

**Dotierung von amorphen Kohlenwasserstoffschichten**

<b>1. Einleitung</b>		1
<b>2. Theorie</b>		3
2.1	Amorpher Halbleiter, Dotierung von Halbleitern	3
2.2	Leitungsmechanismen	5
2.3	Struktur von amorphen Kohlenwasserstoffschichten	10
2.3.1	Strukturmodell	10
2.3.2	Strukturuntersuchung an a-C:H mit NMR	11
2.4	Charakterisierung der Schichten anhand optischer Messungen	16
2.5	Plasmatheorie, Abscheidung	18
<b>3. Experimentelles</b>		19
3.1	Die Plasmaanlage	19
3.2	Die Leitfähigkeitsanlage	21
3.3	Die optischen Messaufbauten	22
3.3.1	Das Absorptionsspektrometer	22
3.3.2	Das Photodeflektionsspektrometer	23
3.4	NMR-Messungen	24
3.4.1	Das NMR Spektrometer	24
3.4.2	Herstellung von Proben zur Kernspinresonanz	25
3.5	XPS-Anlage	28
<b>4. Ergebnisse</b>		29
4.1	Röntgenphotoemissionsspektroskopie	29
4.2	Einfluß auf die Depositionsrate	31
4.3	Elektrische Messungen	35
4.3.1	Einfluß der Parameter auf die Raumtemperatur-Leitfähigkeit	35
4.3.2	Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit	38
4.4	Optische Messungen	43
4.4.1	Bestimmung der optischen Konstanten n, k, d	43
4.4.2	Charakterisierung des Absorptionsverhaltens	45
4.4.3	Einfluß der Prozeßparameter auf die Absorption der Schichten	48

4.5	Strukturuntersuchungen mit Kernspinresonanz (NMR)	52
4.5.1	Einleitung und Überblick über die Meßmethoden	52
4.5.2	Messungen mit Kreuzpolarisation (CP)	53
4.5.3	CP-Messungen mit Delayed-Decoupling	54
4.5.4	NMR-Messungen ohne Kreuzpolarisation: SP	56
4.5.5	NMR-Messungen ohne Kreuzpolarisation und ohne TOSS: MAS	60
4.5.6	2D - Messungen	63
<b>5. Diskussion</b>		<b>65</b>
5.1	Einfluß der Gasflüsse auf die Schichteigenschaften	65
5.1.1	Fremdstoffe	65
5.1.2	Wasserstoffgas	67
5.1.3	Vergleich zum Einfluß der Selfbiasspannung	69
5.2	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	69
5.3	Zusammenhang der elektrischen und optischen Eigenschaften	76
5.4	Diskussion der NMR-Messungen	82
5.4.1	Auswerteverfahren der NMR-Messungen	82
5.4.2	Vergleich der Meßverfahren	83
5.4.3	Einfluß der Schichtparameter auf das $sp^2 : sp^3$ - Verhältnis	89
5.4.4	CP Delayed Decoupling	92
5.5	Vergleich der Proben gleicher Leitfähigkeit	98
5.6	Diskussion der Frage nach Dotierung	99
<b>6. Zusammenfassung</b>		<b>101</b>
<b>7. Literatur</b>		<b>104</b>

## **1. Einleitung**

Amorphe Kohlenwasserstoffschichten ( $a\text{-C:H}$ ) finden in den letzten Jahren aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften ein wachsendes Interesse in der Forschung wie auch in der industriellen Anwendung. Insbesondere die ausgesprochene Härte und Verschleißfestigkeit des Materials wie auch die optische Transparenz, chemische Inertheit und der hohe elektrische Widerstand bieten Raum für vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Diese reichen von der Beschichtung mechanischer Arbeitsmaterialien wie auch medizinischer Transplantate bis hin zur Beschichtung optischer Speichermedien als Korrosionsschutz.

Von den vielen Herstellungsarten ist (neben HF-Entladungen, Magnetosputtern, Ionenstrahlverfahren, Aufdampfen) vor allem die plasmaunterstützte Abscheidung aus der Gasphase (PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) für die Abscheidung großflächiger Beschichtungen geeignet. Die ins Plasma eingebrachten Kohlenwasserstoffgase scheiden sich aufgrund der Potentialdifferenz (Selfbiasspannung) zwischen dem Plasma und den Substraten auf letzteren als amorphe Schicht ab. Durch die gezielte Variation einiger der vielen Herstellungsparameter können die Eigenschaften der Schichten über große Bereiche beeinflusst werden.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht die Frage, ob die Herstellung von halbleitenden Schichten aus  $a\text{-C:H}$  wie beim amorphen Silizium ( $a\text{-Si:H}$ ) möglich ist. Letzteres Material wird bereits aufgrund seiner halbleitenden Eigenschaften industriell produziert und unter anderem für photovoltaische Anwendungen eingesetzt. Die Herstellungsverfahren von  $a\text{-Si:H}$  und  $a\text{-C:H}$  sind identisch, wobei die  $a\text{-Si:H}$  - Schichten durch Zugabe von Phosphor und Bor dotiert werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch Dotierexperimente mit Phosphor, Bor und Stickstoff sowie mittels elektrischer, optischer und strukturanalytischer Messungen die Frage zu klären, ob die Dotierung von amorphen Kohlenwasserstoffschichten möglich ist. Die Dotierexperimente begründen sich auf ältere Arbeiten von Meyerson und Smith [Meyerson 80, Meyerson 82] und Jones und Stewart [Jones 82] sowie auf vorangegangene Untersuchungen der eigenen Arbeitsgruppe bezüglich elektrischer [Hammer 91, Hammer 92, Thiele 94] und optischer [Helmbold 93, Helmbold 95] Untersuchungen an  $a\text{-C:H}$ .

Das Hauptgewicht liegt dabei auf der Frage, ob durch den Zusatz von Fremdstoffen zum Herstellungsprozeß eine Dotierung der Schichten erfolgen kann. Insbesondere ist zu untersuchen, ob ein qualitativer Unterschied in der Veränderung der Schichteigenschaften besteht zwischen dem Zusatz von Dotierstoffen und der Variation der Selfbiasspannung im Plasmaprozeß.

Zur Klärung dieser Frage sind in einer PECVD-Anlage Schichtserien mit unterschiedlichen Herstellungsparametern produziert worden. Dabei wurden neben der Variation der Selfbias-Spannung die Herstellungsparameter insbesondere durch den Zusatz der Fremdgase (sog. "Dotiergase") Phosphor ( $\text{PH}_3$ ), Bor (TMB) oder Stickstoff ( $\text{NH}_3$ ) zum Plasma variiert.

An diesen Schichtserien sind Messungen der optischen Konstanten mittels Reflexions- und unterschiedlicher Absorptionsmessungen erfolgt. Außerdem wurden die elektrische Leitfähigkeit und die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit an allen Schichtserien bestimmt.

Um Informationen über die Struktur und deren Änderung durch die Variation der Herstellungsbedingungen zu erhalten, wurden darüber hinaus an ausgesuchten Proben Messungen mittels magnetischer Kernspinresonanz (NMR) vorgenommen.

Auf der Basis dieser Messungen wurde dann ein physikalisches Modell für die Schichtstruktur und ihre elektronischen Zustände entwickelt, das in der Lage ist, die bestimmten Eigenschaften konsistent zu erklären.

## **2. Theorie**

In diesem Kapitel soll der nötige Hintergrund für das Verständnis von Schichteigenschaften und Schichtherstellung vermittelt werden. Während die Herstellung sich auf die Plasmaeigenschaften und das Schichtwachstum bezieht, muß für die Schichteigenschaften auch ein Blick auf die Halbleiterphysik geworfen werden. Einerseits spielen für die Schichteigenschaften die Herstellungsbedingungen eine entscheidende Rolle, andererseits ist das Verständnis der Dotierung ohne Halbleiter- und Strukturvorstellungen nicht möglich.

### **2.1 Amorphe Halbleiter, Dotierung von Halbleitern**

Das in dieser Arbeit untersuchte Material a-C:H wird häufig als amorpher Halbleiter bezeichnet [Anderson 77, Robertson 86, Memming 89]. Damit wird jedoch meist nur seine elektronische Leitfähigkeit wie auch die strukturelle Eigenschaft der Amorphizität, der fehlenden Fernordnung, beschrieben.

Der Kohlenstoff ist vor allem in seinen kristallinen Formen des Diamant und des Graphit bekannt, in denen die Bindungen über Hybridorbitale realisiert sind. Die diamantartige Modifikation des vierwertigen Kohlenstoff besteht aus vier tetraedischen  $sp^3$ -Orbitalen, die über die  $\sigma$ -Bindungen zu hohen Bindungsstärken führen. Im Graphit hingegen bilden sich nur drei  $sp^2$ -Orbitale mit  $\sigma$ -Bindungen in einer Ebene aus, und ein viertes Orbital senkrecht hierzu verbindet die entstandenen Ebenen mittels einer zusätzlichen  $\pi$ -Bindung. Die Ebenen sind untereinander jedoch nur über eine schwache van-der-Waals - Bindung gebunden.

Im Gegensatz zu kristallinen Halbleitern mit einer regelmäßigen Anordnung der Atome in der Elementarzelle (Nahordnung) und der Periodizität der Struktur (Fernordnung) ist im amorphen Halbleiter die Fernordnung aufgehoben. Da die Abweichungen der atomaren Abstände und Bindungswinkel im amorphen Halbleiter lokal jedoch gering sind, kann hier auch das Konzept der Zustandsdichte und der Bänder verwendet werden.

Im Kristall resultieren aus der Periodizität des Potentialverlaufs die Blochwellen der Elektronen, über den gesamten Kristall ausgedehnte Wellenfunktionen, aus deren Gesamtheit wiederum Zustandsbänder für die Elektronen folgen. Im kristallinen Halbleiter tritt die Bandlücke als Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband auf und bestimmt die elektronischen Leitungseigenschaften des Materials. Im amorphen Halbleiter kann der Verlust der Translationsinvarianz durch ein zusätzliches, statistisch variierendes Potential beschrieben werden [Anderson 58]. Durch dieses Störpotential verringert sich der Überlapp der benachbarten Wellenfunktionen, bis mit wachsendem Störpotential lokalisierte Zustände entstehen (Anderson Lokalisierung), deren Wellenfunktion nicht mehr über den gesamten Kristall ausgedehnt sind. Nach Mott [Mott 79] sind lokalisierte und delokalisierte Zustände klar getrennt (Beweglichkeitskanäle). Dabei befinden sich die lokalisierten Zustände mit stark verminderter Ladungsträgerbeweg-

lichkeit in den Bandausläufern der Zustandsbänder (vgl. Abb. 2.1), die im Vergleich zu den kristallinen Zustandsbändern verbreitert sind. Der Bereich zwischen den Beweglichkeitskanten für Valenz- ( $E_V$ ) und Leitungsband ( $E_C$ ) wird Beweglichkeitslücke genannt (vgl. Abb. 2.2). Im Mott - Davis - Modell [Mott 79] werden experimentell nachgewiesene intrinsische (z.B. dangling-bonds) und extrinsische Defekte (Fremdatome) durch Zustände in der Bandlückenmitte berücksichtigt.

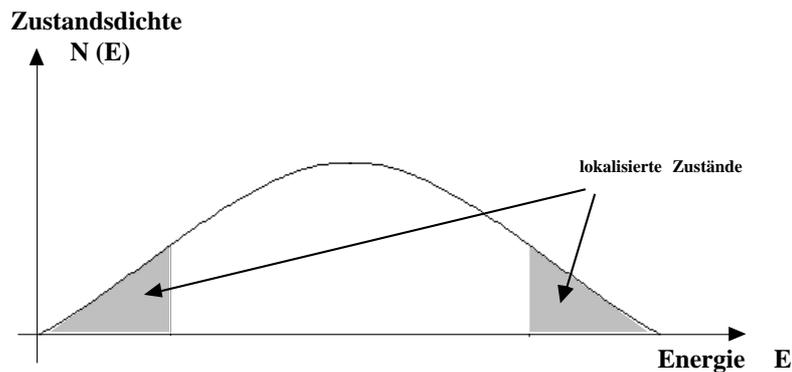


Abb. 2.1: Verbreiterte Zustandsbänder und lokalisierte Zustände in amorphen Halbleitern nach [Anderson 58]

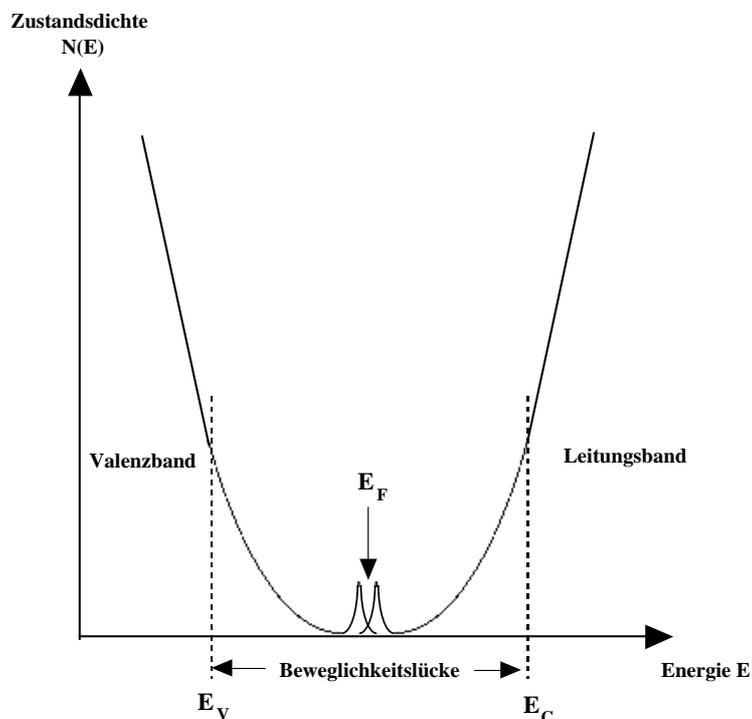


Abb. 2.2: Zustandsdichteverlauf für amorphe Halbleiter nach dem Bandmodell von Mott & Davis [Mott 79]

### Dotierung

Der kontrollierte Einbau von Fremdatomen in Halbleiter wird Dotierung genannt. Schon geringste Mengen an Fremdatomen haben dabei wesentlichen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften der Halbleiter. Wird beispielsweise Bor im Verhältnis 1 zu  $10^5$  in Silicium eingebaut, so wird die Leitfähigkeit bei Zimertemperatur  $10^3$  mal so groß wie bei reinem Silicium. Der Dotierungseffekt hängt mit der chemischen Wertigkeit der Fremdatome zusammen. Wird beim vierwertigen Silizium ein normales Atom durch ein fünfwertiges Phosphoratom ersetzt, so baut dieses Phosphoratom vier kovalente Bindungen zu den Nachbaratomen auf (Prinzip der geringstmöglichen Störung) und ein Valenzelektron bleibt übrig. Das Phosphoratom wird Donator (Elektronenspender) genannt. Das überschüssige Elektron bleibt zwar an das Fremdion gebunden, besitzt aber eine vergleichsweise sehr geringe Ionisierungsenergie (45 meV). Im Energieschema des Halbleiters entsteht dadurch ein Donatorniveau knapp unterhalb des Leitungsbandes. Analog kann durch den Einbau eines Akzeptors (Elektronenverbraucher), also eines dreiwertigen Atoms wie z.B. Bor in Silicium, ein Akzeptorniveau knapp (ebenfalls 45 meV) oberhalb des Valenzbandes des Halbleiters geschaffen werden. Für die tetraedische Bindung des Bors zu den Nachbaratomen muß ein Elektron aus einer Si-Si-Bindung entfernt werden, wodurch ein Loch im Valenzband erzeugt wird.

Für die Frage der Dotierung von amorphen Kohlenwasserstoffschichten ist die Unterscheidung wesentlich, ob die während der Herstellung eingebrachten Fremdatome anstelle eines  $sp^3$ -koordinierten C-Atoms eingebaut werden (Substitution) und die überzählige Ladung für einen Dotiereffekt sorgt, oder ob die Fremdatome durch einen Einbau unter Absättigung aller Bindungen nur eine Strukturänderung hervorrufen, durch die die makroskopischen Eigenschaften des Materials verändert werden (vgl. Kapitel 5.4: Diskussion der Frage nach Dotierung).

### **2.2 Leitungsmechanismen**

Die Beschreibung des Ladungsträgertransportes in amorphen Materialien hängt wesentlich von der Energieverteilung der Zustände in der Bandlücke ab. Wird - wie für amorphe Materialien üblich - der Verlauf der Zustandsdichte mit der Energie nach dem Bändermodell von Mott&Davis [Mott 79] für amorphe Halbleiter beschrieben, so können je nach Temperatur den drei Energiebereichen im Zustandsdichtemodell entsprechend (vgl. Abb. 2.2) drei Prozesse unterschieden werden [Mott 79]:

- Leitung in delokalisierten Bändern (thermisch aktivierte Leitung;  $E > E_C$  bzw.  $E < E_V$ ),
- Leitung in lokalisierten Bandausläufern (thermisch aktiviertes Hopping;  $E_F < E < E_C$ ) und
- Leitung am Fermi-niveau (thermisch aktiviertes Tunneln;  $E = E_F$ ).

Für die Leitung in delokalisierten Zuständen (oberhalb der Beweglichkeitskante, vgl. Abb. 2.2) kann die Leitfähigkeit mit Hilfe der Maxwell-Boltzmann-Näherung wie folgend exponentiell beschrieben werden:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp(-E_{\text{act}} / kT) \quad (2.1)$$

mit  $\sigma_0 = e \cdot \mu_C \cdot n$  ( $\sigma_0$  im Bereich  $10^{-10}$  bis  $10^{-1}$  cm<sup>-1</sup>)

e: Elementarladung, n: Zahl der freien Ladungsträger

$\mu_C$ : konst. Ladungsträgerbeweglichkeit bei Anregung der Elektronen ins Leitungsband.

Leitung in delokalisierten Zuständen erfolgt jedoch nur, wenn die Temperatur hoch genug ist, um die Ladungsträger ins Leitungsband anzuregen (thermisch aktivierte Leitung). Für a-Si:H und a-Ge:H ist dies nur für Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur gegeben. Für a-C:H zeigten die Meßdaten keine aktivierte Leitung, wie in Kapitel 4.3.2 gezeigt wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei geringeren Temperaturen wird durch einen Hoppingprozeß zwischen lokalisierten Zuständen am Fermi-niveau erklärt [Mott 79]. Nach Mott wird dies als Variable-Range-Hopping (VRH) bezeichnet. Da bei tiefen Temperaturen die Phononen nur wenig Energie zur Anregung beisteuern können, muß ein Zustand mit annähernd gleicher Energie gefunden werden, der aber nicht unbedingt in der direkten Umgebung vorhanden ist.

Das VRH - Modell beschreibt also das Ladungsträgerverhalten als ein phononenunterstütztes Hüpfen zwischen einzelnen lokalisierten Zuständen mit einem energetischen Abstand  $E_1$  und einem räumlichen Abstand R. Für die Wahrscheinlichkeit eines solchen Vorgangs sind demnach drei Faktoren von Bedeutung:

- A) die Wahrscheinlichkeit für die Phononen mit der Energie  $E_1$ , den Elektronenübergang zu induzieren, gegeben durch die Boltzmannverteilung,
- B) die Wahrscheinlichkeit für den Elektronenübergang zwischen Zuständen mit dem Abstand R, gegeben durch den Überlapp der Wellenfunktionen,
- C) die Phononenfrequenz  $\nu_{\text{ph}}$ , begrenzt durch die Debye-Frequenz  $\nu_{\text{D}}$ .

Auf der Basis des Kubo-Greenwood-Formalismus, der den Beitrag eines Zustandes zur Gesamtleitfähigkeit ermitteln läßt und unter Vernachlässigung von Multiphononprozessen, von Korrelationseffekten beim Tunneln und von der Elektron-Elektron sowie Elektron-Phonon-Wechselwirkung beschreibt Mott die Leitfähigkeit im Bereich des dreidimensionalen Variable-Range-Hoppings mit

$$\sigma(T) = \sigma_{\text{VRH}} / T^2 \cdot \exp(-(T_0_{\text{VRH}} / T)^{0.25}) \quad (2.2)$$

$$\text{mit } \sigma_{\text{VRH}} = (1/24k)^{0.5} \cdot e^2 \cdot \nu_{\text{ph}} \cdot [N(E_F)]^{0.5} \quad (2.3)$$

$$\text{und } T_0_{\text{VRH}} = (24/k)^{0.5} \cdot (1/N(E_F) \cdot R^3). \quad (2.4)$$

Dabei ist

$\nu_{\text{ph}}$  die charakteristische Phononenfrequenz,

R der räumliche Abstand der beteiligten Zustände,

$N(E_F)$  die Zustandsdichte am Fermienergielevel,  
 $k$  die Boltzmannkonstante,  
 $l$  die Lokalisierungslänge

In der Gleichung (2.2) für das VRH tritt die Zustandsdichte am Fermienergielevel auf, da ein Übergang zwischen zwei Zuständen nahe dem Fermienergielevel stattfindet. Die Lokalisierungslänge als charakteristische Größe für den räumlichen Abfall der Wellenfunktion liegt in der Größenordnung der atomaren Abstände. Eine genauere Herleitung und Diskussion des Variable-Hopping-Modells findet sich bei [Hammer 93].

Eine Verallgemeinerung des Variable-Range-Hopping - Modells zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit hat Hill [Hill 76] entwickelt, indem er einen Exponenten  $p$  einführt entsprechend

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-(T_0/T)^p). \quad (2.5)$$

Für  $p = 1/4$  entspricht dies dem VRH-Modell (Gleichung 2.1). Aus einer Auftragung  $\ln[\sigma(T)]$  vs.  $\ln T$  läßt sich der Exponent  $p$  bestimmen (siehe Kapitel 4.3.2). Bei Kenntnis von  $p$  wiederum lassen sich die Parameter  $\sigma_0$  und  $T_0$  bestimmen, was in Kapitel 5.2 von Bedeutung ist.

### Multiphononhopping-Modell

Shimakawa und Miyake [Shimakawa 88, Shimakawa 89] haben ein Modell zur Anregung der elektrischen Ladungsträger eingeführt, der ebenfalls auf einem Hoppingmechanismus und einer Anregung durch Phononen beruht, bei dem jedoch der Ladungsträger von mehreren Phononen gleicher Energie angeregt wird. Das Modell wurde zur Beschreibung des Ladungsträgerübergangs zwischen graphitischen Clustern in amorphem Kohlenstoff (a-C) eingeführt [Shimakawa 88-2] und geht von einer Zustandsdichte am Fermienergielevel mit relativ großen Lokalisierungslängen  $l^{-1}$  aus. Nach Mott [Mott 79] sinkt die Wahrscheinlichkeit für einen Ein-Phonon-Prozess mit steigender Lokalisierungslänge. Für graphitische Cluster mit einem  $\pi$ -Elektronensystem [Robertson 88] können delokalisierte Elektronen auch bei tiefen Temperaturen sehr wirkungsvoll an langwellige akustische Phononen mit der Frequenz  $\omega = \omega_D \cdot (a/d_K)$  koppeln ( $\omega_D$ : Debye-Frequenz,  $a$ : zwischenatomarer Abstand,  $d_K$ : Clustergröße). Wenn der mögliche Energieübertrag  $\hbar \omega$  der "bevorzugten" Phononen kleiner als die Energiedifferenz  $E_1$  zwischen den beteiligten Zuständen ist, wird kein Ein-Phonon-Prozess nach dem VRH erwartet [Shimakawa 88].

Ausgehend von einer allgemeinen Beschreibung eines Hopping-Prozesses und unter der Bedingung einer schwachen Elektron-Gitter-Kopplung und einer hohen Phononen-Population ( $\hbar \omega \ll kT$ ) folgern Shimakawa und Miyake eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in der Gestalt

$$\sigma(T) = a \cdot T^m. \quad (2.6)$$

## 2.3 Struktur von amorphen Kohlenwasserstoffschichten

### 2.3.1 Strukturmodell

Zu der in Kapitel 2.1 diskutierten Amorphizität mit fehlender Fernordnung im Material und dem Auftreten von  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Hybridisierung ist im amorphen Kohlenwasserstoff (wie im  $a\text{-Si:H}$  auch) zusätzlich als Bindungspartner noch der Wasserstoff vorhanden. Damit bewegt sich die Struktur von  $a\text{-C:H}$  mit den vorhandenen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsoptionen zwischen den Kategorien polymerartig, diamantartig und graphitisch. Amorphe Kohlenwasserstoffschichten sind damit ein komplexeres System als  $a\text{-Si:H}$ , welches ausschließlich vierfach koordinierte  $sp^3$ -Strukturen aufweist.

Als weitgehend anerkanntes Modell für die Strukturvorstellungen des  $a\text{-C:H}$  kann das Strukturmodell eines "continuous random network" [Robertson 86, Robertson 87] angesehen werden. Robertson beschreibt das Auftreten von graphitischen Inseln, genannt Cluster, die nahezu protonfrei sind und deren Kohlenstoffatome vornehmlich  $sp^2$ -Koordination aufweisen. Die Cluster sind durch eine isolierende Matrix aus  $sp^3$ -koordiniertem Kohlenstoff voneinander separiert und weisen keine Korrelation untereinander auf. Die Cluster bestehen vorwiegend aus aromatischen Sechseringen, die Clustergröße gibt Robertson im Bereich 1,5 bis 2 nm an. Neue Arbeiten lassen allerdings auf wesentlich größere Cluster schließen. So haben STM-Aufnahmen (Surface-Tunneling Microscope) Hinweise auf Clustergrößen von mindestens 6 nm ergeben [Hiesgen 93].

Für die Bandstruktur von  $a\text{-C:H}$  sind nur die  $\pi$ -Zustände bedeutend, da sie nur schwach bindend (bzw. antibindend) sind und daher näher am Fermienergielevel liegen als die  $\sigma$ -Zustände. Damit bilden die  $\sigma$ -Zustände (bzw. die  $sp$ -Hybridzustände) das Valenz- und das Leitungsband (vgl. Abb. 2.3). Ausgehend vom Hückelmodell und einem vereinfachten Hamilton-Operator, der nur die Wechselwirkungen direkt benachbarter  $\pi$ -Zustände berücksichtigt, berechnet Robertson die stabilsten Strukturen der  $sp^2$ -koordinierten Cluster aus einer Maximierung der totalen Elektronen-Bindungsenergie pro Atom. Aus den Berechnungen folgert Robertson u.a. die Regel, daß die  $\pi$ -gebundenen Systeme bevorzugt aus Clustern aus 6-fach-Ringen bestehen, da aromatische Gruppen eine höhere Gesamtbindungsenergie besitzen als z.B. olefinische Gruppen. Außerdem werden die Bandausläufer des Valenz- und Leitungsbands ausschließlich durch  $\pi$ -Zustände der  $sp^2$ -Cluster gebildet.

In den  $sp^2$ -Gebieten ist die Wellenfunktion delokalisiert und fällt außerhalb des Clusters mit einer Lokalisierungslänge  $\propto r^{-1}$  ab. Für ein System mit einem Anteil von mehr als 50 %  $sp^3$ -koordinierten Kohlenstoffatomen ergibt sich nach Robertson für alle  $sp^2$ -Gebiete eine Dicke der die Cluster umgebenden  $sp^3$ -Matrix von mindestens 3 Å und damit eine Lokalisierungslänge von  $\approx 1$  Å [Robertson 88].

Die Abbildung 2.3 zeigt ein Bandmodell, das Robertson auf der Basis seiner Berechnungen

aufgestellt hat [Robertson 89]. Dargestellt sind die  $sp^2$ -koordinierten graphitischen Cluster, die weiter in die Bandlücke ragen als die  $sp^3$ -koordinierte Matrix. Durch den starken Abfall der Wellenfunktion der  $sp^2$ -koordinierten Kohlenstoffatome sind die Cluster isoliert voneinander in die vornehmlich  $sp^3$ -koordinierte Matrix eingebettet. Eingezeichnet sind des weiteren die Beweglichkeitslücke  $E_\mu$ , welche lokalisierte und delokalisierte Zustände trennt, und die optische Bandlücke  $E_{O4}$ .

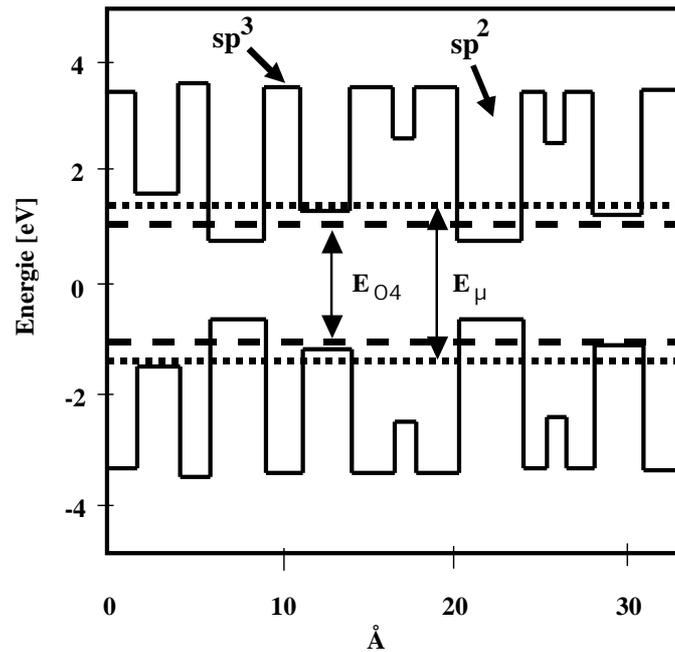


Abb. 2.3: Schematisches Bandmodell für  $a\text{-C:H}$  (Erklärung siehe Text) nach [Robertson 89].

### **2.3.2 Strukturuntersuchung an a-C:H mit NMR**

#### Grundlagen der Kernspinresonanz

Kernspinresonanz (engl: Nuclear Magnetic Resonance, NMR) nutzt die Wechselwirkung zwischen Atomkernen, die ein magnetisches Moment besitzen, und einem äußeren Magnetfeld, um Aussagen über die Struktur einer Probe zu erhalten. In einer quantenmechanischen Betrachtung kann gezeigt werden, daß dadurch die ohne äußeres Magnetfeld entarteten Kernspinzustände aufgespalten und Übergänge zwischen ihnen (hier durch Frequenzen im MHz-Bereich) angeregt werden können. Setzt man einen solchen Atomkern einem statischen Magnetfeld  $B_0$  aus und strahlt zusätzlich mit einem HF-Sender auf den Kern ein, so können Übergänge zwischen den Zuständen induziert werden, die in einer Empfängerspule einen sogenannten Free-Induction-Decay (FID) erzeugen, dessen Fouriertransformierte das NMR-Spektrum ergibt.

NMR-Messungen ermöglichen Strukturaufklärung, da die chemische Umgebung des Kerns die genaue Lage der Resonanzfrequenz bestimmt. Außerdem entspricht die Signalfäche unter einem Peak in einem NMR-Spektrum der Anzahl der entsprechenden Kerne mit dieser Umgebung, was eine quantitative Auswertung prinzipiell ermöglicht.

#### NMR-Techniken am Kohlenstoff

Da nur Kerne mit einem von Null verschiedenen Kernspin mit einem Magnetfeld wechselwirken können, beschränkt sich die NMR-Spektroskopie an a-C:H - Schichten auf  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und höhere Atomarten, wobei aber das häufigste Isotop des Kohlenstoff ( $^{12}\text{C}$ ) nicht vermessen werden kann (siehe Kapitel 3.4.2). Da das  $^{13}\text{C}$  - Isotop nur mit etwa 0,7 % im natürlichen Kohlenstoff vorkommt, sind aussagekräftige NMR-Messungen am Kohlenstoff nur durch lange Meßzeiten oder den Einsatz spezieller Meßverfahren möglich.

Das NMR-Experiment besteht aus der Anregung der Kernspins und der anschließenden Messung des FID. In der Anregungsphase geht es vornehmlich darum, einen hohen Grad an  $^{13}\text{C}$ -Atomen homogen anzuregen, welche in der Detektionsphase möglichst störungsfrei gemessen werden soll.

#### Free-Induction-Decay

Zur Anregung werden die Spins der  $^{13}\text{C}$ -Atome im einfachsten Fall durch einen sog.  $90^\circ$ -Puls in eine Ebene senkrecht zum statischen Magnetfeld  $B_0$  ausgerichtet. Die resultierende Magnetisierung (als Summe der einzelnen Kernspins) ist nach dem Puls maximal und "zerfällt" (Relaxation), da die anfänglich gleich ausgerichteten Spins sich auffächern (auseinander laufen), wodurch die resultierende geringer wird. Diese mit der Zeit abklingende Magnetisierung als Meßsignal wird FID (Free-Induction Decay) genannt. Die Fouriertransformation des Meßsignals ergibt das Spektrum.

Das erwähnte Abklingen der Magnetisierung (Relaxation) wird aufgrund der Dipolwechselwirkung der in der Probe vorhandenen Protonen mit den C-Atomen stark beschleunigt, was zu einer Verbreiterung der Peaks führt. Durch Einstrahlung auf der Frequenz der Protonen (sog.  $^1\text{H}$ -Entkopplung oder Dipol-Decoupling: DD) mittels eines zweiten HF-Senders wird die Kopplung der Protonen zu den  $^{13}\text{C}$  verhindert. Die Resonanzpeaks werden verschmälert, die Fläche unter den Peaks als Maß für die Menge der jeweiligen Spezies bleibt jedoch gleich. Quantenmechanisch kann dies angesehen werden als rechtwinkliges Ausrichten der magnetischen Momente von Protonen und Kohlenstoff, wodurch das Skalarprodukt und damit die Kopplung verschwindet.

### Magic-Angle-Spinning (MAS)

Da nahezu alle chemischen Bindungen magnetisch anisotrop sind, die Kohlenstoff Doppel- und Dreifach-Bindungen sogar stark, folgt daraus eine Richtungsabhängigkeit für die chemische Verschiebung (NMR-Resonanz), welche **Chemische Verschiebungs-Anisotropie (CSA)** genannt wird. Durch Rotation der Probe (Magic Angel Spinning: MAS) unter dem magischen Winkel  $\theta = 54,7^\circ$  wird die durch die CSA verursachte, richtungsabhängige Linienverbreiterung  $\Delta\nu$  aufgehoben. Bedingung ist, daß die Rotationsfrequenz  $\nu_r$  größer als die Meß-Frequenz (HF-Feld) ist. Der Winkel rührt von den Legendre - Polynomen her, die in der Berechnung der CSA auftreten (McConnell-Gleichung):

$$\Delta\nu \sim (3\cos^2\theta - 1) / (12 R^3) \quad (2.7)$$

mit  $\theta$  : Winkel zur Bindungsrichtung

R: Abstand vom Zentrum der Bindung

Der Faktor  $(3\cos^2\theta - 1)$  wird für  $\theta = 54,7^\circ$  minimal (= 0).

In den Spektren treten Rotationsseitenbänder als Folge der durch die MAS aufgeprägten Frequenzmodulation auf, die im Abstand von  $\nu_r$  vom Hauptpeak erscheinen. Bei 4 kHz Rotationsfrequenz entspricht das im Meßspektrum im hier eingesetzten Spektrometer einem Abstand von 39,8 ppm. Durch Ändern der Rotationsfrequenz kann demnach aufgeklärt werden, ob Peaks in der Nähe größerer Resonanzen auf die MAS - Rotation zurückzuführen sind oder eine eigene Resonanz darstellen.

### Kreuzpolarisation (CP für "Cross Polarisation")

$^{13}\text{C}$  -Atome haben lange Relaxationszeiten ( $T_1$ ) im Bereich Minuten bis Stunden; die Relaxationszeit von  $^1\text{H}$  ist dagegen deutlich kürzer. Bei der Kreuzpolarisation wird ausgenutzt, daß während der Anregung unter bestimmten Bedingungen (Hartman-Hahn-Bedingung) ein Magnetisierungstransfer von Protonen auf die  $^{13}\text{C}$ -Atome stattfindet, wodurch sich die Meßintensität wesentlich erhöht. Außerdem ist für die Messung dann die Relaxationszeit der  $^1\text{H}$ -Atome entscheidend, was das Meßverfahren entscheidend verkürzt.

Kritisch zu betrachten ist bei diesem Meßverfahren jedoch, ob alle Kohlenstoffe in gleicher Weise durch die Kreuzpolarisation angeregt werden können. Im Falle eines zu großen Abstandes der die Kreuzpolarisation ermöglichenden Protonen von manchen Kohlenstoffgebieten kann der Magnetisierungstransfer ungleich stark ausfallen und damit das Meßergebnis bezüglich der Intensitätsinformation verfälschen.

### Delayed-Decoupling

Beim Delayed-Decoupling wird zwischen der Anregungs- und Meßphase eine Wartezeit  $t_{DD}$  eingefügt. In dieser Zeit wird die gerade aufgebaute Magnetisierung wieder abnehmen, da einige Kerne relaxieren. Die Abnahme der Relaxation ist abhängig von der chemischen Umgebung der Kerne und damit unterschiedlich für protonierte Kohlenstoffatome und solche ohne Protonen in der Nähe, da protonierte Kohlenstoffatome durch die Wechselwirkung mit den Protonen schneller Relaxieren. Durch eine Variation der Wartezeit kann nun ein Verlauf der Magnetisierungsabnahme mit der Zeit vermessen werden. Durch die Aufnahme von Spektren zu unterschiedlichen Wartezeiten  $t_{DD}$  und die Berechnung der Peakintensitäten von  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Peak zu jeder Wartezeit  $t_{DD}$  kann der Verlauf der Magnetisierung mit zunehmender Wartezeit aufgetragen werden. Für jeden Peak setzt sich dieser Verlauf nun aus einem Anteil an protonierten Kohlenstoffatomen mit schneller Relaxation (gaussförmiger Verlauf) und aus einem Anteil an nicht-protonierten Kohlenstoffatomen mit langsamerer Relaxation (exponentieller Verlauf) zusammen. Durch geschickte Auswertung der Meßkurven kann demnach für jede Kohlenstoffkoordination der protonierte Anteil errechnet werden.

### TOSS

Um die Seitenbanden zu unterdrücken, wird standardmäßig das Verfahren "Total Suppression of Sidebands" angewandt. Diese Methode basiert auf dem Effekt des Echo-Signals (Hahn-Echo). Nach einem  $90^\circ$ -Puls wird nach einer bestimmten Zeit ein sog. Echoimpuls eingestrahlt ( $180^\circ$ ), nach erneutem Verstreichen der Zeitdauer erscheint dann ein meßbares Signal, quasi als Echo auf den eingestrahnten Impuls. Nachdem zunächst die Spins durch den anfänglichen  $90^\circ$  - Puls in eine Ebene und in eine Richtung ausgerichtet wurden, laufen die Spins mit der Zeit auseinander, da alle eine unterschiedliche Geschwindigkeit in der Rotationsebene haben. Der  $180^\circ$  - Echopuls nun klappt nach der Zeitdauer alle Spins um  $180^\circ$  um, sodaß die zuvor "zurückliegenden", da langsameren Spins jetzt in Umlaufrichtung voraus liegen. Sie werden dann aber von den schnelleren eingeholt und es findet sich die ursprüngliche Ausrichtung, wie sie kurz nach Einstrahlen des  $90^\circ$  - Pulses vorlag, nach  $2\pi$  wieder. Dies wird als Signal detektiert. Störungen, wie z.B. im Material induzierte Kreisströme, treten nicht im Echosignal auf, da sie nicht durch den  $180^\circ$ -Puls beeinflusst werden. Durch geeignete Wahl einer Serie von Ausrichtungs- und Echoimpulsen können bei der TOSS-Methode Seitenbänder unterdrückt werden.

### 2D - Messungen

Die 2-dimensionalen Messungen in der Kernspinresonanz bestehen aus einer Meßabfolge, in der nacheinander CP-Spektren mit unterschiedlichen  $^1\text{H}$ -Dipolfrequenzen aufgenommen werden. Die Auftragung der Spektren mit der  $^1\text{H}$ -Frequenz als Ordinate gegen die CP-Spektren als Abszisse ergibt eine Darstellung, anhand derer bestimmt werden kann, ob die Kohlenstoffatome primär gleichkoordinierte Kohlenstoffspezies in ihrer Umgebung sehen oder nicht. Für diese Meßart, in der die  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffatome nur durch die eigene Spezies angeregt wird, bedarf es aufgrund der geringen Häufigkeit der  $^{13}\text{C}$ -Atome sehr lange Meßzeiten.

In der folgenden Abbildung 2.4 sind die wichtigsten Techniken skizziert, die hier zur Aufnahme von NMR-Spektren an amorphen Kohlenwasserstoffschichten eingesetzt worden sind.

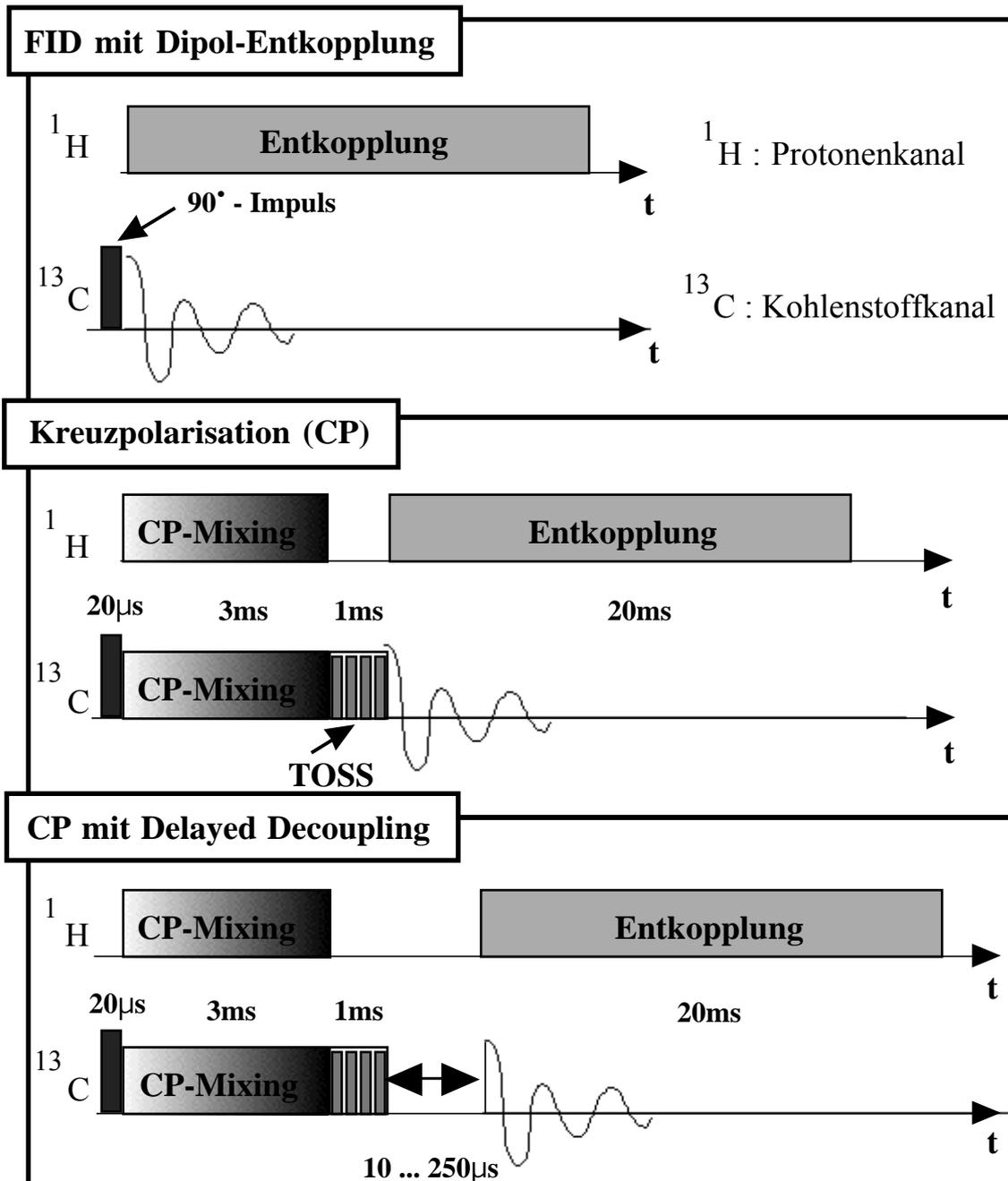


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Meßarten:

FID: *Free Induction Decay*: Messung des freien Zerfalls der aufgebauten Magnetisierung,  
CP (Kreuzpolarisation): Verstärkung der Magnetisierung durch Transfer von den Protonen,  
Delayed-Decoupling: Variable Wartezeit zwischen Anregung und Messung eingefügt,  
Für CP & Delayed-Decoupling: Unterdrückung der Seitenbänder durch TOSS-Sequenzen,  
Alle: anfänglicher  $90^\circ$ -Impuls ( $20\mu\text{s}$ ) zur Ausrichtung der Spins und Entkopplung von Protonen (Dipol-Decoupling) während der Messung, anschließende Überführung der Spektren aus der Zeitskala ins Frequenzspektrum mittels Fourier-Transformation.

## 2.4 Charakterisierung der Schichten anhand optischer Messungen

Die bei Halbleitern üblicherweise verwendeten Parameter zur Beschreibung finden auch für amorphe Materialien Anwendung. So wird für a-Si:H als Verfahren für die Ermittlung der Bandlücke oft die Tauauftragung [Tauc 65] verwendet, welche einen Zusammenhang zwischen der Photonenergie  $E$  und dem Produkt der Photonenenergie mit der Wurzel der optischen Konstanten  $\epsilon_2$  (komplexe Dielektrizitätskonstante) beschreibt:

$$E \cdot \epsilon_2 = K \cdot (E - E_{\text{tauc}}) \quad (2.8)$$

In der Auftragung ( $E \cdot \epsilon_2$ ) vs. Photonenenergie  $E$  (vgl. Abb. 4.1) kann somit aus dem linearen Bereich durch Extrapolation der Bandlückenwert  $E_{\text{tauc}}$  bestimmt werden. Zur Beschreibung der Bandlücke werden darüber hinaus die  $E_{03}$  und  $E_{04}$ -Werte verwendet, die der Energie entsprechen, bei der der Absorptionskoeffizient  $10^3$  bzw.  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  erreicht.

Alle drei Bandlückenparameter sind für a-C:H nur für den hochenergetischen Bereich adäquat, da im niederenergetischen Bereich die Absorptionsspektren abflachen (vgl. Abb. 4.19). Da - wie in Kapitel 2.2 erläutert - die elektrische Leitung von den lokalisierten Zuständen am Fermi-niveau getragen wird, sollte für einen Vergleich mit den elektrischen Parametern ein solcher Parameter die optischen Eigenschaften beschreiben, der die Zustände am Fermi-niveau berücksichtigt. Für diesen Zweck ist von Axel Helmbold ein Modell entwickelt worden [Helmbold 93], welches - basierend auf den optischen Messungen - die Berechnung eines (relativen) Parameters für die Anzahl der Zustände am Fermi-niveau ermöglicht. Dieser Parameter als relatives Maß für den Vergleich der a-C:H-Schichten untereinander, genannt "Zustandsintegral", geht auf die Extrapolation der Absorptionswerte zur Fermienergie ( $E_F : = 0$ ) zurück.

Die Absorptionsverläufe für a-C:H lassen sich im niederenergetischen Bereich ( $\epsilon_2 < 10^{-4}$ ) gut mit einem Potenzverhalten entsprechend

$$\epsilon_2(E) = K \cdot E^z \quad (2.9)$$

beschreiben (vgl. Abb. 4.20). Helmbold nimmt nun an, daß die energetische Verteilung der Spektren gleichmäßig ist und daß die optischen Übergänge durch eine Faltung der Valenzband- und Leitungsband-Zustandsdichten beschrieben werden kann. Dann folgt aus dem potenzförmigen Verlauf der Absorption (Gleichung 2.9) für die Zustandsdichten ebenfalls ein potenzförmiger Verlauf, da die Faltung zweier Potenzfunktionen ebenfalls eine Potenzfunktion ergibt. Unter der weiteren Annahme, daß die Zustandsdichteverteilung symmetrisch zum Fermi-niveau verläuft [Mott 79], ergibt die Entfaltung des Absorptionsverlaufs damit einen Verlauf der Zustandsdichte, der in der folgenden Abbildung 2.5 a) für drei unterschiedliche Potenzen  $z$  aufgetragen ist. Die energetische Verteilung der optischen Spektren entsteht durch den Übergang von einem besetzten Valenzbandzustand in einen unbesetzten Leitungsbandzustand (vgl. Abb. 2.3),

sodaß auch die Wahrscheinlichkeit  $f(E)$ , daß ein Valenzbandzustand besetzt ist, und  $(1-f(E))$ , daß ein Leitungsbandzustand unbesetzt ist, in die Berechnung des "Zustandsintegrals" geht. Diese Verläufe sind in der Abbildung 2.5 b) eingetragen. In Abb. 2.5 c) schließlich ist das Produkt  $N(E) \cdot f(E) \cdot (1-f(E))$  aufgetragen. Die Zahl der Zustände, die an einem Ladungsträgertransport beteiligt sind, läßt sich dann aus der Integration über dieses Produkt ermitteln:

$$N(E) \cdot f(E) \cdot (1-f(E)) dE = N(E) \cdot kT \cdot \left( \frac{f(E)}{E} \right) dE =$$

$$N(E) \cdot \left[ \frac{\exp(E/kT)}{(1 + \exp(E/kT))^2} \right]$$

Bei molekularen Zuständen entspräche dies Integral der Transferrate von Ladungsträgern zwischen zwei isoenergetischen Zuständen. Obgleich das optische Matrixelement bei der Absorption unbekannt ist, läßt sich unter der Annahme eines energieunabhängigen Matrixelements mit dem Zustandsintegral ein relatives Maß angeben, um die optischen Messungen mit den elektrischen zu vergleichen.

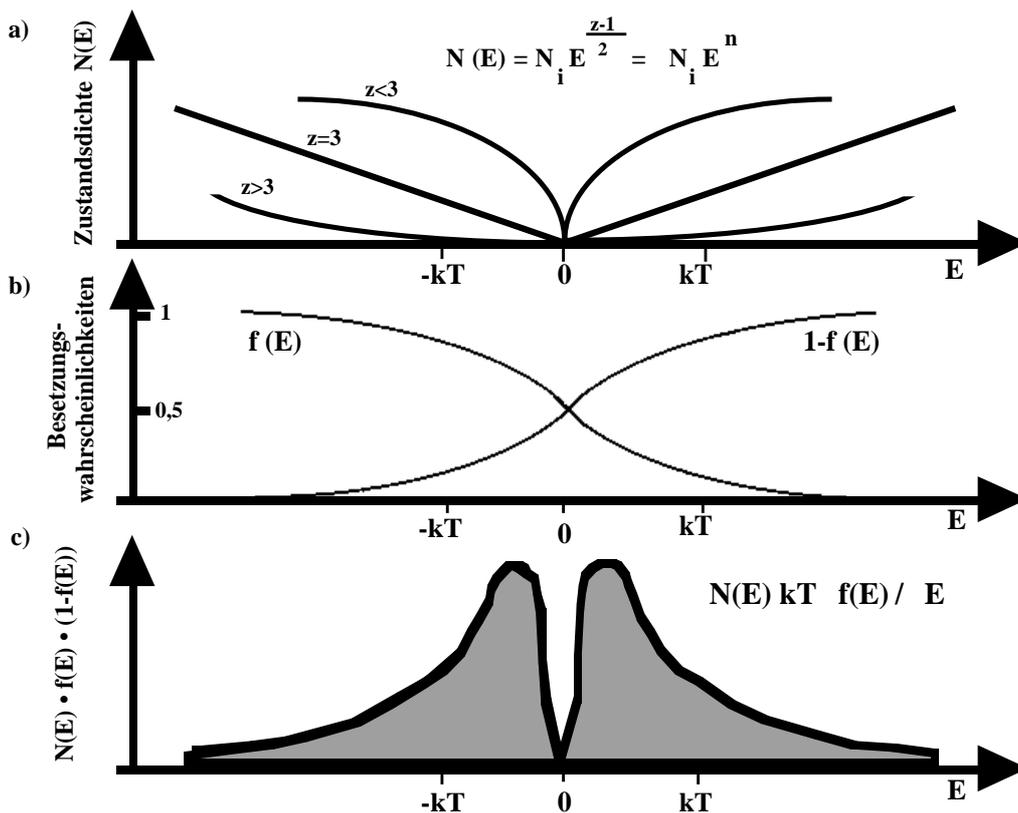


Abb. 2.5: Annahmen für die Bestimmung des "Zustandsintegrals" (nach [Helmbold 93])

- a) Zustandsdichteverläufe entsprechend unterschiedlichen Absorptionsverläufen
- b) Besetzungswahrscheinlichkeiten für Valenz- und Leitungsband
- c) Produkt aus a) und b) als Grundlage für das Integral

## **2.5 Plasmatheorie, Abscheidung**

### **Plasmaabscheidung**

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten sind mittels einer Plasma-Enhanced-Chemical-Vapor-Deposition (PECVD)-Anlage hergestellt worden, welche in Kapitel 3.1 genauer dargestellt wird. Für die Eigenschaften der untersuchten Filme sind die Parameter der Herstellung und damit vor allem die Plasmaparameter von entscheidender Bedeutung. Da der Einsatz zusätzlicher Gase - u.a. der sog. "Dotiergase" - ähnlichen Einfluß auf die Filmeigenschaften hat wie die Variation der interne Plasmaparameter (z.B. Selbstspannung), werden im folgenden kurz die wichtigsten Eigenschaften eines Plasmas dargestellt sowie auf das Herstellungsverfahren und die Schichtbildung eingegangen.

### **Plasma**

Das Plasma als ein spezieller Zustand der Materie ist bestimmt durch seine für ihn spezifischen Teilchen und deren Wechselwirkungen. Im Plasma besteht ein Gleichgewicht aus Ionisation und Rekombination, Anregung und Zerfall angeregter Zustände. Die dafür benötigte Energie wird in den hier behandelten Plasmen durch elektrische oder elektromagnetische Felder geliefert. Das gasartige Vielteilchensystem aus freien Ladungsträgern (Elektronen und Ionen) sowie Neutralteilchen (Atome, Moleküle, Radikale) ist dabei quasineutral:  $+ = -$ . Die hier betrachteten nichtthermischen Plasmen weisen eine für Elektronen um 2 bis 3 Größenordnungen höhere mittlere Energie als für die anderen Teilchen auf.

Die wichtigsten Plasmakenngrößen für gewöhnliche Laborplasmen sind eine Elektronentemperatur von  $T_e = 10^4$ - $10^5$  K, eine Ladungsträgerdichte von typischerweise  $n = 10^8$  cm<sup>-3</sup> und eine Plasmafrequenz von 900 MHz für Elektronen bzw. 10 MHz für Ionen. Eine genauere Darstellung findet sich bei [Rubarth 92], eine ausführliche Einführung in das Thema gibt [Veprek 91].

### **Erzeugung von Niederdruckplasmen**

Beim PECVD-Verfahren wird eine Gasentladung zwischen 2 Elektroden gezündet, indem kapazitiv (Abb. 2.6a) oder induktiv eine Hochfrequenz eingekoppelt wird. Bei der üblicherweise verwendeten Hochfrequenz (HF) von 13,56 MHz können nur die Elektronen der HF folgen, die Ionen sind durch ihre höhere Masse zu träge. Die Elektronen schwingen mit dem Feld und nehmen Energie auf, was sie zur Stoßionisation der Neutralteilchen befähigt.

Um die Quasineutralität zu erhalten und den Abfluß der mobilen Elektronen über die Wände der Plasmakammer zu verhindern, lädt sich das Plasma in Bezug auf die Wände positiv auf das Plasmapotential  $U_{pl}$  auf. Werden wie üblich neben der geerdeten Elektrode (Anode) auch die Wände geerdet, so wird das Flächenverhältnis zuungunsten der HF-gekoppelten Elektrode (Kathode) verschoben. Daraus folgt ein unsymmetrischer Potentialverlauf mit stark negativem Po-

tentialabfall an der Kathode, dem sog. Biaspotential (Abb. 2.6b).

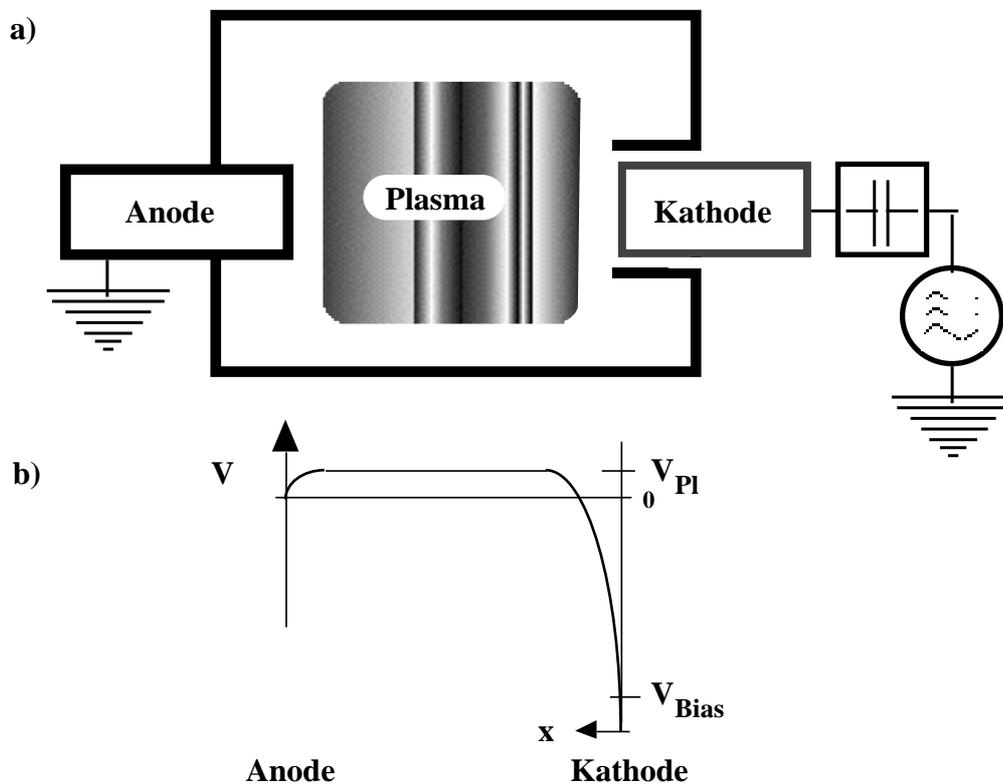


Abb. 2.6: a) Prinzip der kapazitiven HF-Einkopplung

b) Potentialverlauf zwischen den Elektroden im zeitlichen Mittel

### Schichtbildung

Ionen aus dem Plasma werden durch die Biasspannung über dem sog. Dunkelraum vor der Kathode (Region ohne Rekombination) auf die Kathode zu beschleunigt und treffen dort auf die Substratoberfläche auf. Das Auftreffen der Ionen führt zum Wachstum einer Schicht, in dem entweder die Ionen selbst eingebaut werden oder vor der Schicht sitzende Neutralteilchen durch Impulsübertrag eingebettet werden. Das geschieht ebenso auch an der Anode, wo allerdings der Potentialabfall wie in Abb. 2.6 gezeigt deutlich geringer ist.

Für die Schichteigenschaften ist dabei neben der Teilchenart (welche abhängig ist vom Kohlenwasserstoffgas im Plasma und vom Grad der Defragmentation) die Ionenenergie von entscheidender Bedeutung. Abgesehen von dem in Abhängigkeit von der HF leicht variierenden Plasmapotential führen vor allem inelastische Stöße der Ionen im Dunkelraum zu einer breiten Energieverteilung. Die Ionenenergie bestimmt wesentlich den Mechanismus des Schichtwachstums und über die Koordination der eingebauten Spezies. Einfluß auf die Ionenenergie hat wiederum die Höhe der Selfbias, der Druck in der Depositionskammer sowie die verwendete Gasart.

### **3. Experimentelles**

#### **3.1 Die Plasmaanlage**

Zur Herstellung der amorphen Kohlenwasserstoffschichten (a-C:H) ist eine am ISFH aufgebaute PECVD-Anlage (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) verwandt worden, die auch für die vorausgegangenen Untersuchungen zu a-C:H eingesetzt wurde [Helmbold 93, Hammer 92, Rubarth 92]. Diese Anlage ist im Rahmen dieser Arbeit in Hannover komplett abgebaut worden, an das IEV, jetzt IWW-3, Forschungszentrum Jülich transferiert, aufgebaut und wieder in Betrieb genommen worden. Der Aufbau der Anlage soll im folgenden kurz geschildert werden.

Die Depositionskammer selbst besteht aus einem Edelstahlzylinder mit 24,5 l Volumen, dessen Stirnflächen zur Seite zeigen. In die Stirnflächen sind zwei zylindrische Kupferelektroden von 95 mm Durchmesser eingelassen, so daß die Elektrodenflächen sich in der Kammermitte gegenüberstehen. Der Elektrodenabstand läßt sich durch Verschieben einer der Elektroden zwischen 5-12 mm variieren, die andere Elektrode ist fest an der Kammerstirnfläche montiert. Diese Stirnfläche mit fest installierter Elektrode läßt sich mittels eines Seitenscharniers öffnen, um die Kammer mit Substraten bestücken zu können. Die Elektroden lassen sich zur Kontrolle der Abscheidetemperatur mit einem flüssigen Wärmeträger temperieren. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Filmen wurde der Elektrodenabstand auf 5 cm konstant gehalten.

Die Depositionskammer ist innen mit Aluminiumblechen ausgekleidet, die sich zur Entfernung der Beschichtung leicht entnehmen lassen. Zur Erzeugung des Plasmas werden die verwendeten Gase über Durchflußmesser (mass flow controller) und ein gemeinsames Steuergerät (MFS 460, Tylan General GmbH, Echingen) in die Kammer eingelassen. Hierzu stehen drei flußgeregelte Zuleitungen zur Verfügung: für Puffergas im Bereich 1-100 sccm, für Prozeßgas 1-10 sccm und für Zusatzgase 0,05 - 1 sccm. Alle verwendeten Gase sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Zusätzlich ist die Zufuhr von Gasen über einen angeflanschten Anschluß für eine Dampfquelle (vapour source) möglich. Dort können Flüssigkeiten temperaturkontrolliert in die Kammer verdampft werden. Die Regelung des Gasflusses erfolgt hierbei über ein Nadelventil (Serie "BM" Nubro, Willoughby, USA, OH).

Die zur Erzeugung und Aufrechterhaltung des Plasmas erforderliche Hochfrequenz wird von einem 1,5 kW HF-Generator mit 13,56 MHz erzeugt (Serie MPG 1500 W, Dressler Hochfrequenztechnik GmbH, Stolberg) und über ein Anpassungsnetzwerk und die Kühlleitung der verfahrenbaren Elektrode ("HF-Elektrode") kapazitiv ins Plasma eingekoppelt. Eine genauere Beschreibung des Anpassungsnetzwerkes findet sich in [Helmbold 93]. Nach dem Umbau der Anlage traten wiederholt Probleme mit dem Anpassungsnetzwerk im Bereich der Auskopplung der Biasspannung auf, die einen Austausch u.a. der Spulen nötig machte. Dies war durch die unbürokratische und großzügige Hilfe der Firma Dressler, Stolberg, sehr kurzfristig möglich.

Gasart	Gas / Reinheit	Hersteller
Prozeßgase	Acetylen 2,6	Messer-Griesheim
	Ethylen 3,6	Messer-Griesheim
	Methan 4,5	Messer-Griesheim
	Benzol	Messer-Griesheim
	Toluol 2,5	Messer-Griesheim
	p-Xylol 2,7	Messer-Griesheim
Puffergase	Argon 4,8	Messer-Griesheim
	Neon 4,8	Messer-Griesheim
	Stickstoff 5	Messer-Griesheim
Zusatzgase	Ammoniak	Linde
	Phosphin 5	Messer-Griesheim
	Trimethylboran	Messer-Griesheim
	Wasserstoff 5,6	Messer-Griesheim
	Trimethylboran	Fluka

*Tabelle 3.1 Verwendete Gassorten*

Zur Evakuierung der Kammer wird eine Turbomolekularpumpe (TPU 180 H, Balzers, Wiesbaden) mit vorgeschalteter dreistufiger Membranpumpe (MZ 4C, Vacuubrand, Wertheim) verwendet. Nach Ausheizen der Kammer auf 150 ° C kann ein Vakuumdruck von  $10^{-7}$  mbar erreicht werden. Während der Kammerevakuierung wird der Druck über ein Pirani und im Hochvakuumbereich mittels einer Penning-Kaltkathodenmeßröhre (beide: Balzers, Wiesbaden) kontrolliert. Zur Prozeßüberwachung erfolgt die Druckmessung in der Kammer über einen kapazitiven Druckaufnehmer (Baratron 128 A, MKS, München), ein weiteres Baratron ist in der Zuleitung der Vapoursource installiert. Bei allen Depositionen ist der Prozeßdruck konstant auf 10 Pa gehalten worden. Bei ebenfalls konstanten Gaszuflüssen ist die Einstellung des Drucks über das Verfahren eines Plattenventils vor der Turbopumpe geregelt worden. Hierzu steht ein Steuergerät (Reihe 64, VAT, CH-9469 Haag) zur Verfügung. Die abgepumpten Gase werden nach Durchlaufen einer Staub- und einer Kühlfalle einer Abgaswäsche zugeführt und abschließend in einen Brenner geleitet.

Der gesamte Abscheideprozeß läuft rechnergesteuert (Mac II, Apple Macintosh, Cupertino, USA) nach einem in der Arbeitsgruppe erstellten Programm. Die Einstellung des Kammerdrucks erfolgt gemäß einer Proportional-Integral-Differential-Regelung (PID-Regelung), wodurch eine schnelle Einstellung gewährleistet wird. Da die Filme auf den Elektrodenflächen abgeschieden werden, ist deren Temperatur für die Schichteigenschaften ein wichtiger Parameter. Die Elektroden werden deshalb gekühlt, so daß sich die Substrate nicht über 70 ° C erwärmen. Da bei der HF-Elektrode die HF-Leistung über die Kühlleitung eingespeist wird, wird zur Vermeidung von Elektrokorrosion Diethylenglycol statt Leitungswasser eingesetzt. Das Diethylen-

glycol wird mit einem Kryostaten konstant auf 10 ° C gehalten, was gerade bei den stundenlangen Abscheidungen zur Probenherstellung für die NMR-Messungen (siehe Kapitel 3.4.2) eine ausreichende Kühlung auch des Substrates gewährleistet. Die andere, geerdete Elektrode wird mit Stadtwasser gekühlt. Untersucht worden sind die auf der Hochfrequenz-Elektrode abgechiedenen Filme.

Als Substrate wurden quadratische Glasplättchen (Alkalifrei, DESAG, Grünenplan) und Quarzplättchen (Quarzschmelze, Geesthacht) mit den Abmessungen 15 x 15 mm<sup>2</sup> und einer Dicke von 0,5 mm verwendet, für die Pulverproben zur NMR-Messung auch Aluminiumfolie (s. Kapitel 3.4.2).

### **3.2 Die Leitfähigkeitsanlage**

Für die Bestimmung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit ist die im folgenden beschriebene Apparatur verwendet worden. Sie wurde in der Forschungsgruppe am ISFH in Hannover aufgebaut und im Rahmen dieser Arbeit an das Forschungszentrum Jülich transferiert und wieder aufgebaut. Die Anlage erlaubt Messungen im Bereich 80 bis 300 K mit einer Temperaturgenauigkeit von 0,1 K. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [Hammer 92].

Zur Messung wird ein Kryostat (CF 1204, Oxford Instruments, Wiesbaden) verwendet, in dessen Probenraum die vorher kontaktierte Probe eingelassen wird. Der Probenraum ist vom Außenraum des Kryostaten durch Vakuum isoliert, der thermische Kontakt zur Probe innerhalb des Probenraums erfolgt über Heliumgas. Zur Temperaturregelung wird zum einen ein konstanter Durchfluß an flüssigem Stickstoff mittels eines Hebers (TTL 200, Oxford Instruments, Wiesbaden) aus einer Stickstoffkanne durch die Außenwand des Probenraumes gesaugt, desweiteren kann der Probenraum durch zwei angebrachte Heizelemente erwärmt werden. Ein Rhodium-Eisen-Temperaturfühler kontrolliert die Temperatur, dieser Wert dient dem Temperaturregler (itc4, Oxford Instruments, Wiesbaden) zur Nachregelung der Heizspannung (PID-gesteuert), um die Solltemperatur konstant zu halten. Die eigentliche Proben temperatur wird mit einem Pt-100-Widerstand gemessen.

Zur Ermittlung der Leitfähigkeit wird eine Spannung von 100 V an die Probe angelegt und der resultierende Strom gemessen (Keithley 617 und 220, Keithley, Germering).

Die gesamte Anlage ist über ein selbsterstelltes Programm rechnergesteuert (Mac II, Apple, Cupertino, USA), wodurch die vollautomatische Datenaufnahme und Temperaturregelung möglich ist. Zu Beginn wird die Probe auf die tiefste Temperatur heruntergekühlt, die Meßreihe startet dann bei 80 K und geht in 10 K-Schritten bis zur höchsten Temperatur. Pro Temperaturpunkt wird eine Stunde lang gemessen, danach die nächst höhere Temperatur angefahren.

Die Messung erfolgt lateral nach dem 2-Punkt-Verfahren über aufgedampfte Goldstreifen von 150 nm Dicke, die 8 mm lang sind und einen Abstand von 6 mm haben. So können auch hoch-

ohmige Proben von etwa  $10^{-14} \text{ (cm)}^{-1}$  mit 100 V entsprechend einem Strom im pico-Ampère-Bereich vermessen werden.

In vorhergehenden Arbeiten [Hammer 92] wurden auch 4-Punkt Messungen durchgeführt, um den Einfluß von Kontaktwiderständen zu überprüfen, auch erfolgten Sandwichmessungen durch die Schichten hindurch. Es zeigte sich jedoch kein Einfluß auf die gemessene Leitfähigkeit, so daß im Rahmen dieser Arbeit Messungen nach dem 2-Punkt-Verfahren ausreichten.

### **3.3 Die optischen Meßaufbauten**

Die optischen Spektren sind im Wellenlängenbereich 200 bis 1750 nm mit einem modifizierten kommerziellen Absorptionsspektrometer (Omega 10, Bruins Instruments, München) aufgenommen worden. Zur Ausdehnung der Absorptionsmessungen in den langwelligen Bereich sind Messungen mit einem Photodeflektionsspektrometer (PDS) aufgenommen worden, da das Omega 10 nur Transmissionsänderungen  $> 1\%$  zu messen vermag. Im Folgenden werden beide Spektrometer in ihren wichtigsten Eigenschaften beschrieben. Eine ausführlichere Darstellung findet sich in [Helmbold 93].

#### **3.3.1 Das Absorptionsspektrometer**

Es handelt sich um ein Zweistrahlenspektrometer mit Referenz- und Probenstrahlengang, wobei keine echte Zweistrahlmessung erfolgt, sondern der Lichtstrahl mit einem Prisma in den jeweiligen Strahlengang gebracht wird. Es besitzt einen Doppelmonochromator mit 300 mm Brennweite sowie zwei Doppelgitter. Das Gitter für den UV- und VIS-Bereich ist ein holografisches mit 1200 Linien/mm, für den NIR-Bereich ist außerdem ein geritztes Gitter mit 600 Linien/mm eingebaut. Für den Wellenlängenbereich unterhalb von 280 nm wird eine eingebaute Deuteriumlampe zugeschaltet. Zur Detektion finden sich ein nachträglich eingebauter Frontfenster-Photomultiplier (R1104 Hamamatsu, Herrschingen) mit erweiterter Rotempfindlichkeit für den UV-VIS-Bereich sowie für den NIR-Bereich ein Si-Ge-Detektor.

Das gesamte Spektrum kann je nach Drehgeschwindigkeit des Motors für die Gitter in einigen Millisekunden bis zu 3 Sekunden durchfahren werden. Je nach dem jeweils zu messenden Wellenlängenbereich werden dann zur Verhinderung des Durchgangs der 2. Ordnung Farbglasfilter (Schott Glaswerke, Mainz) eingesetzt, außerdem wird mittels einer Blende verhindert, daß die 0. Ordnung die Detektoren übersteuert.

Um für die Berechnung der optischen Konstanten die Transmission und Reflexion unter  $3^\circ$  und  $61^\circ$  zu vermessen, sind in der Arbeitsgruppe Reflexionseinsätze erstellt worden, die eine Beleuchtung des gleichen Probenausschnittes bei den Transmissions- und Reflexionsmessungen sicherstellen [Helmbold 93].

### **3.3.2 Das Photodeflektionsspektrometer**

Mit dem in der Arbeitsgruppe selbst erstellten PDS-Spektrometer lassen sich um 3 Größenordnungen niedrigere Absorptionskoeffizienten vermessen als mit dem oben vorgestellten Absorptionsspektrometer Omega 10. Es liefert jedoch nur Relativwerte, so daß die Spektren an die Absolutspektren des Omega 10 angepaßt werden müssen.

Die Bestimmung der Absorption im niedrigerenergetischen Bereich ist für die Extrapolation der Absorption zum Ferminiveau bei a-C:H ein entscheidendes Hilfsmittel, und mit dem PDS-Spektrometer kann die ermittelte Absorption bis zu einer Wellenlänge von 2200 nm ausgedehnt werden.

Das Meßprinzip beruht darauf, daß die in der Probe absorbierte Lichtintensität über die an der Probenoberfläche erzeugte Wärme einen dicht vor der Probe lateral verlaufenden Laserstrahl proportional zur Absorption ablenkt. Diese Ablenkung wird spektral aufgelöst gemessen.

Genaugenommen bildet sich vor der durch die Absorption erwärmten Probe ein Wärmegradient aus. Durch geschickte Wahl des die Probe umgebenden Mediums ergibt sich mit dem Wärme auch ein Brechungsindexgradient, der - ähnlich den Fresnelschen Linsen - zu einer Ablenkung des knapp über der Probe verlaufenden Laserstrahls führt. Als Probemedium wird ein perfluoriertes Alkangemisch (Fluorinert FC 75, freundlicherweise zur Verfügung gestellt von 3M, Neuss) verwendet, welches die gewünschte große Änderung des Brechungsindex bei Temperaturänderung bietet.

Als Anregungslicht dient eine 100 W Wolfram-Halogenlampe (HLX 64341 Osram, München), deren Licht in einem 0,25 m Monochromator mit einem geritzten Gitter mit 600 Linien/mm (HR25, Jobin Yvon, ISA München) spektral zerlegt wird. Für die Messung des sehr geringen und verrauschten Signals wird mit Lock-In-Technik gearbeitet. Dazu passiert das Licht ein Chopperrad, welches Lichtimpulse mit 14 Hz erzeugt. Nach Durchgang durch ein Filterrad mit je nach Wellenlängenbereich eingestellten Filtern trifft der Anregungslichtstrahl auf die Probe.

Der abgelenkte Probelaser ist ein 2 mW HeNe-Laser (1003 Uniphase, 8152 Feldkirchen-West-erham), seine Ablenkung wird auf einer 4-Quadrantendiode (S1651, Hamamatsu, Herrschingen) detektiert, im dem die Differenz von je zwei parallelen Quadranten als Meßsignal ausgegeben wird. Es wird in einem 2-Phasen-Lock-In-Verstärker (Dynatrac 521, HM Strassner GmbH, Leverkusen) aufgenommen. Als Referenzsignal dient ein Reflex eines Quarzplättchens auf eine Blei-Sulfid-Zelle (P3258 Hamamatsu), der ebenfalls per Lock-In-Verstärker (ITHACO Modell 390, HMS, Leverkusen) aufgenommen und zum Meßrechner (Mac SE, Apple Macintosh, Cupertino, USA) weitergeleitet wird, welcher den gesamten Meßvorgang automatisch steuert.

Der eigentliche Meßstand ist schwingungsgedämpft auf einer separaten optischen Bank getrennt von der Lampe, dem Chopper und dem Monochromator aufgebaut. Aufwendig ist vor allem die genaue Justierung der Probe, damit der Laserstrahl möglichst dicht vor der Probe entlang verläuft. Aufgrund der geringen Intensität und der hohen Schwingungsanfälligkeit des Aufbaus wird jeder Meßpunkt 25 min lang vermessen, bei Schrittweiten von 50 nm im Meßbereich 1000 bis 2200 nm ergibt das pro Messung eine Gesamtmeßdauer von 10 bis 14 Stunden.

### **3.4 NMR-Messungen**

In der Arbeitsgruppe von Prof. Jäger an der Universität Jena sind zwei Festkörper-NMR-Spektrometer vorhanden, an denen Messungen durchgeführt werden konnten. Zunächst wird der generelle Aufbau eines FK-NMR-Spektrometers skizziert, danach auf die speziellen Eigenheiten der beiden Anlagen eingegangen. Anschließend wird die Herstellung der Proben beschrieben.

#### **3.4.1 Das NMR-Spektrometer**

Ein NMR-Spektrometer besteht aus einem (supraleitenden) Magneten, der Spektrometerkonsole und dem Meßkopf. Nach dem Einsetzen des für die spezielle Messung (hier:  $^{13}\text{C}$ ) benötigten Probenhalters wird die x-Skala geeicht, bei  $^{13}\text{C}$ -Messungen wird hierzu üblicherweise Adamantan verwendet, welches zwei scharfe Linien bekannter Lage aufweist.

Die Probe selbst wird in sog. Rotoren gefüllt, kleine, aus Zirkonoxyd gefertigte Zylinder, die mit einer Teflonkappe verschlossen werden. Die verwendeten Rotoren weisen einen Durchmesser von 4 mm bzw. 7 mm auf (s.u.). Dabei bestimmt die Größe des Rotors aufgrund der bei der MAS-Messung auftretenden Fliehkräfte die höchstmögliche Rotationsfrequenz (siehe Kapitel 2.3.2).

Der Antrieb der Rotoren erfolgt über in den MAS-Stator ("Probenraum") eingeleitete Druckluft, die an der geriffelten Rotorenkappe angreift. Eine Farbmarkierung auf der Kappe ermöglicht die Ermittlung der Rotationsfrequenz, indem die Rotorenkappe beleuchtet und der Reflex vermessen wird. Um die immerhin im kHz-Bereich liegenden Rotationsfrequenzen erreichen zu können, ist eine gleichmäßige und möglichst komplette Füllung der Rotoren anzustreben. Hierzu werden die Pulverproben sukzessive in den Rotor gefüllt und mehrfach nachgestopft.

Die Parameter der Spektrometer im einzelnen:

Bruker Typ AMX 400       $B_0$ : 9,395 T,       $^{13}\text{C}$ : 100,57 MHz

4 mm Rotoren, Innendurchmesser 3,0 mm, Länge innen 15 mm, Volumen 106 mm<sup>3</sup>

Tecmag: Typ 300       $B_0$ : 7,05 T,       $^{13}\text{C}$ : 75,4 MHz

7 mm Rotoren, Innendurchmesser 5,5 mm, Länge innen 15 mm, Volumen 356 mm<sup>3</sup>

Bei einer Dichte von a-C:H von etwa  $2 \text{ g/cm}^3$  oder entsprechend  $2 \text{ mg/mm}^3$  ergibt das ein theoretisches Fassungsvermögen von 212 mg (4 mm Rotor) bzw. 712 mg (7 mm Rotor) für das hier untersuchte Pulver. Tatsächlich ist die Dichte der hergestellten Pulverproben aber offensichtlich geringer, da eine Messung eines vollen 7 mm-Rotors ein Füllgewicht von 130 mg ergeben hat.

#### **3.4.2 Herstellung von Proben zur Kernspinresonanz**

Kernspinresonanz am Kohlenstoff beschränkt sich auf das  $^{13}\text{C}$  - Isotop, da  $^{12}\text{C}$  keinen Kernspin aufweist. In der  $^{13}\text{C}$  - Festkörper - NMR werden pulverförmige Proben vermessen. Um eine befriedigende Auflösung in vernünftigen Meßzeiten zu erhalten, ist eine ausreichende Anzahl von  $^{13}\text{C}$  - Atomen in der Probe Voraussetzung. Das  $^{13}\text{C}$  - Isotop tritt jedoch nur mit einem sehr kleinen Anteil von 1,1 % in natürlichem Kohlenstoff und damit auch in den a-C:H Schichten auf, die aus "normalen" (nicht angereicherten) Kohlenwasserstoffgasen abgeschieden werden. Zur Herstellung von Proben mit ausreichender Menge an  $^{13}\text{C}$ -Atomen kann nun eine ausreichend lange Herstellung oder die Verwendung von mit  $^{13}\text{C}$  - angereicherten Gasen gewählt werden. In Anbetracht der hohen Kosten von angereicherten Gasen (0,5 l Ethylen etwa 1000 DM) wurde der Großteil der Proben durch entsprechend lange Abscheidezeiten hergestellt. Für zwei Proben (Nr. 24 und 25) wurde jedoch angereichertes Gas verwandt (1,2 -  $^{13}\text{C}$ , 99%, Firma Promochem, Wesel).

Da für die Herstellung einer Probe aufgrund der verwendeten Abscheidekonfiguration ein hoher Durchsatz von Kohlenwasserstoffgas benötigt wird, reichte der erworbene halbe Liter  $^{13}\text{C}$ -Ethylen nur für eine recht geringe Pulvermenge. Die Kohlenstoffatome dieser Pulverprobe sind dann jedoch fast ausschließlich  $^{13}\text{C}$ -Atome, so daß eine viel höhere Meßintensität als bei den nur zu 1,1% aus  $^{13}\text{C}$ -Atomen bestehenden herkömmlichen Proben zu erwarten ist. Da die geringe Menge dieses relativ "wertvollen" Materials aber schwierig zu handhaben ist und beim Abfüllen in den Rotor auch immer eine gewisse Menge Pulvermaterial verlorengeht, wurde das angereicherte Gas im Verhältnis 1:10 dem herkömmlichen Ethylen beigemischt.

Die Schichtabscheidung auf den üblicherweise verwendeten Substraten Glas und Quarz ermöglicht Schichtdicken bis etwa  $1 \mu\text{m}$ . Dickere Schichten platzen zum Teil schon während der Herstellung von den Substraten ab, da der innere Streß in den Schichten zu groß wird. Schon eine 400 nm dicke Schicht zeigt eine Verbiegung des Substrats von einigen  $\mu\text{m}$ , wodurch die Schichtdickenmessung z.B. mit mechanischen Methoden erschwert wird. Auch deshalb wird die Dicke der auf Quarz abgeschiedenen Schichten aus optischen Transmission- und Reflexionsmessungen mittels eines Rechenverfahrens bestimmt.

Da also die erforderliche Menge Material nicht mit der gewöhnlichen Herstellung über dickere Schichten auf den üblichen Substraten zu erhalten ist, wurde anstelle der verwendeten Elektrodenmaske mit 4 Aussparungen für Substrate (Abb. 3.1) auf der Elektrode eine Aluminiumfolie

mit einer neuen Abdeckmaske befestigt. Die Aluminiumfolie nun erlaubt die Abscheidung von dickeren Schichten, da sich bei auftretenden inneren Spannungen in der Schicht die Folie einfach verbiegen kann.

Durch diese Halterung wird auch ein ausreichende Kühlung der Folie und der Schicht gewährleistet, da die Aluminiumfolie die auftretende Erwärmung der Schicht gut an die Elektrode weiterleitet. Allerdings trat trotz Elektrodenkühlung über die hausinterne Kühlwasserleitung eine merkliche Erwärmung der Elektrode auf. Deshalb wurde statt der Kühlwasserleitung ein eigener Thermostat mit Kompressionskühlung an die Elektrode angeschlossen, der auch bei stundenlangem Abscheidung eine Erwärmung der Schicht verhindert.

Um also für die NMR-Messungen ausreichend Material zu erhalten, ist die übliche Methode zur Schichtabscheidung in drei Punkten geändert worden: Es werden erstens dickere Schichten hergestellt, zweitens wird Aluminiumfolie als Substrat verwendet und drittens wird eine größere Fläche der Elektrode genutzt.

Die bisherigen Untersuchungen der Filme haben gezeigt, daß keine Schichtdickenabhängigkeit auftritt, dies gilt für Schichtdicken oberhalb 20 nm. Aus den bisherigen Untersuchungen geht auch hervor, daß die Schichteigenschaften unabhängig von den verwendeten Substraten (Glas, Quarz, aluminiumbedampftes Glas) sind. Deshalb ist nicht zu erwarten, daß die Abscheidung auf Aluminium die Schichteigenschaften verändern sollte.

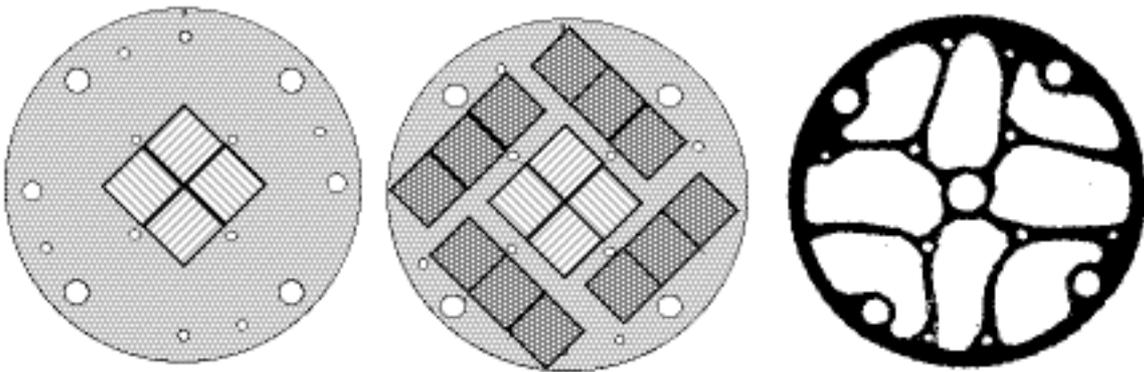


Abb. 3.1: Elektrodenmasken zur Deposition:

Links:

Bisher verwendete  
Maske für 4  
Substrate,

Mitte:

Erweiterte Maske für 16  
Substrate zur Überprüfung  
der Gleichmäßigkeit der  
Abscheidung über der  
Elektrode,

Rechts:

Abdeckmaske für die  
Beschichtung von  
Aluminiumfolien.

Die Frage der gleichmäßigen Abscheidung über die gesamte Elektrodenfläche stellte sich, da auf der hinter der Elektrode montierten Aluminiumplatte bei längeren Abscheidungen ein ungleichmäßiges Depositionsmuster zu erkennen war. Eine inhomogene Abscheidung auf der Aluminiumfolie könnte zu anderen Schichten als bei der herkömmlichen Herstellung mit 4 zentral auf der Elektrode gelegenen Substraten führen.

Zur Klärung dieser Frage wurde eine neue Elektrodenmaske erstellt, die Platz für insgesamt 16 (herkömmliche) Substrate hat (Abb. 3.1). Praktisch ergeben sich 4 Positionen, die denen für die herkömmliche Herstellung der Schichten entsprechen, und 12 zusätzliche, die am Rand liegen und die Untersuchung der Abscheidung dort ermöglichen. Es sind zwei Chargen erstellt worden und die Schichtdicke der jeweils 16 Schichten bestimmt worden. Die Dicken der 16 Filme zeigen mit etwa  $\pm 5\%$  Variation keine über die normale Unsicherheit hinausgehende Abweichung, wie Abb. 3.2 für Charge 397 zeigt. Eine leicht verstärkte Abscheidung tritt in der Mitte und an der unteren Hälfte der Elektrode auf, wie das Bild der Kathodenplatte schon vermuten ließ. Es kann aber insgesamt von einer gleichmäßigen Abscheidung auf der Elektrodenfläche ausgegangen werden.

Als Substrat für die Abscheidung wird handelsübliche Aluminiumfolie verwendet. Für den auch sonst verwendeten Elektrodenhalter wird die Folie paßgenau zugeschnitten, gewogen und mit einer Abdeckmaske befestigt, die einerseits genug Fläche freiläßt zur Beschichtung des Aluminiums, andererseits das Aluminium fest genug auf den Elektrodenhalter drückt, um für eine ausreichende Kühlung der Schicht zu sorgen und ein allzu starkes Verbiegen des Aluminiums durch die aufwachsende Schicht zu verhindern. Die Maske stellt mit ihrer freien Fläche von etwa 50% einen Kompromiß zu den beiden gegenläufigen Anforderungen dar.

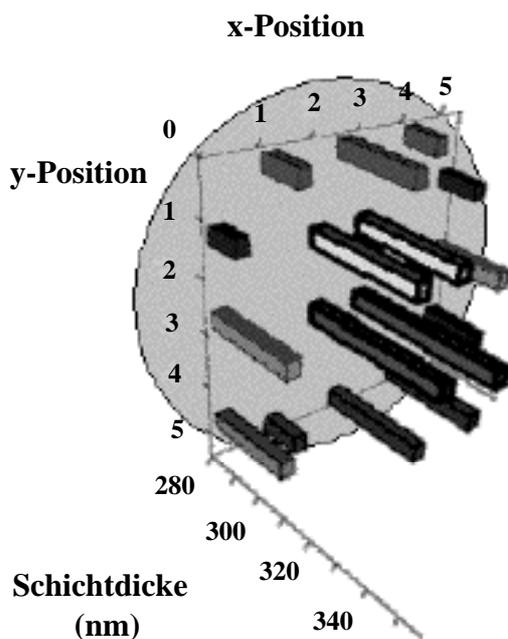


Abb. 3.2: Schichtdicken der 16 Schichten von Charge 397. Die obere Linie ( $y=0$ ) entspricht dabei dem oberen Teil der Elektrode in der Kammer

Die Abscheidedauer wurde auf bis zu 6 Stunden verlängert, um mit einer Abscheidung möglichst viel Pulvermaterial herzustellen. Nicht immer konnten die vollen 6 Stunden ausgenutzt werden, da das Programm zur Steuerung der Deposition des öfteren abgestürzt ist. Mehrere Ansätze zur Aufdeckung des Softwarefehlers führten nicht zum Erfolg, jedoch läßt sich mittlerweile die Abscheidung auch nach einem Rechnerabsturz fortführen, da der Prozeß so gleichmäßig verläuft, daß eine aktive Regelung nach etwa 30 Minuten nicht mehr vonnöten ist, allein das Ende der Deposition ist manuell herbeizuführen.

Nach dem Herstellungsprozeß wird die Aluminiumfolie vom Elektrodenhalter abgenommen und erneut gewogen, so daß sich durch den Vergleich mit dem Foliengewicht vor der Deposition eine erste Abschätzung über die zu erwartende Pulvermenge ergibt. Die beschichteten Aluminiumflächen werden von den durch die Maske abgedeckten unbeschichteten Partien getrennt und das mit a-C:H beschichteten Aluminium wird in einem Glaskolben in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst. Zur Trennung des Pulvers von der Lösung wird die Mischung zentrifugiert, so daß sich das Pulver am Boden absetzt. Dann wird die Flüssigkeit mit einer Pipette abgesogen und der Feststoff mit bi-destilliertem Wasser gewaschen. Wiederholte Durchführung dieser Prozedur führt zu einer neutralen Lösung, aus der schließlich das Pulver gewonnen wird. Diese Herstellungsart entspricht der in der Literatur beschriebenen [Petrich 89].

### **3.5 Die XPS-Anlage**

Um sicherzustellen, daß die während der Herstellung eingesetzte Borverbindung auch in der entsprechenden Konzentration in die Schichten eingebaut wird, sind Elementanalysen an einigen Schichten mittels X-Ray-Photoemission Spectroscopy (XPS) durchgeführt worden.

Das XPS-Prinzip basiert auf der Bestimmung der Bindungsenergien der Elektronen in einer Probe, welches den Rückschluß auf die in der Probe vorhandenen Elemente erlaubt. Die Bindungsenergie  $E_b$  wird bestimmt, indem die Elektronen durch Röntgenstrahlung definierter Energie  $E=h\nu$  aus ihrem Verband herausgelöst werden und ihre kinetische Energie  $E_{kin}$  gemessen wird. Bei bekanntem Spektrometerpotential  $\phi_p$  ergibt sich die Bindungsenergie nach

$$E_b = h\nu - E_{kin} - \phi_p \quad (3.1)$$

Der Vergleich der Spektren mit Standardniveaulinien erlaubt die Bestimmung der Elemente.

Die Messungen wurden an der am ISFH vorhandenen XPS-Anlage des Typs LH-X1 (Leybold-Heraeus, Köln) durchgeführt, die nach dem Ausheizen einen Druck kleiner  $10^{-8}$  Pa erreicht. Genauere Angaben zu der Anlage finden sich in [Hammer 92].

Um die Elementzusammensetzung im Volumen zu bestimmen und um Verfälschungen durch Oberflächenverunreinigungen zu verhindern, sind vor der Messung einige nm der Probenoberfläche durch Sputtern mit einem Argon-Ionen-Strahl abgetragen worden (Ar-Ionenstrahl: 2,5 keV, 1-6 min, Quelle: Penning-Typ IQP 10/63, Leybold).

## **4. Ergebnisse**

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Einflüsse einiger Herstellungsparameter auf die Filmeigenschaften mit Hilfe mehrerer Meßverfahren untersucht worden. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Messungen getrennt nach elektrischen, optischen und strukturellen Verfahren dargelegt. Die übergreifende Bewertung der Einflüsse der Herstellungsparameter Selbstbiasspannung, Fremdstoffzugabe und C:H - Gasverhältnis wird im nachfolgenden Kapitel 5 vorgenommen.

Außer den letztgenannten, variierten Parametern sind die Herstellungsparameter konstant gehalten worden: Prozeßdruck 10 Pa, Elektroden temperatur 70 ° C, Gaszufluß der Kohlenwasserstoffgase 17 sccm sowie Neogas 100 sccm (sofern eingesetzt). Auf die besonderen Herstellungsbedingungen für die Proben zur Kernspinresonanzspektroskopie wird im Kapitel 4.5 direkt eingegangen.

### **4.1 Röntgenphotoemissionsspektroskopie**

Um den Einfluß der Zusatzgase auf die Filmeigenschaften einzuschätzen, ist eine Klärung vonnöten, in wieweit die bei der Herstellung ins Plasma eingebrachten Gase auch in die Filme eingebaut werden.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Dotierversuche mit Bor sind zwei Probenreihen mit der in Kapitel 3.5 beschriebenen Methode der Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS) auf ihren Borgehalt untersucht worden.

Als Borverbindung ist Trimethylboran (TMB) aufgrund der im Vergleich zu Diboran geringeren Toxizität eingesetzt worden. Es wurde eine Meßserie mit konstanter Selbstbiasspannung (- 400 V) und variiertem Borzusatz (0,0021 bis 0,05 sccm) sowie eine Meßserie mit konstantem Borgasfluß (0,05 sccm) und variiertem Biasspannung (-200 bis -1000 V) untersucht.

Die Elementgehalte wurden durch Integration der Peakflächen aus den XPS-Spektren ermittelt. Die resultierenden Werte für Bor, Kohlenstoff und bei der Biasserie zusätzlich für Sauerstoff und Argon sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Argon tritt in den Messungen auf, da es zur Reinigung der Proben mittels Sputtern eingesetzt wird.

Der Wasserstoffgehalt ist mit XPS-Messungen nicht zu bestimmen, so daß sich für die Elementwerte nur relative Angaben machen lassen. Im Falle der Serie mit variiertem Borzusatz ist der Borgehalt relativ zum Kohlenstoffgehalt angegeben, bei der Biasvariation hingegen bezogen auf die Gesamtsumme aller vier bestimmten Elemente.

#	Bias- spannung [-V]	Bor- gasfluss [sccm TMB]	Bor- gehalt [at%]	Kohlenstoff- gehalt [at%]	Sauerstoff- gehalt [at%]	Argon- gehalt [at%]
292	400	0,0021	0,1	99,9	n.b.	n.b.
293	400	0,0051	0,95	99,05	n.b.	n.b.
294	400	0,02	1,37	98,63	n.b.	n.b.
295	400	0,05	1,7	98,3	n.b.	n.b.
301	200	0,05	1	93	5	1
302	600	0,05	1,7	90,5	6,2	1,6
300	800	0,05	2	93,2	4,2	0,5

Tabelle 4.1: Aus XPS-Messungen ermittelte Elementgehalte. n.b.: nicht bestimmt.

Wie aus der Tabelle 4.1 zu ersehen ist, scheint die Steigerung der Biasspannung einen Einfluß auf den Borgehalt zu haben. Jedoch hat nur die geringe Biasspannung von  $-200$  V (Probe 301) einen abweichend geringeren Borgehalt zur Folge.

Für die Serie mit Variation des TMB-Zuflusses zum Plasma zeigt die folgende Abbildung 4.1 die Steigerung des Borgehaltes mit wachsendem TMB-Fluß.

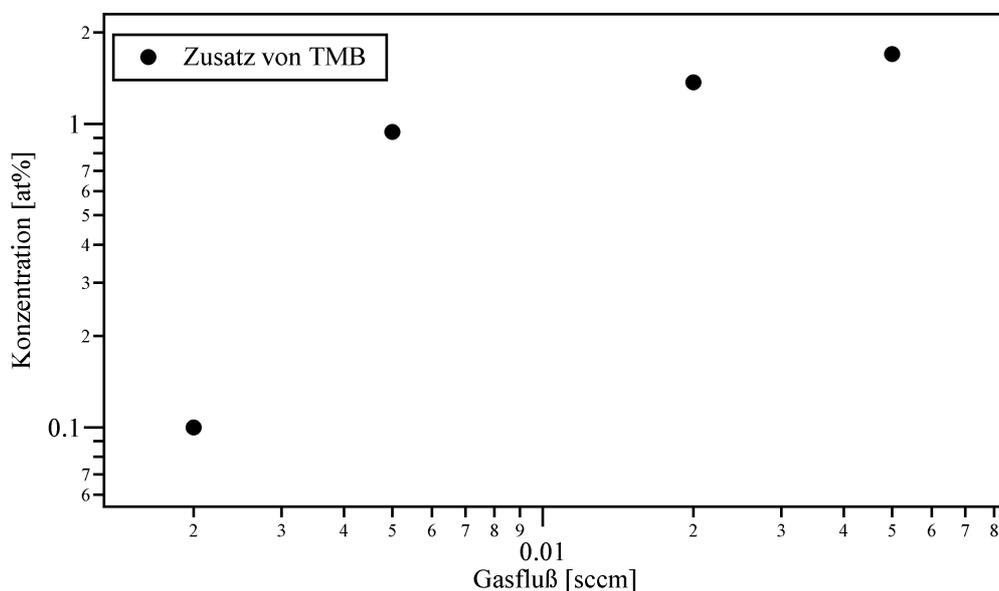


Abb. 4.1: Zusammenhang von Borgaszufluß zum Plasma und Borkonzentration in den Filmen

Diese Korrelation entspricht qualitativ den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen, u.a. mit Zusatz von Phosphin zum Plasma [Hammer 92].

## 4.2 Einfluß auf die Depositionsrate

Obwohl die Ermittlung der Depositionsrate auf den optischen Messungen beruht - die Berechnung der optischen Parameter  $n$  und  $k$  ergibt auch die Schichtdicke  $d$  -, soll der Einfluß der variierten Herstellungsparameter auf die Depositionsrate vorweg schon beschrieben werden. Die Erläuterung des Verfahrens zur Schichtdickenberechnung erfolgt im Zusammenhang mit den optischen Messungen in Kapitel 4.4.

Mit steigendem Zusatz von Bor zum Depositionsprozeß steigt auch die Depositionsrate, wie Abb. 4.2 zeigt. Wird andererseits bei gleichbleibendem Borzufluß die Selfbiasspannung erhöht, so ist die aus den Messungen mit Filmen ohne Fremdstoffzusatz bekannte Steigerung der Depositionsrate zu beobachten (vgl. Abb. 4.3). Dabei liegt die Depositionsrate für alle Schichten mit Borzusatz höher als die der vergleichbaren Schichten ohne Borzusatz. Die Differenz scheint mit höherer Bias zuzunehmen.

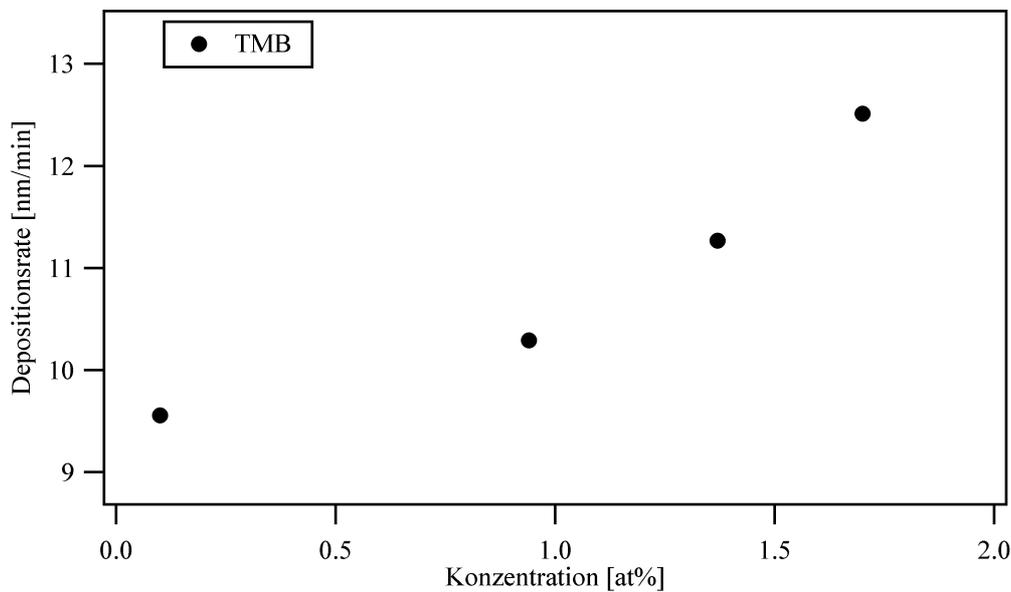


Abb. 4.2: Steigerung der Depositionsrate mit zunehmendem Borgehalt in der Schicht

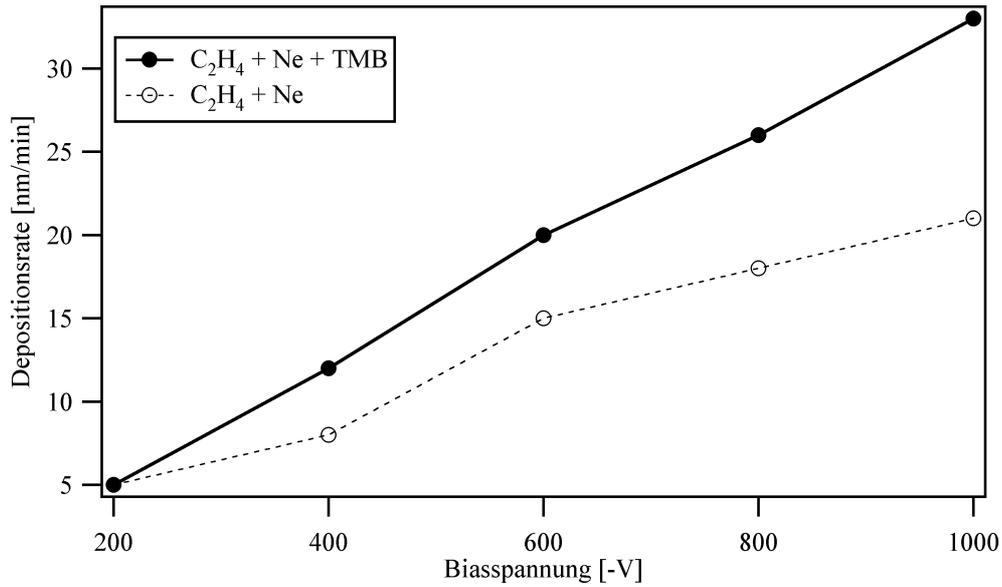


Abb. 4.3: Steigerung der Depositionsrate mit zunehmender Selfbiasspannung bei konstantem Borgaszufluß im Vergleich zu Schichten ohne Borzugabe

Wird dem Plasma molekularer Wasserstoff zugeführt, so sinkt die Depositionsrate sukzessive mit steigendem H<sub>2</sub>- Zufluß, wie aus Abbildung 4.4 zu entnehmen ist.

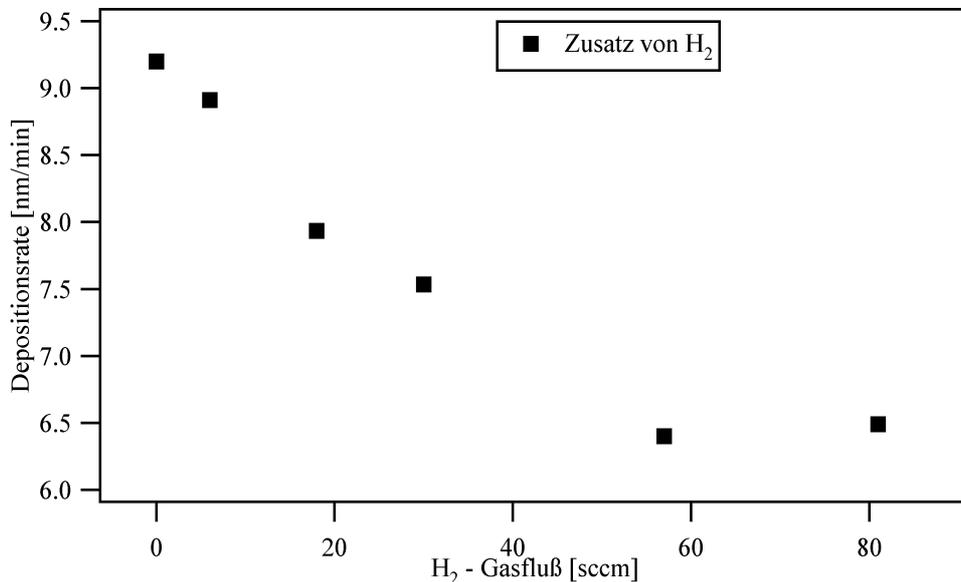


Abb. 4.4: Sinken der Depositionsrate mit zunehmendem Wasserstoffzufluß zum Plasma

Wird andererseits die Selfbiasspannung bei konstantem Wasserstoffzufluß variiert, so steigt die Depositionsrate wiederum, bedingt durch die Selfbiassteigerung, jedoch bleibt die Depositionsrate geringer als bei der Herstellung ohne H<sub>2</sub>-Zusatz (Abb. 4.5).

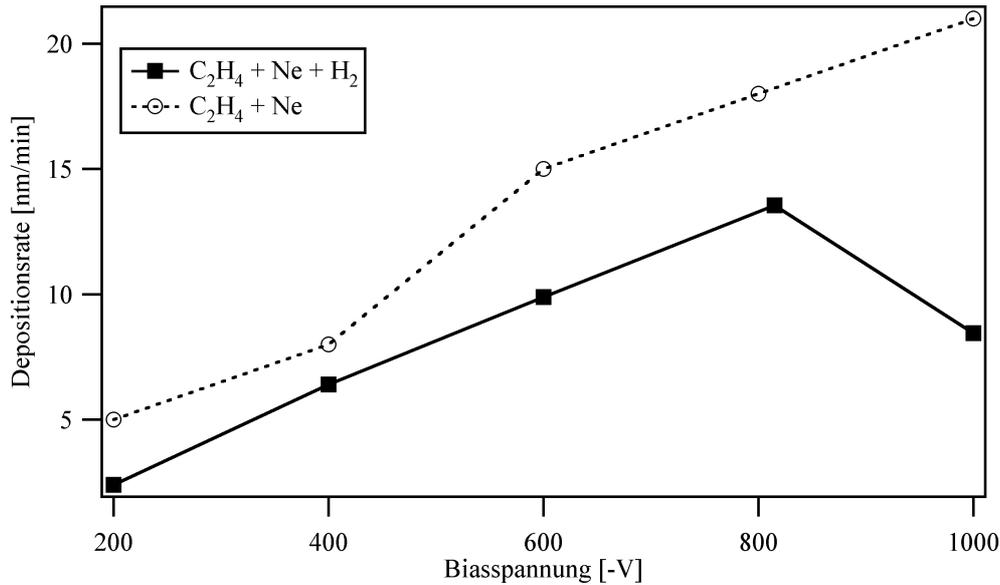


Abb. 4.5: Steigerung der Depositionsrate mit zunehmender Selbstbiasspannung bei konstanter Wasserstoffkonzentration im Vergleich zu Schichten ohne H<sub>2</sub>-Zugabe

Es zeigt sich hier jedoch ein Abknicken der Depositionsrate bei einer Selbstbiasspannung von  $-1000$  V. Dieser Effekt kann nur auf einen Sättigungseffekt zurückgeführt werden, welcher bereits in [Hammer 92] beschrieben wurde. Das vorhandene Monomergas scheint nicht für eine weitere Steigerung der Depositionsrate auszureichen, gleichzeitig kann ein erhöhter Sputtereffekt durch das Neongas vermutet werden.

Wird jetzt das Kohlenwasserstoffgas selbst dergestalt variiert, daß Monomere mit unterschiedlichen C:H - Verhältnissen eingesetzt werden, so zeigt sich ebenfalls ein Einfluß auf die Depositionsrate. Ähnlich wie beim Einsatz von molekularem Wasserstoff sinkt die Depositionsrate mit steigendem H-Anteil an der Kohlenwasserstoffverbindung. Die Messungen erfolgten an Schichten mit und ohne Neongaszusatz während der Herstellung, wobei der Einsatz von Neon zu einer um den Faktor vier geringeren Depositionsrate führt (vgl. Abb. 4.6). Dies kann mit der Verdünnung des Gasgemisches erklärt werden, welche der Deposition einen geringeren Monomeranteil zur Verfügung stellt.

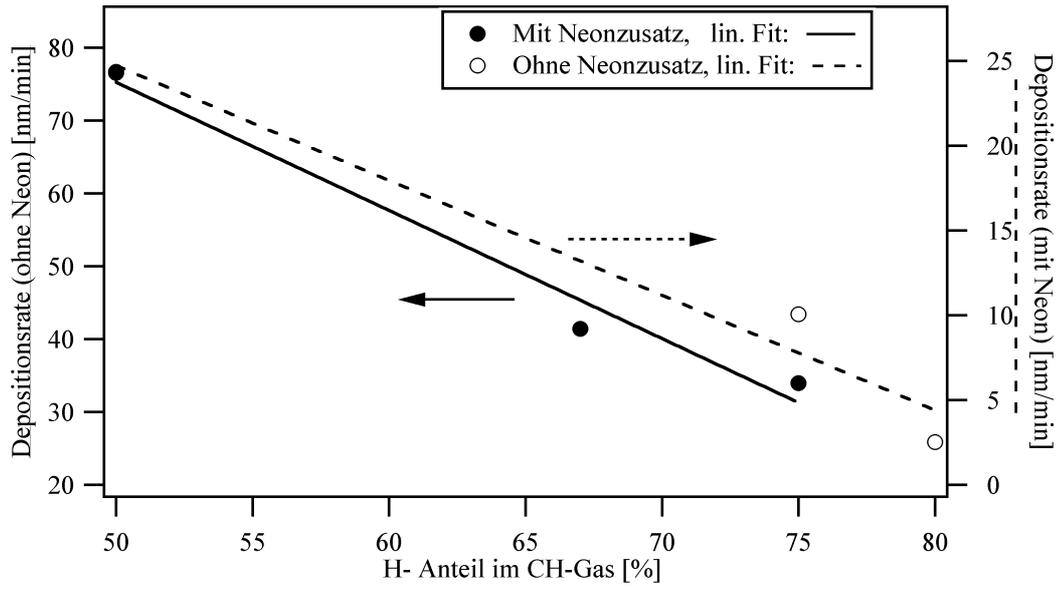


Abb. 4.6: Abhängigkeit der Depositionsrates vom Wasserstoffanteil im Kohlenwasserstoff-Ausgangsgas für Schichtherstellung mit und ohne Neon-Zusatz

### 4.3 Elektrische Messungen

Die untersuchten Schichtserien sind mit der im Kapitel 3.2 beschriebenen Leitfähigkeitsanlage auf ihre elektrischen Eigenschaften hin untersucht worden.

Es sind zum einen Messungen der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur (300 K) gemacht worden, des weiteren ist die Temperaturabhängigkeit der Schichten untersucht worden, um Rückschlüsse auf den Leitungsmechanismus zu erhalten.

#### 4.3.1. Einfluß der Parameter auf die Raumtemperatur-Leitfähigkeit

Bei der Untersuchung der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur zeigt sich, daß sich der Einsatz von Fremdgasen in das Plasma nicht nur auf die Depositionsrates (vgl. Kapitel 4.2.), sondern auch auf die Schichteigenschaften auswirkt. Trägt man die Leitfähigkeit der Schichten gegen die Borkonzentration (gemessen mit XPS) auf, wie in Abb. 4.7 geschehen, so zeigt sich eine direkte Korrelation der Leitfähigkeit mit der Borkonzentration.

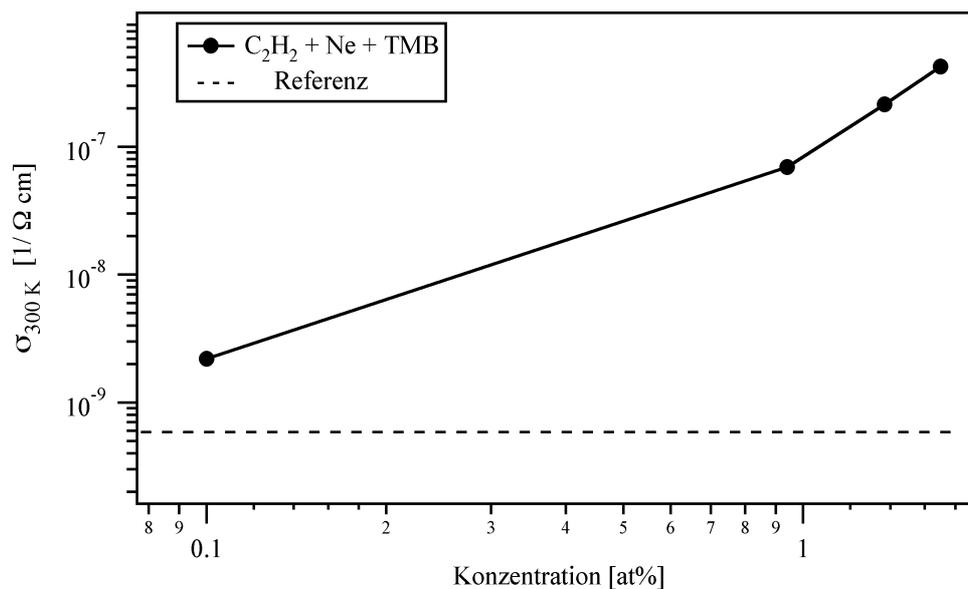


Abb. 4.7: Korrelation von Borkonzentration und Leitfähigkeit bei Raumtemperatur

Auch der Zusatz von Wasserstoff in das Plasma verändert nicht nur die Depositionsrates, sondern auch die Schichteigenschaften. Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur wird mit zunehmendem  $\text{H}_2$  - Fluß bei der Herstellung vermindert (vgl. Abb. 4.8). Wird hingegen durch Verwendung unterschiedlicher Kohlenwasserstoffgase der Wasserstoff-Anteil variiert, so ist die Verminderung der RT-Leitfähigkeit nicht so eindeutig, was Abb. 4.9 zeigt. Aufgetragen sind Proben, die mit Selbstbiasspannungen von -400 V und -800 V mit und ohne Neonzusatz zum Plasma hergestellt wurden. Der Effekt der leicht verringerten Leitfähigkeit scheint auch nicht korreliert mit dem Einsatz von Neon zu sein und auch nicht von der Biasspannung abzuhängen.

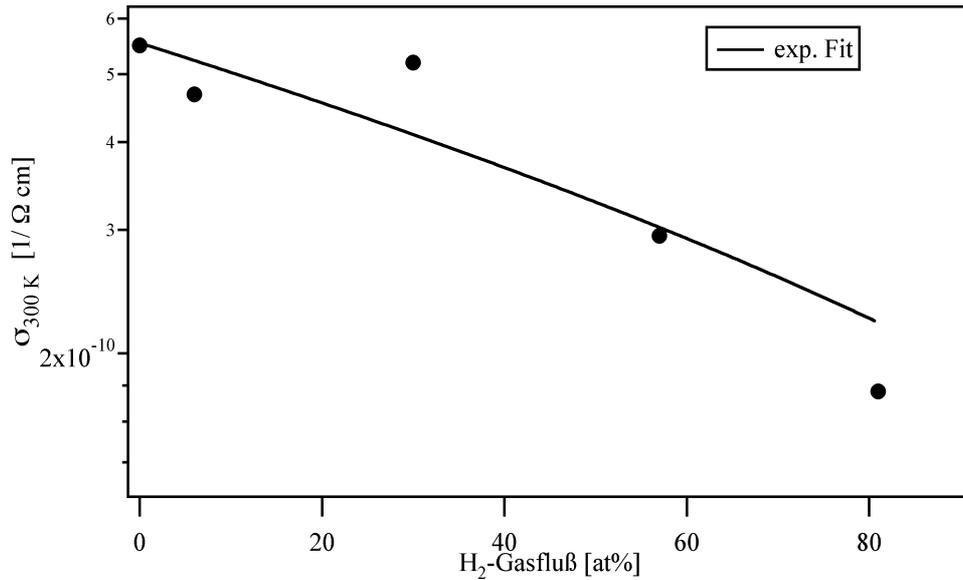


Abb. 4.8: Korrelation von Wasserstoffzufuß ins Plasma und Raumtemperatur-Leitfähigkeit der Schichten

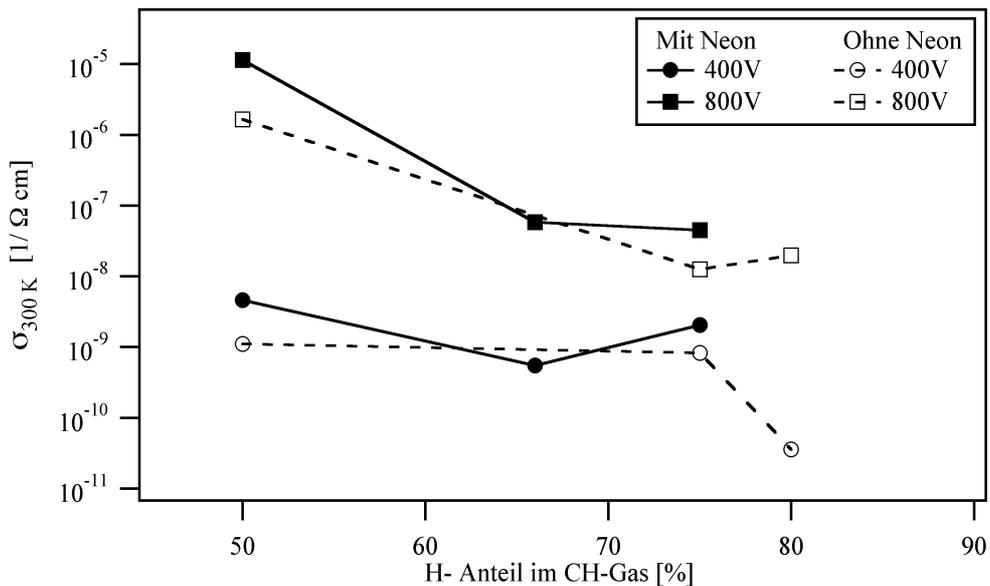


Abb. 4.9: Leitfähigkeit bei Raumtemperatur für Schichten, die mit unterschiedlichem Kohlenwasserstoff-Ausgangsgas hergestellt wurden, z.T. mit Neonzusatz (geschlossene Symbole), z.T. ohne (offene Symbole).

Die Variation der Selfbiasspannung bei den Schichtserien mit konstanter Bor- und Wasserstoffzugabe zum Plasma führt, wie schon von den Serien ohne Fremdstoffzusatz bekannt ist, zu einer Steigerung der Leitfähigkeit, wie aus der Abb. 4.10 entnommen werden kann. Interessant ist, daß beim Zusatz von Bor die Steigerung bei geringeren Selfbiasspannungen stärker ausgeprägt ist, wohingegen bei Wasserstoffzusatz dies eher bei höheren Werten der Fall ist. Bei -1000 V

tritt sogar der Fall auf, daß die Schicht mit Wasserstoffzugabe eine höhere Leitfähigkeit aufweist als die Vergleichsschicht ohne  $H_2$ -Zugabe. Diese Probe war schon in Kapitel 4.2 aufgefallen: in Abb. 4.5 zeigt sie ein Absinken der Depositionsrate entgegen dem Trend.

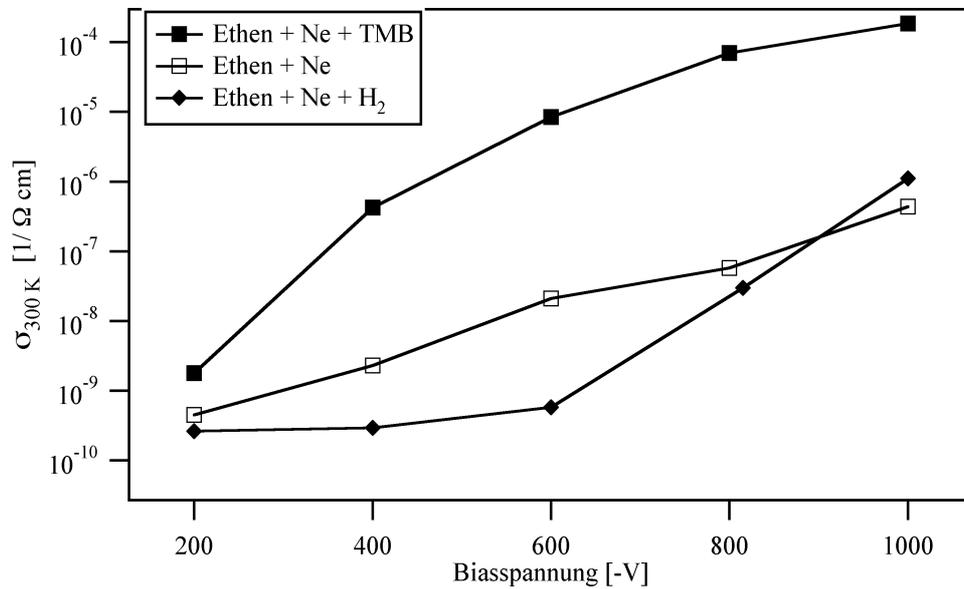


Abb. 4.10: Leitfähigkeit bei Raumtemperatur bei variierender Biasspannung für Schichten ohne und mit Zusatz von Borgas (0,05 sccm TMB) bzw. Wasserstoffgas (58 sccm  $H_2$ )

### 4.3.2 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Wenn nach dem klassischen Bandmodell eine thermisch aktivierte Leitung in delokalisierten Zuständen vorliegen sollte, so müßte die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur (entspr. der Boltzmannnäherung) exponentiell ansteigen entsprechend

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_{\text{act}} / [kT]). \quad (4.1)$$

Die Überprüfung mittels der Arrheniusauftragung ( $\ln \sigma$  vs.  $1/T$ ) zeigt keine Gerade und damit keine konstante Aktivierungsenergie, welche als lokaler Gradient des Arrhenius-plots definiert werden kann:

$$E_{\text{act}}(T) = - [ d \ln ( \sigma / \sigma_0 ) / d (1/T) ] \quad (4.2)$$

Abb. 4.11 zeigt die Arrheniusauftragung zusammen mit der Aktivierungsenergie für Probe 328.

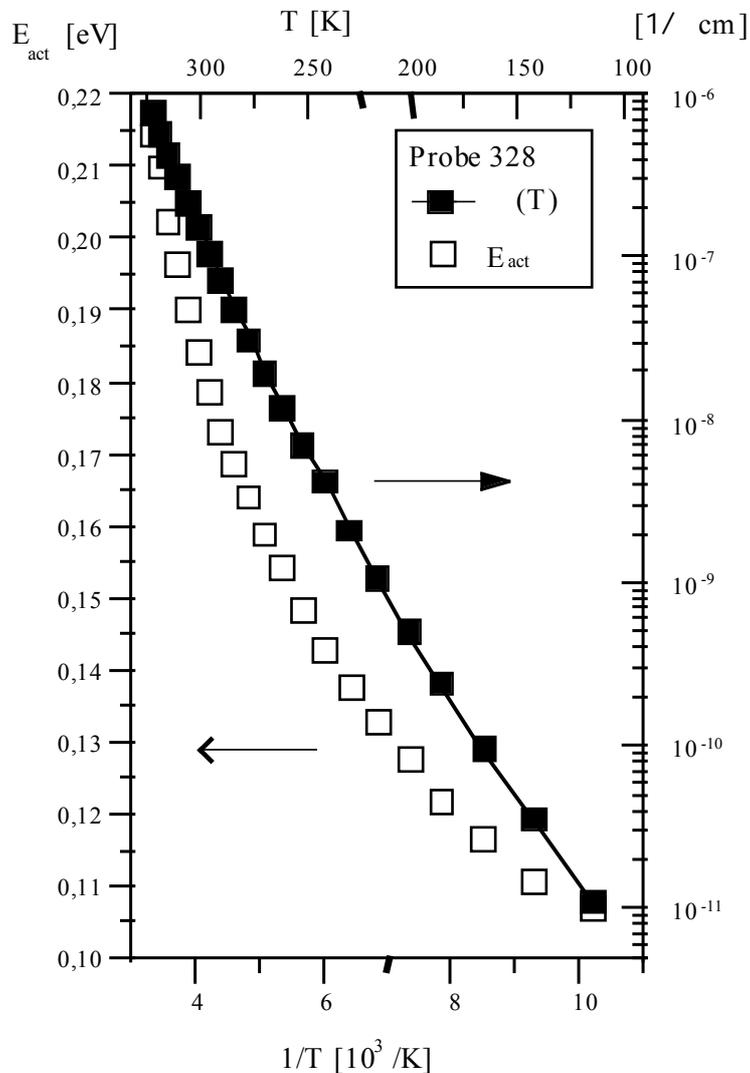


Abb. 4.11: Arrheniusauftragung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie exemplarisch für die Probe 328

Bei keiner der untersuchten Proben ist eine temperaturunabhängige Aktivierungsenergie gefunden worden. Wird jedoch die Aktivierungsenergie wiederum doppellogarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, wie sie auch im Potenzgesetz von Hill beschrieben wird [Hill 76]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp(- [ T_0 / T ]^p). \quad (4.3)$$

Diese für die untersuchten a-C:H - Schichten auftretende Abhängigkeit wird in Abb. 4.12 für die Probe 328 gezeigt.

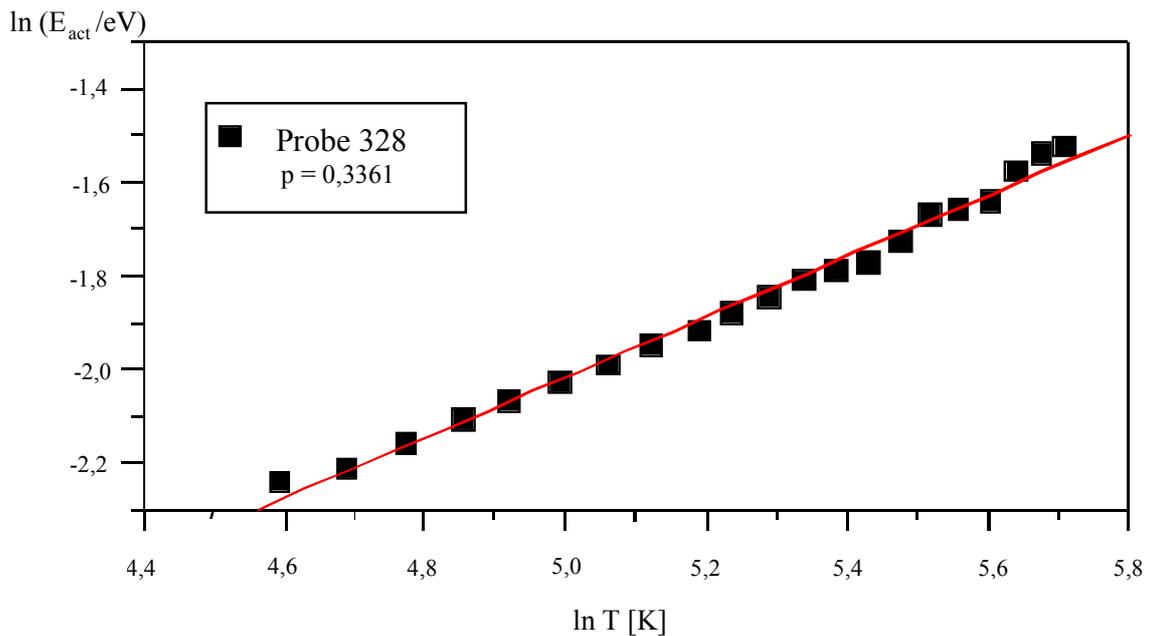


Abb. 4.12: Auftragung nach dem Potenzgesetz von Hill zur Bestimmung des Exponenten  $p$  für Probe 328

Die Bestimmung des Exponenten  $p$  ist aus der Steigung dieser Auftragung möglich, wie im folgenden gezeigt:

Aus der Aktivierungsenergie folgt mit Hill

$$E_{\text{act}}(T) = - [ d \ln(\sigma / \sigma_0) / d(1/T) ] = p \cdot T_0^p \cdot T^{(1-p)} \quad (4.4)$$

und durch Logarithmieren

$$\ln [E_{\text{act}}(T)] = \ln(p) + p \cdot \ln(T_0) + (1-p) \cdot \ln(T) \quad (4.5)$$

Aus der Steigung  $S = (1-p)$  der Auftragung 4.12 ergibt sich somit der Exponent  $p$ . Ebenso lassen sich bei bekanntem Exponenten  $p$  die Werte von  $T_0$  und  $\sigma_0$  aus einer logarithmischen Auftragung der Leitfähigkeit über  $T^{-p}$  ermitteln. Eine Aufstellung dieser Werte liefert die folgende Tab. 4.2.

#	Gas+Zusatz [sccm]	Bias [-V]	p	$T_{0_p}$ [K]	$\sigma_p$ [ $^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]
293	Ethen+Neon+0,0051 TMB	400	0,28867	1,24E+08	5,09E+10
294	Ethen+Neon+0,02 TMB	400	0,10553	3,55E+21	2,81E+38
295	Ethen+Neon+0,05 TMB	400	0,19652	1,69E+11	2,21E+16
300	Ethen+Neon+0,05 TMB	800	0,24251	3,68E+08	4,64E+08
302	Ethen+Neon+0,05 TMB	600	0,14905	1,84E+14	2,04E+19
303	Ethen+Neon+0,05 TMB	1000	0,23895	2,98E+08	1,24E+08
326	Ethen+Neon+60 H2	815	0,37611	2,22E+06	7,29E+05
328	Ethen+Neon+58 H2	1000	0,3361	4,06E+06	3,45E+05
339	Ethan	800	0,08141	8,77E+27	2,99E+43
356	p-Xylol+Neon	400	0,16359	4,60E+13	6,19E+22
360	Toluol+Neon	800	-0,33422	-	-

Tabelle 4.2: Leitfähigkeitsparameter

Der Vergleich des experimentell erhaltenen Leitfähigkeitsverhaltens mit den nach dem beschriebenen Verfahren ermittelten Parameter  $p$ ,  $T_{0_p}$  und  $\sigma_p$  nach Hill zeigt eine für alle Schichten gute Anpassung, wie hier für Probe 328 gezeigt wird (Abb. 4.13).

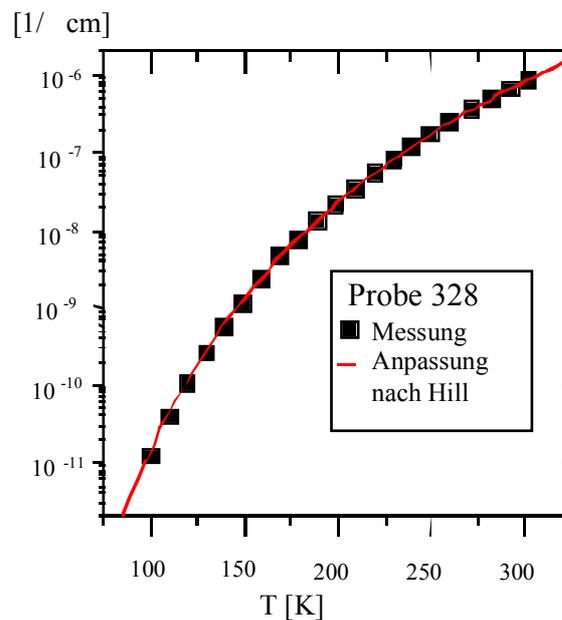


Abb. 4.13: Vergleich der experimentell ermittelten Leitfähigkeit und der Anpassung nach Hill für Probe 328

Das Variable-Range-Hopping (VRH) nach Mott und Davis [Mott 79] ist das für amorphe Materialien meist diskutierte Modell für den Ladungstransport bei tieferen Temperaturen. Es entspricht dem Hillschen Gesetz mit einem Exponenten  $p = 1/4$ . Eine Festlegung des Exponenten auf 0,25 nach dem VRH-Modell ergibt auch eine gute Übereinstimmung mit den Messungen der

untersuchten a-C:H-Schichten, wie der folgenden Abbildung 4.14 exemplarisch zu entnehmen ist. Gleichwohl wird deutlich, daß nicht für alle Proben die Meßwerte der dem VRH-Modell entsprechenden Geraden folgen. Insbesondere die Berechnung des Exponenten  $p$  zeigt eine zum Teil deutliche Abweichung vom Wert  $p = 1/4$  für das VRH. Dies zeigt sich z.B. an Probe 328 mit  $p = 0,3361$ , obwohl sie in Abb. 4.14 scheinbar gut der Anpassung entspricht. Diese und auch die später im Kapitel 5.2 diskutierten Ungereimtheiten in der theoretischen Herleitung des VRH-Modells zeigen deutliche Schwächen bei der Verwendung des Modells von Mott & Davis.

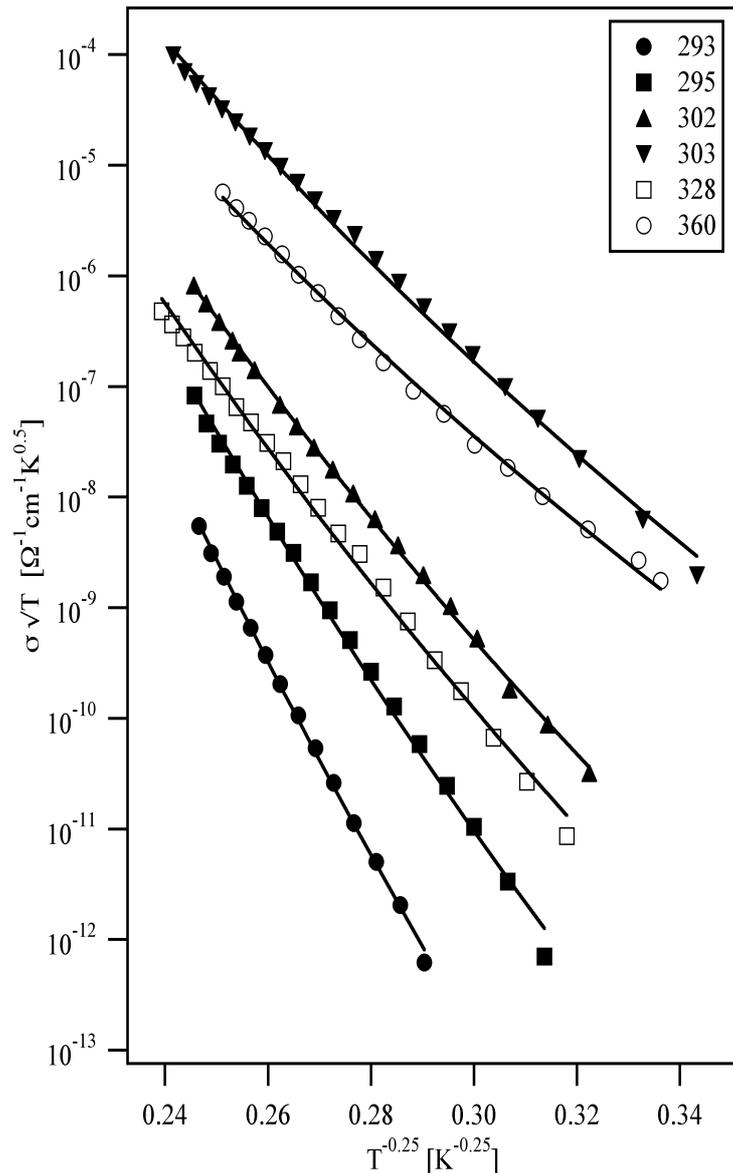


Abb. 4.14: Auftragung der Leitfähigkeit nach dem VRH-Modell

Eine bessere Anpassung erlaubt das Modell des Multiphononhopping nach Shimakawa et al [Shimakawa 88, Shimakawa 89]. Er wird durch einen einfachen exponentiellen Ansatz beschrieben:

$$\sigma(T) = a \cdot T^m. \quad (4.6)$$

Die folgende Abbildung 4.15 zeigt für einige der untersuchten Proben die Anpassung nach dem Potenzgesetz nach Shimakawa. Eine genauere Diskussion wie auch eine Auftragung weiterer Messreihen findet sich im folgenden Kapitel 5.

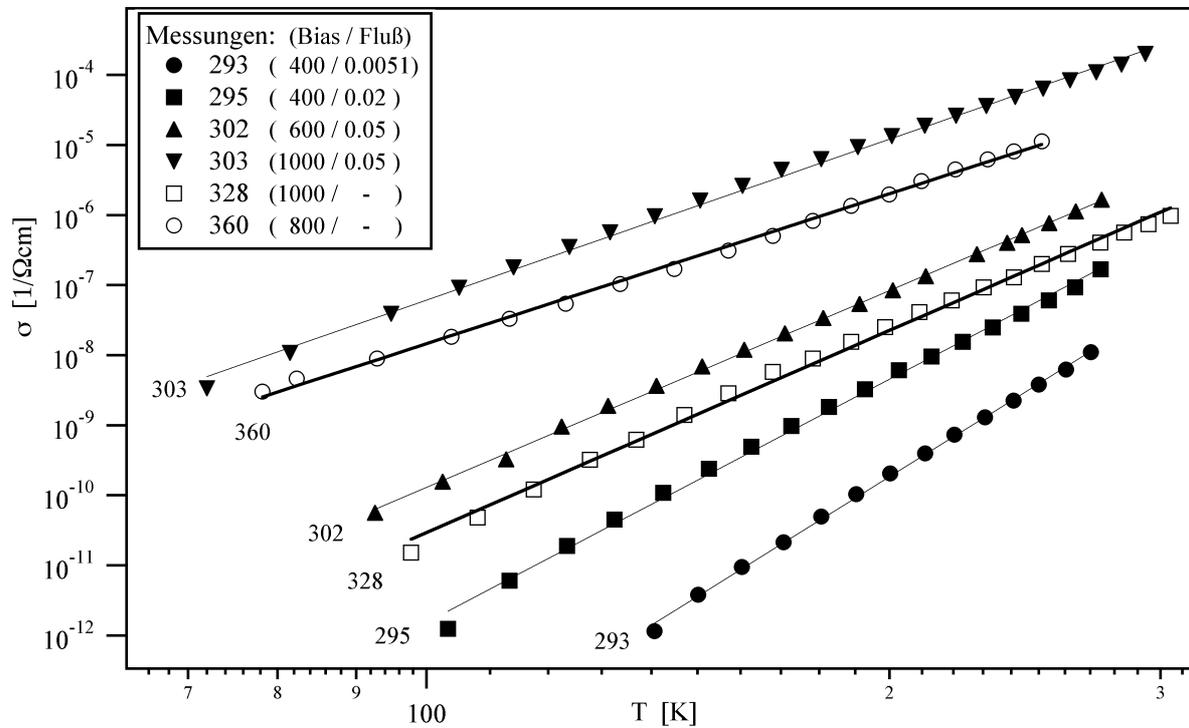


Abb. 4.15: Auftragung der Leitfähigkeit nach dem Multiphononhopping-Modell

## 4.4 Optische Messungen

### 4.4.1. Bestimmung der optischen Konstanten $n$ , $k$ , $d$

Um die optischen Konstanten der hergestellten Schichten zu bestimmen, sind Transmissions- und Reflexionsmessungen mit dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Absorptionsspektrometer vorgenommen worden. Da eine Schicht mit einer typischen Schichtdicke von 400 nm zusammen mit dem Substrat von 500  $\mu\text{m}$  Dicke ein Dünnschichtsystem darstellt, kann für die Auswertung der Messungen nicht das Lambertsche Gesetz verwendet werden, da dieses von einem exponentiell abfallenden Amplitudenverlauf in der Probe ausgeht. Die in einem Dünnschichtsystem auftretenden Reflexionen an den Grenzflächen (Luft/Schicht, Schicht/Substrat und Substrat/Luft) und deren Interferenzen aber führen zu einem abweichenden Verlauf.

Für die Bestimmung der drei Unbekannten Brechungsindex  $n$ , Absorptionsindex  $k$  und Schichtdicke  $d$  müssen mindestens drei Messungen durchgeführt werden, wie auch in der Literatur beschrieben [Savvides 86, Cody 82, Fritz 89]. Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten ist das von A. Helmbold in der Arbeitsgruppe entwickelte Auswerteprogramm [Helmbold 93] eingesetzt worden, welches durch die sich aus sieben Messungen ergebende Überbestimmtheit eine größere Genauigkeit erreicht. Die folgende Auflistung beschreibt die Messungen mit Einstrahlwinkel  $\theta$ , Polarisation, Einstrahlrichtung und den aus der Meßart zusammengesetzten Namen der Spektren:

#	Art		Polarisation	Einstrahlrichtung	Name
1	Transmission	3°	- keine -	(beliebig)	T3
2	Transmission	61°	s	(beliebig)	T61s
3	Transmission	61°	p	(beliebig)	T61p
4	Reflexion	3°	- keine -	auf die Schichtseite	R3v
5	Reflexion	3°	- keine -	auf die Substratseite	R3h
6	Reflexion	61°	s	auf die Schichtseite	R61sv
7	Reflexion	61°	s	auf die Substratseite	R61sh

Tabelle 4.3: Art und Benennung der optischen Spektren

Die Intensität der p-polarisierten Reflexion bei  $\theta = 61^\circ$  ist aufgrund der Nähe zum Brewsterwinkel ( $64^\circ$ ) sehr gering, so daß diese Messung nicht zur Auswertung verwandt wurde. Einen typischen Verlauf für Transmissions- und Reflexionsspektren zeigt Abb. 4.16 für die Probe 316, welche unter -400 V Biasspannung aus Ethen und Neon hergestellt wurde. Zur Übersicht ist nicht die Reflexion R, sondern (1-Reflexion) aufgetragen worden.

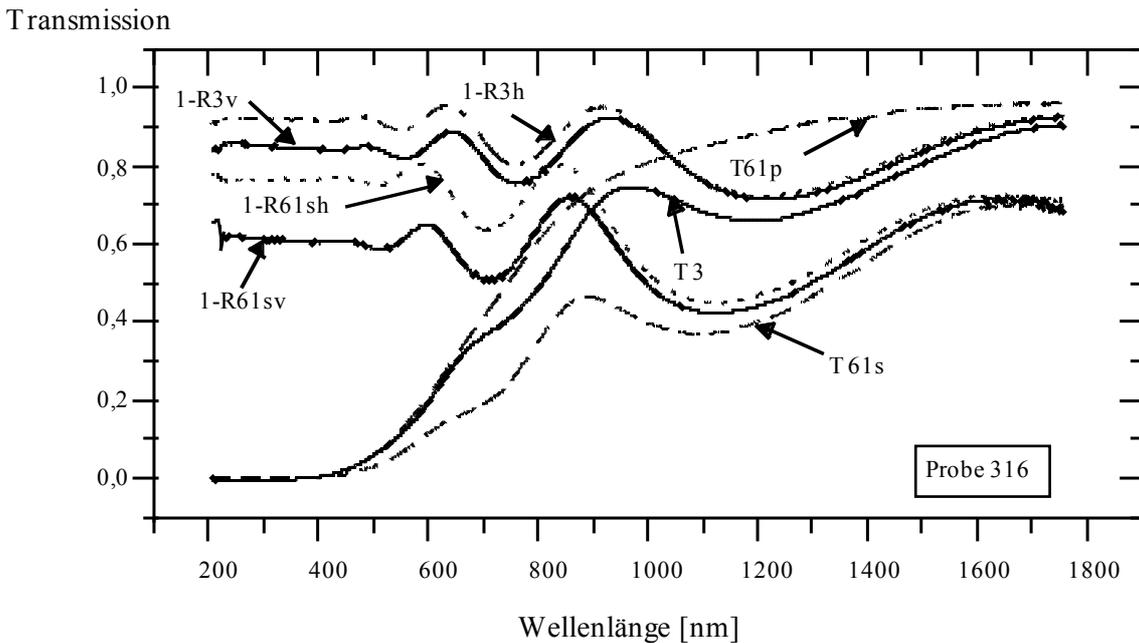


Abb. 4.16: Optische Messungen für die Schicht 316 zur Ermittlung der opt. Konstanten

Der Vergleich der beiden Reflexionsspektren eines Winkels zeigt, daß die Bestrahlung von hinten eine geringere Meßsignalintensität ergibt. Die Reflexionswerte unter  $61^\circ$  Einstrahlung s-polarisiert sind beispielsweise bei Bestrahlung von der Schichtseite größer als bei Bestrahlung von der Substratseite. In der Abbildung 4.16 hat das Spektrum (1-R61sv) deshalb kleinere Werte als (1-R61sh). Dies erklärt sich aus der an der "inneren" Grenzfläche Substrat/Schicht auftretenden Reflexion, die zur Reflexion an der "äußeren" Oberfläche hinzukommt und für die Einstrahlung von vorn und von hinten unterschiedlich hohe (absolute) Werte hat. Wird von vorn (Schichtseite) eingestrahlt, so ist die "innere" Grenzfläche "nah" ( $< 1 \mu\text{m}$ ) und die dort auftretende Reflexion hoch. Wird dagegen von hinten (Substratseite) eingestrahlt, so ist die Grenzfläche weiter entfernt ( $> 4 \text{ mm}$ ) und die Reflexion dort trägt kaum zur Gesamtreflexion bei.

Das Auswerteprogramm von A. Helmbold basiert auf den komplexen Fresnelschen Koeffizienten, die die reflektierten und transmittierten Anteile einer auf eine Grenzfläche auftreffenden Welle in Abhängigkeit von den optischen Konstanten beschreiben. Da das sich ergebende transzendente Gleichungssystem nicht invertierbar ist, können die optischen Konstanten jedoch nicht direkt aus den Messungen ermittelt werden. Es läßt sich aber durch Variation der optischen Konstanten eine gleichzeitige Anpassung an alle Meßwerte finden. Es wird bei der Anpassungsroutine das Minimum des Fehlerquadrats aus berechneten und gemessenen Werten gesucht.

Aus der Erfahrung bisheriger Messungen hat es sich als günstig erwiesen, zunächst die Schichtdicke  $d$  zu bestimmen, wobei diese Anpassung nicht im gesamten Spektralbereich zu erfolgen hat. Mit dem somit errechnete Wert werden die optischen Parameter  $n$  und  $k$  durch Anpassung im gesamten Spektralbereich bestimmt. Dabei wurde der niederenergetische Bereich mit den

empfindlicher zu bestimmenden PDS-Spektren (s. Kapitel 3.3.2) erweitert. Hierzu wurde der Brechungsindex  $n$  aus dem langwelligen Bereich extrapoliert und bei gegebener Schichtdicke  $d$  das Absorptionsspektrum  $k$  ( ) wiederum durch Fehlerquadratminimierung für den niedere-nergetischen Bereich ermittelt. Schließlich wurden die aus den PDS-Messungen ermittelten  $n$  - und  $k$  -Werte des niedere-nergetischen Bereichs auf die Messungen aus dem Absorptionsspek- trometer normiert. Die folgende Abbildung 4.17 zeigt die derart bestimmten optischen Konstan- ten für die Schicht 316.

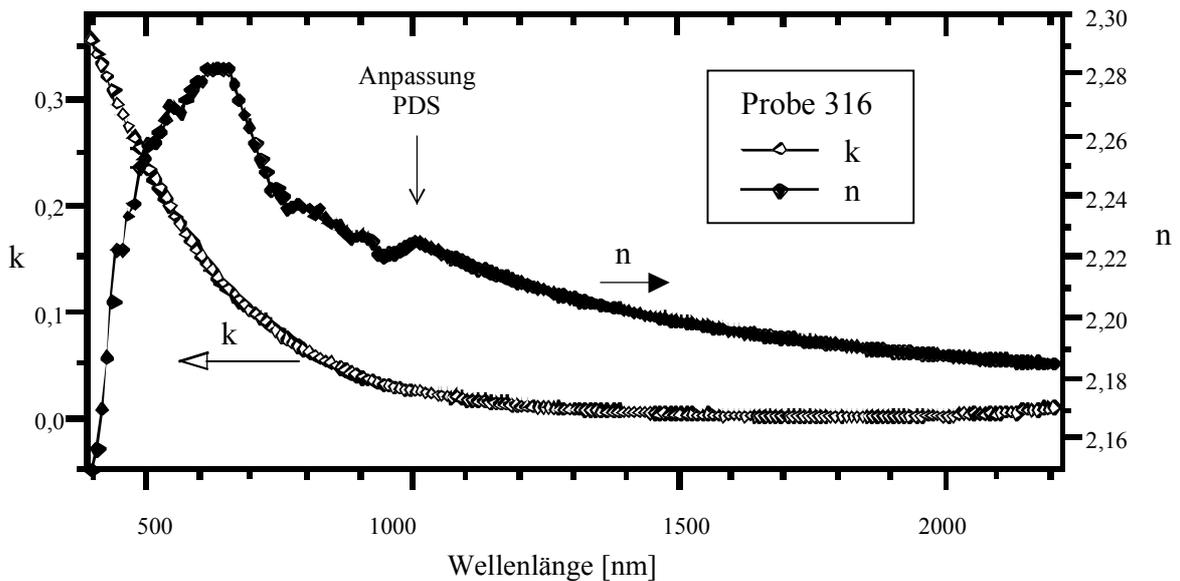


Abb. 4.17: Optische Konstanten  $n$  und  $k$  für Probe 316, ermittelt aus den in Abb. 4.16 gezeigten Messungen

Da der Brechungsindex  $n$  in einem kleineren Bereich variiert, zeigen sich Fehler in der Anpassung dort deutlicher als beim Absorptionsindex  $k$ .

#### 4.4.2 Charakterisierung des Absorptionsverhaltens

Für die Charakterisierung des Absorptionsverhaltens von halbleitenden und amorphen Materialien wird üblicherweise der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  verwendet, dabei ist

$$\alpha = (4 / d) \cdot k \quad \text{und} \quad (4.7)$$

$$E = hc / \lambda \quad (4.8)$$

Die Absorption verläuft im gesamten Meßbereich von 200 nm bis 2200 nm monoton und struk- turlos in einer für alle Schichten einheitlichen Weise. Der Abfall der Absorption für geringe Energien ist verglichen mit Halbleitern sehr gemäßigt. Abbildung 4.18 zeigt für eine Auswahl der untersuchten Proben die Verläufe der Absorptionen.

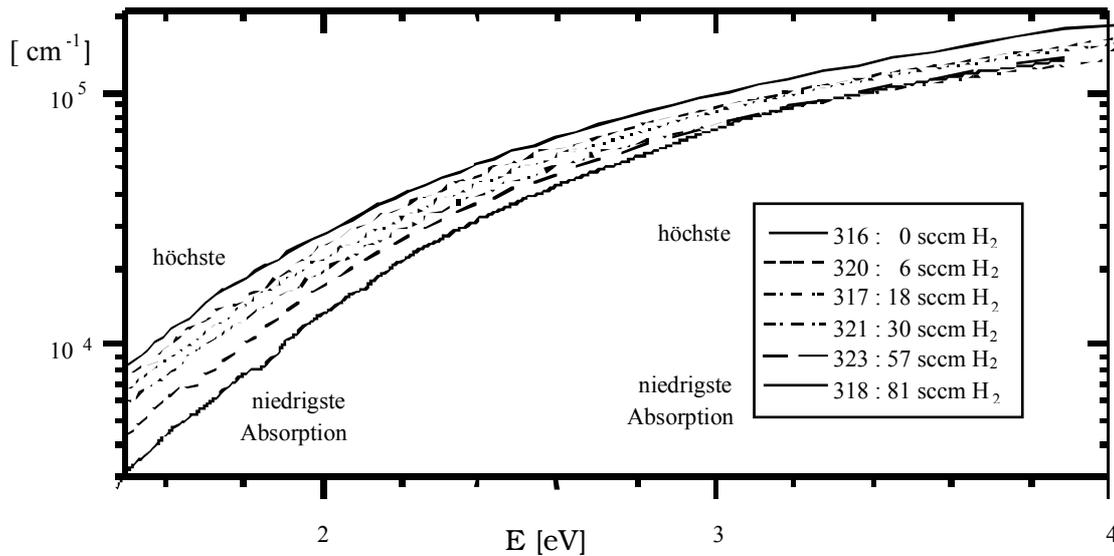


Abb. 4.18: Für alle untersuchten Proben typische Verläufe der Absorptionsspektren (hier: Ethen/Neon/Wasserstoff, -400 V, unterschiedliche Wasserstoffflüsse)

Für die Schichtserien zeigt sich insbesondere, daß eine zunehmende Zumischung von Wasserstoff zum Plasma wie auch eine Minderung der Biasspannung zu einer steten Abnahme der Absorption führt.

Der geringen Abnahme der Absorption für Energien unterhalb 1 eV zufolge gibt es keine scharfen Bandkanten wie bei Halbleitern, so daß nicht von einer klassischen Bandlücke gesprochen werden kann (vgl. Abb. 2.2). Zur Beschreibung des Bandlückenbereichs haben sich insbesondere für Silizium mehrere Parameter etabliert. Neben den  $E_{03}$  und  $E_{04}$ -Werten, die der Energie entsprechen, bei der der Absorptionskoeffizient  $10^3$  bzw.  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  erreicht, wird oft der Tauc-Bandlückenwert  $E_{\text{tauc}}$  angegeben. Dieser von J. Tauc eingeführte Wert [Tauc 65, Tauc 72] beschreibt einen Zusammenhang zwischen der Photonenenergie  $E$  und dem Produkt der Photonenenergie mit der Wurzel aus der optischen Konstanten  $\kappa_2$ :

$$E \cdot \kappa_2 = K \cdot (E - E_{\text{tauc}}) \quad (4.9)$$

wobei  $N = n - i\kappa = (\epsilon \cdot \mu_r)^{1/2}$  sowie  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  sind,

mit:

- $\epsilon_2$  komplexe Dielektrizitätskonstante
- $N$  komplexer Brechungsindex
- $\mu_r$  Permeabilität
- $K$  Konstante.

Wird also das Produkt  $(E \cdot \kappa_2)$  vs. Photonenenergie  $E$  aufgetragen, wie in Abb. 4.19 geschehen, kann aus dem linearen Bereich durch Extrapolation der Bandlückenwert  $E_{\text{tauc}}$  bestimmt werden.

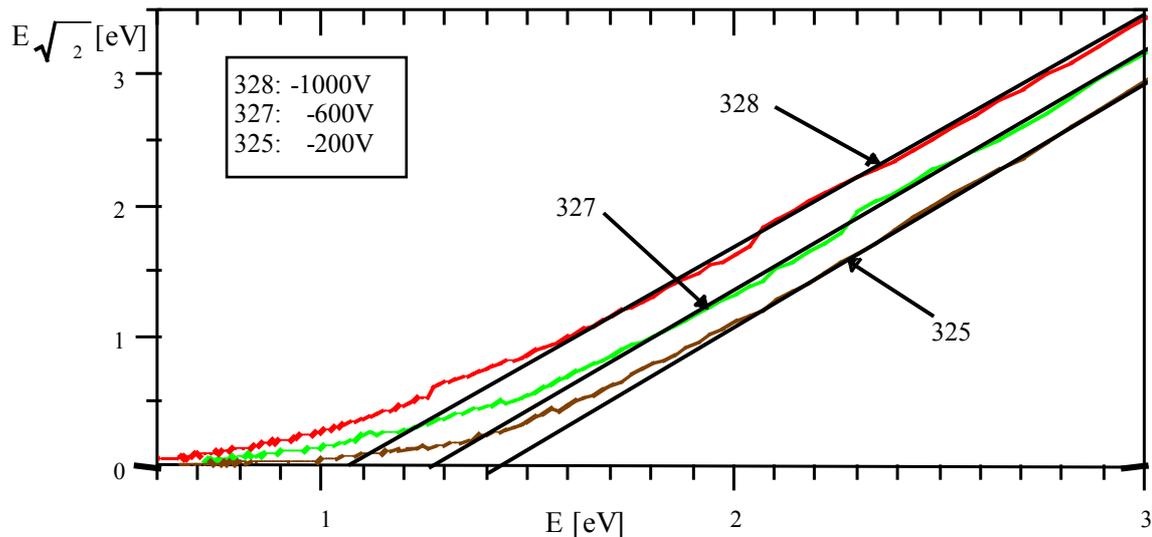


Abb. 4.19: Tauc-Auftragung der Absorptionsspektren (hier: Ethen/Neon/Wasserstoff (58 sccm), unterschiedliche Selbstbiasspannungen)

Zur Bestimmung von  $E_{\text{tauc}}$  wird dabei eine Ausgleichsgerade angepaßt, deren Regressionskoeffizient besser als 0.9999 ist. Der für Abb. 4.19 große lineare Bereich von über 1 eV ist auch exemplarisch für alle anderen Schichten und zeigt die gute Anpassung dieses Bandlückenwerts.

Wie auch für die in den vorangegangenen Arbeiten untersuchten Proben zeigt sich für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Filme eine klare Kopplung der unterschiedlichen Bandlückenparameter  $E_{\text{tauc}}$ ,  $E_{04}$  und  $E_{03}$ . Auf die Wahl des Bandlückenparameters wird im Kapitel 5 noch einmal eingegangen.

Wie aus Abb. 4.19 ersichtlich ist, verläuft die Absorption unterhalb von etwa 1,5 eV wesentlich flacher als nach Tauc vorhergesagt. Die für a-Si:H oftmals verwendete Urbach-Auftragung (exp. Auftragung von  $\alpha$  vs. E) [Schütte 93] ist für a-C:H-Schichten nicht sinnvoll, da sich je nach gewähltem Anpassungsbereich recht unterschiedliche Urbachenergien finden lassen. Abb. 4.20 zeigt den Vergleich der Urbach-Auftragung mit einer doppeltlogarithmischen Darstellung von  $\alpha$  vs. E, die von [Helmbold 93] für a-C:H-Schichten vorgeschlagen wurde.

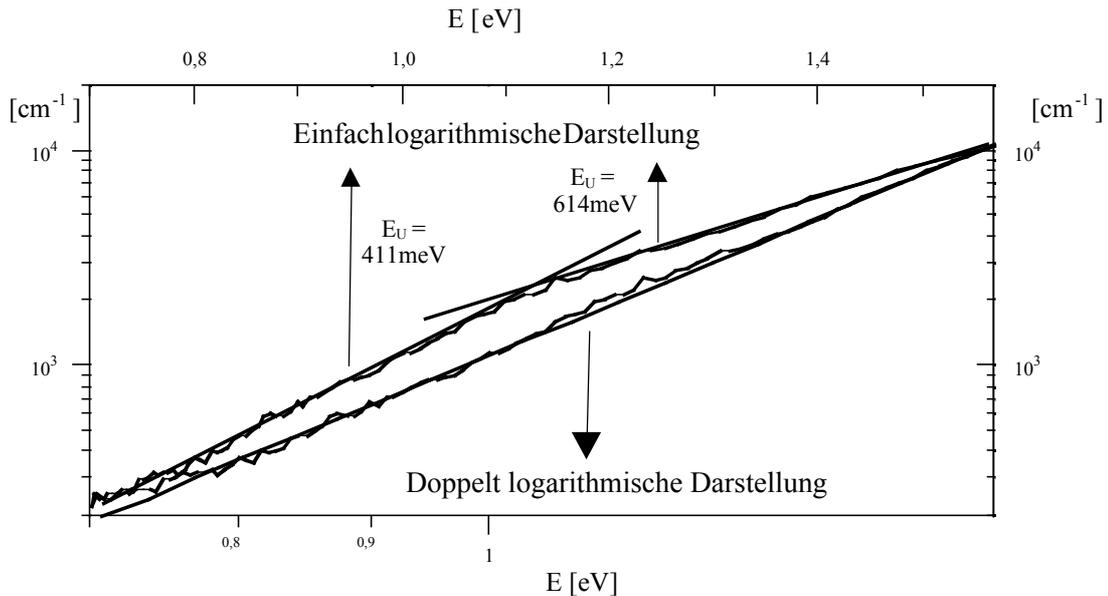


Abb. 4.20: Anpassung des Absorptionsverlaufs nach Urbach und Helmbold

Die Anpassung in der doppeltlogarithmischen Auftragung aus Abb. 4.20 entspricht einer Potenzfunktion

$$(E) = 10^a \cdot E^{z+1}, \quad (4.10)$$

also in der Abb. 4.20 einer Anpassungsgerade mit Steigung  $z$  und Achsenabschnitt  $a$ . Dieser Zusammenhang zeigt sich für alle a-C:H - Schichten, beinhaltet allerdings - im Gegensatz zur Urbachauftragung - bisher keine theoretische Interpretation.

#### **4.4.3 Einfluß der Prozeßparameter auf die Absorption der Schichten**

Die Variation der Selfbiasspannung - bei ansonsten konstanten Abscheideparametern - führt bei den mit Wasserstoffzusatz hergestellten Schichten zu einer Verringerung der Tauc-Bandlücke mit zunehmender Biasspannung. Dies steht in Einklang mit den bisher untersuchten, ohne H<sub>2</sub>-Zusatz erstellten a-C:H - Schichten und ist in Abbildung 4.21 für die mit Ethen, Neon und H<sub>2</sub> (17/100/58 sccm) produzierten Filme aufgetragen.

Wird anstelle des Tauc-Bandlückenwertes das in Kapitel 2.4 eingeführte Zustandsintegral verwendet, wird ein entgegengesetztes Verhalten erwartet. Wird die Bandlücke kleiner, sind mehr Zustände nahe dem Fermi-niveau vorhanden, und das Zustandsintegral als Maß für die Anzahl der Zustände nahe dem Fermi-niveau, welche einen optischen Übergang machen können, nimmt zu. Abb. 4.22 zeigt mit der Auftragung des berechneten Zustandsintegrals gegen die Biasspannung für die unter H<sub>2</sub>-Zugabe hergestellten Schichten das zum Tauc-Wert entgegengesetzte Verhalten.

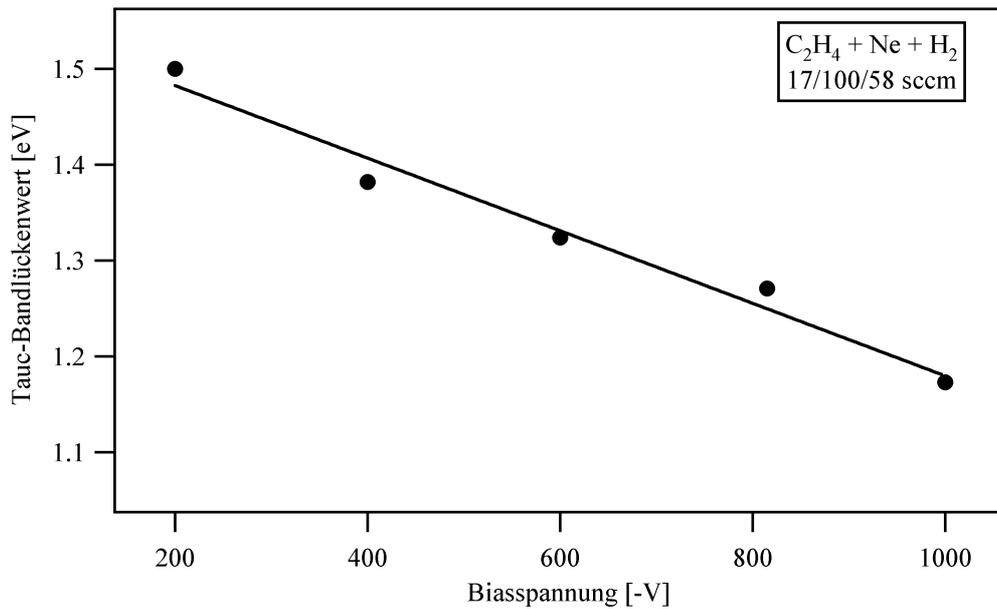


Abb. 4.21: Korrelation von Selbstbiasspannung und Tauc-Bandlücke für unter  $H_2$ -Fluß hergestellte Filme

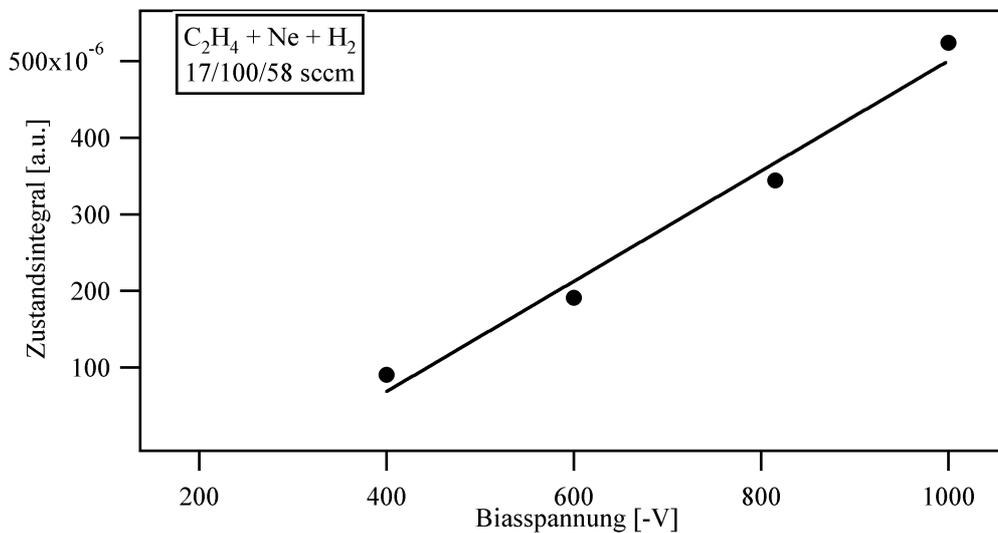


Abb. 4.22: Korrelation von Selbstbiasspannung und Zustandsintegral für unter  $H_2$ -Fluß hergestellte Filme (Der Wert für  $U_{SB} = -200$  V war nicht ermittelbar)

Wird wiederum die Selbstbiasspannung bei -400 V konstant gehalten und der Wasserstoffgehalt im Plasma variiert, verändert dies den Tauc-Bandlückenwert dahingehend, daß die Bandlücke in etwa proportional zum Wasserstoffzufluß ansteigt, wie Abb. 4.23 deutlich macht.

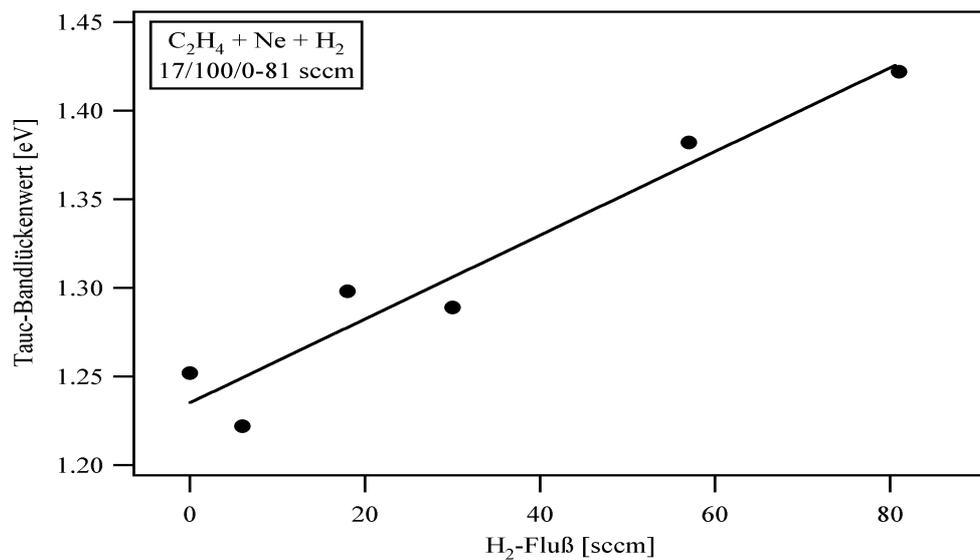


Abb. 4.23: Korrelation von H<sub>2</sub>-Fluß und Tauc-Bandlückenwert

Das Zustandsintegral zeigt wiederum das entgegengesetzte Verhalten (Vgl. Abb. 4.24).

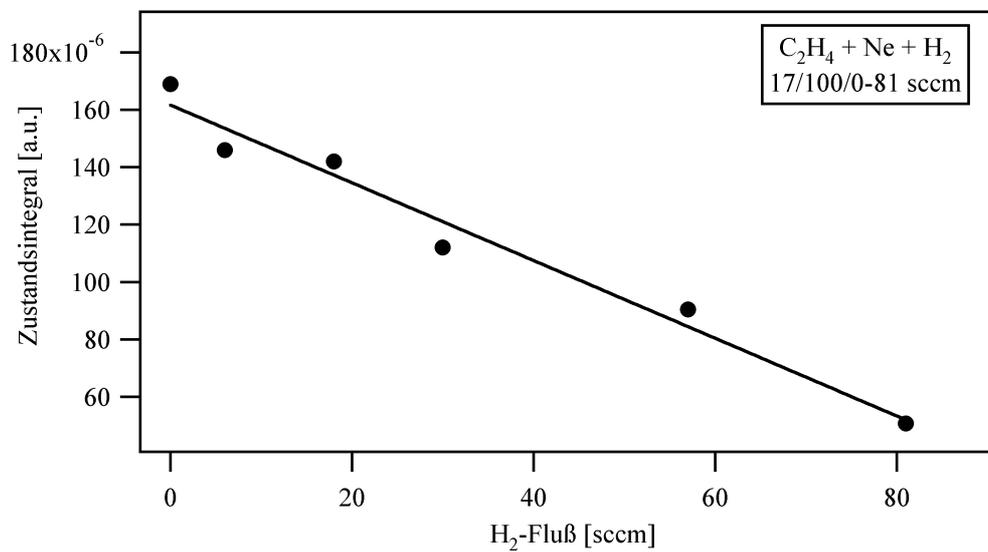


Abb. 4.24: Korrelation von H<sub>2</sub>-Fluß und Zustandsintegral

Eine Mengenvariation des zugeführten TMB-Gases führt nun im Gegensatz zur H<sub>2</sub>-Zugabe ins Plasma zu einer Abnahme des Tauc-Bandlückenwertes bzw. zu einer Zunahme des Zustandsintegrals, wie die folgenden beiden Abbildungen 4.25 und 4.26 zeigen.

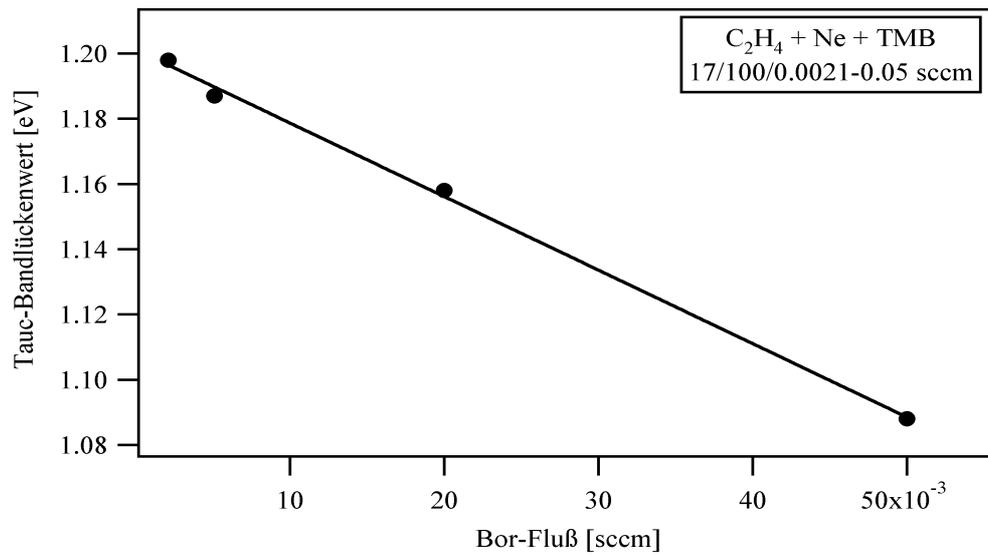


Abb. 4.25: Korrelation von TMB-Fluß und Tauc-Bandlückenwert

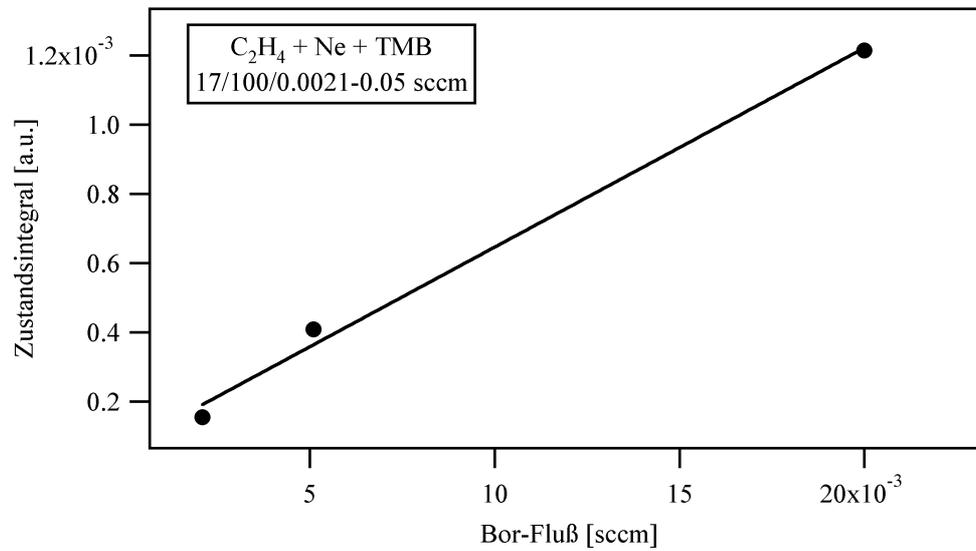


Abb. 4.26: Korrelation von TMB-Fluß und Zustandsintegral

## 4.5 Strukturuntersuchungen mit Kernspinresonanz (NMR)

### 4.5.1 Einleitung und Überblick über die Meßmethoden

An insgesamt 10 hergestellten Proben sind Messungen ohne (SP: Single Pulse) und mit Kreuzpolarisation (CP: Cross Polarisation) und zusätzlich noch Messungen ohne Seitenbandunterdrückung (TOSS: Total Suppression of Sidebands) durchgeführt worden, alle jedoch mit Magic-Angle-Spinning (MAS) und Dipol-Entkopplung (Decoupling). Zur Klarheit der Benennung der Spektren sei noch einmal ausführlich dargestellt:

"CP" beinhaltet CP, MAS, TOSS und Decoupling

"SP" beinhaltet MAS, TOSS und Decoupling

"MAS" beinhaltet MAS und Decoupling

Neben den einfachen CP-, SP- und MAS-Spektren sind an einigen Proben auch Meßserien mit CP - Delayed Decoupling gefahren worden. Die Erläuterung der Meßtechniken kann in Kapitel 2.3 nachgelesen werden.

Die Proben wurden in 5 Paaren mit jeweils in etwa gleicher Leitfähigkeit hergestellt. In der folgenden Tabelle 4.4 sind die Probenparameter aufgeführt.

Probe	Gasart	Gasmengen	Bias- spannung	Leitfähigkeit bei Raumtemperatur
#	CH-/Inert-/Dotiergas	[sccm]	[-V]	[ $^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]
8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / Ne / -	10 / 100 / -	400	$1 \cdot 10^{-07}$
21	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / Ne / -	10 / 100 / -	800	$1 \cdot 10^{-07}$
7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / Ne / -	10 / 100 / -	800	$3 \cdot 10^{-06}$
23	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / Ne / PH <sub>3</sub>	10 / 100 / 0,028	600	$3 \cdot 10^{-06}$
24	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / Ne / PH <sub>3</sub>	10 / 100 / 0,028	400	$1 \cdot 10^{-05}$
25	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / Ne / -	10 / 100 / -	600	$1 \cdot 10^{-05}$
17	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> / -	10 / 100 / -	400	$1,5 \cdot 10^{-05}$
22	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / Ne / PH <sub>3</sub>	10 / 100 / 0,028	800	$1,5 \cdot 10^{-05}$
19	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> / -	10 / 100 / -	800	$1 \cdot 10^{-02}$
20	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / Ar / -	10 / 1 / -	1000	$1 \cdot 10^{-02}$

Tabelle 4.4: Parameter der NMR-Proben; Probe 24 und 25 sind mit <sup>13</sup>C-angereichertem Gas hergestellt worden

Neben der Variation der Leitfähigkeit sind unterschiedliche Biasspannungen und Gaszusammensetzungen eingesetzt worden. Insbesondere wurden zwei Proben mit angereichertem  $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$  hergestellt. Im folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Meßarten dargestellt.

#### 4.5.2 Messungen mit Kreuzpolarisation (CP)

Die Messungen mit CP als Standardverfahren der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR zeigen den aus der Literatur bekannten Verlauf mit zwei breiten Peaks, die den beiden im Material vorkommenden Kohlenstoff-Modifikationen entsprechen: ein  $\text{sp}^2$  - Peak bei etwa 130 ppm und ein  $\text{sp}^3$  - Peak bei etwa 60 ppm.

Zum Vergleich der Spektren untereinander muß zum einen die Anzahl der aufgenommenen Scans beachtet werden, darüber hinaus hat jedoch auch die eingesetzte Pulvermenge einen Einfluß auf die Intensität der Spektren. Obwohl die Probenmenge bei den aufgenommenen Spektren aus verfahrenstechnischen Gründen nicht ermittelt werden konnte und nur grob vergleichbar ist, da das Pulver bis zur vollständigen Füllung des Rotors laufend gepreßt wurde (bis auf spezifizierte Ausnahmen), zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Intensitätshöhe bei Normierung mit der Scanzahl, wie Abb. 4.27 verdeutlicht.

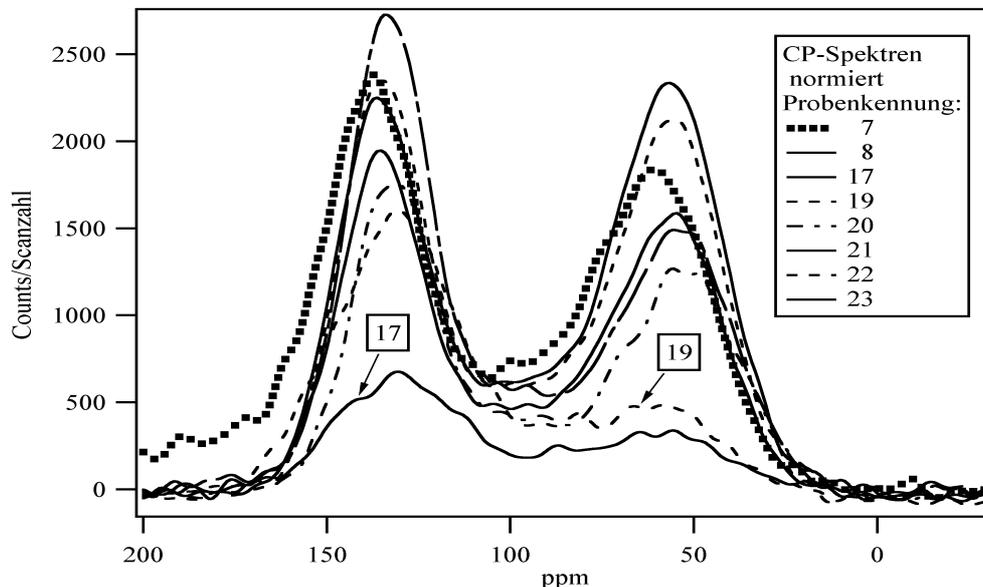


Abb. 4.27: Vergleich der mit der Scanzahl normierten CP-Spektren

Als Ausnahme fällt hierbei Probe 17 auf, die eine geringere Intensität, aber auch eine höhere Verrauschtheit des Spektrums aufweist. Daneben zeigt bereits hier Probe 19 eine Abweichung: die  $\text{sp}^3$ - Intensität bei etwa 60 ppm ist wesentlich geringer als bei allen anderen Proben. Für die Proben 24 und 25 wurden keine CP-Spektren aufgenommen. In dieser Auftragsung ist jedoch nicht klar zu erkennen, daß u.a. für die Probe 8 die  $\text{sp}^3$ -Resonanz eine größere Peakhöhe als die

$sp^2$ -Resonanz aufweist. Dies wird in Kapitel 5 bei der Diskussion des  $sp^2:sp^3$ -Verhältnisses deutlich.

In der folgenden Tabelle 4.5 sind die Scanzahlen für alle NMR-Messungen aufgetragen.

Probe #	Anzahl der Scans			
	CP	SP	MAS	MAS 30 kHz
7	2000	2634	1784	-
8	3300	2400	1120	12760
17	3300	30416	1000	-
19	2700	808	351	2184
20	1100	16500	4448	12170
21	2700	10177	12015	-
22	4000	3900	2441	-
23	3500	3048	13480	-
24	-	1000	-	2410
25	-	540	15550	600

Tabelle 4.5: Scanzahlen für die NMR-Messungen

### 4.5.3 CP-Messungen mit Delayed-Decoupling

Für einige Proben sind Meßserien mit Delayed-Decoupling aufgenommen worden. Bei diesem Verfahren werden die Spins wie bei einer normalen CP-Messung angeregt, die Messung der Resonanz (mit Entkopplung der Protonenspins) erfolgt aber erst nach einer Wartezeit  $t_{DD}$  (vgl. Kapitel 2.3, spez. Abb. 2.4). In Tabelle 4.6 sind die Verzögerungen für die jeweiligen Spektren aufgelistet; aus technischen Gründen beginnen die Serien mit dem Index 2, da im Meßrechner das Spektrum 1 die Parameter enthält. Die Verzögerungszeiten variieren anfänglich in 10  $\mu s$ -Schritten, um den exponentiellen Abfall möglichst genau aufzeichnen zu können, danach sind mit 30  $\mu s$  größere Schritte gewählt worden.

Spektrum	#	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
DD	( $\mu s$ )	1	11	21	31	41	51	61	91	121	151	181	211	241

Tabelle 4.6: Verzögerungszeiten  $t_{DD}$  für die Delayed-Decoupling-Meßserien

Ohne genauere quantitative Untersuchung lassen sich schon einige Aussagen treffen (vgl. Abb. 4.28 für die Spektren der Probe 8). Wie erwartet werden die Intensitäten mit zunehmender Delay-Zeit  $t_{DD}$  geringer, da mit zunehmender Wartezeit immer mehr Kerne relaxiert sind und somit nicht zur Resonanzantwort beitragen.

Es findet sich aber darüber hinaus ein erster deutlicher Hinweis auf die inhomogene Verteilung der Protonen: die Abnahme der Intensität ist für den  $sp^3$ -Peak stärker als für den  $sp^2$ -Peak. Dies kann nur damit erklärt werden, daß die Protonen vornehmlich im  $sp^3$ -Gebiet vorhanden sind. Die Protonen führen über die Spin,Spin-Wechselwirkung zu einer Relaxation der Kohlenstoffatome, und eine schnellere Relaxation für den  $sp^3$ -Peak deutet also auf eine höhere Konzentration der Protonen im  $sp^3$ -Gebiet hin.

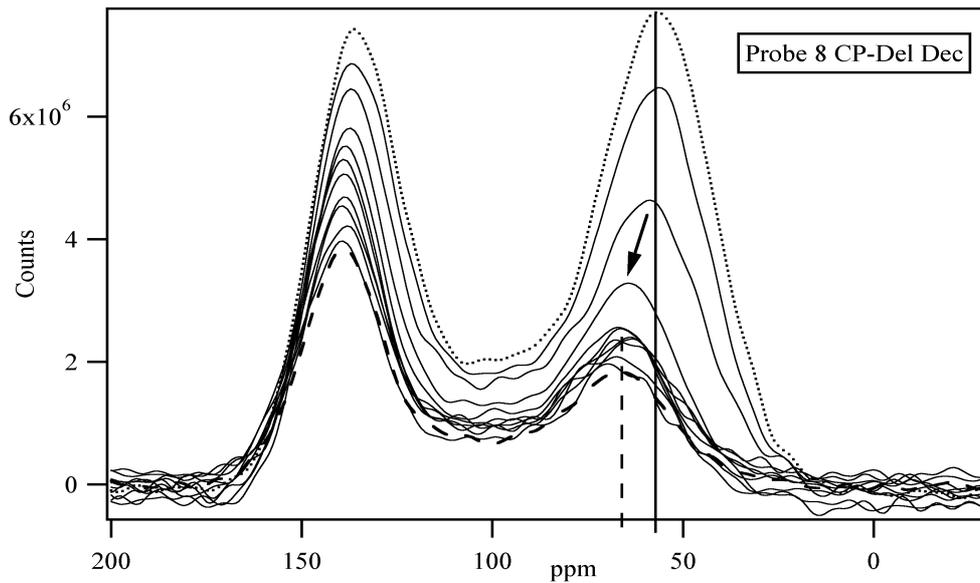


Abb. 4.28: Verlauf der Spektren mit zunehmender Delayzeit für Probe 8: monoton abnehmende Intensität, stärkere Abnahme des  $sp^3$ -Peaks und Verschiebung der  $sp^3$ -Peakposition, verdeutlicht mittels vertikaler Striche für kürzeste Delayzeit (10  $\mu$ s, gepunktete Kurve) und längste Delayzeit (240  $\mu$ s, gestrichelt)

Außerdem verschiebt sich die Peakpositionen des  $sp^3$ -Peaks mit zunehmender Delayzeit zu höheren ppm-Werten, was in Abbildung 4.28 durch zwei Striche entsprechend der  $sp^3$ -Peakposition bei der geringsten und der höchsten Delayzeit verdeutlicht wird. Erklärt wird dies durch die Annahme, daß der  $sp^3$ -Peak aus zwei Resonanzen mit geringfügig unterschiedlicher Peakposition besteht, nämlich jeweils protonierte und protonenferne Kohlenstoffatome - genau diese Anteile sollen ja auch mit diesem Experiment bestimmt werden. Wenn die Intensitäten dieser Resonanzen unterschiedlich stark abnehmen, so führt dies zu einer Verschiebung der Position des aus den beiden Resonanzen resultierenden Peaks. Abb. 4.28 zeigt nun eine für alle Spektren typische Verschiebung zu höheren ppm-Werten. Dies zeigt, daß der Resonanzpeak bei geringeren ppm-Werten schneller relaxiert, so daß der resultierende Peak mit zunehmender Delayzeit zu höheren ppm-Werten shiftet. Berechnungen des Resonanzspektrums von a-C:H - Schichten [Mauri 97] liefern für die protonierten  $sp^3$ -Kohlenstoffatome eine Peakposition bei geringeren ppm-Werten ( $\sim 53$  ppm) als für den nichtprotonierten  $sp^3$ -Anteil ( $\sim 78$  ppm). Es kann auch erwartet werden, daß die protonierten  $sp^3$ -Kohlenstoffatome schneller relaxieren, weil sie durch die nahen Protonen in ihrer Magnetisierung gestört werden und dadurch eher relaxieren.

Eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung der CP-Delayed-Decoupled-Meßserien ist jedoch, daß die Verwendung der CP-Meßtechnik keinen verfälschenden Einfluß auf die Spektren hat, insbesondere muß sichergestellt sein, daß sich die  $sp^2$  zu  $sp^3$ -Verhältnisse durch die CP-Messung nicht verändern. In den bisherigen Veröffentlichungen ist dies vereinzelt [Schwerk 93, Jäger 94] durch einen stichprobenartigen Vergleich von Messungen mit und ohne Kreuzpolarisation nachgeprüft worden, und es ist keine Abweichung für die Spektren mit und ohne CP gefunden worden.

Bei der Durchführung der Vergleichsmessungen im Rahmen dieser Arbeit mußte jedoch festgestellt werden, daß diese Voraussetzung nicht generell erfüllt ist, sondern als Sonderfall anzusehen ist. Es sind daraufhin für alle Proben auch Messungen ohne CP durchgeführt worden, die sog. Single-Puls (SP) - Messungen.

#### **4.5.4 NMR-Messungen ohne Kreuzpolarisation: SP**

Um für alle Proben den Einfluß der CP-Technik auf die Spektren, speziell auf das  $sp^2/sp^3$ -Verhältnis, zu untersuchen, sind die Proben auch ohne CP vermessen worden, sog. Single-Puls-Messungen (SP). Da die Messungen mit Kreuzpolarisation aufgrund der Anregung über die Protonen wesentlich höhere Intensitäten ergeben, verlängerte sich die Meßaufnahmezeit für die SP-Messungen wesentlich. Aus diesem Grunde konnten auch keine Delayed-Decoupling-Meßreihen ohne CP aufgenommen werden.

Abb. 4.29 zeigt nun die auf einen Scan normierten SP-Messungen im Vergleich der Schichten. Ähnlich wie in Abb. 4.27 für die CP-Messungen aufgefallen war, fallen auch hier die Proben 17 und 19 aus dem erstaunlich ähnlichen Verlauf aller Proben heraus, hier jedoch auch Probe 20 mit einer geringeren  $sp^3$ -Peakhöhe. Außerdem ist verwunderlich, daß von den beiden  $^{13}\text{C}$ -Proben 24 und 25 nur die Probe 25 eine höhere Intensität als die restlichen Proben zeigt, sie ist auf der rechten Abzisse aufgetragen.

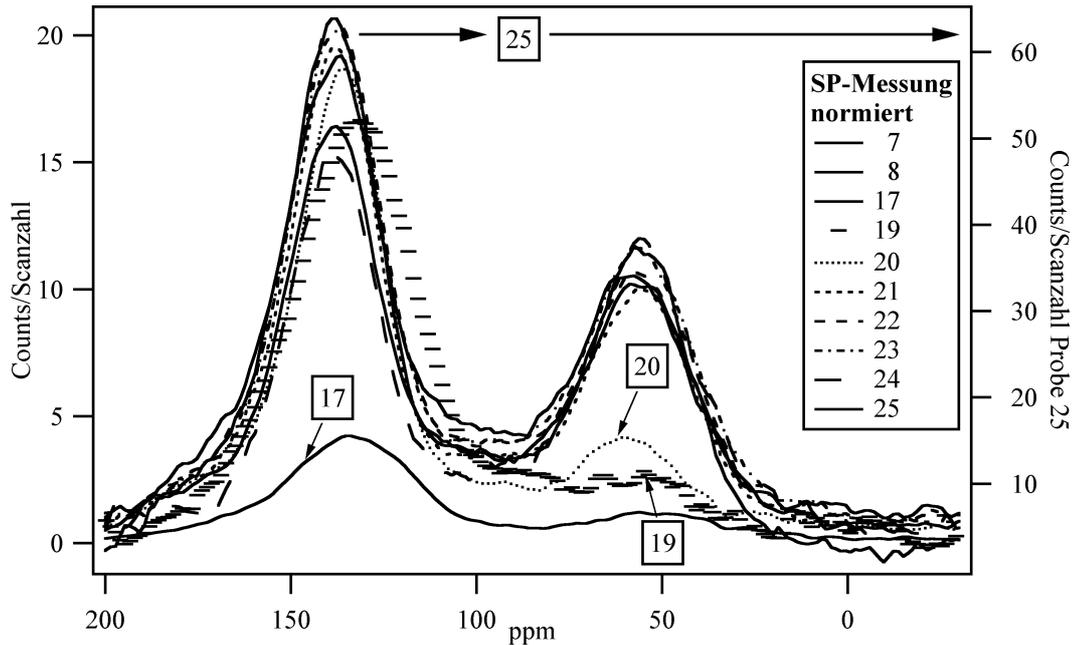


Abb. 4.29: Vergleich der mit der Scanzahl normierten SP-Spektren

Ein einfacher Vergleich von Spektren der Probenpaare gleicher Leitfähigkeit ist in Abb. 4.30 aufgetragen, auch hier sind die Spektren mit der Scanzahl normiert. Zum leichteren Vergleich der Peakhöhen sind für die Proben 17 und 24 die Spektren zusätzlich noch einmal in freier Skalierung (Index. "a.u.") eingefügt worden.

Es zeigt sich hier bereits, daß für Proben gleicher Leitfähigkeit das  $sp^2$  zu  $sp^3$  - Verhältnis nicht gleich ist, es treten je nach Probenpaar kleinere oder größere Unterschiede im Verhältnis auf. Die Probenpaare sind vertikal nach wachsender Leitfähigkeit sortiert. Die Frage, ob sich der Unterschied innerhalb der Probenpaare mit zunehmender Leitfähigkeit verstärkt, kann nur durch genaue Analyse der Spektren beantwortet werden, dies erfolgt in Kapitel 5.4. Darüberhinaus sind auch z.T. abweichende Peakpositionen zu beobachten. Die Probenpaare 22/17 und 24/25 zeigen deutlich unterschiedliche Intensitäten, wie schon aus Abb. 4.29 zu erwarten war.

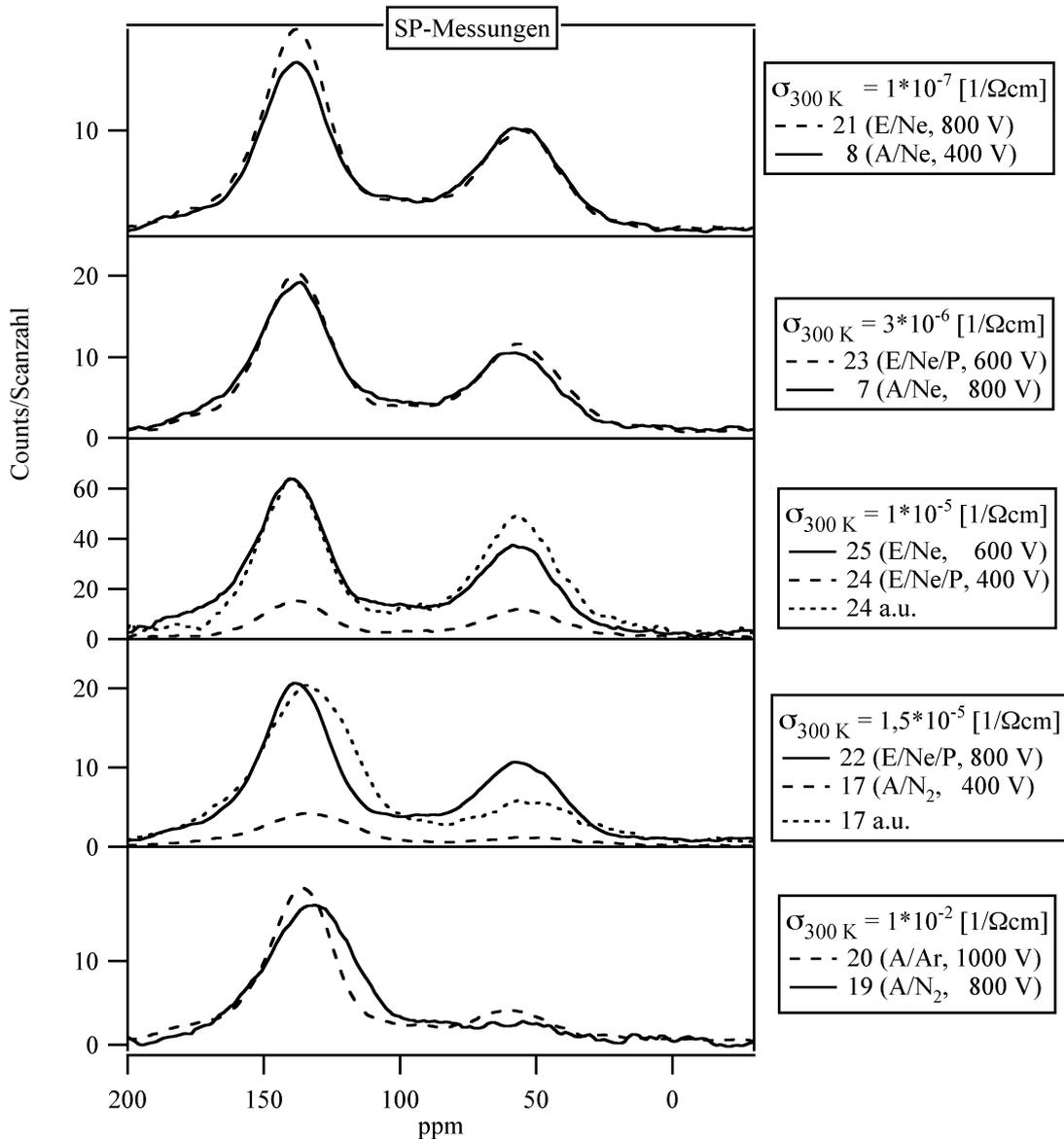


Abb. 4.30: Vergleich der SP-Spektren von Proben gleicher Leitfähigkeit

A: Acetylen, E: Ethylen, Ar: Argon, Ne: Neon, N<sub>2</sub>: Stickstoff, P: Phosphin

Einen ebenso überblicksartigen direkten Vergleich der Spektren zeigt die folgende Abbildung 4.31 für Proben mit variiertem Selbstspannung für das Ausgangsgas Ethylen. Da die eingesetzten Probenpulvermengen unterschiedlich sind, können die Intensitäten nur in etwa verglichen werden. Um den Einfluß der Variation der Herstellungsparameter auf das  $sp^2$  zu  $sp^3$ -Verhältnis für die dargestellten Spektren vergleichen zu können, ist in der Abb. 4.31 rechts eine zusätzliche Auftragung zu finden. Hier wurde durch freie Skalierung der Spektren die Intensität des  $sp^2$ -Peak für alle drei Spektren auf eine Höhe gesetzt. Diese Auftragung zeigt, daß eine zunehmende Biasspannung zu einer Abnahme der relativen  $sp^3$ -Intensität führt.

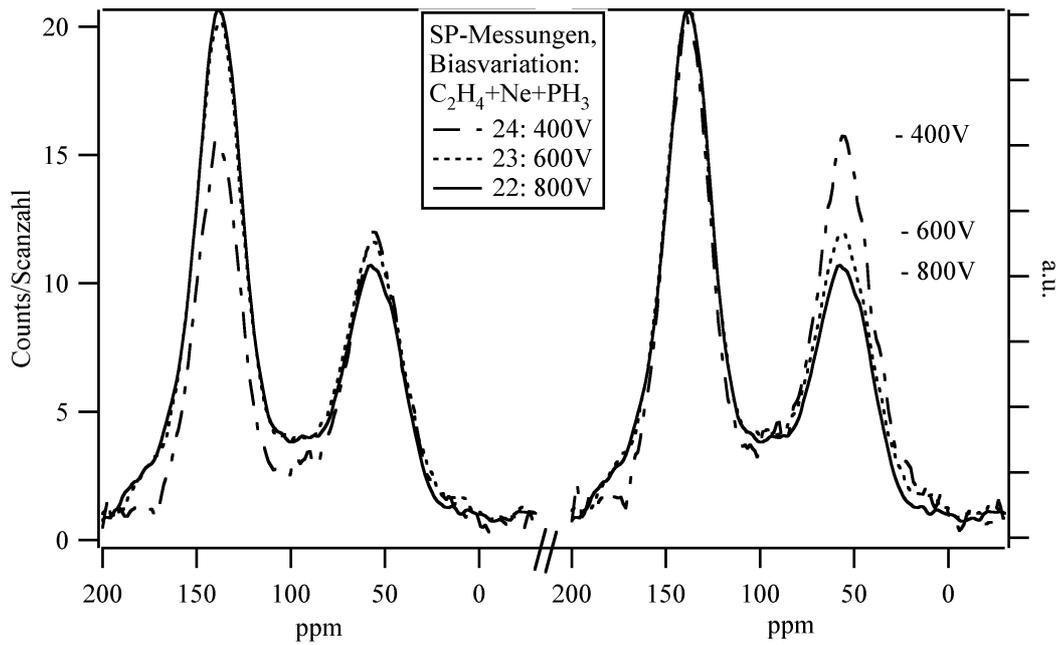


Abb. 4.31: Normierte SP-Spektren für Proben mit variiertes Biasspannung:

links:

direkter Vergleich  
der Intensität

rechts:

Skalierung auf  
gleiche  $sp^2$ -Intensität

Entsprechendes läßt sich für Acetylen mit den drei Proben 7, 8 und 25 aufzeichnen, die ebenfalls mit unterschiedlicher Biasspannung, aber ansonsten gleichen Parametern abgeschieden wurden. Dies ist in Abb. 4.32 aufgetragen, wobei wiederum auf der rechten Seite die Intensitäten dergestalt frei skaliert wurden, daß die Spektren in etwa eine gleiche  $sp^2$ -Peakintensität haben. Auch hier zeigt sich die Tendenz, daß zunehmende Biasspannung zu einer Vergrößerung des  $sp^2 : sp^3$ -Verhältnisses führt.

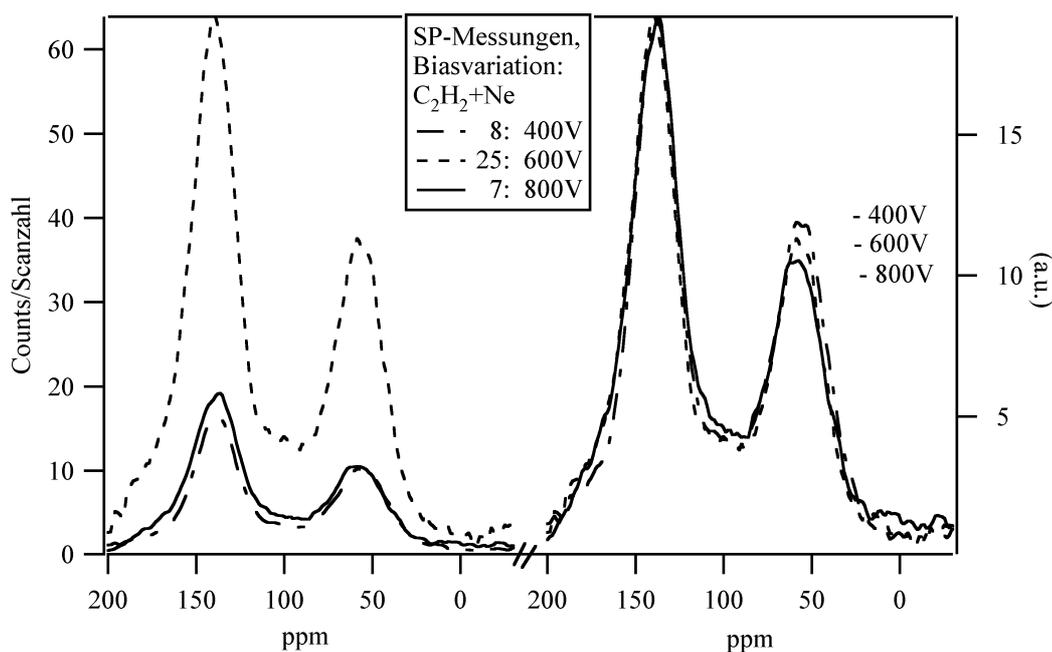


Abb. 4.32: Normierte SP-Spektren für Proben mit variiertem Biasspannung,  
 links: direkter Vergleich der Intensität      rechts: Skalierung auf gleiche  $sp^2$ -Intensität

Für eine genauere Bewertung der Spektren ist eine quantitative Analyse vonnöten, wie sie in Kapitel 5 anhand von Gaußfitfunktionen vorgenommen wird.

Werden jetzt für jede Probe die CP- und SP-Messungen verglichen, so sind sie in ihrer Intensität unterschiedlich. Dies liegt daran, daß ja in der CP-Messung eine Meßintensitätssteigerung erreicht wird, indem über die Protonen ein Magnetisierungstransfer auf die Kohlenstoffatome stattfindet, eben die Kreuzpolarisation (CP). Die Signalintensität ist also nicht nur von den vorhandenen Kohlenstoffatomen abhängig, sondern auch von den sie umgebenden Protonen. Sind die Kohlenstoffumgebungen in den Proben unterschiedlich, so ist auch die Signalverstärkung mittels CP nicht einheitlich. Die Steigerung der Signalintensität in der CP-Messung ist also nicht für alle Proben gleich, d.h. es variiert das Verhältnis CP- zu SP-Messung für die Proben. Dies zeigt sich auch im Vergleich der durchgeführten Messungen, wie in der Diskussion im Kapitel 5 gezeigt wird.

#### **4.5.5 NMR-Messungen ohne Kreuzpolarisation und ohne TOSS: MAS**

Nach den unerwartet aufgetretenen Schwierigkeiten durch den nicht zu vernachlässigenden Einfluß der Kreuzpolarisation auf das Meßergebnis sind zur Kontrolle außerdem Messungen durchgeführt worden, bei welchen nicht nur auf die CP-Technik, sondern auch auf die Unterdrückung der Seitenbanden (TOSS) verzichtet wurde.

Bei diesen Messungen zeigte sich zwar - wie zuvor bei CP- und SP-Messungen - ein ähnliches Verhalten der Probenintensitäten untereinander, wenn auch mit insgesamt geringerer Intensität. Jedoch ist bei allen Messungen im Bereich von etwa 90 ppm ein neuer Peak aufgetreten, der aus den bisherigen Messungen nicht bekannt war (Vgl. Abb. 4.33).

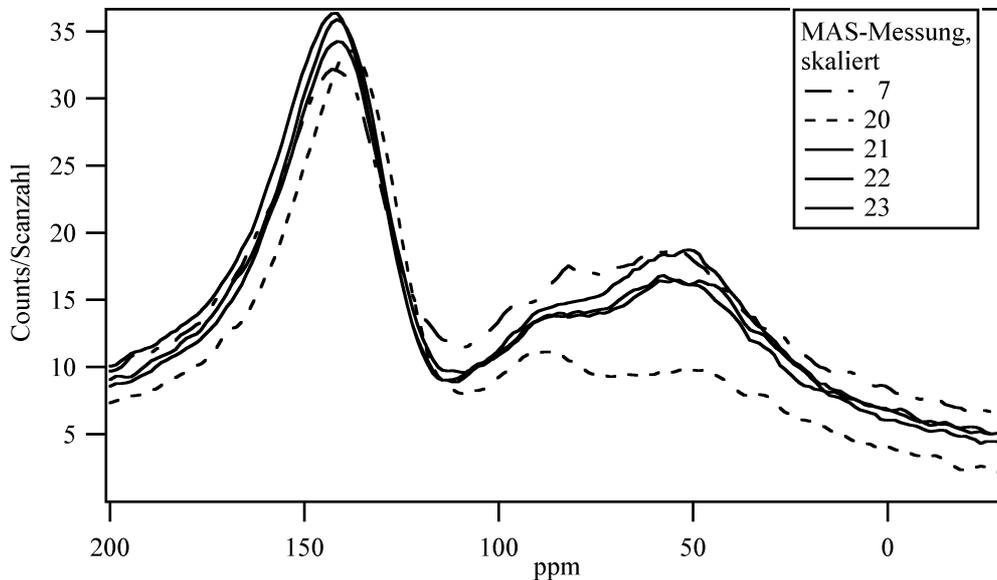


Abb. 4.33: MAS-Messungen (ohne TOSS) einiger Proben

Da es nun unterschiedliche Gründe für diesen neuen Peak geben konnte, die entweder experimentell oder tatsächlich in der Struktur der Proben begründet wären, wurden weitere Messungen durchgeführt.

Zunächst lag die Vermutung nahe, daß es sich um ein Rotationsseitenband einer der beiden Hauptpeaks handelt. Genau diese Rotationsseitenbanden werden mit der TOSS-Technik unterdrückt, welche in diesen Messungen ja nicht angewendet wurde. Da aber die Rotationsseitenbanden in einem von der Spinning-Frequenz abhängigen Abstand auftreten, sah der Peak zunächst doch wie ein Rotationsseitenband aus. Es wurde daraufhin die Rotationsfrequenz von 4 kHz auf 30 kHz erhöht. Diese Messungen können aufgrund der höheren Rotationsfrequenz nur in einem kleineren Rotor gefahren werden, so daß die Meßintensität wiederum geringer wird bzw. eine höheren Scanzahl akkumuliert werden muß. Nachdem der neue Peak auch in den 30 kHz-Messungen bei etwa 90 ppm aufgetreten ist (hier nicht gezeigt), war klar geworden, daß es sich nicht um ein Rotationsseitenband handeln konnte, da dieses bei einer veränderten Rotationsgeschwindigkeit seine Position hätte verändern müssen.

Dieser in den Messungen ohne TOSS neu aufgetretene Peak war insbesondere deshalb irreführend, da eine Analogie zu dem in der Theorie errechneten Peak für nicht-protonierte  $sp^3$ -Kohlenstoffatome vorliegt [Mauri 97]. Die dort simulierten NMR-Spektren für amorphen Kohlenwasserstoff zeigen für die  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Peaks jeweils protonierte und nicht-protonierte Anteile, wie die folgende Abbildung 4.34 zeigt. Insbesondere ist diesen Simulationen zufolge der  $sp^2_{H}$ -

Anteil vernachlässigbar, was dem Strukturmodell der leitfähigen, protonenarmen  $sp^2$ -konfigurierten Cluster entspricht.

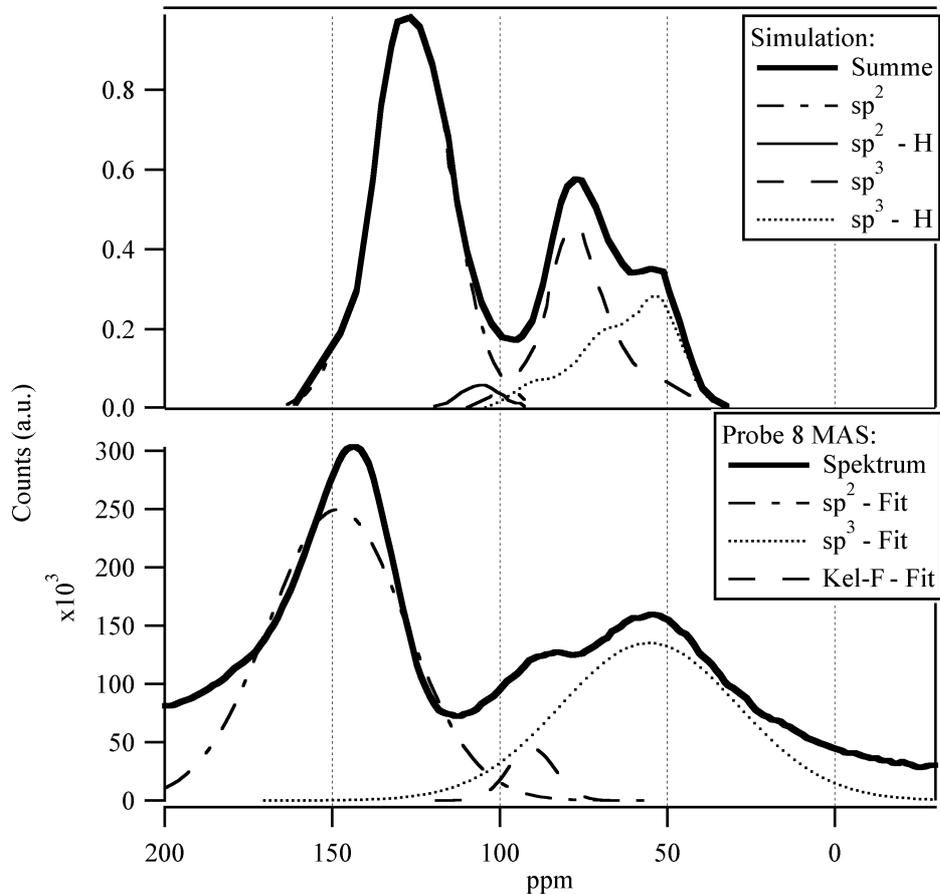


Abb. 4.34: Analogie von Kel-F-Rotorkappenpeak und  $sp^3_H$ -Peak aus der Theorie [Mauri 97]

Schließlich wurde jedoch klar, daß das Auffüllen des mit dem Pulver nicht zur Gänze gefüllten Rotors mit Teflonband (Kel-F, einem Fluor-Polymer) zum Auftreten des neuen Peaks geführt hatte. In den CP- und SP-Messungen relaxiert diese Resonanz sehr schnell durch Wechselwirkung mit dem Fluor. Dadurch tritt die Resonanz in diesen mit TOSS durchgeführten Messungen nicht als Peak auf, da sie während der TOSS-Sequenz wegrelaxiert ist. Das Dipol-Decoupling entkoppelt die Kohlenstoffatome von den Protonen, nicht vom Fluor, und kann dadurch nicht die vorzeitige Relaxation dieses neuen Peaks in den CP- und SP-Messungen verhindern. In der "schnellen" Messung ohne vorgeschaltete TOSS-Sequenz (vgl. Abb.2.4) kann diese Resonanz aber nachgewiesen werden. Das  $^{13}C$ -Signal des Kel-F ist sehr breit und relaxiert schnell, die Verbreiterung kommt aber im Gegensatz zu den  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Peaks durch die Kopplung zum Fluor zustande und nicht durch eine Verteilung der chemischen Verschiebung.

Die Messungen sind in kleineren Rotoren und ohne Zusatz von Teflonband an 5 Proben bei 30 kHz Rotorfrequenz wiederholt worden und zeigen den neuen Peak bei 90 ppm nicht, wie die folgende Abb. 4.35 verdeutlicht. Ein Vergleich mit den entsprechenden SP-Spektren (Abb.

4.29) zeigt, daß die MAS-Spektren stärker verrauscht sind, obwohl mehr Scans durchgeführt wurden (vgl. Tabelle 4.5). Dies liegt darin begründet, daß ein Rotor mit geringerem Fassungsvermögen verwendet wurde. Trägt man die jeweiligen Spektren einer Probe gegeneinander auf (hier nicht gezeigt), so wird deutlich, daß das  $sp^2$  zu  $sp^3$  - Verhältnis - wie schon beim Vergleich der CP- zu den SP-Spektren - wiederum zuungunsten des  $sp^3$ -Peaks verschoben wird. Eine genauere Darstellung und Diskussion findet sich in dem Kapitel 5.4.

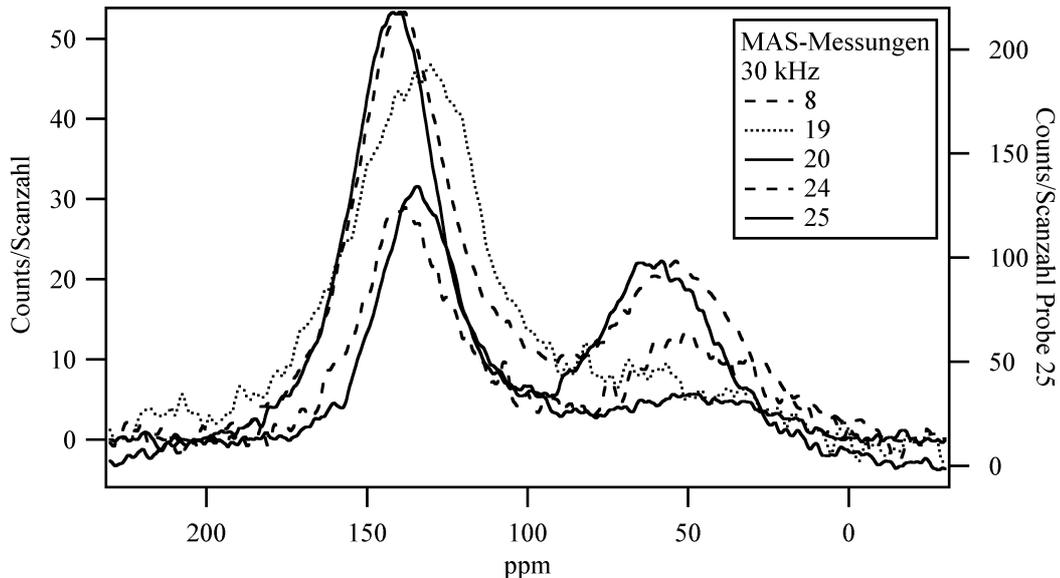


Abb. 4.35: MAS-Messungen bei 30 kHz ohne Zusatz von Teflon

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die eingesetzten Techniken CP und TOSS das  $sp^2$  zu  $sp^3$  - Verhältnis der einzelnen Proben verändern, aber keine Unterdrückung von etwaigen weiteren Resonanzen zur Folge haben.

#### 4.5.6 2D-Messungen

Der Einsatz der  $^{13}\text{C}$ -markierten Proben war vor allem in der Hoffnung geschehen, daß es mit der höheren Signalintensität möglich werden würde, sog. 2D-Messungen an den Proben durchzuführen. Leider hat es sich im Laufe der Messungen herausgestellt, daß auch die Intensität dieser Proben nicht für eine längere und damit aussagekräftige 2D-Messung ausreicht. Lediglich ein Meßlauf übers Wochenende konnte realisiert werden. Diese in Abb. 4.36 gezeigte Messung weist in der waagerechten Dimension ein normales CP-Spektrum auf und in der senkrechten Dimension ein  $^1\text{H}$ -Spektrum. Letzteres ist ein Maß für die Mobilität der einzelnen  $^1\text{H}$ -Spezies. Die Breite des  $^1\text{H}$ -Spektrums ist dabei ein Hinweis auf eine geringe Mobilität der  $^1\text{H}$ -Spezies in den  $\alpha$ -C:H-Schichten. Die an  $sp^2$  und  $sp^3$  gebundenen Protonen zeigen jedoch keine nennenswerten Unterschiede.

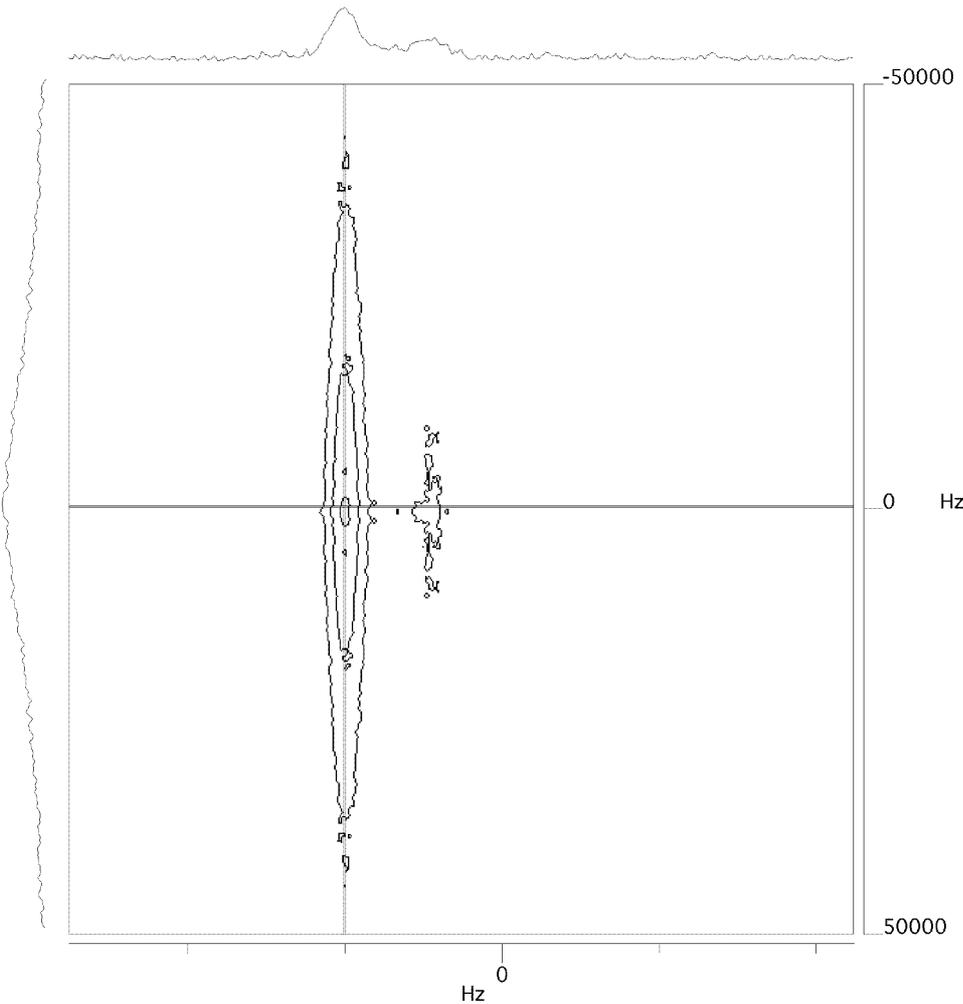


Abb. 4.36: 2D-Messung an Probe 25

## **5. Diskussion**

Im nun folgenden Kapitel soll die Frage geklärt werden, ob der Fremdstoffzusatz ( $\text{PH}_3$ , TMB,  $\text{NH}_3$ ) sich in seinem Einfluß auf die Schichteigenschaften von den anderen Parameterveränderungen qualitativ dergestalt unterscheidet, daß hieraus ein Hinweis für eine Dotierung der Schichten erwächst. Dazu werden die unterschiedlichen Aspekte anhand der Meßergebnisse zunächst einzeln diskutiert und abschließend zusammen bewertet. Die Aspekte, unter denen der Einfluß der Fremdstoffe betrachtet wird, umfassen dabei den Beitrag der Gasflussmengen, insbesondere des Wasserstoffs, auf die beobachteten Schichtveränderungen, die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nebst Diskussion der Leitfähigkeitsmodelle, desweiteren die Korrelation von elektrischen und optischen Parametern, sowie schließlich die Ergebnisse der Kernspinresonanzmessungen (NMR). Hierbei nimmt die Frage nach dem Strukturmodell der leitfähigen,  $\text{sp}^2$ -koordinierten Cluster in einer isolierenden, vornehmlich  $\text{sp}^3$ -koordinierten Matrix eine zentrale Rolle ein.

### **5.1 Einfluß der Gasflüsse auf die Schichteigenschaften**

#### **5.1.1 Fremdstoffe**

Bei der klassischen Dotierung erwächst der Einfluß des Dotierstoffes aus seiner Anwesenheit im Strukturverbund des Materials. Aufgrund der vom Kristall abweichenden Bindungswalenz werden die elektronischen Eigenschaften des Materials verändert. Für die im Rahmen dieser Arbeit ins Plasma eingebrachten Fremdstoffe soll deshalb untersucht werden, ob der beobachtete Einfluß der Fremdstoffe auf die Schichteigenschaften nicht vielmehr auf die Anwesenheit der Fremdgase während der Herstellung zurückzuführen ist anstatt auf den tatsächlichen Einbau in das Material.

In Kapitel 4 wurde bereits der Zusammenhang zwischen dem ins Plasma eingebrachten Borkonzentrationsfluß und der in den Schichten nachgewiesenen Borkonzentration besprochen (vgl. Abb. 4.1). Wird dies nun mit den in der Arbeitsgruppe vorangegangenen Dotierversuchen mit Phosphor verglichen, so ergibt sich das in der folgenden Abbildung aufgetragene Bild (Abb. 5.1), in der die Gaszuflüsse, die Fremdstoffkonzentrationen und die Raumtemperatur-Leitfähigkeit aufgetragen sind. Es wurden beim Zusatz von Trimethylboran (TMB) zwar geringere Gasflüsse als bei der Einbringung von Phosphor verwandt, jedoch gibt es einen Bereich, in dem sich die Werte überlagern.

Aufgetragen ist zunächst die Konzentration der Fremdstoffe in der Schicht gegenüber dem Zufluß der entsprechenden Gase ins Plasma (Abb. 5.1 oben). Hieraus ist ersichtlich, daß bei TMB schon geringere Gasflüsse zu einer höheren Konzentration in der Schicht führen als bei Phosphor.

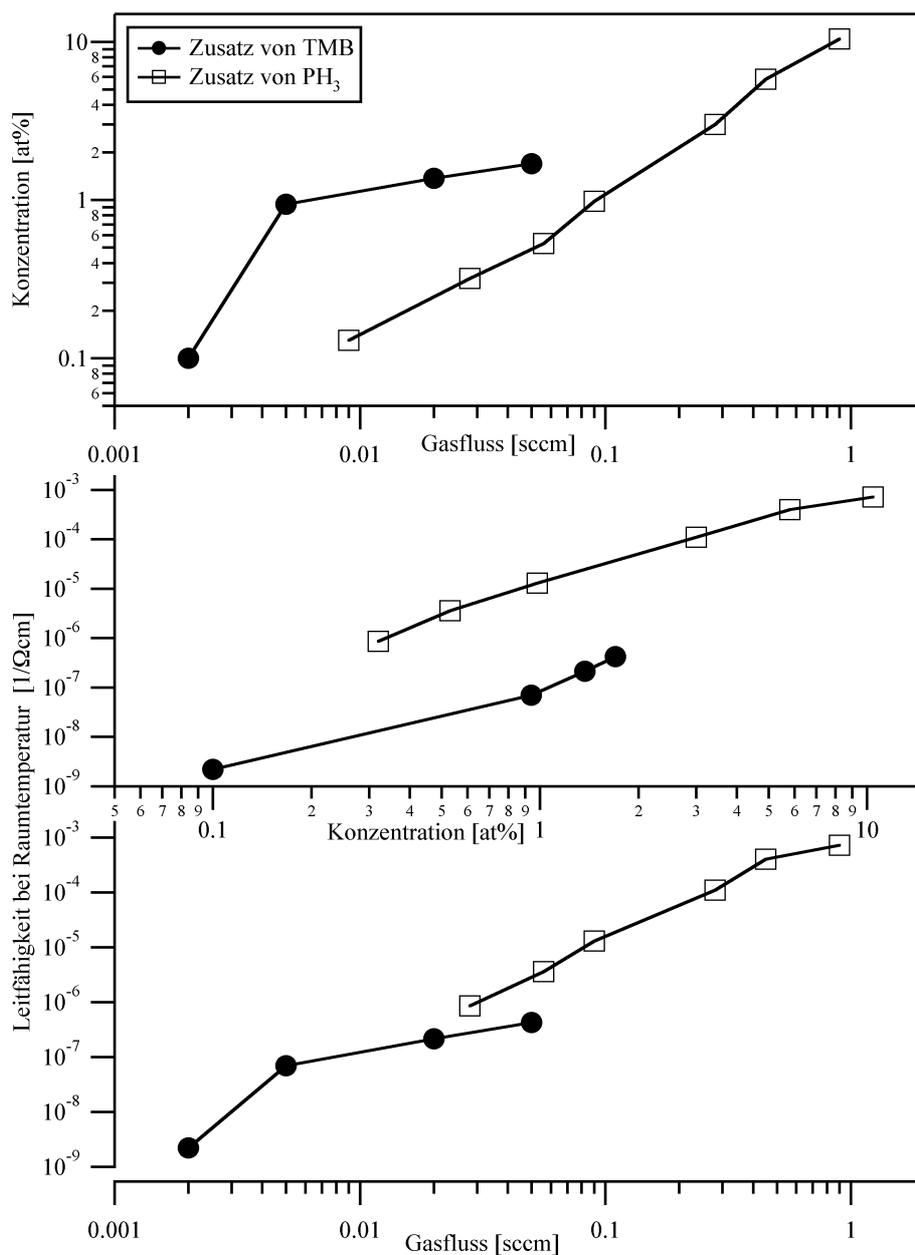


Abb. 5.1: Gasflüsse, Fremdstoffkonzentrationen und RT-Leitfähigkeit für Bor- und Phosphorzusatz

Die Auftragung der Raumtemperatur-Leitfähigkeit gegen die Konzentration (Abb. 5.1. Mitte) zeigt jedoch, daß bei Phosphor schon geringere Konzentrationen zu einer höheren Leitfähigkeit führen als bei TMB. Die Abb. 5.1. (unten) zeigt dann die Korrelation des Gasflusses mit der Leitfähigkeit, die für beide Fremdgaszusätze ein einheitliches Verhalten zeigt.

Wird nun die Güte der Korrelation für alle in der Arbeitsgruppe verwendeten Fremdgaszusätze untersucht, so zeigt sich auch hier, daß die Leitfähigkeit besser mit dem Gasfluß im Plasma korreliert als mit der Fremdstoffkonzentration in der Schicht (Abb. 5.2).

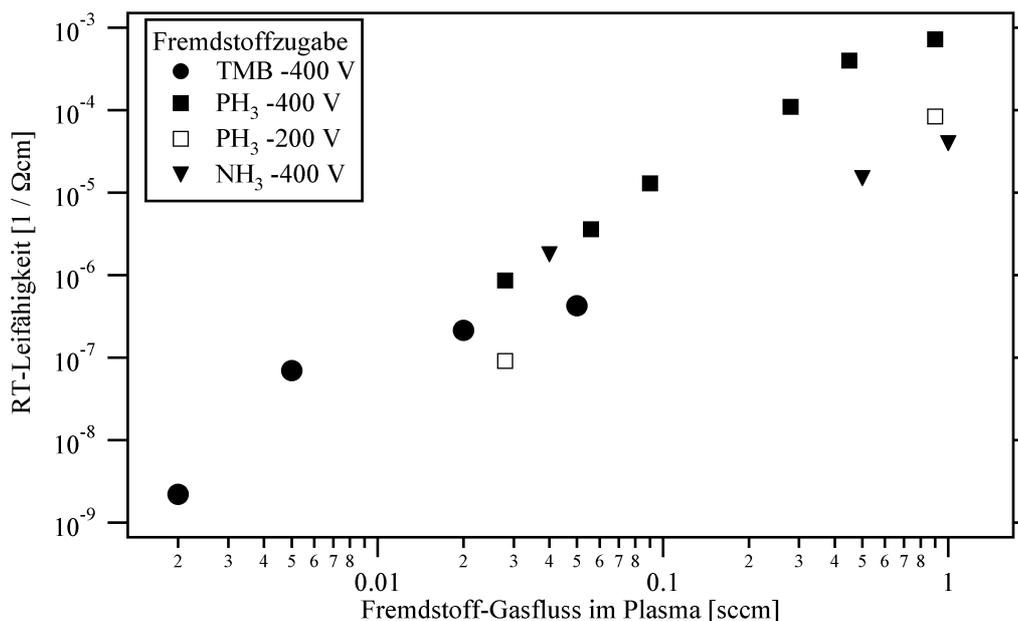


Abb. 5.2: Korrelation der Leitfähigkeit vs. Fremdstoffgasfluss

Dies konnte in der vorliegenden Arbeit beim Zusatz von Bor auch für die anderen Schichteigenschaften beobachtet werden: sie korrelieren besser mit dem Gasfluß zum Plasma als mit der Konzentration in der aufgebauten Schicht. Dies gilt neben der bereits gezeigten Raumtemperatur-Leitfähigkeit auch für die Depositionsrate, für die Tauc-Bandlücke und für das Zustandsintegral (vgl. Kapitel 4.4).

Der Einfluß der Fremdstoffe auf die Schichteigenschaften ist also weniger auf die Art und Menge des Einbaus der Fremdstoffe in die Schicht zurückzuführen als auf das Vorhandensein der Fremdgase während der Herstellung. Die Veränderung der Schichteigenschaften durch den Zusatz der Fremdstoffe wird also durch dessen Präsenz im Plasma bewirkt. Dies ist ein klarer Unterschied zur klassischen Dotierung.

Da bei der Zumischung der Fremdstoffe ja auch Wasserstoff in das Plasma eingebracht wird ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{TMB} = \text{B}(\text{CH}_3)_3$ ), muß diskutiert werden, ob der Einfluß der Fremdstoffe durch ihre Anwesenheit im Plasma nicht auf die Veränderung des H-Gehalts im Plasma zurückzuführen ist.

### 5.1.2 Wasserstoffgas

Die Zugabe von molekularem Wasserstoff führt zu einem dem TMB-Zusatz entgegengesetzten Einfluß auf die Schichteigenschaften. So wird mit steigendem  $\text{H}_2$ -Gaszusatz die Depositionsrate geringer, die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur sinkt wie auch das Zustandsintegral, analog wird die Bandlücke (Taucgap) größer. Erwähnt werden muß in diesem Zusammenhang, daß der Zusatz von molekularem Wasserstoff bei hohen Biasspannungen ( $> 1000 \text{ V}$ ) zu einem ver-

änderten Verhalten führt: Wie in Abb. 4.10 zu sehen ist, steigt die Leitfähigkeit über den Wert der Schicht ohne H<sub>2</sub>-Zusatz, andererseits fällt in Abb. 4.5 die Depositionsrates bei Steigerung der Biasspannung entgegen dem Trend wieder ab. Dies muß als ungeklärt (möglicherweise Artefakt) betrachtet werden, da auch in der Praxis der Diamantherstellung ein hoher Wasserstoffgasfluß eingesetzt wird, um die sp<sup>2</sup>-Anteile durch Sputtern zu minimieren [Petrich 89].

Um zu verdeutlichen, daß der Einfluß der Fremdgase zum Plasma nicht auf den Anteil des Wasserstoffs im Fremdgas zurückzuführen ist, wurde in der folgenden Tabelle 5.1 der Einfluß einer steigenden Fremdgaszugabe zum Plasma aufgelistet.

	 NH <sub>3</sub> -Gaszusatz	PH <sub>3</sub> -Gaszusatz	TMB-Gaszusatz	H <sub>2</sub> -Gaszusatz
Depositionsrates	[Hammer 92] 	[Hammer 92] 	(Abb. 4.2) 	(Abb. 4.4) 
RT-Leitfähigkeit	[Hammer 92] 	[Hammer 92] 	(Abb. 4.7) 	(Abb. 4.8) 
Tauc-Bandlücke	[Hammer 92] 	[Hammer 92] 	(Abb. 4.25) 	(Abb. 4.23) 
Zustandsintegral	[Hammer 92] 	[Hammer 92] 	(Abb. 4.26) 	(Abb. 4.24) 

Tabelle 5.1: Einfluß von Fremdgas- und H<sub>2</sub>-Zusatz zum Plasma auf die Schichteigenschaften

Wird dem Plasma kein molekularer Wasserstoff zugeführt, sondern der Anteil an Wasserstoff durch die Variation des Wasserstoffanteils im CH-Gas erhöht, dann zeigt sich der gleiche Effekt wie beim direkten Zusatz von H<sub>2</sub> ins Plasma: steigender H-Anteil im CH-Gas mindert die Depositionsrates, unabhängig davon, ob dem Plasma Neon beigemischt wird oder nicht (Abb. 4.6); ebenso wird hierdurch die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur mit und ohne Neon vermindert (vgl. Abb. 4.9).

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, daß der Einfluß der Fremdstoff zwar auf deren Anwesenheit im Plasma zurückzuführen ist, aber nicht durch den Anteil an Wasserstoff bedingt ist. Bevor in den folgenden Abschnitten untersucht wird, ob sich der Einfluß der Fremdgase qualitativ überhaupt von den anderen Parameteränderungen während der Herstellung unterscheidet, soll kurz der Einfluß der wichtigsten Parametervariation - der Variation der Selfbiasspannung - zusammengefaßt werden.

### **5.1.3 Vergleich zum Einfluß der Selfbiasspannung**

Die Untersuchung des Einflusses der Biasspannung zeigt die von den bisher untersuchten Schichten bekannten Ergebnisse. Eine Steigerung der Selfbiasspannung vergrößert die Depositionsratesrate unabhängig davon, ob dem Plasma molekularer Wasserstoff, die Borverbindung TMB oder kein Fremdgas zugegeben wird (vgl. Abb. 4.3). Ebenso führt die Biassteigerung zu einer Vergrößerung der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur (vgl. Abb. 4.10). Im Bereich der optischen Parameter zeigt sich, daß steigende Biasspannung die Bandlücke verringert (vgl. Abb. 4.21) bzw. das Zustandsintegral vergrößert (vgl. Abb. 4.22).

Als neues Ergebnis ist hier einzureihen, daß eine Steigerung der Selfbiasspannung sich auch strukturell niederschlägt. Steigende Bias verändert das  $sp^2 : sp^3$  - Verhältnis zugunsten des  $sp^2$ -Anteils (Abb. 4.31, Abb. 4.32 und Abb. 5.15 im späteren Abschnitt 5.4).

Dies steht in Übereinstimmung mit der Theorie, in der die leitfähigen  $sp^2$  - Cluster als Strukturmerkmal für die Schichteigenschaften bestimmend sind. Für die elektrische Leitfähigkeit ist der Abstand zwischen den Clustern der entscheidende hemmende Part. Wird der  $sp^2$ -Anteil in der Schicht erhöht, so steigt die Leitfähigkeit. Durch mehr oder größere Cluster in der Schicht wird der Abstand zwischen den Clustern verringert, sodaß der Hopping-Prozeß der Ladungsträger zwischen den Clustern erleichtert wird. Je mehr Cluster vorhanden sind, um so mehr Zustände am Fermi-niveau liegen vor, was den Anstieg des Zustandsintegrals als relativem Maß hierfür erklärt. Sind die Cluster einfach größer, verhält es sich genauso.

### **5.2 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit**

Da die Leitfähigkeit durch der Einsatz der Fremdgase während der Herstellung stark verändert werden kann, stellt sich die Frage, ob dies in einer anderen Art und Weise geschieht als durch die Variation anderer Prozeßparameter. Deshalb wird im Folgenden die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit genauer betrachtet und anhand eines Modells zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit untersucht, ob sich die Schichten mit Fremdstoffzusatz in ihrem Verhalten von denen ohne Fremdstoff unterscheiden.

Der Vergleich der Modelle zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, welcher in Kapitel 4 bereits begonnen wurde, soll dazu vertieft werden. Das für amorphe Materialien meist diskutierte Modell ist das Variable-Range-Hopping Modell (VRH) von Mott-Davis [Mott 79], welches das Verhalten der Leitfähigkeit klassischer Halbleiter wie Silicium für kleine Temperaturen (unterhalb Raumtemperatur) beschreibt. Dabei werden Ladungsträger thermisch aktiviert und tunneln über eine Hoppingdistanz zum nächsten Zustand gleicher Energie. Bei steigender Temperatur stehen dem Ladungsträger mehr Phononen zur Verfügung, sodaß leicht ein Zustand gleicher Energie gefunden werden kann und das Hopping immer zum nächsten Zustand ("nearest neighbour hopping" anstatt VRH) stattfindet, wobei die Aktivierungsenergie konstant wird [Mott 79].

Werden die Aussagen der VRH-Theorie jedoch mit den experimentellen Ergebnissen verglichen, zeigt sich eine Reihe von Widersprüchen. Zunächst findet sich keine konstante Aktivierungsenergie, weder für die hier noch für alle bisher in der Arbeitsgruppe untersuchten Schichten, wie bereits in Kapitel 4 mit der Abb. 4.11 exemplarisch gezeigt wurde. In einer vorangegangenen Dissertation [Helmbold 93] war außerdem gefunden worden, daß Schichten ein dem VRH entsprechendes Verhalten für Temperaturen bis 500 K zeigen, also weit über Raumtemperatur hinaus und damit bis in einen Bereich hinein, in dem nearest-neighbour-hopping dominieren sollte.

Darüber hinaus stehen die experimentell erhaltenen Ergebnisse in Widerspruch zu den die Leitfähigkeiten beschreibenden Formeln, wenn die Abhängigkeit der Parameter  $\sigma_{0,VRH}$  und  $T_{0,VRH}$  von den Größen Lokalisierungsgröße  $\xi$  und Zustandsdichte am Fermi-Niveau  $N(E_F)$  betrachtet wird. Wie anhand der Formeln (2.3) und (2.4) sichtbar ist, sollte eine Veränderung von  $\xi$  oder  $N(E_F)$  die Größen  $\sigma_{0,VRH}$  und  $T_{0,VRH}$  entgegengesetzt beeinflussen, die experimentellen Werte zeigen jedoch, daß sich die beiden VRH-Parameter gleichsinnig korreliert verändern. Diese Korrelation wird noch deutlicher, wenn nicht die VRH-Parameter ( $\sigma_{0,VRH}$  und  $T_{0,VRH}$ ) zum Exponenten 0,25 aufgetragen werden, sondern die zum tatsächlichen Exponenten  $p$  ermittelten Parameter  $T_{0,p}$  und  $\sigma_{0,p}$  (nach Hill, Gleichung 2.5). Abbildung 5.3 zeigt dies für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben. Die Korrelation tritt für alle Schichten auf und ist unabhängig vom Einsatz der sogenannten "Dotiergase".

Hierbei trägt die Auftragung der Form  $T_{0,p}/1500$  K dem experimentellen Befund Rechnung, daß sich die Extrapolation der Leitfähigkeitsverläufe aller Schichten bei der charakteristischen Temperatur 1500 K treffen. Mit anderen Worten: bei 1500 K ist die Leitfähigkeit für alle Schichten in etwa  $1 \text{ (cm)}^{-1}$ , wenn man die experimentellen Werte extrapoliert [Helmbold 95].

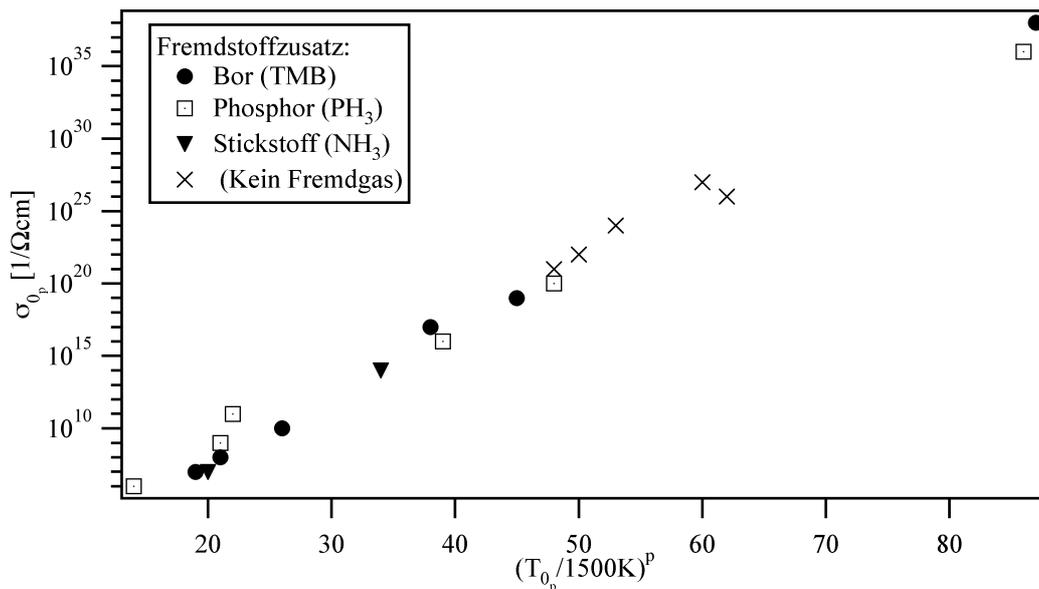


Abb. 5.3: Korrelation der Parameter  $\sigma_{0,p}$  und  $T_{0,p}$

Ein weiterer Widerspruch wird deutlich, wenn typische Werte für die Phononenfrequenz  $\nu_{ph}$  (im Bereich  $10^{11}$  bis  $10^{13}$  Hz) und experimentelle Werte für  $T_{0_{VRH}}$  und  $\nu_{0_{VRH}}$  gewählt werden, da sich daraus unrealistische Werte für  $N(E_F)$  ( $> 10^{23} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ) sowie  $a_0$  ( $< 0,1 \text{ \AA}$ ) ergeben. Solcherart Widersprüche finden sich nicht in dem Modell von Shimakawa et al, welches im folgenden beschrieben werden soll.

Das Multiphononhoppingmodell wurde von Shimakawa und Miyake für amorphe Kohlenwasserstoffschichten entwickelt und beschreibt das Leitfähigkeitsverhalten als thermisch aktiviertes Hopping von Ladungsträgern [Shimakawa 88, Shimakawa 89]. Dabei müssen die Ladungsträger von mehreren Phononen (Multiphonon) gleicher Frequenz  $\nu_s$  angeregt werden.

Für die Leitfähigkeit eines allgemeinen Hüpfprozesses von  $n_c$  Ladungsträgern über einen Hüpfabstand  $R$  gilt allgemein [Mott 79]

$$\sigma_{dc}(T) = n_c (eR)^2 \nu_{min} / 6 kT \quad (5.1)$$

(mit der Hüpftrate  $\nu_{min}$ , mittlerer Hüpfabstand  $R$ ,  $n_c$  = Anzahl Ladungsträger).

Zur Bestimmung der Hüpftrate  $\nu_{min}$  wenden Shimakawa und Miyake einen Formalismus eines Multiphonon-Hoppingprozesses mit schwacher Elektron-Gitter-Kopplung [Shimakawa 88] an, also für einen Übergang, in dem  $m$  Phononen der Energie  $h \nu_s$  absorbiert werden. Unter der Voraussetzung, daß die Frequenz  $\nu_s$  im Ausgangs- und Endzustand gleich und klein ist, nämlich

$$T_s = h \nu_s / k \ll T \quad (\text{mit } T_s \text{ als Phonontemperatur}), \quad (5.2)$$

hat Mott eine Übergangswahrscheinlichkeit hergeleitet, die er mit der minimalen Hüpftrate  $\nu_{min}$  gleichsetzt [Mott 79]:

$$\nu_{min} \sim \exp(-m) \cdot (T / T_s)^m, \quad (5.3)$$

wobei die Größe  $m$  ein Maß für die Kopplung der Zustände darstellt. In diesem Fall kann  $\nu_{min}$  durch die Energie der 0-Phononen-Absorption  $E_0$  und den Stokes-Shift  $S$  beschrieben werden:

$$m = \ln(2 S / E_0) - 1 + S / 2 E_0. \quad (5.4)$$

Shimakawa und Miyake gehen von einem Elektronen-Hoppingprozeß zwischen  $sp^2$ -koordinierten Clustern aus und nehmen an, daß die Ladungsträger am effektivsten an Phononen der Energie  $E = kT_s = (a_0 / \lambda) \cdot kT_D$  an den Ladungsträger koppeln ( $a_0$ : mittlerer Gitterabstand,  $\lambda$ : Lokalisierungslänge des Elektrons,  $T_D$ : Debye-Temperatur), d.h. es gilt:

$$T_s = (a_0 / \lambda) \cdot T_D. \quad (5.5)$$

Berechnet man die Anzahl der Ladungsträger nach  $n_c = N(E_F) kT$ , so ergibt sich aus (5.2) und (5.3) die exponentielle Abhängigkeit

$$\sigma(T) = a \cdot T^m \quad (5.6)$$

welche den Parameter  $m$  und die Konstante  $a$  beinhaltet, wobei  $m$  der Anzahl der beteiligten Phononen entspricht. Shimakawa und Miyake schätzen die Clustergröße in dem von Ihnen untersuchten amorphen Kohlenstoff auf 6 nm und erhalten mit einem angenommenen Gitterabstand von 0,15 nm experimentelle Werte von  $m = 15 - 17$  für die Anzahl der beteiligten Phononen.

Die Meßwerte der im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Schichten können mit diesem Ansatz mit großer Güte angepaßt werden, wie schon Abb. 4.15 zeigte und wie in Abb. 5.4 anhand einer größeren Auswahl an Schichten nochmal verdeutlicht wird.

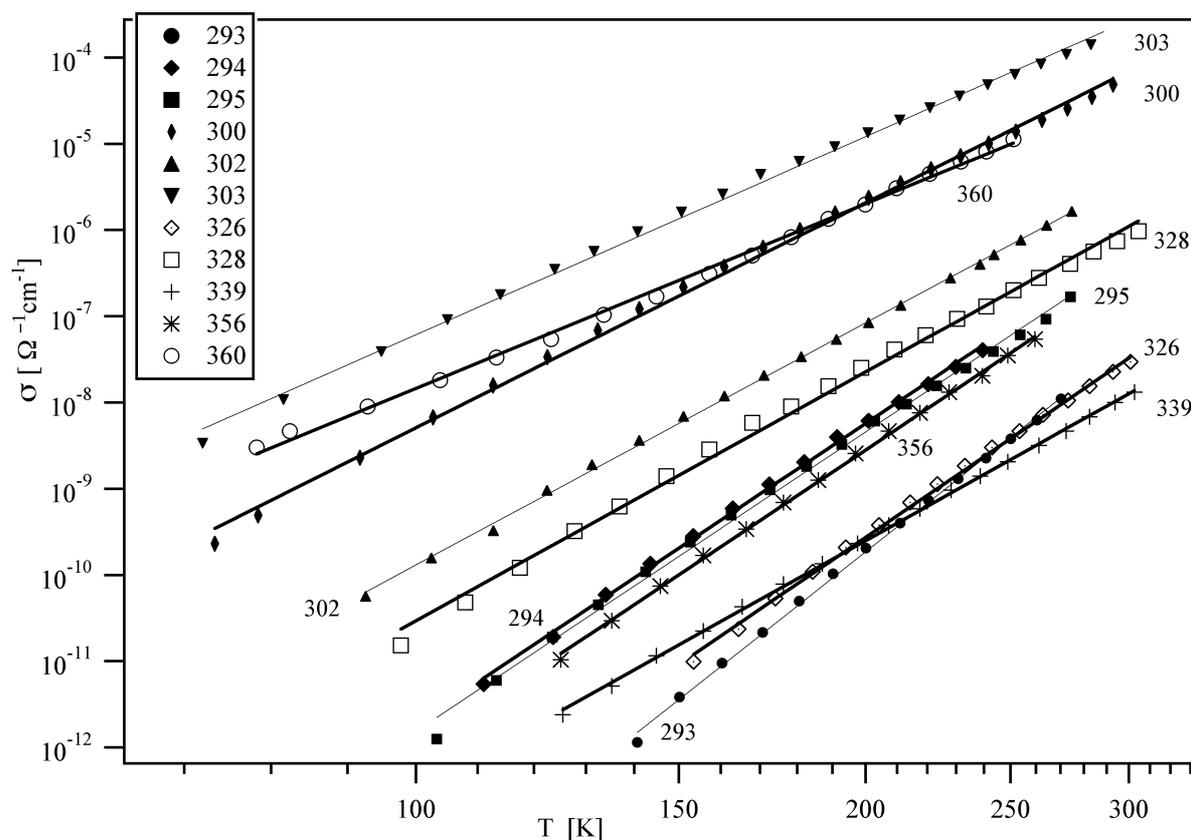


Abb. 5.4: Anpassung der Leitfähigkeit vs. Temperatur mittels des Multiphononhoppingmodells

Eine genauere Betrachtung der doppeltlogarithmischen Auftragung zeigt eine geringe systematische konvexe Krümmung fast aller Kurven. Wird die Abweichung der Shimakawa-Anpassung gegen die Temperatur aufgetragen, so zeigen sich für die Schichten unabhängig von der Biasspannung ähnliche Verläufe, wie die folgende Abbildung 5.5 deutlich macht. Dabei zeigt die Probe 360 allerdings einen eher gegenläufigen Verlauf, der sich schon in Abb. 5.4 erkennen läßt. Die Abweichungen liegen für Schichten unterschiedlicher Biasspannungen bei der Herstellung im gleichen Größenordnungsbereich und zeichnen sich auch für die Schichten unter Fremdstoffzusatz nicht andersartig aus.

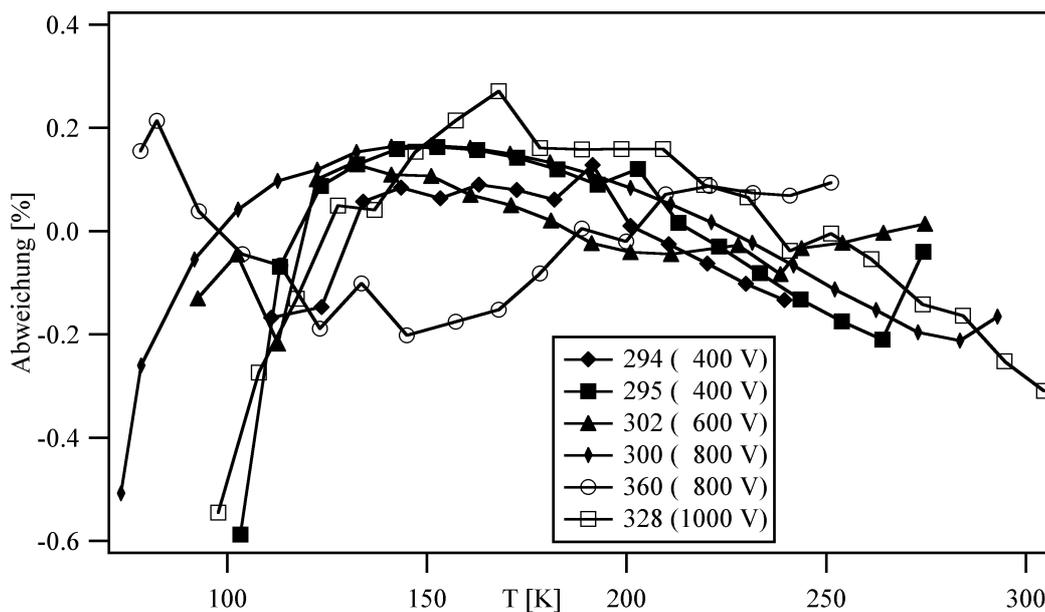


Abb. 5.5: Systematische Abweichung der Shimakawa-Auftragung

In der folgenden Tabelle 5.2 sind die für das Multiphononhopping ermittelten Parameter  $a$  und  $m$  aufgelistet.

#	Gase [sccm]	Bias [-V]	$a$ [ $\text{cm}^{-1} \text{K}^{-p}$ ]	$m$
293	Ethen+Neon+0,0051 TMB	400	5,70E-42	13,69
294	Ethen+Neon+0,02 TMB	400	8,90E-33	10,3
295	Ethen+Neon+0,05 TMB	400	1,30E-37	12,9
300	Ethen+Neon+0,05 TMB	800	1,20E-31	10,9
302	Ethen+Neon+0,05 TMB	600	2,90E-29	9,3
303	Ethen+Neon+0,05 TMB	1000	3,30E-23	7,6
360	Toluol+Neon	800	9,10E-24	7,56
326	Ethen+Neon+60 H <sub>2</sub>	815	2,60E-38	12,1
328	Ethen+Neon+58 H <sub>2</sub>	1000	4,10E-31	9,86
339	Ethan	800	2,40E-33	9,97
356	p-Xylol+Neon	400	5,90E-37	12,01
*	a-C		3,30E-52	17,23
*	a-C		9,81E-44	14,9

Tabelle 5.2: Multiphononhopping-Parameter  $a$  und  $m$  für eigene Schichten und für [Shimakawa 88] (mit \* gekennzeichnet)

Werden die beiden Parameter  $a$  und  $m$  gegeneinander aufgetragen, so zeigt sich auch hier eine Korrelation der beiden Werte unabhängig vom Einsatz von "Dotiergasen", wie in der folgenden Abbildung 5.5 für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten gezeigt wird. Dies steht in Analogie zu der in Abb. 5.3 für das Variable-Range-Hopping gezeigten Korrelation.

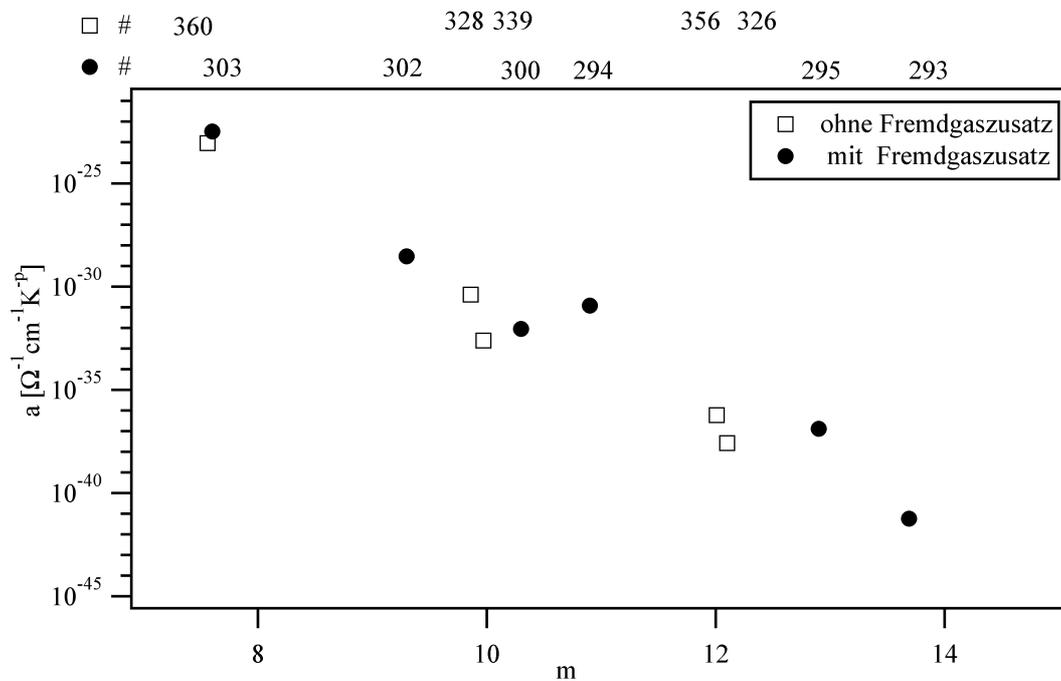


Abb. 5.6: Korrelation der Multiphononhoppingparameter  $a$  und  $m$  für Schichten, die mit und ohne Bor als Fremdgas hergestellt wurden

Diese Korrelation tritt aber auch für alle in der Arbeitsgruppe hergestellten Schichten und sogar für Schichten anderer Arbeitsgruppen auf, wie in Abb. 5.7 gezeigt wird.

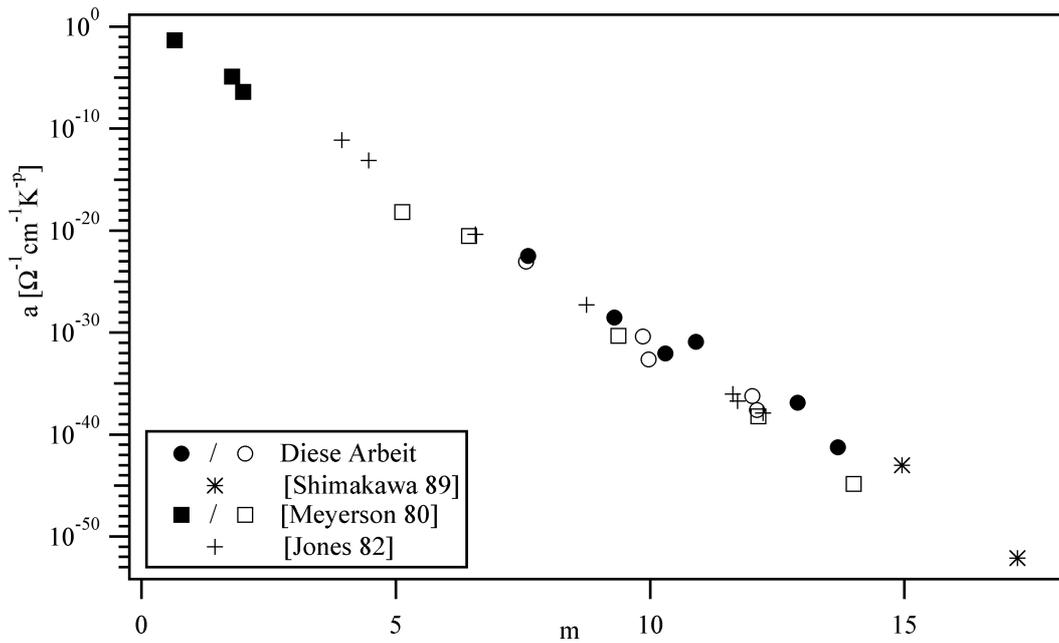


Abb. 5.7: Korrelation der Multiphononhoppingparameter  $a$  und  $m$  für Schichten mit Fremdstoffzusatz (gefüllte Symbole) und ohne (offene Symbole) aus dieser Arbeit und aus der Literatur

Es zeigt sich, daß die Anzahl  $m$  der an der Anregung beteiligten Phononen mit steigender Leitfähigkeit der Schichten kleiner wird. Wenn - wie allgemein angenommen - steigende Leitfähigkeit einhergeht mit zunehmendem  $sp^2$ -Gehalt, also mit einer Steigerung des Durchmessers der graphitischen Cluster oder von deren Anzahl, so sinkt auch die für das Hopping zwischen den Clustern aufzubringende Energie und damit die Anzahl der für das Hopping notwendigen Phononen  $m$ .

Im Gegensatz zur Korrelation der Parameter für das Variable-Range-Hopping (vgl. Abb. 5.3) kann der in Abb. 5.7 gezeigte näherungsweise lineare Zusammenhang beim Multiphononhopping-Modell von Shimakawa erklärt werden, wenn eine konstante Kopplung ( $\gamma/S = \text{const}$ ) angenommen wird. Wird Gleichung (5.3) in Gleichung (5.1) eingesetzt, dann logarithmiert und anschließend der nicht-temperaturabhängige Anteil separiert, so ergibt sich die lineare Beziehung

$$\ln(a) = \ln(c) - m (\gamma + \ln(T_s)) \quad (5.7)$$

mit einer Notation wie bei Gleichung (5.2). Aus dieser Linearität folgt - wie beim VRH bereits diskutiert - wiederum eine gemeinsame extrapolierte Leitfähigkeit der Schichten bei einer charakteristischen Temperatur  $T_s$ . Wird für die Meßwerte in Abb. 5.4 eine lineare Regression durchgeführt, so ergibt sich aus der Steigung  $s$  die charakteristische Temperatur  $T_s$  nach  $s = \log(\gamma) / T_s$  zu 1500 K.

Damit läßt sich wiederum die Kopplung abschätzen über

$$= \ln ( \quad / T_s ). \quad (5.8)$$

Im Modell des Multiphononhoppings kann damit der experimentelle Befund einer charakteristischen Temperatur, bei der alle Schichten unabhängig von ihren Herstellungsbedingungen eine gleiche Leitfähigkeit besitzen, aufgefaßt werden als Folge der konstanten Kopplung zwischen Elektronen und Phononen.

Kritisch ist jedoch die Annahme von Shimakawa und Miyake, daß die Frequenz  $\nu_s$  im Ausgangs- und Endzustand gleich und klein ist. Nach Gleichung (5.5) ist  $T_s (= h \nu_s / k)$  von der Clustergröße abhängig, sodaß die Annahme einer konstanten Frequenz keine Variation der Clustergröße zuläßt. Es ist aber anzunehmen, daß eine Variation der Depositionsbedingungen eine Veränderung der Clustergrößen zur Folge haben kann.

Auch ist die Grundannahme des Multiphonon-Hoppingmodells, die dem Modell auch den Namen verleiht, kritisch einzuschätzen, daß nämlich mehrere Phononen (bei Shimakawa und Miyake immerhin 17), die darüber hinaus die gleiche Frequenz besitzen, vermögen, eine gemeinsame Anregung des Ladungsträgers zu verursachen.

### **5.3 Zusammenhang der elektrischen und optischen Eigenschaften**

Den Zusammenhang von elektrischen und optischen Parametern für amorphe Kohlenwasserstoffe hat zuerst Dr. K. Rohwer in unserer Arbeitsgruppe am ISFH entdeckt [Rohwer 91]. Der von uns so genannte "Rohwer-Plot", die Auftragung des Logarithmus der Raumtemperatur-Leitfähigkeit gegen die optische Bandlücke (hier: Tauc-Gap), zeigt eine interessante Korrelation dieser beiden Schichteigenschaften. Dies ist in Abb. 5.8 für die mit Einsatz sog. "Dotiergase" hergestellten Schichten dargestellt, ist jedoch für alle Schichten gültig.

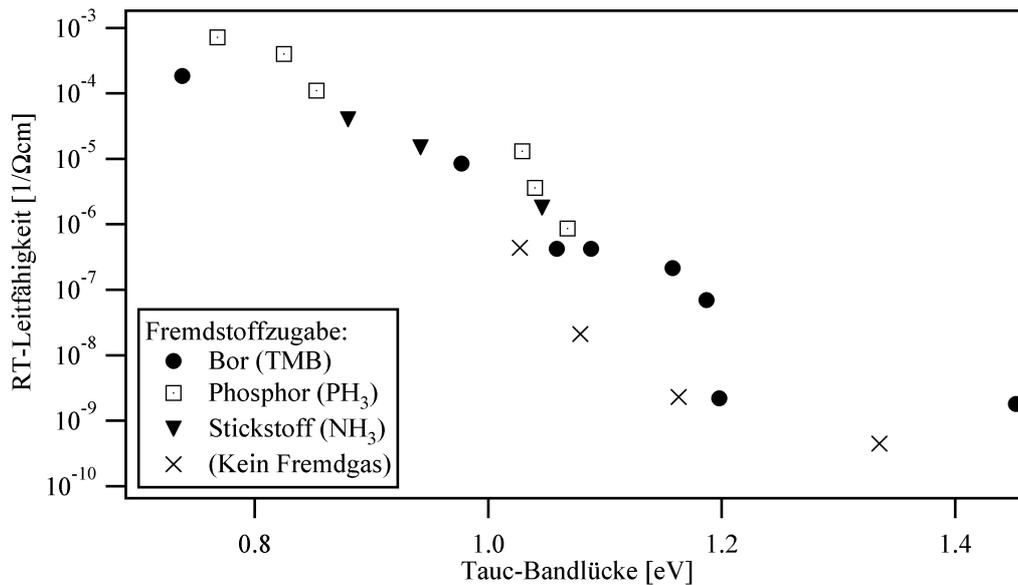


Abb. 5.8: Korrelation von Raumtemperatur-Leitfähigkeit und Bandlücke (Rohwer-Plot)

Die "Dotiergase" sind dabei in ihrer Konzentration variiert worden (für  $\text{PH}_3$  und  $\text{NH}_3$ : [Helmbold 93]). Bei der Schichtserie ohne Fremdgaszusatz hingegen wurde die Biasspannung verändert. Die Korrelation läßt sich mit einer exponentiellen Funktion entsprechend

$$= \sigma_0 \cdot \exp(-E_{tauc} / 2 kT) \quad (5.9)$$

beschreiben.

Es zeigt sich für alle Schichtserien, daß ein Anstieg der Raumtemperatur-Leitfähigkeit korreliert ist mit einer Abnahme der Tauc-Bandlücke, und diese Korrelation ist unabhängig vom Einsatz sog. "Dotiergase". Die Proben einer Schichtserie liegen in der obigen Abbildung auf einer Geraden. Werden andere Prozeßgase verwendet, so zeigt sich die gleiche Korrelation, wobei die Korrelationsgeraden die gleiche Steigung aufweisen, nur gegeneinander verschoben sein können. In der folgenden Auftragung (vgl. Abb. 5.9) ist dies für eine Vielzahl von Schichten dargestellt, bei denen z.T. die Biasspannung ([Helmbold 93], [Hammer 92]), z.T. auch die Substrattemperatur ([Jones 82]) verändert wurde. Aufgetragen sind für die Schichtserien jeweils nur die Ausgleichsgeraden.

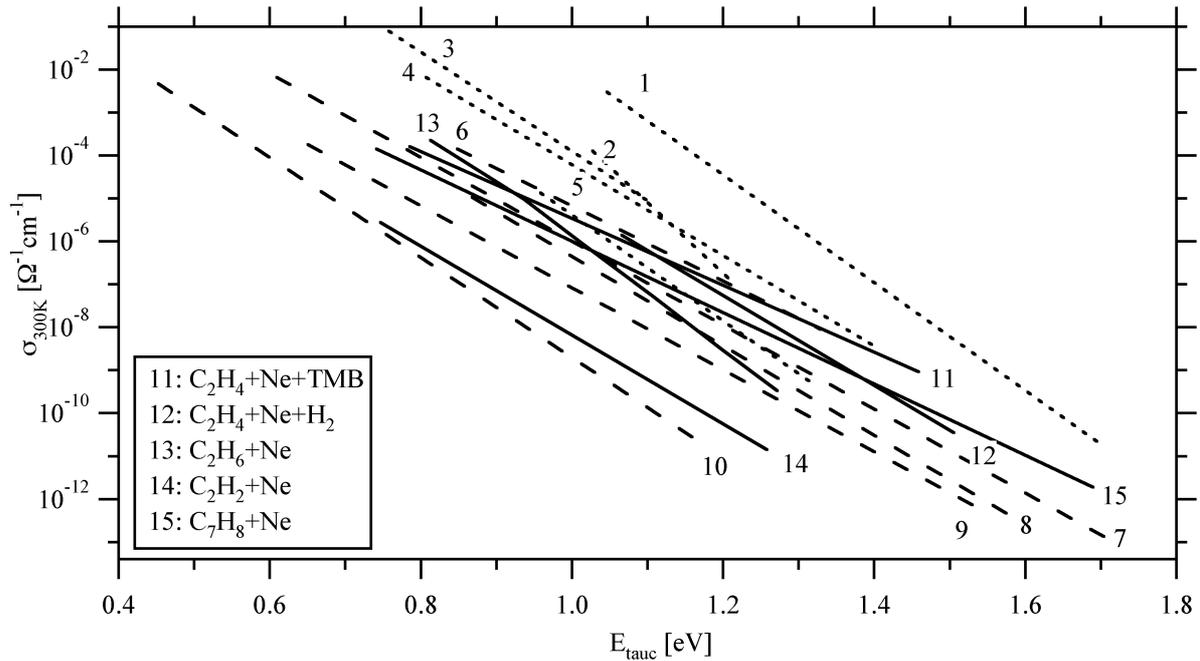


Abb. 5.9: Korrelation von Raumtemperatur-Leitfähigkeit und Tauc-Bandlücke (Rohwer-Plot) für Schichten dieser Arbeit (durchgezogene Linien) und andere (gestrichelt) [Helmbold 93], [Hammer 92], [Jones 82]

Diese Auftragung ist insofern willkürlich, als daß die Raumtemperatur eine "zufällig" gewählte Temperatur ist. Wird als Temperatur beispielsweise 80K gewählt, so hat der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Bandlücke eine andere Form. Unter anderem um diese Willkür zu umgehen, ist von [Helmbold 93] das Zustandsintegral als relatives Maß für die Anzahl der Zustände am Fermi-niveau eingeführt worden. Das Zustandsintegral berechnet sich aus den optischen Messungen des niederenergetischen Absorptionsverlaufs (mittels Absorptions- und Photodeflektionsspektrometern, vgl. Kapitel 3.3.1 und 3.3.2) unter der Annahme, daß die energetische Verteilung der Spektren für Anfangs- und Endzustand gleich sind sowie der Annahme einer symmetrisch zum Fermi-niveau verlaufenden Zustandsdichteverteilung (vgl. Kapitel 2.4).

Wird also anstelle der Bandlücke das Zustandsintegral aufgetragen (in diesem Falle wie die Leitfähigkeit auch logarithmisch), zeigt sich ebenfalls eine starke Korrelation dieser Parameter, wie in Abb. 5.10 deutlich wird. Ausgewählt sind wiederum die Schichtserien mit und ohne "Dotiergas"-zusatz. Allerdings war es nicht für alle Schichten möglich, das Zustandsintegral zu berechnen, sodaß in der Abbildung nicht alle Schichten aufgetragen sind.

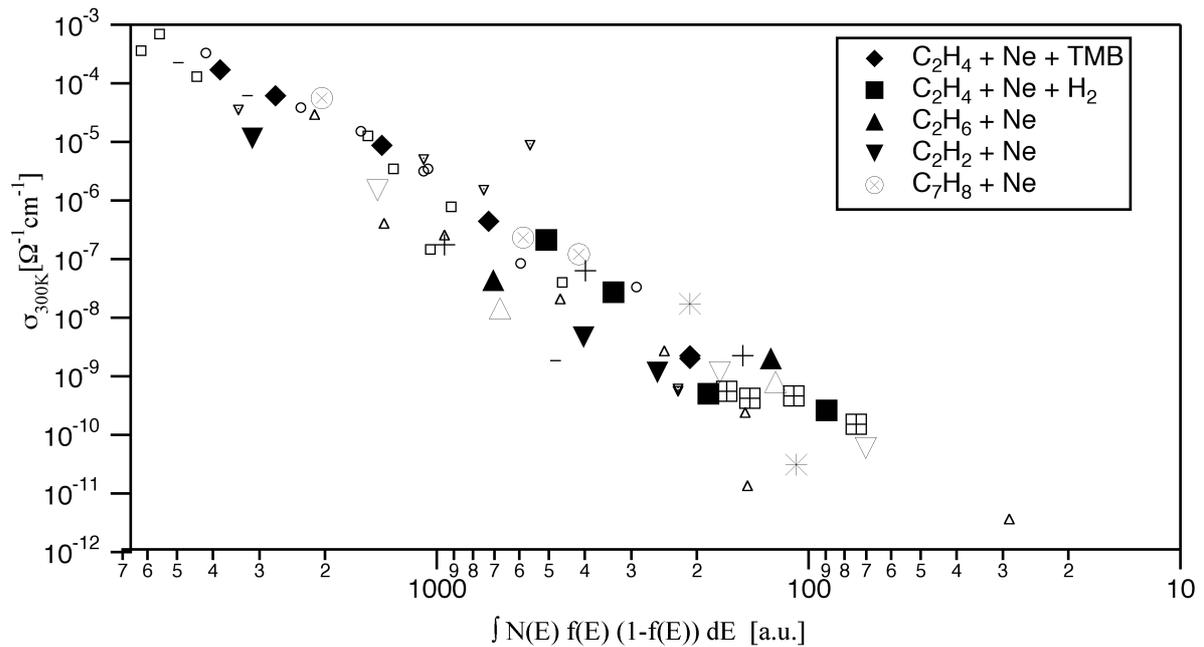


Abb. 5.10: Korrelation von Raumtemperatur-Leitfähigkeit und Zustandsintegral für Schichten dieser Arbeit (große Symbole) und weitere [Helmbold 93]

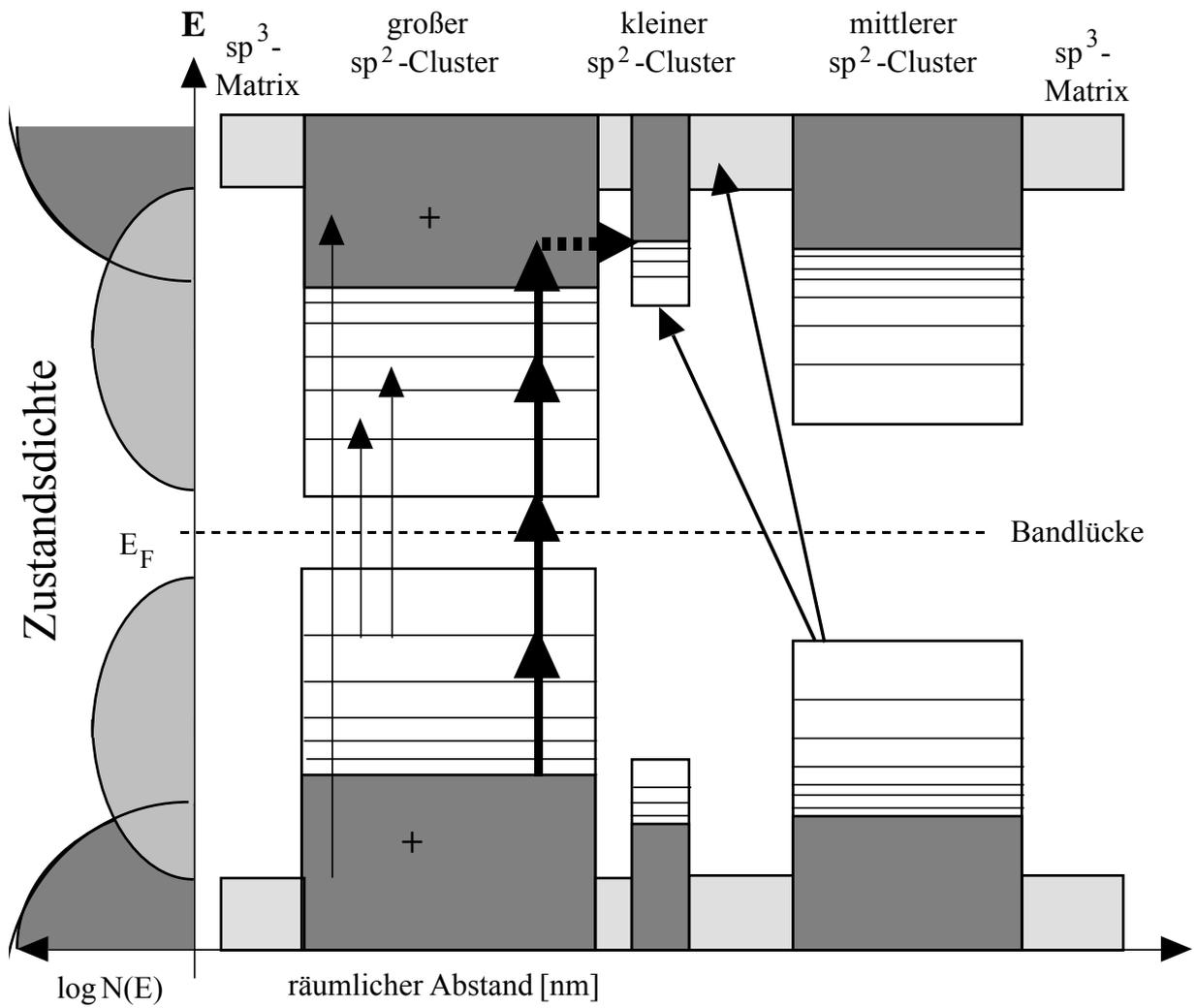
Diese Auftragung ist im Gegensatz zu Abb. 5.9 unabhängig von der gewählten Temperatur, zeigt aber die Korrelation der elektrischen und optischen Eigenschaften ebenso eindrucksvoll.

Die letzten beiden Auftragungen zeigen insbesondere, daß die Veränderung der Schichteigenschaften durch Zusatz von "Dotiergasen" keine wesentlich andere Charakteristik besitzt als durch Variation anderer Herstellungsparameter. Entscheidend scheint vielmehr die Struktur der Schichten zu sein, zu der dann die Schichteigenschaften korreliert sind. Die Zunahme der Größe der leitfähigen Cluster führt zu einer Steigerung der Leitfähigkeit und zugleich zu einer Abnahme der Bandlücke, da innerhalb des Clusters mehr Zustände für einen Übergang zur Verfügung stehen. Da sich die Schichten mit Fremdstoffzusatz in der diskutierten Korrelation nicht von denen ohne Fremdstoffzusatz unterscheiden, muß die Veränderung der Schichteigenschaften durch den Fremdstoffzusatz auf eine Strukturänderung zurückgeführt werden.

Jedoch kann die Zunahme der Leitfähigkeit gleichermaßen auf eine Zunahme der Clustergröße bei gleicher Clusteranzahl wie auch auf eine Zunahme der Clusteranzahl bei stetiger Größe zurückgeführt werden. Um zu untersuchen, ob sich die Schichten mit Fremdstoffzusatz möglicherweise in diesem Aspekt von denen ohne Fremdstoffzusatz unterscheiden, wurden Kernspinresonanzuntersuchungen durchgeführt, die im folgenden Unterkapitel 5.4 diskutiert werden.

Abschließend soll an dieser Stelle jedoch ein Modell der Strukturvorstellung mit Bandverlauf der Cluster und der isolierenden Matrix sowie mit elektrischen und optischen Übergängen skizziert werden. Dieses Modell hat seine Basis im Strukturmodell von Robertson [Robertson 89] (siehe Abb. 2.3) und in den Ergebnissen der eigenen elektrischen und optischen Messungen und ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Dargestellt sind die  $sp^2$ -koordinierten graphitischen Cluster mit der deutlich geringeren Bandlücke, die in eine isolierende, vornehmlich  $sp^3$ -koordinierte Matrix eingebettet sind. Die Zustandsdichte wird durch die  $\pi^*$ -Zustände der Cluster bestimmt. Der Pfad der elektrischen Leitung (dicke Pfeile) verläuft über die Anregung des Ladungsträgers durch mehrere Phononen gleicher Energie zu einem höheren Energiezustand im Cluster, dem ein Zustand gleicher Energie in einem benachbarten Cluster gegenübersteht, zu dem mit einem Tunnelprozeß ein Übergang stattfindet.

Zusätzlich eingezeichnet sind die optischen Übergänge (dünne Pfeile), die ebenfalls von den Clustern ausgehen, da die Matrix aufgrund des hohen Wasserstoffanteils kaum Doppelbindungen enthält und deshalb optisch transparent ist.



**Legende:**

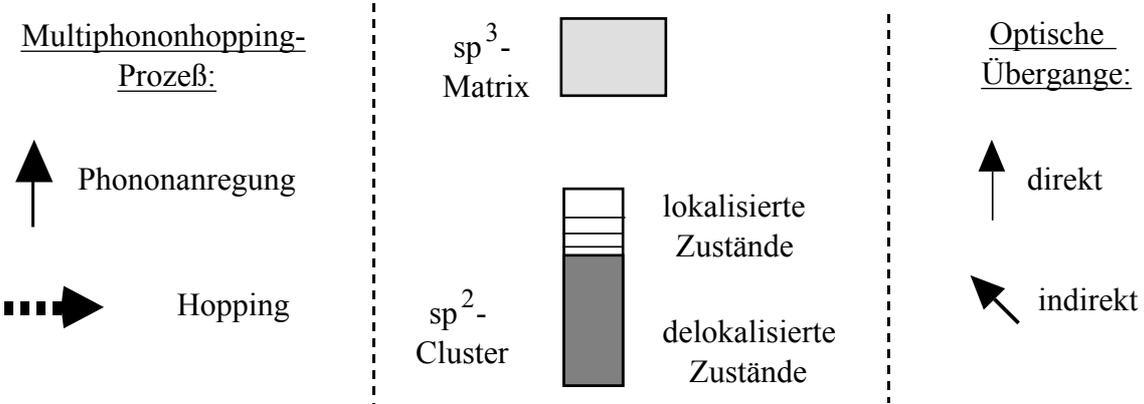


Abb. 5.11: Modell für die elektrische Leitung (dicke Pfeile) und für die optische Absorption (dünne Pfeile) auf der Basis des Strukturmodells von Robertson [Robertson 89] und des Multiphononhoppingmodells von Shimakawa und Miyake [Shimakawa 88]

### **5.4 Diskussion der NMR-Messungen**

Um Strukturinformationen über die hergestellten Schichten zu erhalten, sind an ausgewählten Proben Messungen mit Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonanz: NMR) durchgeführt worden. Es sollten damit insbesondere Hinweise auf das Strukturmodell der leitfähigen, vornehmlich  $sp^2$ -konfigurierten, protonenarmen Cluster in einer isolierenden  $sp^3$ -Matrix erlangt und mögliche Unterschiede der Schichten unter Fremdstoffzusatz bezüglich des Clusterwachstums untersucht werden.

Da das für NMR am Kohlenstoff einzig resonante Isotop  $^{13}\text{C}$  nur mit 1,3 % im natürlichen Kohlenstoff vorhanden ist, wird für ausreichende Signalintensitäten meist die Anregung mittels Kreuzpolarisation (Cross Polarisation: CP) verwendet. Nun wird bei dieser Technik allerdings die  $^{13}\text{C}$ -Anregung durch Magnetisierungstransfer von den Protonen genutzt, was eine gleichmäßige Protonenverteilung voraussetzt. Wie trotz dieser schwierigen Voraussetzungen Schlüsse über die Struktur gezogen werden konnten, wird im Unterkapitel 5.4.4 erläutert. Zunächst werden jedoch einige grundlegende Bemerkungen zum Auswerteverfahren der in Kapitel 4.5 erläuterten NMR-Messungen gemacht.

#### **5.4.1 Auswerteverfahren der NMR-Messungen**

Um aus den zahlreichen NMR - Messungen mit unterschiedlichen Techniken auch quantitative Schlüsse ziehen zu können, sind die Spektren mit einem selbstgeschriebenen Auswerteprogramm analysiert worden. Auf der Basis eines kommerziellen Programms zur Datenanalyse (IGOR PRO 3.11, Wave Metrics, Oregon, USA) ist auf einem eigenen Apple Macintosh (PowerPC, Umax Apus 300, California, USA) eine Auswerteroutine entwickelt worden, die die gleichzeitige Anpassung von bis zu 7 unabhängigen Peaks an die Spektren erlaubt. Jedem Peak werden dabei die drei frei variierbaren Parameter Peakposition, Halbwertsbreite und Peakhöhe zugeordnet. Außerdem kann eine quadratisch-polynomische Basislinie berücksichtigt werden. Die Peaks können wahlweise eine identische Halbwertsbreite aufweisen und es kann als Peakform eine Gaußfunktion, eine Lorentzfunktion oder eine Mischform (Voigtfunktion) gewählt werden. Alle Parameter können während der Fitprozedur einzeln auf einen vorgebbaren Wert fixiert werden, um beispielsweise einen Peak an einer vorgegebenen Position anpassen zu lassen. Die Fitprozedur beruht auf der Minimierung der Fehlerquadrate.

Alle aufgenommenen NMR-Messungen können mit 2 Peaks angepaßt werden, welche den Kohlenstoff- Koordinationen  $sp^2$  und  $sp^3$  entsprechen. Die Prozedur entspricht dabei einer Anpassung an sechs Parametern (je drei pro Peak), welche alle frei variierbar gehalten wurden. Als Funktionen wurden Gaußkurven gewählt, die in allen Fällen die beste Anpassung an die Spektren ermöglichen, wie auch in der Literatur beschrieben [Petrich 89].

Durch Integration der angepaßten Gaußkurven kann jedem im Spektrum auftretenden Peak eine Intensität zugeordnet werden, die zur Anzahl der Kohlenstoffatome dieser Koordinierung pro-

portional ist [Petrich 89]. Die Peakintensitäten sind dann zwar von der Anzahl der gefahrenen Scans, von der angewandten Meßtechnik (insbes. Anwendung von CP oder nicht) sowie von der eingesetzten Pulvermenge abhängig, das Verhältnis der beiden Peaks kann aber davon unabhängig für jedes Spektrum berechnet werden.

Grundsätzlich muß nach der Erfahrung der Messungen im Rahmen dieser Arbeit bemerkt werden, daß das NMR-Meßverfahren einerseits vielversprechend, andererseits aber auch komplex in der Wahl der Meßtechniken ist. Leicht ist aufgrund unkritisch angewandter Technik ein falsches Ergebnis gezogen. So war kurzzeitig unklar, ob die TOSS-Technik überhaupt angewendet werden darf, wie das Auftreten des neuen Peaks bei 88 ppm im Rahmen der Messungen ohne Seitenbandunterdrückung (vgl. Kapitel 4.5.5, spez. Abb. 4.33 und 4.34) zeigt. Die Analogie dieses neuen Peaks zu dem in der Theorie errechneten Peak für nicht-protonierte  $sp^3$ -Kohlenstoffatome [Mauri 97] war besonders irreführend. Die Vermutung jedoch, daß der neue Peak bei 88 ppm dem nichtprotonierten  $sp^3$ -Anteil entspricht, wurde durch die daraufhin durchgeführten Magic Angle Spinning (MAS) - Messungen (ohne Auffüllen des Rotors mit Teflon) widerlegt (s. Kapitel 4.5). Auch muß die Auswertung der NMR-Messungen in der Literatur kritisch betrachtet werden, da hier der Einfluß der Kreuzpolarisation oft nicht betrachtet wurde.

#### **5.4.2 Vergleich der Meßverfahren**

Anhand der aus den angepaßten Gaußfits berechneten (scheinbaren)  $sp^2 : sp^3$  - Verhältnisse können die unterschiedlichen Meßverfahren miteinander verglichen werden. Die folgende Auftragung (Abb. 5.12) zeigt die  $sp^2 : sp^3$ -Verhältnisse für die drei verwendeten Meßverfahren. Wie schon im Kapitel 4.5 angesprochen wurde, zeigt sich insbesondere ein in der Literatur bisher nicht diskutierter Unterschied zwischen Messungen mit (CP) und ohne Kreuzpolarisation (SP). Die Verläufe für CP und SP-Messung sind zwar ähnlich, insbesondere mit dem Ansteigen für Probe 19, das  $sp^2 : sp^3$ -Verhältnis bei den CP-Messungen ist aber immer geringer als für SP-Messungen. Die aus beiden Meßverfahren ermittelten Werte haben auch kein konstantes Verhältnis zueinander. Die Werte für die SP-Messungen liegen zwar näher an den Werten der MAS-Messungen als die CP-Werte, haben aber auch kein einheitliches Verhältnis zu den MAS-Werten.

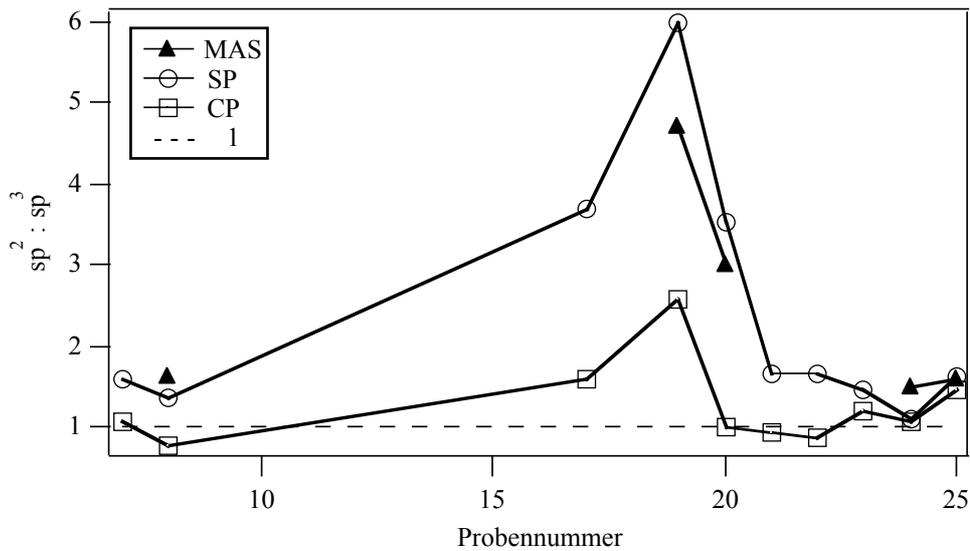


Abb. 5.12:  $sp^2 : sp^3$  - Verhältnisse für CP-, SP- und MAS-Messungen

Ein geringeres  $sp^2 : sp^3$  - Verhältnis bei den CP-Messungen kann auf eine Unterschätzung des  $sp^2$ -Anteils zurückgehen - oder auf eine Überschätzung des  $sp^3$ -Anteils. Zur Klärung der Frage, worauf diese Unterschiede zurückzuführen sind, ist zunächst die Tatsache von Bedeutung, daß sich die Messungen mit Kreuzpolarisation von den anderen Meßverfahren (SP und MAS) durch ihre Einbeziehung der Protonen in die Anregung der Kohlenstoffatome unterscheiden. Da die Kohlenstoffatome der  $sp^2$ - dominierten Cluster kaum Protonen in ihrer Nähe haben, kann aus der Auftragung 5.12 geschlossen werden, daß das bei CP geringere  $sp^2 : sp^3$  - Verhältnis auf eine nur unvollständige Magnetisierung des  $sp^2$ -Anteils zurückzuführen ist, da die protonenfernen  $sp^2$ -Kohlenstoffatome weniger Magnetisierungsübertrag von den Protonen erhalten als die  $sp^3$ -koordinierten. Dieser Unterschied sollte jedoch auch von der Größe der Cluster abhängen, da mit zunehmender Clustergröße auch vermehrt Kohlenstoffatome protonenfern sind.

Die Abweichungen zwischen den Messungen mit und ohne CP treten also bei den Proben nicht gleichmäßig auf. Um die Abweichungen auf mögliche Korrelationen zu untersuchen, sind als Maß für die Unterschiede in den Meßmethoden (MM) auf der Basis der angepaßten Gaußkurvenintegralwerte der  $sp^2$ - und  $sp^3$  Peakintensitäten ( $sp_{MM}^i$  mit  $i = 2, 3$ ;  $MM = CP, SP, MAS$ ) folgende Parameter eingeführt worden:

$$SP/CP \quad := \quad (sp^2/sp^3)_{SP} \quad / \quad (sp^2/sp^3)_{CP} \quad (5.10)$$

$$MAS/SP \quad := \quad (sp^2/sp^3)_{MAS} \quad / \quad (sp^2/sp^3)_{SP} \quad (5.11)$$

$$MAS/CP \quad := \quad (sp^2/sp^3)_{MAS} \quad / \quad (sp^2/sp^3)_{CP} \quad (5.12)$$

Die Parameter setzen also die  $sp^2 : sp^3$  Verhältnisse zweier Meßverfahren bei einer Probe in Beziehung und vermeiden die Schwierigkeiten aufgrund der unterschiedlichen Signalintensitäten, bedingt durch variierende Probenmengen. Sind die  $sp^2 : sp^3$  Verhältnisse der beiden verglichenen Messungen identisch, so ist der entsprechende Parameter gleich 1. Die MAS-Messungen, in der weder die Kreuzpolarisation (CP) noch die Seitenbandunterdrückung (TOSS) eingesetzt wurde, werden dabei als Maß genommen.

Die folgenden Auftragnungen in Abb. 5.13 zeigen den Verlauf der besprochenen drei Parameter für die vorliegenden Messungen. Die gestrichelte Linie bei 1 entspricht einer Übereinstimmung des  $sp^2 : sp^3$ -Verhältnisses in den beiden verglichenen Messungen.

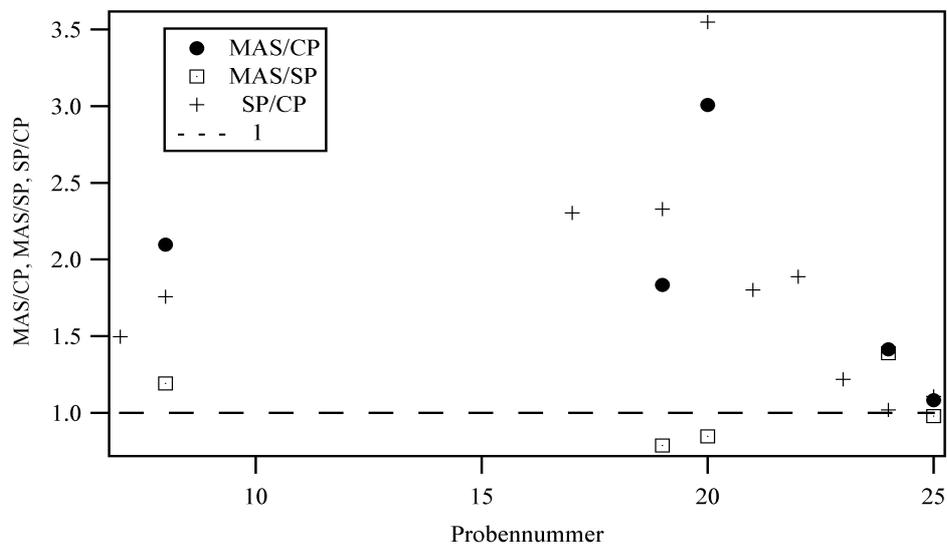


Abb. 5.13: Auftragung der Parameter zur Abschätzung der Meßabweichungen

Wie schon aus Abb. 5.12 ersichtlich war, variieren die Abweichungen zwischen den Meßmethoden für die Proben und sind auch unterschiedlich stark ausgeprägt. Auch wird die vergleichsweise geringe Abweichung zwischen den Messungen mit und ohne TOSS deutlich: der Parameter MAS/SP liegt relativ dicht bei 1. Daß die Parameter MAS/CP und SP/CP in Abb. 5.13 größer als 1 sind, entspricht nach Gleichung 5.10 bzw. 5.12 wiederum der Unterschätzung des  $sp^2$ -Anteils in den CP-Messungen.

Wenn die Abweichung zwischen den Messungen - wie zu Abb. 5.12 bereits diskutiert - mit der zu geringen Berücksichtigung des  $sp^2$ -Anteil durch CP zusammenhängt, so sollte sich dessen Veränderung auch auf die diskutierten Parameter auswirken. In der folgenden Abbildung 5.14 wird der Parameter SP/CP gegen den  $sp^2$ -Anteil in der SP-Messung ( $sp^2_{SP}$ ) aufgetragen.

Es zeigt sich eine gewisse Korrelation der Abweichung mit dem  $sp^2$ -Gehalt in der Schicht, die Abweichung nimmt also mit steigendem  $sp^2$ -Gehalt zu. Dies kann anhand von Gleichung

(5.10) begründet werden: bei steigendem  $sp^2$ -Anteil wird auch der Unterschied zwischen den  $sp^2_{SP}$  - und  $sp^2_{CP}$  - Anteilen größer (wobei  $sp^2_{SP} > sp^2_{CP}$ ) und damit steigt auch der Parameter SP/CP. Dies ist jedoch nur schlüssig, wenn ein steigender  $sp^2$ -Gehalt mit einem Wachstum der Cluster einhergeht, da nur dann vermehrt  $sp^2$ -Kohlenstoffatome protonenfern sind.

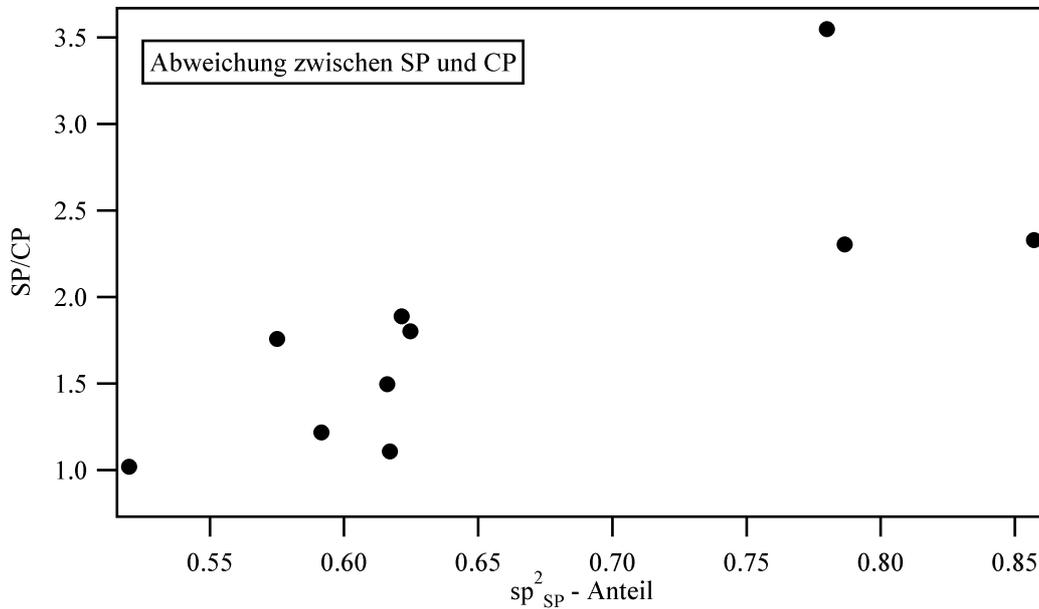


Abb. 5.14: Abweichung zwischen den Messungen mit und ohne Kreuzpolarisation aufgetragen gegen den  $sp^2$ -Anteil in der SP-Messung

Wird nun das Verhältnis von MAS zur SP-Messung gegen  $sp^2_{MAS}$  aufgetragen, zeigt sich der folgende Trend: zunehmender  $sp^2$ -Anteil führt zu einer leicht abnehmenden Abweichung zwischen MAS und SP (vgl. Abb. 5.15).

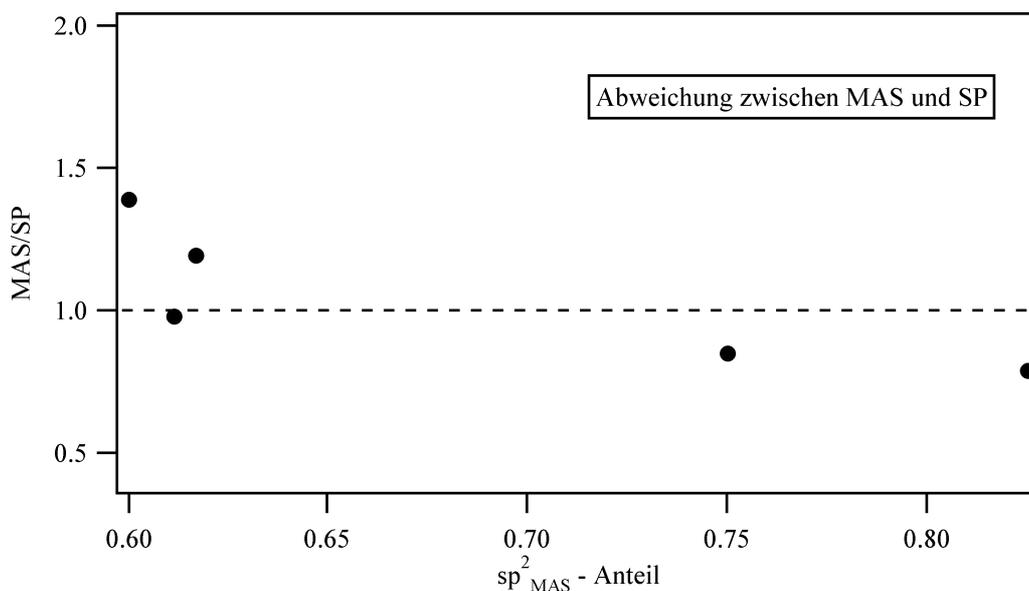


Abb. 5.15: Abweichung zwischen den Messungen mit und ohne TOSS vs.  $sp^2_{MAS}$  - Anteil

Hier ist der Unterschied der Messungen die TOSS-Sequenz, welche offensichtlich einen entgegengesetzten Einfluß als die CP-Technik hat. Der Vergleich zu Abb. 5.14 zeigt jedoch, daß die Abweichungen durch TOSS wesentlich geringer sind als die durch die Verwendung der Kreuzpolarisation auftretenden.

Werden die Einflüsse von TOSS und CP betrachtet, also MAS/CP vs.  $sp^2_{MAS}$  aufgetragen, ist keine Korrelation erkennbar (nicht gezeigt), da sich die beiden Effekte überlagern.

Wird jetzt die Abhängigkeit des Parameters SP/CP von der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur betrachtet, zeigt sich eine Zunahme des Parameters mit steigender Raumtemperatur-Leitfähigkeit, wie in der folgenden Abbildung 5.16 zu sehen ist. Lediglich das Probenpaar (8,21) fällt aus diesem Trend heraus.

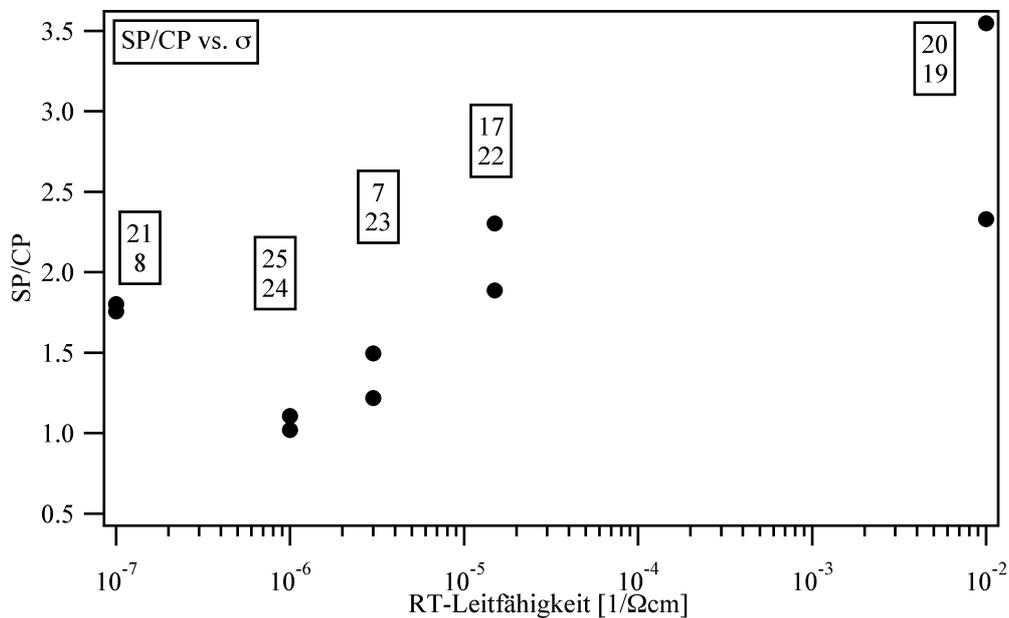


Abb. 5.16: Auftragung der Abweichung durch CP vs. RT-Leitfähigkeit

Abb. 5.16 zeigt, daß das Verhältnis von CP- zur SP-Messung mit zunehmender Raumtemperatur-Leitfähigkeit größer wird. Zunehmende Leitfähigkeit ist strukturell auf eine Zunahme der Anzahl oder der Größe der leitfähigen  $sp^2$ -Cluster zurückzuführen, welche protonenarm sind. Da die CP-Technik die Protonen zur Intensitätssteigerung nutzen, werden protonenarme Gebiete weniger verstärkt. Je größer die Cluster sind (also je leitfähiger die Schicht), desto weiter sind die Cluster-Kohlenstoffatome von den Protonen entfernt und desto stärker ist die Vernachlässigung der Kohlenstoffatome im Cluster. Die Zunahme der Abweichung in Abb. 5.16 bei Steigerung der Leitfähigkeit spricht daher für eine tendenzielle Zunahme der Clustergröße anstelle einer Zunahme der Clusteranzahl.

Aus der Abb. 5.16 kann noch ein anderer Trend abgelesen werden: Die Werte der Probenpaare zeigen mit steigender Leitfähigkeit eine zunehmende Abweichung voneinander. Wird also für jedes Probenpaar die Differenz der SP/CP-Werte berechnet:

$$I = (I_A - I_B) / (0,5 \cdot I_A + 0,5 \cdot I_B) \quad (5.13)$$

und gegen die Leitfähigkeit aufgetragen, ergibt sich das in Abb. 5.17 gezeigte Bild.

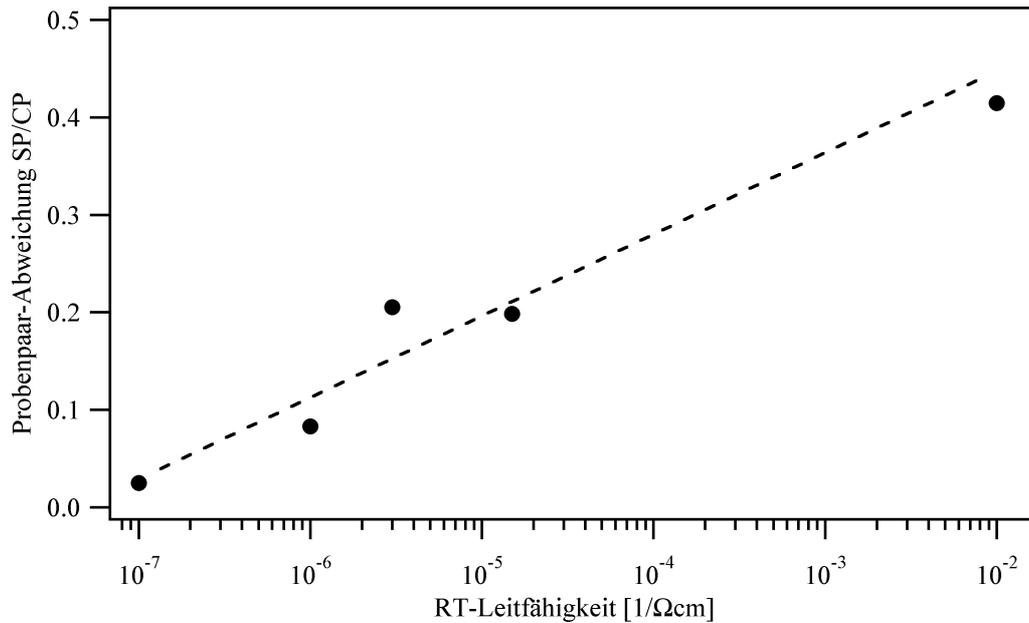


Abb. 5.17: Korrelation der Probendifferenz mit der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur

Mit zunehmender Leitfähigkeit wächst auch der  $sp^2$ -Anteil, aus welchem die Cluster aufgebaut sind, wie in Kapitel 2.3 erläutert wurde und im folgenden Kapitel 5.3.2 für die untersuchten Schichten gezeigt werden wird (vgl. Abb. 5.20). Je höher der  $sp^2$ -Anteil ist, desto größer kann auch der Unterschied zwischen den möglichen Strukturen "viele kleine Cluster" und "wenige große Cluster" sein. Einer der Unterschiede ist hierbei, daß für große Cluster ein höherer Anteil der  $sp^2$ -koordinierten Kohlenstoffatome protonenfern ist und dadurch der Einsatz von CP zu einer stärkeren Vernachlässigung des  $sp^2$ -Anteils führt als bei kleinen Clustern. Mit steigender Leitfähigkeit steigt also die Bandbreite der möglichen Clusterstrukturen und damit der mögliche Unterschied zwischen Schichten gleicher Leitfähigkeit. Genau dies ist in der Abb. 5.17 zu sehen: mit steigender Leitfähigkeit wachsen die Unterschiede von SP/CP innerhalb der Probenpaare.

### 5.4.3 Einfluß der Schichtparameter auf das $sp^2 : sp^3$ -Verhältnis

#### Biasspannung und $sp^2 : sp^3$

In Kapitel 4.5 ist bereits der Einfluß der Biasspannung auf das  $sp^2 : sp^3$ -Verhältnis betrachtet worden (vgl. Abb. 4.31 mit  $PH_3$ , Abb. 4.32 ohne  $PH_3$ ). Mit den ermittelten  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Anteilen kann dies nun auch quantitativ erfolgen. In der folgenden Abbildung 5.18 ist für die beiden Schichtserien mit variiertem Biasspannung (einmal mit und einmal ohne Fremdgaszusatz) das aus den SP-Messungen ermittelte  $sp^2 : sp^3$ -Verhältnis gegen die Biasspannung aufgetragen worden. Es zeigt sich wie erwartet, daß eine steigende Biasspannung das  $sp^2 : sp^3$ -Verhältnis zugunsten des  $sp^2$ -Anteils verändert. Die Unterschiede zwischen den Serien mit und ohne Fremdstoffzusatz verringern sich allerdings mit steigender Biasspannung.

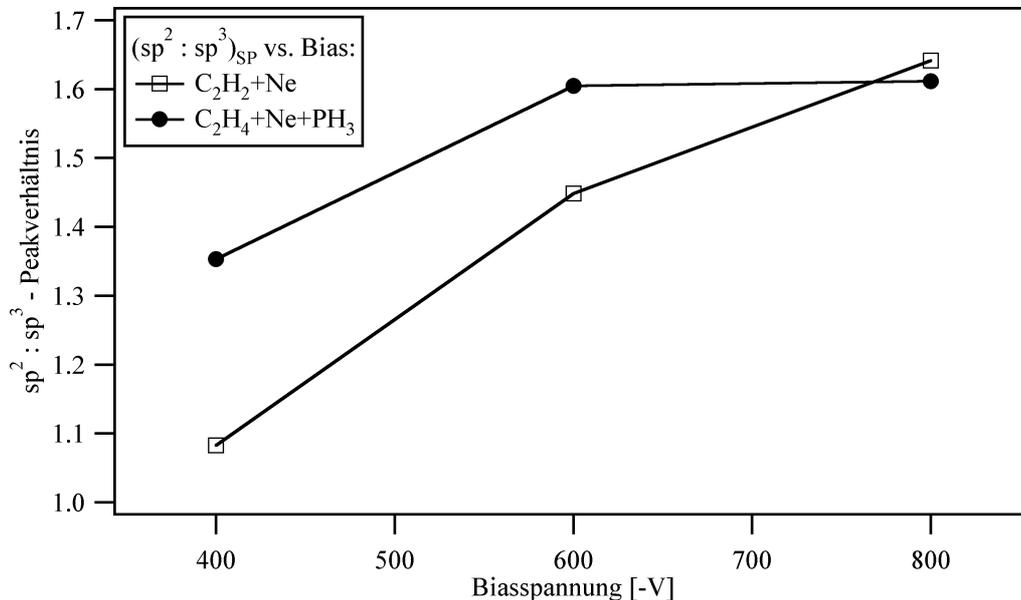


Abb. 5.18: Korrelation von  $sp^2 : sp^3$ -Verhältnis und Biasspannung aus SP-Messungen

Es darf bei dieser Auftragung jedoch nicht vergessen werden, daß die beiden Schichten bei  $-800$  V Bias zwar ein vergleichbares  $sp^2 : sp^3$ -Verhältnis haben, die Leitfähigkeit sich jedoch stark unterscheidet (mit / ohne  $PH_3$ :  $1,5 \cdot 10^{-05} / 3 \cdot 10^{-06} \text{ cm}^{-1}$ ). Der Unterschied geht sehr wahrscheinlich auf den Einsatz des Phosphingases zurück. Wenn sich die Leitfähigkeit der beiden Schichten bei gleichem  $sp^2 : sp^3$ -Verhältnis derart unterscheidet, kann eine unterschiedliche Verteilung des  $sp^2$ -Anteils die Ursache sein. Naheliegend ist hier eine unterschiedliche Ausprägung der Größe und Anzahl der  $sp^2$ -koordinierten Cluster. So kann die Verteilung des  $sp^2$ -Anteils auf viele Cluster geringerer Größe zu einer höheren Leitfähigkeit führen als die Verteilung desselben  $sp^2$ -Anteils auf wenige große Cluster.

### Depositionsrates und $sp^2 : sp^3$

Eine deutlichere Korrelation ergibt sich bei der Auftragung des  $sp^2 : sp^3$  - Verhältnisses gegen die Depositionsrates, wie in Abbildung 5.19 geschehen. Da die MAS-Messungen nur an 5 Proben durchgeführt wurden, sind in der Auftragung zusätzlich die SP-Messungen aufgenommen worden, obwohl bei diesen ja zusätzlich die TOSS-Sequenz verwandt wurde.

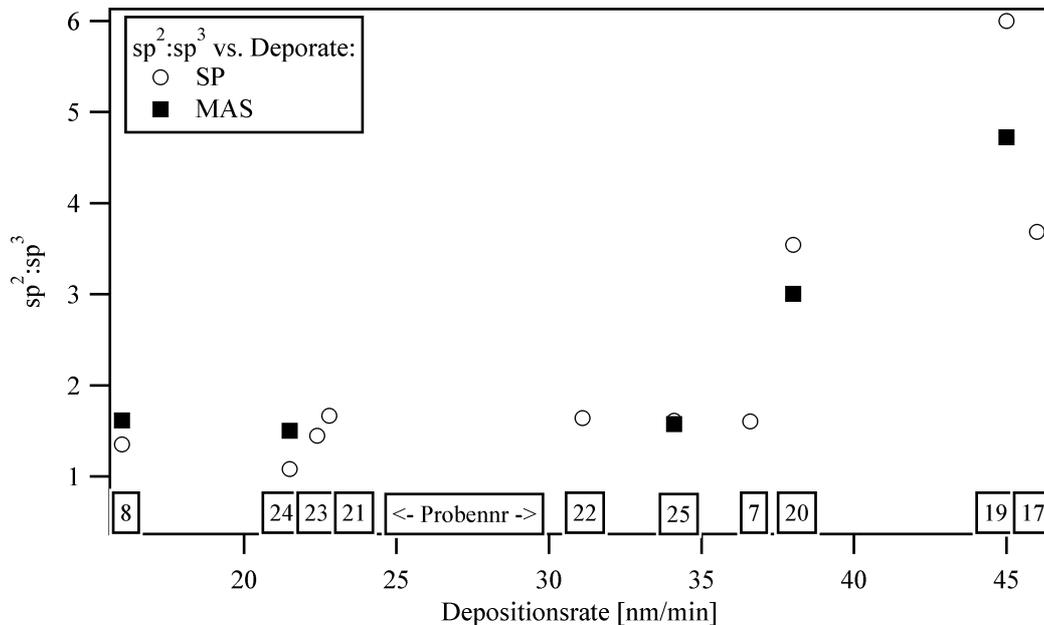


Abb. 5.19: Auftragung  $sp^2 : sp^3$  vs. Depositionsrates aus MAS und SP-Messungen

### Leitfähigkeit und $sp^2 : sp^3$

Die Auftragung  $sp^2 : sp^3$  gegen die Leitfähigkeit zeigt für die MAS-Messungen keine so deutliche Korrelation wie bei der Auftragung gegen die Depositionsrates (vgl. Abb. 5.20). Es wurden die MAS-Werte wiederum zusammengenommen mit den Werten aus den SP-Messungen. Eine Korrelation des  $sp^2 : sp^3$  - Verhältnisses scheint auch für die Leitfähigkeit gegeben.

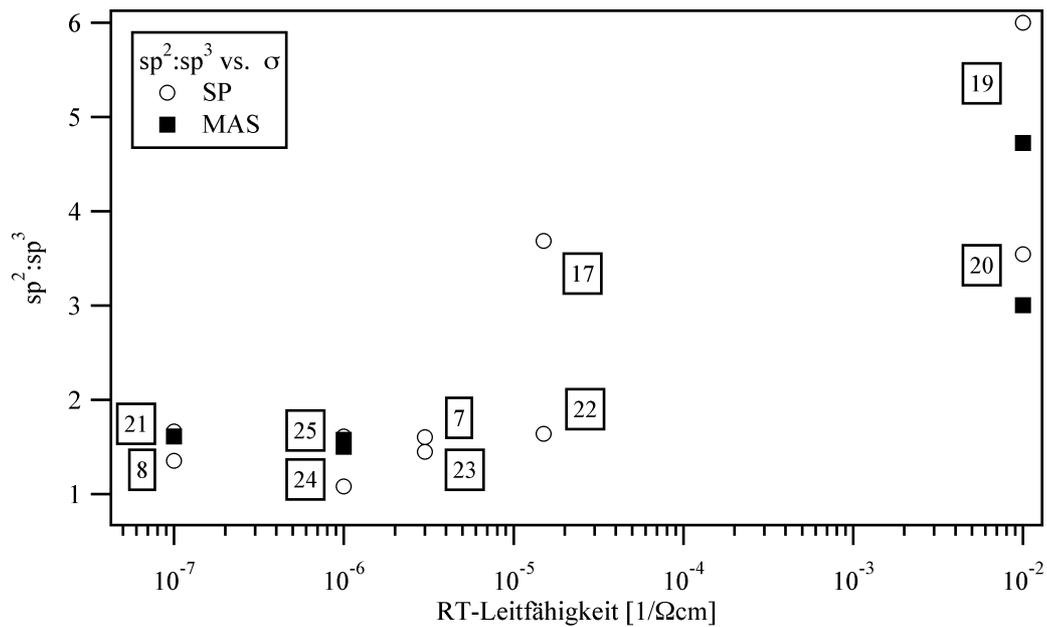


Abb. 5.20: Auftragung  $sp^2 : sp^3$  vs. Leitfähigkeit in MAS und SP-Messungen

Ähnlich wie bei der Auftragung 5.13 sind die Differenzen der Probenpaarwerte von der Leitfähigkeit abhängig, jedoch ist die Korrelation nicht so einheitlich.

Abb. 5.20 zeigt erneut den Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit, die durch die  $sp^2$ -koordinierten Kohlenstoff-Cluster bestimmt ist, und dem  $sp^2$ -Anteil in der Schicht.

#### Weitere Schichtparameter und das Verhältnis $sp^2 : sp^3$

Bei den beiden in Abb. 5.18 gezeigten Schichtserien ist der direkte Einfluß der Biasspannung vergleichbar, weil dies der einzig variierte Parameter während der Herstellung ist. Für die anderen Schichten ist deshalb keine Diskussion des Einflusses der Herstellungsparameter möglich, da sich die Schichten in mehreren Herstellungsparametern unterscheiden. Nur für die Probenpaare gleicher Leitfähigkeit ist ein Vergleich möglich und in Abb. 5.18 auch erfolgt.

#### 5.4.4 CP Delayed-Decoupling

Bei der Methode des Delayed-Decoupling wird zwischen Anregungs- und Meßphase eine Wartezeit  $t_{DD}$  eingefügt, während der eine Relaxation der aufgebauten Magnetisierung einsetzt, deren Geschwindigkeit von der Nähe der Kohlenstoffspezies zu den Protonen abhängt, da letztere die Relaxation beschleunigen (vgl. Kapitel 2.3.2).

Obwohl die Meßmethode der verzögerten Signalaufnahme mit Hilfe der Kreuzpolarisation durchgeführt wurde, welche ja offensichtlich das  $sp^2 : sp^3$ -Verhältnis verändert, kann diese Methode verwendet werden, um eine qualitative Aussage über die Anteile an protonierten und nichtprotonierten Kohlenstoffatomen zu erhalten, wie unten gezeigt wird. Zunächst sei jedoch die Auswerteroutine erläutert.

Zur Auswertung werden die Spektren jeder Messung (also zu jeder Wartezeit  $\tau_{DD}$ ) wiederum mit zwei Gaußpeaks angepaßt, was neben der Peakintensität u.a. auch die Peakposition liefert. Als Ergebnis sei hier zunächst die aus den Anpassungen ermittelte Peakposition der beiden Anteile gegen die Wartezeit  $\tau_{DD}$  aufgetragen. Mit zunehmender Wartezeit verändert sich vor allem die Position des  $sp^3$ -Peaks. Wie sich schon in Abb. 4.28 zeigte, wandert die Position des  $sp^3$ -Peaks mit zunehmender Wartezeit zu höheren ppm-Werten (vgl. Abb. 5.21). Dies ist ein klarer Hinweis darauf, daß die protonierten Anteile des  $sp^3$ -Peaks bei geringeren ppm-Werten liegen als die nicht-protonierten, sodaß die schnellere Relaxation der protonierten Anteile mit zunehmender Wartezeit zu einem Shift des gesamten  $sp^3$ -Peaks zu höheren ppm-Werten führt. Abb. 5.21 zeigt hierzu den für alle Proben typischen Verlauf anhand von Proben 8 und 21.

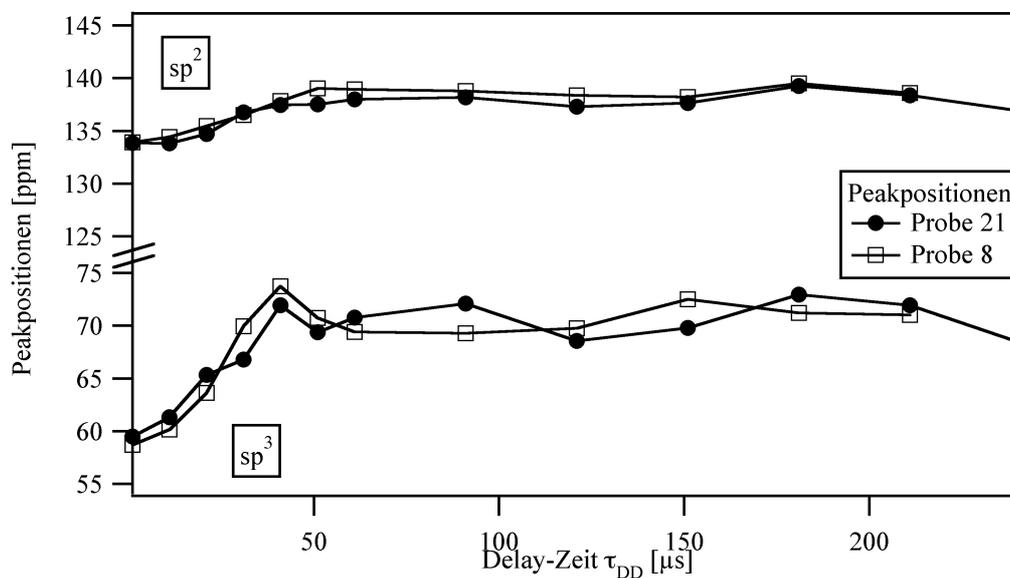


Abb. 5.21: Peakpositionen vs. Delay-Zeit  $\tau_{DD}$ : der  $sp^3$ -Peak (unten) zeigt einen Shift zu höheren ppm-Werten, der  $sp^2$ -Peak (oben) dagegen kaum

Die Unterscheidung von unterschiedlich koordinierten Kohlenstoffspezies anhand des abweichenden Relaxationsverhaltens ist erstmals von Murphy in der Festkörper-NMR-Spektroskopie eingeführt worden [Murphy 81] (aufbauend auf Messungen von [Alla 76]). Zur Untersuchung von Anthrazit-Kohle wird dort das sog. "dipolar dephasing" beschrieben, mit dem quartäre und tertiäre Kohlenstoffspezies anhand ihres Relaxationsverhaltens unterschieden werden können. Das Abklingverhalten der Spezies mit der Zeit  $T$  entspricht entweder einem exponentiellen Verhalten erster Ordnung

$$I(T) = I \cdot \exp(- / ) \quad (5.14a)$$

oder zweiter Ordnung

$$I(T) = I \cdot \exp(-0.5( / )^2) . \quad (5.14b)$$

Murphy verwendet Wartezeiten (dipolar dephasing times) im Bereich 0 - 100  $\mu\text{s}$ . Für kurze Zeiten entspricht eine Auftragung der integrierten Peakintensitäten nach (5.14a) der besten Anpassung und für lange Wartezeiten einer Auftragung nach (5.14b), wie bei [Murphy 81] gezeigt wird.

Einige Arbeitsgruppen haben Messungen an a-C:H - Schichten mit Hilfe des Delayed-Decoupling- Verfahrens unternommen [Dilks 81, Grill 87, Tamor 91], jedoch nur eine feste Wartezeit zwischen Anregung und Messung eingesetzt und damit einen willkürlichen Zeitpunkt für den Vergleich der unterschiedlich koordinierten Spezies gewählt. Aufgrund der unterschiedlich raschen Relaxation der Spezies ändert sich das Signalverhältnis mit der Wartezeit kontinuierlich, sodaß die Wahl nur eines Zeitpunktes keine genaue Verhältnisangabe für die zu untersuchenden Spezies erlaubt.

Erst Schwerk et al haben Untersuchungen an a-C:H - Schichten mit einer variierten Wartezeit vorgenommen [Schwerk 93]. Bezugnehmend auf die Arbeiten von [Murphy 81] wurde bei Schwerk die Auftragung der integrierten Peakintensität gegen die Wartezeit (hier: 0 - 200  $\mu\text{s}$ ) mit einer exponentiellen Funktion erster und zweiter Ordnung angepaßt, dem sog. Exponentiell-Gauß-Fit (EG-Fit). Die Anpassung erlaubt eine gute Bestimmung der protonierten und nicht-protonierten Spezies, deren Genauigkeit mit  $\pm 5\%$  angegeben wird [Schwerk 93].

Um also die Anteile von protonennahen und -fernen Kohlenstoffatomen in jedem Peak herauszufinden, wird die Intensität jedes Peaks - aus der Integration der simulierten Gaußkurven - gegen die Delay-Zeit  $t_{DD}$  aufgetragen. An diesen Verlauf wird eine aus zwei Anteilen bestehende Funktion angepaßt, die aus einem exponentiellen und einem gaußförmigen Anteil besteht (EG-Fit):

$$I(t_{DD}) = I_p \cdot \exp(-0.5(t_{DD}/t_p)^2) + I_n \cdot \exp(-t_{DD}/t_n) \quad (5.15)$$

Dabei ist der gaußförmige Anteil für den anfänglich starken Abfall der Intensitäten durch schnelle Relaxation der protonierten Kohlenstoffatome gegeben (Index p), wohingegen der exponentielle Verlauf bei längeren Delay-Zeiten durch die protonenfernen Kerne bestimmt ist (Index n). Als typisches Beispiel hierfür ist die Auftragung der Peakintensitäten und der angepaßten EG-Fits für die Probe 8 in Abb. 5.22 dargestellt.

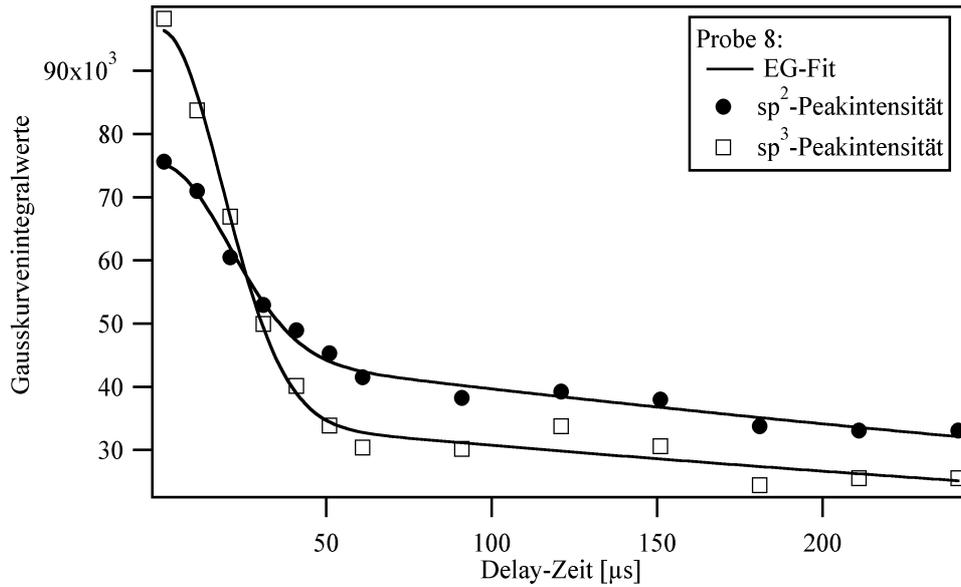


Abb. 5.22: Gaußkurvenintegralwerte vs. Delay-Zeit für Probe 8

Es zeigt sich für die hier dargestellte wie auch für alle anderen Proben eine deutlich schnellere Abnahme der Peakintensität des  $sp^3$ -Peaks, was bereits in Kapitel 4 für Abb. 4.28 zu erkennen war und bereits quantitativ auf den höheren Anteil an protonierten Kohlenstoffatome hindeutet.

Durch diese Auswertung ist die Bestimmung der protonierten ( $I_p$ ) und nicht protonierten Anteile ( $I_n$ ) des  $sp^2$ - und des  $sp^3$ - Peaks möglich. Die ermittelten Werte sind für alle Proben in Tabelle 5.3 aufgelistet. Für die Relaxationszeiten sind zusätzlich die Durchschnittswerte aufgeführt.

#	$sp^2$				$sp^3$			
	$I_n$	$n(\mu s)$	$I_p$	$p(\mu s)$	$I_n$	$n(\mu s)$	$I_p$	$p(\mu s)$
7	58256	612,3	26726	14,2	20918	605,3	21621	21,7
8	46091	666,2	29184	20,5	35429	702,3	61075	18,7
17	9443	601,2	3314	15,4	2060	581,3	5813	20,4
19	43644	610,3	27428	18,6	8601	603,2	17273	20,1
20	42684	599,7	14605	11,5	21664	597,6	34416	16,1
21	39461	571,5	22899	16,8	25586	534,2	43428	18,8
22	52117	507,7	28459	15,7	30595	667,1	59884	18,2
23	29770	781,1	16821	17,7	25847	486,4	43789	23,9
$\emptyset$		$618,4 \pm 79,4$		$15,7 \pm 2,7$		$596,9 \pm 68,2$		$19,2 \pm 2,2$

Tabelle 5.3: Aus EG-Anpassungen ermittelte Intensitäten  $I$  und Relaxationszeiten für protonierte(Index  $p$ ) und nicht-protonierte Anteile(Index  $n$ )

Die Werte für die Relaxationszeiten liegen für die nichtprotonierten Spezies bei etwa 600  $\mu\text{s}$ , für die protonierten bei etwa 20  $\mu\text{s}$ . Dies verdeutlicht den großen Einfluß der Protonennähe für die Relaxation, welche eine etwa dreißigfach schnellere Relaxation ermöglicht. Die Relaxationszeit besitzt für die nichtprotonierten Kohlenstoffatome einen weitaus höheren Wert als bei [Schwerk 93] angegeben, dieser ermittelte Zeiten im Bereich 300  $\mu\text{s}$  und für die protonierten Spezies Relaxationszeiten im Bereich von 30  $\mu\text{s}$  ( $\text{sp}^2$ :  $n$ : 312  $\mu\text{s}$ ,  $p$ : 29,2  $\mu\text{s}$ ,  $\text{sp}^3$ :  $n$ : 333  $\mu\text{s}$ ,  $p$ : 23,4  $\mu\text{s}$ ).

Die Relaxationszeiten unterscheiden sich für  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}^3$ - Koordination leicht. So relaxieren die protonierten  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffe etwas schneller als die mit  $\text{sp}^3$ -Koordination, dafür relaxieren die nichtprotonierten für  $\text{sp}^3$  etwas schneller. Dies muß diskutiert werden zusammen mit der Betrachtung der Anteile an protonierten Spezies ( $\text{sp}^2_{\text{H}}$  und  $\text{sp}^3_{\text{H}}$ ), welche für  $\text{sp}^2$  und  $\text{sp}^3$  in der folgenden Abbildung 5.23 aufgetragen sind.

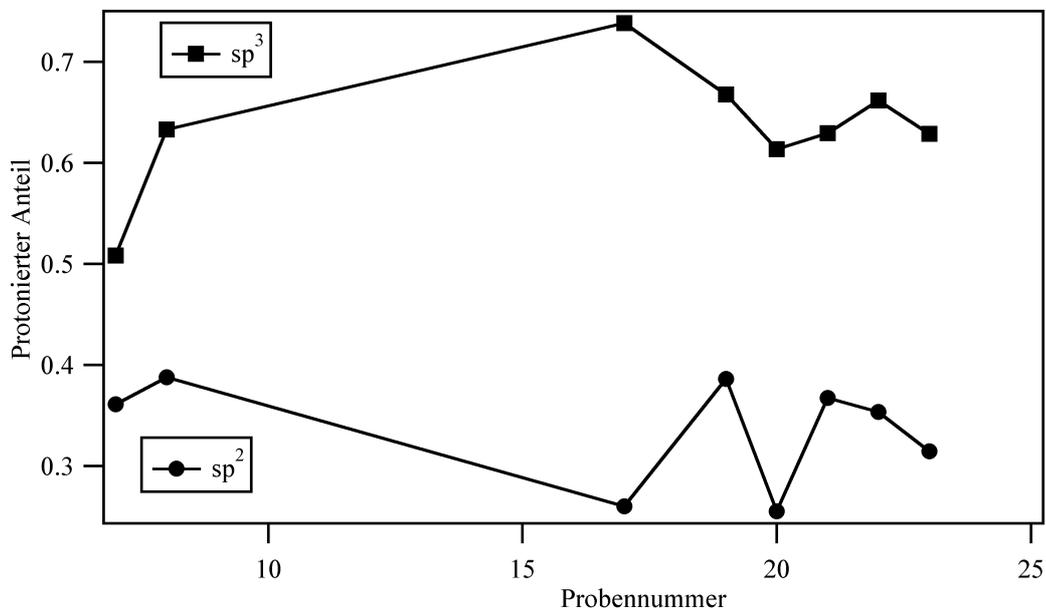


Abb. 5.23: Protonierter Anteil an den Resonanzen ( $\text{sp}^2_{\text{H}}$  und  $\text{sp}^3_{\text{H}}$ ), ermittelt aus der EG-Anpassung nach Gleichung (5.15)

Der Anteil an protonierten Kohlenstoffspezies ist wie erwartet in der  $\text{sp}^3$ -Resonanz deutlich höher als in der  $\text{sp}^2$ -Resonanz. Außerdem ist die Bandbreite des Anteils protonierter Spezies für die  $\text{sp}^3$ -koordinierten Kohlenstoffatome größer (50,1 - 73,8%) als für die  $\text{sp}^2$ -koordinierten (25,5 - 38,7%).

Die Relaxationszeit einer Kohlenstoffmodifikation ist wesentlich bestimmt durch die Nähe der Protonen - und deren Anzahl. Je mehr Protonen in der Nähe sind, desto stärker ist die Wechselwirkung, welche die Magnetisierung stört und damit zur Relaxation der Magnetisierung bei-

trägt. Nun weisen aber - wie in Abb. 5.23 gezeigt - die  $sp^3$ -Kohlenstoffe einen höheren Anteil an Spezies mit Protonen in der Nähe auf, und trotzdem relaxieren die Kohlenstoffe dieses Anteils ( $sp^3_H$  mit  $\tau_p = 19,2 \mu s$ ) langsamer als die  $sp^2$ -Kohlenstoffe mit Protonennähe ( $sp^2_H$  mit  $\tau_p = 15,7 \mu s$ ). Dies ist nur zu erklären, wenn man davon ausgeht, daß die Protonen im  $sp^2$ -Gebiet nicht gleichmäßig verteilt sind.

Im Strukturmodell gesprochen bedeutet dies, daß es protonenarme  $sp^2$ -Gebiete gibt, nämlich die protonenarmen  $sp^2$ -Cluster, sodaß der Anteil an protonierten Spezies in der  $sp^2$ -Resonanz geringer ist als in der  $sp^3$ -Resonanz - zu sehen in Abb. 5.23. Die protonierten  $sp^2$ -Kohlenstoffatome liegen in der Randschicht der Cluster und befinden sich offensichtlich in einer Umgebung mit höherer Protonenkonzentration als die protonierten  $sp^3$ -Kohlenstoffatome. Dies kann aus dem Ergebnis der Relaxationszeiten geschlossen werden: die  $sp^3_H$ -Spezies zeigen eine langsamere Relaxation als die  $sp^2_H$ -Spezies (vgl. Tabelle 5.3), und die Relaxationsgeschwindigkeit ist mit der Protonenanzahl in der Umgebung korreliert.

An dieser Stelle muß betont werden, daß diese Schlußfolgerung aus den zeitaufgelösten Messungen (den Delayed-Decoupling - Messungen) unabhängig von der Tatsache sind, daß bei diesen Messungen die Technik der Kreuzpolarisation (CP) Verwendung fand. Wie im vorangehenden Abschnitt erläutert, führt diese Technik zwar zu einer Veränderung des gemessenen  $sp^2 : sp^3$ -Verhältnisses, jedoch sind die Relaxationszeiten mit der Methode des EG-Fits unabhängig vom  $sp^2 : sp^3$ -Verhältnis bestimmbar und damit von der CP nicht verändert.

Wird der Zusammenhang zwischen dem per EG-Fit ermittelten Anteil an nicht-protonierten  $sp^2$ -Kohlenstoffatomen ( $sp^2_{nH}$ ) und der Leitfähigkeit untersucht, zeigt sich das in der folgenden Abbildung 5.24 dargestellte Bild: der Anteil nicht-protonierter  $sp^2$ -Kohlenstoffatome scheint mit der Leitfähigkeit zuzunehmen, jedoch ist eine Korrelation nicht klar zu sehen. Eindeutig nimmt allerdings die Abweichung der beiden Werte der Probenpaare (Probenpaar: gleiche Leitfähigkeit) mit steigender Leitfähigkeit zu, was in diesem Falle direkt in die Abbildung eingezeichnet wurde.

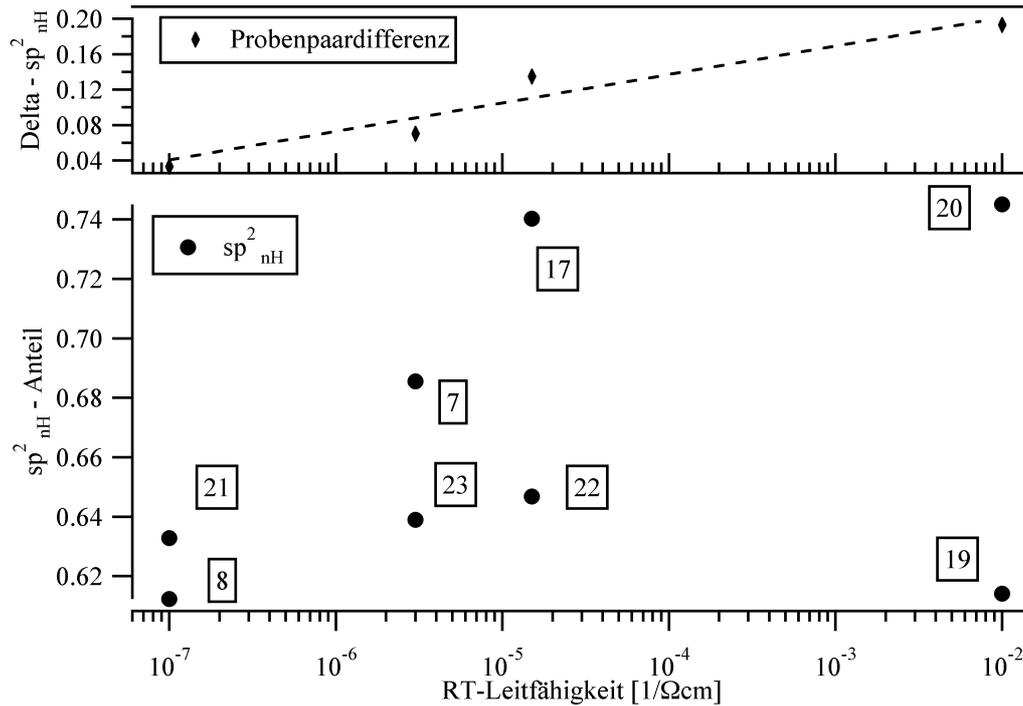


Abb. 5.24: Auftragung des nicht-protonierten Anteils am  $sp^2$ -Peak vs. RT-Leitfähigkeit

Der Vergleich zur Abbildung 5.16 (SP/CP vs. ) zeigt auch, dass innerhalb der Probenpaare jeweils diejenige Probe die größere Abweichung durch die CP-Technik (SP/CP) aufweist, die einen höheren Anteil nicht-protonierter  $sp^2$ -Kohlenstoffatome aufweist ( $sp^2_{nH}$ ). Dies ist auch zu erwarten, da ja genau jene letztgenannte Spezies in der CP-Messung mangels Protonennähe unterschätzt wird. Je mehr Kohlenstoffatome fern der Protonen sind, und das sind im amorphen Kohlenwasserstoff ja die  $sp^2$ -koordinierten Spezies innerhalb der graphitischen Cluster, desto größer ist auch die Veränderung durch die auf dem Magnetisierungstransfer von den Protonen basierende CP-Technik.

Auch hier liegt es nahe, eine Verbindung mit der Struktur zu sehen: wie zur Abb. 5.17 bereits diskutiert wurde, bedeutet die Zunahme der Probenpaar-Differenz (Abb. 5.24 oben) eine Vergrößerung der Bandbreite der Clustergrößen. Bei einem Probenpaar gleicher Leitfähigkeit bedeutet ein höherer  $sp^2_{nH}$ -Anteil also größere Cluster als bei der Probe mit geringerem  $sp^2_{nH}$ -Anteil. Dies bedeutet insbesondere für die Proben 22 und 23, die unter Zusatz von Phosphor als Fremdstoff hergestellt wurden, daß dies tendentiell zu einer Erhöhung der Clusteranzahl bei gleicher Größe führt.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, daß die Messungen mit Delayed-Decoupling trotz des störenden Einflusses der CP-Technik weitere Hinweise auf den mit der Leitfähigkeit steigenden Anteil an nicht-protonierten  $sp^2$ -Kohlenstoffspezies bei einigen Proben ergeben.

### 5.5 Vergleich der Proben gleicher Leitfähigkeit

Zu den einzelnen Probenpaaren gleicher Leitfähigkeit soll schließlich eine Zusammenfassung der Ergebnisse erfolgen (vgl. Übersichtstabelle 4.4 in Kapitel 4).

<b>Probe 8</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / Ne (10 / 100)	400 V	1 • 10 <sup>-07</sup> <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	sp <sup>2</sup> <sub>nH</sub> : 0,61
<b>Probe 21</b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / Ne (10 / 100)	800 V	1 • 10 <sup>-07</sup> <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	sp <sup>2</sup> <sub>nH</sub> : 0,63

(8, 21): Obwohl Probe 21 im Kohlenwasserstoffgas einen höheren Wasserstoffanteil aufweist als Probe 8, zeigt sich für diese Probe ein höherer Anteil an sp<sup>2</sup><sub>nH</sub>, welcher auf größere Cluster hindeutet. Der wesentliche Einfluß des Wasserstoffs ist seine Sputterwirkung während der Herstellung im Plasma, durch welchen vornehmlich sp<sup>2</sup>-koordinierter Kohlenwasserstoff gesputtert wird [Petrich 89]. Offensichtlich wirkt jedoch dieser Tendenz, die sp<sup>2</sup>-Cluster zu sputtern, die höhere Biasspannung der Probe 21 entgegen, welche zu einem vermehrten Clusterwachstum führt. Eine Erhöhung der Biasspannung führt also in diesem Fall zu einer Zunahme der Clustergröße.

<b>Probe 19</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> (10 / 100)	800 V	1 • 10 <sup>-02</sup> <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	sp <sup>2</sup> <sub>nH</sub> : 0,61
<b>Probe 20</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / Ar (10 / 1)	1000 V	1 • 10 <sup>-02</sup> <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	sp <sup>2</sup> <sub>nH</sub> : 0,74

(19, 20): Bei der Probe 20 ist der sp<sup>2</sup><sub>nH</sub> - Anteil wesentlich höher, obwohl die Probe 19 bei einer geringfügig höheren Biasspannung hergestellt wurde. Offensichtlich spielt hier nicht wie beim Probenpaar (8, 21) die Biasspannung die wesentliche Rolle, sondern der Inertgasfluß, der für Probe 20 sehr viel geringer gewählt wurde.

Naheliegender ist die Vermutung, daß das Puffergas Stickstoff die Absättigung der sp<sup>2</sup>- zu sp<sup>3</sup>- Bindungen verstärkt, sodaß die während des Schichtwachstums entstehenden sp<sup>2</sup> - Cluster im Falle der Probe 19 in der Größe reduziert werden. Denkbar ist aber auch ein Sputtereffekt des Stickstoffs, der - ähnlich dem Wasserstoff - die sp<sup>2</sup>-koordinierten Kohlenstoffe reduziert. Dadurch fällt die durchschnittliche Clustergröße geringer aus als im Fall der Probe 20, was mit einem geringeren sp<sup>2</sup><sub>nH</sub> - Anteil für Probe 19 einhergeht.

<b>Probe 17</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> (10 / 100)	400 V	1,5 • 10 <sup>-05</sup> <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	sp <sup>2</sup> <sub>nH</sub> : 0,74
<b>Probe 22</b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / Ne / PH <sub>3</sub> (10 / 100 / 0,028)	800 V	1,5 • 10 <sup>-05</sup> <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	sp <sup>2</sup> <sub>nH</sub> : 0,65

(17, 22): Obwohl Probe 22 bei höherer Biasspannung und unter Einfluß von Phosphor hergestellt wurde, ist der sp<sup>2</sup><sub>nH</sub> - Anteil geringer als bei der Probe 17 gleicher Leitfähigkeit. Im Vergleich zum zuvor diskutierten Probenpaar (19, 20) scheint der Einfluß des Puffergases Stickstoff in diesem Falle weniger entscheidend zu sein als der Einfluß des Fremdstoffzusatzes. Hier zeigt die Probe mit Stickstoffzusatz einen höheren sp<sup>2</sup><sub>nH</sub> - Anteil. Hier ist also weder die

Biasspannung noch der Inertgaszusatz der entscheidende Faktor, sonder der Zusatz des Fremdstoffes Phosphor. Dies ist - wie in Kapitel 5.4.3 bereits diskutiert - ein Hinweis auf die Tendenz, daß der Zusatz von Fremdgasen zu vielen Clustern kleiner Größe führt im Vergleich zu Schichten ohne Fremdgaszusatz gleicher Leitfähigkeit, bei denen weniger, aber größere Cluster vorherrschen. Letzteres führt zu einem größeren Anteil nichtprotonierter  $sp^2$ -Kohlenstoffe, da wenige, große Kugeln eine größere Innen( $sp^2_{nH}$ )- zu Außen( $sp^2_H$ )-Relation haben als viele, kleine Kugeln.

<b>Probe 7</b>	$C_2H_2 / Ne$ (10 / 100)	800 V	$3 \cdot 10^{-06} \text{ }^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$sp^2_{nH}$ : 0,69
<b>Probe 23</b>	$C_2H_4 / Ne / PH_3$ (10 / 100 / 0,028)	600 V	$3 \cdot 10^{-06} \text{ }^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$sp^2_{nH}$ : 0,64

(7, 23): Auch bei diesem Probenpaar weist die Probe 23 mit Phosphorzusatz einen geringeren  $sp^2_{nH}$  - Anteil auf als die Probe 7, die allerdings unter etwas höherer Biasspannung hergestellt wurde. Wie beim vorherigen Probenpaar beobachtet führt der Zusatz vom Fremdgas Phosphor während der Herstellung zu der Verteilung des  $sp^2$ -Anteils in viele Cluster geringerer Größe.

Insbesondere die letzten beiden Probenpaare deuten darauf hin, daß der Einsatz von Phosphor eher zu einer Zunahme der Clusteranzahl führt als zu einer Zunahme der Clustergröße, die bei Proben ohne Zusatz von Fremdgas angenommen wird.

### **5.6 Diskussion der Frage nach Dotierung**

Die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Ergebnisse weisen alle darauf hin, daß die unter Fremdstoffzusatz im Plasma hergestellten Proben keine Anzeichen einer Dotierung aufweisen. Diese Proben haben zwar durch den Einsatz der "Dotier"-stoffe andere Eigenschaften, jedoch ist die Veränderung nicht anderer Natur als die durch die Variation der "herkömmlichen" Plasmaparameter erzielten Veränderungen. Der Einfluß der Fremdstoffe führt nicht zu einer Dotierung der Schichten durch Plazierung von Akzeptor- oder Donatorniveaus in der Bandlücke, sondern führt zu einer Strukturänderung, die auch z.B. durch die Variation der Selfbiasspannung herbeigeführt werden kann. Der Grund für die Strukturänderung liegt in der Veränderung der Herstellungsparameter durch die während der Herstellung ins Plasma eingebrachten Gase, die Strukturänderung ist nicht bedingt durch den Einbau der Fremdstoffe in die Schicht. Dies zeigt sich u.a. daran, daß die Schichteigenschaften der unter Fremdstoffzugabe hergestellten Schichten eine bessere Korrelation mit dem Fremdgaszufluß ins Plasma aufweisen als mit der Fremdstoffkonzentration in der Probe. Alle Messungen der Schichteigenschaften zeigen klar, daß sich die unter Fremdstoffzusatz hergestellten Schichten in die Meßserien mit anderer Parametervariation einreihen.

Der einzige Hinweis auf ein abweichendes Verhalten liegt in dem Anteil der nicht-protonierten  $sp^2$  - koordinierten Kohlenwasserstoffatome mit steigender Leitfähigkeit. Für Schichten mit

Fremdstoffzusatz steigt dieser Anteil als Maß für die Clustergröße nicht in gleicher Weise wie für die Schichten ohne Fremdstoffzusatz. Hier scheint sich eher die Tendenz einer Zunahme der Clusteranzahl anzudeuten im Vergleich zu der Tendenz der anderen Schichten, bei der die mittlere Größe der Cluster zuzunehmen scheint. Als Ursache kann ein Sputtermechanismus durch die Fremdgase vermutet werden. Fremdgase wie Phosphor scheinen bevorzugt  $sp^2$ -koordinierten Kohlenstoff zu sputtern, wodurch das Wachstum der Cluster verhindert wird. Kleine Cluster jedoch werden nicht gesputtert, hier ist eine Bedeckung mit  $sp^3$ -koordiniertem Kohlenstoff als Schutz vor dem Sputtern denkbar.

Da der Einfluß der Fremdstoffe auf die Schichteigenschaften offensichtlich durch ihre Anwesenheit im Plasma während der Herstellung bedingt ist, wäre der nächste Schritt eine Untersuchung der Plasmabedingungen und deren Veränderung durch das Einbringen der Fremdstoffe. Hier ist an die Messung des Plasmapotentials mit Hilfe von Langmuirsondentechnik zu denken wie auch an die Messung der Ionenenergie der auf die Substrate auftretenden Ionen aus dem Plasma.

## **6. Zusammenfassung**

In dieser Arbeit werden amorphe Kohlenwasserstoffschichten (a-C:H) hinsichtlich einer möglichen Dotierung mit Fremdgasen mittels optischer Spektroskopie und durch Leitfähigkeitsmessungen sowie durch Strukturanalyse mit Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) untersucht. Aus der Analyse der experimentellen Ergebnisse werden Schlußfolgerungen über den Einfluß der Fremdgaszusätze auf die Struktur der Schichten gezogen. Dabei wird insbesondere untersucht, inwieweit der Einsatz der Fremdgase zu andersartigen Strukturveränderungen führt als die Variation anderer Prozeßparameter.

Die Schichten sind in einer rechnergesteuerten PECVD-Anlage mit kapazitiver HF-Einkopplung hergestellt worden. Neben den Ausgangsgasen Ethen (Ethylen) und Ethin (Acetylen) ist auch der Einsatz anderer Kohlenwasserstoffgase untersucht worden (Methan, Ethan, Benzol, Toluol, p-Xylol). Als Puffergase wurden Neon, Stickstoff oder Argon verwendet, als Fremdgase (sog. "Dotiergase") wurden dem Plasma Phosphor ( $\text{PH}_3$ ), Bor (Trimethylboran: TMB) oder Stickstoff ( $\text{NH}_3$ ) zugesetzt. Neben der Variation der dem Plasma zugesetzten Gase ist als wesentlicher Plasmaparameter auch die Selfbiasspannung variiert worden.

Zur Bestimmung der optischen Parameter sind Reflexions- und Absorptionsmessungen in einem Absorptionsspektrometer durchgeführt worden. Aus diesen Messungen sind die Schichtdicke, der Absorptionskoeffizient und der Brechungsindex bestimmt worden. Zur Erweiterung der Messungen in den schwach absorbierenden langwelligen Bereich hinein sind Photodeflektionsmessungen durchgeführt worden, so daß Aussagen für den Bereich von 200 bis 2200 nm möglich wurden.

Für alle Schichten ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Schichten in einem rechnergesteuerten Aufbau im Bereich 80 - 300 K mit einer Genauigkeit von 0,1 K durchgeführt worden. Für die unter Bor(TMB)-Zusatz zum Plasma hergestellten Schichten ist der Borgehalt mit XPS-Analysen in einem Bereich von 0,1 bis 1,7 % bestimmt worden. Um die Untersuchungen der Kernspinresonanz zu ermöglichen, sind 10 Pulverproben durch mehrstündige Abscheidungen präpariert und vermessen worden. Dabei wurde bei zwei der 10 Proben auch  $^{13}\text{C}$ -angereichertes Ethylengas verwendet, um die Signalintensität zu erhöhen. Es sind Messungen mit und ohne Kreuzpolarisation sowie Meßserien mit Delayed-Decoupling zur Bestimmung des Anteils protonierter Kohlenstoffe durchgeführt worden.

Es konnte gezeigt werden, daß der Zusatz der Fremdgase nicht zu einem Dotiereffekt im klassischen Sinn führt. Die Schichteigenschaften können durch den Zusatz der Fremdgase zum Plasma zwar wesentlich verändert werden, jedoch ist dies auch durch Variation anderer Herstellungsbedingungen möglich, von denen vor allem die Variation der Selfbiasspannung von Bedeutung ist. Der Einsatz der Fremdgase führt qualitativ zu einer anderen Veränderung der

Schichteigenschaften als die Variation der anderen Herstellungsbedingungen.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit läßt sich am besten mit dem Modell des Multiphononhopping nach Shimakawa [Shimakawa 88, Shimakawa 89] beschreiben. Es zeigt sich dabei eine für alle Schichten auftretende Korrelation zwischen den die Leitfähigkeit beschreibenden Parametern  $a$  und  $m$ , wobei auch die Schichten mit Fremdgaszusatz diesem Zusammenhang folgen. Das Multiphononhoppingmodell beinhaltet insbesondere auch keine Widersprüche in der theoretischen Herleitung, wie es das bisher meist verwendete Modell des Variable-Range-Hopping von Mott und Davis [Mott 79] aufgewiesen hat.

Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur kann durch den Zusatz von Fremdgasen wie auch durch die Steigerung der Selfbiasspannung um mehrere Größenordnungen im Bereich zwischen  $10^{-12}$  und  $10^{-3}$   $1/\text{cm}$  gesteigert werden. Für keine der verwendeten Herstellungsbedingungen tritt eine thermische Aktivierung auf. Streng korreliert und reziprok zur elektrischen Leitfähigkeit verhält sich die optische Bandlücke, die im Bereich 0,6 bis 1,6 eV variiert. Dieser Zusammenhang zwischen elektrischen und optischen Parametern gilt für alle Schichtserien und ist unabhängig vom Einsatz der Fremdgase. Wird statt der optischen Bandlücke das sog. "Zustandsintegral" als Maß für die Menge der Zustände am Fermi-niveau gegen die elektrische Leitfähigkeit aufgetragen, wird diese Korrelation sogar noch erheblich besser, unabhängig von den Herstellungsbedingungen.

Durch den Zusatz von Wasserstoff zum Plasma konnte nachgewiesen werden, daß der Einfluß der Fremdgase auf die Schichteigenschaften nicht auf deren Wasserstoffgehalt zurückzuführen ist. Zusatz von Wasserstoff führt zu einem gegensätzlichen Einfluß auf die Schichteigenschaften im Vergleich zum Einfluß der Fremdgase: die Leitfähigkeit wird geringer, die Bandlücke steigt an.

Es muß davon ausgegangen werden, daß die Fremdgase den Herstellungsprozeß dergestalt verändern, daß eine Strukturänderung der Schichten stattfindet. Das Strukturmodell von leitfähigen,  $sp^2$ -koordinierten Clustern in einer isolierenden Matrix konnte durch die Strukturuntersuchungen mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) weiter untermauert werden.

Trotz des das Signalintensitätsverhältnis verändernden Einflusses der Kreuzpolarisationstechnik erlauben die NMR-Messungen neben der Bestimmung des  $sp^2:sp^3$ -Verhältnisses die qualitative Bestimmung des Anteils an nichtprotonierten  $sp^2$ -koordinierten Kohlenstoffatomen ( $sp^2_{nH}$ ). Dieser Anteil ist ein wichtiger Indikator für die die Schichteigenschaften bestimmenden Cluster.

Die Auswertung der NMR-Meßserien zeigt, daß das  $sp^2:sp^3$ -Verhältnis korreliert ist mit der Depositionsrate während der Schichtherstellung wie auch mit der elektrischen Leitfähigkeit der Schichten. Darüber hinaus zeigt sich, daß die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit mit einer Steigerung des  $sp^2_{nH}$  - Anteils in den Schichten einher geht. Dies ist eine experimentelle

Bestätigung der Erwartung aus dem Strukturmodell, nach der die Leitfähigkeit durch die Anzahl und Größe der Cluster (also durch den Clusteranteil) bestimmt ist. Steigender  $sp^2_{nH}$  - Anteil in den Schichten bedeutet, daß der Clusteranteil anwächst, und die Ergebnisse zeigen den aus dem Modell erwarteten Anstieg der Leitfähigkeit.

Bei der Frage, ob bei einer Steigerung der Leitfähigkeit die Zunahme des Clusteranteils durch eine Steigerung der Clustergröße oder durch Zunahme der Clusterzahl vorstatten geht, scheinen sich indes die Schichten mit Fremdstoffzusatz von den anderen zu unterscheiden. Die unter Fremdgaseinfluß hergestellten Schichten enthalten bei gleicher Leitfähigkeit einen geringeren Anteil nichtprotonierter  $sp^2$ -Spezies. Dies ist als ein Hinweis auf eine Zunahme der Clusteranzahl zu deuten, da die Zunahme der Clustergröße zu einem Anwachsen des  $sp^2_{nH}$  - Anteils (als Maß für die Anzahl "innerer" Kohlenstoffatome) führen sollte.

So sind damit erste experimentelle Hinweise für einen strukturellen Unterschied der Schichten mit Fremdstoffzusatz gefunden, der auf einen bestimmten Wachstums- / Sputter - Mechanismus hindeutet. Eine Dotierung der Schichten jedoch ist nicht möglich, da sich - wie oben bereits ausgeführt - der Einfluß der Fremdgase auf die Schichteigenschaften ansonsten nicht von anderen Parameteränderungen unterscheidet.

**7. Literatur**

- [Alla 76] M. Alla, E. Lippmaa, "High Resolution broad line  $^{13}\text{C}$  NMR and relaxation in solid norbornadiene", *Chem. Phys. Lett*, 37, 2, 260-264 (1976)
- [Anderson 58] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* , 109, 1492, (1958)
- [Anderson 77] P. W. Anderson, *Phil. Mag.*, 35, 17 (1977)
- [Bredas 85] J. L. Bredas und G. B. Street, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18, L651, (1985)
- [Cody 82] G. D. Cody, B. G. Brooks, B. Abeles, *Solar Energy Mat.* , 4, 231 (1982)
- [Frauenheim 91] T. Frauenheim, U. Stephan, K. Bewilogua, F. Jugnickel, P. Blaudeck und E. Fromm, *Thin Solid Films* 182, 63 (1989)
- [Fritz 89] T. Fritz, *Untersuchungen zum Einsatz farbstoffhaltiger Aufdampfschichten als optische Filter* , Dissertation, Fachbereich Physik der Technischen Universität Dresden (1989)
- [Hammer 91] P. Hammer, A. Helmbold, K.C. Rohwer, D. Meissner: "Electrical characterization of plasma-deposited hydrogenated amorphous carbon films", *Mat. Sci & Eng* , A139, 334-338 (1991)
- [Hammer 92] Peter Hammer: *Untersuchungen der elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften von amorphen Kohlenwasserstoffschichten* , Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hannover / ISFH (1992)
- [Hammer 92-2] Peter Hammer, A. Helmbold, B. Rubarth, J. Thiele, R. Hiesgen, D. Meissner: "Herstellung und fundamentelle Untersuchung von elektrisch leitfähigen Kohlenwasserstoffschichten", in: VDI-TZ (Herausg.). Statusber. "Dünnschichttechnologien", VDI-Verlag, Düsseldorf, S.11-16 (1992)
- [Helmbold 93] Axel Helmbold: *Optische Eigenschaften plasmopolymerisierter amorpher Kohlenwasserstoffschichten* , Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hannover / ISFH (1993)

- [Helmbold 95] A. Helmbold, P. Hammer, J.-U. Thiele, K. Rohwer, D. Meissner: "Electrical Conductivity of Amorphous Hydrogenated Carbon Films", *Phil. Mag. B72*, 335 - 350 (1995)
- [Helmbold 96] A. Helmbold, D. Meissner: "Optical absorption of amorphous hydrogenated carbon thin films", *Thin Solid Films*, 283, 196-203 (1996)
- [Hill 76] R. M. Hill, *Phys. Stat. Sol. (a)* 35, 29 (1976)
- [Hiesgen 93] R. Hiesgen, L. Eng, D. Meissner: "The structure of amorphous hydrocarbon films investigated by STM and AFM", Proceedings of the Third International Symposium on diamond Materials, J. P. Dismukes, K. V. Ravi (eds.), 93-17, 654-660 (1993)
- [Jäger 94] C. Jäger: "Structural properties of amorphous hydrogenated carbon. III. NMR investigations" *Phys. Rev. B*, 50, 2, 846-853 (1994)
- [Jones 82] D. I. Jones, A. D. Steward, *Phil Mag. B*, 45(5), 423 (1982)
- [Mauri 97] F Mauri, B. G. Pfrommer, S. G. Louie: "Ab initio NMR chemical shift of diamond, chemical-vapor-deposited diamond, and amorphous carbon", *Phys. Rev. Lett.*, 79, 12, 2340-2343 (1997)
- [Meissner 91] Klaus Rohwer, Peter Hammer, Axel Helmbold, Dieter Meissner, W. Hederich, R. Hartmann, W. Ronge: "Preparation and Characterization of Doped a-C:H Films", in: R. E. Clausing, L. L. Horton, J. C. Angus, P. Koidl (Eds.): "Diamond and Diamond-Like Films and Coatings", Nato ASI, Series B: Physics Vol. 266, Plenum Press, New York, pp. 275-280 (1991)
- [Meissner 93] Dieter Meissner: Herstellung und fundamentelle Untersuchungen von elektrisch leitfähigen Kohlenwasserstoffschichten, BMFT-Abschlußbericht, Hannover (1993)
- [Memming 89] R. Memming und J. Klages, Materials Science Forum Vols. 52 und 53, 609-654, Trans Tech Publications, Switzerland, (1989)

- [Memming 91] R. Memming, D. Meissner, "Verbundprojekt: Plasmapolymerisation - Teilvorhaben: Herstellung elektrisch leitfähiger Schichten", in: VDI-Technologiezentrum (Ed.): "Physikalische Technologien, Jahresbericht 1990", VDI-TZ, Düsseldorf, 69 (1991)
- [Meyerson 80] B. Meyerson and F. W. Smith, *Solid State Commun.* , 34, 531 (1980)
- [Meyerson 82] B. Meyerson and F. W. Smith, *Solid State Commun.* , 41(1), 23 (1982)
- [Mott 79] N. F. Mott, "Electronic Process in Non-Crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford (1979)
- [Murphy 81] P. DuBois Murphy, T. J. Cassady, B. C. Gerstein: "Determination of the apparent ratio of quaternary to tertiary aromatic carbon atoms in an anthracite coal by  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  dipolar dephasing n.m.r", *FUEL*, 61, 1233 (1981)
- [Petrich 89] M. A. Petrich: "Nuclear magnetic resonance studies of amorphous hydrogenated carbon" *Materials Science Forum* Vols. 52&53, pp.387-406 (1989)
- [Robertson 86] J. Robertson, *J. Adv. Phys.* 35, 317 (1986)
- [Robertson 87] J. Robertson, *Phys. Rev. B.* 35, 2946 (1987)
- [Robertson 88] J. Robertson, *Philosophical Magazine Letters* 57 (2), 143, (1988)
- [Rohwer 91] K. Rohwer, P. Hammer, J.U. Thiele, W. Gissler, P. Blaudeck, T. Frauenheim, D. Meissner, *J. Non-Cryst. Solids* , 137&138, 843 (1991)
- [Rubarth 92] B. Rubarth "Plasmaanalytik an Niederdruck-Hochfrequenzplasmen zur Deposition von amorphen Kohlenwasserstoffschichten" Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg (1992)
- [Savvides 86] N. Savvides, *J. Appl. Phys.* , 59 (12), 4133 (1986)
- [Schütte 93] S. Schütte, S. Will, H. Mell, W. Fuhs, *Diamond and Related Materials* 2, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1993)

- [Schwerk 93] U. Schwerk: "Characterization of hydrogenated amorphous carbon films by nuclear magnetic resonance technique" *Thin Solid Films* , 230, 102-107 (1993)
- [Shimakawa 88] K. Shimakawa, K. Miyake, *Phys. Rev. B.* , 39, 11, 7578 (1988)
- [Shimakawa 88-2] K. Shimakawa, K. Miyake, *Phys. Rev. Lett.* , 61, 994 (1988)
- [Shimakawa 89] K. Shimakawa, T. Kameyama, *J. Non-Cryst. Solids* , 114, 786 (1989)
- [Spear 72] W. E. Spear, P. G. Le Comber, A. J. Snell, *Phil. Mag. B* 38, 303, (1972)
- [Tauc 65] J. Tauc, *Phys. Stat. Solidi* , 15, 627 (1965)
- [Tauc 72] J. Tauc in F. Abeles (Ed.): *Optical Properties of Solids* , F. North Holland, Amsterdam (1972)
- [Thiele 94] J.-U. Thiele, B. Rubarth, P. Hammer, B. Kessler, K. Rohwer, D. Meissner: "Ambiguous doping effects in amorphous hydrogenated carbon films prepared by PACVD", *Diamond and Related Materials* , 3, 1103-1106 (1994)
- [Varga 90] I. Varga und J. Riepek, *Phys. Rev. B* 48, 8, 5335, (1990)
- [Veprek 91] S.Veprek, "Fundamentals of Glow Discharges and Chemistry in Non-Isothermal Plasmas", *Lecture Notes of International Summer School on Plasma Chemistry* , July 31 - Aug 3, Garching/München., IUPAC, Subcommittee on Plasma Chemistry (1991)

## **Danksagung**

Bedanken möchte ich mich

bei Herrn Prof. Dr. R. Memming für die Überlassung dieser interessanten und lehrreichen Arbeit, für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und seine Diskussionsbereitschaft,

bei Herrn Prof. Parisi für die Unterstützung und die Bewertung der Dissertation als Koreferent,

bei Herrn Dr. D. Meissner für die Themenstellung und die intensive Betreuung und Organisation während dieser Arbeit, für seine vielen Ideen, Anregungen und Impulse und für die Geduld, mit der er auf alle Fragen einging,

bei Prof. Jäger und Dr. Marco Braun, Jena, für die Zusammenarbeit und die lehrreichen Meßzeiten,

bei Christina Antonius, Andreas Bertram, Joachim Deppe und Arnold Wilden für die gute Zusammenarbeit, die Diskussionsbereitschaft und die Unterstützung bei vielen Problemen in allen Phasen der Arbeit,

bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Solarenergieforschung, Hannover sowie des Instituts für Energieverfahrenstechnik, KFA Jülich für die Unterstützung und das gute Arbeitsklima,

sowie bei Alice, Angelika, Franz und Malte für den Beistand bei der Fertigstellung der Arbeit.

## **Lebenslauf**

Boris Rubarth

geboren am	23.1.1963 in Hamburg
Staatsangehörigkeit:	deutsch
1969 - 1973	Grundschule Steinadlerweg, Hamburg
1973 - 1982	Gymnasium St. Georg, Hamburg
26.5.1982	Abitur
1982 - 1984	Wehrdienst als Zeitsoldat auf zwei Jahre bei der Bundesmarine
1984 - 1991	Studium der Physik an der Universität Hamburg
1987	Abschluß der Diplom-Vorprüfung
1991 - 1992	Diplomarbeit "Plasmaanalytik an Niederdruck-Hochfrequenz-Plasmen zur Deposition von amorphen Kohlenwasserstoffschichten" am Institut für Solarenergieforschung, Hameln/Emmerthal (ISFH), Abteilung Hannover, unter der Betreuung von Prof. Dr. R. Memming
8.4.1993	Abschluß des Studiums zum Diplom-Physiker
1993 - 1996	Beginn der Promotionsarbeit "Dotierung von amorphen Kohlenwasserstoffschichten" am Institut für Solarenergieforschung, Hameln / Emmerthal (ISFH), Abteilung Hannover, unter der Betreuung von Prof. Dr. R. Memming, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
1996 - 1998	Fortsetzung der Promotionsarbeit am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 3, zuvor Institut für Energieverfahrenstechnik, IEV) im Forschungszentrum Jülich
seit 1998	Mitarbeiter der Firma SAP in Walldorf
20.12.2000	Disputation an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg