zwei SiH_4 -Molekülen $\Lambda = 1,3$ cm, für Stöße von Si-Atomen mit SiH_4 $\Lambda = 2$ cm und für Stöße von atomarem Wasserstoff mit Silan $\Lambda = 4$ cm.

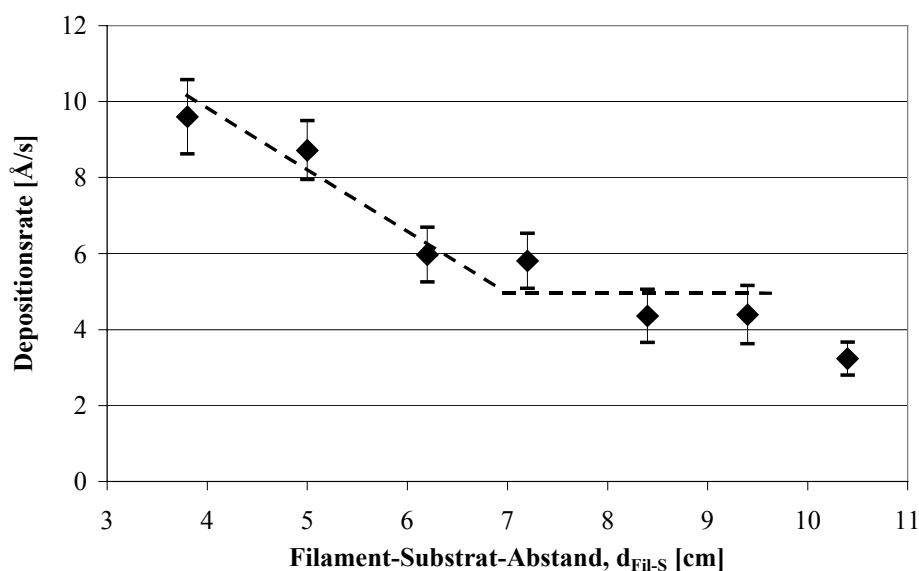


Abb. 5.6: Depositionsrate von *a*-Si:H-Schichten in Abhängigkeit vom Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$, angegeben in Form von Mittelwerten und Standardabweichungen ($F(\text{SiH}_4) = 100$ sccm, $p = 1,06$ Pa, $T_{\text{Fil}} \approx 1600$ °C (soft start), $T_S = 200$ °C)

Demnach können bei sehr kleinen Abständen $d_{\text{Fil-S}}$ (und niedrigem Druck) hochreaktive Si-Atome, die durch Dissoziation am Filament entstanden sind, stoßfrei das Substrat erreichen und aufgrund ihres hohen Haftkoeffizienten mit großer Rate deponieren. Vergrößern von $d_{\text{Fil-S}}$ führt dazu, dass diese Radikale mit großem Haftkoeffizienten eine steigende Anzahl von Stößen auf dem Weg zum Substrat erleiden und dadurch zunehmend zu *Precursor*n mit geringerem Haftkoeffizienten reagieren. Folglich nimmt die Depositionsrate ab bis $d_{\text{Fil-S}} \approx 6$ cm. Bei diesem Abstand scheint die Zahl der Stöße ausreichend zu sein, die hochreaktiven Radikale in Gasphasenreaktionen effektiv abzufangen. Im Bereich recht konstanter Depositionsrate ($6,2 \text{ cm} < d_{\text{Fil-S}} < 9,4 \text{ cm}$) scheinen sich die gebildeten *Precursor*-Teilchen bezüglich ihres Haftkoeffizienten nicht mehr signifikant zu ändern. Auch der Abstand zwischen der Gaszugabe und dem Filamentgitter scheint die Adsorption und Dissoziation der Silanmoleküle an der Filamentoberfläche in diesem Bereich kaum zu beeinflussen. Allerdings könnte das Abfallen der Rate für $d_{\text{Fil-S}} > 9,4$ cm auf den geringen Abstand zwischen Gaszugabe und Filamentgitter von dann nur 1,4 cm zurückzuführen sein. Da das Silangas mit einer gewissen Geschwindigkeit aus den Bohrungen in die Reaktorkammer austritt, könnten durch den geringen Abstand zum Filamentgitter die Adsorption der SiH_4 -Moleküle an den Filamenten und damit ihre Dissoziation behindert werden, wodurch schließlich die Depositionsrate sinkt.

In Abb. 5.7 ist das Hell-/Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnis $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$ und der Mikrostrukturfaktor R als Funktion des Filament-Substrat-Abstands $d_{\text{Fil-S}}$ gezeigt. Während der Mikrostrukturfaktor mit zunehmendem $d_{\text{Fil-S}}$ tendenziell leicht abnimmt, durchläuft $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$ bei $d_{\text{Fil-S}} \approx 8,4$ cm ein ausgeprägtes Optimum. Dieser optimale Abstand, wie er hier erhalten wird, weicht von den bisherigen Erfahrungen mit Laboranlagen der Arbeitsgruppe ab, bei denen $d_{\text{Fil-S}} \approx 5$ cm optimal war [29, 82], und auch von Untersuchungen, die für das Produkt aus Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ und Prozessgasdruck p einen optimalen Wert von $d_{\text{Fil-S}} \cdot p \approx 4$ bzw. $6 \text{ Pa} \cdot \text{cm}$ [45, 83] empfehlen (s. Abschnitt. 2.3.2), was einem Abstand von $d_{\text{Fil-S}} \approx 4$ bzw. 6 cm bei den hier verwendeten Drücken entspräche.

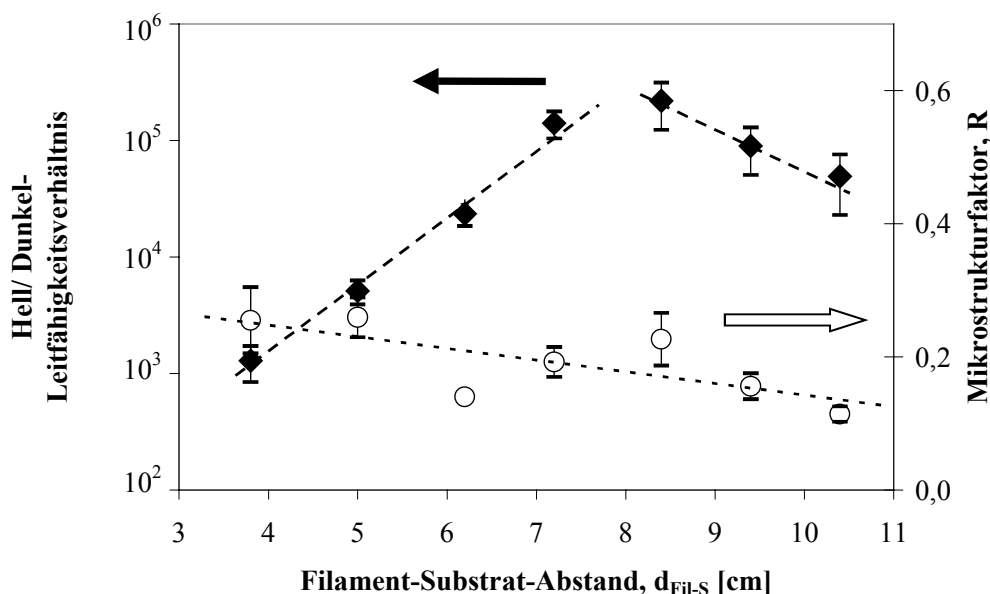


Abb. 5.7: Leitfähigkeitsverhältnis (\blacklozenge) und Mikrostrukturfaktor (\circ) von $a\text{-Si:H}$ -Schichten in Abhängigkeit vom Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$, angegeben in Form von Mittelwerten und Standardabweichungen ($F(\text{SiH}_4) = 100 \text{ sccm}$, $p = 1,06 \text{ Pa}$, $T_{\text{Fil}} \approx 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ (soft start), $T_S = 200 \text{ }^\circ\text{C}$)

Dieser Unterschied kann mit der größeren Drahtoberfläche und den dichter arrangierten Filamenten in der Großflächenanlage zusammenhängen. Durch die Größe der Drahtoberfläche ist (gemeinsam mit der Filamenttemperatur) die Anzahl der Si- und H-Atome festgelegt, die durch Dissoziation des SiH_4 -Moleküls an der Filamentoberfläche gebildet werden (s. auch die Abschnitte 5.1 und 2.3.1). Der Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ bestimmt (gemeinsam mit der mittleren freien Weglänge Λ der Teilchen) die Zahl der Stöße auf dem Weg zum Substrat und beeinflusst so die Entstehung schichtbildender Teilchen durch Gasphasenreaktionen. Da Si- und H-Atome z.B. mit SiH_4 zu unterschiedlichen Spezies reagieren, werden durch beide Größen, Drahtoberfläche und $d_{\text{Fil-S}}$, die Anzahl und Art der *Precursor*-Teilchen und damit die Schichtqualität beeinflusst [45, 83]. Bei sehr kleinen $d_{\text{Fil-S}}$ (oder sehr niedrigem Druck) erreichen hochreaktive Si-Atome mit hohem Haftkoeffizienten stoßfrei das Substrat. Dann wächst sehr schlechtes Material auf, erkennbar an den geringen $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$ -Werten für kleine $d_{\text{Fil-S}}$. Bei großen $d_{\text{Fil-S}}$ (oder hohem Druck) könnten Radikal-Radikal-Reaktionen einsetzen, wodurch zunehmend langkettige *Precursor* gebildet würden [45, 83], die eine geringe Mobilität an der

Wachstumsoberfläche aufweisen und daher zu geringer Materialqualität führen, erkennbar am niedrigen Hell-/Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnis und am hohen Mikrostrukturfaktor [45, 83]. Da aber der Mikrostrukturfaktor in den vorliegenden Experimenten mit zunehmendem $d_{\text{Fil-S}}$ stetig abnimmt (s. Abb. 5.7), scheinen Radikal-Radikal-Reaktionen im untersuchten Bereich von $d_{\text{Fil-S}}$ nicht stattzufinden. Allerdings erhöhen die dichter gepackten Filamente die Wahrscheinlichkeit, dass die Radikale vom Filament kommend untereinander reagieren, was die Reaktionen in der Gasphase in komplizierter Weise verändern kann. Offensichtlich ist ein größerer Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ erforderlich, um diese Veränderungen der Gasphasenreaktionen zu kompensieren und die Abscheidung hochwertiger Schichten zu ermöglichen.

Möglicherweise spielt auch der atomare Wasserstoff eine Rolle. Dieser hat im Gasmisch die höchste mittlere freie Weglänge, ungefähr das Doppelte der mittleren freien Weglänge eines Si-Atoms, wie oben berechnet wurde. Daher ist zu erwarten, dass bis zu einem gewissen Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ Wasserstoffatome die Wachstumsoberfläche erreichen. Im allgemeinen wird atomarem Wasserstoff eine positive Wirkung bei der Ausbildung des amorphen Netzwerks zugeschrieben, indem er polymere SiH_x -Gruppen entfernt und damit gestresste Bindungen (*weak bonds*) beseitigt [83, 103, 104] (s. Abschnitt 2.3.3). Möglicherweise wirkt sich daher der atomare Wasserstoff bis zu einem Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} \approx 8,4$ cm im obigen Sinne positiv aus auf die Schichtqualität. Bei größeren Abständen $d_{\text{Fil-S}} > 8,4$ cm würde demnach die Abnahme des Hell-/Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnisses damit zu erklären sein, dass der atomare Wasserstoff die Wachstumsoberfläche nicht mehr in ausreichender Menge erreicht und somit das amorphe Netzwerk nicht mehr verbessern kann, wie es bei den verwendeten niedrigen Substrattemperaturen erforderlich wäre. Aufgrund der größeren Drahtoberfläche und der dichter arrangierten Filamente in der Großflächenanlage könnte sich möglicherweise die Temperatur des Gases erhöhen, was größere mittlere freie Weglängen zur Folge hätte (s. Gl. 2.6). Das hieße, dass sowohl die schädigenden Si-Atome als auch die positiv wirkenden H-Atome größere Strecken auf dem Weg zum Substrat zurücklegen könnten, wodurch der optimale Filament-Substrat-Abstand vergrößert würde.

Die Drahtoberfläche bestimmt gleichzeitig die emittierte Strahlungswärme, die sich negativ auf die Qualität der a-Si:H-Schicht auswirken kann, indem durch die Wärme

gebundener Wasserstoff aus der aufwachsenden Schicht herausgelöst wird und unpassivierte freie Valenzbindungen (*dangling bond*-Defekte) zurücklässt [150]. Aufgrund der größeren Filamentoberfläche und der relativ dicht gepackten Filamente, ist die vom Filamentgitter emittierte Strahlungswärme bei diesem Aufbau relativ groß. Durch einen größeren Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ können die Strahlungswärme des Filamentgitters und ihr möglicherweise negativer Einfluss auf die Schichtqualität reduziert werden. Denn die von einem geraden Filament der Länge L auf das Substrat

übertragene Strahlungswärme verhält sich proportional zu $\left[\frac{L}{\left(\frac{L}{2}\right)^2 + d_{\text{Fil-S}}^2} + \frac{\pi/2}{d_{\text{Fil-S}}} \right]$,

wie aus dem Stefan-Boltzmann-Gesetz für die Strahlungswärmeübertragung hergeleitet werden kann (s. Anhang A, [151], [152]). Interessanterweise verbessert sich zwar der Mikrostrukturfaktor R mit zunehmendem Abstand $d_{\text{Fil-S}}$, das Leitfähigkeitsverhältnis $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$ durchwandert aber bei $d_{\text{Fil-S}} \approx 8,4$ cm ein Optimum und nimmt dann wieder ab (s. Abb. 5.7). Möglicherweise wirkt sich eine gewisse Strahlungswärme vom Filament auf das Substrat vorteilhaft aus auf die Schichtqualität, was nicht erkennbar ist am Verlauf des Mikrostrukturfaktors, aber gut sichtbar an der Variation von $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$ mit $d_{\text{Fil-S}}$ (s. Abb. 5.7). Eventuell spielt hier die Verwendung unterschiedlicher Substrate, Corning Glas 7059 für die Leitfähigkeitsmessung und kristallines Silizium für die Bestimmung des Mikrostrukturfaktors (s. Abschnitt 4.4), eine Rolle. Tatsächlich kann eine gewisse Strahlungswärme vom Filament auf das Substrat einen positiven Einfluss haben. Denn eine erhöhte Temperatur der aufwachsenden Schicht begünstigt die Diffusion der *Precursor* auf dieser Schicht und damit die Absättigung von *dangling bonds* und auch die Beseitigung von überschüssigem Wasserstoff zur Bildung des amorphen Netzwerks (s. Abschnitt 2.3.3). Um den passivierenden Wasserstoff aus der aufwachsenden Schicht herauszulösen und dadurch *dangling bond*-Defekte zu erzeugen, sind nach J. Robertson [103] Substrattemperaturen von mehr als 400°C erforderlich - Temperaturen, die an der Schichtoberfläche allenfalls bei sehr geringen Abständen $d_{\text{Fil-S}}$ erreicht werden. Wahrscheinlich ist für diese geringen Abstände $d_{\text{Fil-S}}$ aber von größerer Bedeutung, dass Si-Atome mit großem Haftkoeffizienten - wie oben beschrieben - das Substrat erreichen und die Schichtqualität zerstören.

Die Defektdichte $N_{d(PDS)}$ ändert sich im untersuchten Bereich von d_{Fil-S} praktisch nicht. Da das Leitfähigkeitsverhältnis bei $d_{Fil-S} = 8,4$ cm ein Optimum hat mit $\sigma_{Ph}/\sigma_D = (3,6 \pm 2,4) \cdot 10^5$ und der Mikrostrukturfaktor bei diesem Abstand mit $R = 0,18 \pm 0,08$ ebenfalls sehr gut ist, wird $d_{Fil-S} = 8,4$ cm als optimaler Abstand für unsere Großflächenanlage betrachtet. Die weiteren experimentellen Untersuchungen werden daher bei diesem Filament-Substrat-Abstand durchgeführt.

6 Untersuchungen zur Uniformität der großflächigen Abscheidung

Nachdem ein geeigneter Parametersatz gefunden war, bei dem a-Si:H-Schichten mit guter Qualität und Uniformität der opto-elektronischen Eigenschaften abgeschieden werden können (s. Kap. 5), wurde der Einfluss der Filamentgeometrie und der Gestaltung der Gaszuführung auf die Uniformität und Qualität der Schichten auf einer Fläche von 30 x 30 cm² untersucht. Dabei wurde der Einfluss verschiedener Filamentanordnungen und unterschiedlicher Gaszuführungsgeometrien sowohl in Experimenten demonstriert als auch mit Hilfe von Rechnungen simuliert.

6.1 Einfluss der Filamentanordnung auf die Uniformität der Schichtdicke

Um den Einfluss der Filamentanordnung auf die Uniformität der Schichtdicke und die Materialqualität zu untersuchen, wurde der Abstand zwischen den Filamenten, d_{Fil} , und damit auch die Anzahl der Filamente, n_{Fil} , variiert. Der Filament-Substrat-Abstand war dabei konstant $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm, das Silangas wurde – wie bisher - über die Gasdusche Typ I (s. Abschnitt 4.3) zugegeben. Zur Bestimmung der Schichtdicken-Uniformität wurden 30 x 30 cm² große Glas/TCO-Substrate eingesetzt, die mit Hilfe der Reflexions-Spektrometrie (s. Abschnitt 3.5) auf der gesamten Substratfläche vermessen wurden. In Abb. 6.1 ist der Verlauf der normierten Schichtdicke entlang des Substrats (quer zu den Filamenten) für verschieden große Abstände d_{Fil} zwischen den Filamenten dargestellt. Wenn d_{Fil} ungefähr halb so groß ist wie der Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$, ist keine Inhomogenität in der Schichtdicke erkennbar, die vom Filamentgitter verursacht sein könnte. Um gute Schichtdicken-Uniformität erzielen zu können, ist demnach offenbar dieser Zusammenhang beim Design des Filamentgitters zu beachten: $d_{\text{Fil}} \approx d_{\text{Fil-S}} / 2$. Folgende zwei Einflüsse des Filamentgitters sind denkbar, auf denen diese Anforderung an die Filamentanordnung beruhen könnte: Einerseits ist eine geeignete räumliche Verteilung im Teilchenfluss der Si- und H-Atome, die durch Dissoziation von Silan an der Filamentoberfläche gebildet werden [40], erforderlich. In Gasphasenreaktionen, vor allem mit Silan, reagieren diese nämlich zu schichtbildenden *Precursor*-Teilchen [73] (s. Abschnitt

2.3.2 und 5.1.), deren räumliche Verteilung sicherlich die Schichtdicken-Uniformität beeinflusst. Andererseits müssen die Temperaturgradienten am Substrat minimiert werden, besonders um hinsichtlich der Materialqualität uniforme Schichten herstellen zu können. Diese Temperaturgradienten werden durch die vom Filamentgitter emittierte Strahlungswärme und die konduktive Wärmeübertragung durch die vom Filament kommenden Radikale bestimmt.⁴³ Eine homogene Verteilung im Teilchenfluss dieser Radikale, die vom Filament kommend Wärme auf das Substrat übertragen, stellt daher - neben der Uniformität der Abscheiderate - auch die Minimierung der durch Konduktion verursachten Temperaturgradienten am Substrat sicher.

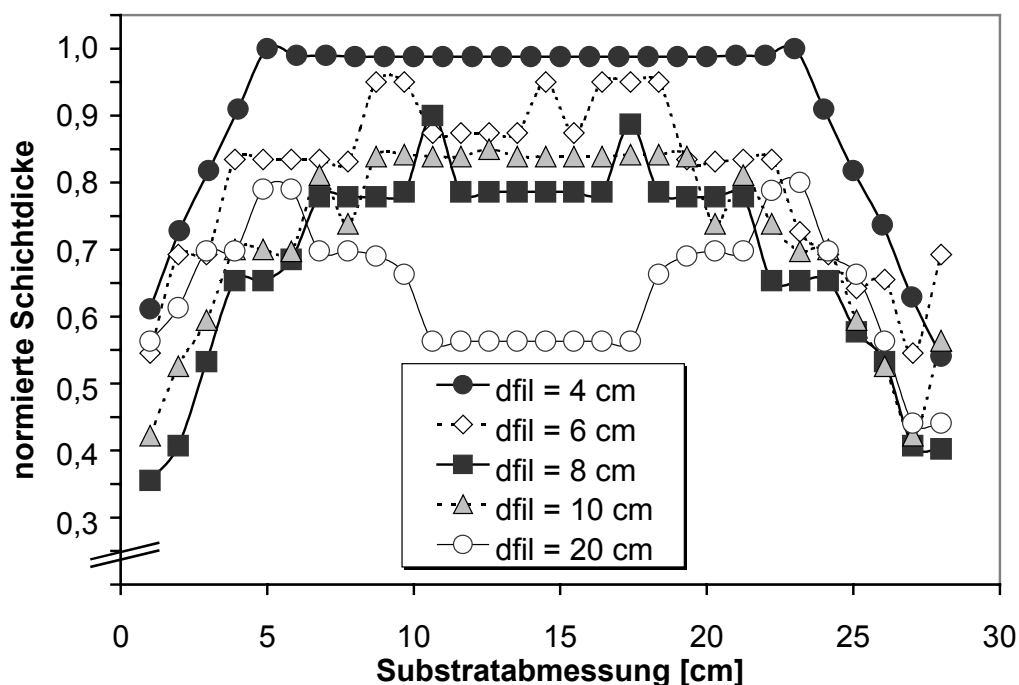


Abb. 6.1: Normierte Schichtdicke als Funktion des Abstands zwischen den Filamenten d_{Fil} . Der Filament-Substrat-Abstand ist $d_{Fil-S} = 8,4$ cm. (Die Kurven mit $d_{Fil} = 6$ cm – 20 cm sind zur übersichtlicheren Darstellung jeweils ein wenig in Ordinateenrichtung nach unten verschoben)

In Simulationsrechnungen wurde die räumliche Verteilung dieser Radikale für verschiedene Filamentanordnungen untersucht. Prinzipiell muss das Hot-Wire-CVD-

⁴³ Konvektive Wärmeübertragung ist aufgrund der sehr niedrigen Prozessgasdrücke (1,06 Pa) auszuschließen.

Verfahren zur Herstellung von solarzellentauglichem a-Si:H-Material im „Übergangsbereich“ betrieben werden, für den die Knudsenzahl $0,1 < Kn < 100$ ist (s. Abschnitt 2.4). Es finden also Stöße der Gasmoleküle untereinander statt, aber nur in geringer Zahl, sodass nur direkte, physikalische Simulationsmethoden, wie die *Direct Simulation Monte Carlo*-Methode [48] anwendbar sind (s. die Abschnitte 2.4 und 8). Diese *DSMC*-Simulationsrechnungen sind jedoch sehr komplex und aufwändig, sodass der Einfachheit wegen zunächst Stoßfreiheit angenommen wurde, auch wenn die Radikale tatsächlich einige Male stoßen, bevor sie vom Filament kommend das Substrat erreichen. Außerdem werden Gasgeschwindigkeit, laterale Diffusion sowie Gasphasenreaktionen vernachlässigt. Die Zulässigkeit dieser Vernachlässigungen wird beim Vergleich der experimentellen mit den Simulationsergebnissen diskutiert.

Der differentielle Radikalfluss von der Filamentoberfläche zu einer differentiellen Substratfläche dA verhält sich dann proportional zu einem Geometriefaktor, $F_{\text{Fil-S}}$, der abhängig ist vom Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$, der Filamentlänge L und dem Filamentdurchmesser d_f [152]. Hier wird der Geometriefaktor $F_{\text{Fil-S}}$ für ein gerades Filament hergeleitet, dessen Mitte die Koordinaten $(0,0, d_{\text{Fil-S}})$ hat (s. Abb. 6.2). Dabei ist die Position des differentiellen Filamentelements definiert durch den Abstand x von der Mitte des Filaments und die Flächennormale \vec{n}_2 des Filaments. Der Verbindungsvektor zwischen dem differentiellen Filamentelement und der differentiellen Substratfläche dA wird mit \vec{h} bezeichnet; \vec{n}_f ist der Normalenvektor des Filaments in der Ebene, die \vec{h} und die Mitte des Filaments enthält. Die Normalenvektoren \vec{n}_2 und \vec{n}_f schließen den Winkel φ ($0 \leq \varphi \leq \pi$) ein. Da \vec{h} viel größer ist als der Filamentdurchmesser d_f , kann die Abhängigkeit des Geometriefaktors $F_{\text{Fil-S}}$ vom Winkel φ durch Integration über ein zylindrisches Element der Fläche $\frac{\pi \cdot d_f}{2}$ berücksichtigt werden. Dann ergeben sich folgende Gleichungen für den Geometriefaktor $F_{\text{Fil-S}}$:

$$F_{\text{Fil-S}} = \int_{-L/2}^{L/2} \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot d_f \cdot dx}{\pi \cdot h^2} \quad (6.1)$$

mit
$$\cos \alpha = \frac{d_{\text{Fil-S}}}{h} \quad (6.2)$$

$$\cos \beta = \frac{(d_{\text{Fil-S}}^2 + Y^2)^{0,5}}{h} \quad (6.3)$$

und
$$h = [(x - X)^2 + Y^2 + d_{\text{Fil-S}}^2]^{0,5} \quad (6.4)$$

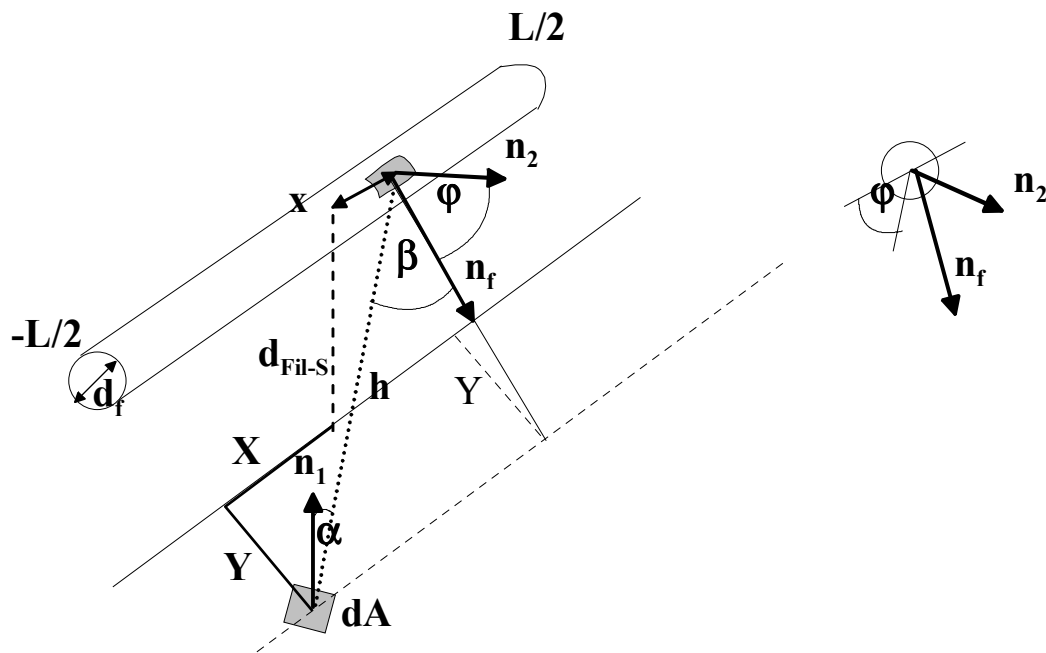


Abb. 6.2: Schematische Darstellung zur Berechnung des Geometriefaktors $F_{\text{Fil-S}}$, der ein Maß ist sowohl für den Radikalfluss als auch für die übertragene Strahlungswärme vom Filament zu einer differentiellen Substratfläche dA .

Mit diesen Gleichungen kann der Geometriefaktor $F_{\text{Fil-S}}$, der ein Maß ist für den Radikalfluss vom Filament, ortsabhängig für jede Position auf dem Substrat berechnet werden. Durch Superposition mehrerer Filamente wurde für verschiedene Filamentanordnungen, d.h. für verschiedene Abstände d_{Fil} zwischen den Filamenten, die räumliche Verteilung von $F_{\text{Fil-S}}$ bestimmt, wobei jeweils der Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ variiert wurde. Aus diesen Berechnungen geht hervor, dass der Zusammenhang $d_{\text{Fil}} \approx d_{\text{Fil-S}}/1,5$ zwischen dem Filament-Filament-Abstand d_{Fil} und

dem Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ erfüllt sein muss, damit die vom Filament kommenden Radikale gleichmäßig verteilt das Substrat erreichen. Beispielhaft ist in Abb. 6.3 der Geometriefaktor $F_{\text{Fil-S}}$ entlang des Substrats (Koordinate Y , $X = 0$) für verschiedene Abstände zwischen den Filamenten d_{Fil} beim konstanten Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 6$ cm gezeigt. Diese Ergebnisse wurden ausgewählt, da der Verlauf des Geometriefaktors entlang des Substrats für die verschiedenen Filamentanordnungen am deutlichsten und übersichtlichsten zu erkennen ist.

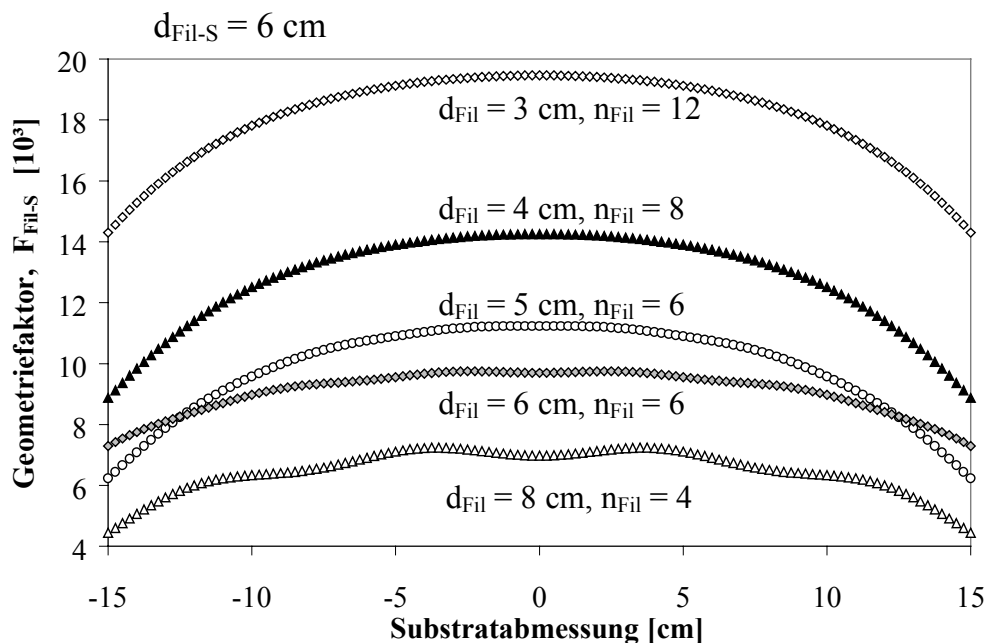


Abb. 6.3: Geometriefaktor $F_{\text{Fil-S}}$ für verschiedene Abstände d_{Fil} zwischen den Filamenten (bei konstantem Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 6$ cm)

Erst bei einem Abstand von $d_{\text{Fil}} = 4$ cm zwischen den Filamenten sind - im Gegensatz zu größeren Filament-Filament-Abständen - keine Erhöhungen (Oszillationen) in der Verteilung des Geometriefaktors $F_{\text{Fil-S}}$ entlang des Substrats erkennbar, die auf den Einfluss der Filamente zurückzuführen sind. Schon für den etwas größeren Abstand $d_{\text{Fil}} = 5$ cm sind solche Erhöhungen, wenn auch nur schwach, erkennbar - die Filamente werden also direkt abgebildet. Der unterschiedliche Randabfall für verschiedene Filamentanordnungen wird hier bewusst nicht in die Diskussion einbezogen, da er auf die Position der äußersten Filamente und nicht auf den Filament-Filament-Abstand d_{Fil} zurückzuführen ist. Beispielsweise haben bei der Filamentanordnung mit $d_{\text{Fil}} = 6$ cm die äußersten Filamente einen Abstand von 30 cm, d.h. sie

liegen den Substraträndern genau gegenüber, während sich für $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ eine Filamentanordnung ergibt, bei der die äußersten Filamente um jeweils 2 cm zur Substratmitte hin verschoben sind, was zu einem stärkeren Abfallen des Geometriefaktors an den Substraträndern führt. In Abb. 6.3 wird außerdem deutlich, dass der Radikalfluss vom Filament zum Substrat mit abnehmendem Abstand zwischen den Filamenten d_{Fil} zunimmt, erkennbar am größeren Wert des Geometriefaktors $F_{\text{Fil-S}}$ für kleinere Abstände d_{Fil} zwischen den Filamenten.

Die vom Filamentgitter emittierte Strahlungswärme kann analog dem Radikalfluss vom Filament zum Substrat behandelt werden, d.h. es gelten die oben hergeleiteten Gleichungen (6.1) – (6.4). Denn die Strahlungswärme $Q_{\text{Fil-S}}$, die von einem Filament auf eine differentielle Substratfläche dA übertragen wird, kann nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz für die Strahlungswärmeübertragung wie folgt ausgedrückt werden [151, 152]:

$$Q_{\text{Fil-S}} = F_{\text{Fil-S}} \cdot \varepsilon_{\text{Fil}} \cdot \varepsilon_{\text{S}} \cdot \sigma \cdot T_{\text{Fil}}^4 \cdot dA \quad (6.5)$$

Dabei sind ε_{Fil} und ε_{S} die Emissionsgrade des Filamentes bzw. des Substrates, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ ist die Stefan-Boltzmann-Konstante und T_{Fil} die Filamenttemperatur. $F_{\text{Fil-S}}$ ist derselbe Geometriefaktor, der in Gl. (6.1) definiert wurde. Da sich nur dieser mit dem Abstand d_{Fil} und der Anzahl n_{Fil} der Filamente ändert, während die übrigen Parameter konstant bleiben, kann $F_{\text{Fil-S}}$ als Maß für die Temperaturgradienten entlang des Substrats angesehen werden, die durch die Wärmestrahlung der Filamente verursacht sind. Das bedeutet, dass obiger Zusammenhang, $d_{\text{Fil}} \approx d_{\text{Fil-S}}/1,5$ auch Voraussetzung ist für eine gleichmäßige Substrattemperatur. Da die Substrattemperatur die Schichteigenschaften, insbesondere den Wasserstoffeinbau in die Schicht beeinflusst [82, 83, 99], ist davon auszugehen, dass eine gleichmäßige Temperatur des gesamten Substrats grundlegend ist für die Abscheidung von Schichten guter Uniformität hinsichtlich der Materialqualität. Berechnungen für verschiedene Filamentdurchmesser demonstrieren darüber hinaus, dass die Strahlungswärmeübertragung zum Substrat proportional zum Filamentdurchmesser zunimmt.

Die experimentell gefundene Anforderung an die Filamentanordnung ($d_{\text{Fil}} \approx d_{\text{Fil-S}}/2$) stimmt also mit den Ergebnissen obiger Simulationsrechnungen ($d_{\text{Fil}} \approx d_{\text{Fil-S}}/1,5$) recht gut überein. Allenfalls ist die experimentell gefundene Anforderung für gute Schichtdickenuniformität etwas höher verglichen mit den Ergebnissen aus den Simulationsrechnungen, d.h. in den Experimenten ist ein kleinerer Abstand d_{Fil} zwischen den Filamenten erforderlich für gute Schichtdicken-Uniformität. Die Vernachlässigung von zwischenmolekularen Stößen in den Simulationen kann nicht der Grund sein für diese Diskrepanz zum Experiment, ebenso wenig die Vernachlässigung der lateralen Diffusion. Denn im allgemeinen wird von Stößen zwischen den Molekülen eine bessere Durchmischung und damit bessere Uniformität der Schichten erwartet. Vielmehr scheint es, dass die Radikale das Filament nicht gleichförmig in alle Richtungen verlassen, wie in den Rechnungen angenommen, sondern offensichtlich mit einer Vorzugsrichtung zum Substrat hin. Dies könnte an der Position der Gaszuführung und der Pumpe liegen, die gegenüber angeordnet wurden, dazwischen Filamentgitter und Substrat (s. Abb. 4.1). Des Weiteren ist davon auszugehen, dass sich der Radikalfluss hinsichtlich seiner Zusammensetzung aus einzelnen Spezies in Folge von Gasphasenreaktionen mit der Entfernung vom Filament ändert (vgl. auch Abschnitt 5.3). Dann unterscheidet sich die Zusammensetzung der schichtbildenden Teilchen je nach Abstand zu jedem einzelnen Filament, d.h. abhängig von der Substratposition. Dies könnte die Schichtdicken-Uniformität vermindern und ein Grund sein, dass ein kleinerer Filament-Filament-Abstand d_{Fil} gewählt werden muss, als in den Simulationsrechnungen vorhergesagt wurde.

6.2 Einfluss der Filamentanordnung auf die Materialqualität

Analog den Auswirkungen der Filamentanordnung auf die Dickenuniformität (s. Abschnitt 6.1) ist auch ihr Einfluss auf die Materialqualität untersucht worden. Dafür wurden die hergestellten a-Si:H-Schichten ortsabhängig an allen neun Sektoren des Substrathalters (s. Abschnitt 4.4) charakterisiert und hinsichtlich der Qualität und Uniformität der opto-elektronischen Eigenschaften analysiert. In Abb. 6.4 sind das Hell-/Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnis $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{D}}$ und die Defektdichte $N_{\text{d(PDS)}}$ in Abhängigkeit vom Abstand d_{Fil} zwischen den Filamenten gezeigt. Dabei sind für jeden

Abstand d_{Fil} alle neun Messpunkte ungeachtet ihrer Position auf dem Substrathalter eingetragen.

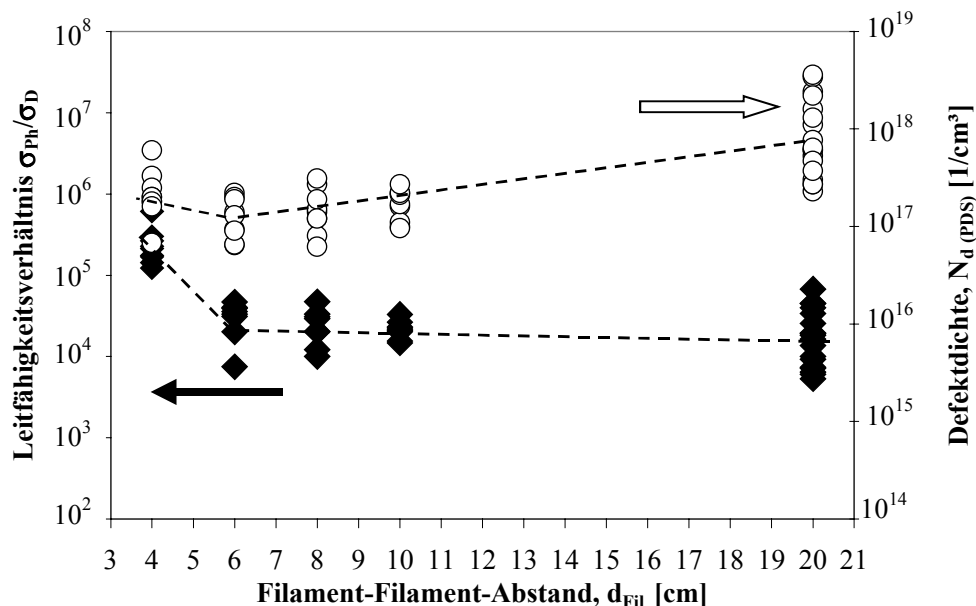


Abb. 6.4: Hell-/ Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnis (◆) und Defektdichte (○) in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Filamenten, d_{Fil} (Gasdusche Typ I, $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm)

Für das Leitfähigkeitsverhältnis $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{D}}$ konnte der höchste Wert beim kleinsten untersuchten Abstand $d_{\text{Fil}} = 4$ cm erzielt werden. Vermutlich spielt hierbei eine Rolle, dass schon die Optimierung der Depositionsparameter (Kapitel 5) mit dieser Filamentanordnung vorgenommen worden war. Wie in Abschnitt 6.1 an Hand von Simulationsrechnungen ausführlich diskutiert wurde, beeinflusst der Abstand zwischen den Filamenten zum einen die abgegebene Strahlungswärme und damit die Aufheizung des Substrats durch die Filamente und zum anderen die Anzahl der Radikale, die an der Filamentoberfläche durch Dissoziation von Silan gebildet werden (Abb. 6.3). Die Auswirkungen der vom Filament emittierten Strahlungswärme auf die Materialqualität können auch durch Variation des Filament-Substrat-Abstands $d_{\text{Fil-S}}$ und der Filamenttemperatur T_{Fil} verändert werden (s. Abschnitt 5.3). Die Filamenttemperatur T_{Fil} bestimmt außerdem die Anzahl und Art der Radikale, die an der Filamentoberfläche entstehen (s. Abschnitt 5.1). Die Anzahl der zwischenmolekularen Stöße und damit die Reaktionen zu schichtbildenden Teilchen werden wiederum

vom Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$, vom Prozessgasdruck und in geringerem Maße vom Silangasfluss⁴⁴ beeinflusst (s. Abschnitt 5.3). Diese komplexen Zusammenhänge legen nahe, dass es möglich sein sollte, eine Änderung des Abstandes d_{Fil} zwischen den Filamenten bis zu einem gewissen Grad durch die Neuoptimierung der übrigen Parameter (Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$, Filamenttemperatur T_{Fil} , Prozessgasdruck p und Silangasfluss $F(\text{SiH}_4)$) zu kompensieren. Um gleichzeitig mit guter Dickenuniformität abscheiden zu können, ist allerdings die in Abschnitt 6.1 erarbeitete Anforderung bezüglich des Zusammenhangs zwischen Filament-Filament-Abstand d_{Fil} und Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ zu beachten.

Auf die Defektdichte $N_{\text{d(PDS)}}$ hat der Filament-Filament-Abstand d_{Fil} wenig Einfluss (s. Abb. 6.4). Dennoch wird ein leichtes Ansteigen der Defektdichte $N_{\text{d(PDS)}}$ mit zunehmendem Abstand d_{Fil} beobachtet, was auf eine geringere Materialqualität für größere Filament-Filament-Abstände d_{Fil} hinweist. Der Mikrostrukturfaktor hingegen ist im betrachteten Bereich konstant gut ($R \approx 0,2$) und hängt nicht von d_{Fil} ab.

Wie bereits in Abschnitt 5.3 erwähnt wurde, ist die Streuung in den Materialeigenschaften nicht in erster Linie mit den Depositionsbedingungen korreliert, sondern wesentlich durch unkontrollierbare Verunreinigungen beeinflusst, die offenbar darauf zurückzuführen sind, dass die Anlage keine Schleuse hat und daher bei jedem Substratwechsel belüftet werden musste. Deshalb waren genauere Untersuchungen zum Einfluss der Filamentgeometrie auf die Uniformität der Materialqualität nicht sinnvoll durchführbar.

6.3 Einfluss der Gestaltung der Gaszuführung auf die Schichtdicken-Uniformität

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Gaszuführungs-Geometrie auf die Uniformität der Abscheidung in Experimenten untersucht und mit Simulationsrechnungen verglichen. In den Experimenten wird dabei das Filamentgitter verwendet, das sich in

⁴⁴ Bei den betrachteten Untersuchungen wird im so genannten Sättigungsregime gearbeitet, sodass der Silanfluss praktisch keinen Einfluss hat auf die Reaktionen in der Gasphase. Das Sättigungsregime zeichnet sich dadurch aus, dass reichlich Silan vorhanden ist, mit dem die am heißen Filament erzeugten Si- und H-Radikale zu geeigneten schichtbildenden Teilchen reagieren (s. Abschnitt 5.2).

den vorherigen Abschnitten 6.1 & 6.2 als optimal erwiesen hat für die Abscheidung von a-Si:H-Schichten guter Dickenuniformität und Materialqualität.

Zunächst werden die Ergebnisse dargestellt, die mit Gasdusche Typ I (s. Abschnitt 4.3), die schon in den bisherigen Untersuchungen eingesetzt wurde, erzielt worden sind. In Abb. 6.5 ist die mit Reflexionsspektrometrie (s. Abschnitt 3.5) gemessene normierte Schichtdicke einer a-Si:H-Schicht gezeigt, die mit diesem Aufbau auf einem Glas/TCO-Substrat der Größe 30 x 30 cm² abgeschieden wurde. Mit der speziellen Gasdusche und dem optimierten Filamentgitter lässt sich demnach eine Schichtdicken-Uniformität von $\Delta d = \pm 2,5 \%$ auf einer fast kreisförmigen Fläche von 20 cm Durchmesser erreichen⁴⁵.

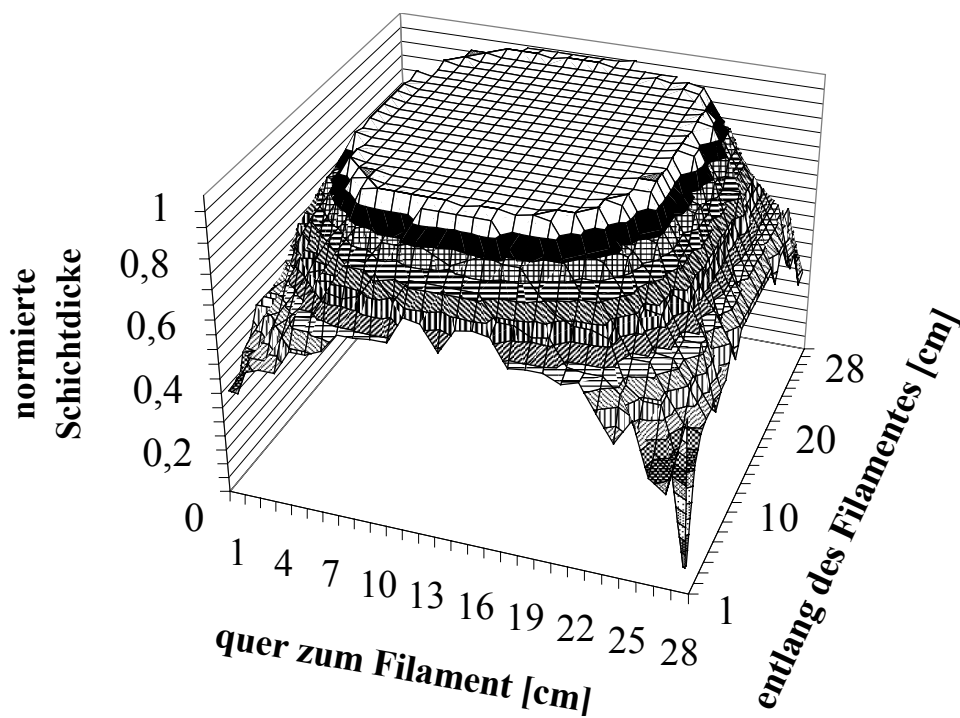


Abb. 6.5: Normierte Schichtdicke einer a-Si:H-Schicht, die mit Gasdusche Typ I, einem Filamentgitter aus sechs Filamenten im Abstand $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$, dem Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}} = 8,4 \text{ cm}$ und einer Depositionsrate von $r_d \approx 4 \text{ \AA/s}$ (in der Mitte) deponiert wurde.

⁴⁵ Zum Vergleich: beim PECVD-Verfahren werden mit großem Aufwand stehende Wellen reduziert, indem die Verteilung der Elektrodenspannung homogenisiert wird, und so Schichtdickenuniformitäten von $\pm 2,4 \%$ erreicht für eine Frequenz von 27,12 MHz und von $\pm 5,9 \%$ für Frequenzen von 54,24 MHz [153, 154].

Die Materialqualität dieser a-Si:H-Schicht, die - wie in Abschnitt 4.4 beschrieben - in den neun Sektoren des Substrathalters bestimmt wurde, ist ebenfalls recht gut. So beträgt das Hell-/Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnis $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}} = (3,6 \pm 2,4) \cdot 10^5$, der Mikrostrukturfaktor $R = 0,18 \pm 0,08$, der Wasserstoffgehalt $C_{\text{H}} = (11,1 \pm 2,6) \%$, die Defektdichten $N_{\text{d(PDS)}} = (3,2 \pm 2,1) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $N_{\text{d(CPM)}} = (2,6 \pm 1,6) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und die Urbachenergien $E_{0(\text{PDS})} = (61,5 \pm 5,5) \text{ meV}$ und $E_{0(\text{CPM})} = (46,2 \pm 2,7) \text{ meV}$. Die relativ große Streuung der Materialeigenschaften über der Substratfläche ist dabei nicht in erster Linie mit der Substratposition korreliert, wie der Vergleich aus verschiedenen Beschichtungen zeigt, sondern im wesentlichen auf das Fehlen einer Schleuse und dadurch auf unkontrollierbare Verunreinigungen und Einflüsse zurückzuführen (s. auch die Abschnitte 5.3 und 6.2). Zur Veranschaulichung ist in Abb. 6.6 das Hell-/ Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnis $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}}$, der Mikrostrukturfaktor R und die mit PDS gemessene Defektdichte $N_{\text{d(PDS)}}$ ortsabhängig für die neun Sektoren des Substrathalters dargestellt. Hierbei sind die Sektoren, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, links oben beginnend alphabetisch gekennzeichnet, und demnach so orientiert, dass die Filamente schräg hinein in das Blatt verlaufen. Dabei wurde die a-Si:H-Schicht mit einer Rate von $r_{\text{d}} \approx 4 \text{ \AA/s}$ abgeschieden, etwa das Vierfache der Depositionsrate, die üblicherweise beim PECVD-Verfahren zur Herstellung von a-Si:H-Schichten für *pin*-Solarzellen verwendet wird (vgl. [155]).

Weitergehende Untersuchungen zum Einfluss der Geometrie der Gaszuführung auf die Materialeigenschaften werden im nachfolgenden Abschnitt 6.4 ausführlich behandelt. Hier soll lediglich gezeigt werden, dass mit diesem Aufbau nicht nur sehr gute Schichtdicken-Uniformitäten erreicht werden, sondern die hergestellten a-Si:H-Schichten gleichzeitig auch eine recht gute Qualität und Uniformität in den optoelektronischen Eigenschaften aufweisen. Wie schon in Abschnitt 5.1 ausgeführt, sind allerdings die Defektdichten relativ hoch, gemessen an den Anforderungen für hochwertiges solarzellentaugliches a-Si:H-Material.

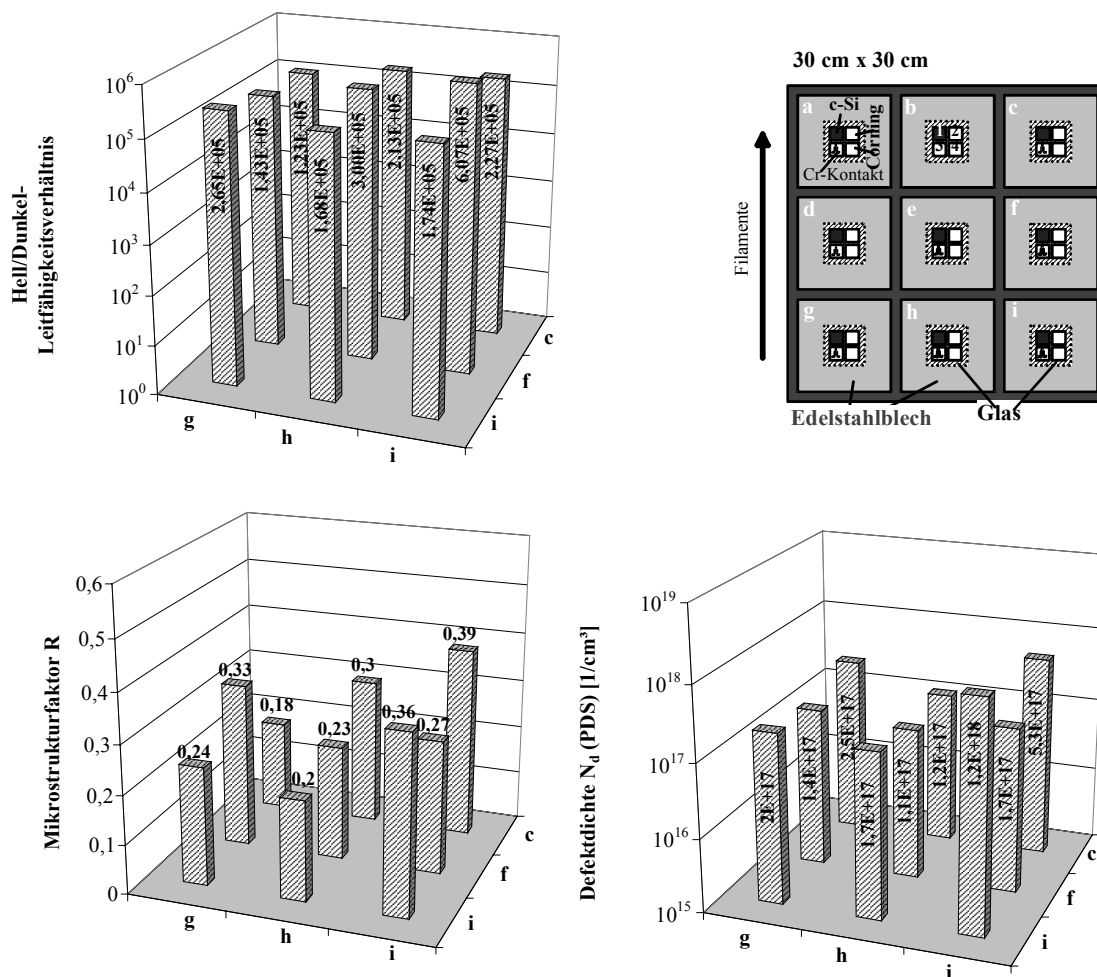


Abb. 6.6: Leitfähigkeitsverhältnis, Mikrostrukturfaktor und Defektdichte von a -Si:H, das mit Gasdusche Typ I und sechs Filamenten im Abstand von $d_{Fil} = 4$ cm und dem Filament-Substrat-Abstand $d_{Fil-S} = 8,4$ cm hergestellt wurde.

Die Verwendung der Gasdusche zielt darauf ab, eine gleichmäßige räumliche Verteilung des zugegebenen Silangases sicherzustellen. Deshalb wurden Berechnungen zur räumlichen Verteilung des Gasflusses für verschiedene Gasduschen-Konfigurationen durchgeführt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen, um künftig die Konstruktion und Auslegung der Gasdusche unterstützen zu können. Für die Simulation wird die Gasdusche mit ihren zahlreichen Bohrungen (s. Abschnitt 4.3) als Anordnung idealer Knudsenzellen betrachtet und der Gasfluss entsprechend simuliert. Diese Modellierung der Gasausbreitung ist in diesem Fall geeignet, da (i) die Bohrungsdurchmesser viel kleiner sind als die mittlere freie Weglänge Λ der

Gasmoleküle und (ii) der Druck in der Gasdusche, d.h. in den Knudsenzellen, viel größer ist als in der Reaktorkammer. Die Gasdusche ist nämlich speziell so ausgelegt worden, um zu gewährleisten, dass das Gas möglichst gleichmäßig verteilt zugegeben wird (s. Abschnitt 4.3). Gasphasenreaktionen sowie laterale Diffusion von Gasmolekülen werden bei diesen Berechnungen vernachlässigt. In Abb. 6.7 sind schematisch eine solche Knudsenzelle sowie die zur Herleitung notwendigen Abmessungen skizziert [156].

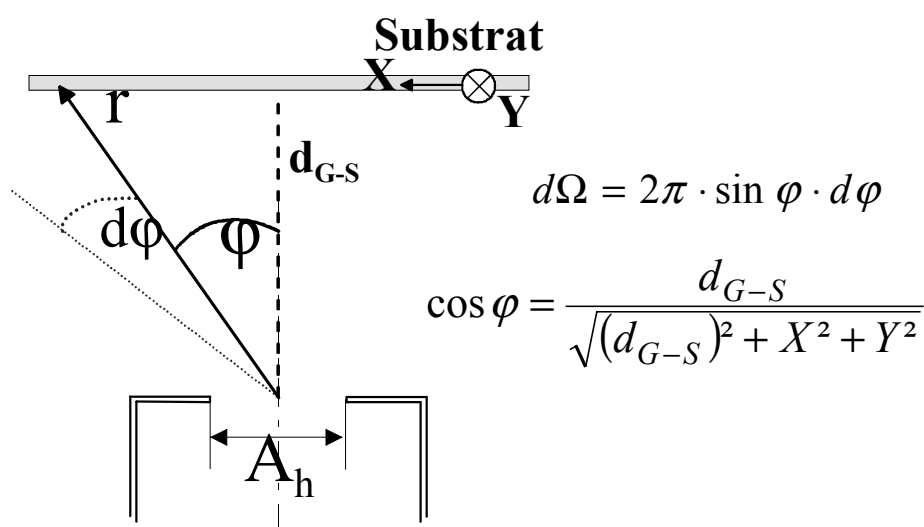


Abb. 6.7: Schematische Darstellung zur Berechnung des Gasflusses aus einer Knudsenzelle

Der differentielle winkelabhängige Teilchenfluss aus einer einzelnen idealen Knudsenzelle $d\dot{n}_\varphi$ kann in Abhängigkeit vom gesamten Teilchenfluss \dot{n}_e , der aus einer einzelnen Knudsenzelle auströmt, wie folgt geschrieben werden:

$$d\dot{n}_\varphi = 2 \cdot \dot{n}_e \cdot \cos \varphi \cdot \sin \varphi \, d\varphi \quad (6.6)$$

Ausgedrückt mit dem Raumwinkel Ω ergibt das:

$$d\dot{n}_\varphi = \frac{\dot{n}_e}{\pi} \cdot \cos \varphi \, d\Omega \quad (6.7)$$

Geometrische Überlegungen für $\cos \varphi$ führen zu folgendem Ausdruck für den winkelabhängigen Teilchenfluss aus einer Knudsenzelle:

$$\frac{d\dot{n}_\varphi}{d\Omega} = \frac{\dot{n}_e}{\pi} \cdot \frac{d_{G-S}}{\left(d_{G-S}^2 + X^2 + Y^2\right)^{1/2}} \quad (6.8)$$

wobei d_{G-S} der Abstand zwischen Gasdusche und Substrat und (X, Y) die Koordinaten entlang des Substrats sind. Der gesamte Teilchenfluss aus einer Knudsenzelle \dot{n}_e wird hierbei proportional zur Querschnittsfläche der Bohrung angenommen:

$$\dot{n}_e \propto A_h \propto d_h^2 \quad (6.9)$$

Mit diesen Gleichungen kann die räumliche Verteilung des Gasflusses ortsabhängig für jede Position auf dem Substrat berechnet werden. Durch Superposition für alle Bohrungen einer Gasdusche kann für verschiedene Gasduschen-Konfigurationen die räumliche Verteilung des Gasflusses bestimmt werden. Dabei wird jeweils der Abstand zwischen Gasdusche und Substrat, d_{G-S} , variiert. In Abb. 6.8 ist die normierte Gasverteilung gezeigt, die für die Gasdusche Typ I und einen Abstand von $d_{G-S} = 11,8$ cm berechnet wurde. Dieser Aufbau ist auch in den oben beschriebenen Experimenten verwendet worden (vgl. Abb. 6.5).

Wird das berechnete (Abb. 6.8) mit dem experimentellen Ergebnis (Abb. 6.5) verglichen, das bei demselben Gasdusche-Substrat-Abstand d_{G-S} erhalten wurde, ist in beiden Fällen eine (weitgehend) radiale Verteilung zu beobachten. Allerdings wird mit der Simulationsrechnung eine weniger gute Uniformität vorausgesagt, als experimentell tatsächlich erhalten wird, wie auch aus dem direkten Vergleich in Abb. 6.9 hervorgeht. Dies kann auf die zahlreichen Vernachlässigungen in den Berechnungen zurückzuführen sein, denn aufgrund der lateralen Diffusion und von Gasphasenreaktionen, die in den Simulationen nicht berücksichtigt sind, ist tatsächlich eine bessere Vermischung und damit bessere Uniformität zu erwarten. Die Diskrepanz zwischen Simulation und Experiment kann aber auch mit einer Vorzugsrichtung der Gasmoleküle zum Substrat hin erklärt werden, die an der Position der Gaszuführung und der Pumpe liegen könnte und bereits in Abschnitt 6.1 diskutiert wurde.

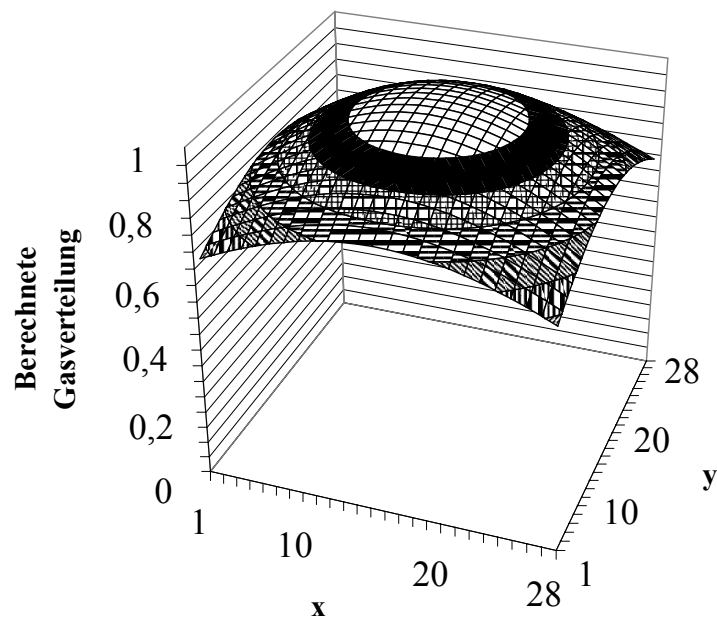


Abb. 6.8: Berechnete normierte Gasverteilung im Abstand $d_{G-S} = 11,8$ cm für die Gasdusche Typ I (konstanter Bohrungsdurchmesser). Die Gasdusche wird hierbei als Ansammlung idealer Knudsenzellen betrachtet.

Des Weiteren ist bei der gemessenen Schichtdickenverteilung (Abb. 6.5 und 6.9) ein starkes Abfallen der Schichtdicke an den Rändern des Substrates zu beobachten. Dieser Randeffekt ist in der berechneten Verteilung nicht in dem Maße erkennbar und könnte daher mit der Abschattung durch die Haltevorrichtung für das Substrat zu erklären sein. Allerdings ist auch denkbar, dass das Filamentgitter die Ursache ist für das starke Abfallen der Schichtdicke zu den Substraträndern hin, wie die Kombination der beiden Simulationen für den Teilchenfluss aus der Gasdusche und vom Filamentgitter ergibt. Dabei wird für den Abstand zwischen der Gasdusche und dem Filamentgitter mit den Gl. (6.6) bis (6.9) die räumliche Verteilung des Gasflusses für Gasdusche Typ I berechnet und als Anfangsverteilung eingesetzt für die Berechnung des Radikalflusses von den Filamenten (s. Abschnitt 6.1, Gl. (6.1) bis (6.4)). Da somit zwei Verteilungen (für den Teilchenfluss aus der Gasdusche und von den Filamenten) überlagert werden, die beide zum Rand hin abfallen, resultiert eine Verteilung, die einen deutlich verstärkten Randabfall aufweist (s. Abb. 6.9). Zwar wird mit der kombinierten Simulation somit der starke Randabfall, wie er experimentell gefunden wurde, gut nachvollzogen, allerdings weicht sie ansonsten

deutlich ab von der gemessenen Schichtdicken-Verteilung in Abb. 6.5, auch wenn weiterhin eine radiale Verteilung errechnet wird. Insgesamt ist mit dieser kombinierten Simulation die „Übereinstimmung“ mit dem Experiment sogar schlechter, als wenn nur die Gasdusche in der Simulation berücksichtigt wird (s. Abb. 6.9). Daraus lässt sich schließen, dass Stöße der Si- und H-Atome, die am Filament erzeugt worden sind, mit undissoziierten Silanmolekülen nicht vernachlässigbar sind, wenn sowohl der Einfluss der Gasdusche als auch der der Filamente in die Simulation des Teilchenflusses eingehen soll.

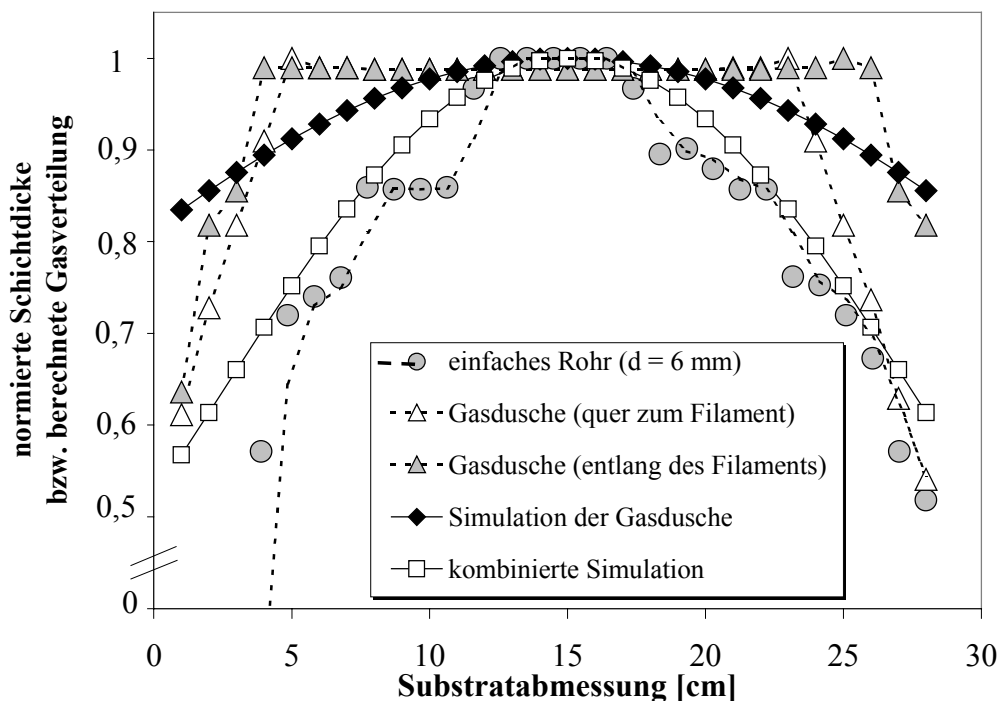


Abb. 6.9: Vergleich der experimentell erhaltenen normierten Schichtdicke mit der berechneten normierten Gasverteilung für Gasdusche Typ I. Zum Vergleich ist die gemessene normierte Schichtdicke bei Gaszugabe durch ein Rohr ($d = 6 \text{ mm}$) angegeben, außerdem das Ergebnis der kombinierten Simulation. Der Abstand zwischen Gaszugabe und Substrat beträgt jeweils $d_{G-S} = 11,8 \text{ cm}$.

Bei der Abscheidung von a-Si:H-Schichten mit dem oben beschriebenen, optimierten Aufbau hat der Einfluss der Filamente außerdem zur Folge, dass sich der Bereich uniformer Schichtdicke in Richtung der Filamente etwas weiter erstreckt als quer zu den Filamenten, wie Abb. 6.9 verdeutlicht. Die leichte Asymmetrie (s. Abb. 6.9 rechts), die zudem zu beobachten ist, kann auf die Position der Pumpe, die etwas

rechts von der Mitte angebracht ist (s. Abb. 4.1), und die daraus resultierende Vorzugsrichtung im Teilchenfluss zurückgeführt werden. Zum Vergleich ist in Abb. 6.9 das Ergebnis einer Abscheidung angegeben, bei der das Silangas durch ein einfaches Rohr mit 6 mm Durchmesser zugegeben wurde. Die damit erhaltene, deutlich inhomogenere Schichtdickenverteilung demonstriert eindrucksvoll den Einfluss der Gaszuführungs-Geometrie auf die Dicken-Uniformität. Offenbar kann mit der speziell angefertigten Gasdusche (Typ I) eine gleichmäßige räumliche Verteilung des zugegebenen Gases erreicht werden.

Um den Bereich uniformer Schichtdicke zu vergrößern, ergaben Berechnungen, dass größere Bohrungen am Rand der Gasdusche diesem Ziel nützen könnten. Um diese Simulationsergebnisse zu überprüfen, wurde eine zweite Gasdusche angefertigt, bei der sechs Bohrungsreihen am Rand der Gasdusche mit doppeltem Bohrungsdurchmesser ausgeführt wurden (Typ II, s. Abschnitt 4.3). Interessanterweise zeigen die experimentellen Ergebnisse in Abb. 6.10 jedoch, dass die Schichtdicken-Uniformität abnimmt im Vergleich zu den Ergebnissen, die mit Gasdusche Typ I erreicht werden können.

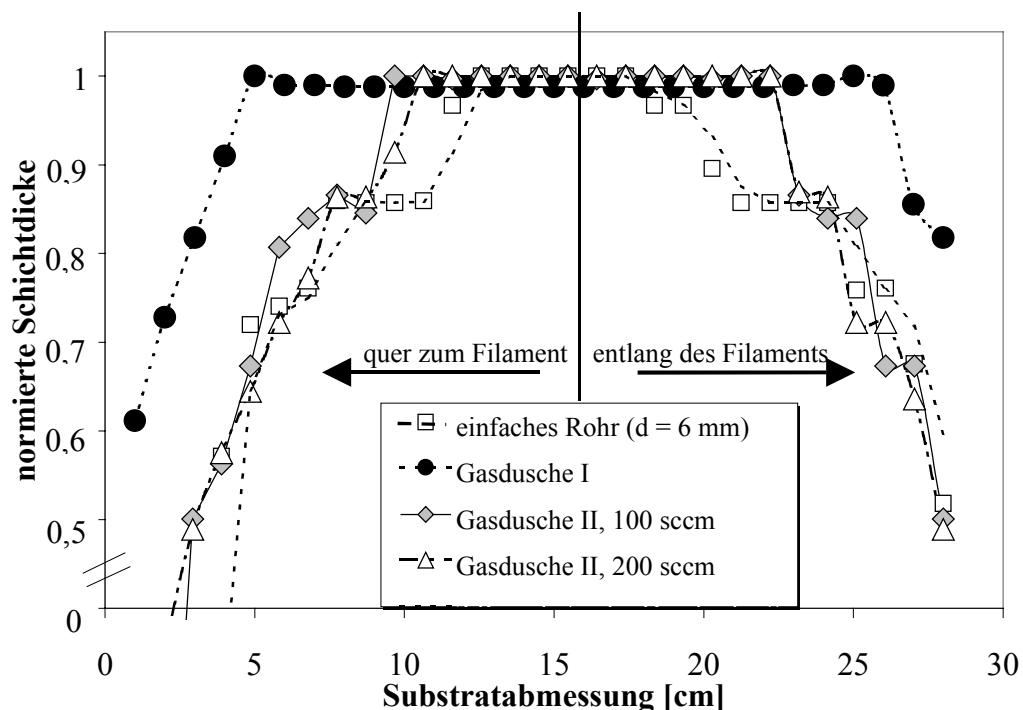


Abb. 6.10: Vergleich der experimentell erhaltenen normierten Schichtdicken bei Gaszuführung mit einem einfachen Rohr, mit Gasdusche Typ I und Typ II. Die Versuche mit der Gasdusche Typ II sind bei gleichem (100 sccm) bzw. doppeltem Fluss (200 sccm) wie bei Typ I durchgeführt worden.

Da die Druckstufe zwischen dem Inneren der Gasdusche und der Reaktorkammer für beide Gasduschentypen praktisch gleich ist, ist davon auszugehen, dass das Silangas auch aus Gasdusche Typ II mit einem Verdichtungsstoß in die Reaktorkammer expandiert und auf den Druck in der Reaktorkammer und die entsprechende Gasgeschwindigkeit springt (s. Abschnitt 4.3). Dennoch wurden mit dieser Gasdusche Versuche mit unterschiedlichem Gasfluss durchgeführt, um einen Einfluss der Ausströmgeschwindigkeit sicher ausschließen zu können: zum einen mit dem gleichen Silangasfluss (100 sccm) wie bei Gasdusche Typ I und zum anderen mit doppeltem Fluss von 200 sccm. Wie zu erwarten war, ist praktisch keine Änderung der Schichtdicken-Uniformität durch die Verdoppelung des Gasflusses erkennbar (s. Abb. 6.10). Aus der Variation des Silanflusses ließ sich schließen, dass im Sättigungs-Regime gearbeitet wird (s. Abschnitt 5.2). Daher scheint die beobachtete Abnahme der Uniformität nicht in erster Linie auf eine etwaige Verarmung im Prozessgas zurückzuführen zu sein. Vielmehr ist anzunehmen, dass die größere Menge Gas, die jetzt am Rand austritt, die Filamente am Rand und die Ränder der einzelnen Filamente stärker abkühlt. Dieser Kühleffekt kann noch dadurch verstärkt sein, dass das Gas mit einem Verdichtungsstoß aus den Bohrungen in die Reaktorkammer expandiert und sich folglich abkühlt (s. Abschnitt 4.3). Durch die stärkere Abkühlung der Randbereiche des Filamentgitters ändern sich die lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten, die Depositionsraten an den Rändern nehmen ab und die Schichtdicken-Uniformität wird schlechter. In den doch recht einfachen Berechnungen dieses Kapitels sind solche Effekte nicht berücksichtigt.

6.4 Einfluss der Gestaltung der Gaszuführung auf die Materialqualität

Neben den Auswirkungen der Gaszuführungs-Konfiguration auf die Dickenuniformität (s. Abschnitt 6.3) wurde auch ihr Einfluss auf die Materialqualität untersucht. Wie schon in Abschnitt 6.3, wurden dafür drei verschiedene Arten der Gaszuführung hinsichtlich der Qualität und Uniformität in den opto-elektronischen Eigenschaften verglichen: die Gaszugabe durch ein Rohr von 6 mm Durchmesser, mit Gasdusche Typ I und Typ II (s. Abschnitt 4.3). Die abgeschiedenen a-Si:H-Schichten wurden ortsabhängig an allen neun Sektoren des Substrathalters charak-

terisiert (s. Abschnitt 4.4). Das Filamentgitter, das in den Abschnitten 6.1 & 6.2 als optimal gefunden wurde, wurde auch weiterhin verwendet. Abb. 6.11 vergleicht die drei verschiedenen Konfigurationen zur Gaszugabe hinsichtlich des Mikrostrukturfaktors R und des Hell-/ Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnisses σ_{Ph}/σ_D .

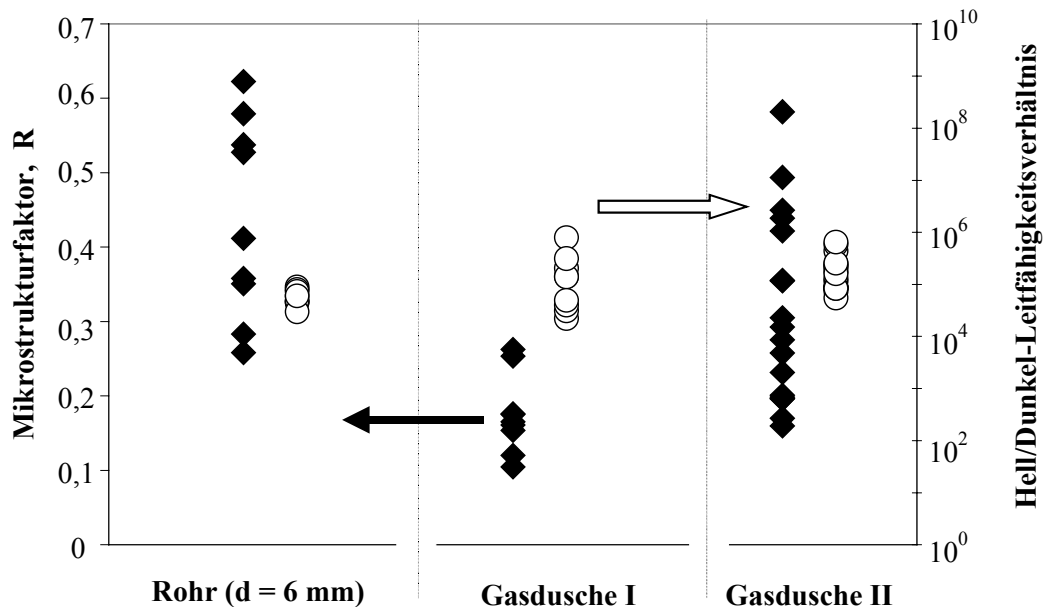


Abb. 6.11: Mikrostrukturfaktor und Leitfähigkeitsverhältnis für verschiedene Gaszuführungen: Rohr mit 6 mm Durchmesser, Gasduschen Typ I und Typ II (Filamentgitter aus 6 Filamenten mit $d_{Fil} = 4$ cm; $d_{Fil-S} = 8,4$ cm)

Die Bedeutung der Art der Gaszuführung für die Qualität und Uniformität des Materials ist am Mikrostrukturfaktor R besonders deutlich erkennbar. Während mit der Gasdusche Typ I relativ niedrige Werte erhalten werden, und zwar recht homogen über die ganze Fläche, schwankt der Mikrostrukturfaktor bei Verwendung von Gasdusche Typ II oder der Rohrzuführung doch beträchtlich und weist insgesamt sehr hohe und damit schlechte Werte auf, bis zu $R = 0,62$. Offenbar ist eine räumlich gleichmäßige Verteilung des zugegebenen Prozessgases, wie sie mit der Gasdusche Typ I erhalten wird, grundlegend für die Bildung der gewünschten *Precursor*-Teilchen, die die Abscheidung einer hochwertigen a-Si:H-Schicht ermöglichen. Eine inhomogene Verteilung des Prozessgases, wie sie die Rohrzuführung verursacht, hat zur Folge, dass das Prozessgas vorwiegend im mittleren Bereich des Filamentgitters dissoziiert wird. Es ist davon auszugehen, dass sich die Gaszusam-

mensetzung in Folge von Gasphasenreaktionen mit der Entfernung von diesem mittleren Bereich des Filamentgitters, an dem das Silan dissoziiert wird, ändert (vgl. auch Abschnitt 5.3). Durch die unterschiedlichen Entfernungen zu den einzelnen Substratpositionen wird die Schichtqualität vermutlich beeinträchtigt, wie der erhöhte Mikrostrukturfaktor R verdeutlicht (s. Abb. 6.11). Bei Einsatz der Gasdusche Typ II führt die inhomogene Verteilung des Prozessgases offenbar dazu, dass die Randbereiche des Filamentgitters stärker abgekühlt werden, was vermutlich noch dadurch verstärkt wird, dass das Gas in einem Verdichtungsstoß aus den Bohrungen in die Reaktorkammer expandiert (s. Abschnitt 4.3). Durch die verringerte Filamenttemperatur T_{Fil} in diesen Bereichen wird auch die Anzahl der Si- und H-Radikale, die durch Dissoziation des SiH_4 entstehen, verändert (s. Abschnitt 5.1). Folglich werden andere *Precursor*-Teilchen gebildet, die vermutlich die Materialqualität beeinträchtigen, wie am erhöhten Mikrostrukturfaktor R bei Verwendung von Gasdusche Typ II zu erkennen ist. Außerdem scheint für die beiden Konfigurationen, Gasdusche Typ II und Rohrzuführung, auch die räumliche Verteilung der einzelnen *Precursor*-Spezies inhomogen zu sein, was sich in der starken Streuung der Mikrostrukturfaktor-Werte über der Substratfläche äußert (s. Abb. 6.11).

Beim Leitfähigkeitsverhältnis $\sigma_{\text{PH}}/\sigma_{\text{D}}$ (s. Abb. 6.11) sowie bei der Defektdichte $N_{\text{d(PDS)}}$ ist dagegen kein deutlicher Einfluss der Gaszuführungsgeometrie zu beobachten. Allerdings konnten auch hier die besten Ergebnisse (Maximalwerte) mit Gasdusche Typ I erreicht werden.

Insgesamt wird für alle betrachteten Gaszuführungsarten eine recht große Streuung in den Materialeigenschaften beobachtet, die –wie mehrfach erwähnt- offenbar auf das Fehlen einer Schleuse und - dadurch bedingt - auf unkontrollierbare Einflüsse durch Verunreinigungen zurückzuführen ist (s. auch die Abschnitte 5.3, 6.2 und 6.3). Gleichwohl wird in Abb. 6.11 deutlich, dass durch eine inhomogene Gaszuführung (einfaches Rohr, Gasdusche Typ II) die Streuung in der Materialqualität – insbesondere der Mikrostrukturfaktor-Werte - über der Fläche drastisch verstärkt wird.

7 Herstellung von *pin*-Solarzellen auf einer Fläche von 30 x 30 cm²

Wie im vorangegangenen Kapitel 6 demonstriert, konnten mit der Gasdusche Typ I und dem Filamentgitter aus sechs Filamenten, mit dem Abstand $d_{\text{Fil}} = 4$ cm zwischen den Filamenten und dem Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm die besten Ergebnisse bezüglich Schichtdicken-Uniformität und Qualität der a-Si:H-Schichten erzielt werden. Um zu überprüfen, ob die optimierten Abscheidebedingungen für die Herstellung von Solarzellen geeignet sind, wird dieser Aufbau für die Deposition der intrinsischen Schichten von a-Si:H-*pin*-Solarzellen verwendet. Die *p*-Schichten und die *n*-Schichten müssen mit PECVD bzw. HWCVD in anderen Beschichtungssystemen abgeschieden werden (s. Abschnitt 2.2). Denn die Großflächen-Anlage besteht aus nur einer Beschichtungskammer. Um aber eine Kontamination der *i*-Schicht mit Dotierstoffen zu vermeiden, sollten getrennte Kammern für die intrinsische Schicht und die dotierten Schichten zur Verfügung stehen. Da die Anlage außerdem keine Schleuse hat (s. Kap. 4), wurde auch aus Gründen der Arbeitssicherheit von einem Einsatz der hochgiftigen Dotiergase abgesehen. Daher müssen die einzelnen Schichten der Solarzellen in verschiedenen Depositionsanlagen abgeschieden werden [157], wodurch sowohl die wichtige und empfindliche [22, 158] *p/i*- als auch die *i/n*-Grenzfläche der Umgebungsluft (mit Wasser und Verunreinigungen) ausgesetzt wird, was in der Regel zur Erhöhung der Defektdichte und somit der Rekombinationszentren an diesen beiden Grenzflächen führt [29]. Die Vorgehensweise bei der Herstellung der *pin*-Solarzellen ist in den Abschnitten 2.2 und 4.4 detailliert beschrieben, die Solarzellencharakterisierung in Abschnitt 3.6.

Zunächst sollen die Zellparameter von *pin*-Solarzellen vorgestellt werden, die unter Verwendung einer *p*-a-SiO:H,B-Schicht⁴⁶ hergestellt wurden. Für diese Solarzellen ist die Variation des Anfangswirkungsgrades η sowie des Füllfaktors FF über der Substratfläche in den Abb. 7.1 und 7.2 in Form von Histogrammen veranschaulicht. Für jeden der neun Sektoren „a“ bis „i“ der Substratfläche ist jeweils das Ergebnis

⁴⁶ Die Glas/TCO/*p*-Substrate wurden von Herrn Dr. Joachim Müller, IPV, FZ Jülich, zur Verfügung gestellt.

der besten kleinflächigen (8 – 80 mm²) Solarzelle angegeben, und zwar die bei ein und derselben *i*-Schicht-Abscheidung beste Zelle. Aber auch die übrigen, hier nicht dargestellten Solarzellen jedes Sektors weisen - bei Verwendung dieser *p*-Schicht - sehr ähnliche Werte auf. Wie in Abb. 7.1 zu sehen ist, können Solarzellen mit Anfangswirkungsgraden von $\eta = (6,1 \pm 0,2) \%$ auf einer Fläche von 20 x 20 cm² hergestellt werden. Die Füllfaktoren betragen $FF = 0,60 \pm 0,025$ (s. Abb. 7.2), die Kurzschlussstromdichten $j_{sc} = (12,4 \pm 0,6) \text{ mA/cm}^2$ und die Leerlaufspannungen $U_{oc} = (815 \pm 15) \text{ mV}$. Dabei wurde die *i*-Schicht mit einer recht beachtlichen Rate von $r_d \approx 4 \text{ \AA/s}$ abgeschieden.

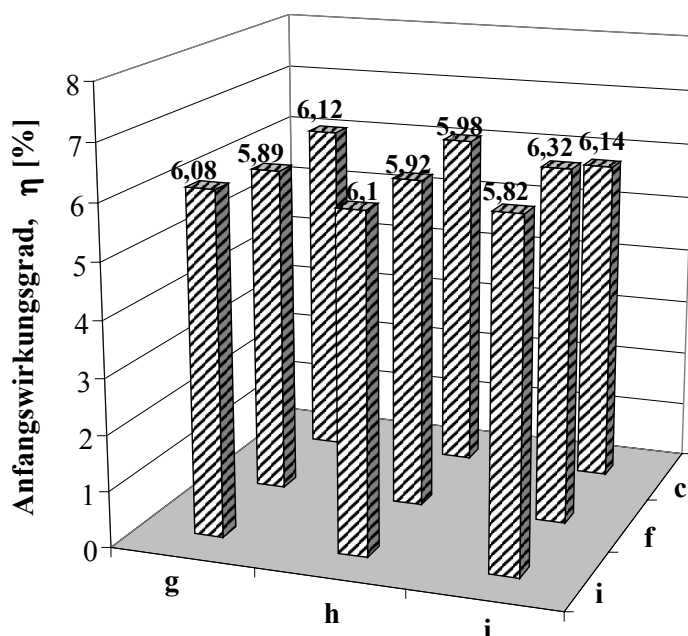


Abb. 7.1: Variation des Anfangswirkungsgrades η von pin-Solarzellen über der Substratfläche, die in neun Sektoren „a“ bis „i“ unterteilt ist. Nur die *i*-Schicht wurde in der Großflächen-Anlage abgeschieden unter Verwendung von Gasdusche Typ I und einem Filamentgitter aus sechs Filamenten mit $d_{Fil} = 4 \text{ cm}$ und $d_{Fil-S} = 8,4 \text{ cm}$.

Die Füllfaktoren und damit auch die Anfangswirkungsgrade sind aber im Vergleich zu *pin*-Solarzellen, die mit dem Hot-Wire-Verfahren auf kleinen Flächen erreicht werden konnten, deutlich reduziert. Beispielsweise erzielten Bauer *et al.* einen Anfangswirkungsgrad von $\eta = 10,2 \%$ ($FF = 0,70$) für eine *pin*-Solarzelle, bei der – ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit - nur die *i*-Schicht mit Hot-Wire-CVD abgeschieden wurde [31]. Und Weber *et al.* [21] berichteten über die erste *pin*-

Solarzelle, die vollständig mit Hot-Wire CVD hergestellt wurde, einen Anfangswirkungsgrad von $\eta = 8,8 \%$ ($FF = 0,66$).

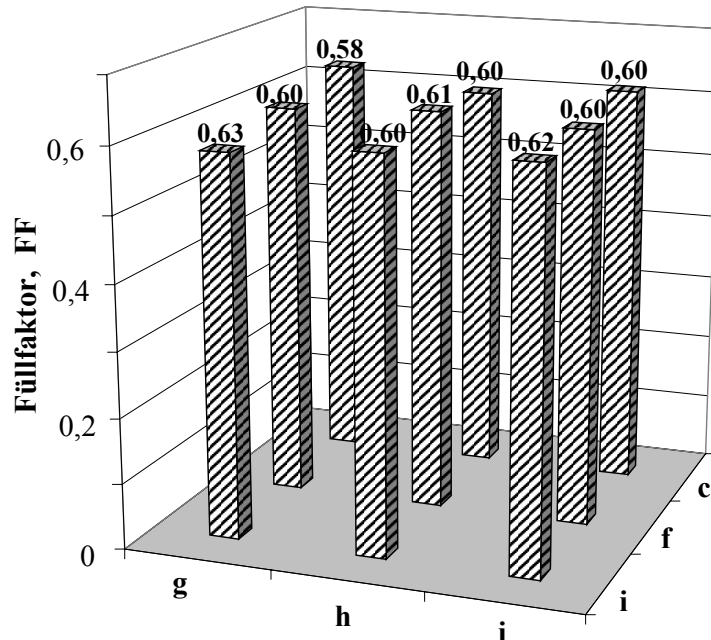


Abb. 7.2: Variation des Füllfaktors FF von pin-Solarzellen über der Substratfläche, die in neun Sektoren „a“ bis „i“ unterteilt ist. Nur die i -Schicht wurde in der Großflächen-Anlage abgeschieden unter Verwendung von Gasdusche Typ I und einem Filamentgitter aus sechs Filamenten mit $d_{Fil} = 4$ cm und $d_{Fil-S} = 8,4$ cm.

Um die Ursache für die vergleichsweise niedrigen Füllfaktoren der Güte des p/i -Grenzflächenbereichs oder des i -Schicht-Volumenmaterials klar zuordnen zu können, wurde der Füllfaktor bei Beleuchtung durch einen Rot- und einen Blaufilter gemessen (s. Abschnitt 3.6). Es zeigte sich, dass der unter Blaufilter gemessene Füllfaktor etwas höher liegt als der ohne Filter bestimmte. Daher ist davon auszugehen, dass für die stark reduzierten Füllfaktoren nicht in erster Linie eine Schädigung des p/i -Grenzflächenbereichs durch Luft verantwortlich ist, sondern die relativ hohe Defektdichte des i -Schichtmaterials, wie schon in den Abschnitten 5.1 und 6.3 diskutiert wurde. Denn die Sammlung des „roten“ Lichts wird in dem relativ defektreichen i -Schichtmaterial verringert. Gleichwohl zeigen diese Resultate – bei Berücksichtigung der einfachen Voraussetzungen und Randbedingungen, dass Solarzellen viel versprechender Qualität und hoher Uniformität in den Zelleigenschaften mit dem Hot-Wire-Verfahren auf großen Flächen hergestellt werden können.

Bei Einsatz der p -a-SiC:H,B-Schicht⁴⁷ werden etwas höhere Spitzenwerte für die Solarzellenparameter erhalten, aber auch eine weitaus stärkere Streuung der Solarzelleneigenschaften über die Substratfläche. In jedem Sektor weisen die einzelnen Teilzellen der 15 x 15 mm² großen Substrate (s. Abschnitt 4.4) unterschiedliche, zum Teil stark abfallende Zellparameter-Werte auf, was bei den Solarzellen, die mit p -a-SiO:H,B-Schichten hergestellt wurden, nicht zu beobachten war. Da die p -a-SiC:H,B-Schichten empfindlicher sind gegen Einwirkung von Umgebungsluft (mit Feuchtigkeit) als p -a-SiO:H,B-Schichten [159], ist davon auszugehen, dass eine lokale Veränderung bzw. Schädigung der p -Schicht und somit des p/i -Grenzflächenbereichs vorlag. Die starke Streuung der Solarzellenparameter und die große Zahl an sehr schlechten Teilzellen kann demnach auf den genannten Einfluss und die Veränderung der p -Schicht zurückgeführt werden. Werden nur die jeweils besten kleinflächigen Solarzellen aus einer Beschichtung berücksichtigt und die Ergebnisse in Sektor „c“ ($\eta_{\max} = 2,39\%$, $FF = 0,34$) völlig außer acht gelassen, ergeben sich Anfangswirkungsgrade von $\eta = (6,4 \pm 0,8)\%$, Füllfaktoren von $FF = 0,59 \pm 0,05$, Kurzschlussströme von $j_{sc} = (14,15 \pm 0,78)$ mA/cm² und Leerlaufspannungen von $U_{oc} = (790 \pm 30)$ mV. Mit den p -a-SiC:H,B-Schichten werden also höhere Kurzschlussströme erzielt, als mit den p -a-SiO:H,B-Schichten (s.o.), was auf die größere Transparenz der p -a-SiC:H,B-Schichten [159] zurückgeführt werden kann und letztlich auch die etwas höheren Wirkungsgrade erklären würde. Der Maximalwert für den Anfangswirkungsgrad von $\eta = 7,2\%$, der für die beste pin -Solarzelle in der Großflächen-Anlage erreicht wurde, entspricht etwa dem Wert, der mit intrinsischem a-Si:H-Material der beobachteten Defektdichten ($N_{d(PDS)} \approx 10^{17}$ cm⁻³) bestenfalls zu erwarten ist [35].

⁴⁷ Die Glas/TCO/ p -Substrate wurden von Herrn Dr. Joachim Müller, IPV, FZ Jülich, zur Verfügung gestellt.

8 Simulationsrechnungen mit der Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)-Methode

Da die bisherigen Simulationsrechnungen Unzulänglichkeiten haben - insbesondere wurden zwischenmolekulare Stöße und Reaktionen in der Gasphase vernachlässigt -, wurden realitätsnähere Prozesssimulationen mit der *Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)*-Methode durchgeführt, in denen die Dissoziationsreaktionen an den Filamenten, die Reaktionen in der Gasphase sowie das Aufwachsen der Siliziumschicht am Substrat berücksichtigt sind. Ausführliche Beschreibungen über die Handhabung dieser Vorgänge in der Prozesssimulation finden sich in Abschnitt 2.4. Dort wurden auch die Grundlagen der *DSMC*-Methode vorgestellt. Bei den nachfolgend beschriebenen Simulationsrechnungen wurden nur die Filamentanordnung sowie der Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ variiert. Die Gasdusche Typ I (s. Abschnitt 4.3) wurde modelliert, indem das Silangas gleichmäßig verteilt über eine Fläche, die der Gasdusche entspricht (ca. $30 \times 30 \text{ cm}^2$) dem Reaktionsraum der Simulation zugegeben wurde. Der Abstand zwischen Gaszugabe und Substrat war, wie in den Experimenten, $d_{\text{G-S}} = 11,8 \text{ cm}$. Im Unterschied zum kreisförmigen Querschnitt, den die Anlage zur Abscheidung von a-Si:H auf großen Flächen tatsächlich hat (s. Abb. 4.1), ist für die Prozesssimulation ein rechteckiger Querschnitt angenommen worden (s. Abb. 8.1). Bei der verwendeten Software [160] war dies nicht anders möglich. Wie in Abb. 8.1 deutlich wird, handelt es sich um eine Geometrie, die spiegelsymmetrisch zur x-Achse ist. Daher reicht es aus, nur die obere Hälfte in den Simulationen zu betrachten und die x-Achse als Symmetrieebene anzusetzen. Eine Übersicht über alle Eingangsparameter für die Simulationsrechnungen ist in Anhang C zusammengestellt. Letztlich wurden in den Simulationsrechnungen die Gaszusammensetzung, Temperatur- und Druckverteilung im Reaktionsraum berechnet, wenn Stationarität erreicht wurde, sowie die Konzentrationsverteilungen der einzelnen Spezies an verschiedenen Oberflächen, wobei insbesondere die Konzentrationen an der Substratoberfläche interessieren.

Zunächst wird der Aufbau betrachtet, der sich im Experiment als optimal erwiesen hatte, d.h. sechs Filamente mit einem Abstand von $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ zwischen den Filamenten und einem Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 8,4 \text{ cm}$.

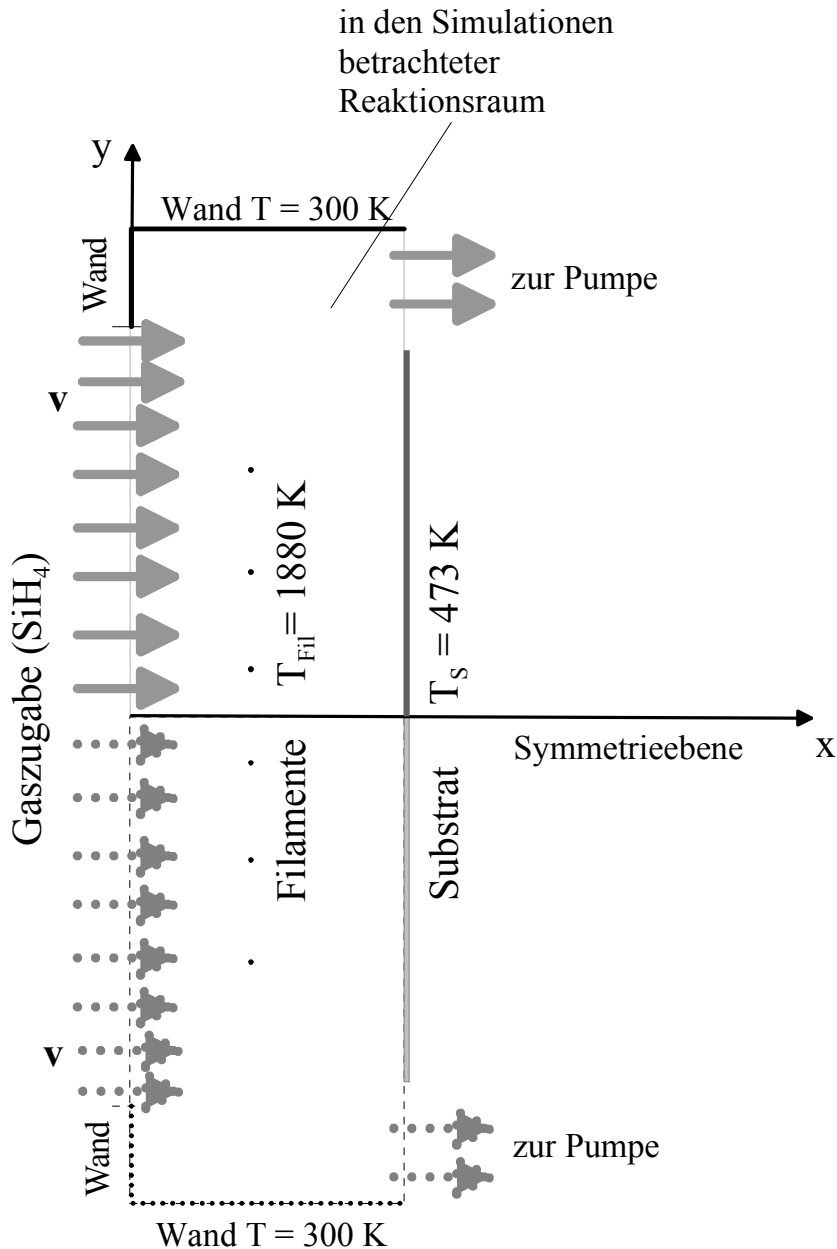


Abb. 8.1: Für die Simulation des Prozesses angenommene Geometrie des Reaktionsraums.

Bei den Berechnungen zeigte sich, dass einige Gasphasenreaktionen überhaupt nicht stattfinden, während andere eine bedeutende Rolle spielen. In Tab. 8.1 ist aufgeführt, wie oft sich die einzelnen Gasphasenreaktionen nach einer beliebigen Simulationszeit, wenn Stationarität erreicht wurde, ereignet haben. Es wird deutlich, dass das Si-Atom mit SiH_4 ausschließlich zu Si_2H_2 reagiert gemäß Reaktion (8.2), während die

Reaktion (8.1) zu SiH_3 und SiH vernachlässigt werden kann - wie zu erwarten war, da es sich um eine endotherme Reaktion handelt.

Tab. 8.1: Reaktionen in der Gasphase mit der jeweiligen Anzahl, wie oft sie in der Prozesssimulation nach einer willkürlich gewählten Simulationszeit, wenn Stationarität erreicht wurde, stattgefunden haben.

| Nr. | Reaktionen | Anzahl |
|--------|--|--------|
| (8.1) | $\text{Si} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{SiH}$ | 0 |
| (8.2) | $\text{Si} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ | 278250 |
| (8.3) | $\text{H} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$ | 297037 |
| (8.4) | $\text{H} + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$ | 0 |
| (8.5) | $\text{H} + \text{SiH} \rightarrow \text{Si} + \text{H}_2$ | 0 |
| (8.6) | $\text{SiH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiH} + \text{H}_2$ | 22 |
| (8.7) | $\text{SiH} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}$ | 0 |
| (8.8) | $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$ | 35839 |
| (8.9) | $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{Si}_2\text{H}_4$ | 4132 |
| (8.10) | $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ | 22826 |
| (8.11) | $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ | 176 |

Atomarer Wasserstoff reagiert fast ausschließlich mit Silan (SiH_4) zu SiH_3 und H_2 (8.3) und in sehr geringem Maße mit SiH_2 (8.6), da die Konzentration von SiH_2 in der Gasphase weit geringer ist als die von Silan. Aus diesem Grund ist auch die Reaktion (8.11) der SiH_2 -Teilchen untereinander zu Si_2H_2 relativ selten. Die Reaktionen von H-Atomen mit SiH_3 (8.4) bzw. SiH (8.5) finden praktisch nicht statt, da einerseits für die Reaktion mit SiH_3 eine sehr hohe Aktivierungsenergie überwunden werden muss (s. Tab. 2.1) und andererseits das SiH nur in sehr geringem Maße entsteht (wie auch die weitere Diskussion der Simulationsergebnisse zeigt). Denn schon das Ausgangsprodukt SiH_2 der SiH -Bildungsreaktion (8.6) ist nur

in relativ niedriger Konzentration in der Gasphase vorhanden. Folglich spielt auch die Reaktion (8.7) von SiH mit SiH₄ keine Rolle. Die Reaktionen von SiH₃ untereinander sind jedoch von größerer Bedeutung, wobei die Reaktion (8.8) zu SiH₂ und SiH₄ überwiegt gegenüber der zu Si₂H₄ (8.9). Diese Spezies (Si₂H₄) entsteht vor allem durch Reaktion (8.10) von SiH₂ mit SiH₄.

Des Weiteren wurde für diesen Aufbau der Einfluss unterschiedlicher Verweilzeiten des Gasgemisches im Reaktionsraum untersucht, indem für zwei verschiedene Gasgeschwindigkeiten in x-Richtung (nämlich $v = 0,05$ m/s und $v = 0,0005$ m/s), mit denen das Silangas dem Reaktionsraum zugegeben wird (s. Abb. 8.1), Simulationsrechnungen durchgeführt wurden. Für die meisten Spezies (SiH₄, H, H₂, SiH₃, SiH₂, Si₂H₂) ist kein Einfluss der Verweilzeit (Gasgeschwindigkeit) auf die jeweilige Konzentrationsverteilung am Substrat erkennbar. Allerdings erreichen bei kürzerer Verweilzeit (0,05 m/s) etwas mehr Si-Atome das Substrat (maximal $2,4 \cdot 10^{-2}$ % im Vergleich zu $2 \cdot 10^{-2}$ % bei 0,0005 m/s), wobei das Maximum der Si-Konzentration unabhängig von der Verweilzeit in der Substratmitte liegt. Da den Si-Atomen als schichtbildenden Teilchen eine Beeinträchtigung der Schichtqualität zugeschrieben wird [45, 46, 73], deutet dieses Ergebnis darauf hin, dass durch die Realisierung größerer Verweilzeiten, d.h. geringerer Anfangsgeschwindigkeiten des Silangases, eine verbesserte Schichtqualität erreichbar sei. Umgekehrt ist aber die SiH-Konzentration am Substrat bei der kürzeren Verweilzeit (0,05 m/s) etwas geringer und auch die Si₂H₄-Konzentration ist geringfügig vermindert, besonders am Substratrand. Insbesondere das SiH hat aufgrund seiner Struktur wahrscheinlich einen hohen Haftkoeffizienten an der Substratoberfläche, weshalb ein negativer Einfluss des SiH auf die Materialqualität zu erwarten ist (s. Abschnitt 2.3.3). Möglicherweise könnte daher eine gegenläufige Wirkung auf die Schichtqualität vorliegen, nämlich ihre Verschlechterung bei größeren Verweilzeiten (geringeren Gasgeschwindigkeiten). Insgesamt haben die Gaseintrittsgeschwindigkeit und damit die Verweilzeit im untersuchten Bereich nur wenig Einfluss auf die Konzentration der einzelnen Spezies am Substrat. Da die Gaseintrittsgeschwindigkeit von 0,05 m/s am besten übereinstimmt mit den experimentellen Untersuchungen, wie aus dem Standarddurchfluss $F(\text{SiH}_4) = 100$ sccm und dem Querschnitt der Beschichtungskammer berechnet werden kann, wird für die weiteren Simulationsrechnungen diese Geschwindigkeit angesetzt.

8.1 Variation des Filament-Substrat-Abstandes

Analog zu den experimentellen Untersuchungen (s. Abschnitt 5.3) wird der Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ zwischen Filamentgitter und Substrat in den Simulationsrechnungen variiert. Das Filamentgitter besteht jeweils aus sechs Filamenten mit einem Abstand von $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ zwischen den Filamenten. Die Ergebnisse dieser Simulationsrechnungen sind in den Abb. 8.2 bis 8.8 veranschaulicht. Dabei ist jeweils die Konzentration der einzelnen Spezies entlang der Hälfte des Substrates⁴⁸ für verschiedene Filament-Substrat-Abstände $d_{\text{Fil-S}}$ dargestellt.

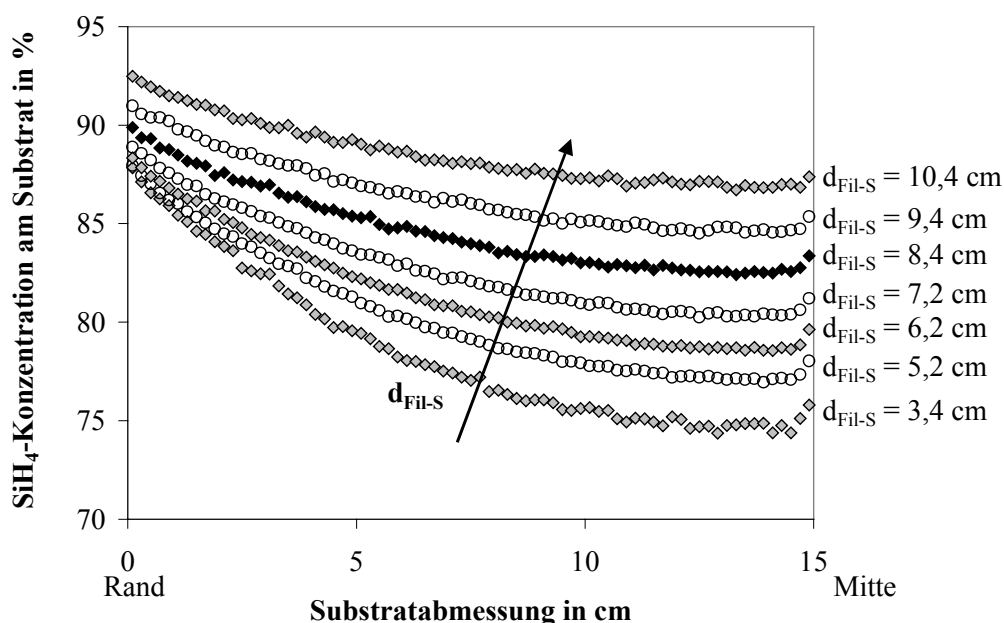


Abb. 8.2: Silankonzentration entlang des Substrates (quer zu den Filamenten) für verschiedene Filament-Substrat-Abstände $d_{\text{Fil-S}}$.

Wie in Abb. 8.2 deutlich wird, steigt die SiH_4 -Konzentration am Substrat mit zunehmendem Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ an, d.h. bei größeren $d_{\text{Fil-S}}$ erreicht mehr Silan das Substrat. Gleichzeitig werden die Unterschiede in der Silankonzentration zwischen der Substratmitte und dem Rand geringer, d.h. die Verteilung wird mit steigendem Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ uniformer.

⁴⁸ In den Simulationsrechnungen wurde, wie oben beschrieben, nur eine Hälfte des Reaktionsraumes betrachtet, da es sich um eine spiegelsymmetrische Geometrie handelt.

Betrachtung der primären Dissoziationsprodukte:

Die Konzentrationen der primären Dissoziationsprodukte, d.h. der Si- und H-Atome, nehmen im Gegensatz zur SiH_4 -Konzentration am Substrat mit zunehmendem $d_{\text{Fil-S}}$ ab (s. Abb. 8.3 und 8.4).

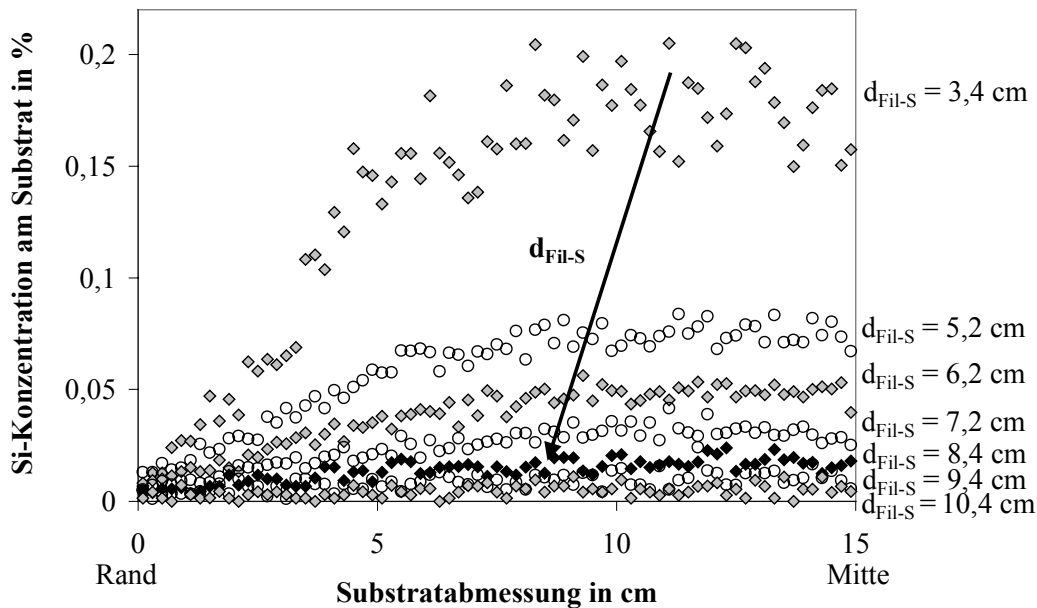


Abb. 8.3: Siliziumatom-Konzentration entlang des Substrats (quer zu den Filamenten) für verschiedene Filament-Substrat-Abstände $d_{\text{Fil-S}}$.

Dabei liegt die Konzentration der Wasserstoffatome deutlich höher als die Konzentration der Siliziumatome. Im allgemeinen wird atomarem Wasserstoff eine positive Wirkung bei der Ausbildung des amorphen Netzwerks zugeschrieben, indem er polymere SiH_x -Gruppen entfernt und damit die gestressten Bindungen (*weak bonds*) beseitigt [83, 103, 104] (s. Abschnitt 2.3.3 und 5.3). Im Gegensatz dazu wirken sich Si-Atome als schichtbildende Teilchen negativ aus auf die Schichtqualität, wie allgemein anerkannt ist [45, 46, 73]. Wegen der deutlich höheren Konzentration der H-Atome am Substrat kann aber der positive Einfluss der Wasserstoffatome auf die Ausbildung des amorphen Netzwerks eine deutlich größere Rolle spielen als die Verschlechterung der Schichtqualität durch die Si-Atome. Der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen (Abschnitt 5.3) legt nahe, dass es für ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Konzentration der Si- und H-Atome am Substrat ein

Optimum gibt zwischen dem positiven Einfluss der H-Atome und der Beeinträchtigung der Schichtqualität durch die Si-Atome. Im Experiment konnte dafür ein optimaler Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm gefunden werden (s. Abschnitt 5.3). Bei diesem $d_{\text{Fil-S}}$ wurden in den Simulationen eine maximale Si-Atomkonzentration von $2,4 \cdot 10^{-2}$ % und eine maximale H-Atomkonzentration von 2,3 % am Substrat berechnet. Während demnach die berechnete Si-Konzentration beim Abstand $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm auf niedrigem Niveau zu sättigen beginnt (s. Abb. 8.3), weist die positiv wirkende H-Konzentration noch relativ hohe Werte auf, sodass das experimentell gefundene Optimum recht gut erklärt und belegt werden kann.

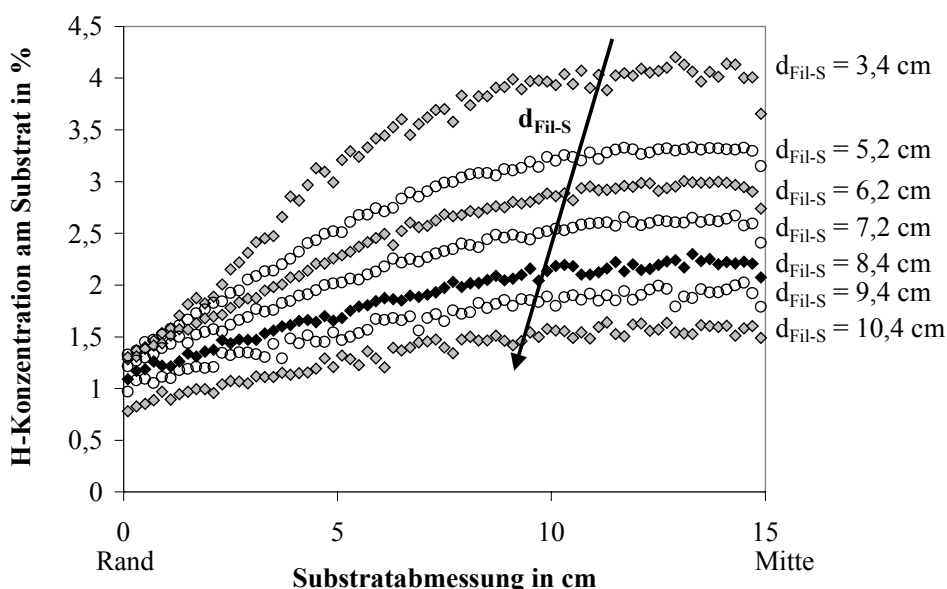


Abb. 8.4: Wasserstoffatom-Konzentration entlang des Substrats (quer zu den Filamenten) für verschiedene Filament-Substrat-Abstände $d_{\text{Fil-S}}$.

Die Konzentrationsverteilung der Si- und H-Atome wird ähnlich wie die des SiH_4 mit steigendem Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ uniformer, d.h. die Unterschiede zwischen der Substratmitte und dem Rand werden geringer (s. Abb. 8.3 und 8.4). Indem die beste Uniformität in der H-Verteilung ab einem Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm (und größeren Abständen) errechnet wird, wird der experimentell optimierte Aufbau gut nachvollzogen.

Betrachtung schichtbildender Teilchen mit (potentiell) günstigem Einfluss auf die Schichtqualität:

Auch für SiH_3 , das im allgemeinen als geeignetes schichtbildendes Teilchen angesehen wird für das Wachstum hochwertiger a-Si:H-Schichten (s. Abschnitt 2.3.3, [99]), ergeben die Simulationen eine sinkende Konzentration am Substrat für ansteigenden Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ (s. Abb. 8.5).

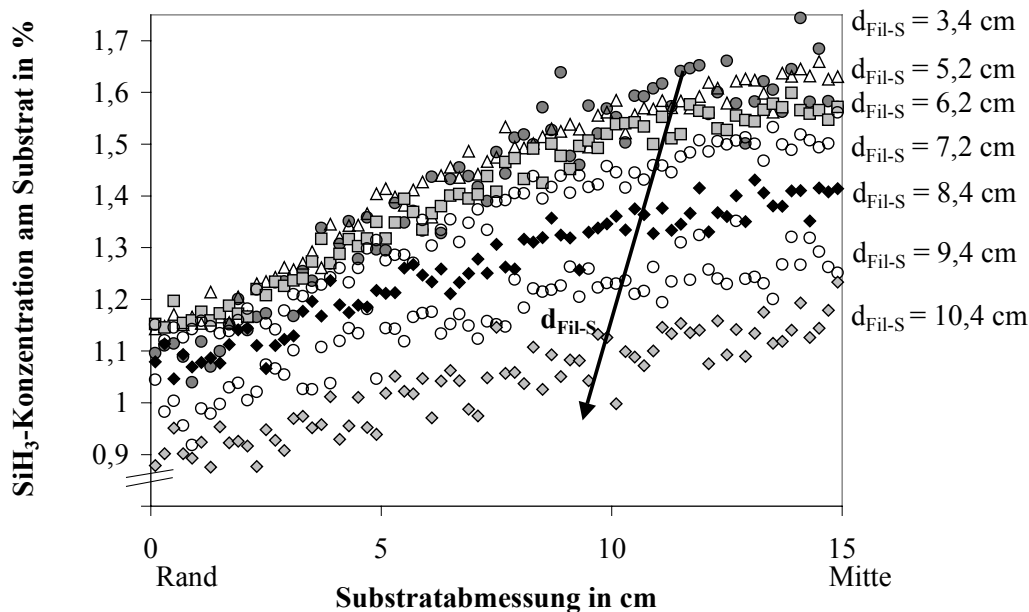


Abb. 8.5: SiH_3 -Konzentration entlang des Substrats (quer zu den Filamenten) für verschiedene Filament-Substrat-Abstände $d_{\text{Fil-S}}$.

Daraus könnte geschlossen werden, dass a-Si:H-Schichten, die bei kleinen Filament-Substrat-Abständen $d_{\text{Fil-S}}$ abgeschieden werden, hochwertiger sein sollten, da bei diesen kleinen Abständen $d_{\text{Fil-S}}$ besonders viele SiH_3 -Teilchen und somit Teilchen mit positiver Wirkung auf die Schichtqualität das Substrat erreichen (s. Abb. 8.5). Allerdings ist auch die Konzentration der Si-Atome am Substrat bei geringen Filament-Substrat-Abständen $d_{\text{Fil-S}}$ besonders hoch, wobei aber die berechnete SiH_3 -Konzentration am Substrat ein bis zwei Größenordnungen über der Konzentration der Si-Atome liegt. Trotzdem hat aber die höhere Konzentration der Si-Atome am Substrat bei kleinen $d_{\text{Fil-S}}$ eine Verschlechterung der Schichtqualität zur Folge. Denn die SiH_3 -Konzentration wirkt sich in erster Linie auf die Rate aus, die zur Abschei-

dung hochwertiger a-Si:H-Schichten allerdings auch begrenzt ist, je nach gewählter Substrattemperatur (s. die Abschnitte 2.3.3 und 5.1), höhere Si-Konzentrationen und ihr negativer Einfluss auf die Schichtqualität [45, 46, 73] sind dagegen auch durch höhere SiH_3 -Konzentrationen nicht auszugleichen. Dem entsprechend wurde experimentell ein optimaler Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm für diese Filamentanordnung gefunden (s. Abschnitt 5.3), für welchen etwas niedrigere SiH_3 -Konzentrationen am Substrat (s. Abb. 8.5), aber insbesondere auch sehr niedrige Si-Atom-Konzentrationen (s. Abb. 8.3) errechnet wurden.

Bei der Betrachtung der Si_2H_4 -Konzentrationen am Substrat für verschiedene Filament-Substrat-Abstände $d_{\text{Fil-S}}$ (s. Abb. 8.6) zeigt sich ein Maximum im Filament-Substrat-Abstand bei $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm - dem gleichen Abstand, bei dem experimentell ein Optimum der Schichteigenschaften gefunden wurde. Zu kleineren $d_{\text{Fil-S}}$ nehmen die Konzentrationen ebenso ab wie zu größeren Abständen.

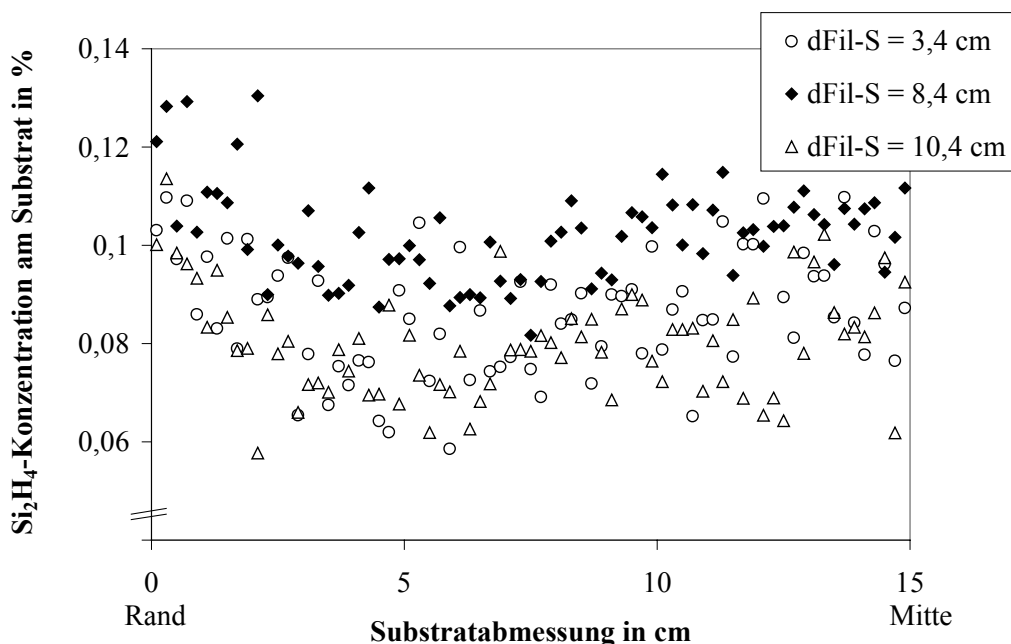


Abb. 8.6: Si_2H_4 -Konzentration entlang des Substrats (quer zu den Filamenten) für verschiedene Filament-Substrat-Abstände $d_{\text{Fil-S}}$, wobei der Übersichtlichkeit wegen nur drei verschiedene $d_{\text{Fil-S}}$ ausgewählt wurden.

Da Si_2H_4 als mögliches schichtbildendes *Precursor*-Teilchen angesehen wird für die Herstellung hochwertiger Hot-Wire-a-Si:H-Schichten (s. Abschnitt 2.3.3, [47]), ist eine hohe Si_2H_4 -Konzentration am Substrat ein Hinweis auf gute Materialqualität

des bei diesen Bedingungen hergestellten a-Si:H. Demnach wird der experimentell gefundene optimale Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm durch die Simulationsrechnungen bestätigt und mit der Si_2H_4 -Konzentration am Substrat in Zusammenhang gebracht.

Betrachtung schichtbildender Teilchen mit negativem Einfluss auf die Schichtqualität:

Für Si_2H_2 wird dagegen wieder ein ähnliches Verhalten beobachtet wie für SiH_3 , d.h. geringere Konzentrationen am Substrat mit größerem Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ (s. Abb. 8.7).

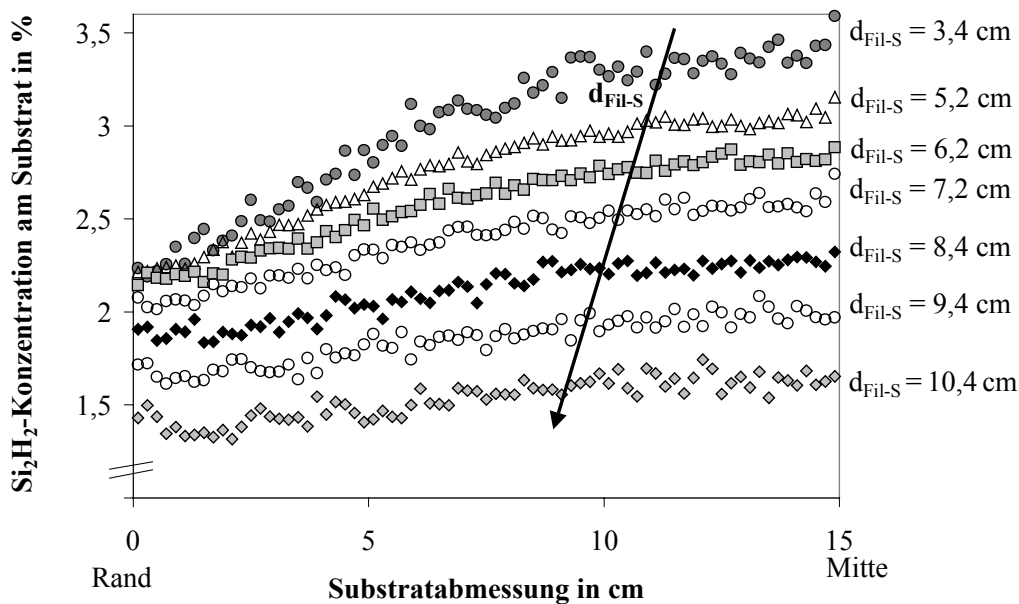


Abb. 8.7: Si_2H_2 -Konzentration entlang des Substrats (quer zu den Filamenten) für verschiedene Filament-Substrat-Abstände $d_{\text{Fil-S}}$.

Dabei nehmen die Konzentrationsunterschiede zwischen Rand und Mitte mit steigendem $d_{\text{Fil-S}}$ ab bis zu $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm, d.h. die Konzentrationsverteilung wird uniformer. Zwischen $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm und $10,4$ cm bleiben die Konzentrationsunterschiede dann unverändert. Insgesamt liegen die Si_2H_2 -Konzentrationen bei höheren Werten als die SiH_3 -Konzentrationen (s. auch Abb. 8.5). Da Si_2H_2 aufgrund seiner Struktur wahrscheinlich eine größere Haftwahrscheinlichkeit an der Substratoberfläche hat als SiH_3 und somit weniger geeignet ist als schichtbildendes Teilchen (s. Abschnitt

2.3.3), sind möglicherweise allzu hohe Si_2H_2 -Konzentrationen am Substrat, die bei kleinen $d_{\text{Fil-S}}$ errechnet werden, ebenfalls zu vermeiden, um qualitativ hochwertiges a-Si:H abscheiden zu können. Um also die Si_2H_2 -Konzentration am Substrat zu verringern ist ebenso wie für die Konzentration der Si-Atome ein größerer Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ sinnvoll, wie er auch in den Experimenten gefunden wurde (s. Abschnitt 5.3). Bei diesen größeren Abständen ($d_{\text{Fil-S}} \geq 8,4$ cm) ist auch die Si_2H_2 -Verteilung entlang des Substrats gleichmäßiger (s. Abb. 8.7), was die experimentell gefundene Filamentanordnung zusätzlich bestätigt (s. die Abschnitte 6.1 und 6.2).

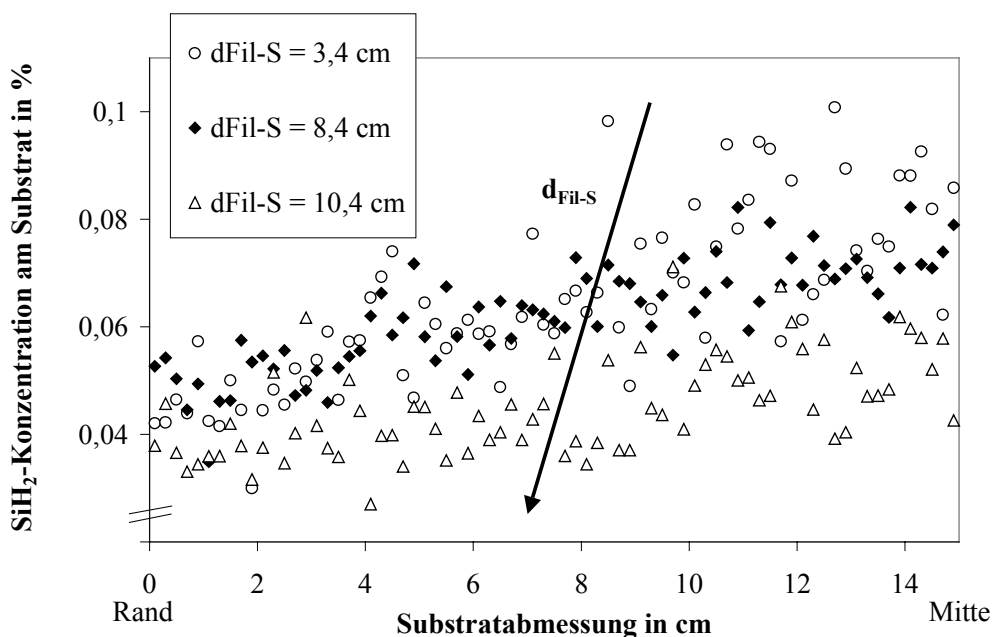


Abb. 8.8: SiH_2 -Konzentration entlang der Hälfte des Substrats für verschiedene Filament-Substrat-Abstände $d_{\text{Fil-S}}$, wobei der Übersichtlichkeit wegen nur drei verschiedene $d_{\text{Fil-S}}$ ausgewählt wurden.

Aufgrund der großen Streuung bei den Simulationsergebnissen, ist die Abnahme der SiH_2 -Konzentration am Substrat mit größeren Abständen $d_{\text{Fil-S}}$ etwas weniger deutlich, wobei insgesamt nur niedrige Werte von einigen 10^{-2} % errechnet werden (s. Abb. 8.8). Auch SiH_2 hat aufgrund seiner Struktur mit zwei freien Valenzbindungen eine hohe Haftwahrscheinlichkeit an der Substratoberfläche und ist daher für die Herstellung hochwertiger a-Si:H-Schichten am Substrat unerwünscht (s. Abschnitt 2.3.3). Wahrscheinlich ist sein Einfluss auf die Schichtqualität bei der Variation des Filament-Substrat-Abstandes $d_{\text{Fil-S}}$ jedoch relativ gering, verglichen mit dem anderer Spezies (Si- und H-Atome, SiH_3 und Si_2H_2), wie die insgesamt relativ

geringen SiH_2 -Konzentrationen am Substrat und die geringen Konzentrationsunterschiede für verschiedene Filament-Substrat-Abstände $d_{\text{Fil-S}}$ vermuten lassen.

Die SiH -Konzentration am Substrat ändert sich praktisch nicht mit dem Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ und weist mit ungefähr 10^{-4} % insgesamt sehr niedrige Werte auf. Dabei ist die SiH -Konzentration gleichmäßig verteilt entlang des Substrats ohne erkennbare Minima und Maxima. Die H_2 -Konzentrationen am Substrat nimmt dagegen mit zunehmendem Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ ab und hat insgesamt sehr hohe Werte von 4 % bis über 15 %. Da die Wasserstoffkonzentrationen für alle Filament-Substrat-Abstände sehr hoch sind, ist nicht zu erwarten oder erkennbar, dass die Veränderung der Wasserstoffkonzentration mit verschiedenen Filament-Substrat-Abständen $d_{\text{Fil-S}}$ einen Einfluss hat auf die Materialqualität.

8.2 Variation des Abstandes zwischen den Filamenten und der Anzahl der Filamente

In weiteren Untersuchungen wurden für verschiedene Filamentanordnungen Simulationsrechnungen durchgeführt, wobei die Anzahl n_{Fil} und der Abstand d_{Fil} der Filamente analog zu den experimentellen Untersuchungen variiert wurden (s. Abschnitte 6.1 und 6.2). Dabei wurde der Abstand zwischen Filamentgitter und Substrat konstant gehalten – zum einen wie im Experiment auf $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm, zum anderen auf $d_{\text{Fil-S}} = 6$ cm, was bisherigen Erfahrungen mit Laboranlagen der Arbeitsgruppe [29, 82] sowie anderen Untersuchungen in etwa entspricht, die für das Produkt aus Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ und Prozessgasdruck p einen optimalen Wert von $d_{\text{Fil-S}} \cdot p \approx 4$ bzw. 6 Pa·cm [45, 83] empfehlen (s. Abschnitt. 2.3.2). Die Ergebnisse dieser Simulationsrechnungen sind in den Abb. 8.9 bis 8.15 für den Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}} = 6$ cm dargestellt, da bei diesem (kleineren) Abstand die Einflüsse der Filamentanordnung deutlicher sichtbar sind. Wie schon in Abschnitt 8.1, ist jeweils die Konzentration der einzelnen Spezies entlang der Hälfte des Substrats für verschiedene Abstände d_{Fil} dargestellt. Da sich die Ergebnisse der

Simulationen für den Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm nur wenig von den gezeigten bei $d_{\text{Fil-S}} = 6$ cm unterscheiden, insbesondere hinsichtlich des Einflusses des Filament-Substrat-Abstandes $d_{\text{Fil-S}}$, wird auf weitere Abbildungen verzichtet und Unterschiede in den Simulationsergebnissen, die sich aus dem anderen Filament-Substrat-Abstand ($d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm) ergeben, werden im Text erläutert.

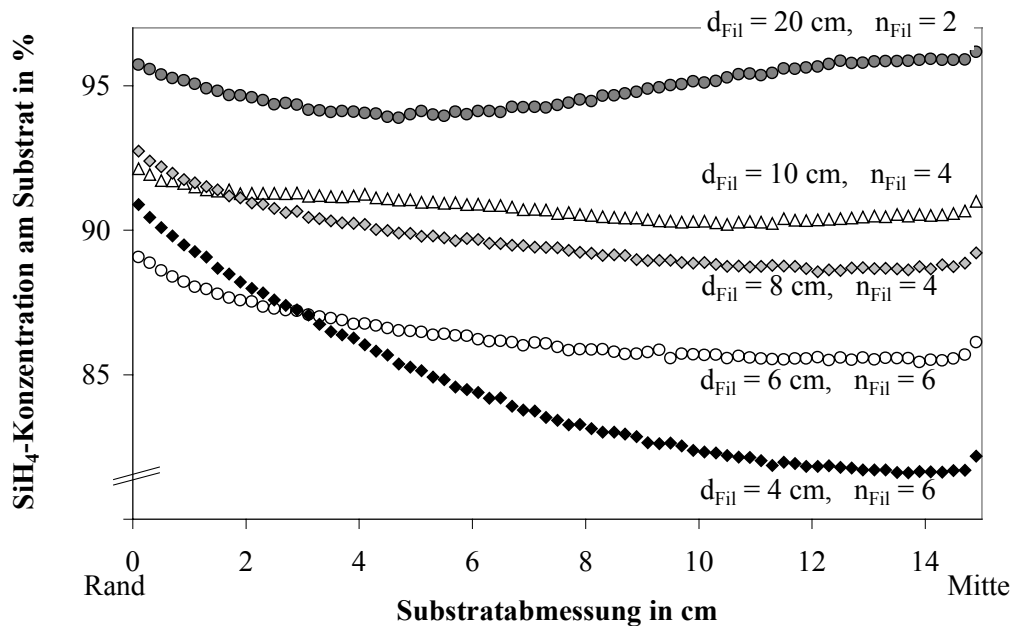


Abb. 8.9: Silankonzentration entlang des Substrats (quer zu den Filamenten) bei Variation der Anzahl n_{Fil} und Abstände d_{Fil} der Filamente.

Wie in Abb. 8.9 deutlich wird, steigt die SiH_4 -Konzentration am Substrat mit zunehmendem Abstand zwischen den Filamenten d_{Fil} (abnehmender Anzahl der Filamente n_{Fil}) an. Allerdings liegt am Substratrand die SiH_4 -Konzentration für $d_{\text{Fil}} = 8$ cm über der für $d_{\text{Fil}} = 10$ cm, da bei letzterer Filamentanordnung das äußere Filament direkt gegenüber dem Substratrand angeordnet ist, im Gegensatz zur Filamentanordnung mit $d_{\text{Fil}} = 8$ cm, bei der das äußere Filament etwas näher zur Substratmitte hin verschoben ist. Da die Silankonzentration in der Gasphase überwiegend durch Dissoziationsreaktionen am Filament und Folgereaktionen in der Gasphase vermindert wird (s. Abschnitt 2.3), lässt sich schließen, dass die Filamentanordnung direkten Einfluss hat auf die Silankonzentrationsverteilung. Demnach ist die höhere Silankonzentration am Substratrand für $d_{\text{Fil}} = 8$ cm auf den Einfluss der Filamentanordnung und die entsprechende Verteilung der Dissoziationsprodukte zurückzu-

führen. Ein analoges Verhalten ist für die Filament-Filament-Abstände von $d_{\text{Fil}} = 6 \text{ cm}$ und $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ zu beobachten, wobei die erhöhte Silankonzentration am Substratrand für $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ wesentlich stärker ausgeprägt ist. Dies ist damit zu erklären, dass bei dieser Filamentanordnung die äußersten Filamente nur 20 cm auseinander liegen, und demnach zwei Filamente fehlen, um die gesamte Fläche des Filamentgitters zu nutzen. Der oben beschriebene Randeffect einer erhöhten Silankonzentration, der seine Ursache darin hat, dass die äußeren Filamente etwas mehr zur Substratmitte hin angeordnet sind, wird dadurch signifikant verstärkt. Auch für $d_{\text{Fil}} = 20 \text{ cm}$ und $d_{\text{Fil}} = 10 \text{ cm}$ beeinflusst die Filamentanordnung deutlich sichtbar die Silankonzentrationsverteilung entlang des Substrats. So lässt sich die Mulde in der Silankonzentration für $d_{\text{Fil}} = 20 \text{ cm}$ bei der Substratabmessung von 5 cm , die der Position des Filamentes genau gegenüber liegt, ebenfalls mit Dissoziationsreaktionen am Filament erklären. Analog sind für $d_{\text{Fil}} = 10 \text{ cm}$ zwei leichte Mulden zu erkennen bei der Substratposition von $\sim 1 \text{ cm}$ und $\sim 10\text{-}11 \text{ cm}$. Für die Simulationsrechnungen bei einem Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 8,4 \text{ cm}$ ergab sich ein ähnliches Bild bezüglich der Silankonzentration am Filament, wobei allerdings die Mulden für $d_{\text{Fil}} = 20 \text{ cm}$ und $d_{\text{Fil}} = 10 \text{ cm}$ weniger deutlich werden, was auf die bessere Verteilung der Teilchen mit zunehmendem Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ zurückzuführen ist (s. Abschnitt 8.1).

Betrachtung der primären Dissoziationsprodukte:

In den Abb. 8.10 und 8.11 sind die Konzentrationsverteilungen der primären Dissoziationsprodukte Si-Atome und atomarer Wasserstoff für verschiedene Filament-Filament-Abstände d_{Fil} gezeigt. Sowohl die Konzentration der Si-Atome als auch die der H-Atome nimmt tendenziell zu mit kleinerem Abstand d_{Fil} zwischen den Filamenten. Dabei liegt die Konzentration des atomaren Wasserstoffs, dem ein positiver Einfluss auf die Ausbildung des amorphen Netzwerks zugeschrieben wird [83, 103, 104] (s. die Abschnitte 2.3.3, 5.3 und 8.1), insgesamt signifikant über der der Si-Atome, die die Materialqualität verschlechtern [45, 46, 73] (s. die Abschnitte 2.3.3, 5.3 und 8.1).

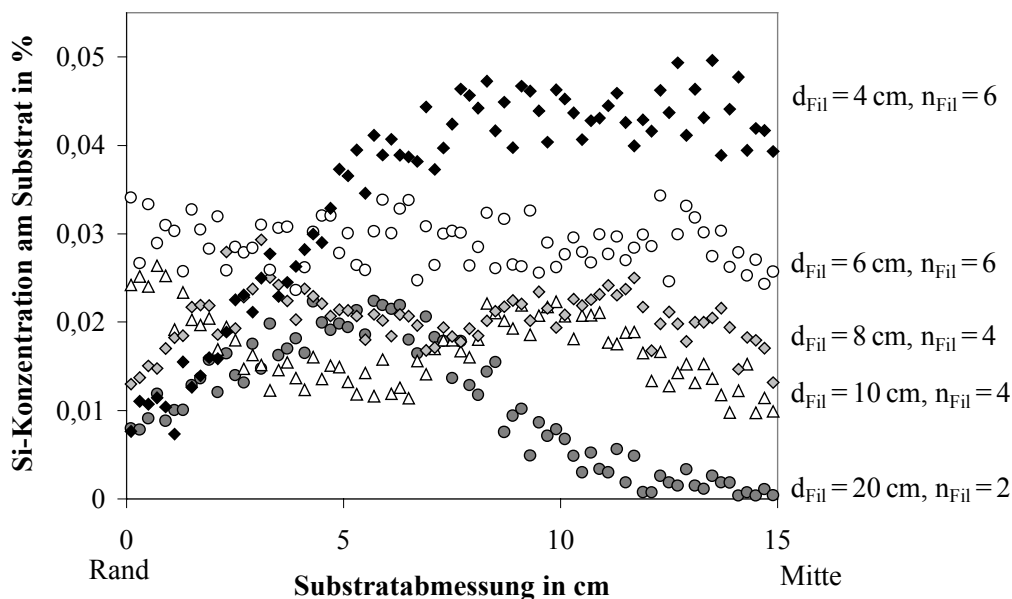


Abb. 8.10: Si-Atom-Konzentration entlang des Substrats (quer zu den Filamenten) bei Variation der Anzahl n_{Fil} und Abstände d_{Fil} der Filamente.

Wie schon bei der Betrachtung der Silankonzentrationsverteilung diskutiert (s. Abb. 8.9), ist auch bei der Konzentrationsverteilung der Si- und H-Atome der Einfluss der Filamente bei großen Abständen zwischen den Filamenten ($d_{\text{Fil}} = 20 \text{ cm}$, 10 cm , 8 cm) deutlich erkennbar (s. Abb. 8.10 und 8.11). Dabei wird die Uniformität der Si- und H-Atom-Verteilung am Substrat mit abnehmendem Filament-Filament-Abstand d_{Fil} zunehmend besser. Für die H-Atome wird schließlich schon bei einem Abstand von $d_{\text{Fil}} = 6 \text{ cm}$ eine gleichmäßige Verteilung am Substrat berechnet (s. Abb. 8.11). Für die Si-Atom-Verteilung am Substrat sind dagegen auch für einen Abstand von $d_{\text{Fil}} = 6 \text{ cm}$ zwischen den Filamenten, Einflüsse der Filamente erkennbar, die sich in einer leicht erhöhten Si-Atom-Konzentration an den entsprechenden Positionen des Substrates äußern (s. Abb. 8.10). Beim Filament-Filament-Abstand von $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ ($n_{\text{Fil}} = 6$) überwiegt der starke Abfall der Konzentrationswerte sowohl der Si- als auch der H-Atome zum Substratrand hin, was – wie oben diskutiert – daran liegt, dass am Substratrand jeweils ein Filament „fehlt“. Auch im Experiment wurde mit dieser Filamentanordnung ein plötzliches Abfallen der Schichtdicke zu den Substraträndern hin beobachtet und eine kreisförmige Fläche von 20 cm Durchmesser uniformer Schichtdicke beschichtet (s. Abschnitt 6.3, Abb. 6.5), was mit dem

simulierten Verlauf der Si- und H-Verteilung entlang des Substrats für $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ ($n_{\text{Fil}} = 6$) recht gut nachvollzogen und erklärt werden kann (s. Abb. 8.10 und 8.11), da ab der Substratposition 5 cm ein starkes Abfallen dieser Konzentrationen zu den Rändern hin errechnet wurde. Zumindest in den Simulationen ist ein größerer Bereich gleichmäßiger Si- bzw. H-Konzentrationsverteilungen entlang des Substrats durch zusätzliche Filamente an den Substraträndern (Position 1 cm) zu erzielen, wie Simulationsergebnisse für die Anordnung von 8 Filamenten im Abstand $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ zeigen. Der Übersichtlichkeit wegen ist die Konzentrationsverteilung für diese Filamentanordnung jedoch nur in Abb. 8.11 (H-Konzentration) mit eingetragen.

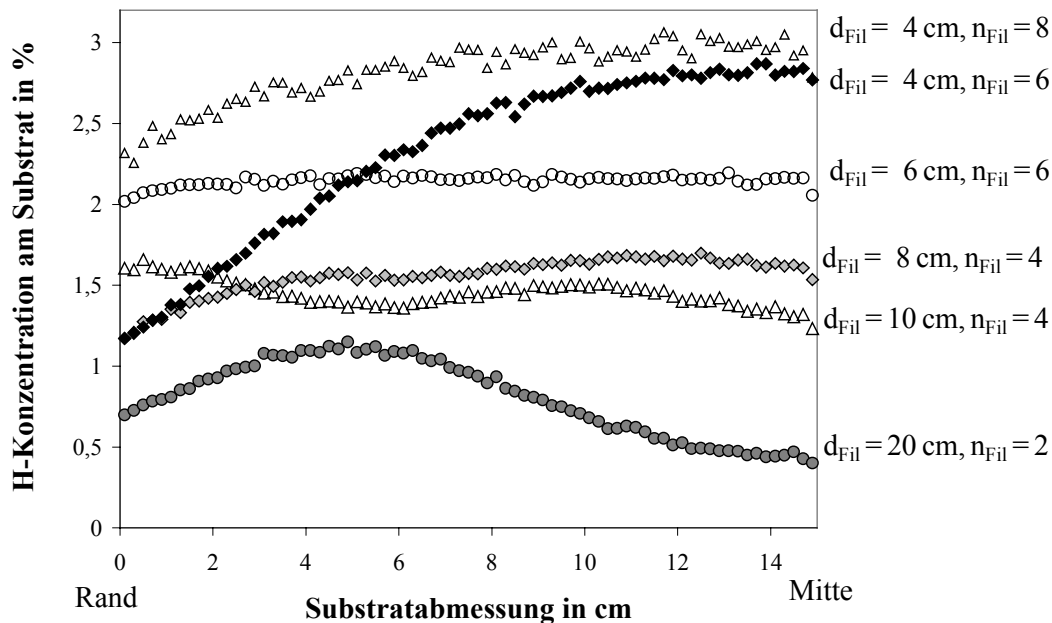


Abb. 8.11: H-Atom-Konzentration entlang des Substrats (quer zu den Filamenten) bei Variation der Anzahl n_{Fil} und Abstände d_{Fil} der Filamente.

Während in Abb. 8.11 bei diesen kleinen Abständen $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ keine Überhöhungen in der Verteilung der H-Atome am Substrat erkennbar sind, die auf einen Einfluss der Filamente zurückgeführt werden könnten, sind solche Überhöhungen in der Verteilung der Si-Atome am Substrat zwar schwach, aber auch bei diesen kleinen Abständen d_{Fil} noch vorhanden und mit dem Einfluss der Filamente zu erklären (s. Abb. 8.10). Diese Beobachtung unterstützt das experimentell gefundene Ergebnis, dass die Filamente in einem sehr kleinen Abstand angeordnet werden sollten, der

ungefähr der Hälfte des Filament-Substrat-Abstands entspricht, um a-Si:H-Schichten mit guter Dickenuniformität abscheiden zu können (s. Abschnitt 6.1).

Die Ergebnisse der Simulation für den größeren Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm unterscheiden sich darin, dass insgesamt etwas niedrigere Konzentrationen der Si- und H-Atome errechnet werden und der Einfluss der Filamentanordnung auf die Si- bzw. H-Atom-Verteilung entlang des Substrats weniger ausgeprägt ist. Beides ist auf den größeren Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ zurückzuführen und in Abschnitt 8.1 ausführlich diskutiert worden.

Betrachtung schichtbildender Teilchen mit (potentiell) günstigem Einfluss auf die Schichtqualität:

Auch die Konzentration von SiH_3 am Substrat steigt mit abnehmendem Abstand d_{Fil} zwischen den Filamenten merklich an (s. Abb. 8.12). Allerdings wird in der Verteilung des SiH_3 entlang des Substrats der Einfluss der Filamente weniger deutlich und ist nur für den größten Abstand von $d_{\text{Fil}} = 20$ cm zu erkennen an der erhöhten SiH_3 -Konzentration bei der Substratposition von ca. 4-5 cm, die ungefähr der Position des Filaments entspricht. Bei den kleineren Filament-Filament-Abständen ($d_{\text{Fil}} = 10$ cm, 8 cm, 6 cm) wird in den Simulationen eine recht gleichmäßige, d.h. optimale SiH_3 -Verteilung am Substrat ermittelt. Ein Einfluss der Filamente ist hier nicht mehr zu sehen – im Unterschied zur Verteilung der Si- und H-Atome, auf die sich die Filamentanordnung sehr viel stärker auswirkt (s. Abb. 8.10 und 8.11). Dies liegt daran, dass SiH_3 – im Unterschied zu Si- und H-Atomen, die direkt am Filament entstehen – ein sekundäres Reaktionsprodukt ist, das erst in der Gasphase gebildet wird, insbesondere in Reaktionen von H-Atomen mit Silan (s. Abschnitt 2.3.2). Dadurch werden die SiH_3 -Teilchen in der Gasphase gleichmäßiger verteilt, und in der SiH_3 -Verteilung am Substrat schlägt sich die Filamentanordnung sehr viel weniger deutlich nieder. Beim kleinsten Filament-Filament-Abstand von $d_{\text{Fil}} = 4$ cm fallen die SiH_3 -Konzentrationswerte zum Substratrand hin merklich ab, was – wie oben diskutiert – im „fehlenden“ Filament am Substratrand seine Ursache hat. Dieser Randabfall ist aber weit weniger stark ausgeprägt als bei der entsprechenden Si- und H-Atomverteilung für $d_{\text{Fil}} = 4$ cm (s. Abb. 8.10 und 8.11), was ebenfalls mit der

gleichmäßigeren Verteilung des sekundären Reaktionsproduktes SiH_3 , wie oben ausgeführt, erklärt werden kann. Auch experimentell wurde mit dieser Filamentanordnung ein plötzliches Abfallen der Schichtdicke zu den Substraträndern hin beobachtet und eine kreisförmige Fläche von 20 cm Durchmesser uniformer Schichtdicke beschichtet (s. Abschnitt 6.3, Abb. 6.5), was mit dem simulierten Verlauf für $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ ($n_{\text{Fil}} = 6$) in Abb. 8.12 ziemlich übereinstimmt.

Für den größeren Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}} = 8,4 \text{ cm}$ ergaben Simulationsrechnungen, dass der Einfluss der Filamentanordnung auf die SiH_3 -Verteilung entlang des Substrats im Vergleich zu den Ergebnissen bei $d_{\text{Fil-S}} = 6 \text{ cm}$ abnimmt. Entsprechend ist auch der Randabfall für $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ noch weniger ausgeprägt. Beide Resultate sind auf die bessere Verteilung der Teilchen mit zunehmendem Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ zurückzuführen (s. Abschnitt 8.1).

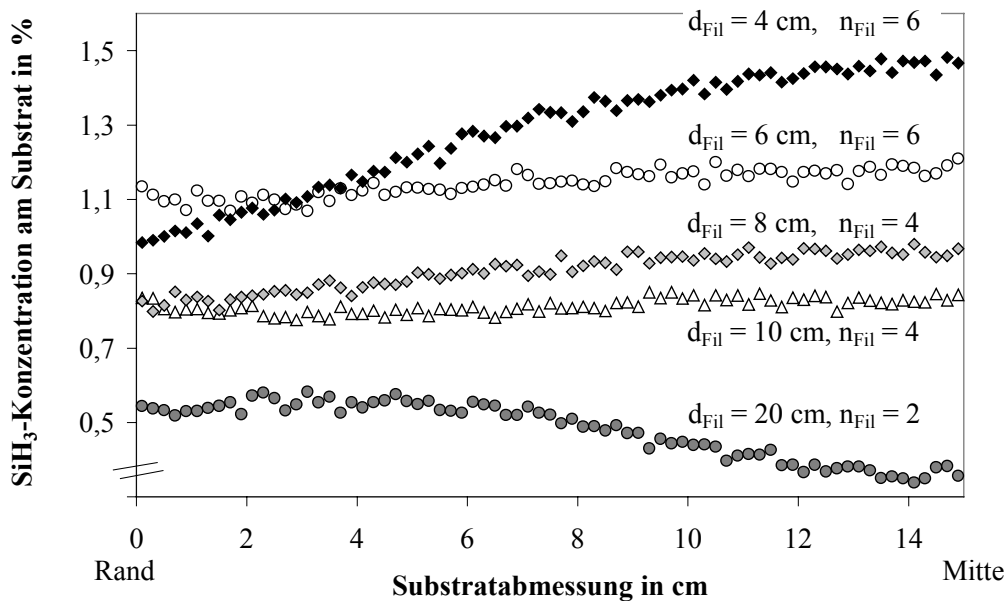


Abb. 8.12: SiH_3 -Konzentration entlang des Substrats (quer zu den Filamenten) bei Variation der Anzahl n_{Fil} und Abstände d_{Fil} der Filamente.

In Abb. 8.13 ist die Si_2H_4 -Verteilung entlang des Substrats für verschiedene Abstände d_{Fil} zwischen den Filamenten bei einem Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 6 \text{ cm}$ dargestellt, wobei sich für entsprechende Simulationen bei $d_{\text{Fil-S}} = 8,4 \text{ cm}$ ein fast gleiches Bild ergibt. Die Konzentrationswerte liegen lediglich insgesamt etwas höher, weshalb dieser Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ vorzuziehen ist (s. Abschnitt 8.1).

Die Si_2H_4 -Konzentrationen am Substrat haben aber nicht nur für den Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm ein Maximum, wie schon in Abschnitt 8.1 diskutiert, sondern nehmen auch zu mit abnehmendem Abstand d_{Fil} zwischen den Filamenten, wie in Abb. 8.13 zu sehen ist. Dabei ist die Si_2H_4 -Verteilung gemäß den Simulationsrechnungen für alle untersuchten Filament-Filament-Abstände d_{Fil} sehr gleichmäßig entlang des Substrats. Da Si_2H_4 als geeignetes schichtbildendes Teilchen angesehen wird für die Herstellung hochwertiger Hot-Wire-a-Si:H-Schichten (s. Abschnitt 2.3.3, [47]), ist eine hohe Si_2H_4 -Konzentration am Substrat wünschenswert und demnach gemäß Abschnitt 8.1 ein Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm günstig sowie gemäß Abb. 8.13 der kleinste untersuchte Filament-Filament-Abstand von $d_{\text{Fil}} = 4$ cm. Bei diesem kleinen Filament-Filament-Abstand ergaben die Simulationsrechnungen – abgesehen vom Randeffekt - auch die beste Uniformität der Verteilung von SiH_3 , des atomaren Wasserstoffs und der Si-Atome entlang des Substrats (s. Abb. 8.10, 8.11 und 8.12).

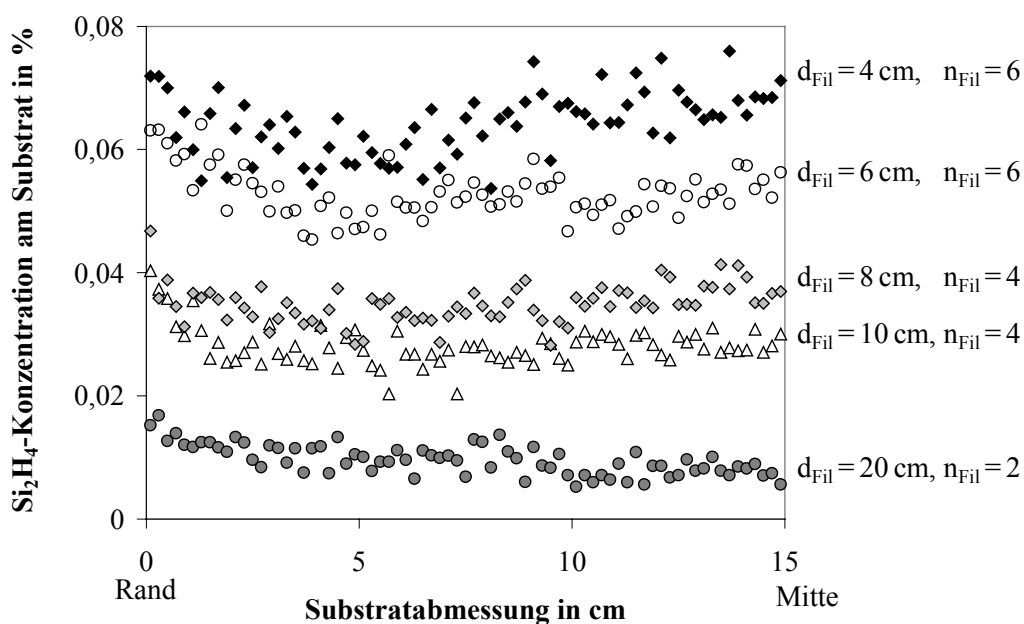


Abb. 8.13: Si_2H_4 -Konzentration entlang des Substrats (quer zu den Filamenten) bei Variation der Anzahl n_{Fil} und Abstände d_{Fil} der Filamente.

Betrachtung schichtbildender Teilchen mit negativem Einfluss auf die Schichtqualität:

Abb. 8.14 zeigt die SiH_2 -Verteilung entlang des Substrats für verschiedene Abstände d_{Fil} zwischen den Filamenten bei einem Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 6 \text{ cm}$. Ein fast gleiches Bild ergibt sich für entsprechende Simulationen bei einem Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 8,4 \text{ cm}$.

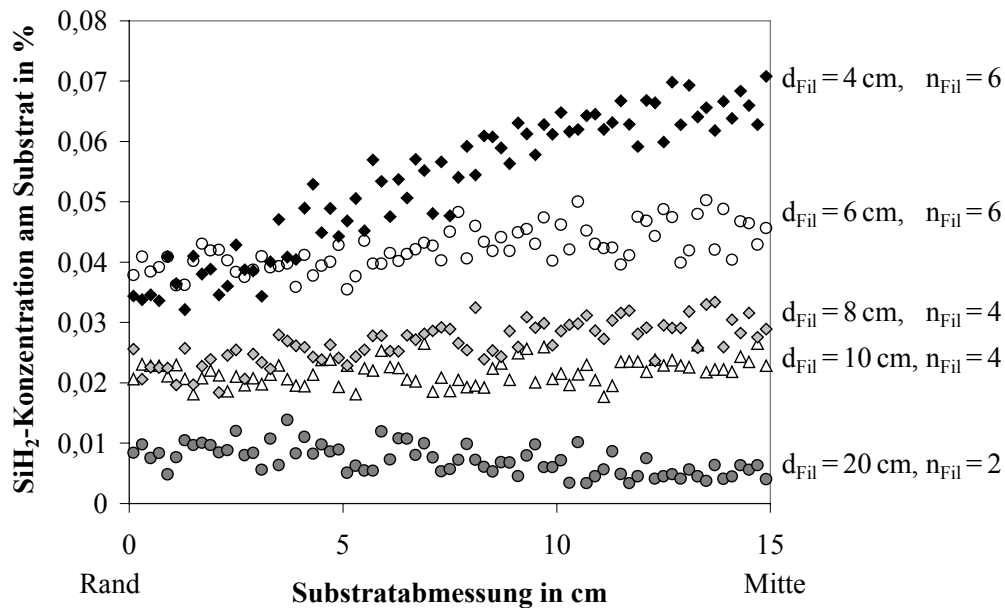


Abb. 8.14: SiH_2 -Konzentration entlang des Substrats (quer zu den Filamenten) bei Variation der Anzahl n_{Fil} und Abstände d_{Fil} der Filamente.

Mit sinkendem Abstand d_{Fil} zwischen den Filamenten nimmt die SiH_2 -Konzentration am Substrat zu, wobei die Werte insgesamt um mehr als eine Größenordnung geringer sind als die der SiH_3 -Konzentration am Substrat (s. Abb. 8.12). Da sich SiH_2 aufgrund seiner Struktur vermutlich ungünstig auswirkt auf die Materialqualität – im Gegensatz zu SiH_3 , das im allgemeinen als geeignetes schichtbildendes Teilchen angesehen wird zur Abscheidung hochwertiger a-Si:H-Schichten [99] (s. Abschnitt 2.3.3), ist eine im Vergleich zur SiH_3 -Konzentration geringe SiH_2 -Konzentration am Substrat, wie sie hier berechnet wird, wünschenswert zur Abscheidung solarzellentauglichen amorphen Siliziums. Demnach wären möglichst große Abstände d_{Fil} zu wählen, für die auch die SiH_2 -Verteilung als sehr uniform entlang des Substrats errechnet wird. Allerdings ist für größere Abstände d_{Fil} die Verteilung von SiH_3 , des

atomaren Wasserstoffs und insbesondere der Si-Atome sehr inhomogen entlang des Substrats (s. Abb. 8.10, 8.11 und 8.12), weshalb kleine Abstände d_{Fil} zwischen den Filamenten zu bevorzugen sind. Die SiH_2 -Konzentration bleibt auch zu kleineren Filament-Filament-Abständen d_{Fil} recht gleichmäßig entlang des Substrats und zeigt erst bei $d_{\text{Fil}} = 4$ cm den wiederholt genannten Randabfall. Da die SiH_2 -Konzentration insgesamt sehr niedrige Werte aufweist, scheint im untersuchten Parameterbereich der Einfluss des SiH_2 auf die Uniformität und Qualität der a-Si:H-Schichten eher unbedeutend zu sein.

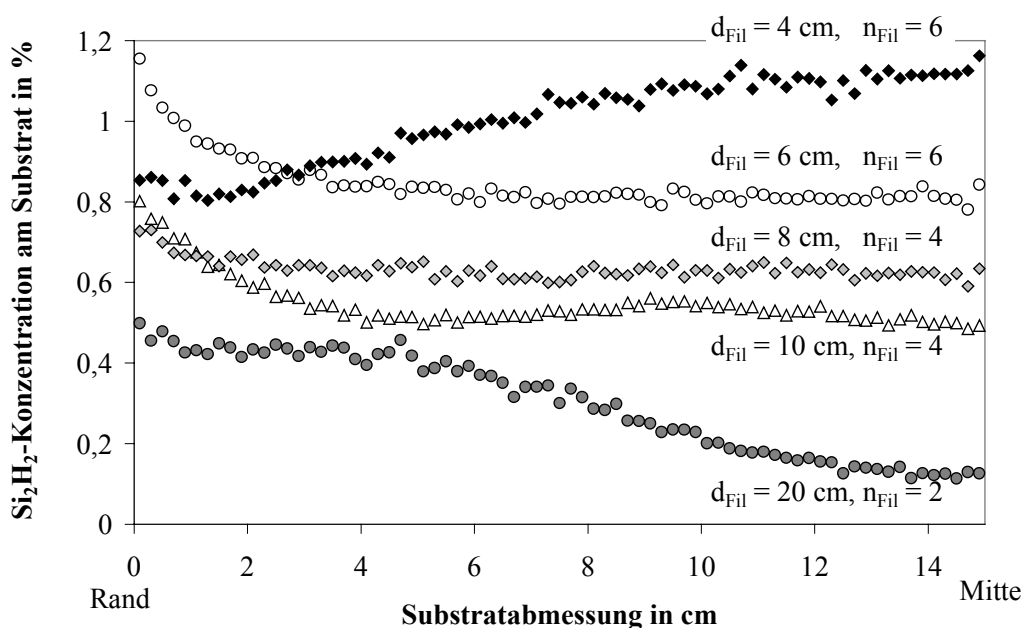


Abb. 8.15: Si_2H_2 -Konzentration entlang des Substrats (quer zu den Filamenten) bei Variation der Anzahl n_{Fil} und Abstände d_{Fil} der Filamente.

Die Si_2H_2 -Konzentration am Substrat steigt gemäß den Simulationsrechnungen ebenfalls an mit abnehmendem Abstand d_{Fil} zwischen den Filamenten (s. Abb. 8.15). Dabei ist für jeden Filament-Filament-Abstand d_{Fil} ein plötzliches starkes Ansteigen der Konzentrationswerte zum Substratrand hin erkennbar. Ein ähnlicher Verlauf ist auch bei den Simulationsergebnissen für Si_2H_4 zu beobachten (s. Abb. 8.13). Offensichtlich werden die schwereren Teilchen wie Si_2H_2 und Si_2H_4 – zumindest in den Simulationsrechnungen – von der Vorzugsrichtung, die am Substrat vorbei zur Pumpe hinführt, weniger stark mitgenommen als die leichteren Teilchen (Si, H, SiH, SiH_2 , SiH_3), was zu einer höheren Konzentration von Si_2H_2 und Si_2H_4 am Substrat-

rand führt. Auch in der Verteilung der Si_2H_2 -Konzentration entlang des Substrats ist wieder der Einfluss der Filamente für die größeren Filament-Filament-Abstände von $d_{\text{Fil}} = 20 \text{ cm}$ und $d_{\text{Fil}} = 10 \text{ cm}$ deutlich sichtbar, ebenso der Randabfall bei $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$. Für den größeren Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}} = 8,4 \text{ cm}$ werden in den Simulationen insgesamt größere Si_2H_2 -Konzentrationen berechnet als die hier für $d_{\text{Fil-S}} = 6 \text{ cm}$ gezeigten (Abb. 8.15), d.h. die oben diskutierten Randüberhöhungen könnten auch auf die größere Entfernung der Randbereiche von den Filamenten zurückzuführen sein. Gleichzeitig ist für den größeren Abstand $d_{\text{Fil-S}} = 8,4 \text{ cm}$ der Einfluss der Filamentanordnung auf die Si_2H_2 -Verteilung entlang des Substrats sowie der Randabfall bei $d_{\text{Fil}} = 4 \text{ cm}$ weniger stark ausgeprägt. Beide Ergebnisse sind auf den größeren Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ zurückzuführen, was in Abschnitt 8.1 ausgeführt wurde.

Wie schon bei den Simulationsrechnungen zum Einfluss des Filament-Substrat-Abstandes $d_{\text{Fil-S}}$ festgestellt worden ist (s. Abschnitt 8.1), verändert sich die SiH-Konzentration am Substrat praktisch nicht, auch nicht bei der hier betrachteten Variation des Abstandes d_{Fil} zwischen den Filamenten, und weist mit einigen $10^{-4} \%$ insgesamt sehr niedrige und gleichmäßig verteilte Werte auf. Die Wasserstoffkonzentration am Substrat steigt dagegen mit kleineren Abständen d_{Fil} zwischen den Filamenten an und hat insgesamt sehr hohe Werte im Prozentbereich. Allerdings ist nicht zu erwarten, dass die Variation der Wasserstoffkonzentration für verschiedene Abstände d_{Fil} einen Einfluss hat auf die Materialqualität oder die Uniformität der Abscheidung.

Zusammenfassende Diskussion der Simulationsergebnisse:

Bei der Diskussion der Simulationsergebnisse ist zu beachten, dass Reaktionen an den Reaktorwänden, die bei den Experimenten durchaus einen Einfluss haben können (s. die Abschnitte 2.3.1 und 2.3.2), nicht berücksichtigt wurden. Denn gerade Rekombinationsreaktionen, die zur Bildung und Stabilisierung schwerer Teilchen Si_xH_y führen, finden – wie in Abschnitt 2.3.2 diskutiert – gerade an den Wänden statt und beeinflussen daher die deponierte a-Si:H-Schicht je nach Reaktorgeometrie mehr

oder weniger stark. Solche Rekombinationsreaktionen sind bei den hier durchgeführten Simulationen nicht berücksichtigt worden. Insofern ist jedoch die im Vergleich zum Experiment geänderte Geometrie des Reaktionsraumes weniger ausschlaggebend. Ferner wurde eine konstante Temperatur der Wände angenommen, die sich im Experiment jedoch während einer Beschichtung infolge der Heizleistung der Filamente ändern kann, wobei die Aufheizung ebenfalls von der Reaktor-geometrie abhängt. Stöße der Teilchen mit den Wänden wurden so modelliert, dass die Teilchen die Wandtemperatur annehmen und diffus reflektiert werden (s. Abschnitt 2.4), was sich von den tatsächlichen Vorgängen unterscheiden kann, die jedoch nicht bekannt sind. Auch die Filamente wurden idealisierend modelliert, indem eine konstante Dissoziationswahrscheinlichkeit über die gesamte Filamentlänge und somit auch eine konstante Filamenttemperatur angenommen wurden. Kältere Regionen an den Filament-Enden, an denen die Bildung von Siliziumlegierungen mit Tantal oder Wolfram besonders stark beobachtet wird [29, 40, 43, 75-78], wodurch sich die Dissoziationswahrscheinlichkeit in diesen Bereichen der Filamente ändern könnte (s. Abschnitt 2.3.1), sind demnach in den Simulationen ebenfalls vernachlässigt worden. Schließlich darf nicht unerwähnt bleiben, dass die gesamte Prozesssimulation auf den Gasphasenreaktionen beruht, die derzeit bekannt sind und als allgemein anerkannt gelten. Möglicherweise sind beim Hot-Wire-CVD-Verfahren jedoch die Vorgänge an den Filamenten und in der Gasphase weitaus komplexer, als bisher bekannt ist.

Gleichwohl konnten mit den Simulationsrechnungen die experimentellen Ergebnisse nachvollzogen und erklärt werden. Für den Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm, bei dem experimentell ein Optimum der Schichteigenschaften gefunden wurde (s. Abschnitt 5.3), wurde auch ein Maximum der Si_2H_4 -Konzentration am Substrat berechnet. Demnach scheint eine hohe Si_2H_4 -Konzentration am Substrat auf gute Materialqualität des abgeschiedenen a-Si:H hinzuweisen. Andere Spezies, sowohl positiv wirkende (wie SiH_3 und H-Atome), als auch solche mit negativem Einfluss auf die Schichtqualität (Si-Atome, SiH_2 , Si_2H_2), nehmen mit zunehmendem Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ ab. Daraus lässt sich schließen, dass für einen optimalen Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ ein geeignetes Verhältnis erhalten wird zwischen einer möglichst hohen Konzentration günstiger Spezies mit positivem

Einfluss auf die Schichtqualität und einer möglichst niedrigen Konzentration negativ wirkender Spezies. Dies könnte derselbe Abstand $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm sein, für den das Maximum der Si_2H_4 -Konzentration am Substrat berechnet wurde, was jedoch nicht klar gefolgert werden kann, da die günstigen Konzentrationsverhältnisse zwischen positiv und negativ wirkenden Spezies nicht bekannt sind.

Ferner wird auch der Einfluss der Filamentanordnung auf die Uniformität der Abscheidung in den Simulationen deutlich, indem zum einen Überhöhungen oder Eindellungen in der Konzentrationsverteilung der einzelnen Spezies für größere Filament-Filament-Abstände d_{Fil} klar erkennbar sind. Zum anderen ergeben die Berechnungen eine abfallende Konzentrationsverteilung am Substratrand, wenn das äußerste Filament etwas weiter zur Substratmitte hin verschoben ist oder „fehlt“ wie beim kleinsten Filament-Filament-Abstand $d_{\text{Fil}} = 4$ cm. Allerdings stimmt dieses Simulationsergebnis gut überein mit dem experimentell gefundenen Abfallen der Schichtdicke zu den Substraträndern hin und auch die Fläche uniformer Schichtdicke von 20 cm Durchmesser kann in diesen Simulationen recht gut nachvollzogen und erklärt werden. Ansonsten wurde für kleine Filament-Filament-Abstände d_{Fil} die beste Uniformität in der Verteilung der einzelnen Spezies entlang des Substrats beobachtet. Besonders in der Verteilung der primären Dissoziationsprodukte, d.h. der H-Atome und insbesondere der Si-Atome wird der Einfluss der Filamentanordnung deutlich sichtbar an Überhöhungen, die aber für die kleinsten Abstände $d_{\text{Fil}} = 6$ cm und $d_{\text{Fil}} = 4$ cm fast verschwinden.

Insofern können solche *DSMC*-Prozesssimulationen das Hochskalieren und die Auslegung des Hot-Wire-CVD-Verfahrens zur Abscheidung von a-Si:H im industriellen Maßstab unterstützen - unter der Voraussetzung, dass das Verfahren hinsichtlich der günstig und ungünstig wirkenden Spezies und ihrer optimalen Konzentrationsverhältnisse besser verstanden ist. Ansonsten liefern die einfacheren Berechnungen, die in Abschnitt 6.1 behandelt sind, zwar weniger genaue Ergebnisse und Auslegungskriterien, dafür aber qualitative Aussagen, die leichter interpretiert werden können.

9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Hochskalieren des Hot-Wire-CVD-Verfahrens und weltweit erstmals mit der systematischen Untersuchung verschiedener Einflüsse auf die Uniformität der großflächigen Abscheidung von amorphem Silizium (a-Si:H) für Solarzellen. Dafür wurde die Gaszuführung, das Hot-Wire-Gittersystem, der Substrathalter und die Substratheizung speziell für die Bedürfnisse bei der Abscheidung auf großen Flächen ($30 \times 30 \text{ cm}^2$) konzipiert und in eine vorhandene UHV-Kesselanlage eingebaut. Die Substratheizung wurde dabei als Strahlungsheizung aus geeigneten Infrarot-Strahlern aufgebaut, sodass eine gleichmäßige Aufheizung, besonders von Glassubstraten gewährleistet war. Bei der Inbetriebnahme mussten technische Probleme gelöst und der Aufbau optimiert werden. Anschließend wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Schichteigenschaften experimentell untersucht und ein geeigneter Parametersatz ermittelt, bei dem a-Si:H-Schichten mit guter Qualität großflächig ($30 \times 30 \text{ cm}^2$) hergestellt werden können. Dabei zeigte sich, dass die Filamenttemperatur und insbesondere der Abstand zwischen Filamentgitter und Substrat, $d_{\text{Fil-S}}$, besonders signifikant die Schichtqualität beeinflussen.

Für die Konstruktion der Gaszuführung wurden abschätzende Auslegungsrechnungen zur Gasverteilung durchgeführt, bei denen die Bohrungen der Gasdusche als Ansammlung idealer Knudsenzellen betrachtet wurden. Für zwei verschiedene Gasduschen-Typen wurden diese Simulationsrechnungen mit experimentellen Ergebnissen zur Schichtdicken-Uniformität verglichen. Die Messungen der Dickenuniformität, wie auch der Qualität der Schichten für verschiedene Gaszuführungsgeometrien bestätigten die Anforderung an die Gasdusche, eine räumlich homogene Gasverteilung zu gewährleisten, um Schichten guter Uniformität und Qualität abscheiden zu können.

Zur Untersuchung des Einflusses der Filamentgeometrie auf die Hot-Wire-Deposition von a-Si:H, wurden der Abstand zwischen den Filamenten, d_{Fil} , und damit auch die Anzahl der Filamente variiert. Wie experimentell gezeigt und in Simulationsrechnungen nachvollzogen werden konnte, beeinflusst der Abstand zwischen den

Filamenten, d_{Fil} , deutlich die Uniformität und Qualität der Schichten. Dabei wurde d_{Fil} mit dem Filamentgitter-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ in Zusammenhang gebracht: Für gute Schichtdicken-Uniformität ergaben die experimentellen Untersuchungen, dass folgender Zusammenhang zwischen Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ und Filament-Filament-Abstand d_{Fil} zu beachten ist: $d_{\text{Fil}} \approx 0,5 \cdot d_{\text{Fil-S}}$. Mit dieser Anordnung wurden auch die besten Ergebnisse hinsichtlich der Schichtqualität erzielt. Der Einfluss der Filamentanordnung wurde auf zwei verschiedene Ursachen zurückgeführt, auf denen auch die Simulationsrechnungen beruhen. Zum einen wurden die Temperaturgradienten entlang des Substrats, die durch die Strahlungswärme der Filamente verursacht sind, für unterschiedliche Filamentgeometrien berechnet. Zum anderen wurde für verschiedene Filamentanordnungen der Teilchenfluss von den Filamenten simuliert, basierend auf der Annahme, dass sich das Gas stoßfrei ausbreitet.

Mit einem so optimierten Aufbau, bestehend aus einer speziellen Gasdusche mit ca. 1900 sehr feinen Bohrungen in einer 30 cm x 30 cm großen Frontplatte und einer Filamentanordnung aus sechs Filamenten mit einem Abstand von $d_{\text{Fil}} = 4$ cm zwischen den Filamenten und einem Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} \approx 8,4$ cm, konnten die besten Ergebnisse bezüglich Schichtuniformität und -qualität erzielt werden. Auf einer Kreisfläche von 20 cm Durchmesser konnte Material guter Qualität in den opto-elektronischen Eigenschaften mit einer sehr guten Schichtdickenuniformität von $\Delta d = \pm 2,5$ % abgeschieden werden. Das Hell/Dunkel-Leitfähigkeitsverhältnis wurde zu $\sigma_{\text{Ph}}/\sigma_{\text{D}} = (3,7 \pm 2,4) \cdot 10^5$ bestimmt, die Defektdichten zu $N_{\text{d(PDS)}} = (3,2 \pm 2,1) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $N_{\text{d(CPM)}} = (2,6 \pm 1,6) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Die Abscheiderate war dabei mit $r_{\text{d}} \approx 4 \text{ \AA/s}$ relativ hoch. Abschließend wurden *pin*-Solarzellen hergestellt, wobei nur die *i*-Schicht in der Großflächen-Anlage abgeschieden werden konnte. Obwohl die Solarzellen dadurch während ihrer Herstellung sowohl an der wichtigen und empfindlichen *p/i*- als auch an der *i/n*-Grenzfläche an Luft kamen, wurde ein Anfangswirkungsgrad von $\eta = (6,1 \pm 0,2)$ % auf einer Fläche von 20 x 20 cm² erreicht. Der beste, auf kleiner Fläche erzielte Anfangswirkungsgrad von $\eta = 7,2$ % entspricht dabei etwa dem Wert, der mit der Qualität des intrinsischen a-Si:H-Materials, wie es in der einfachen Anlage realisierbar war, zu erwarten ist. Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass Solarzellen mit viel versprechender Qualität und hoher

Uniformität in den Zelleigenschaften mit dem Hot-Wire-CVD-Verfahren auf großen Flächen hergestellt werden können. Somit wurde erstmals die Anwendbarkeit dieses Verfahrens für die Abscheidung von a-Si:H auf großen Flächen demonstriert.

Aufgrund der Unzulänglichkeiten der vorherigen Simulationsrechnungen wurde der Prozess mit der *Direct Simulation Monte Carlo*-Methode simuliert, wobei Reaktionen an der Filamentoberfläche und in der Gasphase, die derzeit als allgemein anerkannt gelten, berücksichtigt wurden. Für verschiedene Filamentanordnungen und Filament-Substrat-Abstände $d_{\text{Fil-S}}$ wurden die Konzentrationsverteilungen der einzelnen Spezies am Substrat berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen zur Materialqualität und Schichtuniformität in Zusammenhang gebracht. Für den Filament-Substrat-Abstand von $d_{\text{Fil-S}} = 8,4$ cm, bei dem experimentell ein Optimum der Schichteigenschaften gefunden wurde, wurde ein Maximum (Optimum) der Si_2H_4 -Konzentration am Substrat berechnet. Für die anderen Spezies konnte lediglich gefolgert werden, dass ein optimaler Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$ existiert, bei dem ein geeignetes Verhältnis erhalten wird zwischen einer möglichst hohen Konzentration positiv wirkender (SiH_3 und H-Atome) und einer möglichst niedrigen Konzentration von Spezies mit negativem Einfluss auf die Schichtqualität (Si-Atome, SiH_2 , Si_2H_2). Der Einfluss der Filamentanordnung auf die Uniformität der Abscheidung ist in den Simulationen an Überhöhungen in den Konzentrationsverteilungen der einzelnen Spezies für größere Filament-Filament-Abstände d_{Fil} klar erkennbar. Besonders in der Si-Atom-Verteilung zeigen sich deutlich Überhöhungen, die jedoch für die kleinsten Abstände $d_{\text{Fil}} = 6$ cm bzw. 4 cm fast verschwinden. Ferner zeigen die Berechnungen eine abfallende Konzentrationsverteilung am Substratrand, wenn das äußerste Filament - wie bei der Anordnung mit $d_{\text{Fil}} = 4$ cm - „fehlt“. Dies stimmt gut überein mit dem Experiment und auch die Fläche uniformer Schichtdicke (20 cm Durchmesser) kann in diesen Simulationen recht gut nachvollzogen werden. Insofern eröffnen solche Prozesssimulationen die Perspektive, das Hochskalieren des Hot-Wire-CVD-Verfahrens zur Abscheidung von a-Si:H zu unterstützen - allerdings unter der Voraussetzung, dass das Verfahren hinsichtlich der optimalen Gaszusammensetzung am Substrat besser verstanden ist.

Anhang A

Näherung: Strahlungswärme vom Filament in Abhängigkeit vom Filament-Substrat-Abstand

Für die Strahlungswärme $Q_{\text{Fil-S}}$, die von einem Filament auf eine differentielle Substratfläche dA übertragen wird gilt Gl. (6.5). Diese enthält den Geometriefaktor, $F_{\text{Fil-S}}$, der abhängig ist vom Filament-Substrat-Abstand $d_{\text{Fil-S}}$, der Filamentlänge L und dem Filamentdurchmesser d . Es gilt:

$$F_{\text{Fil-S}} = \int_{-L/2}^{L/2} \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot d_f \cdot dx}{\pi \cdot h^2} \quad (6.1)$$

mit $\cos \alpha = \frac{d_{\text{Fil-S}}}{h}$ (6.2)

$$\cos \beta = \frac{(d_{\text{Fil-S}}^2 + Y^2)^{0,5}}{h} \quad (6.3)$$

und $h = [(x - X)^2 + Y^2 + d_{\text{Fil-S}}^2]^{0,5}$ (6.4)

Die Herleitung der Gl. (6.1) bis (6.4) ist in Abschnitt 6.1 ausführlich dargestellt.

Einsetzen der Terme (6.2), (6.3) und (6.4) in Gl. (6.1) und Lösen des Integrals führt zu folgendem Ausdruck für den Geometriefaktor $F_{\text{Fil-S}}$:

$$F_{\text{Fil-S}} = A \cdot \left[\frac{2x + B}{D \cdot (x^2 + Bx + C)} + \frac{4}{D^{3/2}} \cdot \arctan \frac{2x + B}{D^{1/2}} \right]_{-L}^L \quad (A.1)$$

mit $A = \frac{d \cdot d_{\text{Fil-S}} \cdot (d_{\text{Fil-S}}^2 + Y^2)^{0,5}}{\pi}$ (A.2)

$$B = -2X \quad (A.3)$$

$$C = X^2 + Y^2 + d_{\text{Fil-S}}^2 \quad (A.4)$$

$$D = 4 \cdot (Y^2 + d_{Fil-S}^2) \quad (A.5)$$

Damit ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$F_{Fil-S} \propto d \cdot d_{Fil-S}^2 \cdot \left[\frac{L}{d_{Fil-S}^2 \cdot \left(\left(\frac{L}{2} \right)^2 + d_{Fil-S}^2 \right)} + \frac{1}{d_{Fil-S}^3} \cdot \arctan \frac{L}{d_{Fil-S}} \right] \quad (A.6)$$

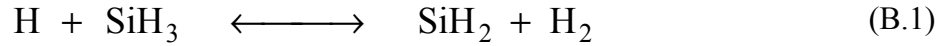
Da die Filamentlänge L deutlich größer ist als der Filament-Substrat-Abstand d_{Fil-S} , folgt:

$$Q_{Fil-S} \propto F_{Fil-S} \propto d \cdot \left[\frac{L}{\left(\frac{L}{2} \right)^2 + d_{Fil-S}^2} + \frac{\pi/2}{d_{Fil-S}} \right] \quad (A.7)$$

Anhang B

Herleitung der Arrhenius-Parameter Aktivierungsenergie und Stoßkonstante

Für die Gasphasenreaktion



konnten keine Werte für die Aktivierungsenergie E_A , die Stoßkonstante A und den Temperaturexponent β der Arrhenius-Gleichung (2.14) in der Literatur gefunden werden. Sie wurden daher wie folgt abgeschätzt:

Nach der kinetischen Gastheorie ist die Stoßkonstante A das Produkt aus der Stoßzahl Z , einem Orientierungsfaktor P und dem molaren Normvolumen eines Gases von $22,414 \text{ dm}^3/\text{mol}$ [72]. Für die Abschätzung der Stoßkonstante A der Reaktion (B.1) wurde der Orientierungsfaktor zu $P = 1$ angenommen. Die Stoßzahl Z , die angibt, wie viele Stöße ein bestimmtes Teilchen pro Zeiteinheit erleidet, kann nach der kinetischen Gastheorie wie folgt berechnet werden [84]:

$$Z = \bar{c}_{rel} \cdot \frac{\sigma_T \cdot p}{k_B T} \quad (\text{B.2})$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante und \bar{c}_{rel} die mittlere Relativgeschwindigkeit der Teilchen, die von der Gastemperatur T und der reduzierten Masse m_r abhängt gemäß:

$$\bar{c}_{rel} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \cdot m_r}} \quad (\text{B.3})$$

Der Stoßquerschnitt σ_T wird nach Gl. (2.34) aus den Moleküldurchmessern der Edukte SiH_3 und H [116], die reduzierte Masse m_r nach Gl. (2.30) aus den entsprechenden Molekülmassen berechnet. Für einen Prozessgasdruck von $p = 1,06 \text{ Pa}$ und eine Gastemperatur von $T \approx 500 \text{ K}$, die mit Hilfe der Simulationsrechnungen mit der *Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)*-Methode abgeschätzt wurde, ergibt sich ein Wert für die Stoßkonstante von $A \approx 4,6 \cdot 10^9 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$.

Zur Abschätzung der Aktivierungsenergie E_A der Reaktion (B.1) wird angenommen, dass sie ungefähr der Dissoziationsenergie entspricht, die zur Abspaltung eines H-Atoms von SiH_3 benötigt wird. Diese Dissoziationsenergie wird zu 2,78 eV angegeben [161], was ca. 63,9 kcal/mol entspricht.

Der Temperaturkoeffizient wird analog zu den übrigen betrachteten Gasphasenreaktionen zu $\beta = 0$ angenommen.

Anhang C

Eingangsparameter für die Simulationsrechnungen mit der *Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)*-Methode

min x = -0.033 max x = 0.084

min y = 0 max y = 0.2

divisions x = 50 divisions y = 50 (Zellenzahl in x- bzw. y-Richtung)

number of unconnected surfaces = 5

Custom composition

Number of molecular species in the flow = 9

Max. no. of vibrational modes in any species = 0

Number of chemical reactions (in the gas phase) = 11

Number of third-body tables for recombinations = 0

Number of surface reactions = 15

Definition of species 1 (SiH₄):

Diameter of the VHS molecular model = $4.86 \cdot 10^{-10}$ m

At a reference temperature of 273 K

Viscosity temperature power law = 0.75

Molecular mass = $5.333281 \cdot 10^{-26}$ kg

Number of rotational degrees of freedom = 3

Rotational relaxation collision number = 5

Definition of species 2 (Si):

Diameter of the VHS molecular model = $2.2 \cdot 10^{-10}$ m

At a reference temperature of = 273 K

Viscosity temperature power law = 0.75

Molecular mass = $4.663781 \cdot 10^{-26}$ kg

Number of rotational degrees of freedom = 0

Rotational relaxation collision number = 5

Definition of species 3 (H):

Diameter of the VHS molecular model = $0.252 \cdot 10^{-10}$ m

At a reference temperature of = 273 K

Viscosity temperature power law = 0.75

Molecular mass = $1.673750 \cdot 10^{-27}$ kg

Number of rotational degrees of freedom = 0

Rotational relaxation collision number = 5

Definition of species 4 (H₂):

Diameter of the VHS molecular model = $2.75 \cdot 10^{-10}$ m

At a reference temperature of = 273.2 K

Viscosity temperature power law = 0.75

Molecular mass = $3.347501 \cdot 10^{-27}$ kg

Number of rotational degrees of freedom = 2

Rotational relaxation collision number = 5

Definition of species 5 (SiH₃):

Diameter of the VHS molecular model = $4.8 \cdot 10^{-10}$ m

At a reference temperature of = 273 K

Viscosity temperature power law = 0.75

Molecular mass = $5.165906 \cdot 10^{-26}$ kg

Number of rotational degrees of freedom = 3

Rotational relaxation collision number = 5

Definition of species 6 (SiH₂):

Diameter of the VHS molecular model = $4.8 \cdot 10^{-10}$ m

At a reference temperature of = 273 K

Viscosity temperature power law = 0.75

Molecular mass = $4.998531 \cdot 10^{-26}$ kg

Number of rotational degrees of freedom = 2

Rotational relaxation collision number = 5

Definition of species 7 (SiH):

Diameter of the VHS molecular model = $4.8 \cdot 10^{-10}$ m

At a reference temperature of = 273 K

Viscosity temperature power law = 0.75

Molecular mass = $4.831156 \cdot 10^{-26}$ kg

Number of rotational degrees of freedom = 2

Rotational relaxation collision number = 5

Definition of species 8 (Si₂H₂):

Diameter of the VHS molecular model = $4.8 \cdot 10^{-10}$ m

At a reference temperature of = 273 K

Viscosity temperature power law = 0.75

Molecular mass = $9.662312 \cdot 10^{-26}$ kg

Number of rotational degrees of freedom = 3

Rotational relaxation collision number = 5

Definition of species 9 (Si₂H₄):

Diameter of the VHS molecular model = $4.8 \cdot 10^{-10}$ m

At a reference temperature of = 273 K

Viscosity temperature power law = 0.75

Molecular mass = $9.997062 \cdot 10^{-26}$ kg

Number of rotational degrees of freedom = 3

Rotational relaxation collision number = 5

(Gas phase) reaction 1:

Pre-collision species code of first molecule = 1

Pre-collision species code of second molecule = 2

Exchange reaction

Post-collision species code of first molecule = 5

Post-collision species code of second molecule = 7

No. of internal degrees of freedom that contribute = 1.5

Activation energy = $1.5 \cdot 10^{-19}$ J

$1e10$ x the pre-exponential parameter = $1.66 \cdot 10^{-7}$

Temperature exponent in the rate equation = 0

Reaction energy input to gas = $-1.5 \cdot 10^{-19}$ J

(Gas phase) reaction 2:

Pre-collision species code of first molecule = 6

Pre-collision species code of second molecule = 3

Exchange reaction

Post-collision species code of first molecule = 7

Post-collision species code of second molecule = 4

No. of internal degrees of freedom that contribute = 1

Activation energy = $1.39155 \cdot 10^{-20}$ J

$1e10$ x the pre-exponential parameter = $2.31 \cdot 10^{-7}$

Temperature exponent in the rate equation = 0

Reaction energy input to gas = $2.04 \cdot 10^{-19}$ J

(Gas phase) reaction 3:

Pre-collision species code of first molecule = 5

Pre-collision species code of second molecule = 3

Exchange reaction

Post-collision species code of first molecule = 6

Post-collision species code of second molecule = 4

No. of internal degrees of freedom that contribute = 1.5

Activation energy = $4.448 \cdot 10^{-19}$ J

$1e10$ x the pre-exponential parameter = $1.66 \cdot 10^{-7}$

Temperature exponent in the rate equation = 0

Reaction energy input to gas = $2.48 \cdot 10^{-19}$ J

(Gas phase) reaction 4:

Pre-collision species code of first molecule = 1

Pre-collision species code of second molecule = 3

Exchange reaction

Post-collision species code of first molecule = 5

Post-collision species code of second molecule = 4

No. of internal degrees of freedom that contribute = 1.5

Activation energy = $3.12473 \cdot 10^{-20}$ J

$1e10 \times$ the pre-exponential parameter = $1.3 \cdot 10^{-5}$

Temperature exponent in the rate equation = 0

Reaction energy input to gas = $7.94 \cdot 10^{-20}$ J

(Gas phase) reaction 5:

Pre-collision species code of first molecule = 1

Pre-collision species code of second molecule = 6

Exchange reaction

Post-collision species code of first molecule = 9

Post-collision species code of second molecule = 4

No. of internal degrees of freedom that contribute = 2.5

Activation energy = 0 J

$1e10 \times$ the pre-exponential parameter = $2.16 \cdot 10^{-7}$

Temperature exponent in the rate equation = 0

Reaction energy input to gas = $3.75 \cdot 10^{-20}$ J

(Gas phase) reaction 6:

Pre-collision species code of first molecule = 6

Pre-collision species code of second molecule = 6

Exchange reaction

Post-collision species code of first molecule = 8

Post-collision species code of second molecule = 4

No. of internal degrees of freedom that contribute = 2

Activation energy = 0 J

$1e10 \times$ the pre-exponential parameter = $1.08 \cdot 10^{-5}$

Temperature exponent in the rate equation = 0

Reaction energy input to gas = $3.03 \cdot 10^{-19}$ J

(Gas phase) reaction 7:

Pre-collision species code of first molecule = 7

Pre-collision species code of second molecule = 1

Exchange reaction

Post-collision species code of first molecule = 9

Post-collision species code of second molecule = 3

No. of internal degrees of freedom that contribute = 2.5

Activation energy = $1.7 \cdot 10^{-19}$ J

$1e10$ x the pre-exponential parameter = $2.66 \cdot 10^{-6}$

Temperature exponent in the rate equation = 0

Reaction energy input to gas = $-1.7 \cdot 10^{-19}$ J

(Gas phase) reaction 8:

Pre-collision species code of first molecule = 2

Pre-collision species code of second molecule = 1

Exchange reaction

Post-collision species code of first molecule = 8

Post-collision species code of second molecule = 4

No. of internal degrees of freedom that contribute = 1.5

Activation energy = 0 J

$1e10$ x the pre-exponential parameter = $6.64 \cdot 10^{-6}$

Temperature exponent in the rate equation = 0

Reaction energy input to gas = $1.82662 \cdot 10^{-19}$ J

(Gas phase) reaction 9:

Pre-collision species code of first molecule = 5

Pre-collision species code of second molecule = 5

Exchange reaction

Post-collision species code of first molecule = 6

Post-collision species code of second molecule = 1

No. of internal degrees of freedom that contribute = 3

Activation energy = 0 J

$1e10$ x the pre-exponential parameter = $1.04 \cdot 10^{-6}$

Temperature exponent in the rate equation = 0

Reaction energy input to gas = $1.68 \cdot 10^{-19}$ J

(Gas phase) reaction 10:

Pre-collision species code of first molecule = 5

Pre-collision species code of second molecule = 5

Exchange reaction

Post-collision species code of first molecule = 4

Post-collision species code of second molecule = 9

No. of internal degrees of freedom that contribute = 3

Activation energy = 0 J

$1e10$ x the pre-exponential parameter = $1.16 \cdot 10^{-7}$

Temperature exponent in the rate equation = 0

Reaction energy input to gas = $2.06 \cdot 10^{-19}$ J

(Gas phase) reaction 11:

Pre-collision species code of first molecule = 3

Pre-collision species code of second molecule = 7

Exchange reaction

Post-collision species code of first molecule = 2

Post-collision species code of second molecule = 4

No. of internal degrees of freedom that contribute = 1

Activation energy = $2.78311 \cdot 10^{-21}$ J

$1e10$ x the pre-exponential parameter = $2.14 \cdot 10^{-8}$

Temperature exponent in the rate equation = 0.5

Reaction energy input to gas = $2.27 \cdot 10^{-19}$ J

Surface reaction 1:

Species code of first incident molecule = 1

Species code of first reflected molecule = 2

Species code of second reflected molecule = 3

Species code of third reflected molecule = 3

Species code of fourth reflected molecule = 3

Species code of fifth reflected molecule = 3

Reaction energy input to surface = $-2.138287 \cdot 10^{-18}$ J

Surface reaction 2:

Species code of first incident molecule = 4

Species code of first reflected molecule = 3

Species code of second reflected molecule = 3

Reaction energy input to surface = $-7.24 \cdot 10^{-19}$ J

Surface reaction 3:

Species code of first incident molecule = 5

Species code of first reflected molecule = 2

Species code of second reflected molecule = 3

Species code of third reflected molecule = 3

Species code of fourth reflected molecule = 3

Reaction energy input to surface = $-1.4974 \cdot 10^{-18}$ J

Surface reaction 4:

Species code of first incident molecule = 6

Species code of first reflected molecule = 2

Species code of second reflected molecule = 3

Species code of third reflected molecule = 3

Reaction energy input to surface = $-1.0179 \cdot 10^{-18}$ J

Surface reaction 5:

Species code of first incident molecule = 7

Species code of first reflected molecule = 2

Species code of second reflected molecule = 3

Reaction energy input to surface = $-4.837875 \cdot 10^{-19}$ J

Surface reaction 6:

Species code of first incident molecule = 8

Species code of first reflected molecule = 2

Species code of second reflected molecule = 2

Species code of third reflected molecule = 3

Species code of fourth reflected molecule = 3

Reaction energy input to surface = $-1.614 \cdot 10^{-18}$ J

Surface reaction 7:

Species code of first incident molecule = 9

Species code of first reflected molecule = 2

Species code of second reflected molecule = 2

Species code of third reflected molecule = 3

Species code of fourth reflected molecule = 3

Species code of fifth reflected molecule = 3

Species code of sixth reflected molecule = 3

Reaction energy input to surface = $-2.4182 \cdot 10^{-18}$ J

Surface reaction 8:

Species code of first incident molecule = 3

Species code of second incident molecule = 3

Species code of first reflected molecule = 4

Reaction energy input to surface = 0 J

Surface reaction 9:

Species code of first incident molecule = 5

Species code of second incident molecule = 3

Species code of first reflected molecule = 1

Reaction energy input to surface = 0 J

Surface reaction 10:

Species code of first incident molecule = 5

Species code of first reflected molecule = 4

Species code of second reflected molecule = 3

Reaction energy input to surface = 0 J

Surface reaction 11:

Species code of first incident molecule = 6

Species code of first reflected molecule = 4

Reaction energy input to surface = 0 J

Surface reaction 12:

Species code of first incident molecule = 7

Species code of second incident molecule = 3

Species code of first reflected molecule = 4

Reaction energy input to surface = 0 J

Surface reaction 13:

Species code of first incident molecule = 7

Species code of first reflected molecule = 3

Reaction energy input to surface = 0 J

Surface reaction 14:

Species code of first incident molecule = 8

Species code of first reflected molecule = 4

Reaction energy input to surface = 0 J

Surface reaction 15:

Species code of first incident molecule = 9

Species code of first reflected molecule = 4

Species code of second reflected molecule = 4

Reaction energy input to surface = 0 J

surface 1 (Wand): 2 Segmente

segment 1: straight line, type solid, 10 intervals

$$x_{\text{start}} = -0.033 \quad y_{\text{start}} = 0.16$$

$$x_{\text{End}} = -0.033 \quad y_{\text{End}} = 0.2$$

segment 2: straight line, type solid, 50 intervals

$$x_{\text{End}} = 0.084 \quad y_{\text{End}} = 0.2$$

Surface temperature = 300 K

Diffuse reflection

Fraction of specular reflection = 0

Adsorption fraction of species number: all species = 0

In-plane velocity = 0

Normal-to-plane velocity = 0

Outgas mass flux: for all species = 0

Probability of surface reaction number: for all surface reactions = 0

Apply these values to 60 intervals

surface 2 (Filament): 4 Segmente

Segment 1: Arc anti-clockwise from initial point, type solid, 4 intervals

$$x_{\text{start}} = 0.00025 \quad y_{\text{start}} = 0.02$$

$$x_{\text{End}} = 0 \quad y_{\text{End}} = 0.02025$$

$$x_{\text{Center}} = 0 \quad y_{\text{Center}} = 0.02$$

Segment 2: Arc anti-clockwise from initial point, type solid, 4 intervals

$$x_{\text{start}} = 0 \quad y_{\text{start}} = 0.02025$$

$$x_{\text{End}} = -0.00025 \quad y_{\text{End}} = 0.02$$

$$x_{\text{Center}} = 0 \quad y_{\text{Center}} = 0.02$$

Segment 3: Arc anti-clockwise from initial point, type solid, 4 intervals

$$x_{\text{start}} = -0.00025 \quad y_{\text{start}} = 0.02$$

$$x_{\text{End}} = 0 \quad y_{\text{End}} = 0.01975$$

$$x_{\text{Center}} = 0 \quad y_{\text{Center}} = 0.02$$

Segment 4: Arc anti-clockwise from initial point, type solid, 4 intervals

$$x_{\text{start}} = 0 \quad y_{\text{start}} = 0.01975$$

$$x_{\text{End}} = 0.00025 \quad y_{\text{End}} = 0.02$$

$$x_{\text{Center}} = 0 \quad y_{\text{Center}} = 0.02$$

Surface temperature = 1880 K

Diffuse reflection

Fraction of specular reflection = 0

Adsorption fraction of species number: all species = 0

In-plane velocity = 0

Normal-to-plane velocity = 0

Outgas mass flux: for all species = 0

Probability of surface reaction number: species 1 = 0.7

species 2 = 0.14

species 3 = 0.7

species 4 = 0.7

species 5 = 0.7

species 6 = 0.7

species 7 = 0.7

other species = 0

Apply these values to 16 intervals

surface 3 (Filament): 4 Segmente

Segment 1: Arc anti-clockwise from initial point, type solid, 4 intervals

$$\begin{aligned}x_{\text{start}} &= 0.00025 & y_{\text{start}} &= 0.06 \\x_{\text{End}} &= 0 & y_{\text{End}} &= 0.06025 \\x_{\text{Center}} &= 0 & y_{\text{Center}} &= 0.06\end{aligned}$$

Segment 2: Arc anti-clockwise from initial point, type solid, 4 intervals

$$\begin{aligned}x_{\text{start}} &= 0 & y_{\text{start}} &= 0.06025 \\x_{\text{End}} &= -0.00025 & y_{\text{End}} &= 0.06 \\x_{\text{Center}} &= 0 & y_{\text{Center}} &= 0.06\end{aligned}$$

Segment 3: Arc anti-clockwise from initial point, type solid, 4 intervals

$$\begin{aligned}x_{\text{start}} &= -0.00025 & y_{\text{start}} &= 0.06 \\x_{\text{End}} &= 0 & y_{\text{End}} &= 0.05975 \\x_{\text{Center}} &= 0 & y_{\text{Center}} &= 0.06\end{aligned}$$

Segment 4: Arc anti-clockwise from initial point, type solid, 4 intervals

$$\begin{aligned}x_{\text{start}} &= 0 & y_{\text{start}} &= 0.05975 \\x_{\text{End}} &= 0.00025 & y_{\text{End}} &= 0.06 \\x_{\text{Center}} &= 0 & y_{\text{Center}} &= 0.06\end{aligned}$$

sonst wie surface 2

surface 4 (Filament): 4 Segmente

Segment 1: Arc anti-clockwise from initial point, type solid, 4 intervals

$$\begin{aligned}x_{\text{start}} &= 0.00025 & y_{\text{start}} &= 0.1 \\x_{\text{End}} &= 0 & y_{\text{End}} &= 0.10025 \\x_{\text{Center}} &= 0 & y_{\text{Center}} &= 0.1\end{aligned}$$

Segment 2: Arc anti-clockwise from initial point, type solid, 4 intervals

$$\begin{aligned}x_{\text{start}} &= 0 & y_{\text{start}} &= 0.10025\end{aligned}$$

$$x_{\text{End}} = -0.00025 \quad y_{\text{End}} = 0.1$$

$$x_{\text{Center}} = 0 \quad y_{\text{Center}} = 0.1$$

Segment 3: Arc anti-clockwise from initial point, type solid, 4 intervals

$$x_{\text{start}} = -0.00025 \quad y_{\text{start}} = 0.1$$

$$x_{\text{End}} = 0 \quad y_{\text{End}} = 0.09975$$

$$x_{\text{Center}} = 0 \quad y_{\text{Center}} = 0.1$$

Segment 4: Arc anti-clockwise from initial point, type solid, 4 intervals

$$x_{\text{start}} = 0 \quad y_{\text{start}} = 0.09975$$

$$x_{\text{End}} = 0.00025 \quad y_{\text{End}} = 0.1$$

$$x_{\text{Center}} = 0 \quad y_{\text{Center}} = 0.1$$

sonst wie surface 2

surface 5 (Substrat): 1 Segment

segment: straight line, type solid, 75 intervals

$$x_{\text{start}} = 0.084 \quad y_{\text{start}} = 0.15$$

$$x_{\text{End}} = 0.084 \quad y_{\text{End}} = 0$$

Surface temperature = 473 K

Diffuse reflection

Fraction of specular reflection = 0

Adsorption fraction of species number: species 1 = 0

species 2 = 1.0

species 3 = 1.0

other species = 0

In-plane velocity = 0

Normal-to-plane velocity = 0

Outgas mass flux: for all species = 0

Probability of surface reaction number: species 1 bis species 7 = 0

species 8 = 1.0

species 9 = 0.16

species 10 = 0.12

species 11 = 0.7

species 12 = 0.7

species 13 = 0.7

species 14 = 0.7

species 15 = 0.7

Apply these values to 75 intervals

Specification of surface cell layer:

Overall layer thickness ratio = 5

Number of cell layers = 5

Height ratio = 1

Boundary conditions:

min x boundary = stream boundary

max x boundary = vacuum interface

min y boundary = plane of symmetry

max y boundary = vacuum interface

Properties of main stream:

x-velocity component = 0.05 m/s

y-velocity component = 0

T = 300 K

Number density = $2.57517 \cdot 10^{20}$ 1/m³

Fraction of species number: species 1 = 1.0

other species = 0

No separation boundary

Set initial flow to stream

Computational variables:

Number of molecules represented by each simulated molecule = $0.2 \cdot 10^{14}$

Reference time (arbitrary) = 2 sec

Assumed steady flow at large times

Number of output intervals to assumed steady flow = 10

Ratio of output interval to the reference time = 0.0001

Approximate number of samples in each output interval = 1

Number of moves in a mean collision time = 5

Initial molecule number limit = 6000000

Anhang D: Publikationen im Zusammenhang mit dieser Arbeit

1. A. Ledermann, U. Weber, C. Mukherjee, B. Schröder:
Influence of gas supply and filament geometry on the large-area deposition of amorphous silicon by hot-wire CVD,
Thin Solid Films **395** (2001), S. 60.
2. A. Pflüger and B. Schröder:
Simulations of the gas flux distribution for different gas showers and filament geometries on the large-area deposition of amorphous silicon by hot-wire CVD,
J. Non-Cryst. Solids **299-302** (2002), S. 36 - 41.
3. A. Pflüger, C. Mukherjee, and B. Schröder:
Optimization of process parameters in a large-area hot-wire CVD reactor for the deposition of amorphous silicon (a-Si:H) for solar cell application with highly uniform material quality,
Solar Energy Materials & Solar Cells **73** (2002), S.321 – 337.
4. A. Pflüger, B. Schröder, and H.-J. Bart:
Monte Carlo Simulations on Large-Area Deposition of Amorphous Silicon By Hot-Wire CVD,
Thin Solid Films (2003), in press.
5. A. Pflüger, D. Bhusari, and B. Schröder:
Project Study for the Hot-Wire Chemical Vapor Deposition of Amorphous Silicon Based Solar Cells Moving in Industrial Production,
Ext. Abstract of the 2nd Int. Conf. On Cat-CVD (Hot-Wire-CVD) Process,
Denver, CO, USA (2002).

6. B. Schröder, U. Weber, H. Seitz, A. Ledermann, and C. Mukherjee:
Current status of the thermo-catalytic (hot-wire) CVD of thin silicon films for photovoltaic applications,
Thin Solid Films **395** (2001), S. 297.

7. B. Schröder, U. Weber, A. Ledermann, H. Seitz, M. Kupich, and C. Mukherjee:
Progress in Thin-Film-Silicon Based Solar Cells prepared by Thermo-Catalytic CVD, Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich (2001), S. 2850.

Literaturverzeichnis

- [1] Wissenschaftsrat: *Stellungnahme zur Energieforschung*, Köln 1999, S.17.
- [2] W. Pfaffenberger: *Chancen und Perspektiven konventioneller und regenerativer Energieträger*, in: Hrsg.: F. Brickwedde, Deutsche Bundesstiftung Umwelt: *Energie im 21. Jahrhundert: Potentiale, Handlungsfelder, Strategien/ 5. Int. Sommerakademie St. Marienthal*, Steinbacher Druck, Osnabrück (2000), S. 47.
- [3] PV-News, Vol 20, Febr. 2001.
- [4] P. Frankl, M. Gamberale, R. Battisti: *Life cycle assessment of a PV cogenerative system: comparison with a solar thermal collector and a PV system*, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (2000), S. 1910.
- [5] L. Frisson, K. Lieten, T. Bruton, K. Declercq, J. Szlufcik, H. de Moor, M. Goris, A. Benali, O. Aceves: *Recent improvements in industrial PV module recycling*, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (2000), S. 2160.
- [6] P. R Wolfe, S. W. Jansen: *Rehabilitating amorphous silicon – recent advances in a-Si module production technology*, Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien (1998), Vol II, S. 1901.
- [7] R.A. Street: *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1991).
- [8] W. Heywang und R. Müller: *Grundlagen der Halbleiterelektronik*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1987).
- [9] H.-J. Lewerenz, H. Jungblut: *Photovoltaik: Grundlagen und Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1995).

- [10] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch: *Sonnenenergie: Photovoltaik: Physik und Technologie der Solarzelle*, 2. überarb. und erw. Aufl., Teubner-Studienbücher, Stuttgart (1997).
- [11] H.-G. Wagemann und H. Eschrich: *Grundlagen der photovoltaischen Energieumwandlung: Solarstrahlung, Halbleitereigenschaften und Solarzellenkonzepte*, Teubner-Studienbücher, Stuttgart (1994).
- [12] W. Heywang.: *Halbleiter-Elektronik*, Band 18: *Amorphe und polykristalline Halbleiter*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (1984).
- [13] W. H. Zachariasen: *The atomic arrangement in glass*, J. Am. Chem. Soc. **54** (1932) 3841.
- [14] P.A. Thomas, M.H. Brodsky, D. Kaplan, D. Lepine: *Electron spin resonance of ultrahigh vacuum evaporated amorphous silicon: in situ and ex situ studies*, Phys. Rev. B **18** (1978) 3059.
- [15] D. Weaire: *Existence of a gap in the electronic density of states of a tetrahedrally bonded solid of arbitrary structure*, Phys. Rev. Lett. **26** (1971) 1541.
- [16] P.W. Anderson: *Absence of diffusion in certain random lattices*, Phys. Rev. **109** (1958) 1592.
- [17] J. Stuke: *Basic electronic properties of amorphous silicon*, Proc. MRS Conference on Poly-, Micro-Crystalline and Amorphous Semiconductors, ed. Pinard, Kalbitzer, Strasbourg, Editions de Physique, Paris (1984), S. 415.
- [18] F. Diehl: *Untersuchung zur optischen Absorption an mikrokristallinem hydrogenisiertem Silizium, hergestellt mit thermokatalytischer Gasphasenabscheidung*, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1999.
- [19] R. Hezel: *Stand der Technik und nationale Perspektiven der Photovoltaik*, in: Hrsg.: F. Brickwedde, Deutsche Bundesstiftung Umwelt: Energie im 21. Jahrhundert: Potentiale, Handlungsfelder, Strategien/ 5. Int. Sommerakademie St. Marienthal, Steinbacher Druck, Osnabrück

- (2000), S. 301.
- [20] Stephan Wieder: *Amorphous Silicon Solar Cells: Comparison of p-i-n and n-i-p Structures with Zinc-Oxide Frontcontact*, Dissertation, RWTH Aachen (1999).
- [21] U. Weber, M. Koob, R.O. Dusane, C. Mukherjee, H. Seitz, and B. Schröder: *a-Si:H based solar cells entirely deposited by hot-wire CVD*, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (2000), S. 286-291.
- [22] U. Weber: *Untersuchungen zur Herstellung von dotierten amorphen und mikrokristallinen Siliziumschichten mittels Hot-Wire-CVD und deren Integration in Solarzellen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 2001.
- [23] D.L. Staebler und C.R. Wronski: *Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si*, Appl. Phys. Lett. **31** (1977), S. 292.
- [24] M. Stutzmann: *Microscopic aspects of the Staebler-Wronski-effect*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **467** (1997) S. 37.
- [25] R. Biswas and B.C. Pan: *New model of metastability in a-Si:H involving silicon and hydrogen bonding changes*, 19th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors (2001).
- [26] J.M. Pearce, R.J. Koval, R.W. Collins, and C.R. Wronski: *The Fast and Slow Light Induced Defects in Diluted and Undiluted Hydrogenated Amorphous Silicon Solar Cells and Materials*, Proc. 17th European Solar Energy Conference, München (2001), S. 2842 - 2845.
- [27] D. Han, G. Yue, H. Habuchi, E. Iwaniczko, and Q. Wang: *Electronic States and the light-induced metastability in hydrogenated amorphous silicon prepared by hot-wire CVD*, Thin Solid Films **395** (2001), S. 134.
- [28] H.M. Branz and S.B. Zhang: *Hydrogen Equilibration and Metastability in Amorphous Silicon*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **664** (2001), A 13.3.
- [29] S. Bauer: *Ellipsometrische in-situ-Untersuchungen zum Einfluß von Grenzflächen und Mikrostruktur auf die Eigenschaften von a-Si:H-*

- Dünnschichtsystemen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1998.
- [30] U. I. Schmidt: *Aufbau einer UHV-Anlage zur Hochfrequenz-Glimmentladungs-Deposition von amorphem hydrogenisiertem Silizium*, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1989).
- [31] S. Bauer, B. Schröder, W. Herbst, M. Lill, *A significant step towards fabrication of high efficient, more stable a-Si:H solar cells by thermocatalytic CVD*, Proc. of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien 1998, Vol I, S. 363.
- [32] A.H. Mahan, R.C. Reedy Jr., E. Iwaniczko, Q. Wang, B.P. Nelson, Y. Xu, A.C. Gallagher, H.M. Branz, R.S. Crandall, J. Yang, and S. Guha, *H out diffusion and device performance in n-i-p solar cells utilizing high temperature hot wire a-Si:H i-layers*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **507** (1998) S. 119.
- [33] A.H. Mahan, Y. Xu, E. Iwaniczko, D.L. Williamson, W. Beyer, J.D. Perkins, B.M. Vanecek, L.M. Gedvilas, and B.P. Nelson, *Films and devices deposited by HWCVD at ultrahigh deposition rates*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **664** (2001) A3.3.
- [34] B. Rech, T. Roschek, J. Müller, S. Wieder, H. Wagner: *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells Prepared at High Deposition Rates Using RF (13.56 MHz) Plasma Excitation Frequencies*, Technical Digest of the Int. PVSEC-11, Sapporo, Hokkaido, Japan (1999) S. 242.
- [35] W. Herbst: *Untersuchungen zum Einfluss der pi- und ni- Grenzflächen sowie des Volumenmaterials auf Eigenschaften und Stabilität von a-Si:H Solarzellen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1996).
- [36] A.H. Mahan and M. Vanecek: *A reduction in the Staebler-Wronski effect observed in low H content a-Si:H films deposited by the hot wire technique*, Amer. Inst. of Phy. Conf. Proc. **234** (1991), 195.
- [37] M. Vanecek, A.H. Mahan, B.P. Nelson and R.S. Crandall, *Influence of hydrogen and microstructure on increased stability of amorphous*

- silicon*, 11th ECPVSEC, Montreux, Switzerland (1992), S. 96.
- [38] S. Bauer, T. Haage, B. Schröder, H. Oechsner, *Some aspects on an improved stability of a-Si:H and a-Ge:H films with respect to their microstructure*, J. Non-Cryst. Solids **198-200** (1996) 462.
- [39] M. Itoh, Y. Ishibashi, A. Masuda, and H. Matsumura: *High-stability hydrogenated amorphous silicon films for light-soaking prepared by catalytic CVD at high deposition rates*, Thin Solid Films **395** (2001), S. 138.
- [40] J. Doyle, R. Robertson, G. H. Lin, M. Z. He, A. Gallagher, *Production of high-quality amorphous silicon films by evaporative silane surface decomposition*, J. Appl. Phys. **64** (1988) 3215.
- [41] H.L. Duan, G.A. Zaharias, and S.F. Bent: *The effect of filament temperature on the gaseous radicals in the hot wire decomposition of silane*, Thin Solid Films **395** (2001), S. 36.
- [42] H.L. Duan, G.A. Zaharias, and S.F. Bent: *Identification of growth precursors in hot-wire CVD of amorphous silicon films*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **664** (2001), A3.1.
- [43] S. Tange, K. Inoue, K. Tonokura and M. Koshi: *Catalytic decomposition of SiH₄ on a hot filament*, Thin Solid Films **395** (2001), S. 42.
- [44] Y. Nozaki, M. Kitazoe, K. Horii, H. Umemoto, A. Masuda, and H. Matsumura: *Identification and gas phase kinetics of radical species in Cat-CVD processes of SiH₄*, Thin Solid Films **395** (2001), S. 47.
- [45] E. C. Molenbroek, A. H. Mahan, A. Gallagher: *Mechanisms influencing „hot-wire“ deposition of hydrogenated amorphous silicon*, J. Appl. Phys. **82** (4), (1997), 1909.
- [46] E.C. Molenbroek, A.H. Mahan, E.J. Johnson, and A.C. Gallagher: *Film Quality in relation to deposition conditions of a-Si:H films deposited by the „hot-wire“ method using highly diluted silane*, J. Appl. Phys. **79** (9), (1996), S. 7278.

- [47] B. Schröder and S. Bauer: *Some indications of different film forming radicals in a-Si:H deposition by the glow discharge and thermocatalytic processes*, J. Non-Cryst. Solids **266-269** (2000) 115.
- [48] G.A. Bird: *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows* (Clarendon Press, Oxford, 1994).
- [49] I. Langmuir: *The dissociation of hydrogen into atoms*, J. Am. Chem. Soc. **34** (1912), S. 860.
- [50] I. Langmuir: *A chemically active modification of hydrogen*, J. Am. Chem. Soc. **34** (1912), S. 1310.
- [51] I. Langmuir and G.M.J. Mackay: *The dissociation of hydrogen into atoms, Part I: Experimental*, J. Am. Chem. Soc. **36** (1914), S. 1708.
- [52] I. Langmuir: *The dissociation of hydrogen into atoms, Part II: Calculation of the degree of dissociation and the heat of formation*, J. Am. Chem. Soc. **37** (1915), S. 417.
- [53] F. Jansen, I. Chen, and M.A. Machonkin: *On the thermal dissociation of hydrogen*, J. Appl. Phys. **66** (12) (1989), S. 5749.
- [54] U. Meier, K. Kohse-Hoinghaus, L. Schäfer, and C.-P. Klages: *Two-photon excited LIF determination of H-atom concentrations near a heated filament in a low pressure H₂ environment*, J. of Applied Optics **29**, No 33 (1990), S. 4993.
- [55] M.U. Kislyuk and I.I. Tret'yakov: *Kinetics of the heterogeneous Atomization of Hydrogen on Pure Metals*, Kinetika i Kataliz, Vol. 18, No.3 (1977), S.577.
- [56] J. N. Smith, Jr. And W.L. Fite: *Reflection and Dissociation of H₂ on Tungsten*, J. Chem. Physics, Vol 37, No. 4 (1962), S. 898.
- [57] H. Wiesmann, A.K. Ghosh, T. Mc Mahon, and M. Strongin: *a-Si:H produced by high-temperature thermal decomposition of silane*, J. Appl. Phys. **50** (1979) 3752.

- [58] H. Baier: *Beiträge zur Homolyse von Monosilan und zur Darstellung höherer Silane*, Dissertation, Universität Köln (1982).
- [59] D. Woiki, L. Catoire, and P. Roth: *High-Temperature Kinetics of Si-Containing Precursors for Ceramic Processing*, AIChE Journal, Vol. **43**, No 11A (1997) S. 2670.
- [60] B. S. Meyerson and J.M. Jasinski: *Silane pyrolysis rates for the modeling of chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **61**, 2 (1987), S. 785.
- [61] P. Ho, M. E. Coltrin, and W. G. Breiland: *Laser-Induced Fluorescence Measurements and Kinetic Analysis of Si Atom Formation in a Rotating Disk Chemical Vapor Deposition Reactor*, J. Phys. Chem. **98** (1994), S. 10138.
- [62] R. Beccera and R. Walsh: *Some Mechanistic Problems in the Kinetic Modeling of Monosilane Pyrolysis*, J. Phys. Chem. **96** (1992), S. 10856.
- [63] I.M.T. Davidson: *Factors influencing the formation of silylenes in the pyrolysis of silicon compounds*, J. Organomet. Chem. **24** (1970) 97.
- [64] R.P.H. Gasser: *An introduction to chemisorption and catalysis by metals*, Clarendon Press, Oxford (1985).
- [65] M. Heintze, R. Zedlitz, H.N. Wanka, and M.B. Schubert: *Amorphous and microcrystalline silicon by hot-Wire chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **79** (5) (1996), S. 2699.
- [66] P. Brogueira, V. Chu, and J.P. Conde: *High-Growth Rate a-Si:H Deposited by Hot-Wire CVD*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **336**, (1994), S. 67.
- [67] H. Matsumura, A. Masuda, A. Izumi: *Cat-CVD process and its application to preparation of Si-based thin films*, Mat. Res Soc. Symp. Proc. **557** (1999), S. 67.
- [68] P.A.T.T. Veenendaal, C.M.H. van der Werf, J.K. Rath, and R.E.I. Schropp: *Influence of grain environment on open circuit voltage of hot-wire chemical vapor deposited Si:H solar cells*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 299 – 302 (2002), S. 1184.

- [69] S. Morrison and A. Madan: *Deposition of microcrystalline silicon materials and solar cells via the HWCVD technique, using a new filament material*, Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich (2001), S. 2951.
- [70] F.C. Tompkins: *Chemisorption of Gases on Metals*, Academic Press Inc., London, (1978).
- [71] A.G. Sault and D.W. Goodman: *Reactions of silane with the W(110) surface*, Surf. Sci. **235** (1990), S. 28.
- [72] K. Dehnert, M. Jäckel, H. Oehr, U. Rehbein, H. Seitz: *Allgemeine Chemie*, Schroedel Schulbuchverlag, Hannover (1992), S. 77
- [73] A. Gallagher: *Some Physics and Chemistry of Hot-Wire Deposition*. Thin Solid Films **395** (2001), S. 25.
- [74] C. Horbach: *Abscheidung von amorphem Silizium (a-Si:H) aus an einem heißen Blech zersetztem Silan*, Dissertation, TH Aachen (1991), Berichte des Forschungszentrums Jülich, 2552.
- [75] A.H. Mahan, *High substrate temperature a-Si:H materials and devices deposited at high deposition rates using the catalytic CVD technique*, Ext. Abst. of Int. Pre-Workshop on Cat-CVD (Hot-Wire CVD) Process (1999), Ishikawa, Japan, S. 21.
- [76] A.H. Mahan, J. Thiesen, A. Mason, A. Swartzlander-Guest, and A.C. Gallagher, *The influence of W filament alloying on the electronic properties of HWCVD deposited a-Si:H films*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **609** (2000), A6.6.
- [77] P.A.T.T. van Veenendaal, J.K. Rath, O.L.J. Gijzeman, R.E.I. Schropp, *The influence of the use of different catalyzers in hot wire CVD for the deposition of polycrystalline silicon thin films*, POLYSE 2000, Saint-Malo, France, Solid State Phenomena, Vol. 80 -81 (2001), S. 53.
- [78] P.A.T.T. van Veenendaal, O.L.J. Gijzeman, J.K. Rath, R.E.I. Schropp, *The influence of different catalyzers in hot-wire CVD for the deposition*

- of polycrystalline silicon thin films*, Thin Solid Films **395** (2001), 194.
- [79] N. Tsuji, T. Akiyama, H. Komiyama: *Characteristics of the hot-wire CVD reactor on a-Si:H deposition*, J. of Non.-Cryst. Solids, **198-200** (1996), S. 1054.
- [80] K.E. Grew and T.L. Ibbs: *Thermal Diffusion in Gases*, Cambridge University Press (1952).
- [81] M. Hashimoto, T. Matsushima, K. Azuma, and T. Matsui: *Thermal desorption of silicon from polycrystalline tungsten surfaces*, Surf Sci **137** (1984) L75.
- [82] P. Papadopoulos: *Herstellung von a-Si:H-Schichten durch die Zersetzung von Silan am heißen Draht*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, 1992.
- [83] K. Feenstra, R.E.I. Schropp, and W.F. Van der Weg: *Deposition of Amorphous silicon films by hot-wire chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **85** (9) (1999), S. 6843.
- [84] P.W. Atkins: *Physikalische Chemie*, Übersetzt und ergänzt von A. Höpfner, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990), S. 665-667.
- [85] M.E. Coltrin, R.J. Kee, and G.H. Evans: *A Mathematical Modeling of the Fluid Mechanics and Gas-Phase Chemistry in a Rotating Disk Chemical Vapor Deposition Reactor*, J. Electrochem. Soc., **136** (1989), S. 819.
- [86] D. G. Goodwin: *Simulation of hot-wire chemical vapor deposition of hydrogenated amorphous silicon*. Electrochem. Soc. Proc. **98 – 23** (1998), S. 227.
- [87] NIST-JANAF Thermochemical Tables, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9 (1998).
- [88] D.G. Goodwin: *A numerical model for hot-wire chemical vapor deposition of amorphous silicon*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **557** (1999), S.79.
- [89] P.P. Gaspar, B.H. Boo, and D.L. Svoboda: *Evidence from a Hot Atom Experiment for the Silylsilylene-to-Disilene Rearrangement: SiH₃SiH: →*

- $\text{SiH}_2=\text{SiH}_2$, J. Phys. Chem. **91** (1987), S. 5011.
- [90] A.P. Dickinson, H.E. O'Neal, and M.A. Ring: *Decomposition Kinetics and Thermochemistry of Butyl- and Pentylsilylenes*, Organometallics **10** (1991), S. 3513.
- [91] R.P. Muller, J.K. Holt, D.G. Goodwin, and W. A. Goddard,III: *Si + SiH₄ Reaction and Implication for Hot-Wire CVD of a-Si:H: Computational Studies*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **609** (2000), A6.1.
- [92] J.M. Jasinski, R. Becerra, R. Walsh, *Direct kinetic studies of silicon hydride radicals in the gas phase*, Chem. Rev. **95** (1995), 1203.
- [93] B. Ruscic and J. Berkowitz: *Photoionization mass spectrometric studies of the transient species Si₂H_n (n = 2-5)*, J. Chem. Phys. **95** (1991), 2416.
- [94] W.E. Jones, S.D. Macknight, and L. Feng: *The kinetics of atomic hydrogen reactions in the gas phase*, Chem. Reviews **73** (1973) s. 407 ff, insbesondere S. 438.
- [95] K. Matsumoto, M. Koshi, K. Okawa, H. Matsui: *Mechanism and product branching ratios of the SiH₃ + SiH₃ reaction*, J. Phys. Chem. **100** (1996), S. 8796.
- [96] J.M. Jasinski and J.O. Chu: *Absolute rate constants for the reaction of silylene with hydrogen, silane and disilane*, J. Chem. Phys. **88** (3) (1988), S. 1678.
- [97] M.H. Begemann, R.W. Dreyfus, and J.M. Jasinski: *Absolute Rate Constants for the Reaction of SiH with Hydrogen, Deuterium and Silane*, Chem. Phys. Letters **155** (4,5) (1989), S. 351.
- [98] S. Sakai, J. Deisz, and M.S. Gordon: *Theoretical Studies of the Insertion Reaction of Atomic Carbon and Silicon into Methane and Silane*, J. Phys. Chem. **93** (1989), S. 1888.
- [99] G. Ganguly and A. Matsuda: *Defect formation during growth of hydrogenated amorphous silicon*, Phys. Rev. B, Vol **47**, No.7 (1993), S. 3661.

- [100] J.K. Holt, M. Swiatek, D.G. Goodwin, and H. Atwater: *Gas Phase and Surface Kinetic Processes in Hot-Wire Chemical Vapor Deposition*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **609** (2000), A6.2.
- [101] H. Seitz: *Untersuchungen zur Hot-Wire CVD auf kristallinem Silizium und deren Anwendung in Solarzellen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (2000).
- [102] H. Seitz, S. Bauer, R.O. Dusane, and B. Schröder: *Influence of atomic hydrogen on the growth kinetics of a-Si:H films and on the properties of silicon substrates*, Thin Solid Films **395** (2001), S. 116.
- [103] J. Robertson: *Deposition mechanism of hydrogenated amorphous silicon*, J. Appl. Phys. **87** (2000), S. 2608.
- [104] U. Weber and B. Schröder: *The effect of moderate hydrogen dilution on stability and structure of amorphous silicon deposited by Hot-Wire CVD*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **664** (2001), A7.3.
- [105] Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda, and K. Tanaka: *In situ characterization of the growing a-Si:H surface by IR spectroscopy*, J. Non-Cryst. Solids **137 & 138** (1991), 765.
- [106] J. Perrin, M. Shiratani, P. Kae-Hune, H. Videlot, J. Jolly and J. Guillon: *Surface reaction probabilities and kinetics of H, SiH₃, Si₂H₅, CH₃, and C₂H₅ during deposition of a-Si:H and a-C:H from H₂, SiH₄, and CH₄ discharges*, J. Vac. Sci. Technol. A **16(1)** (1998), S. 276.
- [107] J. Robertson: *Growth Processes of hydrogenated amorphous silicon*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **609** (2000), A1.4.
- [108] G. N. Parsons: *Surface Reactions in very low temperature (< 150 °C) hydrogenated amorphous silicon deposition and application to thin film transistors*, J. Non-Cryst. Sol., **266-269** (2000), 23.
- [109] J.L. Guizot, K. Nomomoto, and A. Matsuda: *Surface reactions during the a-Si:H growth in the diode and triode glow-discharge reactors*, Surf. Sci. **244** (1991), S. 22.

- [110] A. Matsuda: *Formation kinetics and control of microcrystallite in $\mu\text{-Si:H}$ from glow discharge plasma*, J. Non-Cryst. Solids **59 & 60** (1983), S. 767.
- [111] W. Beyer: *Incorporation and thermal stability of hydrogen in amorphous silicon and germanium*, J. Non-Cryst. Solids **198** (1996), S. 40.
- [112] S. Acco, W. Beyer, E.E. van Faassen and W.F. van der Weg: *Effects of the defect structure on hydrogen transport in amorphous silicon*, J. Appl. Phys. **82** (1997), S. 2862.
- [113] K. Winer: *Chemical-equilibrium model of optimal $\alpha\text{-Si:H}$ growth from SiH_4* , Physical Review B, Vol. **41**, No 11 (1990), S. 7952.
- [114] J.K. Holt, H.A. Atwater, , M. Swiatek, D.G. Goodwin: *Gas Phase and Surface Kinetic Processes in Polycrystalline Silicon Hot-Wire Chemical Vapor Deposition*, Thin Solid Films **395** (2001), S. 29.
- [115] G.A. Bird: *Monte Carlo simulation in an engineering context*, Progress in Astro and Aero **74** (1981), S. 239 – 255.
- [116] H.D. Lechner: *D'Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I: Physikalisch-chemische Daten*, 4. Auflage, Springer-Verlag (1992), S. 480.
- [117] J.C. Slater: *Atomic radii in crystals*, J. Chem. Phys. **39** (1964), S. 3199.
- [118] D.A. Doughty, J.R. Doyle, G.H. Lin, and A. Gallagher: *Surface reaction probability of film-producing radicals in silane glow discharges*, J. Appl. Phys. **67** (1990), S. 6220.
- [119] W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara and D. Fournier: *Photothermal deflection spectroscopy and detection*, Applied Optics **20** (1981), S. 1333
- [120] W. B. Jackson and N.M.. Amer: *Direct measurement of gap-state absorption in hydrogenated amorphous silicon by photothermal deflection spectroscopy*, Phys. Rev. B **25** (1982) S. 5559.
- [121] B. K. Schehr: *Untersuchungen zur Optimierung und Dotierung von amorphem hydrogenisiertem Silizium*, Diplomarbeit, Universität Kaisers-

- lautern (1990).
- [122] A. Scholz: *Sättigungsverhalten der metastabilen Defekterzeugung durch keV-Elektronenbestrahlung in a-Si:H und a-Si_{1-x}Ge_x:H-Legierungen*, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1990).
- [123] S. Bauer: *Untersuchungen an amorphen Halbleiterschichten mittels Photoleitungsspektroskopie*, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1994).
- [124] H.G. Grimmeis and L.-A. Ledebor: *Spectral distribution of photoionization cross sections by photoconductivity measurements*, J. Appl. Phys. **46** (1975), S. 2155.
- [125] M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, and A. Triska: *Direct measurement of the gap states and band tail absorption by constant photocurrent method in amorphous silicon*, Sol. Stat. Commun. **39** (1981) S. 1199.
- [126] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling: *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, USA (1986), S. 383.
- [127] M.B. Priestley: *Spectral Analysis and Time series, Vol.1: Univariate Series*, Academic Press Inc., London (1981), S. 218.
- [128] K.B. Hill, S.A. Basinger, R.A. Stack, and D.J. Brady: *Noise and information in interferometric cross correlators*, Applied Optics, Vol **36**, No 17 (1997), S. 3948-3958.
- [129] G. Lucovsky: *Vibrational spectroscopy of hydrogenated amorphous silicon alloys*, Solar Cells **2** (1980), S. 431.
- [130] M.H. Brodsky, M. Cardona, and J.J. Cuomo: *Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering*, Phys. Rev. B **16** (1977), S. 3556.
- [131] M. Cardona: *Vibrational Spectra of hydrogen in silicon and germanium*, Phys. Stat. Sol. B **118** (1983), S. 463.
- [132] N. Maley: *Critical investigation of the infrared-transmission-data analysis of hydrogenated amorphous silicon alloys*, Phys. Rev. B **46**,

- 2078 (1992)
- [133] N. Maley, A. Myers, M. Pinarbasi, D. Leet, J.R. Abelson, and J.A. Thornton: *Infrared absorption and thermal evolution study of hydrogen bonding in a-Si:H*, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 1267 (1989)
- [134] A.A. Langford, M.L. Fleet, B.P. Nelson, W.A. Lanford, N. Maley: *Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon*, Phys. Rev. B **45** (1992), S. 13367.
- [135] H. Rübel: *Der Einfluß des Wasserstoffeinbaus auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von magnetrongesputtertem a-Si:H und a-SiX:H-Mischsystemen (X=C,Ge)*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1987).
- [136] W. Demtröder: *Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1995), S. 288.
- [137] H. H. Wagner: *Messtechnik, Extra-Situm-Verfahren*, in Hrsg. H. Frey, G. Kienel: *Dünnschichttechnologie*, VDI Verlag, Düsseldorf 1987, S. 245.
- [138] K. Heidler: *Photovoltaische Meßtechnik*, in: Hrsg: D. Meissner: *Solarzellen: Physikalische Grundlagen und Anwendungen in der Photovoltaik*, Vieweg, Braunschweig, Deutschland (1993), S. 184.
- [139] W. Herbst: *Einfluß der Tiefenverteilung elektronischer Defekte und der Metallkontaktierung auf die Eigenschaften von a-Si:H pin-Solarzellen*, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1991).
- [140] P. Schulz: *Elektronische Vorgänge in Gasen und Festkörpern*, Verlag G. Braun, Karlsruhe (1968), S. 225 ff.
- [141] Q. Wang, B. P. Nelson, E. Iwaniczko, A. H. Mahan, R. S. Crandall, and J. Benner, *The influence of charge effect on the growth of hydrogenated amorphous silicon by the hot-wire chemical vapor deposition technique*, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien 1998, Vol I, S. 910.

- [142] Kuchling: *Taschenbuch der Physik*, 16. Aufl., Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl. (1999), S. 510 ff.
- [143] W. Beitz und K.-H. Küttner, Dubbel, *Taschenbuch für den Maschinenbau*, Springer-Verlag Berlin - Heidelberg, 17.Auflage (1990), E5 ff.
- [144] H. Borchers, E. Schmidt (Hrsg.): *Landoldt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen*, Band IV / 2b: *Technik: Sinterwerkstoffe - Schwermetalle*, Springer-Verlag Berlin - Göttingen - Heidelberg (1964), S. 175.
- [145] H. Borchers, E. Schmidt (Hrsg.): *Landoldt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen*, Band IV / 2b: *Technik: Sinterwerkstoffe - Schwermetalle*, Springer-Verlag Berlin - Göttingen - Heidelberg (1964), S. 172.
- [146] Wutz, Adam, Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, Vieweg-Verlag Braunschweig – Wiesbaden, 3. Aufl. (1986), S. 101 ff.
- [147] W. Beitz und K.H. Küttner: Dubbel, *Taschenbuch für den Maschinenbau*, Springer-Verlag Berlin - Heidelberg, 17.Auflage (1990), D15.
- [148] G. Kortüm: *Reflexions-Spektroskopie - Grundlagen, Methodik, Anwendung*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1969.
- [149] VDI Wärmeatlas, Springer-Verlag Berlin - Heidelberg (1999): Stoffdaten von reinen Metallen bzw. von metallischen Werkstoffen.
- [150] A. Masuda, Y. Ishibashi, H. Matsumura: *Drastic revolution in catalytic CVD using "catalytic plate" instead of "hot wire"*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **609** (2000), A6.3.
- [151] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960, S. 439
- [152] C. Wolden, S. Mitra, and K. K. Gleason, *Radiative heat transfer in hot-filament chemical vapor deposition diamond reactors*, J. Appl. Phys. **72** (8) (1992), S. 3750.
- [153] U. Stephan, J. Kuske, W. Frammelsberger, P. Lechner, W. Psyk, H. Schade: *Large area deposition technique for PECVD of amorphous silicon*, Proc. 26th IEEE PV Specialists Conference, Anaheim, CA

- (1997), S. 647
- [154] J. Kuske, U. Stephan, W. Nowak, S. Röhlecke, and A. Kottwitz: *Deposition conditions for large area PECVD of amorphous silicon*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **467** (1997), S. 591.
- [155] B. Rech, C. Beneking, S. Wieder, U. Zastrow, F. Birmans, W. Appenzeller, O. Kluth, H. Stiebig, J. Fölsch, H. Wagner, W. Frammelsberger, R. Geyer, P. Lechner, H. Rübél, H. Schade, H. Maurus: *Challenges in a-Si PV technology transfer: from research lab to production line*, Proc. of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien 1998, Vol I, S. 391.
- [156] M. A. Herman und H. Sitter: *Molecular Beam Epitaxy*, Springer Verlag, (1996), S. 34.
- [157] S. Bauer, W. Herbst, B. Schroeder, H. Oechsner, W. Frammelsberger, and H. Schade, *An approach towards high efficiency hot-wire CVD based a-Si:H pin solar cells*, Proc. of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain (1997), S. 617.
- [158] B.A. Korevaar, C. Smit, R.A.C.M.M. van Swaaij, D.C. Schram, and M.C.M. van der Sanden: *Importance of Defect Density near the p-i Interface for a-Si:H Solar Cell Performance*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **664** (2001), A24.4.
- [159] J. Müller, IPV, FZ Jülich: Persönliche Mitteilung.
- [160] allgemeines DSMC-Programm, „DS2V“, Version 1.1, August 2000, erhältlich über <http://www.gab.com.au>.
- [161] CRC Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber-Company, Cleveland, Ohio, 69th Edition 1988-89, *Bond Strength in Diatomic Molecules*, S. F-174 ff.

Lebenslauf

Name: Pflüger, geb. Ledermann
Vorname: Andrea
Geburtsdatum: 17.6.72
Geburtsort: Stuttgart
Staatsangehörigkeit: österreichisch
Familienstand: verheiratet

Schulbildung:

1978 - 1982 Grundschole Ketsch
1982 - 1991 Carl-Friedrich-Gauß-Gymnasium Hockenheim

Weiterführende Ausbildung:

1991 – 1997 **Diplomstudium des Chemieingenieurwesens an der Universität Karlsruhe (TH)**
Hauptfächer: Thermische Verfahrenstechnik,
Feuerungstechnik
Titel der Diplomarbeit:
Auslegung, Konstruktion und Erprobung eines Vergasungsreaktors für flüssige Rückstände
(Teil eines Verfahrens zur NO_x-Minderung bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Rückstände)
durchgeführt bei der BASF AG in Ludwigshafen

1997 –1998 **Jahresassistenz bei der Deutschen Bundesstiftung für Umwelt in Osnabrück:**
Aufgaben bei der Bewertung neuer Förderprojekte und in der Projektbetreuung sowie bei der Weiterentwicklung einer Förderinitiative zur „umweltgerechten Produktgestaltung“

seit März 1998 **Promotionsstudium in Verfahrenstechnik am Fachbereich Physik der Universität Kaiserslautern**
Thema der Dissertation:
Untersuchungen zur großflächigen Abscheidung von amorphem Silizium (a-Si:H) für Solarzellen mit der „Hot-Wire“-Depositionstechnik

Danksagung

Ich danke ...

... herzlich Herrn Dr. Bernd Schröder für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe an einem interessanten und zukunftsgerichteten Thema zu forschen, die Unterstützung meiner Teilnahme an internationalen Konferenzen sowie die gründliche Durchsicht dieser Arbeit.

... Herrn Prof. Dr. H.-J. Bart, Herrn Prof. Dr. H. Oechsner und Herrn Prof. Dr. Henning Fouckhardt für die freundliche Aufnahme in ihren jeweiligen Arbeitsgruppen. Herrn Prof. Dr. H.-J. Bart außerdem für gelegentliche, aber wertvolle Anregungen und für die Übernahme des Erstgutachtens, sowie Herrn Prof. Dr. Henning Fouckhardt für die Übernahme des Zweitgutachtens.

... den Technikern M. Strack, H. Sept und M. Karr, die nicht nur Vieles „am Laufen hielten“, sondern besonders auch bei Konstruktion, Aufbau und Inbetriebnahme der Anlage maßgeblich beteiligt waren.

... den Mitarbeitern der Metallwerkstätten, denen ich die „Hardware“ für diese Arbeit verdanke.

... Dr. Stefan Bauer, Schott Glas, für die zahlreichen Uniformitätsmessungen mit der Reflexionsspektrometrie.

... Dr. Urban Weber für die wertvollen Diskussionen und die unermüdliche Bereitschaft, mir die komplexen Zusammenhänge des Materials und der Messverfahren geduldig zu erklären, sowie für die Bereitschaft, den ersten Entwurf dieser Arbeit kritisch zu lesen und so Fehler, Ungenauigkeiten oder missverständliche Formulierungen zu minimieren.

... Dr. Chandrachur Mukherjee für die wertvollen Anregungen und Diskussionen.

... für das gute Arbeitsklima allen früheren und jetzigen Kollegen. Über die bereits genannten Personen hinaus danke ich dafür Dr. Frank Diehl, Dr. Michael Lill, Dr. Denis Striakhilev, Dr. Rajiv O. Dusane, Dr. Alain Schuhmacher, Dr. Detlef Wolff, Dr. Dirk Wiescher, Dr. Michael Scheib, Markus Koob, Frank Illner, Christine

Ochotzki, Markus Kupich, Dr. Dhananjay Bhusari, Dr. Dmitri Grunsky, Prabhat Kumar und Bernd Hofferberth.

... Prof. Bird, der die verwendete *Direct Simulation Monte Carlo*-Simulationssoftware entwickelt hat, für die freundliche Unterstützung per email bei zahlreichen Anfangsschwierigkeiten mit dem Programm.

... dem Institut für Photovoltaik, Forschungszentrum Jülich, insbesondere Herrn Dr. Joachim Müller, für die Überlassung vorgefertigter TCO/*p*-Substrate.

... der Firma ASE GmbH, Produktzentrum Phototronics, Putzbrunn, für die Finanzierung und hilfreiche Diskussionen, sowie dem BMWI für die Finanzierung des Forschungsprojektes.

... meinem Mann Marc für die vielfache Hilfe, sein Verständnis und die Geduld. Ihm, sowie meinen Freunden, Eltern und Geschwistern und Frau Goldmann-Friedrich möchte ich danken für die Möglichkeit, in der Freizeit den Ausgleich, das innere Gleichgewicht und die Gelassenheit zu finden, die nicht unerheblich waren für den erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit. Meinen Eltern danke ich ferner für die Unterstützung in vielfacher Hinsicht, meinem Bruder Markus Ledermann sowie meinem Vater Dr. Herbert Ledermann außerdem für das Korrekturlesen der ersten Kapitel
