

FELDEFFEKTTRANSISTOREN AUS NANOPARTIKULÄREM ZINKOXID



Fachbereich Material- und Geowissenschaften der
Technischen Universität Darmstadt
Fachgebiet Nanomaterialien

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktor Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Simon Bubel
geboren am 22.02.1979 in Hannover

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn

Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Heinz von Seggern

Tag der Abgabe: 29. Mai 2009

Tag der Disputation: 27. August 2009

Darmstadt 2009 D17

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2006 bis März 2009 im Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrum Karlsruhe unter Herrn Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn durchgeführt.

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der aufgeführten Hilfsmittel durchgeführt habe. Von mir wurde noch kein Promotionsversuch unternommen.

Duisburg, den 27.05.2009

S. Bubel

Gewidmet meiner lieben Frau Isabel

Kurzfassung

Um druckbare elektrische Schaltungen herzustellen, wird ein flüssiges Ausgangsmaterial benötigt, das bei niedrigen Temperaturen zu halbleitenden Dünnschichten verarbeitet werden kann. Als ein möglicher Kandidat gelten anorganische nanopartikuläre Halbleiterdispersionen, da sie die Vorteile der anorganischen Halbleiter, wie atmosphärische Stabilität und hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten, mit den günstigen Produktionsverfahren der Drucktechnik verbinden.

In dieser Arbeit wurden Zinkoxid Nanopartikel in einem Modellprozess zu einer aktiven Halbleiterschicht in funktionsfähigen Feldeffekttransistoren mit einer Feldeffekt-Beweglichkeit von $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ verarbeitet. Als wesentliche Eigenschaften, welche die Schaltgeschwindigkeit und das An-/Aus-Verhältnis der Transistoren bestimmen, wurden Grenzschichtrauheit, der interpartikuläre Widerstand und die ZnO Oberflächendefekte identifiziert und gezielt verändert, um deren Beeinflussung über den Herstellungsprozess zu studieren. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass der Stabilisator und sein Anteil in der Dispersion und in der Dünnschicht, die relevanten Eigenschaften des FET hauptsächlich verändern. Der Stabilisator wirkt nicht nur auf die Agglomeratgrößenverteilung in der Dispersion, sondern auch auf die thermische Ladungsträgerkonzentration in der halbleitenden Dünnschicht. Für die Optimierung der Halbleiterschicht zur Verwendung in Feldeffekttransistoren wurde ein Stabilisator vorgeschlagen, der neben einer guten Leitfähigkeit eine starke chemische Wechselwirkung mit den Zinkvalenzen in der ZnO Partikeloberfläche aufweist. Dieser erhöht nicht nur die FET-Beweglichkeit und das An-/Aus-Verhältnis, sondern auch die atmosphärische Stabilität der nanopartikulären ZnO Dünnschichten.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	iii
Inhaltsverzeichnis.....	iv
Abkürzungsverzeichnis.....	vi
1 Einleitung.....	1
2 Ziel der Arbeit.....	6
3 Grundlagen.....	7
3.1 Zinkoxid.....	7
3.2 Nanopartikuläres Zinkoxid.....	8
3.3 Kolloidale Dispersion.....	9
3.3.1 Das Zeta- oder elektrokinetische Potenzial.....	11
3.4 Schichtmorphologie.....	13
3.5 Halbleiter-Ladungsträgerstatistik.....	15
3.6 Raumladung.....	17
3.7 Feldeffekt.....	19
3.8 Der Metall-Halbleiterkontakt.....	24
3.9 Raumladungsbegrenzter Strom.....	26
4 Methoden.....	35
4.1 Feldeffekttransistor.....	35
4.2 Widerstandsmessung.....	38
4.2.1 Raumladungsbegrenzter Strom.....	42
4.3 Impedanzspektroskopie.....	44
4.4 Dynamische Lichtstreuung und Zetapotenzial.....	46
4.5 Optische Messmethoden.....	49
4.5.1 Absorptionsspektrum im Sichtbaren und UV (UV-VIS).....	49
4.5.2 Infrarotabsorption (FTIR).....	50
5 Material und Herstellung.....	52
6 Experimentelle Ergebnisse.....	59

6.1 Feldeffekttransistoren aus Nanopartikeln.....	59
6.2 Bedingungen für reproduzierbare Messungen.....	61
6.2.1 Einfluss der Atmosphäre.....	61
6.2.2 Einfluss des Elektrodenmaterials.....	67
6.2.3 Lichtempfindlichkeit der Halbleiterschicht.....	73
6.3 Charakterisierung der Halbleiterschicht.....	74
6.3.1 Temperaturabhängige Größen.....	74
6.3.2 Hallmessung.....	77
6.4 Optimierung der FET-Beweglichkeit über den Stabilisatoranteil.....	79
6.4.1 Stabilisator I.....	81
6.4.2 Stabilisator I und die Volumenleitfähigkeit.....	89
6.4.3 Stabilisator II.....	94
6.4.4 An-/Aus-Verhältnis und Vergleich beider Stabilisatoren.....	98
6.5 Optimierung der FET-Beweglichkeit über die Schichtmorphologie.....	100
6.5.1 Effekte der Dispersionsfiltrierung.....	101
6.5.2 Effekte durch stärkeres Dispergieren.....	104
6.6 Zeitverhalten des Schaltvorgangs im Feldeffekttransistor.....	106
7 Schlussfolgerung und Ausblick.....	113
8 Literaturverzeichnis.....	115
9 Anhang.....	124
9.1 Herstellung der Dispersion.....	124
9.2 Herstellung der Dünnschicht.....	125
9.3 Herstellung der elektrischen Kontakte.....	126
9.4 Zusammenstellung verwendeter Größen und Fitparameter.....	127
Kurzlebenslauf.....	cxxix
Danksagung.....	cxxx

Abkürzungsverzeichnis

2-MeEtOH	2-Methoxyethanol (C ₃ H ₈ O ₂)
a	Absorptionsgrad
AFM	Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope)
ALD	Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition)
AZO	Aluminiumzinkoxid (ZnO:Al)
A_λ	Extinktion
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition)
CVS	Chemische Gasphasensynthese (Chemical Vapour Synthesis)
DLS	Dynamische Lichtstreuung (Dynamic Light Scattering)
e_0	Elementarladung
E_C, E_V	Energieniveau Unterkante Leitungsband, bzw. Oberkante Valenzband
E_F	Fermienergie
FET	Feldeffekttransistor
FTO	Fluorzinnoxid (SnO ₂ :F)
h, b	Schichthöhe (-dicke) und Elektrodenbreite
I	Intensität
iPrOH	Isopropanol (C ₃ H ₈ O)
ITO	Indiumzinnoxid (In ₂ O ₃ :SnO ₂)
k	Boltzmann-Konstante
l	Abklingkonstante der Exponentialfunktion
L	Elektrodenabstand
MBE	Molekularstrahlepitaxie (Molecular Beam Epitaxy)
m_{eff}	Effektive Elektronenmasse
MOCVD	Metallorganische Gasphasenabscheidung
n	Elektronendichte
N_D	Zustandsdichte Donatoren bei diskreter Energie
N_A	Zustandsdichte Akzeptoren
N_C	Zustandsdichte an der Leitungsbandunterkante
N_D	Zustandsdichte Donatoren
P	Packungsdichte
PLD	Gepulste Laserablation (Pulsed Laser Deposition)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCLC	Raumladungsbegrenzter Strom (Space Charge Limited Current)

T		Temperatur
TCO	Transparente leitfähige Oxidschichten (Transparent Conducting Oxides)	
TEM		Transmissionselektronenmikroskop
TFT		Dünnschichttransistor (Thin Film Transistor)
TG		Thermogravimetrische Messung
TGMS		Thermogravimetrische Massenspektroskopie
ZnO		Zinkoxid
α		Absorptionskoeffizient
$\epsilon_0, \epsilon_{ZnO}$		Permittivität in Vakuum, relative Permittivität ZnO
ζ		Zetapotenzial
λ		Wellenlänge
μ, μ_{FET}		Beweglichkeit, Feldeffekt-Beweglichkeit
σ		Leitfähigkeit
τ		Transmissionsgrad
Φ_B		Energetische Barriere
X		Elektronenaffinität
Ψ		Elektrisches Potenzial
ϵ_{ZnO}		Permittivität $\epsilon_0 \cdot \epsilon_{ZnO}$

1 Einleitung

In den vergangenen zehn Jahren hat das Interesse an der Entwicklung druckbarer Elektronik stark zugenommen, da sie geeignet ist, eine kostengünstige Alternative zur etablierten Siliziumtechnik zu bieten [Murphy2007]. Mögliche Anwendungen der druckbaren Elektronik sind einfache Schaltungen mit geringer Leistung und Bauteildichte, wie sie in großen Mengen für Funketiketten (RFID-tags) oder als Dünnschichttransistoren (TFT) für Anzeigen benötigt werden. Der Vorteil beim Einsatz von Druckprozessen, gegenüber den klassischen Verfahren, liegt im Verzicht auf kostenintensive Verfahren zur Epitaxie und Strukturierung der Halbleiter und transparenten Leiterbahnen. Zudem ist die Auswahl an Substraten, die in der Siliziumtechnik verwendet werden können, häufig auf temperaturbeständige und chemisch resistente Materialien beschränkt, da viele Vakuumabscheidemethoden ein Erhitzen des Substrats erfordern und die Strukturierung in der Regel über nasschemische Lithographieprozesse stattfindet. Durch den Einsatz von elektrisch funktionalen Tinten, die keine Temperaturbehandlung benötigen, kann das Spektrum möglicher Materialien auf flexible transparente Polymersubstrate, wie Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polyvinylchlorid (PVC) erweitert werden.

Bislang wurde die Entwicklung der druckbaren Elektronik vor allem über lösliche halbleitende Polymere verfolgt und mit diesem Ansatz bereits erste Produkte, wie Funketiketten von der Firma *PolyIC* oder Anzeigen der Firma *Plastic Logic* bis zur Serienreife entwickelt. Der breite Einsatz und die Leistung gedruckter Polymerbauelemente wird jedoch zur Zeit durch zwei Faktoren behindert. Zum einen verhalten sich viele halbleitende Polymere nicht inert in Umgebungsatmosphäre [Allard2008], zum anderen fehlt ein leistungsfähiges Polymer als n-Halbleiter, um komplementäre Transistorschaltungen [Ahles2004], gedruckte Solarzellen und organische Leuchtdioden (OLED) zu betreiben [Subram2005].

Der Einsatz von metallischen Oxiden als n-Halbleiter könnte diesen Mangel beheben und somit die vorhandenen Polymerhalbleiter ergänzen. Metallische Oxide stellen in der Regel die gegenüber der Atmosphäre inerte Verbindung von Alkali-, Erdalkali-, Übergangs-, und Halbmetallen mit Sauerstoff dar. Ausgenommen ist Gold, das als einziges Metall mit einem gefüllten d-Orbital keine stabile Verbindung mit Sauerstoff eingeht [Buehrer1927]. Unter den metallischen Oxiden befinden sich viele leitende und halbleitende kristalline Festkörper, die mit epitaktischen Verfahren als elektrisch funktionale Schichten in elektrischen Bauteilen Verwendung finden. Besonders

1 Einleitung

dotierte Metalloxide mit einer Bandlücke über 3 eV werden häufig als, großflächige leitfähige, transparente Elektroden eingesetzt. Eines der aus Zeit- und Kostengründen am häufigsten verwendeten Verfahren zur Herstellung von metalloxidischen Dünnschichten ist das reaktive Magnetronsputtern, bei dem mit bereits dotierten Targets gearbeitet werden kann [Exarhos2007]. Beispiele für transparente, leitfähige Oxide (TCO) sind: Indiumzinnoxid (ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$)¹, Fluorzinnoxid (FTO, $\text{SnO}_2:\text{F}$), Aluminiumzinkoxid (AZO, $\text{ZnO}:\text{Al}$) und Antimonzinnoxid (ATO, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$), wobei für Zinkoxid (ZnO) und ITO Schichten Transparenzen für Licht im sichtbaren Spektrum von fast 100 % üblich sind [Szyszka2000]. TCO sind meist n-Leiter und finden vor allem in TFT Monitoren und Solarzellen mit üblichen Leitfähigkeiten von 10^3 S/cm für ATO und bis zu 10^4 S/cm für ITO vielfach Verwendung. Auch p-leitende TCO sind bekannt und Gegenstand aktueller Forschung [Klingshirn2007]. Dazu wurden mittels Laserstrahlverdampfen (PLD) CuAlO Schichten mit ca. 0,1 S/cm oder über Hochfrequenz-Sputtern NiCo_2O_4 Schichten mit ca. 1×10^2 S/cm hergestellt, die eine Transparenz von über 80 % für sichtbares Licht aufweisen [Banerjee2005]. Weitere etablierte Herstellungsmethoden für Metalloxide sind: Thermisches Verdampfen, metallorganische Gasphasenepitaxie (MOCVD), Atomlagenabscheidung (ALD), Elektronenstrahlverdampfung und Abscheidung aus der Prekursorlösung. Alle diese Verfahren sind auch für undotierte halbleitende Metalloxide anwendbar. So können bisher Feldeffekttransistoren (FET) aus halbleitendem Zinkoxid (ZnO) mittels Sputtern [Navamath2008], MOCVD [Jo2008], PLD [Shin2008] oder Prekursor Prozessen [Pal2008] hergestellt werden. Hierbei spielt der Prekursorprozess eine besondere Rolle, da die Möglichkeit gegeben ist, eine Strukturierung der Halbleiterschicht durch Auftragen einer flüssigen Lösung über Drucktechniken vorzunehmen [Wang2007]. Anschließend findet die Kristallbildung auf dem prozessierten Substrat statt. Häufig wird ein nicht wässriger Prekursor aus Zinkacetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$) und Aminoethanol ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) in Methoxyethanol (2-MeEtOH) gelöst [Sun2007] [Yasuda2004] und entweder über eine Dauer von mindestens drei Stunden [Ko2008] oder mit Hilfe hoher Temperaturen von bis zu 700 °C [Norris2003] zu kristallinem ZnO umgewandelt.

Eine alternative Methode besteht im Drucken von bereits kristallinen Halbleitern, wie es über den Einsatz kolloidaler Dispersionen möglich ist. Kolloidale oder nanopartikuläre Metalloxide werden seit langem als farbgebende Pigmente, wie zum Beispiel Titandioxid (TiO_2) in Rutilweiß oder ZnO in Zinkweiß eingesetzt oder dienen als physikalische Filter in Sonnenschutzcremes. Obwohl die verwendeten Metalloxide zumindest im sichtbaren Spektralbereich transparent sind, können sie als Nanopartikel mit Durchmessern kleiner als die betrachtete Wellenlänge sehr effektiv

1 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ in der Elektrotechnik übliche Schreibweise für $(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{SnO}_2)_x$ $x < 0,01$

nach dem Lorenz-Mie Modell das Licht streuen [Osterw2001]. Ebenso werden vor allem Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Zirkoniumdioxid (ZrO_2) Nanopartikel als keramische Sinterwerkstoffe unter anderem in der Dentalmedizin eingesetzt, da ihre Keramiken hohe mechanische Festigkeit und Temperaturbeständigkeit aufweisen [Masala2004]. Nanopartikuläres Eisenoxid-Spinell (Fe_3O_4) findet sich in der Mikrofauna als Magnetfeldsensorteilchen, wird aber auch in der lokalen Therapie von Sarkomen verwendet [Babincova2008] [Polyak2009] und eignet sich zukünftig auch als magnetischer Filterzusatz in der Dialyse [Stamop2007]. Vor allem die Oxide der frühen Übergangsmetalle sind besonders biokompatibel und werden vielfach für den medizinischen oder trophologischen Einsatz am Menschen verwendet, da sie nicht oder zumindest nicht sehr giftig sind [Masala2004]. Für diese Anwendungen existieren bereits kostengünstige nasschemische und vermehrt auch pyrolytische Verfahren, um nanopartikuläre Metalloxide im Großmaßstab herzustellen [Strobel2006] [Hikov2008]. Um die Agglomeration der Nanopartikel im Pulver oder einer kolloidalen Suspension zu vermeiden, werden meist organische Stabilisatoren eingesetzt, die an den Partikeloberflächen anbinden und durch ionische Abstoßung und sterische Separation die einzelnen Partikel auf Distanz halten. Abhängig von der späteren Anwendung und der Herstellungsmethode, werden nanopartikuläre Pulver entweder bereits bei der Herstellung mit organischen Stabilisatoren ummantelt, wie beim nasschemischen Sol-Gel-Prozess [Afzaal2007] und bei elektrophoretischen Verfahren [Berber2005], oder es findet eine spätere Trennung der Agglomerate durch den Eintrag von mechanischer Energie und dem Hinzufügen von Stabilisatoren statt, wie es häufig für pyrolytisch hergestellte Nanopartikel der Fall ist [Ismail2001].

Als flüssiges Ausgangsmaterial für den Druckprozess hat die nanopartikuläre Dispersion im Unterschied zur Prekursorlösung den Vorteil, dass die Herstellung der Nanopartikel vor der Schichtbildung erfolgt und nicht erst auf dem Substrat durch weitere Prozesse bei hohen Temperaturen oder mit langen Prozesszeiten. Dadurch wird die Auswahl möglicher Substratmaterialien auf temperaturempfindliche oder chemisch nicht resistente Stoffe erweitert.

Ein vielversprechender oxidischer Halbleiter für druckbare Dispersionen ist nanopartikuläres ZnO, weil es bereits in großen Mengen und kostengünstig mit pyrolytischen Methoden von der Kosmetikindustrie mit bewährten Herstellungsverfahren hergestellt wird. Außerdem wurden hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten von $120\text{--}300\text{ cm}^2/\text{Vs}$ berichtet [Djurisic2006] [Ozgur2005], welche vor allem für Bauteile in der Funktechnik benötigt werden [Iechi2008]. Während allerdings Nanostrukturen aus ZnO, wie z.B. Nanodrähte, die über nasschemische Verfahren hergestellt werden können, diskrete Defektzustände mit moderater Gesamtdichte von

1 Einleitung

ungefähr $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ aufweisen [Chiu2009], besitzen Nanopartikel aus dem Pyrolyseprozess aufgrund ihrer unspezifischen Oberflächenstruktur Störstellen, die in der Bandlücke eine kontinuierliche energetische Verteilung aufweisen und die durchaus Konzentrationen von über 10^{20} cm^{-3} erreichen können [Jagadish2006] [Ellmer2008]. Bei den dabei zu erwartenden hohen thermischen Ladungsträgerkonzentrationen in der nanopartikulären ZnO Schicht ist aber fraglich, ob sich das Material überhaupt als Halbleiter eignet.

Metalloxidschichten und speziell nanopartikuläre ZnO Dünnschichten wurden bereits vielfach in elektrischen Bauelementen verwendet. Neben dem weit verbreiteten Einsatz von transparenten Metalloxidschichten, die über epitaktische Verfahren als Elektrodenmaterial in TFT und Solarzellen hergestellt werden, existieren seit langem Varistoren, als nanopartikuläre Presslinge oder dicke Sinterschichten aus ZnO [Clarke1999] oder SnO_2 [Bueno2008]. Es finden sich aber auch viele im Labormaßstab realisierte Bauelemente, die hauptsächlich zur Charakterisierung von nanopartikulären Halbleiterschichten als aktive Schicht in Feldeffekttransistoren (FET) dienen. Die Halbleiterschicht befindet sich bei diesen Bauteilen über dem Gatedielektrikum, was das schnelle Erproben neuer Halbleiter ermöglicht, da das Feldeffekt-Substrat, bestehend aus Gate-Kontakt, Dielektrikum und eventuell bereits den Source- und Drain-Elektroden, in größerer Stückzahl vorstrukturiert werden kann. Im Vergleich dazu sind Bauelemente mit einem Top-Gate Aufbau komplexer und weniger verbreitet, da das Gatedielektrikum auf eine, in der Regel raue, Oberfläche des nanopartikulären Halbleiters aufgebracht werden muss. Hinzu kommen gegebenenfalls Beschränkungen hinsichtlich der Temperaturen oder anderer Umgebungsvariablen für die Abscheidung und das Tempern des Dielektrikums. Der Top-Gate Aufbau findet dennoch Verwendung, da er sich prinzipiell für lithographiefreie, hochauflösende Druckprozesse [Tekin2008] eignet, welche ihre Ortsauflösung zum Beispiel durch adhäsive Wechselwirkungen von nacheinander aufgetragenen Tropfen erlangen [Sele2005].

Allen nanopartikulären Halbleiterstrukturen ist jedoch gemein, dass die Grenzfläche zwischen Gatedielektrikum und aktiver nanopartikulärer Schicht hauptsächlich durch die Morphologie der Halbleiterschicht auf einer Größenskala, die von der Primärpartikelgröße (ca. 5–50 nm) bis zur Größe einzelner Agglomerate (max 1 μm für kolloidale Systeme) reicht bestimmt wird. Diese Tatsache steht im Kontrast zur etablierten anorganischen Halbleitertechnik, bei der die Grenzschichteffekte von kristallographischen Wechselwirkungen mit atomaren Größenverhältnissen beeinflusst werden. Die Grenzflächenrauheit in nanopartikulären Systemen ist ein wesentlicher Faktor für die elektrischen Eigenschaften der Bauelemente [Chang2008]

[Okamura2008]. Neben Feldeffekt Transistoren aus halbleitenden Nanopartikeln sind auch elektrolytische Transistoren aus TCO [Dasgupta2008] oder Dioden und ambipolare Transistoren aus polymeren Leitern denkbar [Chen2005].

Die meisten bislang gezeigten Feldeffekttransistoren, die mit nanokristallinen anorganischen Halbleitern über einen Flüssigphasenprozess bei niedrigen Temperaturen hergestellt wurden, basieren auf Dünnschichten von Nanostrukturen, wie Nano-drähten [Ko2008] oder Nanostäben aus ZnO [Sun2006]. Auch konnten bereits funktionsfähige Transistoren aus gedruckten Nanopartikeln hergestellt werden, wie zum Beispiel aus Cadmiumselenid (CdSe) [Ridley1999] oder auch aus ZnO mit Hilfe der Schleuderbeschichtung (Spin-Coating) [Okamura2008] [Bubel2009].

2 Ziel der Arbeit

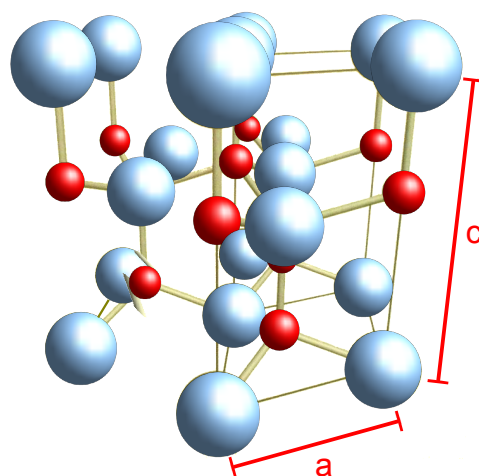
Mit Hilfe der Nanotechnologie können Dispersionen hergestellt werden, die es ermöglichen, kristalline Feststoffe aus der Flüssigphase zu prozessieren. Damit besteht die Möglichkeit, die guten elektrischen Eigenschaften von anorganischen, kristallinen Halbleitern mit den bekannten Herstellungsprozessen aus der Drucktechnik zu verknüpfen. So besteht die Aussicht, kostengünstige Transistoren herzustellen, wie sie zum Beispiel für Funketiketten und zur Ansteuerung von Anzeigen in großen Mengen benötigt werden. Damit sich nanopartikuläre Halbleiter in diesen Anwendungen behaupten können, müssen die Transistoren gewisse Anforderungen an das An-/Aus-Verhältnis und die maximale Schaltfrequenz erfüllen.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass nanopartikuläre ZnO-Dünnschichten aus der Flüssigphase prozessiert und in FETs verwendet werden können. Dazu soll kommerziell erhältliches, großtechnisch hergestelltes nanopartikuläres ZnO Pulver mit Hilfe von Stabilisatoren in eine kolloidale Dispersion als Ausgangsmaterial für die Herstellung von ZnO-Dünnschichten überführt werden. Es sollen jene Eigenschaften der nanopartikulären ZnO-Dispersion identifiziert und optimiert werden, die für die Parameter An-/Aus-Verhältnis und maximale Schaltfrequenz von Bedeutung sind. Hierzu werden unter anderem elektrische Methoden der Charakterisierung angewendet und verfeinert, um die physikalischen Eigenschaften der nanopartikulären ZnO Halbleiter zu beschreiben und deren Zusammenhang mit dem Herstellungsprozess der Dünnschicht zu erfassen. Die Erkenntnisse über diese Zusammenhänge sollen verwendet werden, um in einem Modellprozess einen FET hinsichtlich seinen Anforderungen für druckbare Schaltungen zu optimieren. Hierbei soll neben dem elektrischen Schaltverhalten auch die Wechselwirkung mit der Umgebung vor allem hinsichtlich atmosphärischer Stabilität beschrieben werden.

3 Grundlagen

3.1 Zinkoxid

Bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck kristallisiert ZnO in der hexagonalen Wurtzit Struktur mit zwei Untergittern aus Zn^{2+} und O^{2-} , so dass jedes Zinkion von einem Tetraeder aus Sauerstoffionen umgeben ist. Der umgekehrte Sachverhalt gilt für jedes Sauerstoffion. Die tetraedrische Koordination im ZnO führt zu einer azentrischen Symmetrie und zur Ausbildung von Piezoelektrizität. Die Bindung des tetraedrischen Bestandteils ist teilweise ionischer Natur, hat aber auch einen kovalenten Bindungsanteil über sp^3 Hybridisierung. Die Gitterkonstanten der hexagonalen Einheitszelle sind $a = 0,32495 \text{ nm}$ und $c = 0,52069 \text{ nm}$, siehe Abbildung 3.1.1. Die Dichte des kristallinen ZnO beträgt $5,605 \text{ g/cm}^3$.



*Abbildung 3.1.1:
Gitterstruktur ZnO mit
 $a = 3,2495 \text{ \AA}$ und
 $c = 5,2069 \text{ \AA}$
Sauerstoffatome sind
mit hellblauen Kugeln
und Zinkatome mit roten
Kugeln dargestellt.
[Jagadish2006]*

ZnO ist ein transparenter direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 3,4 eV und einer effektiven Elektronenmasse von ca. 0,28 eV [Jagadish2006]. Der Kristall weist eine natürliche n-Dotierung durch interstitielles Zink oder Sauerstoffleerstellen mit einem Donatorenergieniveau von 30 bis 70 meV und einer Konzentration von ca. $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ auf (Dampfphasenepitaxie [Look1998a], Laserablation [Kaidashev2003] und Molekularstrahlepitaxie [Kato2003]). Die Donatorkonzentration ist dabei abhängig vom Herstellungsprozess und kann bei Hydrothermalsynthese weniger als $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ [Maeda2005] und beim Druckschmelzverfahren bis zu

3 Grundlagen

$5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [Nause2005] betragen. Ebenso unterschiedlich sind auch die gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeiten. Sie reichen von $120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei der Molekularstrahlepitaxie [Iwata2000] bis $205 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei der Dampfphasenepitaxie [Look1998a].

3.2 Nanopartikuläres Zinkoxid

Im Gegensatz zu den Eigenschaften des einkristallinen ZnO, spielt bei der Betrachtung von nanokristallinen Strukturen die Kristalloberfläche eine entscheidende Rolle. Im Falle von Nanostrukturen, wie Nanodrähten, treten an den Oberflächen einzelne, definierte Kristallflächen auf [Abbildung 3.2.1(a)], die je nach Orientierung diskrete Oberflächenzustände, z.B. über freie Zinkvalenzen, aufweisen. Diese wirken ähnlich den Volumendefekten im Einkristall und erzeugen im makroskopischen Mittel eine Gesamtdichte im Volumen des nanokristallinen Festkörpers von ungefähr $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [Chiu2009]. Einkristalline Partikel mit bis zu einigen hundert Nanometer Durchmesser, die zwar im Inneren nur eine kristalline ZnO Phase aufweisen, aber deren Oberfläche aus verschiedenen Kristallebenen oder aus einer amorphen Phase besteht, werden ZnO Nanopartikel genannt. Diese Nanopartikel können zum Beispiel aus der Flammenpyrolyse gewonnen werden, wie es für die in dieser Arbeit verwendeten Partikel der Fall ist, und sind in der Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Aufnahme in Abbildung 3.2.1(b) zu sehen.

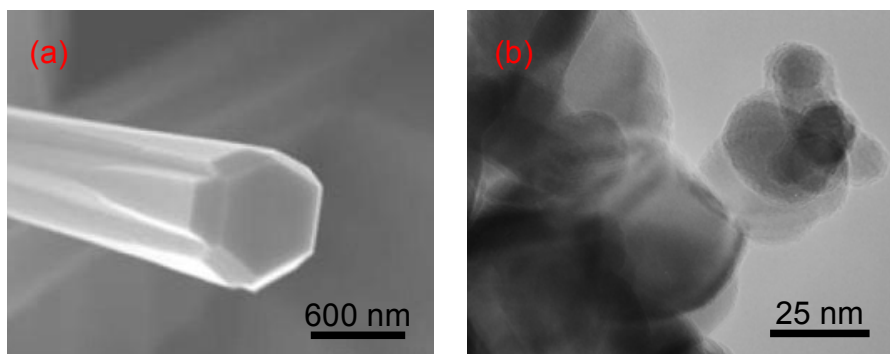


Abbildung 3.2.1:

(a) Rasterelektronen Mikroskop (REM) Aufnahme von einem ZnO Nanodraht mit diskreten Kristalloberflächen [Djurisic2006].

(b) Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Aufnahme der in dieser Arbeit verwendeten ZnO Nanopartikel VP AdNano® ZnO20.

Aufgrund ihrer unspezifischen Oberflächenstruktur besitzen Nanopartikel eine kontinuierliche energetische Verteilung der Störstellen, die im makroskopischen Volumen der nanopartikulären Schicht durchaus Konzentrationen erreichen kann, die bis zu drei Größenordnungen über der Störstellendichte in Nanostrukturen liegen kann [Jagadish2006]. Damit ist fraglich, ob solche Nanopartikel überhaupt als Halbleiter oder vielleicht als metallische Leiter zu betrachten sind. Außerdem wirft die erhöhte Störstellenkonzentration die Frage auf, ob die Erkenntnisse über die bereits verwirklichten nanokristallinen ZnO FETs aus Nanostäben oder Drähten [Ko2008] [Sun2006] ohne weiteres für FETs aus ZnO Nanopartikeln übertragbar sind.

3.3 Kolloidale Dispersion

Ein prozesstechnischer Vorteil der ZnO Nanopartikel ist, dass sich aus ihnen kolloidale Dispersionen herstellen lassen, die wie eine Tinte oder Farbe bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck zu dünnen Schichten verarbeitet werden können. Sämtliche in dieser Arbeit behandelten nanopartikulären Dünnschichten werden durch Aufschleudern einer solchen Dispersion erzeugt. Deshalb ist die Dispersionsherstellung ein wesentlicher Prozess, über den die späteren Eigenschaften der elektrischen Bauteile verändert werden können.

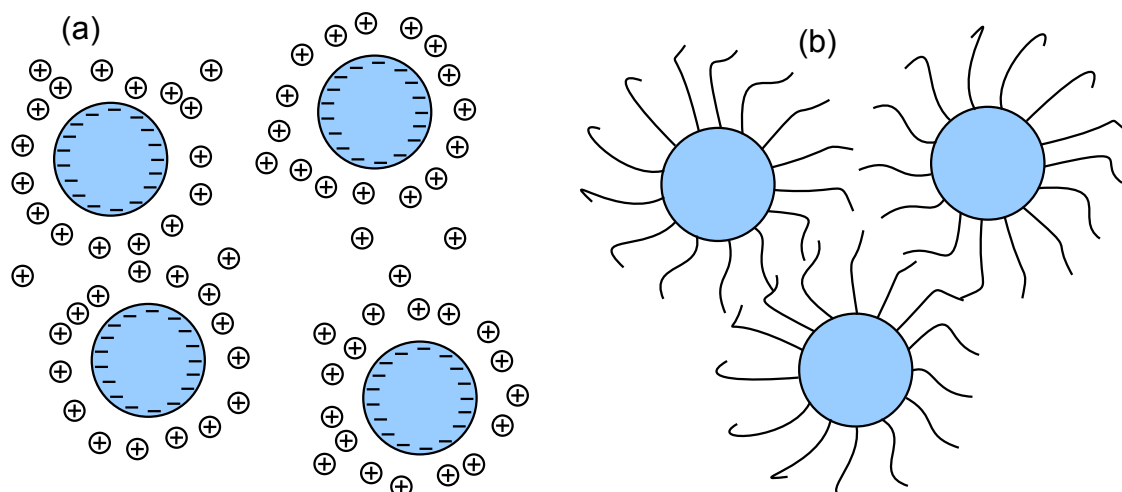


Abbildung 3.3.1: (a) Elektrostatische- und (b) sterische Stabilisierung.

Wenn sich Nanopartikel mit einem Durchmesser von einem bis einigen hundert

3 Grundlagen

Nanometern in einem Lösungsmittel in einer kontinuierlichen Phase verteilt halten, wird die Flüssigkeit als kolloidale Dispersion bezeichnet. Sedimentieren die Nanopartikel mit der Zeit, so spricht man von einer Suspension. Die Nanopartikel können ebenso aus anorganischen, wie auch aus organischen Substanzen bestehen. Im Fall von großen Polymeren spricht man auch von Makromolekülen, die sich zu Knäueln kolloidaler Größe formen. Damit die Nanopartikel im Lösungsmittel dispergiert bleiben und nicht aggregieren oder koagulieren, müssen sie durch abstoßende Kräfte auseinander gehalten werden. Dafür kommen im Wesentlichen zwei Mechanismen in Frage, die nebeneinander aber auch getrennt auftreten können. Diese sind die elektrostatische und die sterische Stabilisierung, deren Wirkungsweise in Abbildung 3.3.1 dargestellt ist.

Bei der sterischen Stabilisierung wirken Adsorbate aus Makromolekülen an den Teilchenoberflächen wie Abstandshalter. Die Adsorbate können dabei über Chemie- oder Physisorption an den Partikeloberflächen anhaften. Die in das Lösungsmittel ragenden Enden der Adsorbate dürfen sich nicht gegenseitig anziehen oder ineinander verhaken. Dies ist jeweils dann der Fall, wenn sich die Moleküle im verwendeten Lösungsmittel lösen lassen. Da sich meist weder die Partikeloberflächen noch die Polymeradsorbate elektrostatisch neutral verhalten, tritt die sterische Stabilisierung in der Regel mit zusätzlicher elektrostatischer Stabilisierung auf.

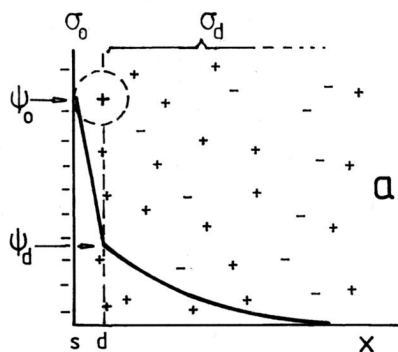


Abbildung 3.3.2: Sternpotenzial an einer negativen Oberflächenladung Ψ_0 mit der Ladungsdichte σ_0 . Oberflächenadsorbate, wie Hydroxyl oder Sauerstoffionen werden der Oberfläche zugerechnet. d ist der Abstand zur äußeren Helmholtz-Ebene. [Lagaly1997]

Bei der elektrostatischen Stabilisierung findet die Abstoßung zwischen den Partikeln über die coulombsche Abstoßung der sie umgebenden, geladenen diffusen Schichten statt. Diese Schichten bestehen aus geladenen Teilen im Lösungsmittel, zum Beispiel Ionen oder polaren Polymeren, die sich zur Kompensation einer Oberflächenladung um die Partikel ansammeln, wie es in Abbildung 3.3.2 für den Sternpotenzial genannten Potenzialverlauf dargestellt ist. Bei oxidischen Materialien

wird die Oberflächenladung durch die Adsorption von Protonen oder Hydroxylionen beeinflusst. Wird ZnO in ein wässriges Lösungsmittel gegeben, sammeln sich an den negativ geladenen Sauerstoff- und Hydroxyladsorbaten mit der Ladungsdichte σ_0 Protonen im Abstand d und es entsteht ein linearer Potenzialabfall auf das Potenzial der äußeren Helmholtz-Ebene Ψ_d . Dieses Potenzial wird mit einer diffusen Ionenschicht im Lösungsmittel kompensiert, wobei das Potenzial annähernd exponentiell mit der Entfernung x für $x > d$ von der Partikeloberfläche abnimmt. Die übrigen im Lösungsmittel befindlichen OH^- Ionen können zu einem Anstieg des pH-Wertes führen. Für die Zugabe von zehn Massenprozent nanopartikulärem ZnO in Wasser mit einem anfänglichen pH-Wert von 4,3 ist dieser in Abbildung 3.3.3(a) dargestellte Prozess nach wenigen Minuten auf dem Magnetrührer abgeschlossen. Das positive Potenzial in Abbildung 3.3.2, welches in einem Abstand etwas größer als d um die Nanopartikel entsteht, entspricht in etwa dem Zetapotenzial. Das entsprechende Potenzial, welches sich in der zehnprozentigen ZnO Dispersion in Wasser einstellt, ist in Abbildung 3.3.3(b) als Messkurve einer elektrokinetischen Messung gezeigt, die im folgenden Kapitel erklärt werden soll.

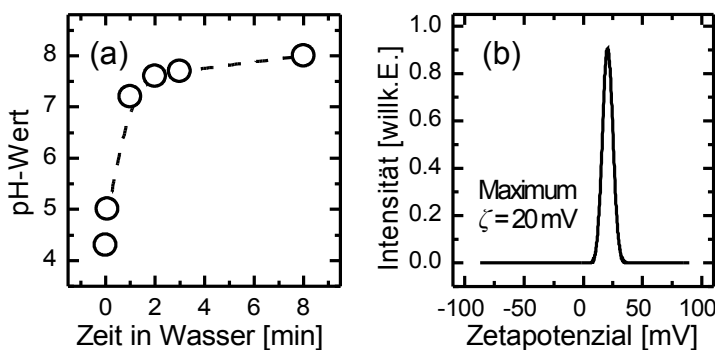


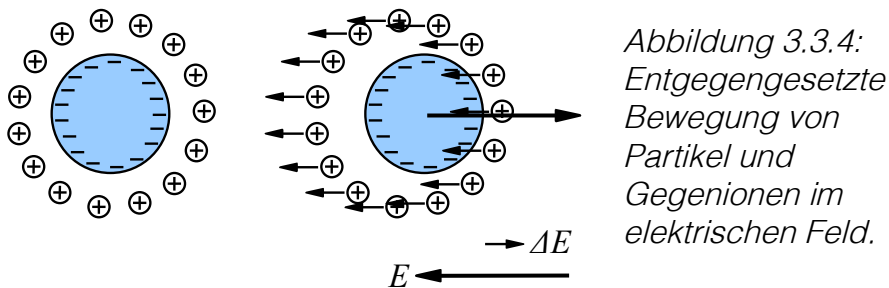
Abbildung 3.3.3:
(a) Änderung des pH-Wertes von Wasser bei Zugabe von ZnO Nanopartikeln. (b) Zetapotenzial dieser Suspension.

3.3.1 Das Zeta- oder elektrokinetische Potenzial

Wandern die Teilchen einer Dispersion unter Einfluss eines elektrischen Feldes, so wird dieser Vorgang Elektrophorese genannt. Dabei sind über die elektrophoretische Beweglichkeit $u = v/E$ elektrisches Feld (E) und Bewegungsgeschwindigkeit (v) miteinander verknüpft. Bei der Bewegung der Teilchen in einer Flüssigkeit bleibt immer eine gewisse Flüssigkeitsschicht mit ihren Ladungen an der Oberfläche haften.

3 Grundlagen

Die ungefähre Oberfläche dieser Haftschrift wird Scherebene genannt, in der es zu einer Umverteilung der Ladungen kommt, so dass ein Potenzial entsteht. Dieses Potenzial wird Zetapotenzial genannt und entspricht in etwa dem Potenzial Ψ_d in Abbildung 3.3.2. Das Zetapotenzial ist über die Lage der Scherebene und der Art der Potenzialverteilung mit dem Oberflächenpotential der Partikel verknüpft. Wirkt auf die Dispersion ein elektrisches Feld, so werden die Ionen an der Partikeloberfläche in die entgegengesetzte Richtung wie die Gegenionen in der diffusen Partikelhüllschicht abgelenkt. Durch die unterschiedlich gerichtete Wanderung von Teilchen und Gegenionen wird die Ladungsverteilung asymmetrisch, d.h. der Schwerpunkt der Ionenladungen fällt nicht mehr mit dem Schwerpunkt der Teilchenladungen zusammen. Es entsteht ein Feld ΔE , das dem antreibenden Feld E entgegengesetzt ist und die Teilchenbewegung verzögert, wie in Abbildung 3.3.4 skizziert ist.



Über die Teilchenbewegung und ihre Abhängigkeit vom elektrischen Feld ist die elektrothoretische Beweglichkeit gegeben. Nach Lagaly et al. kann das Zetapotenzial über die Helmholtz-Smoluchowski-Beziehung in Gleichung 3.3.1, mit der Permittivität der Partikel ϵ_s und der Viskosität η der Flüssigkeit aus der elektrothoretischen Beweglichkeit u berechnet werden [Lagaly1997].

$$u = \frac{\epsilon_s}{\eta} \zeta$$

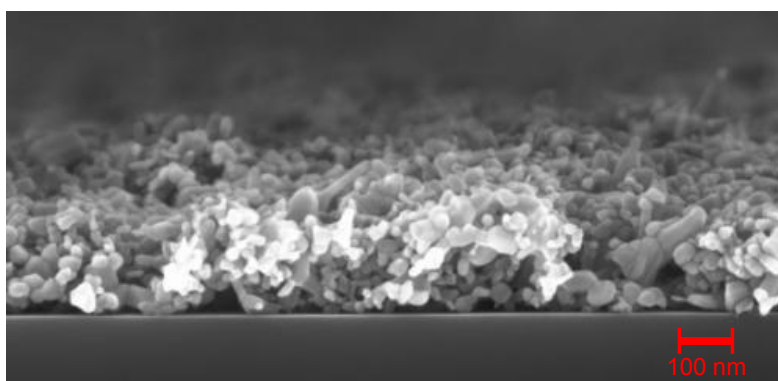
Gleichung 3.3.1

Das Zetapotenzial, als Funktion der Oberflächenladung der Partikel und der elektrostatischen Eigenschaften des Lösungsmittels ist schließlich ein Indikator für die Stärke der elektrostatischen Stabilisierung der Dispersion.

3.4 Schichtmorphologie

Die Morphologie einer nanopartikulären Schicht, wie sie in dieser Arbeit von Bedeutung ist, soll über die Eigenschaften Packungsdichte und Rauheit beschrieben werden. Die Packungsdichte lässt sich über das Verhältnis von Feststoffgehalt zum freien Volumen im Volumen der Schicht ausdrücken und ist über den Partikeldurchmesser auch mit der Anzahl an Partikelberührungspunkten verknüpft. Im Falle, dass die Schicht nicht aus Primärpartikeln, sondern aus Agglomeraten zusammengesetzt ist, soll mit der Anzahl an Partikelberührungspunkten nur die Anzahl der Berührungspunkte zwischen den Agglomeraten bezeichnet werden. Etwas komplexer ist die Morphologieeigenschaft Rauheit, da sie hauptsächlich an der Grenzfläche der partikulären Schicht zum Substrat von Interesse ist aber mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) oder dem Profilometer an der Schichtoberfläche gemessen wird.

Die Rauheit wird angegeben, als das quadratische Mittel der Abweichung des Höhenprofils von seinem Mittelwert. Der so erhaltene Wert für die Rauheit wird auch quadratische Rauheit genannt und im Folgenden mit $Ra = Ra_{rms}$ abgekürzt. Die Oberflächenrauheit und die Grenzschichtrauheit einer nanopartikulären ZnO Schicht sind anhand einer Querschnittaufnahme in Abbildung 3.4.1 zu erkennen. In dieser Rasterelektronenmikroskop (REM) -Aufnahme ist gezeigt, dass in der Schicht die Partikelgrößen nahezu gleichmäßig verteilt sind und es nur unwesentlich zur Sedimentation kleinerer Partikel an die Grenzfläche kommt. Das heißt, dass mit der Bestimmung der Oberflächenrauheit auch eine gute Abschätzung der Grenzschichtrauheit zulässig ist, wie auch schon bei Okamura et al. angenommen wurde [Okamura2008].



*Abbildung 3.4.1:
REM Aufnahme
eines Querschnitts
durch eine
nanopartikuläre
ZnO Schicht ohne
Stabilisator.*

Um die Grenzschichtrauheit der Dünnschicht zu optimieren, ist der Zusammenhang

3 Grundlagen

mit den Eigenschaften der Dispersion zu verstehen. Eine dafür relevante Eigenschaft könnte die mittlere Agglomeratgröße in der Dispersion sein, wie sie aus dem Schwerpunkt der Agglomeratgrößenverteilung berechnet werden kann. Dazu soll über eine einfache geometrische Herleitung die Bedeutung dieser Größe auf die Grenzschichtrauheit gezeigt werden.

Angenommen, dass die Dünnschicht nur aus Partikeln besteht, die den Radius des Schwerpunktes der Agglomeratgrößenverteilung in der Dispersion besitzen, dann kann der Mittelwert m des Höhenprofils mit Hilfe der mittleren Höhe eines Viertelkreises nach Gleichung 3.4.1 berechnet werden. In Abbildung 3.4.2 ist ein Ausschnitt der so konstruierten Oberfläche gezeigt.

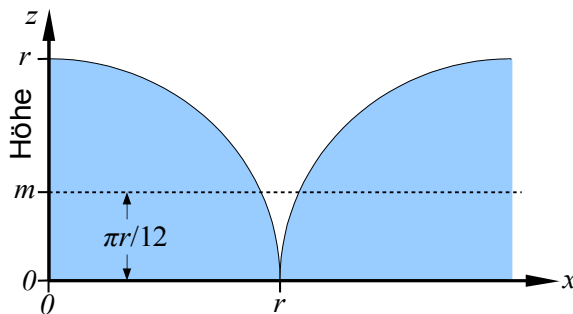


Abbildung 3.4.2:
Modell der
nanopartikulären
Oberflächen-
rauheit.

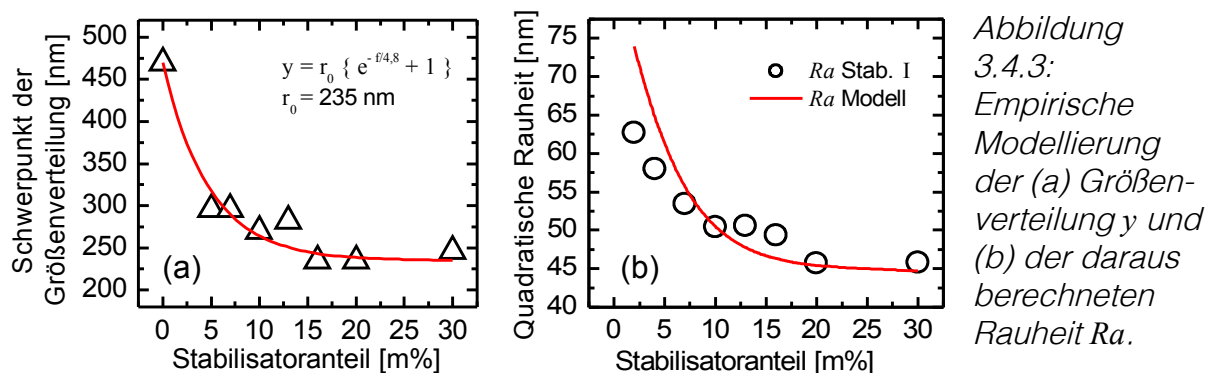
Mit dem Mittelwert des Höhenprofils m kann die quadratische Abweichung des Höhenprofils nach Gleichung 3.4.2 berechnet werden.

$$m = \frac{1}{r^2} \int_0^r \int_0^r \sqrt{r^2 - x^2 - y^2} \, dx \, dy = \frac{\pi}{12} r \quad \text{Gleichung 3.4.1}$$

$$\begin{aligned} Ra_{rms} &= \sqrt{\frac{1}{r^2} \int_0^r \int_0^r \left(\sqrt{r^2 - x^2 - y^2} - \frac{\pi}{12} r \right)^2 \, dx \, dy} \\ &= \sqrt{\frac{1}{12 r^2} \left(\frac{\pi^2}{12} + \frac{15}{2} \right) \int_0^r y^3 \, dy} \quad \text{Gleichung 3.4.2} \end{aligned}$$

$$Ra_{rms} = r \sqrt{\frac{1}{4 \cdot 12} \left(\frac{\pi^2}{12} + \frac{15}{2} \right)} \approx 0,4164 r$$

Dieser Zusammenhang der Rauheit mit der mittleren Agglomeratgröße in der Dispersion wird durch Vergleich von Agglomeratgrößen Messungen über die Methode der dynamischen Lichtstreuung (DLS) mit der Rauheit, wie sie direkt aus Profilometer- oder AFM-Messungen gewonnen werden kann, bestätigt und ist in Abbildung 3.4.3(a-b) gezeigt. Wird die mittlere Agglomeratgröße in der Dispersion über Variation des Stabilisatoranteils verändert [Abbildung 3.4.3(a)], so besitzen die aus der Dispersion hergestellten Dünnschichten die Rauheit, wie sie über das einfache geometrische Modell mit einer maximalen Abweichung von 15 % berechnet werden kann [Abbildung 3.4.3(b)].



Die Oberflächenrauheit skaliert dabei mit der durchschnittlichen Agglomeratgröße, ist aber um ca. 10 % glatter als von dem Modell vorausgesagt. Dieses Verhalten ist plausibel, da die Agglomerate nicht ausschließlich die mittlere Agglomeratgröße, sondern eine Verteilung aufweisen. Die mittlere Schichtdicke mit 500 bis 280 nm liegt zwar im Bereich der mittleren Agglomeratgröße, dennoch können kleinere Agglomerate die Zwischenräume auffüllen, wodurch die quadratische Rauheit abnimmt.

3.5 Halbleiter-Ladungsträgerstatistik

Für das Verständnis der elektrischen Eigenschaften einer nanopartikulären Halbleiterschicht, ist die Betrachtung der Zustände im idealen einkristallinen Halbleiter hilfreich. Dazu sollen einige wichtige Eigenschaften des semiklassischen Halbleitermodells erläutert werden.

Über die Summe aller Niveaudichten pro Energieband im Leitungsband nahe seiner

3 Grundlagen

Unterkante bei E_C , ergibt sich die effektive Zustandsdichte im Leitungsband N_C in Gleichung 3.5.1 [Smith1979]. Dabei bezeichnet M_C die Anzahl gleicher Minima im Leitungsband und m_{eff} die effektive Masse, welche sich aus der Näherung mit Hilfe des freien Elektronengases ergibt.

$$N_C = 2 M_C \left(\frac{2\pi m_{eff} kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{Gleichung 3.5.1}$$

Für ZnO ergeben sich bei Raumtemperatur $3,7 \cdot 10^{18}$ Zustände pro cm^3 . Demgegenüber scheint eine Zustandsdichte N_C zwischen $1,5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ und $1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ eine gute Abschätzung für nanopartikuläres ZnO zu sein, da sonst eine Donatorendichte von über 10^{20}cm^{-3} zu einer Entartung des Halbleiters führen würde, womit dieser seine halbleitenden Eigenschaften verlieren und zum elektrischen Leiter werden würde. Eine höhere Zustandsdichte im Vergleich zum Einkristall konnten auch Joshi et al. [Joshi2004] für nanopartikuläre Blei(II)-sulfid (PbS) Dünnschichten mit kleiner werdenden Partikeln beobachten. In vielen weiteren Arbeiten wurde eine höhere als die theoretisch für den ZnO Einkristall gültige Leitungsband-Zustandsdichte zur Beschreibung von nanokristallinem ZnO verwendet, wie zum Beispiel bei Mahmood et al. [Mahmood1995] und Gould et al. [Gould1981].

Die Anzahl der quasifreien Ladungsträger entspricht den besetzten Zuständen im Leitungsband. Diese ergeben sich aus der Integration besetzter Zustände über die energetische Breite des Leitungsbands. Die Besetzung der Zustände folgt dabei der Fermi-Dirac-Verteilung. Dennoch kann die so erhaltene Ladungsträgerkonzentration für den nicht entarteten Halbleiter mit $E_C - E_F > kT$ durch eine Boltzmann-Verteilung angenähert werden, wodurch sich der Ausdruck in Gleichung 3.5.2 ergibt.

$$n = N_C e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad \text{Gleichung 3.5.2}$$

Für Störstellen gilt eine ähnliche Betrachtung. Um zum Beispiel die Dichte der ionisierten Donatoren N_D^+ zu bestimmen, wird wieder über die Energie integriert. Dabei ergeben sich die pro Energie ionisierten Donatoren aus ihrer energetischen Verteilung $N_D^-(E)$ und der Fermi-Dirac-Verteilung nach Gleichung 3.5.3. Der Faktor g trägt der Anzahl der Besetzungsmöglichkeiten Rechnung und beträgt für ein Energie-

niveau wegen der Besetzung mit den beiden möglichen Elektronenspins $g = 2$.

$$N_D^+ = \int \frac{\tilde{N}_D(E)}{1 + g e^{(E-E_F)/kT}} dE \quad \text{Gleichung 3.5.3}$$

Aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich schließlich die Ladungsneutralität mit der Bedingung $n + N_A^- = p + N_D^+$. Für den Fall des n-Halbleiters bei $p \approx 0 \text{ cm}^{-3}$ und nur einem diskreten Akzeptorniveau ergibt sich Gleichung 3.5.4 und durch Auflösen nach E_F die Fermienergie, beziehungsweise die Ladungsträgerdichte n .

$$n = N_D^+ - N_A^- = N_C e^{-(E_C-E_F)/kT} = \int \frac{\tilde{N}_D(E)}{1 + g_D e^{(E-E_F)/kT}} dE - \frac{N_A(E)}{1 + g_A e^{(E_A-E_F)/kT}} \quad \text{Gleichung 3.5.4}$$

Da sich in dieser Gleichung in den wenigsten Fällen E_F eliminieren lässt, wird häufig eine numerische Lösung für $n(N_D, N_A)$ benutzt. Für ein diskretes Donatorniveau und $N_D \gg \frac{1}{2} N_C \exp(-E_D/kT) \gg N_A$ findet sich eine vereinfachte Annäherung nach Smith in Gleichung 3.5.5 [Smith1979].

$$n \simeq \sqrt{N_D N_C / 2} e^{-E_D/2kT} \quad \text{Gleichung 3.5.5}$$

Damit ist es bei gegebener Störstellenkonzentration und bekannter Zustandsdichte und Bandlückenenergie möglich, die Anzahl der Ladungsträger im Leitungsband zu berechnen.

3.6 Raumladung

Die Raumladung, als einer der wichtigsten elektrischen Effekte in Halbleitern, wird hervorgerufen durch die im Vergleich zum Metall niedrige Ladungsträgerdichte. Diese Tatsache ermöglicht, dass ein elektrisches Feld an der Oberfläche eines Halbleiters erst in einer gewissen Tiefe durch Gegenladungen kompensiert werden

3 Grundlagen

kann. Im Metall oder einem entarteten Halbleiter hingegen stehen so viele Ladungsträger zur Verfügung, dass die dem elektrischen Feld entgegengesetzte Ladung unmittelbar an der Oberfläche aufgebracht und die Tiefe der Kompensationschicht in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann. Die Tiefe dieser Schicht wird über die Weite (W) der Raumladungszone angegeben und lässt sich über das Oberflächenpotenzial Ψ_s wie folgt berechnen.

Nach Gleichung 3.5.2 ist die Ladungsträgerdichte in einem n-Halbleiter, die einem Potenzial $\Psi(x)$ folgt, durch die Dichten n_{n0} und p_{n0} in Gleichung 3.6.1 und mit ihnen ebenso die Raumladungsdichte $\rho(x)$ gegeben. Die Ladungsträgerdichten n_{n0} und p_{n0} stehen jeweils für die Gleichgewichtskonzentrationen der Majoritäts- und Minoritätsladungsträger². Das Potenzial $\Psi(x)$, welches sich auf das intrinsische Fermienergie E_i , also die energetische Lage des Fermienergie bei Abwesenheit aller Störstellen, bezieht sowie die Raumrichtung der x-Achse sind in Abbildung 3.6.1 skizziert.

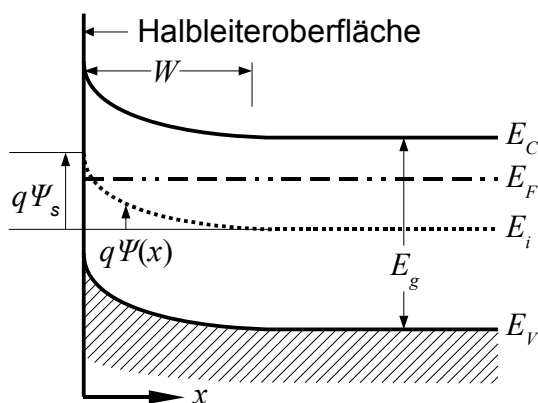


Abbildung 3.6.1:
Bänderschema n-Halbleiter
mit Oberflächenpotenzial Ψ_s ,
Leitungs- und Valenzband-
energie E_C und E_V , der
Fermienergie E_F und dem
intrinsischen Fermienergie E_i ,
an dem das Oberflächen-
potenzial festgelegt wird.

$$n_n(x) = n_{n0} e^{q\Psi/kT}$$

$$p_n(x) = p_{n0} e^{-q\Psi/kT}$$

$$\rho(x) = q [N_D^+ - N_A^- + p_n(x) - n_n(x)]$$

Gleichung 3.6.1

Genügend weit im Volumen des Halbleiters gilt die Ladungsneutralität und das Potenzial Ψ , wie auch die Raumladungsdichte, werden zu null. Damit sind die Randwerte gegeben und die Poisson-Gleichung formuliert sich nach Gleichung 3.6.2 mit ϵ_s der Permittivität des Halbleiters.

² Im Fall der n-Dotierung sind Elektronen die Majoritäts- und Löcher die Minoritätsladungsträger.

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Psi}{dx^2} &= -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s} & | & \quad N_D^+ = n_{n0}; N_A^- = p_{n0} \\ &= -\frac{q}{\epsilon_s} [p_{n0}(e^{-q\Psi/kT} - 1) - n_{n0}(e^{q\Psi/kT} - 1)] \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3.6.2}$$

Für den Spezialfall, dass das elektrische Feld an der Oberfläche das intrinsische Fermienergielevel E_i über das Fermienergielevel E_F anhebt, also $q \cdot \Psi_s \geq E_F - E_i$, tritt näherungsweise die Ionisierung aller Donatoren auf. Für die Ladungsdichte in der Raumladungszone gilt dann $\rho = q \overline{N_D^+} W$. Für Donatoren mit $E_F - E_D > kT$ ist dann die Dichte der ionisierten Donatoren $\overline{N_D^+}$ ungefähr gleich der Donatorkonzentration N_D . Mit den Randbedingungen, dass hinter der Raumladungszone das elektrische Feld $E(x \geq W)$ verschwindet und das Potenzial $\Psi(x \geq W)$ gleich null wird, ergibt sich aus der Poisson-Gleichung der Potenzialverlauf nach Gleichung 3.6.3, wie er auch in Abbildung 3.6.1 dargestellt ist.

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= \frac{q \overline{N_D^+} W}{2 \epsilon_s} (x - W)^2 & | & \quad \Psi(0) = \Psi_s = \frac{q \overline{N_D^+} W^2}{2 \epsilon_s} \\ \Psi(x) &= \Psi_s (x - 1)^2 \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3.6.3}$$

3.7 Feldeffekt

Der Feldeffekt tritt auf, wenn über ein elektrisches Feld an der Oberfläche eines Halbleiters eine Raumladung induziert wird und sich dadurch senkrecht zum Feld die Leitfähigkeit in der Raumladungszone mit der Ladungsträgerkonzentration ändert. Der sich in der Raumladungszone ausbildende leitfähige Kanal wird Akkumulationskanal genannt. Für die Verwendung des Feldeffektes in einem Bauteil als Schalter für den elektrischen Strom sind prinzipiell mehrere Bauweisen denkbar. Hier soll die Funktionsweise an einem Top-Kontakt-Bottom-Gate Aufbau nach Abbildung 3.6.1 erläutert werden, da er auch im experimentellen Teil dieser Arbeit Verwendung findet. Zur Herleitung der Abhängigkeit des Drain-Stromes von der Gate- und Drain-Spannung wird analog zum Rechenweg für den Inversionskanal FET, wie er bei Sze

3 Grundlagen

[Sze2007] beschrieben wird, vorgegangen. Der Unterschied in der Berechnung liegt vor allem darin, dass in dieser Herleitung von einem intrinsischen Halbleiter ausgegangen wird, bei dem die Elektronen eine im Vergleich zu den Löchern hohe Beweglichkeit besitzen. Sze hingegen beschreibt die Verarmung der Majoritätsladungsträger und die Ausbildung eines Inversionskanals in einem n- oder p-Typ Halbleiter.

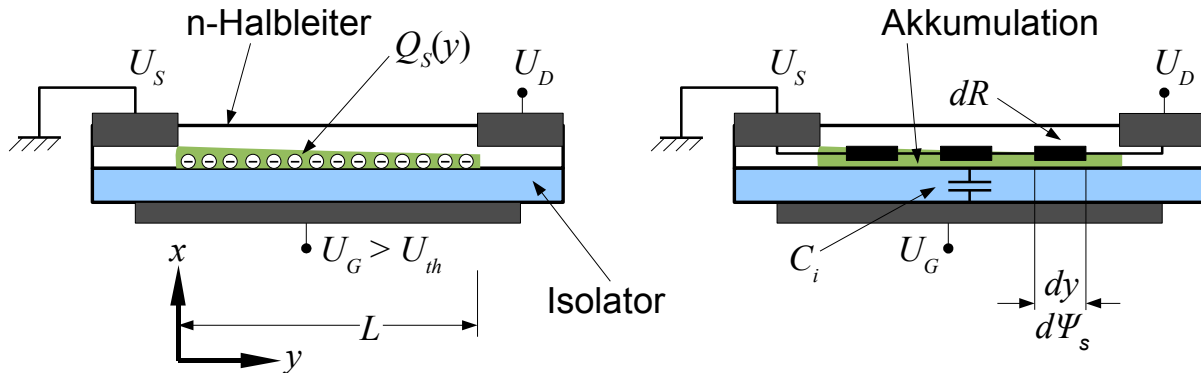


Abbildung 3.7.1: Top-Kontakt-Bottom-Gate FET im Anreicherungsbetrieb $U_D < U_G > U_{th}$.

Gegeben sei ein Feldeffekttransistor mit einer aktiven Schicht aus einem intrinsischen Halbleiter. Die Source- und Drain-Kontakte sollen trotz des Top-Kontakt Aufbaus vereinfacht als bis zum Dielektrikum durchgängig betrachtet werden. Der FET wird im Anreicherungsmodus und mit im Verhältnis zur Gate-Spannung kleiner Source-Drain-Spannung $U_D < U_G$ betrieben, wodurch die differenzielle Oberflächenladung $Q_s(y)$ entlang der Grenzschicht über das Oberflächenpotenzial Ψ_s nach Gleichung 3.7.1 ausgedrückt werden kann. Die Grenzschicht verläuft dabei zwischen Gate-dielektrikum und Halbleiteroberfläche und ist mit $Q_s(y)$ in Abbildung 3.6.1 angegeben. Wie auch bei Sze, wird hierbei vereinfachend angenommen, dass die akkumulierte Ladung wesentlich größer als die thermische Ladung ist, womit die thermische Ladungsträgerkonzentration im Anreicherungskanal vernachlässigt werden kann.

$$Q_s(y) = -qn(y) = C_i(\Psi_s - U_G) \quad | \quad \Psi_s = \Psi_s(y) \quad \text{Gleichung 3.7.1}$$

$$\sigma = qn\mu = J/E \quad \text{Gleichung 3.7.2}$$

Mithilfe dieser Vereinfachung, lässt sich über das Ohmsche Gesetz aus Gleichung 3.7.2 das Widerstandselement dR entlang der y -Achse nach Abbildung 3.7.1 über die akkumulierte Raumladung $qn(y)$ ausdrücken. $n(y)$ entspricht der Integration von $n(x, y)$ von der Oberfläche bis zu x_i , an dem das Leitungsband das Fermi-niveau E_F kreuzt. Durch Einsetzen von Gleichung 3.7.2 in Gleichung 3.7.1 ergibt sich schließlich Gleichung 3.7.3, in der x_i eliminiert wurde.

$$dR = \frac{dy}{b q \mu n(y)} \quad | \quad qn(y) = q \int_0^{x_i} n(x, y) dx = Q_s(y)$$

$$= \frac{dy}{b \mu C_i (U_G - \Psi_s)} \quad \text{Gleichung 3.7.3}$$

Aus der Spannung $d\Psi_s$, die über dR abfällt, und Integration über die Strecke L , bzw. über das Potenzial U_D zwischen Source und Drain, kann ein Zusammenhang für den Drain-Strom I_{DS} nach Gleichung 3.7.4 gefunden werden.

$$d\Psi_s = I_{DS} dR = \frac{I_{DS} dy}{b \mu C_i (U_G - \Psi_s)} \quad | \quad I_{DS} \int_0^L dy = b \mu C_i \int_0^{U_D} (\Psi_s - U_G) d\Psi_s$$

$$\rightarrow I_{DS} = \frac{b \mu C_i}{L} \left(U_G - \frac{1}{2} U_D \right) U_D \quad \text{Gleichung 3.7.4}$$

Bislang wurde davon ausgegangen, dass die Gate-Spannung größer als die Drain-Spannung ist. Für den Fall, dass $U_D \geq U_G$ ist, kann vereinfacht ein Äquipotenzialpunkt y_a , an dem das Potenzial Ψ_s gleich der Gate-Spannung U_G ist angenommen werden. An diesem Punkt ist nach Gleichung 3.7.1 die akkumulierte Ladung gleich Null und man spricht von einer Kanalabschnürung. Wenn $U_D = U_G$ ist, so befindet sich dieser Punkt bei $y_a = L$ und es gilt: $\Psi_s(L) = U_D = U_G$. Setzt man diesen Zusammenhang in Gleichung 3.7.4 ein, erhält man den Drain-Strom für $y_a = L$ und $y_a < L$ nach Gleichung 3.7.5.

$$I_{DS}(U_D = U_G) = \frac{b \mu C_i}{2L} U_G^2 \quad | \quad y_a = L$$

$$I_{DS} \cdot y_a = \frac{b \mu C_i}{2} U_G^2 \quad | \quad y_a < L \quad \text{Gleichung 3.7.5}$$

3 Grundlagen

Für $U_D > U_G$ wandert y_a in Richtung der Source-Elektrode und der Strom zwischen y_a und L lässt sich wieder über Gleichung 3.7.4 ausdrücken, wobei hinter dem Abschnürpunkt die positiven Ladungsträger N^+ nicht vernachlässigt werden können und die Gegenladung somit über $Q_s = q N^+ W$ aus Gleichung 3.6.3 gegeben ist.

$$I_{DS} \int_{y_a}^L dy = b \mu_v \sqrt{2 \epsilon_s q N_D^+} \int_{U_G}^{U_D} \sqrt{\Psi_s} d\Psi_s$$

$$I_{DS} \cdot L - I_{DS} \cdot y_a = \frac{2}{3} \sqrt{2 \epsilon_s q N_D^+} (U_D^{3/2} - U_G^{3/2}) \cdot \mu_v$$

Gleichung 3.7.6

Durch Einsetzen von Gleichung 3.7.5 in Gleichung 3.7.6 ergibt sich die Beschreibung für den Drain-Strom nach Gleichung 3.7.7, wobei μ_v die Beweglichkeit der positiven Ladungen hinter dem Abschnürpunkt und μ die Beweglichkeit der negativen Ladungsträger im Anreicherungskanal ist. μ wird deshalb auch Feldeffekt-Beweglichkeit μ_{FET} genannt. Die Beweglichkeit μ_v der positiven Ladungen im Zinkoxid ist allerdings im Vergleich zur Elektronenbeweglichkeit viel kleiner. Besitzen diese Ladungsträger keine für den Drain-Strom relevante Beweglichkeit, verschwindet der zweite Summand in Gleichung 3.7.7, womit sich für $U_D \geq U_G$ ein konstanter Strom I_{dsat} ergibt.

$$I_{DS} = \frac{b \mu C_i}{2} U_G^2 + \frac{2 b \mu_v}{3} \sqrt{2 \epsilon_s q N_D^+} (U_D^{3/2} - U_G^{3/2})$$

$$I_{Dsat} = \frac{b \mu_{FET} C_i}{2} U_G^2 \quad | \quad \mu_v \rightarrow 0$$

Gleichung 3.7.7

Mit der Grenzwertbetrachtung für $\mu_v \rightarrow 0$, lässt sich auch eine Aussage für den Punkt y_a machen, an dem $\Psi_s(y_a) = U_G$ ist. Durch Umformung schreibt sich Gleichung 3.7.6 in der Grenzwertbetrachtung als Gleichung 3.7.8 und es wird deutlich, dass y_a gegen die Kanallänge L geht und somit nah an der Drain-Elektrode bleibt.

$$\lim_{\mu_v \rightarrow 0} y_a = \lim_{\mu_v \rightarrow 0} \left\{ L - \frac{2 \sqrt{2 \epsilon_s q N_D^+}}{3 I_{DS}} (U_D^{3/2} - U_G^{3/2}) \cdot \mu_v \right\} = L$$

Gleichung 3.7.8

Für die genauere Beschreibung des Anreicherungs-FET ist noch eine weitere Betrachtung nötig. Da sich in einem kompensierten Halbleiter ein Akkumulationskanal erst ausbreitet, wenn die energetische Lage des Leitungsbandes soweit abgesenkt wird, dass die aktivierten Donatoren nicht mehr von Akzeptorzuständen eingefangen werden und um feste Ladungen im Gatedielektrikum zu berücksichtigen, muss die Gate-Spannung in Gleichung 3.7.1 um eine Schwellspannung U_{th} korrigiert werden. Über U_{th} können außerdem geometrische Parameter der Grenzschicht und permanente Ladungen zwischen Gate-Elektrode und Halbleiteroberfläche berücksichtigt werden. Um die Transistorgleichungen mit U_{th} zu korrigieren, genügt es, U_{th} experimentell über die Verschiebung des Drain-Stromes nach Gleichung 3.7.7 zu bestimmen. Betrachtet man I_{Dsat} in Abhängigkeit von der Gate-Spannung, so sollte bei $U_G = 0 \text{ V}$ auch I_{Dsat} zu Null werden. U_{th} kann nun berücksichtigt werden, indem die Gate-Spannung um die Schwellspannung so weit verschoben wird, bis die Transistorgleichungen den Verlauf der Messdaten wiedergeben. U_{th} ergibt sich schließlich aus dem linearen Fit der Messdaten für $I_{Dsat}^{1/2}$ mit Gleichung 3.7.9 an der Stelle $U_G = U_{th}$.

$$\sqrt{I_{Dsat}} = \sqrt{\frac{b\mu_{FET}C_i}{2}} U_G - \sqrt{\frac{b\mu_{FET}C_i}{2}} U_{th} \quad \text{Gleichung 3.7.9}$$

Die um die Schwellspannung korrigierten Transistorgleichungen aus Gleichung 3.7.4 und Gleichung 3.7.7 ergeben die Gleichungen in 3.7.10. Dabei können für die zwei Bereiche auch unterschiedliche FET-Beweglichkeiten auftreten, da diese nicht, wie zu Beginn angenommen, konstant sein müssen, sondern auch eine Abhängigkeit vom elektrischen Feld und der Ladungsträgerkonzentration zeigen können [Coen1980].

$$I_{DS} = \frac{b\mu_{FET}C_i}{L} \left(U_G - U_{th} - \frac{1}{2} U_D \right) U_D \quad | U_G - U_{th} > 0; U_D < U_G - U_{th} \quad \text{sonst } I_{DS} = 0$$

$$I_{Dsat} = \frac{b\mu_{FET}C_i}{2L} (U_G - U_{th})^2 \quad | U_G - U_{th} \geq 0; U_D \geq U_G - U_{th} \quad \text{sonst } I_{Dsat} = 0$$

$$\text{Gleichung 3.7.10}$$

Für jeweils gleiche Beweglichkeiten im Drain-Strom abhängigen Bereich mit I_{DS} und im saturierten Bereich mit I_{Dsat} können die Kennlinien aus Gleichung 3.7.10 für unterschiedliche Drain-Spannungen in Abbildung 3.7.2 simuliert werden.

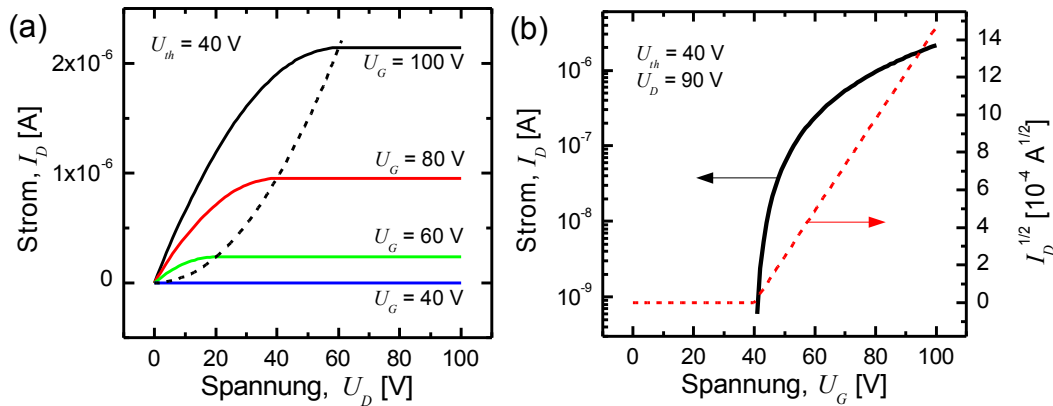


Abbildung 3.7.2: Entsprechend der Gleichung 3.7.10: (a) Ausgangskennlinie für unterschiedliche Gate-Spannungen und (b) Transferkennlinie für konstante Source-Drain-Spannung.

3.8 Der Metall-Halbleiterkontakt

Tritt ein Metall mit einem Halbleiter in Kontakt, so kommt es zur Angleichung der Ferminiveaus und es bildet sich eine Raumladung an beiden Oberflächen aus, die jeweils die Kontaktspannung kompensiert. Über die Ausdehnung der Raumladung im Halbleiter gleichen sich die Energien von Leitungs- und Valenzband den veränderten Ladungsträgerkonzentrationen an. Es bildet sich eine energetische Barriere $q\Phi_B$ aus, die der Differenz aus Austrittsarbeit der Metallelektrode $q\Phi_m$ und der Elektronenaffinität des Halbleiters qX_s minus einer Größe $\Delta\Phi$ für die Barrierenabsenkung entspricht. Die Barrierenabsenkung wird über die coulombsche Wechselwirkung der Ladungen im Halbleiter mit der Spiegelladung im Metall induziert und wird daher auch Bildkraft-Effekt genannt. In Abbildung 3.8.1(a) sind die Verhältnisse für einen n-Halbleiter mit vier möglichen Mechanismen der Ladungsträgerinjektion gezeigt. (I) zeigt die thermische Injektion über die Barriere, (II) das Tunneln durch die Barriere, (III) die Rekombination von positiven und negativen Ladungsträgern in der Raumladungszone und (IV) im neutralen Volumen des Halbleiters. Abbildung 3.8.1(b) stellt die Barriere dar, wie sie unabhängig vom Kontaktmetall allein durch feste Oberflächenladungen determiniert wird. Im Folgenden soll die thermische Ladungsträgerinjektion über eine Barriere $q\Phi_B$ beschrieben werden.

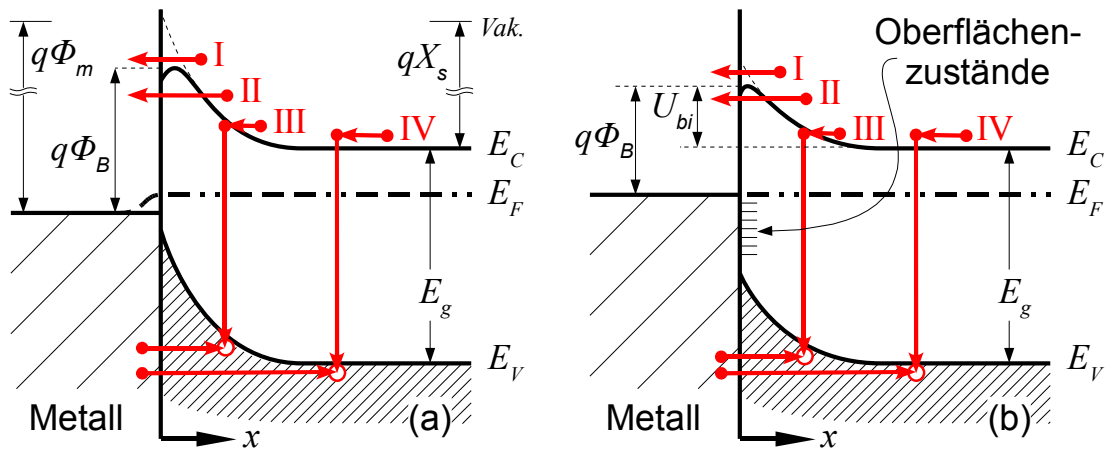


Abbildung 3.8.1: Metall-Halbleiterkontakt: (a) die Injektionsbarriere wird über $\Phi_B = \Phi_m - X_s - \Delta\Phi$ definiert, (b) die Barriere ist eine Funktion der Oberflächenzustände.

Angenommen, dass die Energie der Elektronen im Leitungsband rein kinetisch ist, dann kann ihre Geschwindigkeit in Gleichung 3.8.1 angegeben werden.

$$E - E_C = \frac{1}{2} m_{eff} v^2 \quad \text{bzw.} \quad \sqrt{E - E_C} = v \sqrt{m_{eff}} / 2$$

$$dE = m_{eff} v dv$$

Gleichung 3.8.1

Die Anzahl dn der Ladungsträger im Leitungsband in einem energetischen Bereich dE findet man durch Einsetzen der Gleichung 3.5.1 in 3.5.2 und für dn ergibt sich Gleichung 3.8.2. Der differenzielle Strom vom Halbleiter in das Kontaktmetall $J_{s \rightarrow m}$ findet sich schließlich durch die Integration über alle Ladungsträger, deren Geschwindigkeit bzw. Energie in x-Richtung ausreicht, die Barriere zu überqueren. Diese Energie beträgt nach Abbildung 3.8.1(a) mindestens $E_F + q\Phi_B$. Die benötigte Geschwindigkeit ergibt sich aus Gleichung 3.8.1 und mit einer angelegten Spannung U zu $\frac{1}{2} m_{eff} v_{min}^2 = q(U_{bi} - U)$.

$$dn = N(E) F(E) dE = \frac{4\pi (e_0 m_{eff})^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_C} e^{(E_C - E - E_C + E_F) / kT} dE$$

$$J_{s \rightarrow m} = \int_{v_{min}}^{\infty} qv_x dn$$

Gleichung 3.8.2

3 Grundlagen

Für den Strom in die entgegengesetzte Richtung vom Kontaktmetall in den Halbleiter ist die Barriere unabhängig von der angelegten Spannung und es ergibt sich mit $\frac{1}{2} m_{eff} v_{min}^2 = qU_{bi}$ der Gesamtstrom über die Barriere als Summe beider Teilströme in Gleichung 3.8.3.

$$I = I_s \left\{ e^{qU/kT} - 1 \right\}$$

$$I_s = A^* F T^2 e^{-\frac{q\Phi_B}{kT}} \quad | \quad A^* = \frac{4\pi q m_{eff} k^2}{h^3}, \quad \frac{A^*}{A} \approx \frac{m_{eff}}{m_e} \quad \text{Gleichung 3.8.3}$$

F bezeichnet die Fläche der Metallelektrode in x-Richtung, $A = 120 \text{ A}/(\text{cm}\cdot\text{K})^2$ die Richardson-Konstante für freie Elektronen und A^* heißt effektive Richardson-Konstante. Sie beträgt für ZnO mit $m_{eff} = 0,28 m_e$ ca. $33 \text{ A}/(\text{cm}\cdot\text{K})^2$ und nach Oh et al. $32 \text{ A}/(\text{cm}\cdot\text{K})^2$ [Oh2005].

3.9 Raumladungsbegrenzter Strom

Der Strom durch einen n-Halbleiter ist, wenn er über einen idealen ohmschen Kontakt injiziert und damit nicht durch die Injektion begrenzt wird, im Zustand thermischen Gleichgewichtes über die Gleichungen 3.9.1 definiert. Darin ist der differentieller Strom J über den Ort x in Stromrichtung konstant und über das ohmsche Gesetz mit e_0 , der Elementarladung, gegeben. Die Ortsabhängigkeit kann über die Poisson-Gleichung angegeben werden. Dabei bezeichnet n_0 die intrinsische Ladungsträgerdichte, n_{j0} die Dichte der ionisierten Störstellen im stromlosen Zustand und n_j die Dichte der zusätzlich ionisierten Störstellen im stromdurchflossenen Zustand. Der Index j steht für die jeweiligen energetischen Niveaus der Störstellen. Während für ein diskretes Störstellenniveau der Summenterm in Gleichung 3.9.1 mit $j = 1$ mit n_i ersetzt werden kann, wird er für eine energetisch kontinuierliche Störstellenverteilung zu einem Integral über die Energie.

$$J = e_0 \mu E = \text{konst.}$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e_0}{\epsilon_s} \left[n - n_0 + \sum_j (n_j - n_{j0}) \right] \quad \text{Gleichung 3.9.1}$$

Die Ladungsträgerkonzentration n ist über Gleichung 3.5.3 definiert und die Dichten der ionisierten Störstellen n_j über die Fermi-Dirac-Verteilung der jeweiligen Störstellenniveaus mit dem Index j . Beide Zusammenhänge sind mit Gleichung 3.9.2 noch einmal gegeben, wobei N_{ij} bzw. E_{ij} die jeweiligen Störstellenkonzentrationen oder deren energetische Lage bezeichnen und g_j deren Entartungszahl. Die Ladungsträgerdichten sind über die Lage des Fermi-niveaus $E_F(x)$ jeweils ortsabhängig.

$$n = N_C e^{(E_F - E_C)/kT}$$

$$n_j = \frac{N_{ij}}{1 - g_j e^{(E_{ij} - E_F)/kT}}$$

Gleichung 3.9.2

Mit Gleichung 3.9.1 und der anfänglichen Bedingung, dass ein idealer ohmscher Kontakt vorliegt, also $E(x=0) = 0$, kann das System vollständig beschrieben werden. Um den Strom-Spannungszusammenhang zunächst für ein einfaches System herzuleiten, soll ein idealer Isolator angenommen werden. Das heißt, dass keine intrinsischen Ladungsträger und keine Störstellen vorhanden sind, womit sich die Poisson-Gleichung zu Gleichung 3.9.3 vereinfacht.

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e_0}{\epsilon_s} \cdot n \rightarrow \frac{dE}{dx} = \frac{J}{\epsilon_s \mu} \cdot E^{-1}$$

Gleichung 3.9.3

$$E(x) = \left(\frac{2J}{\epsilon_s \mu} \right)^{1/2} \cdot x^{1/2}$$

$$J = \frac{9 \epsilon_s \mu}{8 L^3} \cdot U^2 \quad | \quad U = \int_0^L E(x) dx$$

Gleichung 3.9.4

Die Lösung dieser Differenzialgleichung ergibt das Mott-Gurney-Gesetz in Gleichung 3.9.4. Für den Fall, dass thermische Ladungsträger vorhanden sind, kann der Strom zwischen den beiden Elektroden durch die Superposition des ohmschen Stromes über die intrinsischen Ladungsträger n_0 und des raumladungsbegrenzten Stromes (SCLC) über die injizierten Ladungsträger n_i ausgedrückt werden. Nach Lampert und Mark [Lampert1970] kann man unter Inkaufnahme eines maximalen Fehlers vom Faktor Zwei, die Strecke L zwischen den Elektroden in zwei Regionen unterteilen, die

3 Grundlagen

jeweils allein durch eine der beiden Ladungsträgerdichten beschrieben werden und an der Stelle x_1 voneinander getrennt sind. Die graphische Darstellung der regionalen Näherung mit den beiden Regionen I und II ist in Abbildung 3.9.1 skizziert.

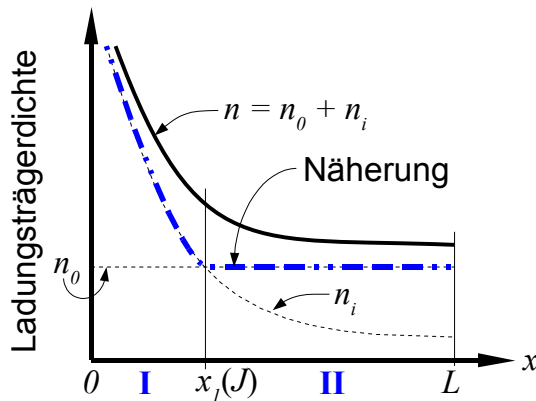


Abbildung 3.9.1:
Ortsabhängige
Ladungsträgerdichte.
Näherung über zwei
Regionen für
I: $0 \leq x \leq x_1$ und
II: $L \geq x > x_1$

Die jeweiligen Poisson-Gleichungen und die Randbedingungen an der Schnittstelle x_1 für die regionale Näherung sind mit Gleichung 3.9.5 gegeben, wobei n_0 unabhängig von x ist. Der Index + oder - bei x_1 gibt die Richtung der Annäherung an x_1 von links oder rechts an.

$$\text{Region I: } \frac{dE}{dx} = \frac{e_0}{\epsilon_s} \cdot n_i$$

Gleichung 3.9.5

$$\text{Region II: } \frac{dE}{dx} = 0 \quad | \quad n_i(x_1) = n_0, \quad E(x_1^-) = E(x_1^+)$$

Das Gleichungssystem in Gleichung 3.9.5 kann analog zu Gleichung 3.9.4 gelöst werden. Für die spätere Betrachtung eines Halbleiters mit zusätzlichen Störstellen soll allerdings schon jetzt, wie bei Lampert und Mark, mit dimensionslosen Variablen gerechnet werden. Über die Substitution der Poisson-Gleichungen mit Gleichung 3.9.6 ergibt sich das Gleichungssystem 3.9.7.

$$u = \frac{n_0}{n(x)} = \frac{e_0 n_0 \mu E(x)}{J}, \quad \omega = \frac{e_0^2 n_0^2 \mu x}{\epsilon_s J}, \quad v = \frac{e_0^3 n_0^3 \mu^2 U(x)}{\epsilon_s J^2}$$

Gleichung 3.9.6

$$\text{Region I: } \frac{du}{d\omega} = u^{-1}$$

Gleichung 3.9.7

$$\text{Region II: } \frac{du}{d\omega} = 0 \quad | \quad u_1 = u(\omega_1) = 1$$

Die Lösung der Differenzialgleichungen unter Berücksichtigung der Randbedingungen ergeben Gleichung 3.9.8.

$$\text{Region I: } u = 2\sqrt{\omega} \quad \rightarrow \quad \omega_1 = \omega(x_1) = \frac{1}{2}$$

Gleichung 3.9.8

$$\text{Region II: } u = u_1 = 1 \quad | \quad u(\omega=0) = 0$$

Durch Integration über ω erhält man schließlich die Strom-Spannungs-Verhältnisse in Gleichung 3.9.9 und durch Resubstitution die Gleichungen 3.9.10. Dabei werden zwei Bereiche unterschieden. Der erste Bereich beschreibt die IU-Kennlinie für den Fall, dass der Strom bzw. die Spannung groß genug ist, so dass die Region I den kompletten Halbleiter ausfüllt $x_1 \geq L$. Dieser Bereich gilt für $U \geq U_{\Omega-SCLC}$, wobei die Übergangsspannung $U_{\Omega-SCLC}$ bei $x_1 = L$ definiert ist. Der zweite Bereich gilt für alle Spannungen, kleiner als die Übergangsspannung und enthält die Regionen I und II.

$$\text{Region I: } v = \int_0^{\omega} u d\omega = \int_0^u u^2 du = \frac{1}{3} u^3 \quad \rightarrow \quad v_1 = v(\omega_1) = \frac{1}{3}$$

Gleichung 3.9.9

$$\text{Region I+II: } v = v_1 + \int_{\omega_1}^{\omega} u d\omega = v_1 + \omega - \omega_1 = \omega - \frac{1}{6}$$

$$\text{Region I: } U = \sqrt{\frac{8L^3 J}{9\epsilon_s \mu}} \quad \rightarrow \quad U_{\Omega-SCLC} = \frac{\epsilon_s J_{\Omega-SCLC}^2}{3e_0^3 n_0^3 \mu^2} = \frac{4e_0 n_0 L^2}{3\epsilon_s}$$

$$\text{Region I+II: } U = \frac{L J}{e_0 n_0 \mu} - \frac{\epsilon_s J^2}{6e_0^3 n_0^3 \mu^2}$$

Gleichung 3.9.10

$$\text{Ohmsche Näherung für Reg. I+II: } U \approx \frac{L J}{e_0 n_0 \mu}$$

Trägt man die IU-Kennlinien nach den Gleichungen 3.9.10 in doppelt logarith-

3 Grundlagen

mischem Maßstab auf, so ergibt sich Abbildung 3.9.2.³ Der Übergang zwischen den zwei Bereichen an der Übergangsspannung $U_{\Omega-SCLC}$ ist deutlich durch die Änderung der Steigung zu erkennen. Der für den ersten Bereich unter Berücksichtigung der Regionen I und II entstandene Verlauf der Kennlinie ist außer in der unmittelbaren Nähe der Übergangsspannung durch eine Gerade mit der Steigung eins gegeben. Da diese Gerade der Kennlinie eines ohmschen Widerstandes entspricht, wird der erste Bereich ohmscher Bereich genannt, und die zweite Gleichung in 3.9.10 kann über einen einfachen linearen Zusammenhang angenähert werden. Der zweite Bereich, gegeben durch die alleinige Berücksichtigung der Region I, wird SCLC-Bereich genannt und hat im Störstellen freien Halbleiter die Steigung zwei.

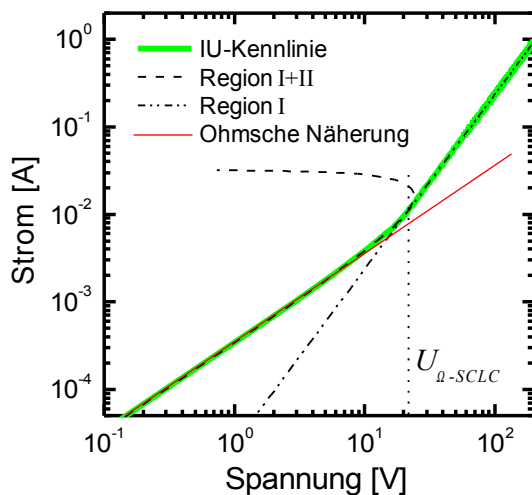


Abbildung 3.9.2: IU-Kennlinie des raumladungsbegrenzten Stroms (SCLC) im Halbleiter ohne Störstellen und mit thermischen Ladungsträgern. $U_{\Omega-SCLC}$ markiert den Übergang zwischen ohmschen- und SCLC-Bereich.

Jetzt soll neben den thermischen und injizierten Ladungsträgerdichten, n_0 und n_i , auch die Dichte der zusätzlich aus Störstellen befreiten Ladungsträger n_t berücksichtigt werden. Um die energetische Lage der Störstellen zu beschreiben, soll von einer kontinuierlichen Verteilung ausgegangen werden. Seien die Störstellen exponentiell in der Energie verteilt, so gilt für die Dichte der Störstellen für eine bestimmte Energie die Gleichung 3.9.11. Die Größe N_D beschreibt dabei die Dichte aller Störstellen, wie man sie aus der Integration von Gleichung 3.9.11 über die gesamte Energie erhält. Der Faktor l bzw. T_l zeigt an, wie stark die Störstellendichte für Energien kleiner als E_C abfällt.

³ In doppelt logarithmischer Auftragung erscheinen nur Potenzgesetze ($y = x^p$) linear

$$\tilde{N}_D(E) = \frac{N_D}{lkT} \cdot e^{(E-E_c)/lkT} \quad | \quad l = \frac{T_t}{T} \quad \text{Gleichung 3.9.11}$$

Die Dichte der Störstellen, die zwischen dem Fermienergielevel E_{F0} im Stromlosen Zustand und dem Fermienergielevel $E_F(x)$ liegen, sind über die Integration der Verteilung in diesen Grenzen mit Gleichung 3.9.12 gegeben.

$$\begin{aligned} N_t(E_F) &= \int_{E_{F0}}^{E_F(x)} \tilde{N}_D(E) dE = N_D \left[e^{(E_F - E_c)/lkT} - e^{(E_{F0} - E_c)/lkT} \right] \\ &= N_D \left[e^{(E_F - E_c)/lkT} - \left(\frac{n_0}{N_C} \right)^{(1/l)} \right] \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3.9.12}$$

Die Dichte der befreiten Ladungsträger ergibt sich nun aus der Fermi-Dirac-Verteilung und Gleichung 3.9.2 nach Eliminierung von E_F . Da für den Ausdruck nach Integration über die Fermi-Dirac-Verteilung keine explizite Lösung möglich ist, kann nach Lampert und Mark für $l > 1$ vereinfachend angenommen werden, dass jede Störstelle, die energetisch zwischen E_{F0} und E_F liegt, ionisiert ist. Mit dieser Vereinfachung gilt $n_t(E_F) = N_t(E_F)$ und mit Gleichung 3.9.2 ergibt sich Gleichung 3.9.13.

$$n_t(x) = N_D \left[\left(\frac{n(x)}{N_C} \right)^{1/l} - \left(\frac{n_0}{N_C} \right)^{1/l} \right] \quad \text{Gleichung 3.9.13}$$

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich für die Annahme, dass die Störstellendichte bzw. n_t viel größer ist, als die Dichte der injizierten Ladungsträger n_i . Wie schon in Abbildung 3.9.1 verwendet, soll auch hier wieder eine regionale Näherung für die Ladungsträgerkonzentrationen benutzt werden. Dabei wird neben der Region I für den Störstellen freien Halbleiter und einer Region III für den intrinsischen Leiter die Region II berücksichtigt, in der die Ladungsträgerkonzentration von den ionisierten Störstellen abhängt, deren Dichte mit der Lage des Fermienergielevels variiert. Die Regionen I-III gehen jeweils an den Stellen x_1 und x_2 mit einem kontinuierlichen

3 Grundlagen

elektrischen Feld ineinander über. Die entsprechenden Poisson-Gleichungen ergeben sich aus Gleichung 3.9.1 zu Gleichung 3.9.14, wobei für die Region II unter der Bedingung $n_i \geq n_0$ und $l > 1$ mit $n_0 = 0$ vereinfacht wurde.

$$\begin{aligned}
 \text{Region I: } & \frac{du}{d\omega} = \frac{1}{u} & | & 0 \leq x \leq x_1 \\
 \text{Region II: } & \frac{du}{d\omega} = \frac{N_D}{n_0} \left(\frac{n_0}{N_C} \right)^{1/l} \frac{1}{u^{1/l}} & | & x_1 \leq x \leq x_2 \\
 \text{Region III: } & \frac{du}{d\omega} = 0 & | & x_2 \leq x \leq L
 \end{aligned}
 \tag{Gleichung 3.9.14}$$

Auch hier können über die regionale Näherung wieder mehrere Bereiche unterschieden werden. Der erste Bereich, analog zum ohmschen Bereich des Störstellen freien Halbleiters, berechnet sich unter Berücksichtigung der Regionen II und III. Im zweiten Bereich genügt die Näherung über die Regionen I und II. Da die Region I aber erst erreicht werden kann, wenn alle Störstellen ionisiert sind und die Störstellendichte nach Gleichung 3.9.11 bis zur Leitungsbandunterkante reicht, wird die Region I nur bei sehr hohen Strömen eine Rolle spielen. Damit kann, wie auch bei Lampert und Mark angenommen, die Strom-Spannungs-Funktion näherungsweise durch alleinige Berücksichtigung der Region II berechnet werden. Mit der Randbedingung des ohmschen Kontaktes an der Kathode ergibt sich durch Integration der Gleichung 3.9.14 für die Region II die Gleichung 3.9.15.

$$\begin{aligned}
 \text{Region II: } & u = \left(\frac{n_0}{N_C} \right)^{1/(l+1)} \left[\frac{N_D(l+1)}{n_0 l} \cdot \omega \right]^{l/(l+1)} & | & u(\omega=0) = 0 \\
 v = \int_0^\omega u d\omega = & \left(\frac{n_0}{N_C} \right)^{1/(l+1)} \left[\frac{N_D(l+1)}{n_0 l} \right]^{l/(l+1)} \left(\frac{l+1}{2l+1} \right) \cdot \omega^{(2l+1)/(l+1)}
 \end{aligned}
 \tag{Gleichung 3.9.15}$$

Durch Resubstitution mit Gleichung 3.9.6 ergibt sich schließlich für den Potenzialverlauf Gleichung 3.9.16 und für den Strom Gleichung 3.9.17. Der Übergangsbereich vom ohmschen in den raumladungsbegrenzten Bereich $U_{\Omega-SCLC}$ berechnet sich aus dem Bereich I unter Berücksichtigung der Regionen II und III am Übergang $x_2 = L$ bzw. $\omega_2 = \omega_a$, wenn die Region III den Halbleiter verlässt [Lampert1970].

$$U(x) = \frac{\epsilon_s J^2}{e_0^3 n_0^3 \mu^2} \left(\frac{\epsilon_s U_{\Omega-SCLC}}{e_0 n_0 L^2} \right)^{l(l+1)} \left(\frac{e_0^2 n_0^2 \mu}{\epsilon_s J} \right)^{(2l+1)/(l+1)} \cdot x^{(2l+1)/(l+1)}$$

Gleichung 3.9.16

$$U_{\Omega-SCLC} = \frac{e_0 N_D L^2}{\epsilon_s} \frac{(l+1)}{l} \left(\frac{l+1}{2l+1} \right)^{(l+1)l} \left(\frac{n_0}{N_C} \right)^{1/l}$$

$$J(U) = N_C \mu e_0^{1-l} \left(\frac{\epsilon_s l}{N_D (l+1)} \right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}}$$

Gleichung 3.9.17

Für den Verlauf der IU-Kennlinien des raumladungsbegrenzten Stromes ergeben sich die in Abbildung 3.9.3 skizzierten Kennlinien.

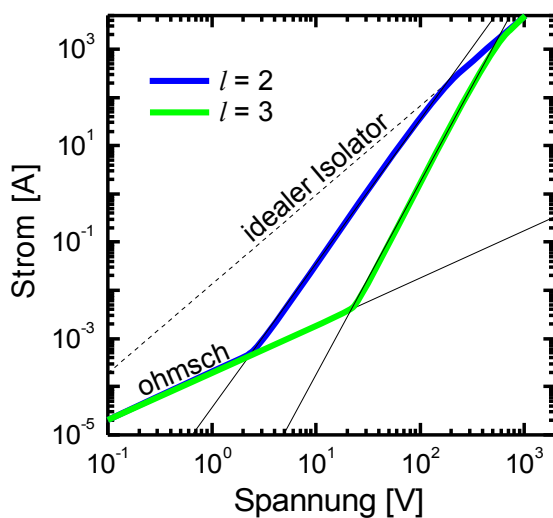


Abbildung 3.9.3:
IU-Kennlinien des
raumladungsbegrenzten
Stromes für zwei
unterschiedliche
exponentielle
Störstellen-
verteilungen.

Bis zur Übergangsspannung $U_{\Omega-SCLC}$ existiert ein annähernd ohmsches Verhalten, im doppelt logarithmischen Maßstab durch die Steigung von eins gekennzeichnet. Nach dem Übergang in den raumladungsbegrenzten Strom, wenn Region III den Abstand der beiden Elektroden verlässt, zeigt sich ein Verlauf, der durch eine Gerade mit der Steigung $l+1$ angefitet werden kann. Erst bei sehr hohen Strömen, die bei einer realen Messung häufig zur Zerstörung der Probe führen würden, kann der Übergang in einen dritten Bereich beobachtet werden. In diesem Bereich, wird die Kennlinie

3 Grundlagen

durch die Region I dominiert, welche mit der Steigung zwei dem Verlauf ohne thermische Ladungsträger und ohne Störstellen entspricht. Ist nämlich bei sehr hohen Spannungen die Ladungsträgerkonzentration so hoch, dass alle Störstellen nahe der Kathode ionisiert sind und ist die Dichte thermischer Ladungsträger vergleichsweise klein, wird der Verlauf der Kennlinie nur durch die injizierten Ladungsträger bestimmt, was ebenso für den SCLC im perfekten Isolator gilt.

4 Methoden

4.1 Feldeffekttransistor

Für die Verwendung des Feldeffektes als einen elektrischen Schalter sind prinzipiell vier Bauweisen denkbar, die in Abbildung 4.1.1 skizziert sind.

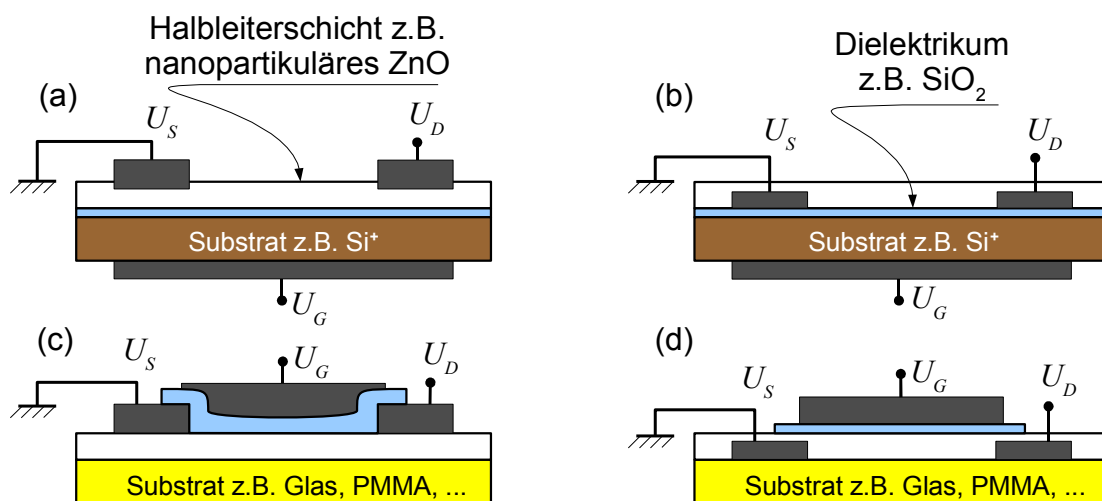


Abbildung 4.1.1: Bauweisen für einen Feldeffekttransistor. (a) Bottom-Gate Top-Kontakt, (b) Bottom-Gate Bottom-Kontakt, (c) Top-Gate Top-Kontakt und (d) Top-Gate Bottom Kontakt.

Die verwendete Bauweise richtet sich meist nach der Prozessierbarkeit des Halbleiters und des Dielektrikums bei vorgegebenem Substrat. Für druckbare Schaltungen sind vor allem die Top-Gate Aufbauten in Abbildung 4.1.1(c) und Abbildung 4.1.1(d) interessant, da für den Druckprozess flexible Polymersubstrate zum Einsatz kommen sollen. Sie ermöglichen das besonders kosteneffiziente Rolle-zu-Rolle Produktionsverfahren, welches auch beim Zeitungsdruck verwendet wird. Für die Probenherstellung im Labormaßstab ist jedoch der Bottom-Gate Aufbau wesentlich besser geeignet, da Siliziumwafer mit thermisch gewachsenem Siliziumdioxid (SiO₂) als Substrat eingesetzt werden können und somit die Herstellung der Gate-Elektrode und des Dielektrikums entfallen. Zudem zeigt SiO₂ als Gatedielektrikum gute Gate-Feld Einkoppelung, ist reproduzierbar herzustellen und

4 Methoden

man kann auf etablierte Produktionsverfahren zurückgreifen [Sofield1995]. Der Unterschied zwischen Top- oder Bottom-Kontakten für die Source- und Drain-Elektroden richtet sich für die in dieser Arbeit relevanten Proben nach dem verwendeten Halbleiter. Der Bottom-Kontakt Aufbau hat zwar den Vorteil, dass die Elektroden lithographisch strukturiert werden können und bei der Herstellung der Transistoren lediglich der Halbleiter prozessiert werden muss, jedoch ist dann das Elektrodenmaterial auf Stoffe beschränkt, die mit der Zeit keine isolierende Oxidschicht ausbilden. Dies ist zum Beispiel für Gold der Fall, wodurch die über den Elektroden liegende Halbleiterschicht direkt das Metall berührt und nicht deren Oxidschicht. Da aber gerade für ZnO, im Gegensatz zu Gold, mit Aluminium leicht ein ohmscher Kontakt hergestellt werden kann [Yuan2004], ist der Top-Kontakt Aufbau nach Abbildung 4.1.1(a) dem Bottom-Kontakt vorzuziehen. Das Prozessieren der Aluminiumelektroden erfolgt in inerter Umgebung, zum Beispiel durch Aufdampfen im Vakuum, wodurch der Kontakt zur Halbleiterschicht vor der atmosphärischen Oxidation des Aluminiums erfolgen kann. Darüber hinaus kann eine raue nanopartikuläre Halbleiterschicht auf einer glatten Oberfläche lediglich Berührungspunkte und keinen flächigen Kontakt bilden, womit der Top-Kontakt einen weiteren Vorteil bietet, da hier der Kontakt flächig über die Schicht erfolgt.

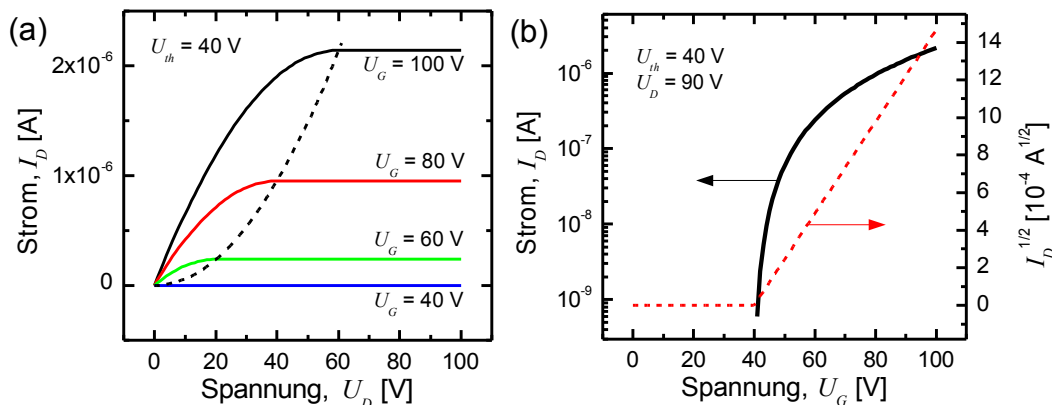


Abbildung 4.1.2: (a) Ausgangs- und (b) Transferkennlinie.

Für einen idealen FET nach Gleichung 3.7.10 ergibt sich durch Variation der Drain-Spannung U_D für verschiedene Gate-Spannungen U_G die Ausgangskennlinie nach Abbildung 4.1.2(a), wie bereits in Kapitel 3.7 gezeigt werden konnte. Der Übergang zwischen dem Drain-Strom I_{DS} und dem Drain-Strom im saturierten Bereich I_{DSat} ist hier mit der gestrichelten Ortslinie eingezeichnet, welche den Übergang zwischen den beiden Gleichungen in Gleichung 3.7.10 angibt. Durch Variation der Gate-Spannung

bei konstanter Drain-Source-Spannung ergibt sich hingegen die Transferkennlinie in Abbildung 4.1.2(b). Sie ist einmal in halb logarithmischem Maßstab zum Ablesen des Drain-Stromes und einmal als Quadratwurzel des Drain-Stromes zum Ablesen der Schwellspannung U_{th} eingezeichnet.

Die Kennlinien eines realen FET unterscheiden sich allerdings von der idealisierten Darstellung in Kapitel 3.7. Ein wesentlicher Unterschied besteht in der Annahme, dass sich der Transistor in jedem Drain-Gate Spannungsverhältnis im thermischen Gleichgewicht befindet. In Wirklichkeit stellt sich die Gleichgewichtssituation nach der Änderung der äußeren Spannungsverhältnisse erst nach einer gewissen Zeit ein, was das Erfassen der Ausgangs- oder Transferkennlinie problematisch macht. Wird zum Beispiel die Gate Spannung bei konstanter Drain-Spannung in 1 Volt-Schritten variiert, so kann zwischen Anlegen der neuen Gate-Spannung und Messen des Drain-Stromes eine unterschiedliche Zeit, die Verzögerungszeit, verstreichen. Diese Zeit ist im Idealfall ausreichend, um das thermische Gleichgewicht der Ladungsträger im Halbleiter zu erreichen. Da die erforderliche Verzögerungszeit im Einzelfall bei bestimmten Proben besonders lang sein kann (bis zu mehreren Stunden, was für Anwendungen ungeeignet ist [Lampert1970] [Murphy2006] [Solbrand2000]), ist ihre Wahl häufig ein Kompromiss aus vertretbarem Messfehler und vertretbarer Messzeit. Ein weiterer Unterschied der Messdaten zum idealisierten System entsteht durch nicht Berücksichtigen eines zum Feldeffekt-Kanal parallelen Stromes. Da die Schichtdicke des Halbleiters in der Regel die Dicke des Anreicherungs- bzw. Verarmungskanals übersteigt, tritt ein zusätzlicher Strom zwischen Source und Drain-Kontakt auf, wenn thermische Ladungsträger vorhanden sind. Dieser Strom kann für $U_G \leq U_D$ über die Volumenleitfähigkeit σ nach Gleichung 4.1.1 angenähert werden.

$$I_{DSvol} = \sigma \frac{L}{hb} U_D \quad | \quad U_G \leq U_D \quad \text{Gleichung 4.1.1}$$

Für $U_G > U_D$ wird das leitfähige Volumen zwischen dem Äquipotenzialpunkt y_a [Gleichung 3.7.5] und der Drain-Elektrode um die Weite der Verarmungszone verschmälert, wodurch der parallele Strombeitrag I_{DSvol} sinkt.

4.2 Widerstandsmessung

Für die Bestimmung des elektrischen Widerstandes dünner Schichten sind die Vierpunkt-Messung oder die Bestimmung über die Van-Der-Pauw Methode üblich. Die 4-Punkt Methode benötigt dabei im Gegensatz zur Van-Der-Pauw Methode keine Strukturierung der Halbleiterschicht oder das Aufbringen von elektrischen Kontakten. Es genügt lediglich ein Messkopf mit vier in einer Linie liegenden äquidistanten Kontaktstiften, die auf die zu untersuchende Schicht gedrückt werden. Anschließend wird über die äußeren Kontakte ein Strom eingepreßt und über die inneren Kontakte stromlos der Potenzialabfall gemessen. Die Schichtleitfähigkeit ergibt sich dann über die von Valdes angegebene Formel in Gleichung 4.2.1 mit dem Abstand a zwischen den vier Elektroden [Valdes1954].

$$\sigma = \frac{\ln(2)}{\pi a R} \quad | \quad a \gg d \qquad \text{Gleichung 4.2.1}$$

Diese Messmethode eignet sich vor allem, wenn der Elektrodenabstand a viel größer ist, als die Schichtdicke der Dünnschicht d und die Fläche der Schicht genügend groß ist, um sie als unbegrenzt anzusehen. Dies ist für ca. einen 5 prozentigen Fehler nach Sze der Fall, wenn die Kantenlänge einer quadratischen Dünnschicht größer als das Zehnfache des Elektrodenabstandes a ist [Sze2007].

Sind die Dünnschichten allerdings mechanisch nicht stabil und reißen gegebenenfalls an den Kontaktstellen der vier Punktelektroden durch den Anpressdruck ein, so ist eine reproduzierbare und zerstörungsfreie Messung mit der 4-Punkt Methode nicht möglich. Um die nanopartikulären Schichten reproduzierbar zu kontaktieren, werden Metallelektroden auf die Schicht thermisch aufgedampft. Die einfachste Anordnung der Elektroden ist durch zwei parallele Linienelektroden gegeben. Im Gegensatz zur 4-Punkt Methode kann der Widerstand zwischen den Elektroden nicht direkt gemessen werden, sondern setzt sich über die Summe der Zuleitungs- und Kontaktwiderstände zusammen. Über eine Widerstandsmessung der Linienelektroden auf einem Kupferblech und Vergleich mit der 4-Punkt Messung, kann der Zuleitungswiderstand der Messapparatur zu ca. 100Ω bestimmt werden. Der Widerstand, der sich über die Messung an ZnO Schichten ergibt, liegt allerdings um drei bis sechs Größenordnungen darüber, wonach die Zuleitungswiderstände nur einen maximalen Fehler von 0,1 % ausmachen können und somit zu vernachlässigen sind. Während

der Messfehler über die Kontaktwiderstände durch eine Vergleichsmessung mit der 4-Punkt Methode gezeigt werden kann, soll zunächst der mit der 2-Linien Methode ermittelte Widerstand hergeleitet werden.

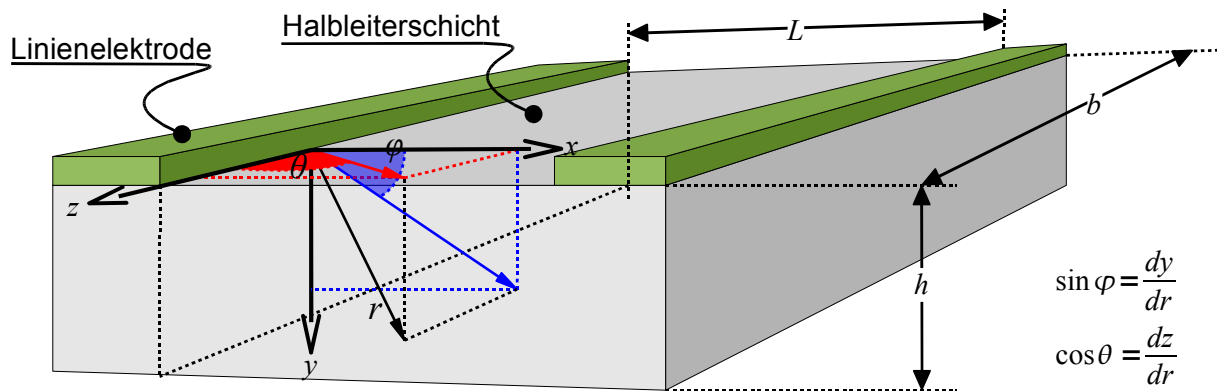


Abbildung 4.2.1: Orientierung der Kugelkoordinaten in der Halbleiterschicht zwischen zwei Linienelektroden.

Nach dem Gaußschen Gesetz ist eine Punktladung in Kugelkoordinaten durch Gleichung 4.2.2 gegeben. Die Bezeichnungen der Koordinaten in der Halbleiterschicht zwischen den beiden parallelen Linienelektroden sind in Abbildung 4.2.1 erläutert.

$$\oint_{\delta V} \epsilon_s \vec{E} \cdot d\vec{A} = Q$$

$$Q = \epsilon_s \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \vec{E} \cdot d\vec{A} \quad | \quad d\vec{A} = r^2 \sin \theta \, d\varphi \, d\theta$$

$$\vec{E} = \frac{Q}{\epsilon_s 4\pi r^2}$$

Gleichung 4.2.2

Der Strom zwischen den Elektroden ergibt sich mit dem Ohmschen Gesetz durch die Integration über die Fläche senkrecht zur Schichtoberfläche und parallel zu den Elektroden in Gleichung 4.2.3.

4 Methoden

$$I = \int \int_A \sigma \vec{E} dA = \int_{\arccos(b/r)}^{\pi/2} \int_0^{\arcsin(h/r)} \frac{\sigma Q}{\epsilon_s 4 \pi r^2} dA \quad | \quad dA = \sin \theta d\varphi d\theta$$

$$= \frac{\sigma Q b \arcsin(h/r)}{\epsilon_s 4 \pi r}$$

Gleichung 4.2.3

Durch Einsetzen von Gleichung 4.2.3 in Gleichung 4.2.2 lässt sich die Ladung Q eliminieren. Es ergibt sich ein Ausdruck für das elektrische Feld, aus dem die Spannung zwischen den Elektroden durch Integration über den Elektrodenabstand L gefunden werden kann, wie es in Gleichung 4.2.4 gezeigt ist. Da sich das Integral über das elektrische Feld nicht lösen lässt, wird es nach der Taylorreihe entwickelt und mit den ersten beiden Gliedern der Reihe substituiert. Es ergibt sich das vereinfachte Integral und seine Lösung in Gleichung 4.2.5, womit gleichzeitig auch der Widerstand definiert ist.

$$\vec{E} = \frac{I}{\sigma b r \arcsin(h/r)} \quad | \quad U = \int_0^L \vec{E} dr$$

Gleichung 4.2.4

$$U = \frac{I}{\sigma b} \int_0^L \left[r \left(\frac{h}{r} + \frac{1}{6} \frac{h^3}{r^3} \right) \right]^{-1} dr$$

$$= \frac{I}{\sigma b} \left[\frac{L}{h} - \frac{\arctan(\sqrt{6} L/h)}{\sqrt{6}} \right] \rightarrow R = \frac{L}{\sigma h b} \left[1 - \frac{\arctan(\sqrt{6} L/h)}{\sqrt{6} L/h} \right]$$

Gleichung 4.2.5

Der so berechnete Widerstand R gleicht dem Widerstand zwischen zwei parallelen Platten mit der Fläche hb und dem Abstand L bis auf den Klammerterm. Dieser ist in Abbildung 4.2.2(a) als Funktion des Verhältnisses L/h aus Elektrodenabstand L und Schichtdicke h aufgetragen und bildet einen Korrekturterm zur Näherung über die Gleichung des Plattenwiderstandes. Ist der Abstand zwischen den Elektroden größer als das 64-fache der Schichtdicke, so wird der Korrekturterm größer als 0,99 und der Widerstand kann über die einfache Gleichung des Plattenwiderstandes mit einem Fehler von unter einem Prozent angegeben werden. Für die hier verwendeten Linienelektroden mit dem Abstand $L = 10^{-2}$ cm und einer Schichtdicke von maximal 500 nm, beträgt der Fehler etwa 0,3 %. Dass auch der Kontaktwiderstand zumindest bei

Aluminiumelektroden vernachlässigt werden kann, zeigen die Messdaten in Abbildung 4.2.2(b). Hier sind die Ergebnisse der 4-Punkt Methode denen der 2-Linien Messung gegenübergestellt und es lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Messdaten feststellen.

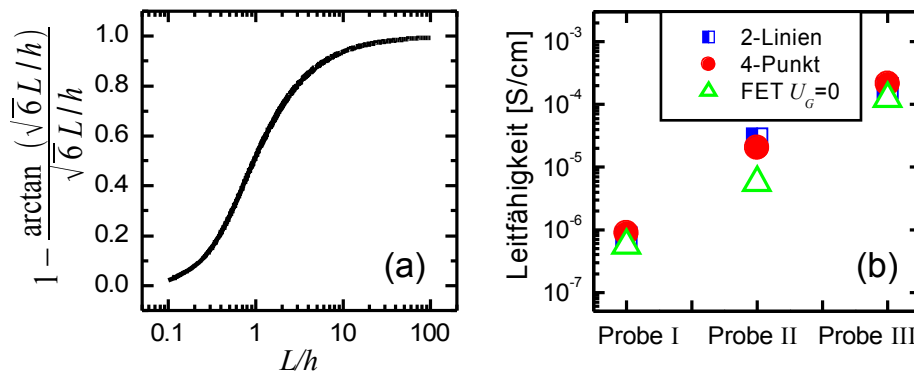


Abbildung 4.2.2: (a) Korrekturterm in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand/Schichtdicke Verhältnis, (b) Leitfähigkeit bestimmt durch verschiedene Messmethoden.

Auch die Source- und Drain-Kontakte des hier verwendeten FET-Aufbaus nach Abbildung 4.1.1(a) besitzen den Elektrodenabstand von $L = 10^{-2}$ cm. Nach der Gleichung 3.7.10 und Gleichung 4.1.1 kann die Leitfähigkeit für sehr kleine Source-Drain-Spannungen bei $U_G = 0$ V zumindest nach unten abgeschätzt werden. Abbildung 4.2.2(b) zeigt die so erhaltene Leitfähigkeit im Vergleich zur 4-Punkt und 2-Linien Methode, mit einem L/h Verhältnis von über 300. Es zeigt sich, dass die Bestimmung der Leitfähigkeit über die FET-Probe mit einem großen Fehler (eine Größenordnung für Probe II in Abbildung 4.2.2(b)) behaftet sein kann und es daher ratsam ist, zu jeder FET-Probe stets eine Widerstandsprobe zu prozessieren, um an ihr mit der 4-Punkt oder 2-Linien Methode die Leitfähigkeit zu bestimmen.

Die Annäherung der Messwerte der 2-Linien Methode über die Gleichung des Plattenwiderstandes hat einerseits zur Folge, dass sich die Formel zur Widerstandsberechnung vereinfacht. Andererseits impliziert die Darstellung über den Plattenwiderstand auch, dass die Linienelektroden als durchgängig und nicht nur auf der ZnO Schicht aufliegend betrachtet werden können. Diese Tatsache wurde für die Herleitung der Transistorgleichungen in Kapitel 3.7 bereits gefordert und kann nun gezeigt werden.

4.2.1 Raumladungsbegrenzter Strom

Der raumladungsbegrenzte Strom erzeugt eine Potenzialverteilung zwischen den stromführenden Kontakten auf der Probe. Bei der 4-Punkt Messung wird davon ausgegangen, dass das Potenzial zwischen den inneren beiden Kontakten $U_3 - U_2$, gemäß dem Ladungstransport über gleichmäßig verteilte thermische Ladungsträger, linear abfällt. Nach Kapitel 3.9 *Raumladungsbegrenzter Strom* ist dies aber nur für sehr kleine Ströme bei Spannungen unter der Übergangsspannung $U_{\Omega-SCLC}$ der Fall. Allerdings kann nach Abbildung 3.9.3 anhand der IU-Kennlinie, der für die Leitfähigkeitsbestimmung zulässige Bereich auf den linearen Strom-Spannungs-Zusammenhang begrenzt werden. In diesem Bereich wird der Potenzialabfall zwischen den Elektroden näherungsweise als linear angenommen. Da sich aber nach Abbildung 3.9.1 die raumladungsbegrenzte Region I für kleine Ströme nur in unmittelbarer Nähe zur Kathode befindet, können die Bedingungen für die Inneren beiden Kontakte einer 4-Punkt Messung erfüllt werden. Folglich ist in diesem Spannungsbereich die Bestimmung der Leitfähigkeit mit den im vorherigen Kapitel angegebenen Methoden möglich.

Anhand einer Messung mit vier Linienelektroden, analog zur 4-Punkt Messung kann das Vorhandensein des Potenzialabfalls im ohmschen Bereich überprüft werden. Die Elektrodengeometrie ist in Abbildung 4.2.3(a) gezeigt. Dabei haben die mittleren beiden Elektroden zwar eine Ausdehnung in x-Richtung, schließen aber über ihre Breite die ZnO Schicht kurz und sollen daher mit $x_b = 0$ mm angenommen werden.

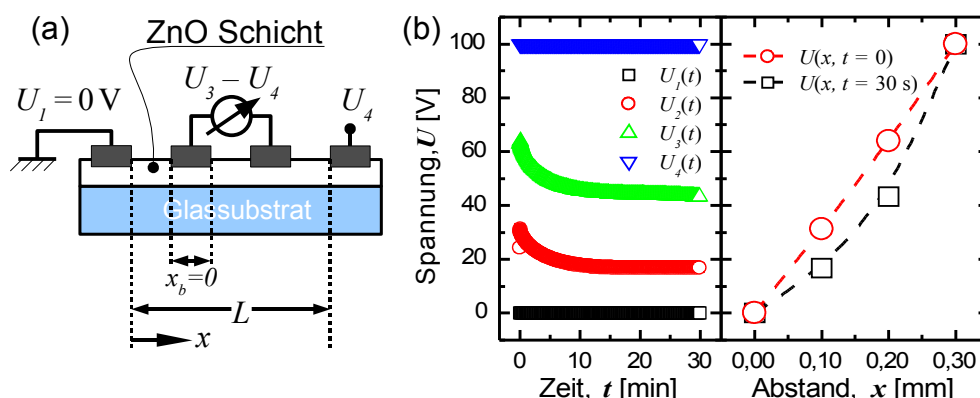


Abbildung 4.2.3: (a) Elektrodengeometrie mit Elektrodenbreite $x_b = 0$ mm. (b) Potenzialverteilung als Funktion der Zeit t und als Funktion des Ortes x .

4.2.1 Raumladungsbegrenzter Strom

Wird nun am vierten Kontakt die Spannung $U_4 = 100\text{ V}$ angelegt und gleichzeitig an den inneren Elektroden das Potenzial gegen U_1 gemessen, so ergeben sich die Potentiale an den vier Elektroden als Funktion der Zeit in Abbildung 4.2.3(b). Da zu Beginn der Messung die Ladungsträger in der ZnO Schicht gleichmäßig verteilt sind, erhält man bei $t = 0\text{ s}$ zwischen den Elektroden jeweils den selben Spannungsabfall und für das Potenzial als Funktion des Abstandes x ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Nach Erreichen des thermischen Gleichgewichtszustands erhält man die Ladungsträgerverteilung gemäß den Regionen II und III nach Gleichung 3.9.14 und die Potenzialverteilung lässt sich über Gleichung 3.9.16 als Funktion des Abstandes x anpassen, wie in Abbildung 4.2.3(b) auf der rechten Seite dargestellt ist.

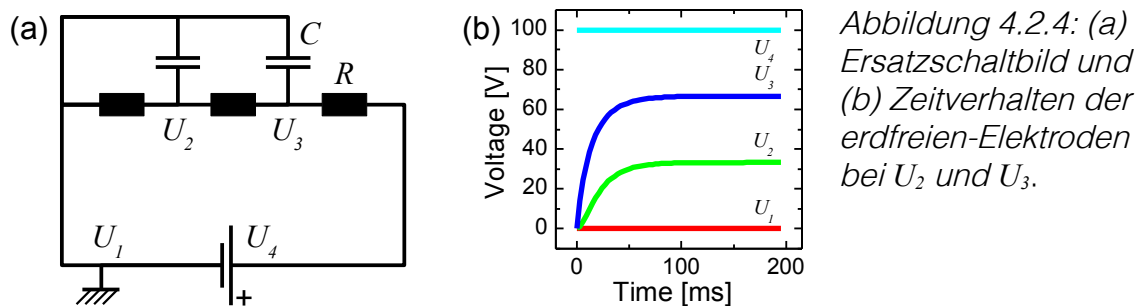


Abbildung 4.2.4: (a) Ersatzschaltbild und (b) Zeitverhalten der erdfreien-Elektroden bei U_2 und U_3 .

Wie aus der zeitabhängigen Verschiebung der Potenzialverteilung in Abbildung 4.2.3(b) zu erkennen ist, scheint eine Spannungsänderung an einer Elektrode die abhängigen elektrischen Messgrößen mit einer nicht zu vernachlässigenden zeitlichen Abhängigkeit zu beeinflussen. Dass die Zeitabhängigkeit allein durch die Eigenschaften der nanopartikulären ZnO Schicht zustande kommt und nicht durch Aufladen der potenzialfreien Elektroden⁴ U_2 und U_3 , kann mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes in Abbildung 4.2.4(a) gezeigt werden. Hierin sind die potenzialfreien Elektroden durch Kondensatoren dargestellt, deren Kapazität sich aus der Fläche der Elektroden und ihrem Abstand zum geerdeten Probenstisch ergeben. Es zeigt sich, dass der kapazitive Anteil der Zeitabhängigkeit lediglich im Bereich von 100 ms eine Rolle spielt [Abbildung 4.2.4(b)] und deshalb vernachlässigt werden kann. Für die Erfassung von IU-Kennlinien, bei denen die Spannung in Potenzialstufen durchlaufen wird, heißt das, dass nach dem Anlegen einer geänderten Spannung jeweils eine gewisse Zeitspanne, die Verzögerungszeit, gewartet werden muss, bevor die abhängigen elektrischen Größen gemessen werden können.

4 Die „potenzialfreie Elektrode“ wird häufig auch als „Floating-Elektrode“ bezeichnet [Sautter1997].

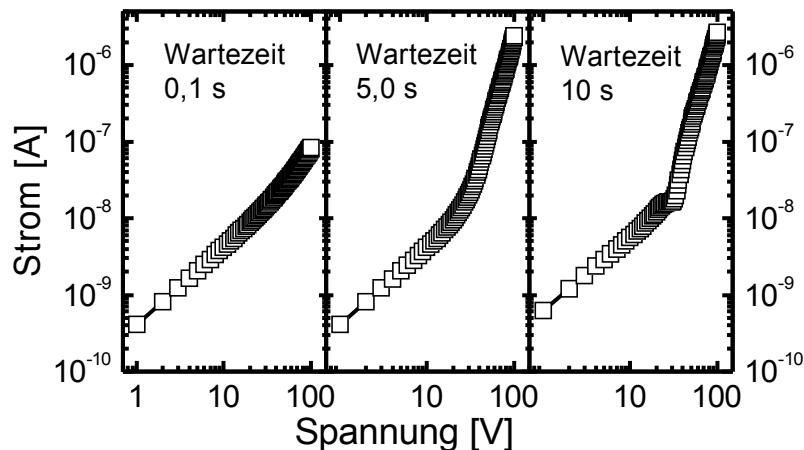


Abbildung 4.2.5:
IU-Kennlinien mit
Potenzialstufen von
einem Volt, für
unterschiedliche
Verzögerungszeiten.

In Abbildung 4.2.5 sind die IU-Kennlinien an einer nanopartikulären ZnO Dünnschicht für verschiedene Verzögerungszeiten und der Potenzialstufe von einem Volt dargestellt. Es zeigt sich, dass die für die ZnO Dünnschichten charakteristische SCLC Kennlinie bei einer Verzögerungszeit von 10 Sekunden auftritt. Diese Verzögerungszeit konnte für alle Proben als ausreichend ermittelt werden, um für jeden Messpunkt die Probe im thermischen Gleichgewichtszustand anzunehmen und damit eine Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten.

4.3 Impedanzspektroskopie

Mit der Impedanzspektroskopie wird ein elektrisches Wechselfeld über einer Probe variiert und aus dem zeitabhängigen Strom die frequenzabhängige Impedanz bestimmt. Diese kann Auskunft über die Beweglichkeit von Ladungsträgern oder Ionen geben, gibt aber auch die Kapazität der Probe an. Speziell in der Halbleitercharakterisierung wird dieser Zusammenhang verwendet, um die Weite W der Raumladungszone über ihren Anteil an der Gesamtkapazität einer Probe zu ermitteln. Dabei wird das Wechselfeld über eine Kapazität C_i in Reihe zur Halbleiterschicht eingekoppelt, wie in Abbildung 4.3.1 dargestellt.

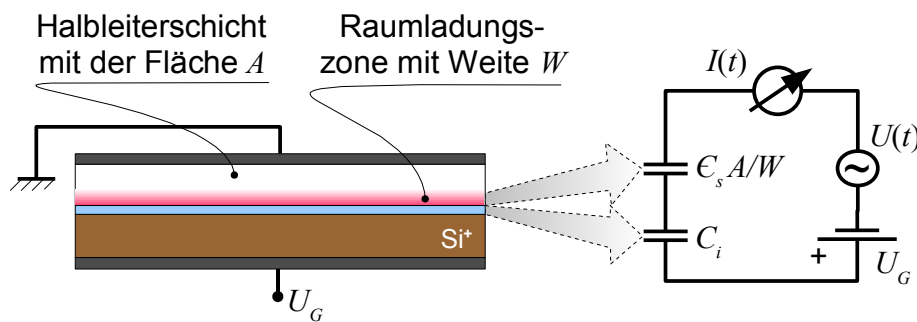


Abbildung 4.3.1:
Probenaufbau
und Ersatz-
schaltbild zur
Bestimmung der
Weite der Raum-
ladungszone.

Die Kapazität C_i ist durch die Dicke d und die Permittivität ϵ_{SiO_2} des Gatedielektrikums gegeben. In Reihe zu dieser Kapazität befindet sich die Raumladungszone im Halbleiter, die je nach Weite W und Permittivität ϵ_s des Halbleiters einen unterschiedlichen Beitrag zur Gesamtkapazität der Probe leistet. Wird die Vorspannung U_G , auf welche die Wechselspannung $U(t)$ aufmoduliert ist, variiert, so ändert sich folglich mit der Weite der Raumladungszone die Kapazität und damit die gemessene Impedanz der Probe. Bei einem n-Halbleiter bewirkt eine positive Vorspannung, dass sich Ladungsträger an der Grenzschicht zwischen Halbleiter und Dielektrikum sammeln. In diesem Fall befinden sich die Ladungen im Halbleiter direkt an der Grenzfläche zum Dielektrikum und die Kapazität der Raumladungszone, wie auch deren Weite, haben keinen Einfluss mehr auf die Gesamtkapazität, welche nur noch über das Gatedielektrikum mit $C_i = \epsilon_{SiO_2} \cdot A/d$ bestimmt wird.

Wird eine negative Vorspannung angelegt, so bildet sich im Halbleiter an der Grenzfläche zum Gatedielektrikum eine Verarmungszone mit der Weite W . Der Abstand der Ladungen zur Gate-Elektrode erhöht sich folglich und die Gesamtkapazität der Probe entspricht der Reihenschaltung beider Kapazitäten, wie im Ersatzschaltbild in Abbildung 4.3.1 gezeigt ist. Die maximale Ausdehnung der Raumladungszone führt zu einer minimalen Gesamtkapazität der Probe und kann mit Gleichung 4.3.1 angegeben werden.

$$C_{min} = \frac{\epsilon_{SiO_2} A}{d_{SiO_2} + \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{ZnO}} W} \quad | \quad \epsilon_{ZnO} \epsilon_0 = \epsilon_s$$

Gleichung 4.3.1

4.4 Dynamische Lichtstreuung und Zetapotenzial

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine Methode, die Größenverteilung der Agglomerate in einer Dispersion zu bestimmen. Diese Größenverteilung ist eine wichtige Eigenschaft der Dispersion, da über sie die Morphologie der Dünnschichten wesentlich beeinflusst wird, wie bereits in Kapitel 3.4 *Schichtmorphologie* gezeigt wurde.

$$d = kT / (3 \pi \eta D)$$

Gleichung 4.4.1

Der Teilchendurchmesser einer Dispersion ist über die Stokes-Einstein Beziehung in Gleichung 4.4.1 mit dem Diffusionskoeffizienten D der Teilchen, der Viskosität des Lösungsmittels η und der Temperatur T verknüpft. Um den Teilchendurchmesser zu bestimmen, wird über die dynamische Lichtstreuung der Diffusionskoeffizient gemessen, während alle anderen Größen der Stokes-Einstein Beziehung bekannt und unabhängig vom Teilchendurchmesser sind. Wird die Dispersion mit kohärentem Licht, zum Beispiel von einem Helium-Neon-Laser mit der Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$, bestrahlt, entsteht durch den Tyndall-Effekt Streulicht. Dieses Streulicht hat aufgrund der Brownschen Bewegung und infolge des Dopplereffekts eine leicht veränderte Frequenz. Die Intensitätsverteilung des Streulichtes entspricht dabei einer Gaußverteilung über die Frequenzen zwischen einigen Hundert und Tausend Hertz mit der Halbwertsbreite Γ . Die Intensitätsverteilung des Streulichtes als Funktion der Zeit hat nach einer gewissen Dauer keine Beziehung mehr zur Intensität des Signals zur Zeit $t = 0$. Es liegt nur noch eine reine Zufallskorrelation vor; die Information über die Bewegung der Teilchen geht verloren. Nach einer sehr kurzen Zeit τ , besteht dagegen noch eine Beziehung zwischen den Intensitäten beider Signale, die über die Autokorrelationsfunktion der Intensität des Streulichtes gemessen werden kann. Dabei klingt die Autokorrelationsfunktion um so langsamer ab, desto größer das Teilchen ist. Die Methode, über die Lichtstreuung die Teilchengröße zu bestimmen wird neben dynamischer Lichtstreuung auch Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) oder Laser-Doppler-Spektroskopie (LDS) genannt. Der Aufbau einer DLS Messung mit einer Skizze der Messgrößen nach den einzelnen Verarbeitungsschritten ist in Abbildung 4.4.1 gezeigt.

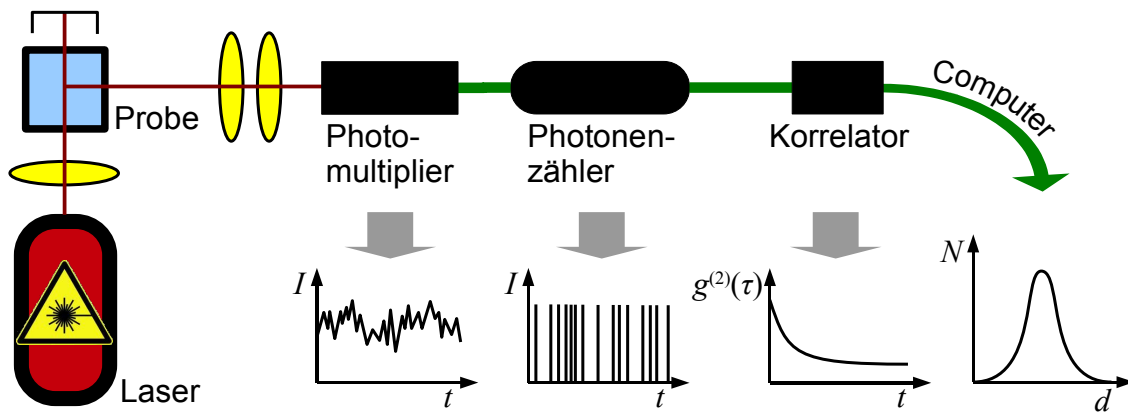


Abbildung 4.4.1: Schematischer Aufbau der DLS Messung zur Bestimmung der Agglomeratgrößenverteilung [Lagaly1997].

Um ein möglichst starkes Signal der Streustrahlung im Vergleich zum eingestrahlenen Licht zu erhalten, wird das Streulicht in einem Winkel von ca. 90° zum eingestrahlenen Laserlicht von einem Photomultiplier empfangen. Das Signal aus dem Photomultiplier wird anschließend in einem Photonenzähler und einem Korrelator weiterverarbeitet. Der Korrelator errechnet aus den kumulierten Photonenzahlen in einem festen Zeitraum im Bereich von 10^{-6} s das Produkt der Intensitäten und bildet jeweils die Summe über eine feste Anzahl, in der Regel 64, der so erhaltenen Intensitätsprodukte. Es ergibt sich die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung mit den Intensitäten I der Zeit t und dem Integrationszeitraum τ , die nach Gleichung 4.4.2 in die Korrelationsfunktion erster Ordnung umgerechnet werden kann.

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) * I(t-\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad | \quad [g^{(1)}(\tau)]^2 = g^{(2)}(\tau) - 1 \quad \text{Gleichung 4.4.2}$$

Die Korrelationsfunktion $g^{(1)}(\tau)$ ist mit der Teilchengröße über den Diffusionskoeffizienten D verknüpft. Für eine verdünnte Dispersion monodisperser Teilchen gilt nach Lagaly et al. eine exponentielle Abhängigkeit nach Gleichung 4.4.3 mit der Halbwertsbreite des Intensitätspeaks bei Γ . Der Streuvektor K ist dabei über die Wellenlänge der anregenden Laserstrahlung λ , den Streuwinkel θ und den Brechungsindex n_{bD} des Lösungsmittels gegeben.

4 Methoden

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-\Gamma t} \quad | \quad \Gamma = D K^2 \quad \text{und} \quad K = \frac{4\pi n_{bD}}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Gleichung 4.4.3}$$

In Dispersionen, in denen nicht nur eine Teilchengröße, sondern eine Teilchengrößenverteilung vorkommt, gehört zu jeder Teilchengröße eine eigene Abklingkonstante der Autokorrelationsfunktion, so dass diese durch die Summe über verschiedene Exponentialfunktionen zu erfassen ist. Besteht das Korrelationssignal aus der Superposition zu vieler e-Funktionen, wird es unter Umständen unmöglich, jede einzelne Abklingkonstante wiederzufinden. Erschwert wird die Interpretation des Korrelationssignals zudem, wenn zusätzliche Querwirkungen, wie Sedimentation oder durch Thermik oder Verdunstung hervorgerufene Bewegungen in der Dispersion das Streulicht aus der Probe überlagern.

Durch messtechnische Erweiterung der Methode der dynamischen Lichtstreuung kann auch das Zetapotenzial [3.3.1 *Das Zeta- oder elektrokinetische Potenzial*] der Teilchen im Lösungsmittel gemessen werden. Dabei wird ebenso über den Dopplereffekt die Teilchenbewegung erfasst, diese aber zusätzlich über ein elektrisches Feld beeinflusst, um über den Zusammenhang mit der Beweglichkeit u nach Gleichung 3.3.1 das Zetapotenzial zu bestimmen. Dazu wird das Laserlicht in zwei Teilstrahlen aufgespalten, die sich, über zwei Spiegel zusammengeführt, im Probenvolumen treffen. Es entsteht ein Beugungsmuster, welches die Teilchen in der Probe durchwandern. Die Intensität fluktuiert mit einer Frequenz, die in Beziehung zur Geschwindigkeit der Teilchenbewegung steht. Die vom Photomultiplier weitergeleiteten Signale werden wieder über den Korrelator verarbeitet, wie in Abbildung 4.1.1 skizziert. Dieser liefert ein Frequenzspektrum, aus dem die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchenbewegung errechnet wird. Einer der beiden Spiegel wird zudem periodisch vor und zurück bewegt. Wenn sich Teilchen und Spiegel aufeinander zu bewegen, wird die Wanderungsgeschwindigkeit scheinbar höher als im umgekehrten Fall. Aus der scheinbaren Zu- oder Abnahme der Geschwindigkeit wird das Vorzeichen der Teilchenbewegung ermittelt. Man erhält eine Mobilitätsverteilung in Abhängigkeit vom elektrischen Feld, womit das Zetapotenzial bestimmt werden kann.

4.5 Optische Messmethoden

4.5.1 Absorptionsspektrum im Sichtbaren und UV (UV-VIS)

Bei dieser Messmethode werden die Lichtintensitäten I und I_0 in Abhängigkeit von der Wellenlänge in zwei Strahlengängen gemessen, von denen einer durch die zu messende Probe führt und der andere durch eine Referenzprobe, bzw. durch die Atmosphäre. Aus dem Verhältnis der Intensitäten wird die Extinktion A_λ durch eine Probe nach Gleichung 4.5.1(a) erfasst.

$$(a) \quad A_\lambda = -(\log_{10} I - \log_{10} I_0) = -\log_{10} \tau \quad | \quad \tau = 1 - \rho - a$$

$$(b) \quad \alpha = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \cdot d^{-1} = \frac{A_\lambda}{d} \ln 10$$

Gleichung 4.5.1

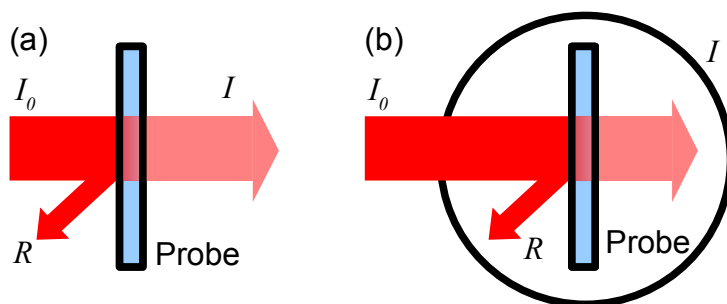


Abbildung 4.5.1:
(a) Messung der Transmission.
(b) Messung der Absorption in der Ulbrichtkugel.

Wird lediglich die direkte Transmission in Richtung des einfallenden Strahls gemessen, so hängt der Transmissionsgrad τ von dem Grad der Reflexion und Streuung ρ und der Absorption a ab; beziehungsweise die transmittierte Intensität I hängt von der Absorption in der Probe und der Reflexion und Streuung R ab, wie in Abbildung 4.5.1(a) dargestellt. Der Absorptionskoeffizient α lässt sich über die Extinktion nach Gleichung 4.5.1(b) angeben, wenn auch die reflektierte beziehungsweise gestreute Strahlung an der Probe in I erfasst werden oder vernachlässigbar klein sind.

Da die nanopartikulären Schichten stark streuen, wird die gesamte Strahlung, welche von der Probe nach Transmission, Reflexion und Streuung ausgeht, in einer Ulbrichtkugel erfasst, wie in Abbildung 4.5.1(b) skizziert. Da nun die gemessene Intensität I sämtliche von der Probe ausgehenden Intensitäten enthält, ist das Verhältnis zur einfallenden Intensität I_0 nur von der Absorption abhängig und es kann

4 Methoden

der Absorptionskoeffizient nach Gleichung 4.5.1(b) bestimmt werden.

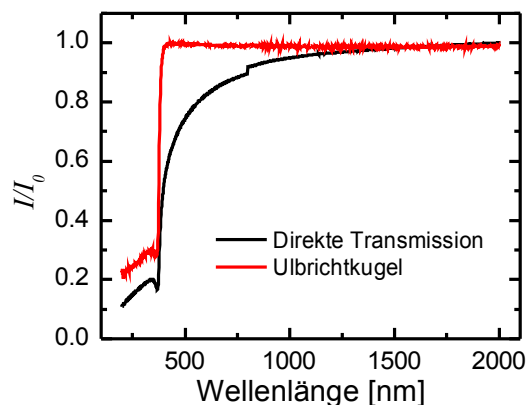


Abbildung 4.5.2:
Vergleich
zwischen direkter
Transmission und
Messung in der
Ulbrichtkugel.

Ein weiterer Vorteil beim Einsatz der Ulbrichtkugel besteht darin, dass die Absorptionseigenschaften der nanopartikulären Probe nicht durch die überlagerte Charakteristik der Mie-Streuung, wie in Abbildung 4.5.2 zu sehen ist, beeinflusst werden. Lediglich das Auftreten von Bragg-Reflexionen bei Dünnschichten mit einer optischen Schichtdicke im Bereich der untersuchten Wellenlänge können dem Absorptionssignal überlagert sein, wenn die Schichtoberflächen genügend glatt sind, was für die hier untersuchten Schichten nicht zutrifft.

4.5.2 Infrarotabsorption (FTIR)

Die Bestimmung der optischen Größen Extinktion und Absorptionskoeffizient findet analog zur UV-VIS Spektroskopie statt. Allerdings kann Streuung und Dünnschicht-Interferenz vernachlässigt werden, da die untersuchten Wellenlängen wesentlich größer als die Strukturgrößen sind. In Abbildung 4.5.2 ist zu erkennen, dass bereits ab einer Wellenlänge von 2 μm die gemessenen Intensitäten mit und ohne Berücksichtigung der Reflexion bzw. Streuung gleich groß sind. Die Messungen können also durch Bestimmung der direkten Transmission erfolgen. Ein wesentlicher Unterschied besteht im Erfassen der Wellenlängenabhängigkeit, die bei der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) über die Phasenbeziehungen in einem Michelson-Interferometer nach Abbildung 4.5.3 erfolgt.

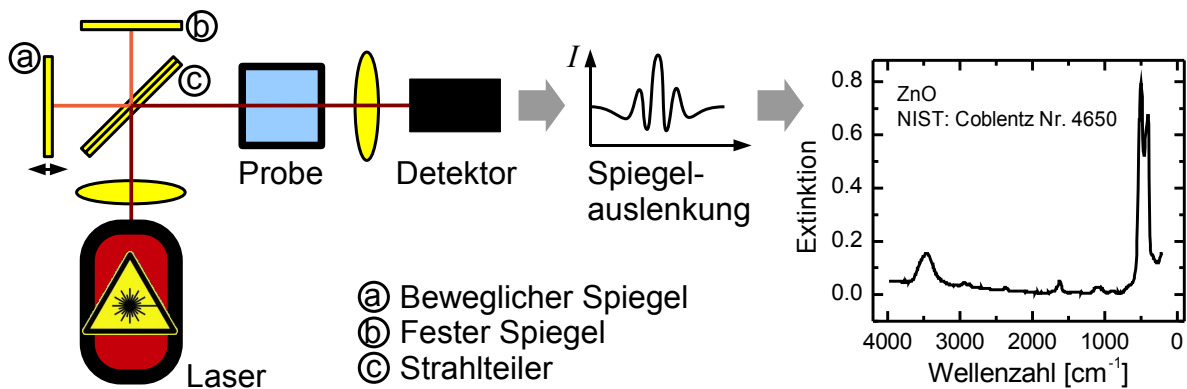


Abbildung 4.5.3: Aufbau der FTIR Messung und Literaturspektrum für ZnO Pulver.

Bei dieser Methode wird kohärentes Licht aus einem Laser in zwei Wegstrecken aufgeteilt, wobei eine der beiden Wegstrecken über einen beweglichen Spiegel verändert werden kann. Anschließend werden die beiden Lichtstrahlen über den Strahlteiler wieder zusammengeführt und ihre Intensität nach Durchgang durch die Probe in einem Detektor erfasst. Das von der Spiegelauslenkung abhängige Interferenzsignal wird mit Hilfe der Fouriertransformation wieder in den Wellenlängenbereich abgebildet. Die Auflösung im Frequenzraum ist proportional zur Weglänge des beweglichen Spiegels.

Bei vielen FTIR Aufbauten kann die Probenkammer mit Stickstoff geflutet werden, um die störende Absorption durch H_2O oder CO_2 Schwingungen zu minimieren. Diese Möglichkeit eröffnet die Untersuchung in inerter Atmosphäre. Die Messung unter Stickstoff ist in dieser Arbeit nur eingeschränkt möglich, weil bei den hier durchgeführten Versuchen kein Schleusensystem zur Verfügung steht, um die Proben in Stickstoffatmosphäre zu montieren, es also vor der Messung immer auch einen Kontakt zur Umgebungsluft gibt.

Die FTIR Spektroskopie des ZnO Pulvers findet in mit Kaliumbromid (KBr) verdünnten Presslingen mit einem Massenanteil von ca. 0,5 bis 1 m% ZnO Pulver statt, da reine ZnO Presslinge nicht genug Licht transmittieren. KBr wird deshalb als Lösungsmittel für Feststoffe verwendet, da es eine hohe optische Transparenz im infraroten Spektralbereich aufweist. Um zusätzlich Untersuchungen an dünnen Schichten durchzuführen, werden diese auf Silizium-Einkristallen prozessiert, da Silizium ebenso transparent für infrarote Strahlung ist.

5 Material und Herstellung

Für den Flüssigphasenprozess zur Herstellung einer nanopartikulären Halbleiterdünnschicht mittels Rotationsbeschichtung (Spin-coating), werden ZnO Nanopartikel in eine Dispersion überführt. Im Vergleich zur Verwendung eines flüssigen ZnO Prekursors, kann durch den Einsatz des Zinkoxid Pulvers eine hohe Kristallinität erreicht werden, ohne dass ein Tempersschritt notwendig ist. Im Röntgenbeugungsdiffraktogramm einer aus der nanopartikulären ZnO Dispersion aufgeschleuderten Dünnschicht in Abbildung 5.1 ist eine gute Kristallinität zu erkennen.

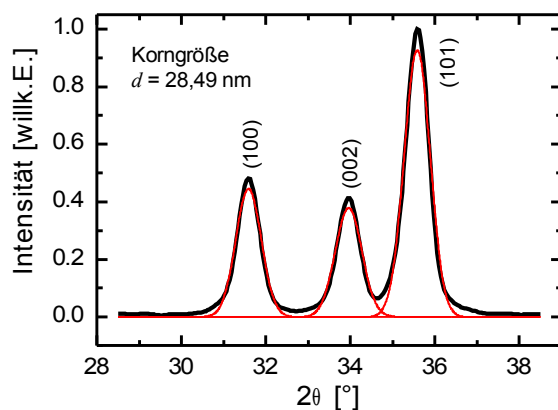


Abbildung 5.1: Röntgenbeugung einer Dünnschicht aus ZnO Nanopartikel mit den Bragg-Reflexen der drei Netzebenen und einer mittleren Korngröße von ca. 28,5 nm, berechnet aus der Halbwertsbreite der Anpassung über eine Gaußfunktion (rote Linien).

Aus der Reflexbreite des ZnO Diffraktogramms lässt sich mit Hilfe der Scherrer-Formel in Gleichung 5.1 eine durchschnittliche Korngröße von 28,5 nm errechnen. Dabei wird ausgenutzt, dass die Verbreiterung der Bragg-Reflexe beim Streuwinkel 2θ nicht nur durch Aperturen im Strahlengang und der Wellenlängen-Unschärfe der Primärstrahlung zustande kommt, sondern dass sie auch von der Korngröße der Kristallite in der untersuchten Probe abhängt. Die Verbreiterung der Beugungslinien nimmt dabei mit abnehmender Korngröße zu, wie über die Scherrer-Formel in Gleichung 5.1 ausgedrückt. Hier bezeichnet d die mittlere Korngröße, λ die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung mit $1,541 \text{ \AA}$ für die Übergangslinie K_{α} von Kupfer, B die Halbwertsbreite der Beugungslinien und θ den Bragg-Winkel. K gibt die Kristallitgestalt an und liegt für ZnO bei $K = 0,9$ [Cullity2001].

$$d = \frac{K \lambda}{B \cos(\theta)} \quad | \quad K_{\text{hexagonal}} = 0,9; \quad K_{\text{kubisch}} = 0,94$$

Gleichung 5.1

Ausgehend von einer Korngröße von ca. 30 nm, soll im Folgenden auch der Partikeldurchmesser zu 30 nm angenommen werden, da die Partikel jeweils nur eine kristalline Phase aufweisen, wie in der TEM Aufnahme in Abbildung 3.2.1(b) zu sehen ist.

Das ZnO Pulver wird in einer Flüssigkeit, wie zum Beispiel Isopropanol (iPrOH) oder 2-Methoxyethanol (2-MeEtOH) dispergiert, indem der Suspension mechanische Energie über Ultraschall und Rühren zugeführt wird. Wird 2-MeEtOH als Lösungsmittel verwendet, kann zusätzlich auch einer von zwei Polymerstabilisatoren zum Einsatz kommen, deren Anteil nach ihrer Masse im Verhältnis zum eingewogenen ZnO angegeben wird. Beide Stabilisatoren tragen zur sterischen Stabilisierung der Dispersion bei, bringen aber einen unterschiedlich starken Anteil an elektrostatischer Abstoßung ein. Außerdem unterscheiden sich die beiden Polymere in ihrer Weise, wie sie von der ZnO Oberfläche adsorbiert werden. Die Grundstruktur des Stabilisator I, ein Poly(Methylvinylether-*alt*-maleinsäure) Derivat, ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Er kann durch die starke Wechselwirkung seiner Methylgruppen mit freien Zinkvalenzen an der ZnO Oberfläche potenziell eine kovalente Bindung eingehen. Die Messung seiner Leitfähigkeit über eine dünne aufgeschleuderte Schicht auf einem gereinigten Glassubstrat in inerter Atmosphäre ergibt $\sigma = 10^{-8}$ S/cm.

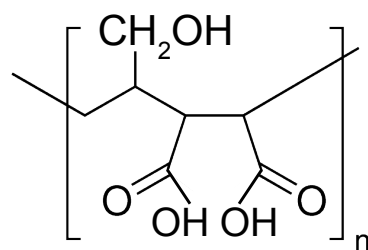


Abbildung 5.2:
 Dem Stabilisator I
 ähnliche Struktur.
 Masse Monomer
 $M_m = 167,1433$ u,
 Dichte $\rho_{Stab} =$
 $1,036$ g/cm³.

Der Stabilisator II, ein Poly(Styrol-*alt*-maleinsäure) Derivat, erzeugt eine schwächere elektrostatische Abstoßung der Agglomerate und bindet vor allem über seine Benzolringe durch Physisorption an die ZnO Oberflächen. Seine Grundstruktur ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Analog zum ersten Stabilisator wurde die Leitfähigkeit für den Stabilisator II zu $\sigma = 10^{-11}$ S/cm bestimmt, womit sie drei Größenordnungen unter der des Stabilisators I liegt.

5 Material und Herstellung

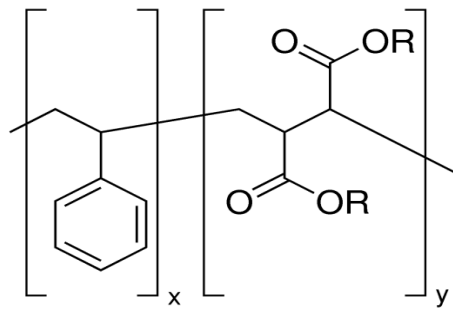


Abbildung 5.3:
Dem Stabilisator II
ähnliche Struktur.
 $R = H$ oder Na ,
Dichte $\rho_{Stab} =$
 $1,070 \text{ g/cm}^3$.

Die starke elektrostatische Wirkung des Stabilisators I kann über die Messung des Zetapotenzials in Abbildung 5.4 gezeigt werden. Nachdem der Stabilisator hinzugegeben wird, wechselt das Zetapotenzial von anfänglich 20 mV auf -20 mV und saturiert in einem Bereich zwischen 10 und 20 m% bei etwa -50 mV. Da man nach Lagaly et al. [Lagaly1997] davon ausgehen kann, dass ein Zetapotenzial von ± 30 mV ausreicht, um eine Dispersion elektrostatisch zu stabilisieren, scheint die elektrostatische Stabilisierung der hier dominierende Effekt zu sein. Im Bereich der Sättigung des Zetapotenzials kann außerdem von einer Sättigung der Oberflächenbelegung mit Stabilisatormolekülen ausgegangen werden. Das heißt, dass ein Stabilisatoranteil, der 20 m%⁵ übersteigt, zu einer zweiten molekularen Lage der Oberflächenbedeckung führt oder im Lösungsmittel verbleibt.

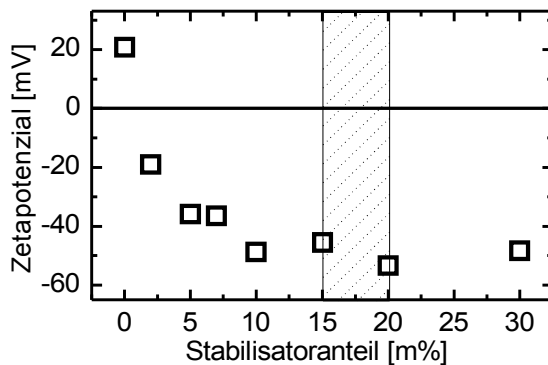


Abbildung 5.4:
Zetapotenzial für
verschiedene
Anteile an
Stabilisator I in
einer ZnO[10 m%],
2-MeEtOH
Dispersion.

Nach dem Dispergieren der Nanopartikel in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Stabilisatoren oder nach Filtern der Dispersion, ergeben sich verschiedene Größenverteilungen der Agglomerate, die mit Hilfe der Dynamischen Lichtstreuung gemessen werden können. Eine solche Messung ist in Abbildung 5.5 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Durchmesser der Kolloide nicht den

⁵ m% steht für den Massenanteil an Stabilisator im Verhältnis zur Masse des eingewogenen ZnO.

30 nm der Primärpartikel entsprechen, sondern dass diese zu Agglomeraten mit zwei Durchmesserfraktionen bei ca. 250 nm und 17 μm koagulieren. Vor der Verwendung der Dispersionen wird die kleine Anzahl großer Agglomerate durch Filtern mit 2,7 μm Porengröße entfernt. Das Ergebnis des Filterns ist in dem Verschwinden der zweiten Durchmesserfraktion in Abbildung 5.5 zu erkennen.

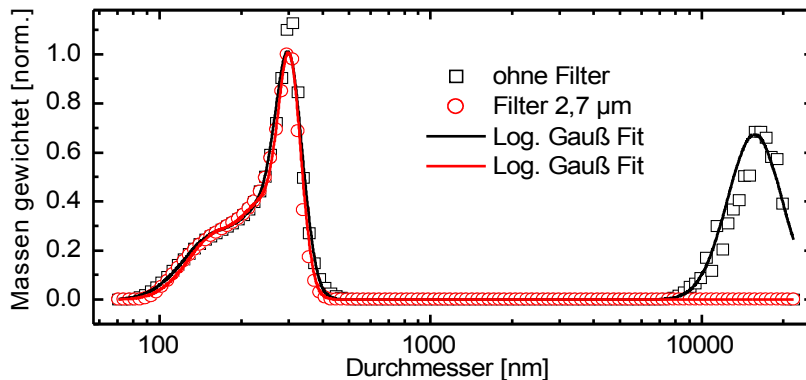


Abbildung 5.5:
Größenverteilung der
Agglomerate vor und
nach Filtern der
Dispersion aus
2-MeEtOH und 10 m%
nanopartikulärem ZnO.

Die so gewonnene Dispersion wird für die Rotationsbeschichtung von Glas- und Siliziumsubstraten verwendet. Nach dem Aufschleudern enthält die nanopartikuläre Schicht neben den ZnO Partikeln auch noch Lösungsmittel und Stabilisator. Da die elektrischen Eigenschaften der Halbleiterschicht durch das ZnO zusammen mit dem Stabilisator entstehen, wird die Probe bei einer niedrigen Temperatur ausgeheizt, um allein das Lösungsmittel zu entfernen. Die hierfür maximale Temperatur ergibt sich aus der Dekompositionstemperatur des Stabilisators, welche mit der Thermogravimetrischen Massenspektroskopie (TGMS) ermittelt werden kann. In Abbildung 5.6 ist der Massenverlust und der Verlauf von Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser-Emission als Funktion der Ausheiztemperatur für eine ZnO Dünnschicht mit 10 m% Stabilisator I dargestellt. Ab einer Temperatur von ca. 200 $^{\circ}\text{C}$ beginnt die Emission von Kohlendioxid und Wasser anzusteigen, während gleichzeitig die Dünnschicht an Masse verliert. Dies kennzeichnet die Dekomposition der Stabilisatoren und zeigt an, dass die Ausheiztemperatur unter 200 $^{\circ}\text{C}$ liegen muss, damit der Stabilisator in der nanopartikulären Schicht, bzw. an den ZnO Partikeloberflächen verbleibt und sein elektrischer Einfluss untersucht werden kann.

5 Material und Herstellung

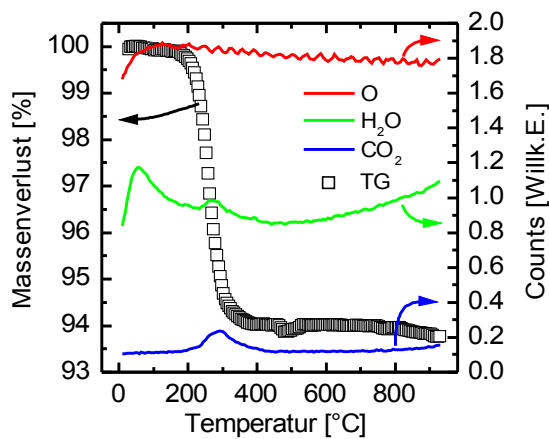


Abbildung 5.6:
Thermogravimetrische
Messung (TG) und
Massenspektroskopie an
Vakuum getrockneten, in
2-MeEtOH dispergierten
ZnO Nanopartikeln mit
10 m% Stabilisator I.

Nach dem Ausheizen der aufgeschleuderten ZnO Schichten bei 150 °C ergeben sich homogene Dünnschichten mit einer mittleren Abweichung der Schichtdicke zwischen Mitte und Rand der Probe von ca. 3 %, wie in Abbildung 5.7 exemplarisch an einer Probe gezeigt ist.

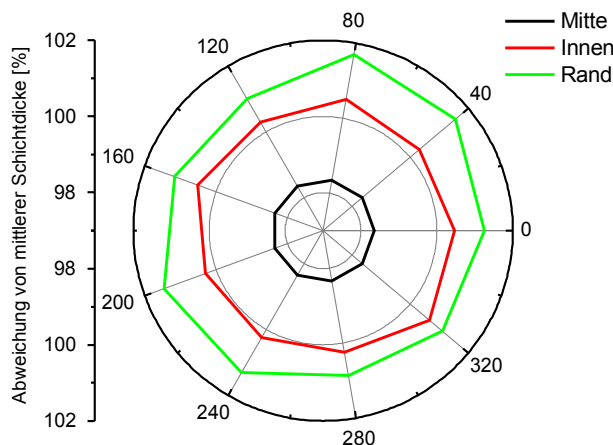


Abbildung 5.7:
Schichtdicken-
Homogenität am
Beispiel einer
Schicht aus
2-MeEtOH,
ZnO[10 m%] auf
einem 15 x 15 mm²
Glassubstrat.

Der Stabilisator verbleibt dabei in der Schicht, wie über die Hydroxyl- und Kohlenwasserstoff-Schwingungen im Infrarotspektrum messbar ist. In Abbildung 5.8(a) ist das FTIR Spektrum für Dünnschichten mit 3, 10 und 30 m% an Stabilisator I gezeigt. Die Messungen wurden dabei in Stickstoffatmosphäre und auf Siliziumsubstraten durchgeführt. Es ist, je nach Stabilisatoranteil, eine Zunahme der Extinktion für die charakteristischen OH-Schwingungen bei 2,91 µm und für die Kohlenwasserstoff-Schwingungen um 3,5 µm zu beobachten [Jagadish2006].

In Abbildung 5.8(b) sind die Infrarotspektren für zwei identische Schichten, jeweils in Stickstoff und nach Auslagerung für eine Stunde in Umgebungsluft, gezeigt. Bei

beiden Proben zeigt sich eine schwache Zunahme der Extinktion bei der 2,91 μm OH-Resonanz, was auf die Adsorption von Hydroxylgruppen an Luft schließen lässt, wie es zum Beispiel auch bei Noei et al. beschrieben ist [Noei2008].

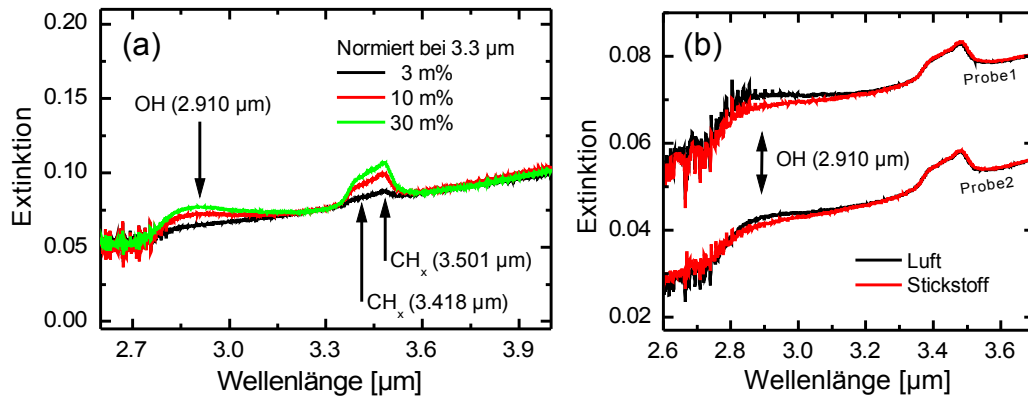


Abbildung 5.8: FTIR Spektren für (a) unterschiedliche Stabilisatoranteile und (b) atmosphärische Einflüsse.

Abhängig vom Stabilisatoranteil und Dispergierprozess weisen die Halbleiterdünnschichten eine unterschiedliche Porosität auf. Durch Messen der absoluten Absorption und der Schichtdicke, kann der Absorptionskoeffizient der Schicht angegeben werden. Nutzt man den Zusammenhang, dass das Verhältnis zwischen Feststoff und freiem Volumen in der Schicht linear zum Verhältnis aus Absorptionskoeffizient des Festkörpers zu dem der porösen Schicht ist, ergibt sich die Packungsdichte P nach Gleichung 5.2. Der Absorptionskoeffizient α_0 bei der Absorption freier Exzitonen von ZnO bei 365 nm [Ohtomo1998], wird dabei zu $1,88 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ angenommen [Liu2006].

$$\alpha = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \cdot \frac{1}{d}, \quad \frac{\alpha}{\alpha_0} = P \quad | \quad \alpha_0 = 1,88 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Gleichung 5.2}$$

Die Messung des Absorptionskoeffizienten α in Abbildung 5.9 zeigt eine Absorptionskante bei der Wellenlänge 365 nm ($\sim 3,4 \text{ eV}$), was der theoretischen Bandlücke im Kristall entspricht [Ozgur2005]. Außerdem ergibt sich je nach Dispersionsmethode und verwendetem Stabilisatoranteil ein unterschiedlicher Absorptionskoeffizient. Für Proben ohne und mit 10 m% Stabilisator I, bei denen mit Hilfe einer Rotationsmühle

5 Material und Herstellung

stärker als bei den Standardproben dispergiert wurde, berechnet sich die Packungsdichte P zu 0,12 und 0,36. Für die Standardpräparationsmethode und einem Stabilisatoranteil von 10 m% an Stabilisator I errechnet sich die Packungsdichte zu 0,19.

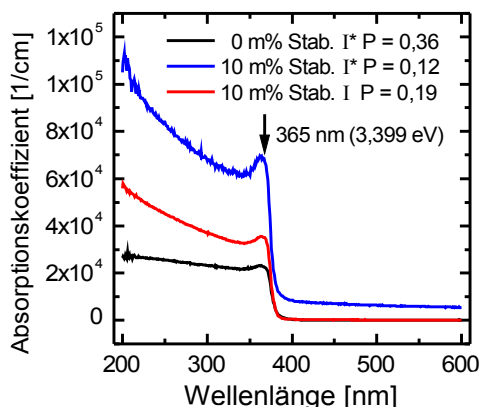


Abbildung 5.9:
Absorptionsspektrum
in der Ulbrichtkugel
für drei unter-
schiedlich poröse
Schichten. Die *
gekennzeichneten
Proben wurden
stärker dispergiert.

Diese Messwerte stimmen gut mit denen von Dasgupta et al. für ähnlich prozessierte Dünnschichten aus nanopartikulärem ITO überein. Dasgupta verwendete dabei die Großwinkel-Dunkelfeld (HAADF) Raster-Transmissionselektronenmikroskop (STEM) Tomographie, wie sie in [Dasgupta2008] beschrieben ist und kam auf eine ähnliche Packungsdichte von 0,15 – 0,17.

6 Experimentelle Ergebnisse

Nach einer kurzen Vorstellung der in dieser Arbeit hergestellten Feldeffekttransistoren ist der experimentelle Teil in zwei Kerngebiete unterteilt. Ziel des ersten Teils, der aus den Kapiteln 6.2 und 6.3 besteht, ist es, herauszustellen, welche Messmethoden und Parameter für die nanopartikuläre ZnO Dünnschicht erfassbar und relevant sind, um reproduzierbare Messergebnisse der gesuchten Größen Leitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit zu erhalten. Im zweiten Teil, von Kapitel 6.4 bis 6.6, werden Schichtmorphologie, Partikelberührungspunkte und Stabilisatorbedeckung über die Herstellungsparameter der Dispersion verändert, um die für den FET relevanten Größen Feldeffekt-Beweglichkeit μ_{FET} , das An-/Aus-Verhältnis und die Schaltfrequenz zu beschreiben und zu optimieren.

6.1 Feldeffekttransistoren aus Nanopartikeln

Wird die nanopartikuläre Halbleiterschicht als aktive Dünnschicht in einem Feldeffekttransistor verwendet, lässt sich ein funktionsfähiges elektrisches Bauteil herstellen. In Abbildung 6.1.1 ist ein solches Bauteil schematisch und in einer Mikroskopaufnahme dargestellt. Während das Gatedielektrikum und die Gate-Elektrode über das Substrat als „Bottom-Gate“ Aufbau gegeben sind, wird mit den auf die Halbleiterschicht aufgedampften Source und Drain Elektroden ein „Top-Kontakt“ hergestellt. Die Bauteilgeometrie ist in Abbildung 9.3.1 gegeben.

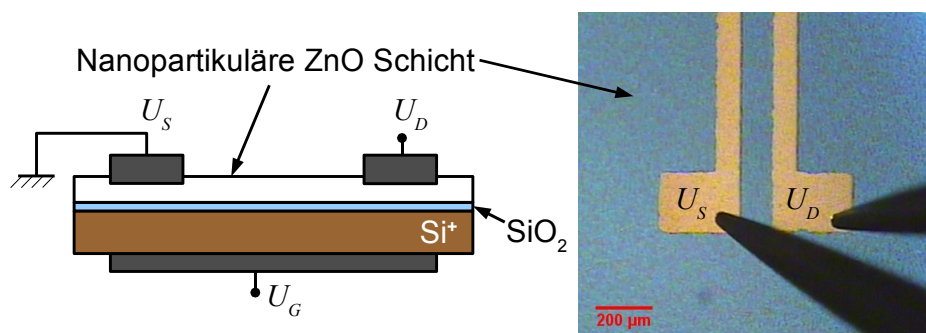


Abbildung 6.1.1: Nanopartikuläre ZnO Dünnschicht als Halbleiter in einem FET mit Nadelkontakten (dunkle Schatten).

Die Ausgangs- und Transferkennlinien dieses Transistors sind in Abbildung 6.1.2(a) bzw. (b) gezeigt. Die Ausgangskennlinien zeigen ein typisches Verhalten mit einer

6 Experimentelle Ergebnisse

linearen Abhängigkeit des Drain-Stroms von der Drain-Source-Spannung und dem Bereich der Kanalabschnürung, in dem der Drain-Strom saturiert. Der Übergang zwischen den beiden Bereichen ist in Abbildung 6.1.2(a) mit der gestrichelten Ortslinie gekennzeichnet. In der Darstellung der Transferkennlinie in Abbildung 6.1.2(b) sind die Messwerte auf der linken Achse logarithmisch und auf der rechten Achse quadratisch dargestellt. Während an Hand der logarithmischen Darstellung ein An-/Aus-Verhältnis zwischen drei und vier Größenordnungen abzulesen ist, kann durch den linearen Fit der quadratischen Darstellung die Schwellspannung zu 60 V bestimmt werden (gestrichelte Linie). Mit den Strömen aus der Ausgangs- und Transferkennlinie, jeweils bei einer Gate-Spannung von 80 V, ergeben sich die FET-Beweglichkeiten nach Gleichung 3.7.10 im saturierten Bereich jeweils zu $1,7 \cdot 10^{-3}$ und $0,43 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Es ist also eine Diskrepanz von fast einer halben Größenordnung zwischen beiden Messungen erkennbar, obwohl es sich hierbei um die selbe Probe handelt. Dieser Unterschied wird im Folgenden erläutert und festgestellt, dass für die Berechnung der Beweglichkeit über die Ausgangskennlinie eine größere Bedeutung zukommt.

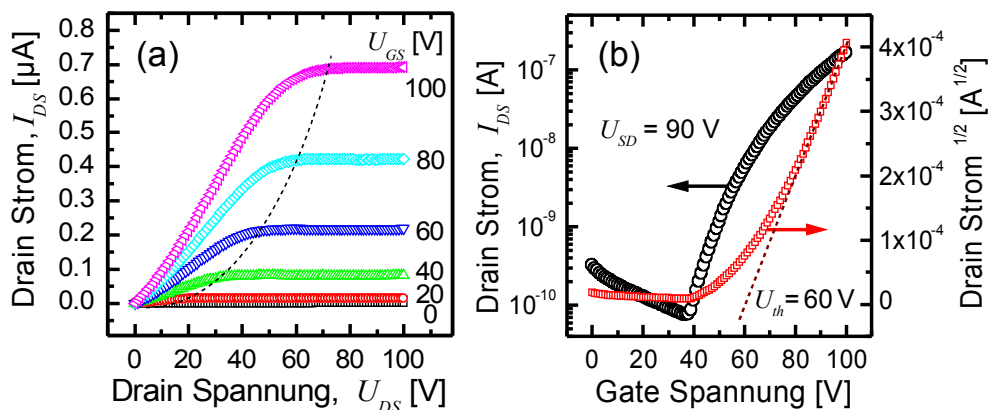


Abbildung 6.1.2: (a) Ausgangs- und (b) Transferkennlinien eines nanopartikulären ZnO FET mit 13 m% Stabilisator I.

Beim Erfassen einzelner Messdaten wird entweder die Drain- oder die Gate-Spannung durchlaufen, wobei nach dem Anlegen einer bestimmten Spannung erst nach einer Verzögerungszeit die Ströme bestimmt werden. Das Umladen der Gate-Kapazität durch Ändern der Gate-Spannung folgt dabei einem anderen Zeitverhalten als durch die Änderung der Drain-Spannung ausgelöst wird. Die Verzögerungszeit ist notwendig, um die beim Ändern der Spannung ablaufenden dynamischen Prozesse abzuwarten und den Transistor für jeden Messpunkt im jeweiligen statischen Zustand betrachten zu können. Wenn für die jeweiligen Messungen der statische Zustand des

Systems noch nicht erreicht wurde, können sich die Ströme beider Kennlinien bei jeweils den selben äußeren Spannungsverhältnissen unterscheiden. Die Diskrepanz der Messergebnisse ist also dem Zeitverhalten des Schaltvorgangs im nanopartikulären FET zuzuschreiben. In Kapitel 6.6 wird auf das Zeitverhalten noch genauer eingegangen, nachdem über die Zusammenhänge der elektrischen Messwerte mit der Schichtmorphologie und den Partikelberührungspunkten ein besseres Verständnis der nanopartikulären Schicht vorliegt. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die Berechnung der FET-Beweglichkeit aus der Ausgangskennlinie das richtige Ergebnis liefert, da hier die Gate-Spannung über einen wesentlich längeren Zeitraum anliegt und somit die Auswirkung der dynamischen Prozesse geringer als bei der Transferkennlinie sein dürften.

6.2 Bedingungen für reproduzierbare Messungen

6.2.1 Einfluss der Atmosphäre

Nanopartikuläres ZnO weist eine dem Makrokristall gegenüber hohe Oberflächenenergie auf, da sie aufgrund der Partikelgröße nicht durch Oberflächenrekonstruktion ausgeglichen werden kann [Liufu2004]. Dieser Umstand führt zu verstärkter Wechselwirkung mit der Umgebungsatmosphäre und es bilden sich Hydroxyl- [Nagao1971] [Barsan2003] und Sauerstoffadsorbate [Fan2004] [Franke2006], vor allem an den polaren ZnO Kristallflächen orthogonal zur c-Achse. Da davon ausgegangen werden kann, dass die elektrischen Eigenschaften von nanopartikulären Systemen stark von den Oberflächen der Partikel beeinflusst werden, wie im Übersichtsartikel von M. E. Franke et al. für verschiedene Systeme gezeigt [Franke2006], soll der Einfluss des Luftsauerstoffes und der Luftfeuchtigkeit für die elektrischen Untersuchungen ausgeschlossen werden; nicht zuletzt, da nicht in jedem Fall von einer über den gesamten Herstellungs- und Charakterisierungsprozess konstanten Luftfeuchtigkeit ausgegangen werden kann. Als wasser- und sauerstofffreie Atmosphäre, in der die elektrische Charakterisierung durchgeführt werden soll, dient eine Stickstoff-Handschuhbox mit den Anteilen $O_2 < 1$ ppm und $H_2O < 1$ ppm.

Nach dem Einschleusen der nanopartikulären ZnO Proben zeigt sich, dass erst nach einer gewissen Zeit reproduzierbare Messergebnisse erzielt werden können. Um das Auftreten dieser Zeitkonstante zu verstehen und Querwirkungen des Atmosphären-

6 Experimentelle Ergebnisse

wechsels auf die elektrische Charakterisierung zu vermeiden, wird der Einfluss der Stickstoffatmosphäre untersucht. Dazu werden nanopartikuläre Dünnschichten auf Glassubstraten mit zwei Linienelektroden präpariert und bei definierten Umgebungsbedingungen für 24 Stunden eingelagert. Die über diesen Zeitraum konstanten Parameter sind das Umgebungslicht, welches durch Abdecken mit Fotoverdunkelungsstoff konstant gehalten wird, eine Temperatur von 25 °C und der Wasserdampf-Partialdruck von ca. 25 mbar, um eine mögliche Adsorption von Hydroxyl- und Sauerstoff-Gruppen definiert einzustellen. Die untersuchten ZnO Dünnschichten werden dabei aus kolloidalen Dispersionen mit iPrOH, 2-MeEtOH und 2-MeEtOH mit 10 m% Beimischung des Stabilisators I (35 v%⁶) hergestellt.

Wird die Leitfähigkeit der Halbleiterdünnschichten direkt nach Einlagerung in Stickstoff kontinuierlich gemessen, ergeben sich die Messdaten in einer halb-logarithmischen Darstellung in Abbildung 6.2.1. Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel zeigt sich, dass alle Schichten eine anfängliche Leitfähigkeit in der Größenordnung von 10^{-8} S/cm haben, was nahezu der einer Glasoberfläche an Atmosphäre entspricht. Bis zu einer Dauer von etwa fünf Tagen lässt sich eine Zunahme der Leitfähigkeit von 0,7 bis 0,9 Größenordnungen pro Tag feststellen, und nach spätestens sechs Tagen stellt sich eine konstante Leitfähigkeit ein, die je nach verwendetem Lösungsmittel und Stabilisator unterschiedlich ist. Für iPrOH beträgt sie $1,5 \times 10^{-3}$ S/cm, für 2-MeEtOH 2×10^{-4} S/cm und für 2-MeEtOH mit Stabilisator I $3,5 \times 10^{-5}$ S/cm.

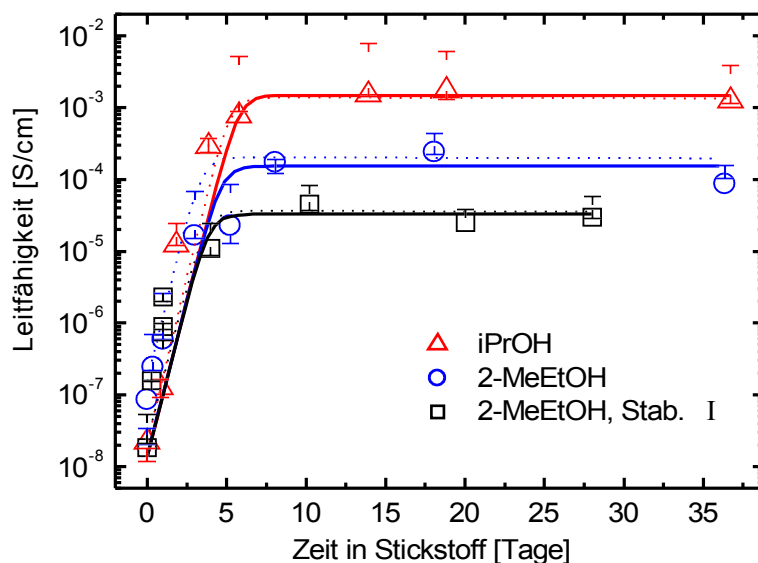


Abbildung 6.2.1:
Entwicklung der
Leitfähigkeit der ZnO
Schichten bei Lagerung
in Stickstoff. Durch-
gezogene Linien: Fit mit
dem vereinfachten
empirischen Modell
nach Gleichung 6.2.3.
Gepunktete Linien: Fit
mit Superposition zweier
Wachstumsfunktionen.

⁶ v% steht für den Volumenanteil am Gesamtvolumen aus ZnO und Stabilisator in Prozent

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Leitfähigkeit von nanopartikulärem ZnO durch eine Vielzahl an Oberflächendefektstellen, die wie Donatoren wirken, zustande kommt. Nach Barsan et al. und Song et al. wirken Hydroxyl- und Sauerstoffadsorbate wie Akzeptoren, die Ladungsträger einfangen, wodurch (OH^-) [Barsan2003] bzw. Sauerstoffionen (O^- , O^{2-} , O_2^-) [Song2008] an den ZnO Oberflächen entstehen. Nimmt man vereinfacht an, dass durch die Desorption der Oberflächenbelegung an den ZnO Nanopartikeln pro desorbiertem Molekül eine immer gleiche Menge an ungesättigtem Zn^- entsteht und diese Oberflächen-Defektstellen bei Raumtemperatur jeweils ein Elektron zur Verfügung stellen, kann auf einen linearen Zusammenhang der Desorption mit der Leitfähigkeit $\sigma(n)$ über das Ohmsche Gesetz in Gleichung 6.2.1 geschlossen werden. Für diese Annahme darf sich allerdings die Ladungsträgerbeweglichkeit μ nicht wesentlich mit der Anzahl desorbierter Moleküle ändern.

$$\sigma(n) = e_0 n(t) \mu$$

Gleichung 6.2.1

Das zeitliche Verhalten der Ladungsträgerdichte $n(t)$ kann dabei über die Desorptionsrate R_D nach Gleichung 6.2.2 ausgedrückt werden [Redhead1962]. Dabei bezieht sich n_0 auf die anfänglich vorhandene Ladungsträgerdichte.

$$n(t) = n_0 + R_D t$$

$$R_D = n^m(t) k_D^0 e^{\frac{-E_D}{k_B T}}$$

Gleichung 6.2.2

In der Desorptionsratengleichung nach Polanyi-Wigner beschreibt k_D^0 die Oszillationsfrequenz, E_D die Bindungsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Der Exponent m , mit dem die Teilchendichte in die Gleichung eingeht, heißt Desorptionsordnung und ist für Desorption aus Mehrschichten gleich null, für die Desorption voneinander unabhängiger Atome eins und gleich zwei, wenn zweiatomige Moleküle desorbieren, beziehungsweise bei der Desorption Moleküle aus zwei desorbierten Spezies gebildet werden.

Da sich die zeitliche Entwicklung der Leitfähigkeiten bei halblogarithmischer Darstellung in Abbildung 6.2.1 in zwei gerade Verläufe unterteilen lässt, kann man den Verlauf auch mit einer reziproken Wachstumsfunktion aus zwei exponentiellen

6 Experimentelle Ergebnisse

Komponenten beschreiben. Da die Leitfähigkeit nach sechs Tagen nahezu einen konstanten Wert einnimmt, vereinfacht sich diese Beziehung zur Darstellung mit nur noch einer exponentiellen und einer konstanten Komponente, wie in Gleichung 6.2.3 gezeigt. Die Parameter A , B , b , C , c und D sind nicht-redundante Fitparameter, welche sich eindeutig über den Fit der Messdaten ergeben. Die Variable t steht für die Zeit nach dem Einschleusen in Stickstoffatmosphäre. Der Fit mit der vereinfachten Form für $c \rightarrow 0$ ist mit den durchgezogenen Linien in Abbildung 6.2.1 dargestellt, die sich nur im Parameter D unterscheiden.

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \frac{A e \mu}{B e^{-bt} + C e^{-ct}} \quad | \quad c \rightarrow 0 \\ \sigma(t) &\approx \frac{A e \mu}{B e^{-bt} + D} \quad \Rightarrow \quad n_e(t) \approx \frac{A}{B e^{-bt} + D} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 6.2.3}$$

Unter der Annahme, dass sich die Ladungsträgerbeweglichkeit nicht wesentlich mit der Zeit ändert, findet man einen empirischen Ausdruck für die zeitliche Entwicklung der Ladungsträgerkonzentration $n_e(t)$. Da sich der Fit der gemessenen Kurven nur im Parameter D unterscheidet, der die konstante Leitfähigkeit nach sechs Tagen angibt, soll mittels des in Gleichung 6.2.3 gefundenen Ausdrucks die Differentialgleichung über die Kurvenschar $F(n_e, t, D)$ hergeleitet werden. Dazu wird der Ausdruck zunächst nach t differenziert und anschließend der Parameter D eliminiert. Es ergeben sich die Gleichungen in 6.2.4 und nach Auflösen und Umformen die Gleichung 6.2.5.

$$n_e(t) = \frac{A}{B e^{-bt} + D} \quad \Rightarrow \quad D = \frac{A}{n_e(t)} - B e^{-bt} \quad \text{Gleichung 6.2.4}$$

$$\dot{n}_e(t) = \frac{ABb e^{-bt}}{(B e^{-bt} + D)^2} \quad \Rightarrow \quad D = \pm \sqrt{\frac{ABb e^{-bt}}{\dot{n}_e(t)}} - B e^{-bt}$$

$$\dot{n}_e(t) = \frac{Bb}{A} e^{-bt} \cdot n_e^2(t) \quad \text{Gleichung 6.2.5}$$

$$\dot{n}(t) = Q \cdot n^m(t) \quad | \quad Q = k_D^0 e^{\frac{-E_d}{k_B T}} \quad \text{Gleichung 6.2.6}$$

Durch Differentiation von Gleichung 6.2.2 ergibt sich Gleichung 6.2.6. Durch Vergleich mit der empirischen Gleichung 6.2.5 lässt sich ableiten, dass die Desorptionsordnung m gleich zwei sein muss, es sich bei dem Desorptionsvorgang also um zweiatomige Substanzen handelt. Die Desorbate sind also sehr wahrscheinlich Hydroxylgruppen, Sauerstoffmoleküle oder Sauerstoffionen, die unmittelbar nach der Desorption zu zweiatomigem Sauerstoffmolekülen reagieren. Außerdem zeigt der Vergleich der induktiven Gleichung mit dem hergeleiteten Zusammenhang einen weiteren von t abhängigen Faktor, was darauf schließen lässt, dass die gemachten Annahmen über den Zusammenhang mit der Leitfähigkeit in Gleichung 6.2.2 nicht ausreichen. Da es sich hier um einen sehr langsamen Prozess bei 25 °C handelt, ist die Readsorption der Desorbate wahrscheinlich und kommt als eine Ursache für den Faktor in Frage. Eine weitere Ursache könnte die Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Dichte an geladenen Störstellen sein [Brooks1951].

Um nun reproduzierbare elektrische Daten der nanopartikulären ZnO Dünnschichten zu erheben, ist festzuhalten, dass an Atmosphäre gelagerte Proben durch eine mindestens 6-tägige Lagerung in Stickstoff in einen die Oberflächen betreffenden Gleichgewichtszustand überführt werden können. Die Leitfähigkeit, die sich für so abgelagerte Schichten in Stickstoff einstellt, kann auch schon nach 24-stündiger Lagerung erreicht werden, wenn die Proben gleich nach dem Aufbringen der Elektroden, beziehungsweise für Proben ohne Metallelektroden direkt nach dem Tempern, in die Handschuhbox eingeschleust werden.

Auswirkung auf die IU-Kennlinie

Wenn sich die Atmosphäre auf die intrinsische Ladungsträgerkonzentration auswirkt, indem Oberflächenadsorbate Ladungsträger einfangen, dann sollte sich dieser Effekt auch in der nichtlinearen Kennlinie des raumladungsbegrenzten Stroms (SCLC) zeigen, die im Wesentlichen von der Anzahl und Verteilung der Defektzustände abhängt. Die IU-Kennlinien der in Abbildung 6.2.1 gezeigten Proben sind in Abbildung 6.2.2 für iPrOH (a) und 2-MeEtOH mit 10 m% Stabilisator I (b) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass im doppelt logarithmischen Maßstab ein Bereich mit der Steigung eins, also ein Ohmscher Ladungstransport, gefolgt wird von einem Bereich mit einer Steigung größer als zwei. Dieses Verhalten der Kennlinien lässt auf einen raumladungsbegrenzten Strom mit energetisch zwischen Fermienergie und Leitungsbandniveau verteilten Störstellen schließen, wie er in Kapitel 3.9 beschrieben ist.

6 Experimentelle Ergebnisse

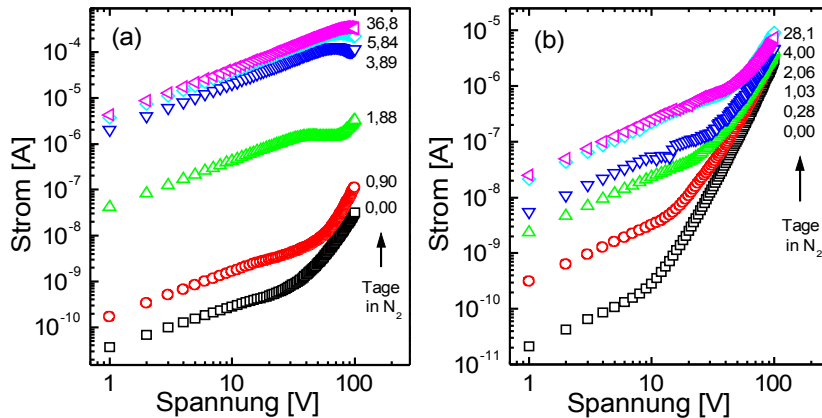


Abbildung 6.2.2: Verhalten der IU-Kennlinien in Stickstoff. (a) für iPrOH-Proben. (b) für 2-MeEtOH-Proben mit 10 m% Stabilisator I.

Nach Gleichung 3.9.17 bzw. Gleichung 6.2.7 lässt sich über die Steigung im SCLC-Bereich der Parameter l bestimmen und über den Faktor C nach Gleichung 6.2.8 die Gesamtdichte der Störstellen N_D ausdrücken.

$$J(U) = C \cdot U^{l+1} \quad | \quad l = \text{Steigung} - 1 \quad \text{Gleichung 6.2.7}$$

$$C = N_C \mu \left(\frac{\epsilon_s}{N_D} \right)^l \cdot A \quad | \quad A = e_0^{1-l} \left(\frac{l}{l+1} \right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{1}{L^{2l+1}} \quad \text{Gleichung 6.2.8}$$

$$\Rightarrow N_D = \frac{\epsilon_s}{(\mu N_C)^{1/l}} \cdot \left(\frac{A}{C} \right)^{1/l}$$

$$\Delta N_D = N_D(t_1) - N_D(t_2) \quad | \quad \mu(t_1) \approx \mu(t_2); N_C(t_1) \approx N_C(t_2) \quad \text{Gleichung 6.2.9}$$

Für 2-MeEtOH-Proben mit 10 m% Stabilisator I ergeben sich aus dem Fit der Messdaten nach Abbildung 6.2.3⁷ die Werte für die Parameter $C(t_1) = 4,28 \times 10^{-11}$, $l(t_1) = 3,85$ und $C(t_2) = 5,85 \times 10^{-9}$, $l(t_2) = 3$, wobei für $t_1 = 0$ Tage und für $t_2 = 4$ Tage eingesetzt wurde. Die Änderung der Störstellenkonzentration N_D erhält man über die Beziehung ΔN_D aus Gleichung 6.2.9. Da C und l sich aus dem Fit der Messdaten ergeben, sind nur die Ladungsträgerbeweglichkeit μ und die Zustandsdichte im Leitungsband N_C einzusetzen. Mit den Werten $\mu = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $N_C = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, wie sie in Kapitel 3.5 und 6.3.2 diskutiert sind, ergibt sich eine Gesamtdichte der

⁷ In doppelt logarithmischer Auftragung erscheinen nur Potenzgesetze ($y = x^p$) linear

Störstellen $N_D(t_1) = 6,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und $N_D(t_2) = 5,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, sowie eine Abnahme der Störstellenkonzentration nach dem Desorptionsvorgang in Stickstoff von $\Delta N_D = 8,7 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$. Die Gesamtdichte der Störstellen im Bereich zwischen 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} entspricht üblichen Konzentrationen, wie sie auch für Wasserstoffadsorbate an ALD Dünnschichten und für unterstöchiometrische ZnO_{1-x} CVD Dünnschichten mit $x < 0,01$ berichtet wurden [Jagadish2006] [Ellmer2008].

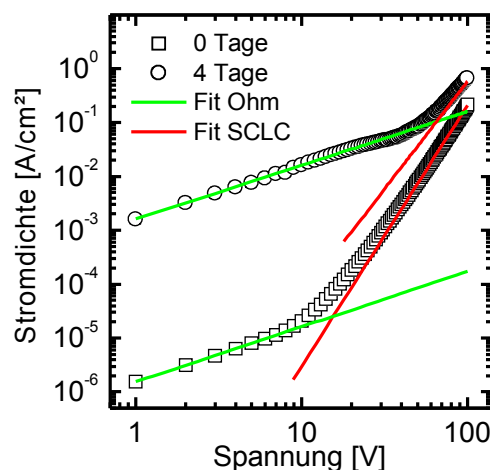


Abbildung 6.2.3:
Fit der IU-Kennlinien
von 2-MeEtOH-
Proben mit 10 m%
Stabilisator I für null
und vier Tage in
Stickstoff.

Da sich die anfängliche Leitfähigkeit unmittelbar nach Einlagerung in Stickstoff von $\sigma = 10^{-8} \text{ S/cm}$ im Bereich der Oberflächenleitfähigkeit von Glas an Atmosphäre befindet, kann angenommen werden, dass so gut wie alle Donatoren im nanopartikulären ZnO von Sauerstoff- und Hydroxyladsorbaten kompensiert werden. Nach dem Ablagern in Stickstoff hingegen, sind nur $\Delta N_D / N_D(t_1) = 14\%$ der Störstellen verschwunden. Hierfür kommen zwei Mechanismen in Frage. Erstens desorbieren in der Stickstoffatmosphäre nicht alle atmosphärischen Adsorbate und zweitens sind die Störstellen, welche durch die Adsorption des Stabilisators entstehen, nicht durch den Atmosphärenwechsel beeinflussbar.

6.2.2 Einfluss des Elektrodenmaterials

Um elektrische Messdaten der nanopartikulären ZnO Dünnschichten besser interpretieren zu können, sollen einerseits die elektrischen Kontakte als rein ohmsch angenommen werden können [siehe 3.9 *Raumladungsbegrenzter Strom*] und

6 Experimentelle Ergebnisse

andererseits deren physikalische und chemische Einflüsse auf die ZnO Halbleiterschicht vernachlässigbar sein.

Um den Einfluss der Kontaktmetalle auf die elektrischen Messdaten zu untersuchen, werden Linienelektroden aus Aluminium und Gold auf einer Probe vereint und die nanopartikuläre ZnO Schicht zwischen ihnen durchtrennt. So entstehen zwei Messstrukturen mit jeweils zwei Elektroden aus Gold oder Aluminium, die sich gegenseitig nicht beeinflussen, sich aber auf der selben Schicht befinden. Nimmt man nun an jedem Elektrodenpaar gleichzeitig eine IU-Kennlinie auf, wird ein direkter Vergleich der Messdaten möglich. In Abbildung 6.2.4 ist das Ergebnis dieser Messung für (a) Aluminium- und (b) Goldelektroden im doppelt-logarithmischer Auftragung für eine 2-MeEtOH Probe dargestellt. Die Kennlinien der Aluminiumelektroden zeigen jeweils eine raumladungsbegrenzte Strom-Spannungs-Charakteristik mit einem ohmschen Bereich und einem Bereich mit einer Steigung größer als zwei. Mit zunehmender Zeit in Stickstoff vergrößert sich der ohmsche Bereich und die Übergangsspannung $U_{\Omega-SCLC}$ [siehe 3.9 Raumladungsbegrenzter Strom] steigt über die maximale Versorgungsspannung von 100 V. Für die Goldelektroden ist hingegen ein deutlich nichtlineares Verhalten bei niedrigen Spannungen zu erkennen, welches nicht mit dem raumladungsbegrenzten Strom zu erklären ist. Es liegt die Vermutung eines exponentiellen Stromanteils nahe, wie er durch thermische Emission an Injektionsbarrieren auftritt und er auch bei Yuan et al. für Gold- im Vergleich mit Aluminiumelektroden gezeigt werden konnte [Yuan2004].

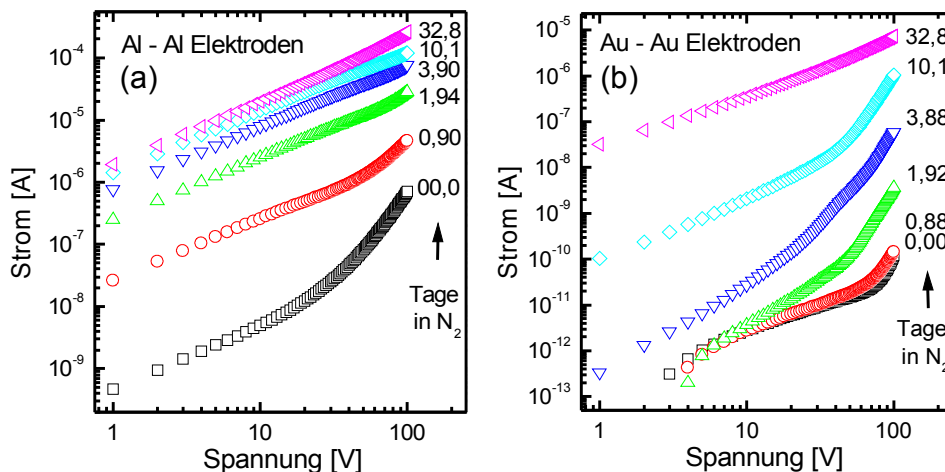


Abbildung 6.2.4: IU-Kennlinien von Proben in Stickstoff, mit zwei Elektrodenpaaren aus (a) Aluminium und (b) Gold.

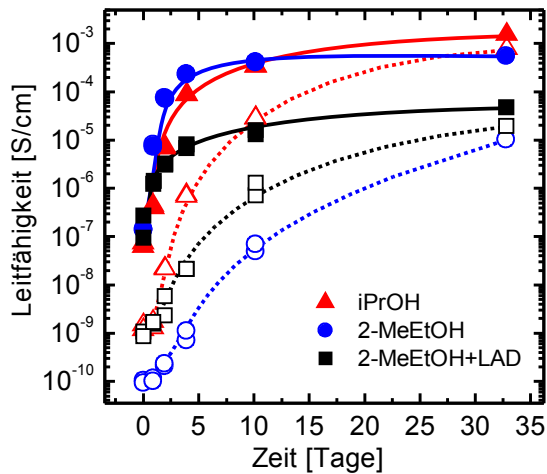


Abbildung 6.2.5:
Zeitabhängige Entwicklung
der Leitfähigkeit in
Stickstoff. Ausgefüllte
Symbole: Aluminium-
elektroden.
Leere Symbole:
Goldelektroden.

Extrahiert man aus dem ohmschen Bereich der Kennlinien die Leitfähigkeiten und trägt sie in Abbildung 6.2.5 jeweils für beide Kontaktmetalle über die Zeit in Stickstoff auf, so zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten für Aluminium- und Goldelektroden. Das Verhalten der Aluminiumelektroden in Stickstoff ist vergleichbar mit den Messergebnissen in Abbildung 6.2.1 und ist damit durch das Verhalten der nanopartikulären ZnO Schicht selbst bestimmt. Der Einfluss der Aluminiumkontakte ist folglich vernachlässigbar und die Proben zeigen gemäß den Desorptionsvorgängen in Stickstoff eine Sättigung der Leitfähigkeit nach ungefähr sechs Tagen. Das Verhalten der Messkurven für Goldelektroden hingegen zeigt einen anderen, deutlich langsameren Anstieg der Leitfähigkeit, der bei Extrapolation der Messdaten erst nach 65 Tagen der saturierten Leitfähigkeit der Schicht mit Aluminiumelektroden entspricht.

Zunächst soll auf die nichtlinearen Eigenschaften der IU-Kennlinien mit Goldelektroden eingegangen werden. Da Gold mit ca. 5,1 eV eine große Austrittsarbeit besitzt, ist anzunehmen, dass für die Injektion von Leitungselektronen in die n-leitende ZnO Schicht, die im Idealfall eine Elektronenaffinität von ca. 4,39 eV aufweist, eine energetische Barriere existiert [Ozgun2005]. Um dies zu überprüfen, wird eine Probe mit einer Aluminium- und einer Goldelektrode in Linienform in zwei Aufdampfschritten, wie in Abbildung 6.2.6 gezeigt, hergestellt. Durch wechselnde Polarisierung können nun entweder durch die Aluminiumelektrode [positive Spannung in Abbildung 6.2.7] oder durch die Goldelektrode [negative Spannung] Ladungen injiziert werden. Die so erzeugten Strom-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 6.2.7 gezeigt.

6 Experimentelle Ergebnisse

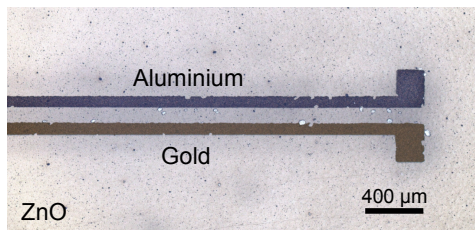


Abbildung 6.2.6:
Mikroskopaufnahme
der ZnO Schicht mit
Aluminium-Gold
Hetero-Elektrode.

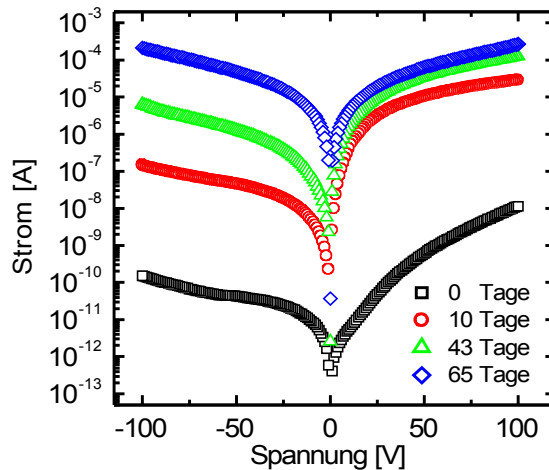


Abbildung 6.2.7:
IU-Kennlinien der Al-Au
Heteroelektroden für
verschiedene Zeiten in
Stickstoff. Negative
Spannungen: Injektion
über die Goldelektrode.
Positive Spannungen:
Injektion über die
Aluminiumelektrode.

Für positive Spannungen fließt ein höherer Strom als im negativen Spannungsbereich der Kennlinie. Bei positiver Spannung bildet die Aluminiumelektrode die Kathode und der Strom fließt über die Anode aus Gold gemäß der Durchlassrichtung einer Schottky-Diode, wie die positive Energiedifferenz aus Austrittsarbeit von Gold und Elektronenaffinität des ZnO vermuten lässt. Bildet hingegen im negativen Kennlinienbereich die Goldelektrode die Kathode, so lässt sich der Strom-Spannungs-Verlauf mit einer Superposition aus raumladungsbegrenztem und einem im Folgenden erläuterten injektionsbegrenzten Strom abbilden. Für den Strom über eine energetische Barriere und für den raumladungsbegrenzten Strom gelten die Zusammenhänge aus Gleichung 3.8.3 und Gleichung 3.9.17, wie in den entsprechenden Kapiteln 3.8 und 3.9 gezeigt. Durch Einsetzen in die Gleichung für eine Serienschaltung: $U = U_{\text{Kontakt}} + U_{\text{Schicht}} \rightarrow I = I_{\text{Kontakt}} = f(U - U_{\text{Schicht}})$ ergeben sich die Gleichungen 6.2.10 für die IU-Kennlinie.

$$I = I_s \left\{ \exp\left(q \frac{U - IR}{kT}\right) - 1 \right\} \quad | \quad U < U_{\Omega-SCLC}$$

$$I = I_s \left\{ \exp\left(q \frac{U - (C^{-1} I^{1/(I+1)})}{kT}\right) - 1 \right\} \quad | \quad U > U_{\Omega-SCLC}$$

Gleichung 6.2.10

Dieses Gleichungssystem lässt sich nach der Spannung auflösen und an die durch Umkehrung entstandene Spannungs-Strom-Kennlinie anpassen. Durch erneutes Umkehren entsteht wieder die Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 6.2.8 (a). Mit der Anpassung aller IU-Kennlinien aus Abbildung 6.2.7 lassen sich jeweils die Sättigungsströme I_s und damit die Injektionsbarrieren nach Gleichung 3.8.3, wie in Abbildung 6.2.8 (b) gezeigt, berechnen.

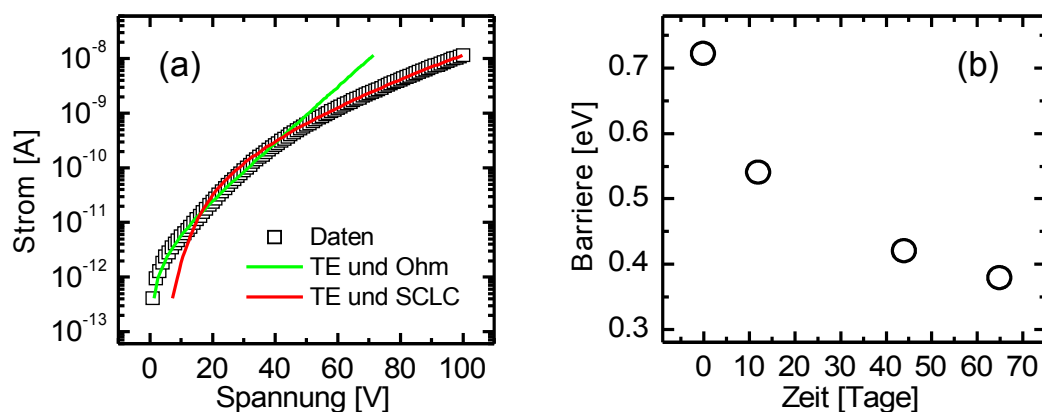


Abbildung 6.2.8: Barriere für Goldelektroden (a) IU-Kennlinie bei Null Tagen in Stickstoff, mit Fitkurven für beide Bereiche des SCLC. (b) Aus den Fitkurven berechnete Barrierenhöhe in Abhängigkeit von der Zeit in Stickstoff.

Während sich für Aluminium, unabhängig von der Zeit in Stickstoff, stets ein ohmscher Kontakt zur nanopartikulären ZnO Schicht bildet, bildet sich an Goldelektroden eine von der Zeit in Stickstoff abhängige Barriere aus. Da sich diese mit fortschreitender Desorption von Hydroxyl- und Sauerstoffgruppen verringert, ist anzunehmen, dass mit der Zeit Donatoren mit Energien innerhalb der Bandlücke von ZnO als Transportzustände an der Partikeloberfläche entstehen, welche eine Verschiebung der Fermienergie bis unter 4,7 eV hervorrufen. Das Auftreten dieser Donatoren ist in Abbildung 6.2.9 schematisch dargestellt, dabei bezeichnen E_C , E_V

6 Experimentelle Ergebnisse

und F_0 die Niveaus für das Leitungsband, das Valenzband und die Fermienergie und $q\Phi_B$ gibt die Größe der Injektionsbarriere an.

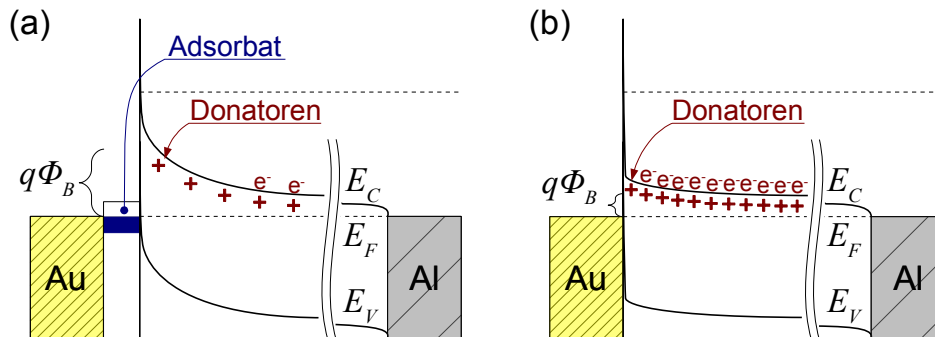


Abbildung 6.2.9: Bänderschema eines ZnO Partikels zwischen Gold- und Aluminiumkontakt. (a) mit und (b) ohne Oberflächenadsorbaten.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeiten in Abbildung 6.2.5 und Abbildung 6.2.7, so steht der Einstellung des Gleichgewichtszustandes für Aluminiumelektroden von 4 bis maximal 10 Tagen eine Zeitspanne von etwa 65 Tagen für Goldelektroden gegenüber. Es liegt die Vermutung nahe, dass einerseits beim Aufdampfen von Aluminium eine Reduzierung der $ZnOH^-$ oder ZnO_2^- Oberflächen an der Kontaktstelle zum Aluminium stattfindet und somit unabhängig von der anfänglichen Oberflächenbelegung stets ein ohmscher Kontakt geformt wird; oder dass andererseits die Desorption von Oberflächenadsorbaten durch die Verkapselung mit einer Goldelektrode behindert wird. Ohne die erste Vermutung auszuschließen, kann die zweite Vermutung bestätigt werden, indem sich eine zuvor für vier Tage in Stickstoff abgelagerte und dann mit Gold bedampfte Probe wie eine 65 Tage gelagerte Probe mit Goldelektroden aus Abbildung 6.2.5 verhält.

6.2.3 Lichtempfindlichkeit der Halbleiterschicht

Da davon ausgegangen wird, dass die Leitfähigkeit der ZnO Schichten maßgeblich durch das Vorhandensein von Defektzuständen beeinflusst wird, ist anzunehmen, dass die Dünnschichten eine gewisse Lichtempfindlichkeit aufweisen. Besonders wichtig in diesem Zusammenhang ist der Einfluss auf das Schaltverhalten von Transistoren, da sich die transparenten ZnO Schichten prinzipiell auch für optische Anwendungen eignen. In Kapitel *6.6 Zeitverhalten des Schaltvorgangs im Feldeffekttransistor* wird gezeigt, wie stark das Schaltverhalten der Transistoren durch Ladungsspeicherung im Anreicherungskanal beeinflusst wird. Darum ist es umso wichtiger, den Lichteinfluss zu kennen und bereits bei der elektrischen Charakterisierung durch definierte Beleuchtung oder Abdunkelung zu berücksichtigen.

Um den Effekt durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht auf die im Anreicherungskanal eines Transistors gespeicherte Ladung zu verdeutlichen, werden auf einer FET-Probe zwei potenzialfreie Elektroden, wie in Abbildung 6.2.10 skizziert, aufgebracht, die als Kapazitäten dienen und damit starke Ladungsspeicherung in der Schicht simulieren. Wird eine positive Gate-Spannung von +50 V, wie im Bereich I der Abbildung 6.2.10 gezeigt, angelegt, fließt der Strom I_D , der die beiden Kapazitäten S1 und S2 auflädt. Dabei sinken die Spannungen U_{S1} und U_{S2} von anfänglich +50 V auf knapp +2 V, da Ladungen durch die Akkumulationsschicht in der ZnO-Schicht fließen und an der Grenzfläche das Gate-Feld kompensieren. Werden im darauf folgenden Bereich II die Strom führenden Elektroden auf 0 V gesetzt, so zeigt das nun an S1 und S2 auftretende negative Potenzial die Kompensationsladungen unter den beiden potenzialfreien Elektroden, die ihrerseits allerdings auch eine Kapazität besitzen, was die quantitative Auswertung erschwert. Dieses Potenzial U_{S1} und U_{S2} (Abbildung 6.2.10 Index **a**) nimmt nur sehr langsam ab, da keine leitfähige Akkumulationsschicht vorhanden ist und eine geringe Volumenleitfähigkeit den Ladungsabfluss bremst. Wird die Probe von oben mit einem schwachen Lichtpuls eines UV gefilterten Halogenlampen-Spektrums bestrahlt, können keine Ladungsträger über die Bandlücke von 3,4 eV angeregt werden, sehr wohl aber aus den Störstellen. Mit der Lichtapplikation am Beginn des Bereiches III in Abbildung 6.2.10 werden Ladungsträger in der Schicht erzeugt, die über den Strom I_D beim Index **b** in Abbildung 6.2.10 abfließen. Gleichzeitig wird die Volumenleitfähigkeit der Schicht erhöht und es fließen ebenfalls die in S1 und S2 gespeicherten Ladungen ab.

6 Experimentelle Ergebnisse

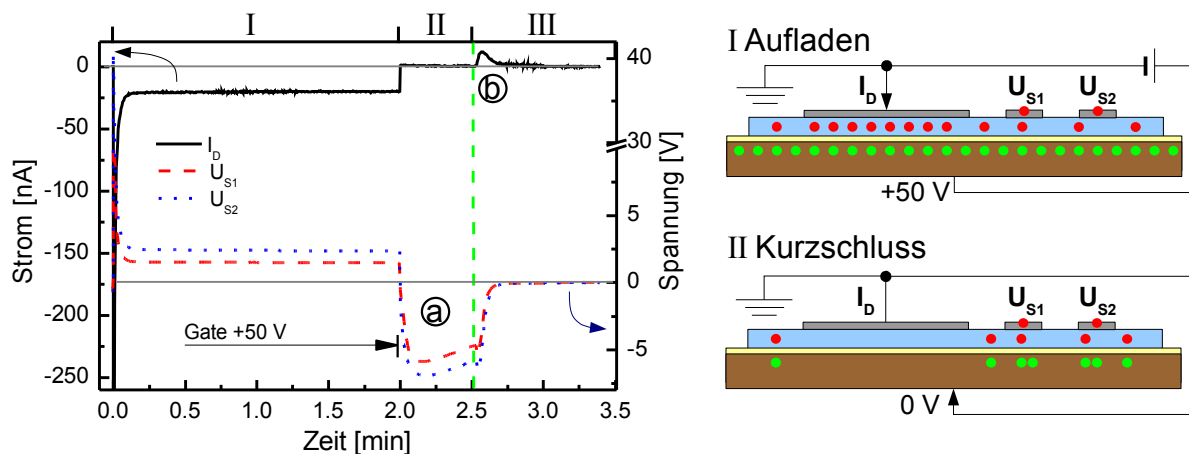


Abbildung 6.2.10: Entladen einer potenzialfreien Kapazität mit Hilfe eines Lichtpulses am Beispiel einer an Atmosphäre gelagerten iPrOH-Probe.

Dieses Experiment veranschaulicht zwei Sachverhalte, die typisch für die nanopartikulären ZnO Schichten sind. Zum einen bleiben Potenzialverteilungen, wie sie zum Beispiel durch den raumladungsbegrenzten Strom entstehen, in der Schicht lange erhalten und zum anderen weisen die Schichten eine hohe Empfindlichkeit gegenüber sichtbarer Strahlung auf. Diese Sachverhalte sind für die praktische Anwendung nanopartikulärer FET zu berücksichtigen.

6.3 Charakterisierung der Halbleiterschicht

6.3.1 Temperaturabhängige Größen

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln mehrfach festgestellt, ist ein Großteil der Ladungstransport-Charakteristik durch das Vorhandensein von Störstellen determiniert. Als eine unmittelbare Konsequenz ist die thermische Ladungsträgerdichte eine temperaturabhängige Größe und kann vereinfacht über die Dichte ionisierter Donatoren und Akzeptoren mit $n \approx N_D^+(T) - N_A^-(T)$ angegeben werden, wie in Abbildung 6.3.1(c) gezeigt. In unmittelbarem Zusammenhang wirkt sich diese Tatsache auch auf die Ladungsträgerbeweglichkeit aus. Diese Beziehung ist über die Streuung an geladenen Störstellen nach Sze mit der Gleichung 6.3.1 gegeben

[Sze2007]. Dabei ist die Dichte der ionisierten Störstellen vereinfacht als die Dichte der ionisierten Donatoren $N_D^+(T)$ dargestellt, die ihrerseits wiederum von der Temperatur abhängt.

$$\mu(T) \sim \frac{T^{3/2}}{\sqrt{m_{eff}} N_D^+(T)}$$

Gleichung 6.3.1

Die temperaturabhängige Dichte ionisierter Störstellen führt insgesamt zu einem Anstieg der Leitfähigkeit bei steigender Temperatur. In Abbildung 6.3.1(a) sind IU-Kennlinien dargestellt, die an einer an Atmosphäre gelagerten iPrOH Probe für drei unterschiedliche Temperaturen aufgenommen wurden. Mit steigender Temperatur wird der ohmsche Bereich der Kennlinien zu höheren Strömen hin verschoben, was auf eine erhöhte Leitfähigkeit schließen lässt. Des Weiteren kann man eine Verschiebung der Übergangsspannung $U_{\Omega-SCLC}$ erkennen, welche den Wechsel vom ohmschen in den raumladungsbegrenzten Bereich angibt. Mit Gleichung 3.9.16 kann die Übergangsspannung für eine exponentielle Störstellenverteilung berechnet werden.

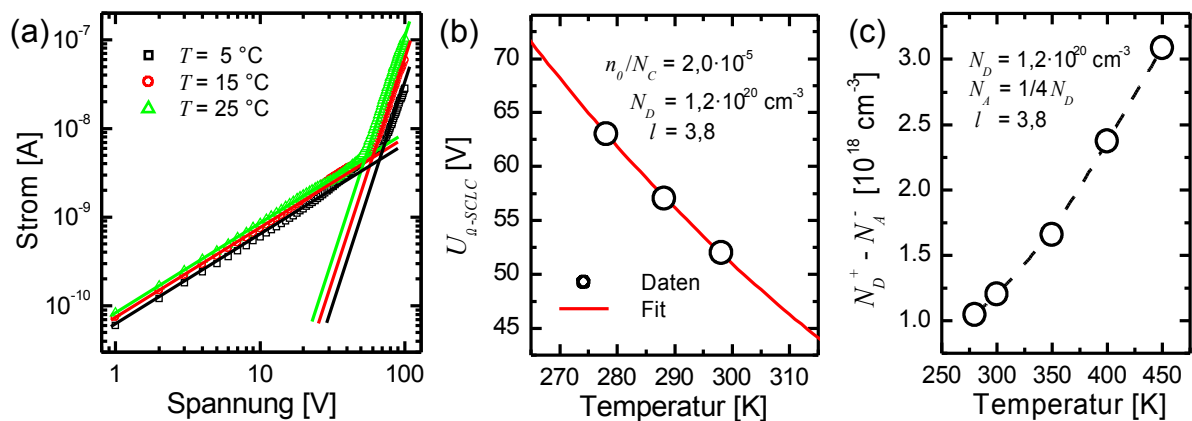


Abbildung 6.3.1: (a) IU-Kennlinien einer iPrOH:ZnO[10 m%] Probe bei unterschiedlichen Temperaturen. (b) die Übergangsspannung nach dem SCLC Modell. (c) Berechnete Dichte ionisierter Donatoren und Akzeptoren.

Der Faktor l der Exponentialverteilung kann nach Kapitel 3.9 Raumladungsbegrenzter Strom an der Steigung der IU-Kennlinie im SCLC-Bereich abgelesen werden und beträgt bei dieser iPrOH-Probe $l = 3,8$. Nimmt man zudem die Donatordichte $N_D =$

6 Experimentelle Ergebnisse

$1,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ an, so kann der Verlauf der temperaturabhängigen Übergangsspannung mit dem Verhältnis aus der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration n_0 und der Zustandsdichte am Leitungsbandminimum mit den Messdaten aus Abbildung 6.3.1(a) angefügt werden. Nach Abbildung 6.3.1(b) ergibt sich mit $N_C = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ die intrinsische Ladungsträgerdichte n_0 zu $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Da die makroskopische Volumenleitfähigkeit der ZnO Schicht durch mesoskopische Systemeigenschaften, wie Energiebarrieren und Bereiche der Ladungsträgerverarmung an einzelnen Partikeloberflächen zustande kommt, ist eine Vielzahl von temperaturabhängigen Ladungstransportprozessen denkbar. Zum Beispiel ist vor allem bei höheren Temperaturen die thermische Emission von Ladungsträgern über nicht ohmsche Kontakte zwischen Partikelberührungspunkten nicht auszuschließen, welche eine zusätzliche exponentielle Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit bewirken kann. Des weiteren ist aus Kapitel 6.2.1 *Einfluss der Atmosphäre* bekannt, dass Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an den Partikeloberflächen einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit ausüben können, zumal sie nach Gleichung 6.2.2 exponentiell von der Temperatur abhängen (Veränderungen bis zu fünf Größenordnungen).

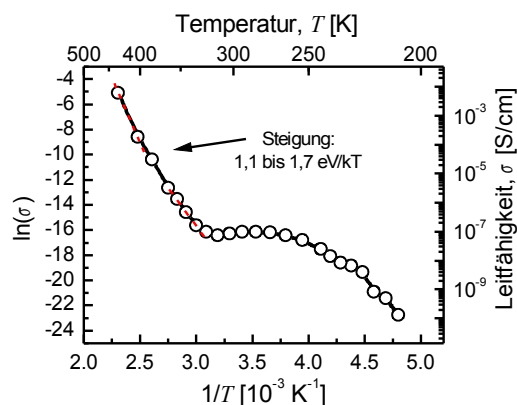


Abbildung 6.3.2:
Arrhenius Auftrag
der temperatur-
abhängigen
Leitfähigkeit einer
iPrOH:ZnO [10 m%]
Probe.

In Abbildung 6.3.2 ist die temperaturabhängige Leitfähigkeit der oben erwähnten iPrOH-Probe im Arrhenius Auftrag dargestellt. Es zeigt sich, dass über den kompletten Temperaturbereich kein linearer Bereich existiert. Vielmehr setzt sich das Temperaturverhalten aus unterschiedlichen physikalischen Effekten zusammen, deren jeweilige Beiträge nicht über die einfache Messung der Leitfähigkeit bestimmt werden können.

6.3.2 Hallmessung

Eine Hallmessung, die vergleichbar zur Erhebung der übrigen elektrischen Kenndaten in Stickstoff erfolgt, ist aufgrund der Messbedingungen für hohe magnetische Felder beim verwendeten Messaufbau nicht möglich. Die Hallmessung erfolgt in Heliumatmosphäre mit einer 2-MeEtOH Probe, die zuvor für 30 Tage in Stickstoff gelagert wurde, um OH- und Sauerstoffadsorbate zu entfernen. Beim Transfer der Probe von Stickstoff zu Helium kann ein Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre für weniger als eine Minute nicht vermieden werden. Es zeigt sich, dass unmittelbar nach Einbringen in die Heliumatmosphäre die Leitfähigkeit von anfänglich ca. $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm innerhalb von nur zwei Minuten auf $3.5 \cdot 10^{-6}$ S/cm sinkt, womit bei der Probengeometrie in Abbildung 6.3.3 und einer maximalen Versorgungsspannung von 40 V höchstens ein Strom von 5 nA eingestellt werden könnte. Was den rapiden Abfall der Leitfähigkeit verursacht, ist allerdings nicht vollständig geklärt. Es ist wahrscheinlich, dass die kurze Zeit an Umgebungsatmosphäre beim Atmosphärenwechsel ausgereicht hat, um eine signifikante Menge an Adsorbaten zu erzeugen. Für die Vermutung, dass Helium mit der ZnO Oberfläche wechselwirken könnte, gibt es allerdings kaum Hinweise in der Literatur. Lediglich Liao et al. [Liao2007] konnte das Akzeptorverhalten von He^+ Ionen nachweisen, allerdings für Ionenimplantation und nicht für atmosphärischen Kontakt. Um nun die Leitfähigkeit zu erhöhen, wurde die Messung bei 127 °C durchgeführt, und ein Strom von 0,5 μA eingestellt.

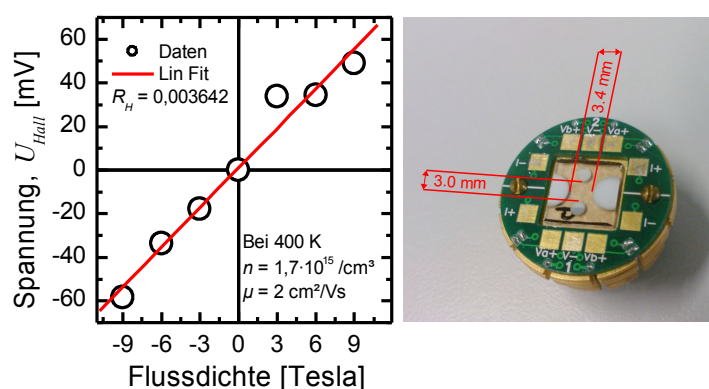


Abbildung 6.3.3: Hallmessung einer 2-MeEtOH Probe ohne Stabilisator in Helium bei 127 °C. Die elektrischen Kontakte wurden durch Bonding mit den Elektroden der Probe, deren Abstände angegeben sind, verbunden.

Mit den Messergebnissen aus Abbildung 6.3.3 ergibt sich eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu_{\text{Hall}} = 2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Nach dem Brooks-Herring Modell der Streuung an geladenen Störstellen sollte die Beweglichkeit bei höherer Temperatur zunehmen, da

6 Experimentelle Ergebnisse

sie reziprok von der Dichte geladener Störstellen abhängt [Brooks1951]. Damit sollte also die Beweglichkeit und die Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur unter den Werten bei 127 °C liegen. Die aus der Hallmessung extrahierte Ladungsträgerkonzentration beträgt aber $1,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und liegt damit im Bereich einer vergleichbaren Probe ohne Stabilisator, wie sie nach Abbildung 6.2.1 durch Einsetzen der maximalen Beweglichkeit zu ca. 10^{15} cm^{-3} berechnet werden kann. Sicher ist dieser Vergleich nur bedingt gültig, da die Ladungsträgerkonzentrationen durch unterschiedliche Besetzungszustände von Donator- und Akzeptorniveaus zustande kommen. Ein weiterer Fehler in der Abschätzung der Ladungsträgerbeweglichkeit ist die Abweichung der Hallbeweglichkeit von der bislang benutzten Driftbeweglichkeit. Der Unterschied ist nach Sze ein Faktor von 1,93 [Sze2007], was im Rahmen der Messgenauigkeit kaum eine Rolle spielt.

$$\mu_{Hall} = \frac{U_{Hall}}{B \cdot bE} \quad | \quad E = \frac{U}{l} ; \quad l = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ m} ; \quad b = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m} \quad \text{Gleichung 6.3.2}$$

Es bleibt festzustellen, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit mit Hilfe der Hallmessung zwar nicht genau bestimmt werden kann, aber für die tatsächliche Beweglichkeit eine obere Abschätzung bildet. Nach Gleichung 6.3.2 mit den Elektrodenabständen l und b und der Versorgungsspannung U , berechnet sich die Hallbeweglichkeit zu $\mu_{Hall} = 2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

$$\mu_{min} = \frac{\sigma_{max}}{e_0 n_{max}} \quad \text{Gleichung 6.3.3}$$

Eine untere Abschätzung der Beweglichkeit erhält man aus Gleichung 6.3.3, wenn für σ_{max} die maximale Leitfähigkeit nach Abbildung 6.2.1 mit $1,5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ eingesetzt wird, e_0 die Elementarladung und n_{max} die maximale thermische Ladungsträgerdichte mit $2,5 \cdot 10^{19}$ Ladungsträgern pro cm^3 ist. Die Ladungsträgerdichte ergibt sich dabei nach Gleichung 3.5.4 aus der numerischen Rechnung über unkompenzierte Sauerstoffleerstellen in Abbildung 9.4.1. Gleichung 6.3.3 ergibt demnach $\mu_{min} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

6.4 Optimierung der FET-Beweglichkeit über den Stabilisatoranteil

Ein entscheidender Prozessparameter, um die elektrischen Eigenschaften der nanopartikulären ZnO Transistoren zu beeinflussen, ist der Stabilisatoranteil. Stabilisatoren werden in erster Linie eingesetzt, um nanopartikuläres ZnO in einem Dispersionsmittel, zum Beispiel 2-MeEtOH, zu stabilisieren und nach Entfernen des Dispersionsmittels die mechanischen Eigenschaften der halbleitenden Dünnschicht zu verbessern. Darüber hinaus konnte bereits in *6.2.1 Einfluss der Atmosphäre* und mit den zeitabhängigen Leitfähigkeiten in Stickstoff in Abbildung 6.2.1 festgestellt werden, dass der Stabilisator Einfluss auf die Leitfähigkeit von nanopartikulären ZnO Schichten hat. In den vier folgenden Abschnitten soll auf die elektrischen und auch die morphologischen Effekte der zwei voneinander verschiedenen Stabilisatoren I und II eingegangen werden, die auf unterschiedliche Weise an der ZnO Oberfläche adsorbieren. Es können grundsätzlich zwei direkte elektrische Effekte erwartet werden:

1. Das Entstehen eines elektrischen Widerstandes zwischen den Partikeln durch Einhüllen der Partikel oder der Partikelagglomerate mit einer isolierenden Schicht aus Stabilisatormaterial [Abbildung 6.4.1 (a)].
2. Eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration über die elektrochemische Wechselwirkung der Stabilisatormoleküle mit den Sauerstoffleerstellen an der ZnO Oberfläche.

Beim zweiten elektrischen Effekt wirken die Adsorbate als unterschiedlich starker Akzeptorzustand an den ZnO Oberflächen und beeinflussen damit die makroskopische Ladungsträgerkonzentration der Dünnschicht [Abbildung 6.4.1 (b)], ähnlich wie es auch für die Adsorbate aus der Umgebungsluft in Kapitel 6.2.1 gezeigt wurde.

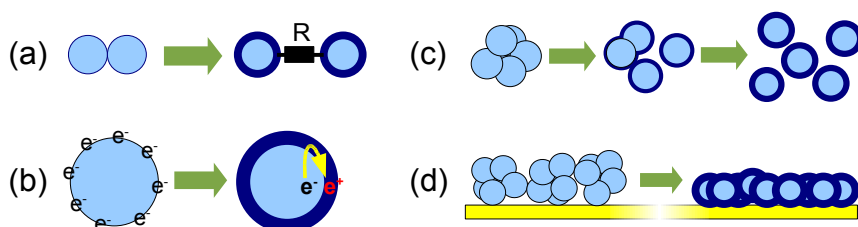


Abbildung 6.4.1: (a), (b) elektrische Effekte und (c), (d) morphologische Effekte der Stabilisatoren auf nanopartikuläres ZnO (blaue Kugeln).

6 Experimentelle Ergebnisse

Die zu erwartenden morphologischen Effekte haben ihren Ursprung teilweise bereits in der Dispersion, in dem die Stabilisatoren durch elektrostatische oder sterische Separation der Partikel feinere Agglomerate erzeugen und damit direkt die Schichtbildung hinsichtlich Schichtdicke, Packungsdichte und Rauheit beeinflussen [Abbildung 6.4.1 (c)]. Es ist mit dem Auftreten kleinerer Agglomerate auch mit einer erhöhten Zahl an mit Stabilisator behafteten Kontaktstellen zwischen den Agglomeraten zu rechnen, vorausgesetzt, dass sich in den einzelnen Agglomeraten die Partikel ohne Stabilisator-Zwischenschichten berühren. Die Stellen, an denen sich die Agglomerate mit ihren äußeren Partikeln berühren, sollen hier Partikelberührungspunkte genannt werden. Darüber hinaus erzeugen Stabilisatoren einen Effekt, dem in der praktischen Anwendung nanopartikulärer Schichten eine größere Bedeutung zukommen könnte. Die mechanische Stabilität der nanopartikulären Schicht ist durch adhäsive Kräfte der Stabilisatoren beeinflussbar [Abbildung 6.4.1 (d)], was besonders für biegbare Substrate von Bedeutung sein könnte. Der Stabilisator kann aber auch im Sinne einer Verkapselung wirken, welche die Schicht vor äußeren Einflüssen, wie der Adsorption von Sauerstoffionen oder Hydroxylgruppen schützt [Abbildung 6.4.2].

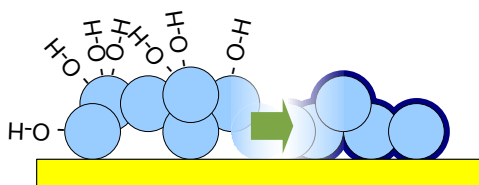


Abbildung 6.4.2: Verkapselung der ZnO Dünnschicht durch den Einsatz von Stabilisator führt zu Abschirmung atmosphärischer Einflüsse.

Da die Feldeffekt-Beweglichkeit die elektrische Größe ist, in der alle Effekte, die durch den Einsatz von Stabilisatoren ausgelöst werden können, eine Rolle spielen, sollen die einzelnen Effekte über ihre Auswirkung auf diese Messgröße besprochen werden.

Die Stabilisatorkonzentration wird in der Dispersion zwischen 0 und 30 m% im Verhältnis zum eingewogenen ZnO variiert. Mit den so erhaltenen Dispersionen werden jeweils Feldeffekttransistoren mit Aluminiumelektroden hergestellt. Die FETs werden über ihre Ausgangs- und Transferkennlinien elektrisch charakterisiert. Aus den Kennlinien wird anschließend die FET-Beweglichkeit nach *Gleichung 3.7.10* berechnet.

6.4.1 Stabilisator I

Beim Stabilisator I handelt es sich um ein langkettiges Copolymer, welches mittels Hydroxylgruppen an die ZnO Oberfläche bindet und damit relativ stark mit ungesättigten Zinkvalenzen wechselwirkt. Es ist nach außen polar und wirkt in der Dispersion als elektrostatischer Stabilisator, wie über die Messung des Zetapotenzials in Abbildung 5.4 gezeigt werden kann.

Für Dispersionen ohne Stabilisator ergeben sich Transistoren, aus deren Kennlinien keine FET-Beweglichkeit berechnet werden kann, da die intrinsische Leitfähigkeit der Schichten zu groß ist, wie der Vergleich zwischen den Transferkennlinien von Schichten mit und ohne 13 m% Stabilisatoranteil in Abbildung 6.4.3 (a-b) zeigt. Während für den FET in Abbildung 6.4.3 (a) die Schwellenspannung klar die Bereiche „Aus“ und „An“ separiert und der Drain-Strom fast linear zur Wurzel der Gate-Spannung ist, zeigt Abbildung 6.4.3 (b) keine dieser beiden Charakteristika. Statt dessen fließt bereits bei einer Gate-Spannung von null Volt ein vergleichsweise hoher Drain-Strom im Mikroampere-Bereich.

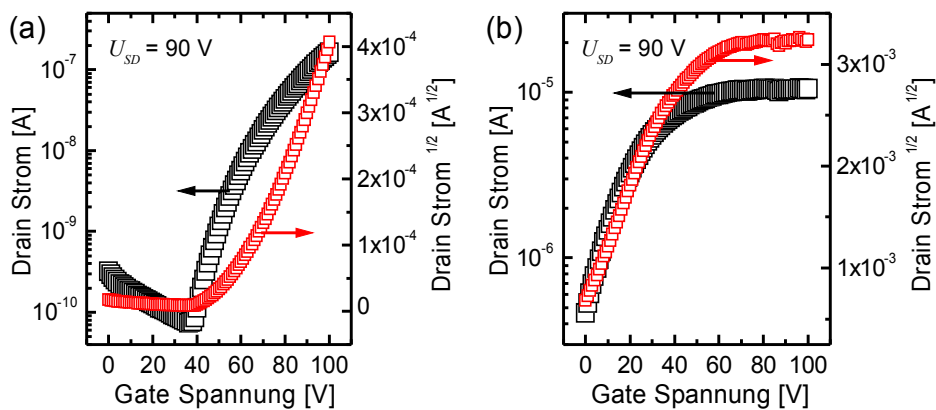


Abbildung 6.4.3: Transferkennlinien für (a) 13 m% und (b) 0 m% an Stabilisator I. Linke Achse logarithmische-, rechte Achse Wurzel-Darstellung.

Wird nun der Anteil an Stabilisator I zwischen 0 und 30 m% variiert und jeweils aus den Transistorkennlinien die FET-Beweglichkeit μ_{FET} bestimmt, ergibt sich die Beweglichkeit in Abhängigkeit vom Stabilisatoranteil in Abbildung 6.4.4. Sie zeigt im Wesentlichen zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung. Im ersten Bereich steigt μ_{FET} über mehr als eine Größenordnung, bis ca. 13 Massenprozent vom Stabilisator I der Dispersion zugefügt werden. Im zweiten Bereich fällt μ_{FET} wieder ab.

6 Experimentelle Ergebnisse

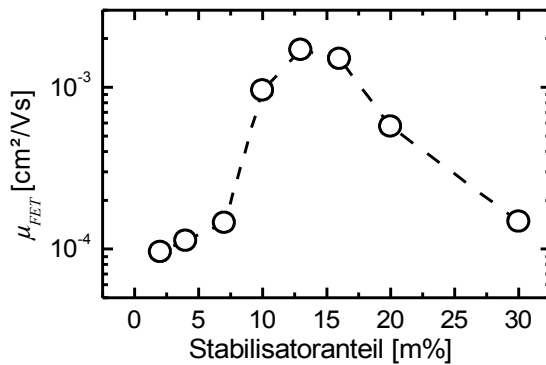


Abbildung 6.4.4:
FET-Beweglichkeit
in Abhängigkeit
der Konzentration
an Stabilisator I.

Über den Stabilisator wird in erster Linie die Stabilität der Agglomerate in der Dispersion eingestellt, wobei in einer besser stabilisierten Dispersion zunehmend die Koagulation kleinerer Teilchen verhindert wird. Mit verändertem Stabilisatoranteil ist folglich eine Veränderung der Teilchengrößenverteilung in der Dispersion zu vermuten. Die Messung der Teilchengrößenverteilung erfolgt in der Dispersion über DLS Messungen. Die so erhaltenen Größenverteilungen sind in Abbildung 6.4.5 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Größe der Agglomerate in der Dispersion tatsächlich abnimmt, umso mehr Stabilisator hinzugefügt wird.

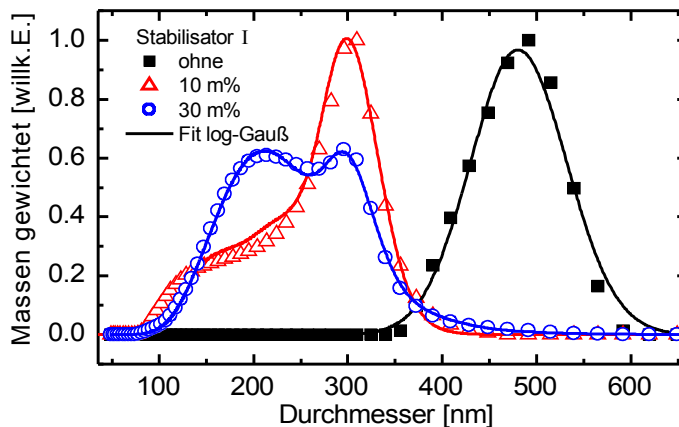


Abbildung 6.4.5:
DLS Messung,
Verteilung der
Partikel-
durchmesser in
der Dispersion
für verschiedene
Anteile an
Stabilisator I.

Mit kleineren Agglomeraten ist auch eine Veränderung der Schichtmorphologie zu erwarten. Um die Morphologie der Dünnschichten hinsichtlich der Rauheit zerstörungsfrei zu bestimmen, wird die Probenoberfläche mit dem Profilometer oder dem Rasterkraftmikroskop (AFM) vermessen und aus dem Oberflächenprofil die Rauheit der Schicht bestimmt. Mit dieser Methode kann, wie in 3.4 Schichtmorphologie dargestellt, auch auf die Grenzschichtrauheit an der Schnittstelle

zwischen partikulärer Dünnschicht und Gatedielektrikum geschlossen werden.

Die Ergebnisse der Rauheitsbestimmung aus Abbildung 6.4.6 zeigen, dass mit erhöhter Stabilisatorkonzentration die Rauheit der Schicht und damit auch die Grenzflächenrauheit auf bis zu 72 % ihres Anfangswertes abnehmen.

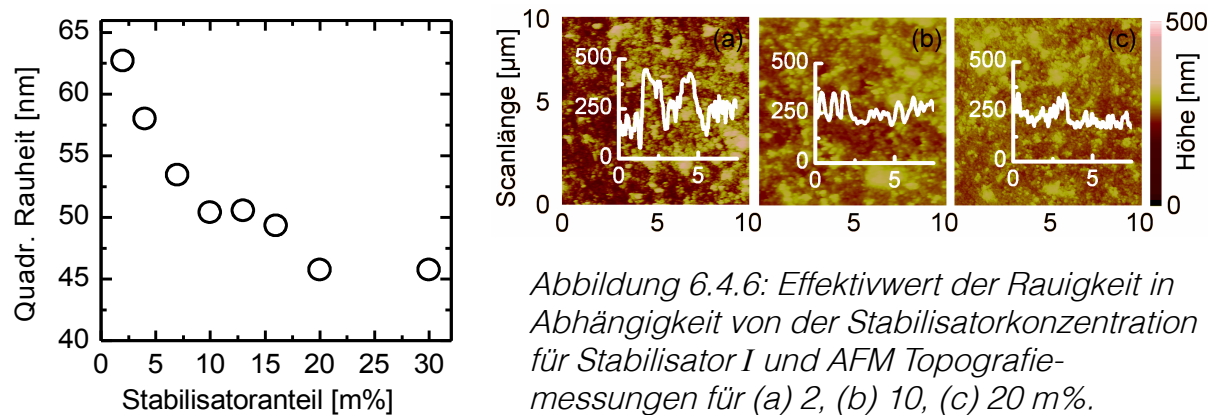


Abbildung 6.4.6: Effektivwert der Rauigkeit in Abhängigkeit von der Stabilisatorkonzentration für Stabilisator I und AFM Topografie-messungen für (a) 2, (b) 10, (c) 20 m%.

Wie bereits Sun et al. [Sun2007] und später Okamura et al. [Okamura2008] zeigen konnten, kann durch eine glattere Grenzfläche in der Akkumulationszone des FET ein verbesserter Ladungstransport stattfinden, wie in Abbildung 6.4.7 (a) skizziert. Dabei ist das elektrische Feld an den Kontaktpunkten, an denen einzelne Partikel das Gate-dielektrikum berühren, höher als an den von der Grenzfläche weiter entfernten Stellen. Diese Kontaktpunkte wirken wie coulombsche Ladungsträgerfallen, weswegen bei einer rauen Grenzfläche auch von geometrischem Ladungseinfang gesprochen wird. Nimmt nun die Grenzflächenrauheit ab, verkleinern sich die Feldunterschiede an der Grenzfläche, der Ladungseinfang wird schwächer und es kann eine höhere μ_{FET} gemessen werden, wie in Abbildung 6.4.4 für bis zu 13 m% gezeigt. Allerdings wird der glattere nanopartikuläre Film mit dem Einsatz von mehr Stabilisator erkauft, weshalb zu vermuten ist, dass der Abfall von μ_{FET} für Stabilisatorkonzentrationen von über 13 m% durch eine zusätzliche Isolationsschicht zwischen den Partikeln entsteht [Abbildung 6.4.7 (b)].

6 Experimentelle Ergebnisse

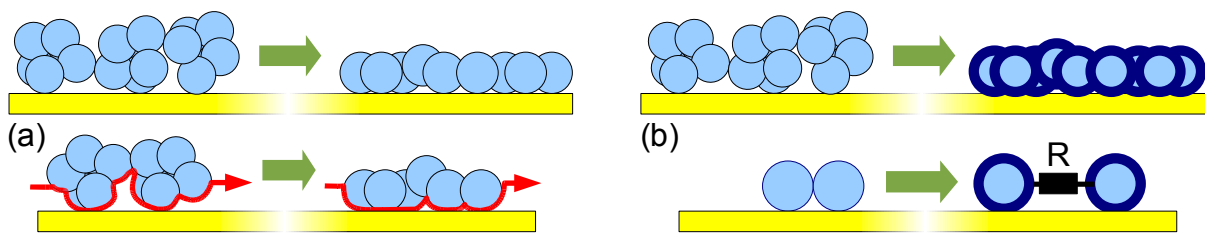


Abbildung 6.4.7: Mechanismus für (a) Verbesserung von μ_{FET} durch Abnahme der Grenzflächenrauheit und damit verbesserter Ladungstransport im Anreicherungskanal (roter Pfeil) und (b) Verschlechterung von μ_{FET} durch eine Isolationsschicht zwischen den Partikelberührungspunkten (Widerstand R).

Für eine zusätzliche Isolationsschicht aus Stabilisator zwischen den Partikeln spricht auch die Abhängigkeit der Schichtleitfähigkeit vom Stabilisatoranteil, wie in Abbildung 6.4.9 gezeigt. Hierfür wurden die Schichten mit unterschiedlichem Stabilisatoranteil, nicht nur auf Transistorsubstraten, sondern parallel dazu auch auf Glassubstraten zur Widerstandsbestimmung prozessiert.

Berechnet man über die Annahme sphärischer Partikel die Dicke der Hüllschicht aus Stabilisator in Abhängigkeit vom Stabilisatoranteil, so ergibt sich der Zusammenhang für die Hüllschichtdicke r_s und die Leitfähigkeit σ in Gleichung 6.4.1.

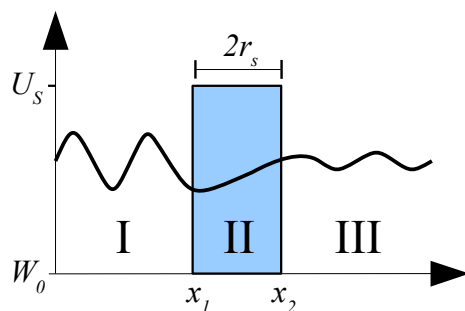
$$r_s = \frac{1}{2} d_p \left[\left(\frac{f_{vol}}{1-f_{vol}} + 1 \right)^{1/3} - 1 \right] \quad | \quad \frac{f_{vol}}{1-f_{vol}} = \frac{\rho_{ZnO}}{\rho_{Stab}} f_m$$

Gleichung 6.4.1

$$\sigma = \frac{L}{hb} \left(R_p + g \frac{2r_s}{\sigma_{Stab} F} \right)^{-1} \quad | \quad \begin{aligned} L &= 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \\ h &= 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \\ b &= 7 \cdot 10^{-1} \text{ cm} \end{aligned}$$

Der Partikeldurchmesser ist hier mit d_p angegeben und wurde über die Korngröße nach Abbildung 5.1 zu 30 nm angenommen. Der Radius r_s hängt dabei für ein festes Verhältnis aus Stabilisatormasse zur Masse des ZnO linear vom Partikeldurchmesser ab, da bei kleineren Partikeln mehr Oberfläche belegt wird. Der Volumenanteil an Stabilisator im Verhältnis zum Gesamtvolumen aus Stabilisator und ZnO, welches auch über die beiden Stoffdichten ρ und den Massenanteil an Stabilisator f_m ausgedrückt werden kann, wird mit f_{vol} bezeichnet. Die Leitfähigkeit des Stabilisators wird mit σ_{Stab} angegeben und wurde für Stabilisator I zu 10^8 S/cm bestimmt (siehe 5

Material und Herstellung). Der Widerstand R_p , der für den Widerstand über die Partikel ohne Stabilisator steht, wird über die Schichtleitfähigkeit ohne Stabilisator $\sigma = 2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ zu $2,38 \cdot 10^6 \Omega$ abgeschätzt, wobei der Wert $2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ aus Abbildung 6.4.9 abgelesen werden kann. Der konstante Faktor g gibt die Anzahl der Partikelberührungspunkte an, bei denen der Kontakt über eine Stabilisatorhüllschicht führt. Er wird aus der Agglomeratgröße $d_{0\%}$ in der Dispersion ohne Stabilisator [Abbildung 6.4.5] und dem Elektrodenabstand L mit $L/d_{0\%}$ abgeschätzt. Die Anzahl g der Berührungspunkte hat aber keinen Einfluss auf R_p , da unabhängig von der Agglomeratgröße die Summe der Innenwiderstände der Agglomerate eben so groß ist, wie der Widerstand eines Agglomerates, welches die Ausmaße der gesamten Schicht hätte, wie vereinfacht angenommen für die Schicht ohne Stabilisator. Als weitere Messbare Größen gehen die geometrische Schichtdicke h und die Elektrodenbreite b ein. Schließlich steht F für die Größe der mittleren Kontaktfläche als Summe aller Kontaktflächen zwischen jeweils zwei Agglomeraten in einem zu L senkrechten Flächenelement zwischen den beiden Elektroden. F wird dabei als konstant angenommen, könnte aber mit der Schichtmorphologie skalieren. Durch die Verkleinerung der Agglomerate schrumpft die Kontaktfläche zwischen zwei Agglomeraten, aber mit kleineren Agglomeraten erhöht sich auch die Kontaktflächenzahl, wodurch die gesamte Kontaktfläche in der Ebene zunehmen oder abnehmen könnte. Da F aber mit g einen Faktor bildet, soll dieser über g variiert werden und F als konstant angenommen werden.



$$\begin{aligned} \text{I: } \varphi_I &= \varphi_{01} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \sqrt{2m_{\text{eff}} W_0} x} \\ \text{II: } \varphi_{II} &= \varphi_{02} e^{\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_{\text{eff}} (U_S - W_0)} x} \\ \text{III: } \varphi_{III} &= \varphi_{03} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \sqrt{2m_{\text{eff}} W_0} x} \end{aligned}$$

Abbildung 6.4.8:
Wellenfunktion
eines Teilchens
hinter einem
Kastenpotenzial.

Da sich für die betrachteten Stabilisatoranteile nach Gleichung 6.4.1 eine Hüllschichtdicke r_s zwischen ca. 0,5 und 5 nm ergibt, kann bei diesen Schichtdicken ein Tunnelstrom nicht ausgeschlossen werden und soll deshalb berücksichtigt werden. Dazu wird die Stabilisator-Hüllschicht als eine rechteckige Potenzialbarriere mit einer ungefähren Höhe von $U_S - W_0 = 1 \text{ eV}$ angenommen. Mit der ortsunabhängigen Lösung der Schrödingergleichung für ein konstantes Potenzial

6 Experimentelle Ergebnisse

ergeben sich die drei Bereiche in Abbildung 6.4.8 [Ashcroft2001] und damit die Tunnelwahrscheinlichkeit in Gleichung 6.4.2 mit der effektiven Masse $m_{eff} = 0.28 m_e$ [Jagadish2006].

$$\frac{\varphi_{III}}{\varphi_I} = e^{-\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_{eff}(U_s - W_0)} \cdot (x_2 - x_1)} \Rightarrow T_t = \frac{\varphi_{III}^2}{\varphi_I^2} = e^{-\frac{4r_s}{\hbar} \sqrt{2m_{eff}(U_s - W_0)}} \quad \text{Gleichung 6.4.2}$$

Zur Vereinfachung wird angenommen, dass der Tunnelstrom einen Beitrag zum Hüllschichtwiderstand leistet, indem die Tunnelwahrscheinlichkeit wie ein dem Hüllschichtwiderstand paralleler Leitwert aufgefasst wird, womit sich Gleichung 6.4.1 zu Gleichung 6.4.3 erweitert und einen zusätzlichen Fitparameter a erhält, der zu 10^{-2} bestimmt wurde. Während für ein größeres a die Steigung der Leitfähigkeitskurve abnimmt und damit schlechter zu den Messdaten passen würde, ergibt sich für $a = 10^{-2}$ kaum ein Unterschied zur Berechnung der Leitfähigkeit ohne Berücksichtigung des Tunnelstroms.

$$\sigma = \frac{l_e}{hb} \left(R_p + \frac{g}{F} \left(\frac{\sigma_{Stab}}{2r_s} + aT_t \right)^{-1} \right)^{-1} \quad \text{Gleichung 6.4.3}$$

Dass ein unterschiedlicher Stabilisator I-Anteil mit den als konstant angenommenen Variablen g , F und R_p , nur einen kleinen Fehler erzeugt, zeigt der Fit dieses Modells der Hüllschichtwiderstände mit den experimentellen Daten in Abbildung 6.4.9. Als Fitparameter wurde F als einzige Unbekannte variiert und zu $0,08 \cdot hb$ ($1,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$) bestimmt. Während über die Fläche $F < hb$ eine beliebige Position der Leitfähigkeitskurve im Bereich $\sigma < 10^{-5} \text{ S/cm}$ erreicht werden kann (kurz-gestrichelte Linie in Abbildung 6.4.9 für $F = hb$), kann über die Wahl von R_p ein beliebiger Anfangswert der Leitfähigkeit bei $f_w = 0 \text{ m\%}$ eingestellt werden. Der Fit über die Hüllschichtwiderstände lässt also nur eine Annahme über die Steigung der Leitfähigkeit für Stabilisatoranteile über 0 m\% zu, macht aber keine Aussage über die Ursache des steilen Abfalls der Leitfähigkeit um mehr als zwei Größenordnungen.

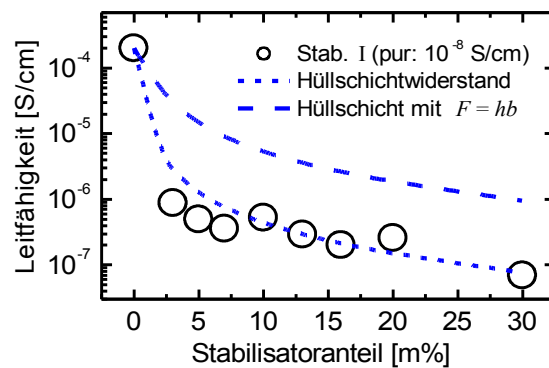


Abbildung 6.4.9:
Leitfähigkeit in
Abhängigkeit der
Konzentration an
Stabilisator I.

Dieser rapide Abfall könnte einem in dem Widerstandsmodell nicht erfassten Sachverhalt folgen. Während sich der Widerstand an den Partikelberührungspunkten auf die makroskopische Ladungsträgerbeweglichkeit im Volumen auswirkt, ist die Abnahme an thermischen Ladungsträgern nicht berücksichtigt. Durch die Adsorption der Stabilisatormoleküle findet aber eine Wechselwirkung mit der ZnO Oberfläche statt. Als primärer Mechanismus der Adsorption des Stabilisator I wird die Chemisorption angenommen. Das heißt, dass über kovalente Bindungen zu den OH-Seiten des Stabilisatormoleküls Donatorzustände an der ZnO Oberfläche verschwinden, wie es zum Beispiel auch für einen nicht näher beschriebenen Stabilisator an ZnO Nanostrukturen bei Djurišić über die Bestimmung von Photolumineszenz Spektren der Partikel mit und ohne Stabilisator gezeigt werden konnte [Djurisic2004]. In Abbildung 6.4.10 ist dieses Spektrum abgebildet. Es ist deutlich erkennbar, dass ohne Stabilisator eine breite Defektemission im Grünen auftritt, die verschwindet, sobald die Partikel mit dem Stabilisator modifiziert werden.

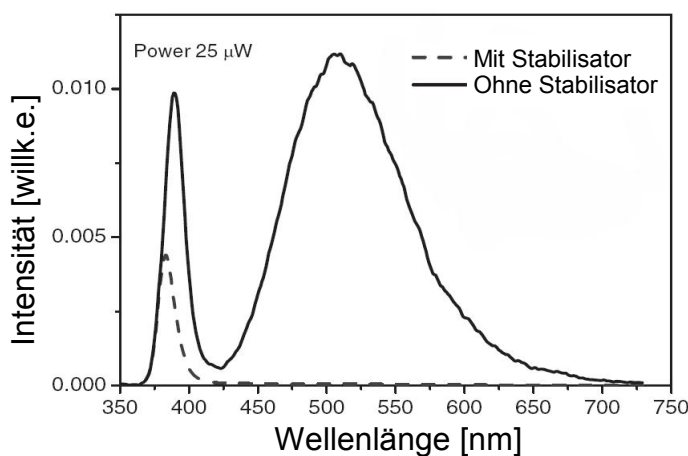


Abbildung 6.4.10:
Photolumineszenz
Spektrum von ZnO
Nanostrukturen mit
und ohne Stabilisator.
[Djurisic2004]

6 Experimentelle Ergebnisse

Da die Leitfähigkeit von nanopartikulärem ZnO durch die hohe Dichte an Oberflächenzuständen (bis zu 10^{21} cm^{-3} , siehe Kapitel 6.2.1) zustande kommt und das innere Partikelvolumen als vergleichsweise frei von Defektzuständen angenommen werden kann ($2 \cdot 10^{16}$ bis 10^{17} cm^{-3} , siehe Kapitel 3.1), ist anzunehmen, dass die Schichtleitfähigkeit entsprechend wenig vom Partikelinneren beeinflusst wird und der Strom durch die nanopartikuläre Schicht über die Oberflächen der Partikel fließt. Folglich wirkt sich die Ladungsträgerverarmung der Partikeloberflächen besonders auf die makroskopische Leitfähigkeit aus. Eine Berechnung der Leitfähigkeit über die Ladungsträgerdichte ohne Berücksichtigung des Partikelinneren findet sich bei Franke et al., die allerdings von einer Ausbreitung der Verarmungszone über das gesamte Partikelvolumen ausgeht [Franke2006]. Wird hingegen das Partikelinnere als vergleichsweise frei von Defektzuständen betrachtet, ergibt sich für die Verarmung der Partikeloberflächen der in Abbildung 6.4.11 skizzierte Zusammenhang. E_{REDOX} bezeichnet dabei das Redoxpotenzial der OH-Seite des Stabilisatormoleküls und die Potenziale E_C , E_V und F_0 stehen jeweils für die Potenziale von Leitungs-, Valenzband und für das Fermi-niveau. Im ersten Fall [Abbildung 6.4.11(a)], ohne Adsorbate, herrscht zwischen den Partikeln idealerweise ein „flat-band“ Zustand. In diesem Fall können Ladungen barrierefrei über die ZnO Oberflächen transportiert werden. Im zweiten Fall [Abbildung 6.4.11(b)] sind die ZnO Oberflächen, je nach Redoxpotenzial und Belegungsdichte, unterschiedlich stark verarmt. Es entstehen energetische Barrieren zwischen den Partikeln und zusätzlich wird die thermische Ladungsträgerkonzentration in der Dünnschicht herabgesetzt.

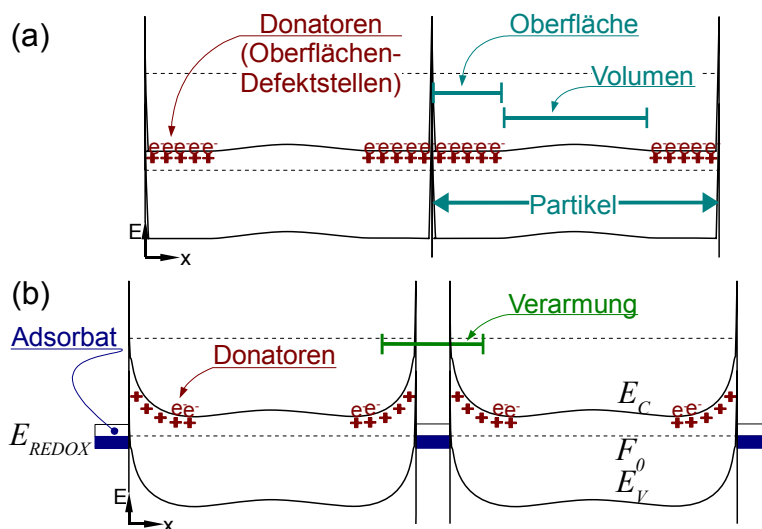


Abbildung 6.4.11: Potenzialverlauf über zwei Partikel, (a) ohne und (b) mit adsorbiertem Stabilisator I.

Da die Passivierung von Oberflächen-Defektstellen bereits bei kleinen Anteilen an Stabilisator I auftritt, sollte hier eine wesentliche Änderung des Oberflächenpotenzials messbar sein. Die Messung des Zetapotenzials in Abbildung 5.4 kann hier einen ersten Hinweis liefern. Für den ZnO Partikel ohne Stabilisator entsteht nach Liufu et al. [Liufu2004] aufgrund seiner negativen Oberflächenladung in einem polaren Lösungsmittel bei neutralem pH-Wert ein Zetapotenzial von ca. 20 mV, wie auch für die hier verwendeten Partikel bestätigt werden kann. Wird nun 2 m% Stabilisator I hinzugegeben, schlägt das Zetapotenzial unmittelbar auf -20 mV um, was vermuten lässt, dass der Stabilisator die Oberflächen-Defektstellen sehr effektiv passiviert. Weiter kann aus der Messung des Zetapotenzials nach Kapitel 5 *Material und Herstellung* die maximale Oberflächenbelegung mit Stabilisatormolekülen bei ca. 20 m% angegeben werden. Eine Erweiterung des Hüllschichtwiderstands-Modells mit der Beeinflussung der Ladungsträger über die Chemisorption von Stabilisatormolekülen wird im folgenden Kapitel beschrieben.

6.4.2 Stabilisator I und die Volumenleitfähigkeit

Wie im vorherigen Abschnitt angedeutet, beeinflusst der Stabilisator die Anzahl der Leitungselektronen in der ZnO Oberfläche, und damit im makroskopischen Volumen der Schicht. Um die Auswirkung des Stabilisators auf die Ladungsträgerkonzentration zu überprüfen, soll hier der Zusammenhang mit Hilfe von Teilchenstatistiken hergeleitet werden. Da zunächst ein einziges ZnO Partikel betrachtet werden soll, werden die semiklassischen Näherungen für einkristalline Halbleiter herangezogen, wobei die Erkenntnisse über die Zustandsverteilung der Donatoren aus den Experimenten vom raumladungsbegrenzten Strom Verwendung finden. Eine ähnliche Vorgehensweise findet sich auch in der Literatur zum Beispiel bei Jones et al. für die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration in Nanodrähten [Jones2007]. Allerdings ist hier, aufgrund der ähnlichen Störstellendichten innerhalb und außerhalb der Nanodrähte im Bereich von 10^{18} cm^{-3} , auch das Partikelinnere und dessen Verarmung berücksichtigt, welches aufgrund der großen Oberflächendefektdichte für die in dieser Arbeit verwendeten Partikel vernachlässigt werden kann [siehe Abbildung 6.4.11].

Ausgehend von exponentiell in der Energie unterhalb des Leitungsbandes verteilten Oberflächen-Defektstellen, wie sie auch für den raumladungsbegrenzten Strom nach

6 Experimentelle Ergebnisse

Gleichung 3.9.11 benutzt wurde und wie Dichtefunktionaltheorie (DFT) Rechnungen nahe legen [Kishida2006], kann die Dichte der bei Raumtemperatur ionisierten Störstellen mit Hilfe der Fermi-Dirac Verteilung bestimmt werden. Dabei wird wie in Kapitel 3.9 *Raumladungsbegrenzter Strom* von einer Gesamtdichte N_D der Donatoren und der Abklingkonstanten l ihrer Exponentialverteilung ausgegangen. E_C bezeichnet das Energieniveau der Leitungsbandunterkante und E_F die Lage der Fermienergie. Da die Besetzungswahrscheinlichkeit für jede Energie der exponentiell in der Energie verteilten Störstellen gilt, wird nach Gleichung 6.4.4 über die Energie integriert. Mit dem Massenwirkungsgesetz kann nach Gleichung 6.4.5 ein Ausdruck für die Ladungsträgerdichte n , beziehungsweise der ionisierten Störstellen N_D^+ formuliert werden.

$$N_D^+ = \int_{E_C}^0 \frac{N_D}{lkT} \cdot \frac{e^{(E-E_C)/lkT}}{1+2e^{(E_F-E)/lkT}} dE \quad |_{l \approx 2}$$

$$N_D^+(E_F) = N_D e^{-E_C/lkT} \left\{ e^{E_C/lkT} - 1 + \sqrt{l} e^{-E_F/lkT} \left[\arctan\left(\frac{1}{\sqrt{l}} e^{-E_F/lkT}\right) - \arctan\left(\frac{1}{\sqrt{l}} e^{(E_C-E_F)/lkT}\right) \right] \right\}$$

Gleichung 6.4.4

$$n = N_C e^{\frac{E_F-E_C}{kT}} = N_D^+(E_F)$$

Gleichung 6.4.5

Da in Gleichung 6.4.5 für die Ladungsneutralität E_F nicht ohne weiteres eliminiert werden kann, wird für die Berechnung der Ladungsträgerdichte ein numerisches Lösungsverfahren gewählt [9.4 *Zusammenstellung verwendeter Größen und Fitparameter*]. Die so gefundene Ladungsträgerdichte an der Oberfläche eines ZnO Nanopartikels berücksichtigt keine Adsorbate an den Oberflächen. Im Fall von Stabilisator I wirkt die Chemisorption an der Oberfläche wie ein Akzeptorzustand, der im betrachteten Temperaturbereich auf jeden Fall ionisiert ist, also ein Elektron aufnimmt, da sonst keine kovalente Bindung und somit keine Oberflächenbelegung mit dem Stabilisator an der ZnO Oberfläche stattfinden würde. Für die Anzahl ionisierter Akzeptorzustände gilt also $N_A^- = N_A$. Die Ladungsträgerdichte N_D^+ an der ZnO Oberfläche kann also nur aus den noch nicht passivierten Donatoren $N_D - N_A$ bestehen. Dies entspricht auch der Annahme von Geistlinger, der für die Chemisorption an ZnO Oberflächen die Oberflächenbelegung als normalisierte Oberflächenladung mit $Q = -e \cdot N_{Chem}/A$ betrachtet, also die Anzahl der Defektzustände

direkt über die Anzahl der Adsorbate ausdrückt [Geistlinger1993]. Des weiteren soll der Strombeitrag durch thermische Emission über die symmetrische Barriere zwischen den Partikeln, wie in Abbildung 6.4.11 skizziert, mit einem spannungsunabhängigen widerstandsähnlichen Ausdruck $P_B = c_B \exp(\Phi_B/kT)$ berücksichtigt werden [vergleiche 3.8 *Der Metall-Halbleiterkontakt*]. Da die IU-Kennlinien keinen exponentiellen Anteil zeigen [siehe Abbildung 6.2.3], scheint diese Vereinfachung annehmbar. Die Gleichung zur Bestimmung der Leitfähigkeit erweitert sich also zu Gleichung 6.4.6 mit dem Proportionalitätsfaktor c_B im Ausdruck für P_B , dem Strombeitrag aus der thermischen Emission. Hierbei wurde angenommen, dass die Ladungsträger an den Partikeloberflächen über einen Korrekturfaktor P , der etwas kleiner als die Packungsdichte ist, die gemittelte Ladungsträgerdichte in der Schicht wiedergeben. Der Beitrag des Partikelinneren zur thermischen Ladungsträgerdichte wird dabei vernachlässigt, da er vergleichsweise klein ist, wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt.

$$\sigma = \frac{l_e}{hb} \left(\frac{l_e}{hb P_B} + \frac{l_e}{P hb e_0 \mu n} + \frac{g}{F} \left(\frac{\sigma_{Stab}}{2r_s} + aT_t \right)^{-1} \right)^{-1} \quad \text{Gleichung 6.4.6}$$

Um eine handhabbare Größe für die Ladungsträgerdichte n zu erhalten, wird die Donatordichte N_D in Gleichung 6.4.4-6.4.5 mit der Differenz $N_D - N_A$ ersetzt. N_A wird über den Stabilisatoranteil und die Anzahl der Moleküle pro Volumen über den Zusammenhang in Gleichung 6.4.7 berechnet. N_{Stab} ist die Dichte der Stabilisatormoleküle und der Faktor c_A steht für die Anzahl der pro Stabilisatormolekül gebundenen Elektronen und kann zwischen eins und sechs liegen, wie sich im Folgenden über die Abschätzung der Monomeranzahl pro Molekül ergibt. Außerdem bezeichnen V_P und V_H jeweils das Partikel- und das Hüllschicht-Volumen, M_{Stab} die Molekülmasse und P die Packungsdichte der Schicht. Während P nach Abbildung 5.9 zu 0,185 angegeben werden kann, muss die Molekülmasse abgeschätzt werden, da die Anzahl der Monomere in einem Stabilisatormolekül nicht bekannt ist.

$$N_A = c_A N_{Stab} = c_A V_H \frac{q_{Stab}}{Z_{Stab}} \frac{P}{V_P} = \frac{q_{ZnO}}{M_{Stab}} c_A f_m P \quad | \quad V_H = \frac{q_{ZnO}}{q_{Stab}} f_m V_P \quad \text{Gleichung 6.4.7}$$

Für die Abschätzung kann die aus der Messung des Zetapotenzials [Abbildung 5.4]

6 Experimentelle Ergebnisse

bekannte maximale Bedeckung eines ZnO Partikels zu ca. 20 m% (52 v%) angegeben werden. Für die Abschätzung der Molekülmasse wird angenommen, dass bei 20 m% eine Monolage die Partikel umhüllt und aus der Berechnung von r_s nach Gleichung 6.4.1 ergibt sich die Dicke der Hüllschicht. Das heißt, eine Moleküllänge kann ungefähr mit $r_s = 4$ nm angegeben werden. Diese Länge entspricht sechs Monomeren des in Abbildung 5.2 gezeigten Stabilisator I, womit die Molekülmasse mit $M_{Stab} = 6 \cdot 167,14 \text{ u} = 1,67 \cdot 10^{-21} \text{ g}$ abgeschätzt werden kann und der Faktor c_A zwischen eins und sechs liegen sollte. Diese Berechnung führt zu für Stabilisatoren recht üblichen Größen und soll nur die Zusammenhänge wiedergeben. Solange die Abschätzung der Molekülmasse die richtige Größenordnung liefert, ist aufgrund ihres linearen Einflusses kein großer Fehler in der Berechnung der Leitfähigkeit zu befürchten. Die Ladungsträgerdichte n kann also vollständig mit Gleichung 6.4.4, 6.4.5 und 6.4.8 beschrieben werden, wobei $l = 2$ aus dem raumladungsbegrenzten Strom nach Abbildung 6.2.3 eingesetzt werden kann.

$$N_{Dc}(c_A) = N_D - c_A N_{Stab} \quad | \quad c_A = \{1; 2; \dots; 6\} \quad \text{Gleichung 6.4.8}$$

Durch Einsetzen der so gefundenen Ladungsträgerdichte in Gleichung 6.4.6 kann die Leitfähigkeit für bestimmte c_A berechnet werden, wie die gestrichelten, farbigen Linien in Abbildung 6.4.12 für $c_A = 6, 2$ und 1 zeigen. Hierbei wurde für die Zustandsdichten der Leitungsbandunterkante und der Donatoren $N_C = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und $N_D = 1,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ angenommen, die einen guten Fit der Messdaten liefern.

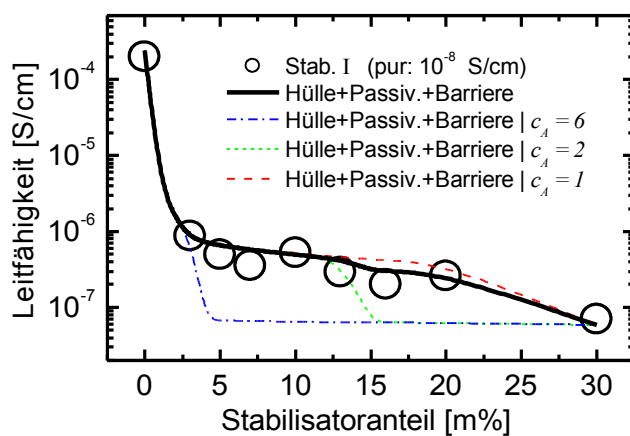


Abbildung 6.4.12: Anpassung der Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Störstellen-Passivierung für verschiedene Adsorptionsmechanismen. Fehler in den Messwerten liegt in der Größe der Messpunkte.

Nach Lagaly et al. [Lagaly1997] ist vorstellbar, dass ein Stabilisatormolekül durch ungeordnete Adsorption in mehreren Stufen, abhängig von der Oberflächenbelegung, mit jeweils unterschiedlich vielen Monomeren adsorbiert. Für die verschiedenen Netzebenen an den ZnO Oberflächen ist dieses Verhalten um so wahrscheinlicher, da wie bei Meyer et al. für die Adsorption von Wassermolekülen und bei Hövel et al. für die Adsorption von Pyridin Molekülen berichtet, jede ZnO Kristalloberfläche unterschiedliche Adsorptionseigenschaften aufweist [Meyer2006][Hovel2000]. Es ist jedoch fraglich, in wieweit die Eigenschaften diskreter Kristalloberflächen bei den hier verwendeten, wenig facettierten, ZnO Nanopartikeln in Erscheinung treten. In Abbildung 6.4.13 ist die Adsorption als dreistufiger Prozess skizziert, wie die drei Positionen der lokalen Sättigung des Zetapotenzials vermuten lassen. Da es eine Korrelation zwischen den lokalen Plateaus im Zetapotenzial und den lokalen Minima in der Leitfähigkeit gibt, soll davon ausgegangen werden, dass ein Stabilisatormolekül, an sechs, zwei oder eine Zinkvalenz bindet [Abbildung 6.4.13].

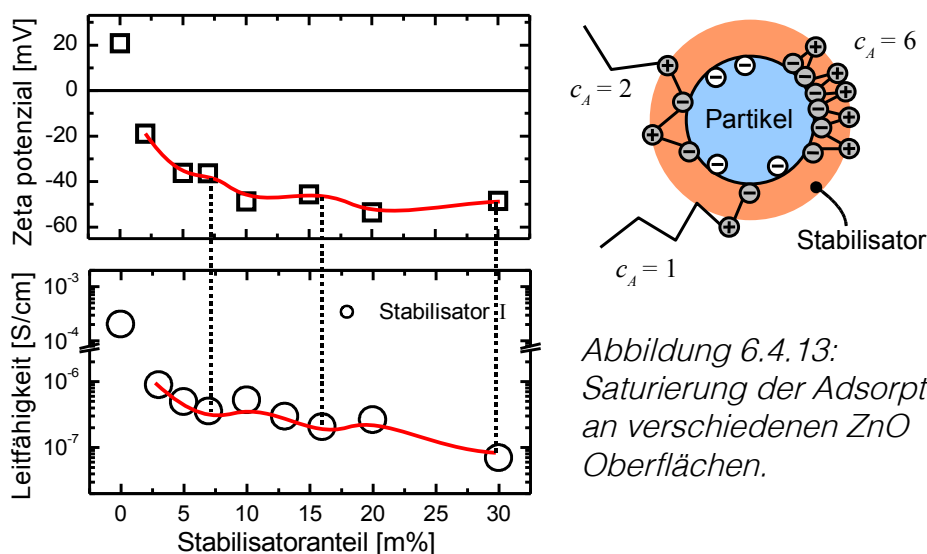


Abbildung 6.4.13:
Saturierung der Adsorption
an verschiedenen ZnO
Oberflächen.

Dabei setzt sich die Leitfähigkeit in der Schicht durch das Berühren von mehreren, jeweils unterschiedlich bedeckten Partikeln zusammen und für n kann ein Effektivwert $n_{eff} = [n(c_A=6) \cdot n(c_A=2) \cdot n(c_A=1)]^{(1/3)}$ in Gleichung 6.4.6 eingesetzt werden. Mit n_{eff} ergibt sich schließlich die durchgezogene Anpassungskurve in Abbildung 6.4.12, die das Verhalten der Leitfähigkeit wesentlich genauer wiederzugeben vermag als das einfache Modell der Hüllschichtwiderstände oder das Berücksichtigen eines einstufigen Adsorptionsmechanismus, wie mit den gestrichelten Linien in Abbildung 6.4.12 dargestellt. Dennoch gibt diese Möglichkeit der Modellierung nur ein sehr

6 Experimentelle Ergebnisse

grobes Bild von den tatsächlichen Vorgängen in der Halbleiterschicht. Wie bei Geistlinger et al. [Geistlinger1993] für Sauerstoffadsorbate beschrieben, kann durch starke Bindung des Adsorbaten auch ein zusätzliches flaches Akzeptorniveau entstehen. Dieses Verhalten würde zu einem dem Hüllschichtwiderstandsmodell ähnlichem Verlauf der Leitfähigkeit führen, wie im nächsten Kapitel beschrieben ist. So scheint es im Vergleich zum oben durchgeführten Fit der experimentellen Messdaten ebenso plausibel, einen geringeren Einfluss des Hüllschichtwiderstands zu berücksichtigen und statt dessen eine noch geringere thermische Ladungsträgerkonzentration aufgrund eines zusätzlichen Akzeptorzustandes anzunehmen. Unabhängig davon, bleibt festzustellen, dass die Passivierung von Oberflächen-defekten durch den Stabilisator I der wesentliche Prozess ist, der Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Schicht nimmt.

6.4.3 Stabilisator II

Auch der Stabilisator II ist ein Copolymer und verhindert, ähnlich dem Stabilisator I, die Agglomeration kleiner Kolloide in der Dispersion. Sein Unterschied besteht in der schwächeren Wechselwirkung mit den ZnO-Oberflächen, welche hauptsächlich durch Physisorption der aromatischen Ringe des Stabilisatormoleküls benetzt werden. Des Weiteren beträgt die Leitfähigkeit des Stabilisators II $\sigma_{Stabil} = 10^{-11} \text{ S/cm}$, was drei Größenordnungen unterhalb der des Stabilisators I liegt. Die Eigenschaften bezüglich Wechselwirkung mit den ZnO Oberflächen-Defektstellen und der isolierenden Wirkung der Partikelhüllschicht verhalten sich also gegensätzlich zu denen von Stabilisator I. Es kann folglich erwartet werden, dass der Ladungseinfang in flachen Störstellen und die Auswirkungen des interpartikulären Widerstandes die Leitfähigkeit beeinflussen; im Gegensatz zum Stabilisator I, bei dem die Schichtleitfähigkeit hauptsächlich durch die Passivierung von Donatorzuständen determiniert wird.

Während auch für FET-Proben mit Stabilisator II der Dunkelstrom in den ZnO Schichten lediglich ohne Stabilisator zu hoch ist, um die Beweglichkeit μ_{FET} aus den Kennlinien zu berechnen, gelingt dies beim Stabilisator II auch nicht beim Einsatz von 2 oder 3 m%. Erst ab 4 m% zeigen die Kennlinien, dass sich über die Gate-Spannung ein Anreicherungskanal ausbildet. Die aus den Kennlinien berechneten FET-Beweglichkeiten sind in Abbildung 6.4.14 dargestellt. Neben dem Auftreten eines

schwachen Maximums von vergleichsweise geringen $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei ca. 7 m%, zeigt die Abhängigkeit vom Stabilisatoranteil im Wesentlichen eine Erniedrigung von μ_{FET} .

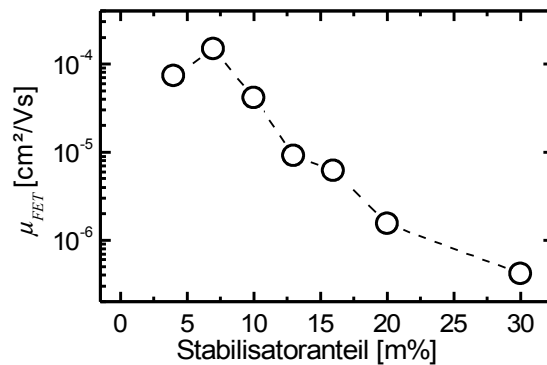


Abbildung 6.4.14: FET-Beweglichkeit in Abhängigkeit der Konzentration an Stabilisator II, Fehler in der Größe der Punkte.

Der Verlauf der Rauheit über den Stabilisatoranteil in Abbildung 6.4.15 (a) zeigt im Vergleich zum Stabilisator I ein qualitativ ähnliches aber ausgeprägteres Verhalten. Für den Stabilisator II nimmt die Rauheit zwischen 2 und 30 m% auf 38 % ihres Anfangswertes ab, im Vergleich zu nur 72 % beim Stabilisator I. Eine mit verminderter Rauheit einhergehende glattere Grenzschicht im Transistor sollte sich auch positiv auf die Entwicklung von μ_{FET} auswirken. Allerdings zeigt ein Vergleich der Leitfähigkeit in Abbildung 6.4.15 (b), dass für den Stabilisator II ein ganz anderer Zusammenhang für die Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerdichte gilt und somit auch kein Anstieg bei μ_{FET} zu beobachten ist. Zwar ist die Leitfähigkeit des Stabilisators II um drei Größenordnungen geringer als beim Stabilisator I, doch bewirkt eine unterschiedlich leitfähige Hüllschicht um die Partikel laut Gleichung 6.4.1 lediglich eine Verschiebung der semilogarithmischen Leitfähigkeitskurve, nicht aber eine Änderung der Steigung. So ist zu vermuten, dass der Partikelwiderstand R_p oder die Anzahl der Partikelberührungspunkte g vom Stabilisatoranteil abhängig sind.

6 Experimentelle Ergebnisse

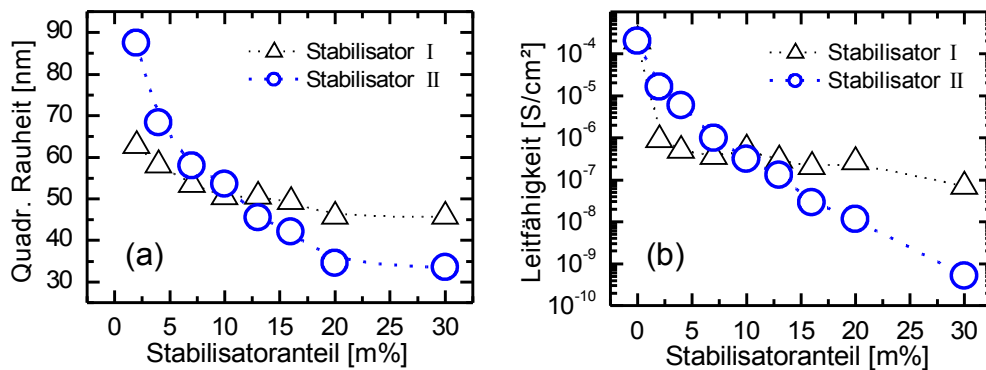


Abbildung 6.4.15: (a) mittlere Rauheit und (b) Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Stabilisatorkonzentration, jeweils für beide Stabilisatoren.

Der Einfluss der Anzahl an Partikelberührungspunkten g auf die Leitfähigkeit ist in Gleichung 6.4.3 beschrieben. Da die Partikelberührungspunkte mit zunehmender Verkleinerung der Agglomerate in der Dispersion zunehmen, lässt sich g über die Schwerpunkte der Größenverteilungs-Kurven der DLS Messungen nach Abbildung 6.4.16(a) berechnen. Für die relativ großen Änderungen der Agglomeratgröße ergeben sich für Leitfähigkeiten nach Gleichung 6.4.3 aber nur kleine Änderungen, wie in Abbildung 6.4.16 gezeigt. Diese Änderungen reichen nicht aus, um den starken Abfall der Leitfähigkeit in Abbildung 6.4.15(b) zu erklären.

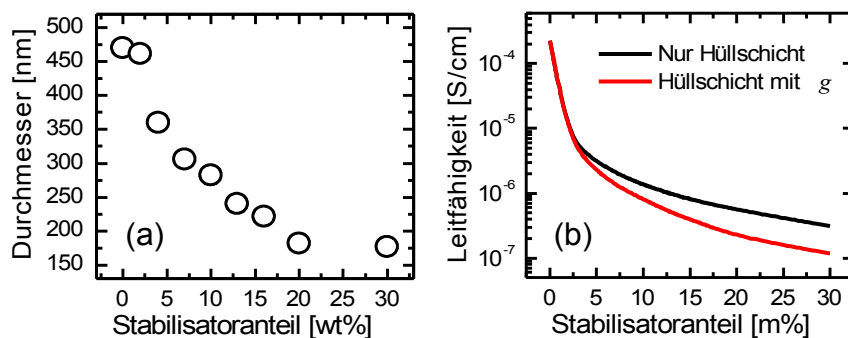


Abbildung 6.4.16: Zunahme der Anzahl an Partikelberührungspunkten. (a) Agglomeratgrößen und (b) Leitfähigkeiten.

Der Stabilisator II erzeugt vermutlich, anders als für den Stabilisator I in Kapitel 6.4.2 *Stabilisator I und die Volumenleitfähigkeit* gezeigt, keine Passivierung der Oberflächen-Defektstellen, sondern durch Physisorption flache Akzeptorzustände an der ZnO Oberfläche, die typischerweise unter 0,4 eV liegen [Atkins2002]. Während sich die Anzahl N_{Stab} und damit N_A analog zu Gleichung 6.4.7 berechnen lässt ($N_A \approx$

$10^{18}/\text{cm}^3$), bedarf es für die Berechnung der Ladungsträgerdichte n weiterer Betrachtungen. Aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich Gleichung 6.4.9, in der sich E_F abermals nicht eliminieren lässt und ein numerisches Lösungsverfahren verwendet wird, wie es im Kapitel 9.4 *Zusammenstellung verwendeter Größen und Fitparameter* näher erläutert ist.

$$n = N_C e^{\frac{E_F - E_C}{kT}} = N_D^+(E_F) - N_A^- = N_D^+(E_F) - \frac{N_A}{1 + 2e^{(E_A - E_F)/(kT)}} \quad \text{Gleichung 6.4.9}$$

Mit den so gefundenen Ladungsträgerdichten lässt sich nach Gleichung 6.4.6 die Leitfähigkeit berechnen. Es ergibt sich die dünne gepunktete Kurve in Abbildung 6.4.17, die den Verlauf der Messdaten nur anfänglich wiedergeben kann.

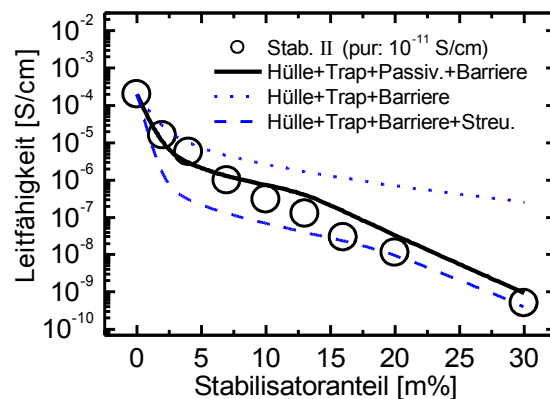


Abbildung 6.4.17:
Fit der Leitfähigkeit
für Physisorption mit
und ohne
Passivierung der
Oberflächenzustände
oder Streuung an
geladenen
Akzeptoren.

Zur Modellierung der Messdaten kann außerdem der Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit über die Streuung an geladenen Akzeptoren berücksichtigt werden. Die Streuung an ionisierten Störstellen wirkt sich nach dem Brooks-Herring Modell linear auf die Ladungsträgerbeweglichkeit aus und hängt reziprok von der Dichte der geladenen Störstellen ab [Brooks1951] [Gokden2008] [siehe Gleichung 6.3.1]. Nimmt man N_A^- als die Dichte der geladenen Streuzentren an und ersetzt μ in Gleichung 6.4.6 mit dem Faktor c_{Streu}/N_A^- , wobei c_{Streu} ein Fitparameter ist, so erhält man keine zufriedenstellende Modellierung der Messdaten, wie an der dünnen gestrichelten Linie in Abbildung 6.4.17 abzulesen ist, bei der die Abweichung zu den Messdaten gerade für kleine Stabilisatoranteile noch fast zwei Größenordnungen beträgt. Es bleibt anzunehmen, dass neben der Physisorption des Stabilisator II auch eine Chemisorption und damit eine Passivierung der Oberflächen-Störstellen auftritt. Wird die Chemisorption lediglich als schwacher Prozess aufgefasst, der eine Bindung pro

6 Experimentelle Ergebnisse

adsorbiertem Stabilisatormolekül erzeugt, so erhält man die Ladungsträgerdichte aus der numerischen Simulation über die Gleichung 6.4.10 und es ergibt sich der Fit der Messdaten, wie mit der durchgezogenen Linie in Abbildung 6.4.17 gezeigt. Dieser Fit zeigt, dass für den Stabilisator II die Physisorption und der Hüllschichtwiderstand die dominierenden Prozesse sind, die sich auf die Leitfähigkeit auswirken. Der Einfluss der Chemisorption ist nur schwach ausgeprägt und zeigt sich daher erst bei geringer Ladungsträgerdichte, die für einen Stabilisatoranteil von über 15 m% auftritt ($n < 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Um auch beim Stabilisator II einen mehrgliedrigen Adsorptionsprozess, wie beim Stabilisator I gezeigt, zu vermuten, wären weitere Messungen des Zetapotenzials notwendig.

$$n = N_C e^{\frac{E_F - E_C}{kT}} = N_D^+ (E_F, N_D - 1 \cdot N_A) - \frac{6 \cdot N_A}{1 + 2 e^{(E_A - E_F)/kT}} \quad \text{Gleichung 6.4.10}$$

6.4.4 An-/Aus-Verhältnis und Vergleich beider Stabilisatoren

Die Bedeutung der unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen der Stabilisatoren zeigt sich in der Gegenüberstellung der Transferkennlinien, die aus den Transistoren der nanopartikulären Dünnschichten gewonnen werden. In Abbildung 6.4.18 sind jeweils drei Transferkennlinien für unterschiedliche Anteile an Stabilisator I und II im Vergleich gezeigt.

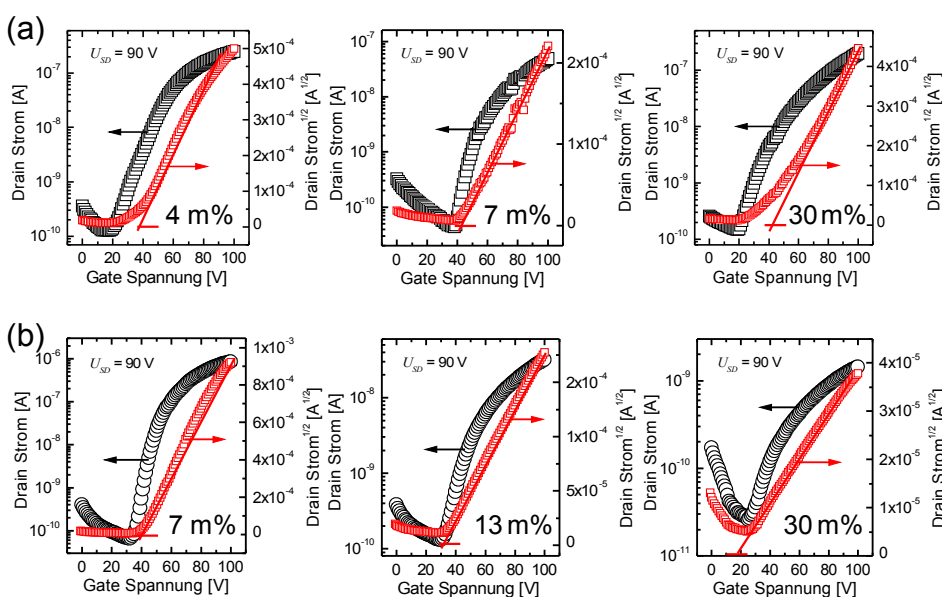


Abbildung 6.4.18: Transferkennlinien im Vergleich: (a) für Stabilisator I und (b) für Stabilisator II. Linke Achse logarithmische, rechte Achse Wurzel-Darstellung.

6.4.4 An-/Aus-Verhältnis und Vergleich beider Stabilisatoren

Wie bereits in den beiden vorangegangenen Kapiteln festgestellt, unterscheiden sich die FETs beider Stabilisatoren in μ_{FET} vor allem, da für den Stabilisator II der höhere interpartikuläre Widerstand die Ladungsträgerbeweglichkeit im Anreicherungskanal behindert. Der interpartikuläre Widerstand ist zum Vergleich beider Stabilisatoren explizit in Abbildung 6.4.19(b) gegeben.

Wie in Abbildung 6.4.18 zu erkennen ist, hat im Gegensatz zum Stabilisator I der Anteil an Stabilisator II eine starke Auswirkung auf das An-/Aus-Verhältnis, welches sich zwischen 7 m% und 30 m% von vier auf eineinhalb Größenordnungen verringert. Der Drain-Strom hängt vom schaltbaren Strom durch den Anreicherungskanal und dem parasitären Strom durch das Schichtvolumen ab. Während für den Stabilisator I der parasitäre Strom vor allem durch eine niedrige thermische Ladungsträgerdichte verkleinert wird, wie in Abbildung 6.4.19(a) dargestellt, geschieht dies für den Stabilisator II durch die Erhöhung des interpartikulären Widerstandes [Abbildung 6.4.19(b)], der sich aber gleichzeitig vermindernd auf die Beweglichkeit im Anreicherungskanal auswirkt. Folglich ist das Verhältnis aus Volumenstrom zum Drain-Strom für den Stabilisator II immer größer als für den Stabilisator I, was für den Ersteren die Verringerung des An-/Aus-Verhältnisses mit zunehmendem Stabilisatoranteil bedeutet.

Zusätzlich verschiebt sich mit größer werdendem Verhältnis von Volumenstrom zum Drain-Strom auch die Schwellspannung zu kleineren Spannungen, wie am Schnittpunkt des Quadratwurzel Drain-Stromes mit der X-Achse in Abbildung 6.4.18 zu erkennen ist. Die Verschiebung der Schwellspannung beim Stabilisator II für größere Stabilisatoranteile wird durch die Abnahme der Grenzschichtrauheit noch begünstigt [siehe Abbildung 6.4.15(a)].

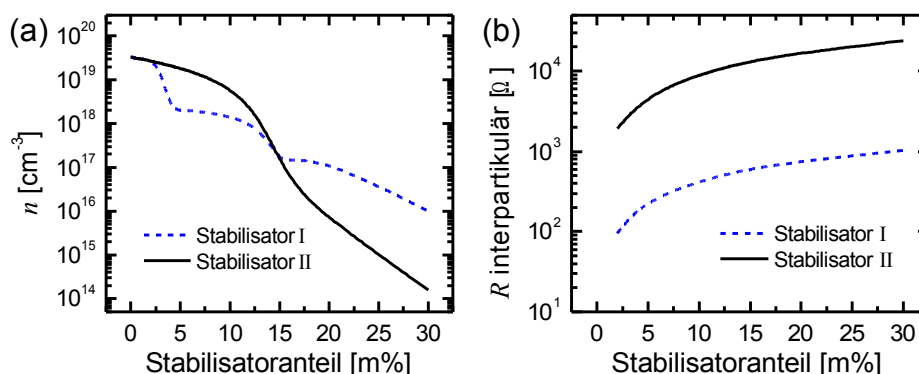


Abbildung 6.4.19: (a) Ladungsträgerdichte und (b) interpartikulärer Widerstand nach den Fitmodellen für beide Stabilisatoren.

6 Experimentelle Ergebnisse

Es ist aber nicht allein die Ladungsträgerkonzentration im Volumen und ohne Berücksichtigung eines äußeren Feldes zu betrachten, sondern vielmehr die Situation im Anreicherungskanal eines Feldeffekttransistors. Während für den Stabilisator I durch Passivierung von Oberflächen-Störstellen stets ein tiefer Akzeptorzustand entsteht, der zum Beispiel für Sauerstoffadsorbate bei ca. 1,1 eV liegt, ist die Besetzung der flachen Akzeptorniveaus bei der Physisorption des Stabilisator II leicht durch ein elektrisches Feld beeinflussbar. Es sind bei Raumtemperatur zwar sehr viele Ladungsträger gefangen, diese können aber durch Herabsetzen des sie festhaltenden Coulombpotenzials leicht ins Leitungsband tunneln und an die Grenzschicht fließen. Befinden sich die Ladungsträger an der Grenzschicht, schirmen sie das Gate-Feld ab und sorgen dafür, dass der Anreicherungskanal sehr schmal bleibt, während jenseits des Anreicherungskanals das Gate-Feld abgeschirmt ist und keine zusätzlichen Ladungsträger aus den ionisierten Akzeptoren ins Leitungsband tunneln können. Dass ein schmalerer Anreicherungskanal sich ganz besonders auf den Source-Drain Strom auswirkt, zeigt, dass der geometrische Ladungseinfang eine große Rolle spielt. Schließlich wird die Effektivität geometrischer Fallenzustände an der Grenzfläche erhöht, wenn die Raumladungszone an Ausdehnung verliert und damit nur noch grenzflächennahe Perkulationspfade zum Strom durch den Anreicherungskanal beitragen.

Für den Fall, dass durch das Gate-Feld Ladungsträger frei werden, die sich an der Grenzschicht sammeln und das Gate-Feld abschirmen, selbst aber geometrisch gefangen sind und nicht zum Ladungstransport beitragen, sollte der Drain-Strom eine geringere als die quadratische Zunahme mit der Gate-Spannung zeigen. Das Gate-Feld sollte also selbst einen Drain-Strom begrenzenden Effekt verursachen. Dieses Verhalten würde sich in einer Rechtskrümmung der über die Quadratwurzel des Drain-Stromes aufgetragenen Kennlinie im Vergleich zur Krümmung der Kennlinie beim Stabilisator I zeigen. Tatsächlich ist ein solches Verhalten für die Kennlinien in Abbildung 6.4.18 nur sehr schwach zu erkennen. Die Messdaten geben also bezüglich dieser Vermutung nur einen Hinweis.

6.5 Optimierung der FET-Beweglichkeit über die Schichtmorphologie

In diesem Kapitel werden zwei Methoden diskutiert, die das Einstellen der Morphologie, vor allem hinsichtlich der Grenzschicht, ermöglichen, um die geometrischen Effekte bei Vernachlässigung der elektrischen Querwirkungen

6.5 Optimierung der FET-Beweglichkeit über die Schichtmorphologie

untersuchen zu können. Dieser Abschnitt zeigt vor allem, dass die in den vorangegangenen Kapiteln erarbeiteten Modellvorstellungen der nanopartikulären Halbleiterschicht genügen, um die Abhängigkeit der elektrischen Charakteristik von den experimentellen Bedingungen zu beschreiben. Gleichzeitig zeigen die durchgeführten Experimente, welche Parameter die Leistung eines Feldeffekttransistors beeinflussen können und weisen im hier durchgeführten Rahmen auf, welche Herstellungsparameter für die in dieser Arbeit verwendeten Proben optimiert wurden.

6.5.1 Effekte der Dispersionsfiltrierung

Die Dispersion wird, wie sie vor der Schichtherstellung vorliegt, gefiltert und anschließend auf die jeweiligen Substrate aufgeschleudert. Die Dispersionsfiltrierung bewirkt im Vergleich zur ungefilterten Dispersion vor allem das Herausfiltern großer Agglomerate mit mehr als $1\ \mu\text{m}$ Durchmesser, wie bereits in Abbildung 5.5 gezeigt wurde. Die Filtrierung mit $2,7\ \mu\text{m}$ Porengröße gehört zur Standardpräparationsmethode und ist für alle Proben gleich. Zusätzlich zu $2,7\ \mu\text{m}$ werden die Porengrößen $1,2$ und $0,7\ \mu\text{m}$ verwendet und von den so entstandenen Dispersionen die Agglomeratgrößenverteilung gemessen. Für beide Stabilisatoren werden anschließend aus den mit unterschiedlichen Filterporen filterten Dispersionen Widerstands- und FET-Proben hergestellt und hinsichtlich der Schichtdicke, der Rauheit, der Leitfähigkeit und der Feldeffekt-Beweglichkeit charakterisiert. Die Ergebnisse der Schichtcharakterisierungen sind in Abbildung 6.5.2 zusammengefasst, während die unterschiedlichen Agglomeratgrößenverteilungen in Abbildung 6.5.1 gezeigt sind. Wie an den Messdaten der Agglomeratgrößenverteilungen zu erkennen ist, bewirkt der Einsatz unterschiedlicher Filterporen nicht etwa ein Beschneiden der Größenverteilung, sondern eine Reduzierung der Agglomeratgrößendispersion, also eine Verschmälerung der Größenstreuung der Agglomerate. Gleichzeitig verschiebt sich auch der Massenschwerpunkt der Agglomeratgrößenverteilung zu kleineren Durchmessern.

6 Experimentelle Ergebnisse

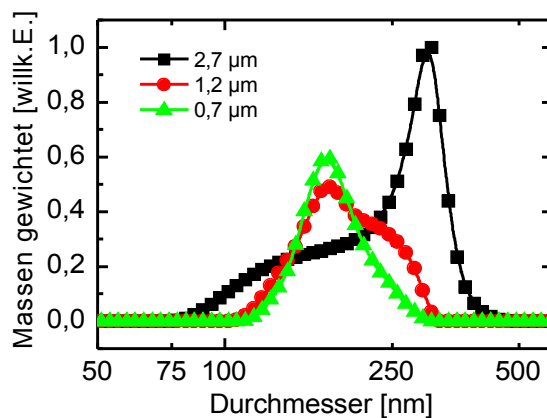


Abbildung 6.5.1:
Agglomerat-
größendispersion
in Abhängigkeit
der Filter-
porengroße für
den Stabilisator I
zu einem Anteil
von 10 m%.

Davon ausgehend, dass eine breitere Agglomeratgrößendispersion eine dichtere Packung ermöglicht, heißt das, dass mit kleiner werdenden Filterporen die Packungsdichte der Schicht abnehmen sollte. Für die Leitfähigkeit hieße dies, dass sie bei Verwendung kleinerer Filterporen ebenfalls abnehmen würde, da die Anzahl sich berührender Partikel mit geringerer Packungsdichte abnähme und mit ihr auch die Anzahl der möglichen Perkulationspfade durch die nanopartikuläre Schicht. Für den Stabilisator I kann dieser Zusammenhang in Abbildung 6.5.2 gezeigt werden, während obiger Argumentation folgend beim Stabilisator II für die Verkleinerung der Filterporen auf 1,2 µm, die Leitfähigkeit und damit die Packungsdichte zunächst etwas zuzunehmen scheint.

Die Grenzflächenrauheit hingegen könnte zwar mit einer höheren Packungsdichte ebenso abnehmen, aber gleichzeitig wirken sich auch die kleineren Agglomerate positiv auf die Rauheit aus. Nach Kapitel 3.4 *Schichtmorphologie* ist zu einem sehr kleinen Maße mit der Sedimentation kleinerer Agglomerate an die Grenzfläche zu rechnen. Dieses Verhalten macht es schwer, kleine Änderungen in der Oberflächenrauheit bei gleichzeitig veränderter Agglomeratgrößendispersion mit einer Veränderung der Grenzschichtrauheit zu korrelieren. Außerdem ist für die Grenzflächenrauheit neben der Packungsdichte und der Agglomeratgrößendispersion auch die Schichtdicke zu berücksichtigen. Ist nämlich die Schichtdicke im Bereich des Durchmessers einiger größerer Agglomerate, wie es nach Abbildung 6.5.1 bei ca. 300 nm der Fall ist, dann skaliert die Rauheit vor allem mit den Agglomeratgrößen und weniger mit der Agglomeratgrößendispersion, wie mit Hilfe der Abbildung 3.4.3 experimentell bestätigt wurde.

Für den Feldeffekttransistor ist die Zunahme der Grenzflächenrauheit bei größeren Filterporen folglich fraglich. Festzustellen ist allerdings, dass sich eine erhöhte

6.5.1 Effekte der Dispersionsfiltrierung

Packungsdichte auf jeden Fall positiv auf die FET-Beweglichkeit auswirken muss. Während also die Packungsdichte bei größeren Filterporen zunimmt, ist gleichzeitig ein schwacher Zuwachs der Grenzschichtrauheit zu vermuten. Es gibt also bei Verwendung größerer Filterporen zwei bezüglich der FET-Beweglichkeit komplementäre Effekte. Während in Abbildung 6.5.2 für den Stabilisator I eine leichte Zunahme von μ_{FET} zu beobachten ist, zeigt sich für den Stabilisator II zwar zunächst eine Zunahme, allerdings gefolgt von einer leichten Verschlechterung der Beweglichkeit. Dieses Verhalten ist einerseits zu erwarten, da der Einfluss des geometrischen Ladungseinfangs durch den dünneren Anreicherungskanal beim Stabilisator II verstärkt wird, wie in 6.4.4 *An-/Aus-Verhältnis und Vergleich beider Stabilisatoren* ebenso gezeigt werden konnte. Andererseits ist auch eine leichte Abnahme der Packungsdichte als Ursache für den erneuten Abfall von μ_{FET} vorstellbar, wie er aus dem Verlauf der Leitfähigkeit bereits vermutet wurde.

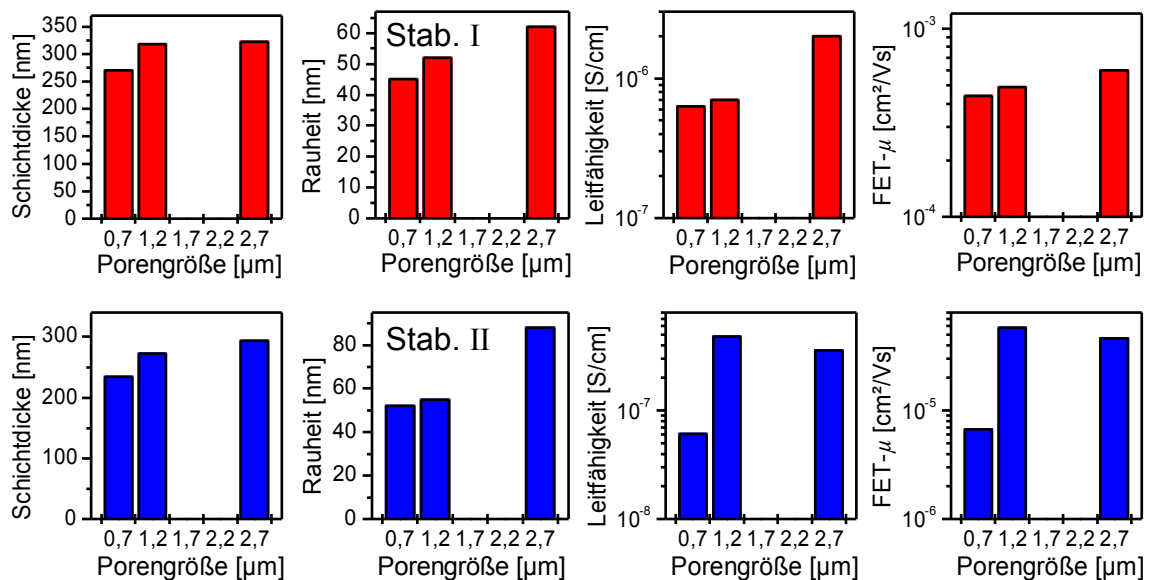


Abbildung 6.5.2: Abhängigkeiten von der Filterporengröße. Oben und unten für jeweils Stabilisator I und II mit einem Anteil von jeweils 10 m%.

Die Standardpräparationsmethode der in dieser Arbeit verwendeten ZnO Schichten enthält einen Filterschritt unter Verwendung eines Glasfilters mit einer Porengröße von 2,7 μm, um der höheren FET-Beweglichkeit Rechnung zu tragen.

6.5.2 Effekte durch stärkeres Dispergieren

Wie in Kapitel 9.1 *Herstellung der Dispersion* beschrieben, besteht ein Teil der Dispersionsherstellung aus dem Rühren der Dispersion mit 200 U/min bei Raumtemperatur. Es wird nun die Rührdauer der Dispersion variiert und damit direkt Einfluss auf die Agglomeratgröße, aber auch auf die Homogenität und eventuell die Effizienz der Stabilisatoradsorption genommen.

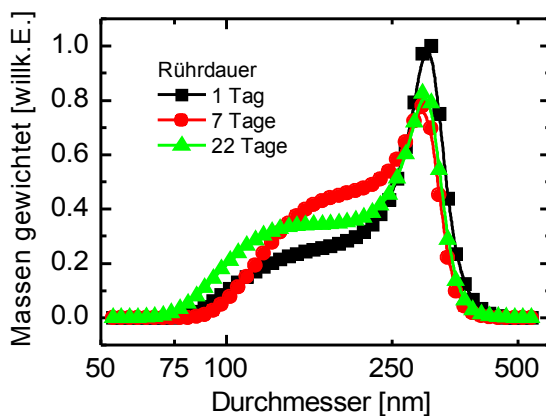


Abbildung 6.5.3: Agglomeratgrößenverteilung in Abhängigkeit der Rührdauer für den Stabilisator I zu einem Anteil von 10 m%.

Mit längerem Rühren lässt sich in der ZnO Dispersion nur eine geringe Verkleinerung der Agglomeratgrößen erzielen. In Abbildung 6.5.3 sind die Agglomeratgrößenverteilungen unterschiedlich lange gerührter Dispersionen aufgetragen. Analog zu 6.5.1 *Effekte der Dispersionsfiltrierung* wurden aus den so gewonnenen Dispersionen Widerstands- und Transistor-Proben hergestellt, deren Charakterisierung in Abbildung 6.5.4 zusammengefasst ist. In den DLS Messungen zeigt sich eine leichte Umverteilung der Agglomeratgrößen zu kleineren Durchmessern von ca. 150 nm. Bemerkenswert ist aber, dass sich die Breite der Größendispersion über die Rührdauer nicht beeinflussen lässt und sich daher die Änderungen in der Zusammensetzung der Agglomeratgrößen von denen der Filtrierung in Abbildung 6.5.1 unterscheiden. Es ist zu erwarten, dass sich weniger die Packungsdichte ändert aber dennoch die Anzahl der durch den Stabilisator getrennten Partikelgrenzflächen zunimmt. Generell kann man von einer homogeneren Benetzung der Partikel bei längerer Rührdauer ausgehen. Die Schichtleitfähigkeit wird also bei zunehmender Rührdauer stärker durch die elektrischen Effekte der Stabilisatoren beeinflusst. Diese führen zur Abnahme der Leitfähigkeit um mehr als zwei Größenordnungen, wie für beide Stabilisatoren in Abbildung 6.5.4 gezeigt ist.

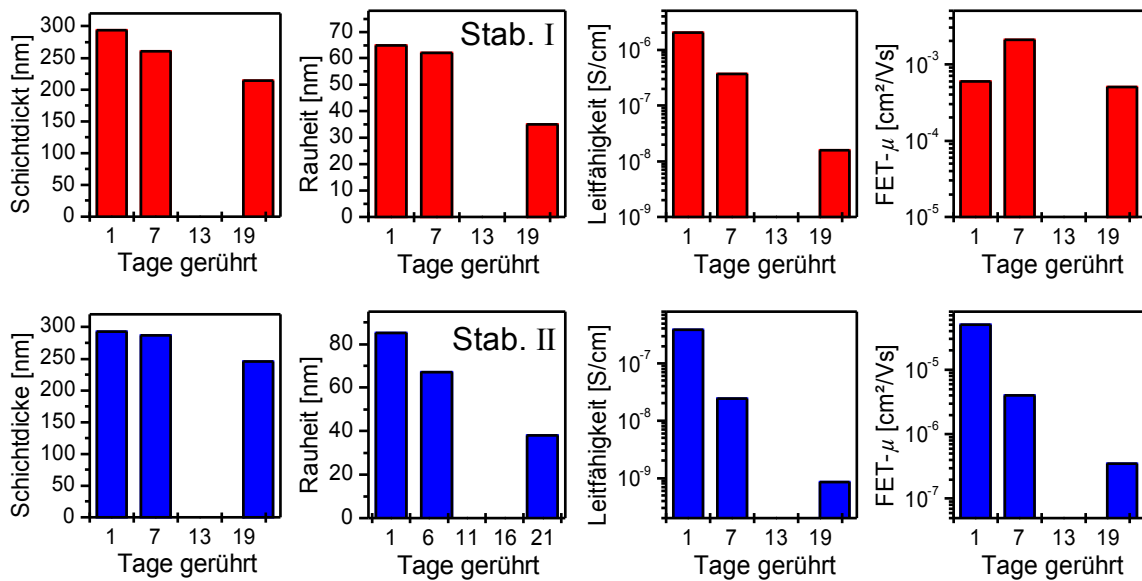


Abbildung 6.5.4: Abhängigkeiten von der Rührdauer. Oben und unten jeweils für Stabilisator I und II mit einem Anteil von jeweils 10 m%.

Bei gleicher Packungsdichte, aber kleineren Agglomeraten ist die Abnahme der Rauheit, an der Oberfläche, wie auch an der Grenzfläche, zu erwarten. Für die Beweglichkeit im Anreicherungskanal der Feldeffekttransistoren bedeutet dies, dass weniger Ladungsträger in den geometrischen Fallenzuständen an der Grenzfläche festgehalten werden. Gleichzeitig wirkt aber die Verschlechterung der Leitfähigkeit durch die elektrischen Einflüsse der Stabilisatoren den geometrischen Effekten entgegen. Während für den Stabilisator II in Abbildung 6.5.4 der Einfluss der Leitfähigkeit auf μ_{FET} überwiegt und zu einer kleineren Beweglichkeit führt, kann für den Stabilisator I bis 7 Tage ein Anstieg in μ_{FET} und damit auch der Einfluss der Grenzschichtrauheit beobachtet werden.

Die Standardpräparationsmethode, der in dieser Arbeit verwendeten ZnO Schichten enthält lediglich eine Rührphase von 24 Stunden, da somit ein Kompromiss für die optimale FET-Beweglichkeit für beide Stabilisatoren gefunden wird. Ebenso ist das Herstellungsverfahren im Vergleich zu einer sieben Tage währenden Rührphase, wie sie für das beste Ergebnis von $\mu_{FET} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für den Stabilisator I erzielt wurde, zeiteffizienter.

6.6 Zeitverhalten des Schaltvorgangs im Feldeffekttransistor

Für die Geschwindigkeit des Schaltvorgangs in einkristallinen Halbleiterbauelementen ist neben der Bauteilgeometrie auch die parasitäre Kapazität der Raumladungsschicht an der Grenzfläche zum Gatedielektrikum ein limitierender Faktor. Nach Sze kann die maximale Schaltfrequenz mit $f_m = (\mu_{FET} U_{DS}) / (2\pi L^2)$ abgeschätzt werden [Sze2007], wobei $L = 10^{-2}$ cm die Kanallänge ist. Mit dieser Gleichung berechnet sich die maximale Schaltfrequenz für die in dieser Arbeit verwendeten Transistoren mit Stabilisator I bei einer Drain-Spannung $U_{DS} = 90$ V zu 150 bis 300 Hz. Das für diesen Zusammenhang verwendete Gleichungssystem ist aus der statischen Beschreibung des FET abgeleitet, wobei sich die Schaltfrequenz hauptsächlich aus den Kanalkapazitäten ergibt. Da in den nanopartikulären ZnO Transistoren nicht die Kanalkapazitäten, sondern Umladungseffekte der Störstellen das Zeitverhalten beeinflussen, ist die oben genannte maximale Schaltfrequenz für diese Bauteile obsolet und es muss von einem anderen Modell zur Beschreibung des Schaltvorgangs ausgegangen werden.

Während für die übliche Charakterisierung der Feldeffekttransistoren in dieser Arbeit eine Verzögerung von 0,5 s zwischen der Aufnahme einzelner Messpunkte verwendet wurde, um den FET in jedem Messpunkt als statisch anzunehmen, wurden in diesem Kapitel Messungen mit einer Verzögerungszeit von 0,1 s durchgeführt, um die dynamischen Effekte besser beobachten zu können. Unter dieser Voraussetzung führt die Ermittlung der Schwellspannung aus der Transferkennlinie zu einem Fehler, da der angenommene Zusammenhang in Gleichung 3.7.9 nur für den statischen Fall gültig ist. Dennoch kann die so berechnete Schwellspannung qualitativ Auskunft über die sie verändernden Querwirkungen liefern. Das Herabsetzen der Verzögerungszeit und die damit auftretenden Effekte zeigen außerdem die Grenze der Schaltgeschwindigkeit für die hier behandelten nanopartikulären ZnO Transistoren auf.

Da in der nanopartikulären ZnO Dünnschicht die Potenzialverteilung durch die Ionisierung von Störstellen nach Gleichung 6.6.1 abgebildet wird, indem deren Besetzung von der Lage des Fermi-niveaus E_F und der Haftstellentiefe E_A bzw. der Verteilungsbreite l abhängt, wird das Schaltverhalten und die Schaltfrequenz durch die Geschwindigkeit der Umbesetzung der Störstellen beeinflusst [Murphy2006] [Solbrand2000].

$$N_D^+ = N_D e^{-E_c/kT} \left\{ e^{E_c/kT} - 1 + \sqrt{I} e^{-E_f/kT} \left[\arctan\left(\frac{1}{\sqrt{I}} e^{-E_f/kT}\right) - \arctan\left(\frac{1}{\sqrt{I}} e^{(E_c-E_f)/kT}\right) \right] \right\}$$

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + 2e^{(E_A-E_f)/(kT)}}$$

Gleichung 6.6.1

Typische Schaltvorgänge sind für den Stabilisator I mit 2 bis 30 m% in Abbildung 6.6.1 gezeigt. Deutlich zu erkennen ist für 2 m%, dass beim ersten Schaltvorgang ein hoher Dunkelstrom von $I_{DS}(U_{GS} = 0 \text{ V}) = 16 \mu\text{A}$ fließt, der beim Ausschaltvorgang (1. zurück) und beim erneuten Schalten (2. hin) vollständig verschwindet. Dieser Anfangsstrom setzt sich aus der anfänglich vorhandenen ungestörten Volumenleitfähigkeit und einem Entladestrom der Grenzschichtkapazität zusammen. Der Entladestrom folgt einem sehr langsamen Prozess, da mit zunehmender positiver Ladung der Halbleiterschicht auch das Fermi-niveau abgesenkt wird, wodurch erneut eine Umverteilung der Besetzungszustände der Störstellen hervorgerufen wird. Der selbe langsame Effekt tritt auch für das Erreichen des thermischen Gleichgewichts im raumladungsbegrenzten Strom einer Widerstandsprobe auf und kann mehrere zehn Stunden dauern [Abbildung 6.6.2(a) für 100 min].

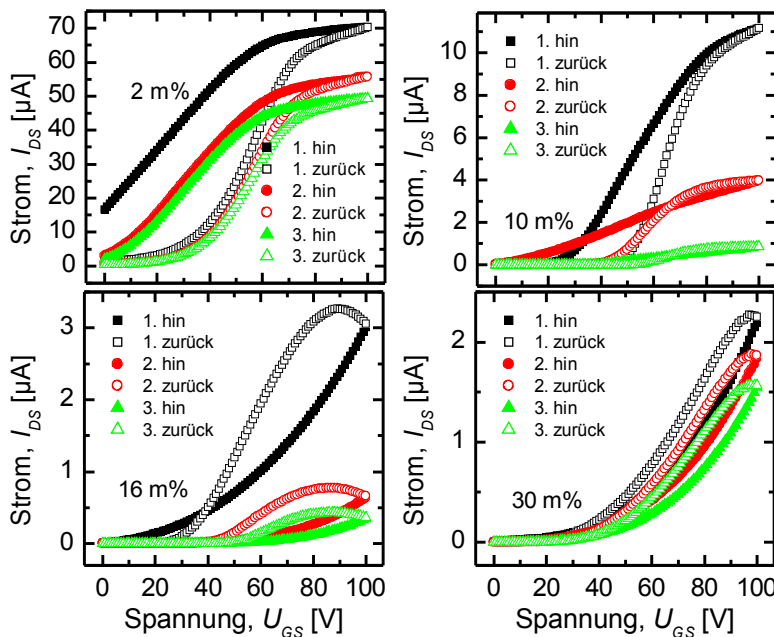


Abbildung 6.6.1: Schaltvorgang des FET mit unterschiedlichem Anteil an Stabilisator I, $U_D = 90 \text{ V}$ und dreimaliger Wiederholung, gemessen mit 0,1 statt 0,5 Sekunden Verzögerung zwischen dem Erfassen der einzelnen Messpunkte.

6 Experimentelle Ergebnisse

Mit zunehmender Gate-Spannung wird das Fermi-niveau an der Grenzschicht wieder angehoben, wodurch sich der Beitrag durch den Entladestrom verkleinert. Da der Einfluss des Gate-Feldes nur bis zu seiner Kompensation ans Ende der Raumladungszone reicht, entsteht hier ein leitfähiger Kanal, während das Schichtvolumen darüber verarmt bleibt. Mit dieser Vorstellung scheint es logisch, dass der Source-Drain-Strom durch den Transistor beim Rückweg und darüber hinaus jeweils beim 2. und 3. Schaltvorgang sinkt. Dies gilt vor allem für 2 m%, während sich mit zunehmendem Stabilisatoranteil ein zweiter Effekt bemerkbar macht. Durch das Zeitverhalten der Umverteilung der Störstellenbesetzung, folgt das Gate-Feld an der Grenzschicht nur sehr langsam einer Änderung der angelegten Gate-Spannung. Dadurch bleibt der Anreicherungskanal auch zu Beginn des Rückweges leitfähig, bis er bei kleiner Gate-Spannung wieder durch den Entladestrom neutralisiert wird. Stimmen diese Überlegungen, dann sollte bei der Berechnung der Schwellspannung die anfänglich vorhandene Volumenleitfähigkeit eine Verschiebung zu kleineren Spannungen verursachen, die bei erhöhtem Stabilisatoranteil und damit geringerer Volumenleitfähigkeit abnimmt. Darüber hinaus führt eine Erhöhung der Umladungszeiten bei erhöhtem Stabilisatoranteil und damit einer größeren Störstellendichte zu einem verzögerten Einsatz der Schwellspannung, also einem Anstieg der Schwellspannung mit größerem Stabilisatoranteil. Für darauf folgende Schaltvorgänge wird dieser Effekt durch Speichern des Gate-Feldes und damit Herabsetzen der Schwellspannung teilweise aufgehoben.

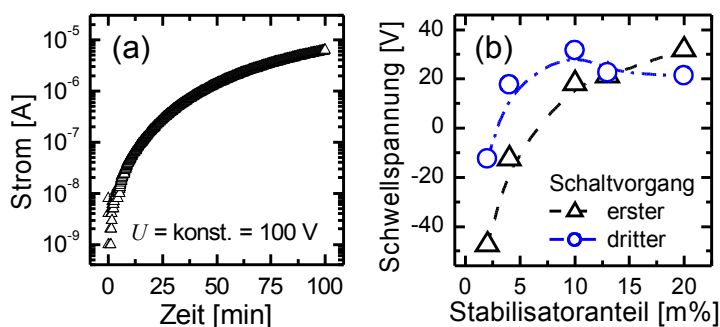


Abbildung 6.6.2: (a) Zeitabhängiger Strom durch eine Widerstandsprobe aus iPrOH. (b) Schwellspannung beim ersten Schaltvorgang in Abhängigkeit des Stabilisator I Anteils.

Beide Effekte sind auch experimentell nachweisbar und in Abbildung 6.6.2(b) gezeigt. Im Vergleich des ersten mit dem dritten Schaltvorgang ist bis 13 m% die Schwellspannung anfänglich niedriger, da sich die Strombeiträge durch das Schichtvolumen und durch die Anreicherungsschicht überlagern. Des Weiteren nimmt die Schwellspannung mit höherem Stabilisatoranteil zu, da nicht nur die Volumenleitfähigkeit sinkt, sondern auch die Ausbildung des Akkumulationskanals

verzögert wird. Für über 13 m% ist die Verzögerung sogar so stark, dass der Kanal noch von den vorangegangenen Schaltvorgängen leicht geöffnet bleibt und somit die Schwellspannung in Abbildung 6.6.2(b) für den dritten Schaltvorgang wieder sinkt.

Für den Stabilisator II ist aufgrund seiner eher flachen Akzeptor-Störstellen anzunehmen, dass die Umverteilung der Störstellenbesetzung schneller als für die tiefen Störstellen beim Stabilisator I erfolgt. Gleichzeitig konnte aber auch gezeigt werden, dass dadurch die Ausdehnung der Anreicherungsschicht abnimmt (siehe 6.4.4 *An-/Aus-Verhältnis und Vergleich beider Stabilisatoren*). Für den Schaltvorgang heißt das, dass der Drain-Strom stärker durch die Volumenleitfähigkeit beeinflusst wird, während die Besetzungs-Umverteilung durch die Änderungen des Fermi-niveaus wegen der schnellen Besetzung und Entleerung der flachen Akzeptorplätze nur einen geringen Einfluss zeigen sollte.

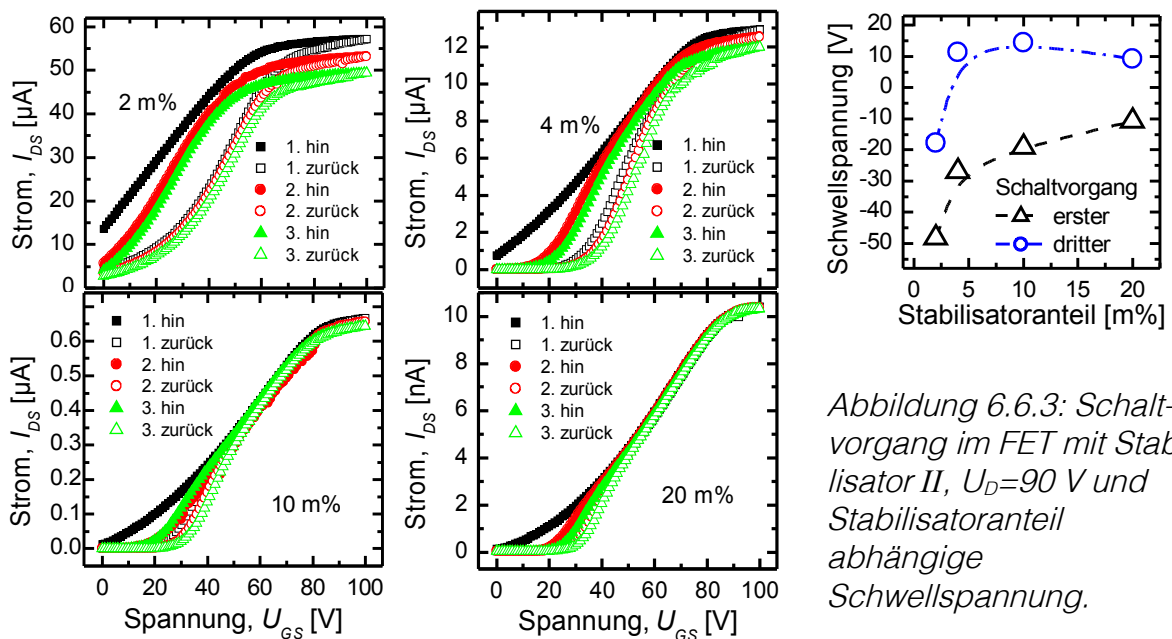


Abbildung 6.6.3: Schaltvorgang im FET mit Stabilisator II, $U_D=90$ V und Stabilisatoranteil abhängige Schwellspannung.

In Abbildung 6.6.3 sind die Schaltvorgänge und die Schwellspannung der FET mit 2, 4, 10 und 20 m% Stabilisator II gezeigt. Es ist für alle Stabilisatoranteile deutlich erkennbar, dass die Volumenleitfähigkeit beim ersten Schaltvorgang den dominierenden Beitrag zum Drain-Strom liefert, wie es für den Stabilisator I nur bei 2 m% der Fall ist [Abbildung 6.6.1]. Aufgrund dieser Tatsache führt auch die Berechnung der Schwellspannung zu sehr kleinen Spannungen. Der Einfluss der Volumenleitfähigkeit geht analog zum Verhalten beim Stabilisator I für den zweiten und dritten Schaltvorgang zurück. Ebenso steigt die Schwellspannung jeweils beim

6 Experimentelle Ergebnisse

zweiten und dritten Schaltvorgang und mit zunehmendem Stabilisatoranteil. Da aber auch für den Stabilisator II in geringem Maße eine Speicherung des Gate-Feldes durch die Umverteilungszeiten der Störstellen auftritt, ist ab 10 m% für den dritten Schaltvorgang eine sehr kleine Abnahme der Schwellspannung zu beobachten.

Während die Volumenleitfähigkeit für beide Stabilisatoren jeweils bis zum dritten Schaltvorgang abnimmt, ist der Hysterese der Kennlinien der Effekt der Gate-Feld Speicherung überlagert, welcher zwar mit zunehmendem Stabilisatoranteil skaliert, aber von den vorausgegangenen Schaltvorgängen unabhängig zu sein scheint. Wie bereits beschrieben, erfolgt bei niedrigen Gate-Spannungen eine Entladung der Grenzschichtkapazität. Die für die Entladung verantwortlichen elektrischen Felder sind denen der Aufladung mit steigender positiver Gate-Spannung entgegengesetzt. Scheinbar reicht das entgegengesetzte elektrische Feld aus, um für jeden Schaltvorgang annähernd ähnliche Verhältnisse im Akkumulationskanal zu erzeugen, während die anfängliche Volumenleitfähigkeit nicht wiederhergestellt werden kann. Eben dieser Zusammenhang zeigt sich auch für die IU-Kennlinien einer Widerstandsprobe in Abbildung 6.6.4. Gezeigt ist hier, wie durch eine sehr lange Verzögerungszeit von 10 s beim Durchlauf der Spannung einer IU-Kennlinienmessung der Strom auf das mehr als doppelte beim Durchgang II ansteigt. Da für den raumladungsbegrenzten Strom das Fermi-niveau an der Ladungsträger injizierenden Seite mit Anhebung der Spannung steigt und damit mehr Donatoren ionisiert werden, bleiben diese zusätzlichen Ladungsträger bis zum Durchgang II erhalten, obwohl die Probe zwischenzeitlich mit einer Vorspannung von 0 V entladen wurde. Erst durch Umpolung beim umgekehrten III. Durchlauf der IU-Kennlinie, kann das in der Schicht gespeicherte Ladungsprofil umgekehrt werden, wie sich durch den IV. Durchlauf zeigt, der dem I. Durchlauf ähnlich ist. Eben solche Effekte wurden für ZnO auch von Murphy et al. und Solbrand et al. beobachtet [Murphy2006] [Solbrand2000].

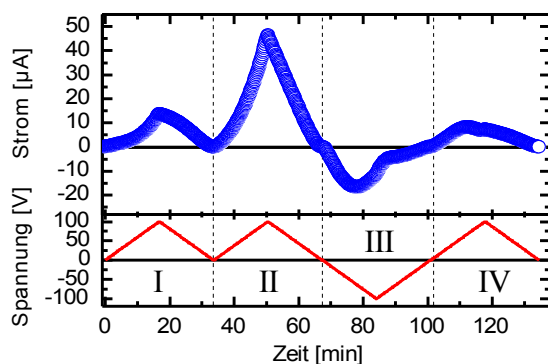


Abbildung 6.6.4: Zeitaufgelöste IU-Kennlinie für positiven Durchlauf I, II und VI, sowie III Umladung durch negativen Umlauf. Die Verzögerungszeit zwischen den inkrementellen Potenzialstufen von einem Volt beim Spannungsdurchlauf beträgt 10 s.

6.6 Zeitverhalten des Schaltvorgangs im Feldeffekttransistor

Da sich das Schaltverhalten im nanopartikulären ZnO Feldeffekttransistor für jeden Schaltvorgang hauptsächlich wegen einer veränderten Volumenleitfähigkeit ändert, ist für die Herstellung schnell schaltender Transistoren die Schichtdicke auf die maximale Breite der Anreicherungszone zu reduzieren. Die erforderliche Schichtdicke ergibt sich aus der minimalen Kapazität der Raumladungszone einer Kapazitätsprobe nach Gleichung 4.3.1 und berechnet sich mit den Werten aus Abbildung 6.6.5 zu 50-60 nm. Die in dieser Arbeit verwendeten Schichtdicken betragen durchweg das Drei- bis Fünffache.

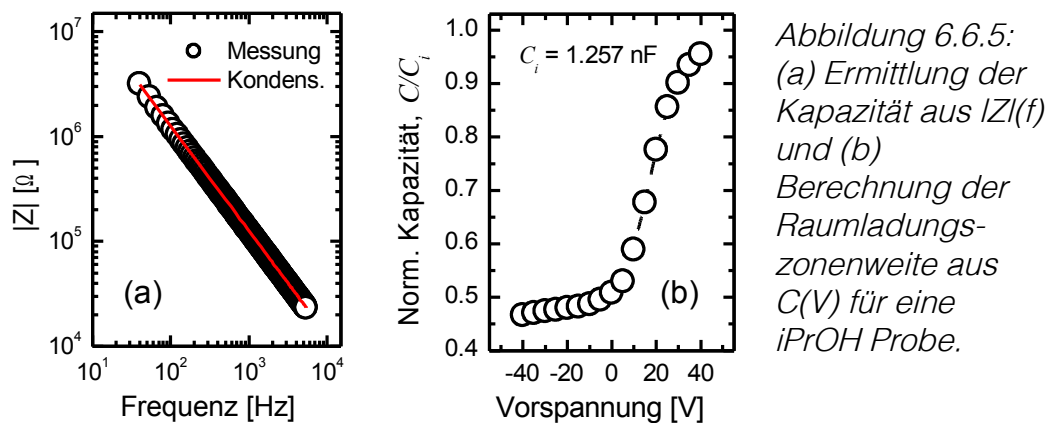


Abbildung 6.6.5:
(a) Ermittlung der Kapazität aus $|Z|(f)$ und (b) Berechnung der Raumladungszonenweite aus $C(V)$ für eine *iPrOH* Probe.

Obwohl mit einer an die Ausdehnung des Anreicherungskanals angepassten Schichtdicke die Speichereffekte im Volumen der Schicht verkleinert werden könnten, spielen die Speichereffekte in der Grenzschicht immer noch eine Rolle für das Zeitverhalten des Transistors. Die Ladungsspeicherung an der Grenzschicht ist zwar konstant und führt lediglich zu einer reproduzierbaren Hysterese, doch ist diese, bedingt durch die Tiefe der Akzeptorenniveaus, durch Bestrahlung mit Umgebungslicht beeinflussbar. Die Lichtabhängigkeit der Ladungsspeicherung an der Grenzflächenkapazität wird in 6.2.3 *Lichtempfindlichkeit der Halbleiterschicht* behandelt.

Abgesehen von der Lichtempfindlichkeit lässt sich für den Transistor trotz der Hystereseeffekte eine Einschaltsschwelle definieren, die eine vergleichsweise hohe Schaltfrequenz in digitalen Schaltungen zulässt. Wird bei konstanter Drain-Spannung von 90 V die Gate-Spannung stufenweise zwischen $U_G = 0$ V und $U_G = 100$ V variiert, wie in Abbildung 6.6.6 dargestellt, so lässt sich außer eines unsteten Drain-Stromes bei konstanter Gate-Spannung, ein sehr schnelles Schalten erkennen.

6 Experimentelle Ergebnisse

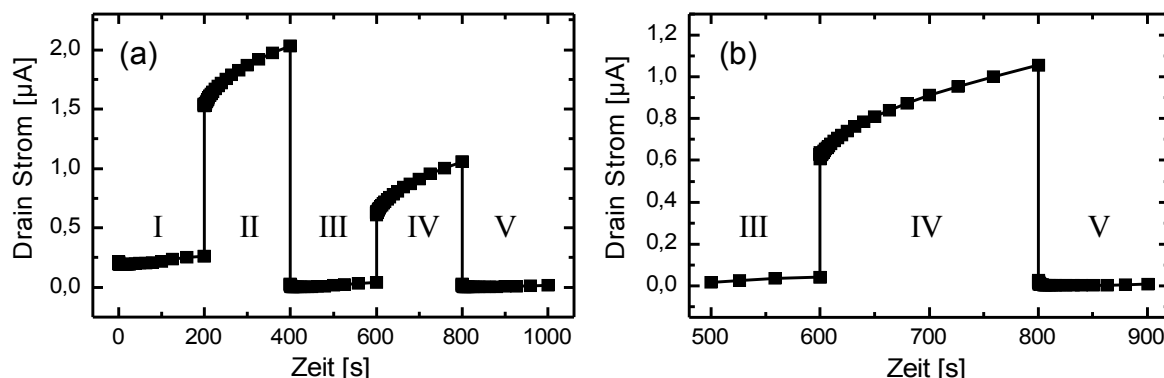


Abbildung 6.6.6: Zeitaufgelöster Drain-Strom eines FET mit 10 m% Stabilisator I bei gepulster Gate-Spannung mit einer Pulsdauer von 200 s und einer konstanten Drain-Spannung von 90 V. (a) mit Anfangsverhalten für den ersten Puls (Bereich I und II) und (b) vergrößerte Darstellung des Drain-Stromes im Pulsbetrieb (Bereiche ab III).

In Abbildung 6.6.6(a) ist zu sehen, dass der erste Schaltimpuls im ausgeschalteten (Bereich I), wie auch im eingeschalteten Transistor (Bereich II) einen im Vergleich zum folgenden Verlauf höheren Drain-Strom aufweist. Dieses Verhalten wurde weiter oben dem parasitären Strom durch das Volumen der Schicht zugesprochen, welcher für die darauffolgenden Schaltvorgänge nach der Verarmung der ZnO Schicht verschwindet. In der vergrößerten Darstellung in Abbildung 6.6.6(b) ist die Reaktion des Drain-Stromes auf einen Gate-Spannungspuls nach dem ersten Schaltvorgang dargestellt. Da hier das minimale Abtastintervall der Strommessung 2 ms beträgt und nach dem Einschalten des Gate-Feldes der Drain-Strom unmittelbar gemessen wird, kann eine solche Flanke auf jeden Fall bei 500 Hz erreicht werden. Für diese Schaltfrequenz lässt sich ein An/Aus-Verhältnis von ca. zwei Größenordnungen erreichen, wenn der erste Schaltvorgang vernachlässigt wird. Ansonsten ergibt sich ein Verhältnis von lediglich einem Faktor zwei. Der parasitäre Stromanteil durch das Volumen der Schicht und der dadurch entstehende zusätzliche Einschaltstrom kann in diesem FET nicht vernachlässigt werden, dafür ist die Schichtdicke etwa um das Fünffache zu groß. Außerdem beeinflusst der Stabilisator das Verhalten der Ladungsspeicherung, was zur Hysterese der Transferkennlinie und zu einem nicht konstanten Drain-Strom führt.

7 Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte erfolgreich die Herstellung und die Funktionsweise von Feldeffekttransistoren mit einer aus der Flüssigphase prozessierten Halbleiterschicht gezeigt werden. Die hierzu verwendete Dispersion wurde aus großtechnisch erzeugtem, handelsüblichen nanopartikulären Zinkoxid Pulver und Stabilisator hergestellt. Es konnten die Parameter Schichtrauheit, Leitfähigkeit des Stabilisators und die Zinkoxid Oberflächendefekte als maßgeblich für die Leistung der Transistoren identifiziert werden. Ebenso wurde gezeigt, wie über den Dispergierprozess und die Art und Menge des hierzu verwendeten Stabilisators diese Parameter beeinflusst und optimiert werden können.

Als neue Methode, um ZnO Nanopartikel aus der Flammenpyrolyse als aktive Halbleiterschicht in FETs zu verwenden, wurde der Einsatz von Stabilisatoren gezeigt, um die große Anzahl an Oberflächendefekten zu passivieren. Hierbei wurde die kovalente Bindung der Stabilisatormoleküle an die Oberflächenzinkatome der ZnO Nanopartikel als wesentlicher Passivierungsmechanismus vorgeschlagen.

Es wurde festgestellt, dass der Einsatz eines Stabilisators zwar für die Stabilisierung der Dispersion, für die Morphologie der aufgeschleuderten Schichten und für die Passivierung von Oberflächendefekten hilfreich ist, aber sein Verbleib in der Halbleiterschicht auch negative Auswirkungen auf die Feldeffekt-Beweglichkeit hat. Die negative Wirkung entsteht durch den elektrischen Widerstand, den der Stabilisator zwischen den Nanopartikeln erzeugt. Es gibt demnach zwei Möglichkeiten, die Feldeffekt-Beweglichkeit weiter zu steigern.

Erstens, es wird ein Stabilisator mit höherer Leitfähigkeit eingesetzt. In diesem Fall ist der maximale Anteil an Stabilisator auf ein Maß begrenzt, bei dem kein Perkolationspfad über den Stabilisator selbst einen parasitären Strom durch den Transistor erzeugen kann. Zusätzlich muss der Stabilisator weiterhin die Eigenschaften haben, die Dispersion zu stabilisieren und die Oberflächendefekte der ZnO Partikel zu passivieren. Denkbar wäre deshalb auch ein Stabilisator, der zwar eine geringe Leitfähigkeit hat, um den parasitären Strom gering zu halten, aber aufgrund seiner geringen Molekülgröße leicht durchtunnelt werden kann. Um nach diesen Kriterien einen besser geeigneten Stabilisator zu finden, kommen zum Beispiel Photoelektronenspektroskopische (PES) Messmethoden in Frage, die die Bindungs- und Ladungstransfer-Eigenschaften untersuchen. Diesen Ansatz verfolgten zum Beispiel Hövel et al. für die Untersuchung von Pyridin (C_5H_5N) an ZnO Oberflächen

7 Schlussfolgerung und Ausblick

[Hovel2000]. Des Weiteren kommen Photolumineszenz- (PL) und Infrarotabsorptionsmessungen in Frage, wie sie zum Beispiel bei Djurišić et al. und Liufu et al. eingesetzt wurden [Djurisic2004] [Liufu2004].

Zweitens, der Stabilisator wird nach der Schichtbildung aus der Schicht entfernt. In diesem Fall können die hier verwendeten ZnO Partikel mit unspezifischen Oberflächen nicht eingesetzt werden, da über ihre Oberflächendefekte, die ohne den Stabilisator nicht passiviert sind, die thermische Ladungsträgerkonzentration der Halbleiterschicht für den Einsatz in Feldeffekttransistoren ungeeignet wäre. Eine mögliche Alternative ist die Verwendung von Zinkoxid Nanostrukturen mit definierten Kristalloberflächen, die eine vergleichsweise geringe Dichte an Oberflächendefekten aufweisen und deren Herstellungsmethoden Gegenstand aktueller Forschung sind [Pan2009] [Tanemura2008] [Vayssieres2006]. Ungeachtet der elektrischen Eigenschaften, erfordert die Entfernung des Stabilisators das Ausheizen, oder Waschen der Proben [Sun2006], was wiederum eine Beschränkung für die Substratmaterialien hinsichtlich Temperatur- oder chemischer Stabilität bedeuten kann.

Zusätzlich zur Optimierung des Stabilisators, kann die Morphologie der nanopartikulären Schichten verbessert werden, wenn effektivere Dispergiermethoden zum Einsatz kommen. In dieser Arbeit wurde zu Gunsten der Vergleichbarkeit der Proben, stets mit Hilfe von hochenergetischem Ultraschall dispergiert. Dass allein der Einsatz einer Rotationsmühle die Morphologie der Schichten wesentlich ändert, wurde über die Messung der Packungsdichte in Abbildung 5.9 [Kapitel 5 *Material und Herstellung*] gezeigt. Hier konnte nur durch eine andere Dispergiermethode die Packungsdichte von 0,19 auf 0,36 fast verdoppelt werden.

Neben der Rotationsbeschichtung, als Modellprozess für das Auftragen der Halbleiterschichten, ist das Drucken über Tintenstrahl- oder Siebdruckverfahren die konsequente Weiterentwicklung der Experimente. Für die Adaption der Dispersionen an die jeweiligen Druckverfahren ist die Optimierung der rheologischen Eigenschaften der Dispersion unumgänglich. Damit dies nicht ungeachtet der elektrischen Eigenschaften der Halbleiterschichten geschieht, sind die Erkenntnisse dieser Arbeit von grundlegender Bedeutung. Mit speziell auf die elektrische Verwendung zugeschnittenen Produktionsverfahren der nanopartikulären ZnO Pulver und maßgeschneiderten Stabilisatoren, die eine dichte und glatte Halbleiterschicht mit wenigen Oberflächendefekten erzeugen, wird das Drucken von atmosphärisch stabilen und transparenten n-Halbleitern und deren Einsatz in gedruckten Schaltkreisen möglich.

8 Literaturverzeichnis

- [Afzaal2007] M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien, *Preparation of zinc containing materials*, New Journal Of Chemistry, **31**, 2029-2040 (2007)
- [Ahles2004] M. Ahles, R. Schmechel, H. v. Seggern, *n-type organic field-effect transistor based on interface-doped pentacene*, Applied Physics Letters, **85**, 4499-4501 (2004)
- [Allard2008] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Organic Semiconductors for Solution-Processable Field-Effect Transistors (OFETs)*, Angewandte Chemie International Edition, **47**, 4070-4098 (2008)
- [Ashcroft2001] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg (2001)
- [Atkins2002] P. W. Atkins, A. Höpfner, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH (2002) ISBN-13: 978-3527302369
- [Babincova2008] M. Babincova, V. Altanerova, C. Altaner, C. Bergemann, P. Babinec, *In vitro analysis of cisplatin functionalized magnetic nanoparticles in combined cancer chemotherapy and electromagnetic hyperthermia*, Ieee Transactions On Nanobioscience, **7**, 15-19 (2008)
- [Banerjee2005] A. N. Banerjee, K. K. Chattopadhyay, *Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films*, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, **50**, 52-105 (2005)
- [Barsan2003] N. Barsan, U. Weimar, *Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity*, Journal Of Physics-Condensed Matter, **15**, R813-R839 (2003)
- [Berber2005] M. Berber, V. Bulto, R. Kliss, H. Hahn, *Transparent nanocrystalline ZnO films prepared by spin coating*, Scripta Materialia, **53**, 547-551 (2005)
- [Brehm2006] J. U. Brehm, M. Winterer, H. Hahn, *Synthesis and local structure of*

8 Literaturverzeichnis

- doped nanocrystalline zinc oxides*, Journal of Applied Physics, **100**, 064311 (2006)
- [Brooks1951] H. Brooks, *Scattering By Ionized Impurities In Semiconductors*, Physical Review, **83**, 879-879 (1951)
- [Bubel2009] S. Bubel, D. Nikolova, N. Mechau, H. Hahn, *Influence of Stabilizers in ZnO nanodispersions on FET device performance*, Journal Of Applied Physics, **105**, (2009)
- [Buehrer1927] T. F. Buehrer, W. E. Roseveare, *The free energy of Auric Oxide as determined from measurements of the Gold-Auric Oxide Electrode*, Journal Of The American Chemical Society, **49**, 1989 (1927)
- [Bueno2008] P. R. Bueno, J. A. Varela, E. Longo, *SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature*, Journal Of The European Ceramic Society, **28**, 505-529 (2008)
- [Chang2008] S. S. Chang, A. B. Rodriguez, A. M. Higgins, C. Liu, M. Geoghegan, H. Siringhaus, F. Cousin, R. M. Dalgleish, Y. Deng, *Control of roughness at interfaces and the impact on charge mobility in all-polymer field-effect transistors*, Soft Matter, **4**, 2220-2224 (2008)
- [Chen2005] M. X. Chen, *Printed electrochemical devices using conducting polymers as active materials on flexible substrates*, Proceedings Of The Ieee, **93**, 1339-1347 (2005)
- [Chiu2009] S. P. Chiu, Y. H. Lin, J. J. Lin, *Electrical conduction mechanisms in natively doped ZnO nanowires*, Nanotechnology, **20**, 015203 (2009)
- [Clarke1999] D. R. Clarke, *Varistor ceramics*, Journal Of The American Ceramic Society, **82**, 485-502 (1999)
- [Coen1980] R. W. Coen, R. S. Muller, *Velocity of surface carriers in inversion layers on silicon*, Solid-State Electronics, **23**, 35-40 (1980)
- [Cullity2001] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Prentice Hall (2001) ISBN-13: 978-0201610918
- [Dasgupta2008] S. Dasgupta, S. Gottschalk, R. Kruk, H. Hahn, *A nanoparticulate indium tin oxide field-effect transistor with solid electrolyte gating*,

- Nanotechnology, **19**, 435203-435209 (2008)
- [Djurisic2004] A. B. Djurisic, W. C. H. Choy, V. A. L. Roy, Y. H. Leung, C. Y. Kwong, K. W. Cheah, T. K. Gundu Rao, W. K. Chan, H. Fei Lui, C. Surya, *Photoluminescence and Electron Paramagnetic Resonance of ZnO Tetrapod Structures*, *Advanced Functional Materials*, **14**, 856-864 (2004)
- [Djurisic2006] A. B. Djurisic, Y. H. Leung, *Optical properties of ZnO nanostructures*, *Small*, **2**, 944-961 (2006)
- [Ellmer2008] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide*, Springer Series in Materials Science (2008) ISBN 978-3-540-73611-0
- [Exarhos2007] G. J. Exarhos, X. D. Zhou, *Discovery-based design of transparent conducting oxide films*, *Thin Solid Films*, **515**, 7025-7052 (2007)
- [Fan2004] F. Zhiyong, W. Dawei, C. Pai-Chun, T. Wei-Yu Tseng, G. L. Jia, *ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property*, *Applied Physics Letters*, **85**, 5923-5925 (2004)
- [Franke2006] M. E. Franke, T. J. Koplín, U. Simon, *Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter?*, *Small*, **2**, 301 (2006)
- [Geistlinger1993] H. Geistlinger, *Electron theory of thin-film gas sensors*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **17**, 47-60 (1993)
- [Gokden2008] S. Gökden, *Scattering mechanisms in InN*, *Chinese Journal Of Physics*, **46**, 145-152 (2008)
- [Gould1981] R. D. Gould, M. S. Rahman, *Power-law currents in some ZnO-Sn composite materials*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **14**, 79-89 (1981)
- [Hikov2008] T. Hikov, A. Rittermeier, M. B. Luedemann, C. Herrmann, M. Muhler, R. A. Fischer, *Preparation of ZnO colloids by pyrolysis of [(MeZnOPr)-Pr-i](4) in the presence of hexadecylamine and probing the surface chemistry of the nanoparticles by CO/CO₂ adsorption studies followed by FTIR*, *Journal Of Materials Chemistry*, **18**, 3325-3331 (2008)
- [Hovel2000] S. Hovel, C. Kolczewski, M. Wuhn, J. Albers, K. Weiss, V. Staemmler, C. Woll, *Pyridine adsorption on the polar ZnO(0001)*

8 Literaturverzeichnis

- surface: Zn termination versus O termination*, Journal Of Chemical Physics, **112**, 3909-3916 (2000)
- [Iechi2008] H. Iechi, Y. Watanabe, H. Yamauchi, K. Kudo, *Characterization of Zinc Oxide and Pentacene Thin Film Transistors for CMOS Inverters*, IEE Transactions On Electronics, **E91C**, 1843-1847 (2008)
- [Ismail2001] B. Ismail, M. Abaab, B. Rezig, *Structural and electrical properties of ZnO films prepared by screen printing technique*, Thin Solid Films, **383**, 92-94 (2001)
- [Iwata2000] K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, K. Nakahara, H. Takasu, *Improvement of electrical properties in ZnO thin films grown by radical source(RS)-MBE*, PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLIED RESEARCH, **180**, 287-292 (2000)
- [Jagadish2006] C. Jagadish, S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier (2006) ISBN 13: 978-0-08-044722-3, ISBN 10: 0-08-044722-8
- [Jo2008] J. Jo, O. Seo, H. Choi, B. Lee, *Enhancement-mode ZnO thin-film transistor grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Applied Physics Express, **1**, 041202 (2008)
- [Jones2007] F. Jones, F. Leonard, A. A. Talin, N. S. Bell, *Electrical conduction and photoluminescence properties of solution-grown ZnO nanowires*, Journal of Applied Physics, **102**, 014305 (2007)
- [Joshi2004] R. K. Joshi, H. K. Sehgal, *Density of states near Fermi level in PbS nanoparticle films*, Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, **23**, 168-170 (2004)
- [Kaidashev2003] E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern, A. Rahm, H. C. Semmelhack, K. H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, M. Grundmann, *High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition*, Applied Physics Letters, **82**, 3901-3903 (2003)
- [Kato2003] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, T. Yao, *Effect of O/Zn flux ratio on crystalline quality of ZnO films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS SHORT NOTES & REVIEW

- PAPERS, **42**, 2241-2244 (2003)
- [Kishida2006] M. Kishida, Y. Murata, D. Maeda, H. Okado, S. Honda, K. Oura, M. Katayama, *Scanning tunneling spectroscopy study of the ZnO(0001)-Zn surface*, Japanese Journal Of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters, **45**, L39-L41 (2006)
- [Kleinwecht2002] H. Kleinwechter, C. Janzen, J. Knipping, H. Wiggers, P. Roth, *Formation and properties of ZnO nano-particles from gas phase synthesis processes*, Journal Of Materials Science, **37**, 4349-4360 (2002)
- [Klingshirn2007] C. Klingshirn, *ZnO: Material, physics and applications*, Chemphyschem, **8**, 782-803 (2007)
- [Ko2008] S. H. Ko, I. Park, H. Pan, N. Misra, M. S. Rogers, C. P. Grigoropoulos, A. P. Pisano, *ZnO nanowire network transistor fabrication on a polymer substrate by low-temperature, all-inorganic nanoparticle solution process*, Applied Physics Letters, **92**, 154102 (2008)
- [Lagaly1997] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff Darmstadt (1997)
- [Lampert1970] M. A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York and London (1970)
- [Liao2007] L. Liao, H. B. Lu, J. C. Li, C. Liu, D. J. Fu, Y. L. Liu, *The sensitivity of gas sensor based on single ZnO nanowire modulated by helium ion radiation*, Applied Physics Letters, **91**, 173110 (2007)
- [Liu2006] Y.C. Liu, J.H. Hsieh, S.K. Tung, *Extraction of optical constants of zinc oxide thin films by ellipsometry with various models*, Thin Solid Films, **510**, 32-38 (2006)
- [Liufu2004] S. Liufu, H. Xiao, Y. P. Li, *Investigation of PEG adsorption on the surface of zinc oxide nanoparticles*, Powder Technology, **145**, 20-24 (2004)
- [Look1998a] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, W. C. Harsch, *Electrical properties of bulk ZnO*, Solid State Communications, **105**, 399-401 (1998)
- [Maeda2005] K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, T. Fukuda, *Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method*, Semiconductor Science

8 Literaturverzeichnis

- And Technology, **20**, S49-S54 (2005)
- [Mahmood1995] F. S. Mahmood, R. D. Gould, A. K. Hassan, H. M. Salih, *Dc properties of ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **270**, 376-379 (1995)
- [Masala2004] O. Masala, R. Seshadri, *Synthesis routes for large volumes of nanoparticles*, Annual Review Of Materials Research, **34**, 41-81 (2004)
- [Meyer2006] B. Meyer, H. Rabaa, D. Marx, *Water adsorption on ZnO(1010): from single molecules to partially dissociated monolayers*, Physical Chemistry Chemical Physics, **8**, 1513-1520 (2006)
- [Murphy2006] T. E. Murphy, K. Moazzami, J. D. Phillips, *Trap-related photoconductivity in ZnO epilayers*, Journal Of Electronic Materials, **35**, 543-549 (2006)
- [Murphy2007] A. R. Murphy, J. M. J. Frechet, *Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors*, Chemical Reviews, **107**, 1066-1096 (2007)
- [Nagao1971] M. Nagao, *Physisorption Of Water On Zinc Oxide Surface*, Journal Of Physical Chemistry, **75**, 3822 (1971)
- [Nause2005] J. Nause, B. Nemeth, *Pressurized melt growth of ZnO boules*, Semiconductor Science And Technology, **20**, S45-S48 (2005)
- [Navamath2008] R. Navamathavan, C. K. Choi, E. J. Yang, J. H. Lim, D. K. Hwang, S. J. Park, *Fabrication and characterizations of ZnO thin film transistors prepared by using radio frequency magnetron sputtering*, Solid-State Electronics, **52**, 813-816 (2008)
- [Noei2008] H. Noei, H. S. Qiu, Y. M. Wang, E. Loffler, C. Woll, M. Muhler, *The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy*, Physical Chemistry Chemical Physics, **10**, 7092-7097 (2008)
- [Norris2003] B. J. Norris, J. Anderson, J. F. Wager, D. A. Keszler, *Spin-coated zinc oxide transparent transistors*, Journal Of Physics D-Applied Physics, **36**, L105-L107 (2003)
- [Oh2005] D. C. Oh, J. J. Kim, H. Makino, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, H. J. Ko, *Characteristics of Schottky contacts to ZnO:N layers grown by molecular-beam epitaxy*, Applied Physics Letters, **86**, 042110

- (2005)
- [Ohtomo1998] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, *Mg[x]Zn[1-x]O as a II-VI widegap semiconductor alloy*, Applied Physics Letters, **72**, 2466-2468 (1998)
- [Okamura2008] K. Okamura, N. Mechau, D. Nikolova, H. Hahn, *Influence of interface roughness on the performance of nanoparticulate zinc oxide field-effect transistors*, Applied Physics Letters, **93**, 083105 (2008)
- [Osterw2001] U. Osterwalder, H. Luther, B. Herzog, *Über den Lichtschutzfaktor hinaus - neue effiziente und photostabile UVA-Filter*, Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz, **44**, 463-470 (2001)
- [Ozgur2005] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Journal of Applied Physics, **98**, 041301 (2005)
- [Pal2008] B. N. Pal, P. Trottman, J. Sun, H. E. Katz, *Solution-deposited zinc oxide and zinc oxide/pentacene bilayer transistors: High mobility n-channel, ambipolar and nonvolatile devices*, Advanced Functional Materials, **18**, 1832-1839 (2008)
- [Pan2009] C. F. Pan, J. Zhu, *The syntheses, properties and applications of Si, ZnO, metal, and heterojunction nanowires*, Journal Of Materials Chemistry, **19**, 869-884 (2009)
- [Polyak2009] B. Polyak, G. Friedman, *Magnetic targeting for site-specific drug delivery: applications and clinical potential*, Expert Opinion On Drug Delivery, **6**, 53-70 (2009)
- [Redhead1962] P. A. Redhead, *Thermal desorption of gases*, Vacuum, **12**, 203-211 (1962)
- [Ridley1999] B. A. Ridley, B. Nivi, J. Jacobson, M. Joseph, *All-Inorganic Field Effect Transistors Fabricated by Printing*, Science, **286**, 746-749 (1999)
- [Sautter1997] D. Sautter, H. Weinerth, *Lexikon Elektronik und Mikroelektronik*, Springer (1997) ISBN-13: 978-3540621317

8 Literaturverzeichnis

- [Seifried2001] S. Seifried, M. Winterer, H. Hahn, *Nanocrystalline gradient films through chemical vapor synthesis*, Scripta Materialia, **44**, 2165-2168 (2001)
- [Sele2005] C. W. Sele, T. v. Werne, R. H. Friend, H. Sirringhaus, *Lithography-free, self-aligned inkjet printing with sub-hundred-nanometer resolution*, Advanced Materials, **17**, 997 (2005)
- [Shin2008] P. K. Shin, Y. Aya, T. Ikegami, K. Ebihara, *Application of pulsed laser deposited zinc oxide films to thin film transistor device*, Thin Solid Films, **516**, 3767-3771 (2008)
- [Smith1979] R. A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press, London (1979) ISBN 0-521-21824-1
ISBN 0-521-29314-6
- [Sofield1995] C. J. Sofield, A. M. Stoneham, *Oxidation Of Silicon - The Vlsi Gate Dielectric*, Semiconductor Science And Technology, **10**, 215-244 (1995)
- [Solbrand2000] A. Solbrand, K. Keis, S. Sodergren, H. Lindstrom, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Charge transport properties in the nanostructured ZnO thin film electrode - electrolyte system studied with time resolved photocurrents*, Solar Energy Materials And Solar Cells, **60**, 181-193 (2000)
- [Song2008] S. Song, W. K. Hong, S. S. Kwon, T. Lee, *Passivation effects on ZnO nanowire field effect transistors under oxygen, ambient, and vacuum environments*, Applied Physics Letters, **92**, 263109 (2008)
- [Stamop2007] D. Stamopoulos, D. Benaki, P. Bouziotis, S. P. N. Zirogianni, *In vitro utilization of ferromagnetic nanoparticles in hemodialysis therapy*, Nanotechnology, **18**, 495102 (2007)
- [Strobel2006] R. Strobel, A. Baiker, S. E. Pratsinis, *Aerosol flame synthesis of catalysts*, Advanced Powder Technology, **17**, 457-480 (2006)
- [Subram2005] V. Subramanian, J. M. J. Frechet, P. C. Chang, D. C. Huang, J. B. Lee, S. E. Molesa, A. R. Murphy, D. R. Redinger, *Progress toward development of all-printed RFID tags: Materials, processes, and devices*, Proceedings Of The Ieee, **93**, 1330-1338 (2005)
- [Sun2006] B. Q. Sun, H. Sirringhaus, *Surface tension and fluid flow driven self-assembly of ordered ZnO nanorod films for high-performance*

- field effect transistors*, Journal Of The American Chemical Society, **128**, 16231-16237 (2006)
- [Sun2007] B. Q. Sun, R. L. Peterson, H. Sirringhaus, K. Mori, *Low-temperature sintering of in-plane self-assembled ZnO nanorods for solution-processed high-performance thin film transistors*, Journal Of Physical Chemistry C, **111**, 18831-18835 (2007)
- [Sze2007] S. M. Sze, Ng. K. Kwok, *Physics of semiconductor devices*, Wiley (2007)
- [Szyszka2000] B. Szyszka, *Reaktives Magnetronspütern von transparenten und leitfähigen Oxidschichten*, Universität Gießen (2000)
- [Tanemura2008] S. Tanemura, L. Miao, M. Tanemura, F. Y. Ran, Y. G. Cao, H. Y. Yang, S. P. Lau, *Synthesis, Optical Properties and Functional Applications of ZnO Nano-materials: A Review*, IEEE International Nanoelectronics Conference, **1-3**, 58-63 (2008)
- [Tekin2008] E. Tekin, P. J. Smith, U. S. Schubert, *Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles*, Soft Matter, **4**, 703-713 (2008)
- [Valdes1954] L. B. Valdes, *Resistivity Measurements On Germanium For Transistors*, Proceedings Of The Institute Of Radio Engineers, **42**, 420-427 (1954)
- [Vayssieres2006] L. Vayssieres, *Advanced semiconductor nanostructures*, Comptes Rendus Chimie, **9**, 691-701 (2006)
- [Wang2007] C. H. Wang, A. S. W. Wong, G. W. Ho, *Facile Solution Route to Vertically Aligned, Selective Growth of ZnO Nanostructure Arrays*, Langmuir, **23**, 11960-11963 (2007)
- [Yasuda2004] T. Yasuda, Y. Segawa, *Zinc oxide thin films synthesized by metal organic chemical reactions*, physica status solidi (b), **241**, 676-679 (2004)
- [Yuan2004] G. D. Yuan, Z. Z. Ye, L. P. Zhu, J. Y. Huang, Q. Qian, B. H. Zhao, *Gold schottky contacts on n-type ZnO thin films with an Al/Si(100) substrates*, Journal Of Crystal Growth, **268**, 169-173 (2004)

9 Anhang

9.1 Herstellung der Dispersion

Als Basis zur Herstellung der kolloidalen Dispersionen dient nanopartikuläres ZnO Pulver, welches unter der Bezeichnung *VP AdNano[®] ZnO20* von Degussa Evonik bezogen wurde. Es handelt sich dabei um ZnO Pulver aus pyrolytischer Herstellung, ähnlich dem Verfahren, wie es bei Kleinwächter et al. beschrieben ist [Kleinwecht2002]. Eine alternative Methode ist die Gasphasensynthese, wie sie bei Seifried und Brehm beschrieben ist [Seifried2001] [Brehm2006]. Jedoch ist das in dieser Arbeit verwendete Pulver frei von Stabilisatoren und Dotierstoffen. Das Pulver besteht aus Mikrometer großen ZnO Agglomeraten, die sich aus ca. 30 nm großen Nanokristalliten zusammensetzen, wie aus dem Röntgenbeugungs-Diffraktogramm des unbehandelten Pulvers (*Abbildung 5.1*) berechnet wurde. Als Lösungsmittel wird entweder Isopropanol (iPrOH) der Reinheit „für die Spektroskopie“, oder 2-Methoxyethanol (2-MeEtOH) mit der Reinheit „für die Analyse“ verwendet.

Zunächst werden 10 Massenprozent (10 m%) ZnO Pulver im jeweiligen Lösungsmittel suspendiert, wobei sich das prozentuale Massenverhältnis auf die Gesamtmasse aus Lösungsmittel und ZnO bezieht. Die verwendete ZnO Einwaage beträgt 262 mg, was je nach Lösungsmittel etwa 2,4 ml Probenflüssigkeit ergibt. Anschließend wird bei Bedarf ein Stabilisator hinzugefügt, dessen Massenverhältnis sich aus seiner Masse relativ zum eingewogenen ZnO ergibt. Die Suspension wird nun unter Einwirkung von hochenergetischem Ultraschall dispergiert. Der Energieeintrag findet dabei gepulst, mit einem zeitlichen An-/Aus-Verhältnis von 1:1, für zehn Minuten bei einer Leistungsdichte von 240 W/cm² statt. Dabei wird das Probengefäß mit Aluminiumfolie abgedeckt und in einem Bad aus Eiswasser gekühlt, um das Verdunsten des Lösungsmittels zu verhindern. Nach der Ultraschallbehandlung wird die Dispersion in einem 5 ml Glasgefäß gasdicht eingeschlossen und auf einem Magnetrührer bei konstanten 200 Umdrehungen pro Minute und konstanten 25 °C für 24 Stunden gerührt. Anschließend wird die Dispersion abermals für zehn Minuten der oben beschriebenen Ultraschallbehandlung zugeführt und durch einen dem verwendeten Lösungsmittel gegenüber resistenten Glasfilter mit 2,7 Porengröße gefiltert, um die Agglomerate im 10 µm Bereich zu entfernen [siehe *Abbildung 5.5*].

Die Auswahl der Herstellungsparameter für die Rührdauer (24 h) und die Filterporengröße (2,7 μm) ergibt sich nach den Kapiteln *6.5.1 Effekte der Dispersionsfiltrierung* und *6.5.2 Effekte durch stärkeres Dispergieren* zu Gunsten einer hohen FET-Beweglichkeit.

9.2 Herstellung der Dünnschicht

Die Dünnschichten werden mittels Drehschleudern (Spin-Coating) aus der Flüssigphase und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels bei 150 °C hergestellt. Die dafür verwendeten Substrate haben die Abmessungen 1,5 \times 1,5 cm^2 und bestehen aus poliertem Quarzglas für die UV-VIS Spektroskopie, (100) Siliziumsubstraten für XRD und FTIR Messungen, Transistorsubstraten oder klarem Borosilikatglas für alle übrigen Charakterisierungsmethoden.

Die Transistorsubstrate werden aus einseitig polierten, 508 μm dicken, Bor-dotierten Silizium Wafern mit einer Schliffebene bei (100) herausgebrochen. Sie haben einen spezifischen Widerstand von 2.75 $\Omega\text{ cm}$ und eine thermisch gewachsene 200 nm dicke Schicht aus SiO_2 . Das Herausbrechen der quadratischen 2,25 cm^2 großen Substrate findet entlang der Netzebenen (001) und (010), ausgehend von einer mit einem Diamanten zugefügten Kerbe statt. Anschließend wird mit Sandpapier der Körnung 600 (nach CAMI) auf der Rückseite der Substrate die Oxidschicht abgeschliffen. Substrate aus Borosilikatglas werden ebenfalls quadratisch, mit einer Kantenlänge von 1,5 cm, durch Anreißen mit einem Diamantstift aus einem größeren, 0,8 mm dicken Stück herausgebrochen. Quarzglassubstrate wurden bereits laser-geschnitten und beidseitig poliert mit einer Stärke von 1 mm von Präzisions Glas & Optik GmbH (PGO) bezogen.

Nach einfachem Vorspülen in demineralisiertem Wasser, werden die Substrate für 10 min im Ultraschallbad gereinigt. Es folgt eine zwei mal 10 minütige Behandlung in Peroxomonoschwefelsäure (Piranha-Säure), die jeweils aus Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure im Verhältnis 1:2 kurz vorher hergestellt wird. Um die Substrate von ionischen Rückständen zu befreien, werden diese anschließend für 15 min in demineralisiertem Wasser gespült. Im Stickstoffstrom trocken geblasene Substrate werden auf dem Probenstisch der Drehschleuder durch eine Ansaugvorrichtung fixiert und mit ca. 100 μl der jeweiligen Dispersion benetzt. Beschleunigung und Rotations-

9 Anhang

geschwindigkeit des Probentellers sind für alle Dispersionen gleich gewählt und betragen $500 \text{ U/min}\cdot\text{s}^{-1}$ und 3000 U/min . Mit einer Rotationsdauer von 30 s befinden sich nach dem Schleudervorgang keine flüssigen Stellen mehr auf dem Substrat. Die Proben werden nach dem Schichtauftrag auf eine temperierte Heizplatte gelegt, abgedeckt und für 30 min bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt.

Die Temperaturbehandlung ist mit $150 \text{ }^\circ\text{C}$ so gewählt, dass sie einerseits unterhalb der Schmelztemperatur von Polymer substraten, wie zum Beispiel Polyvinylchlorid (PVC), von ca. $180 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt, andererseits ist die Temperatur aber hoch genug, um die verwendeten Lösungsmittel iPrOH und 2-MeEtOH vollständig zu verdampfen. Bei der verwendeten Ausheiztemperatur findet im Übrigen keine Zersetzung der Stabilisatoren I und II statt, wie mit der TGMS Messung in Abbildung 5.6 gezeigt werden konnte.

9.3 Herstellung der elektrischen Kontakte

Außer bei der 4-Punkt Messung werden sämtliche elektrische Kontakte aus Gold oder Aluminium durch thermisch erzeugte Metaldämpfe bei einem Vakuum von ca. 10^{-6} mbar durch eine Schattenmaske abgeschieden und damit gleichzeitig strukturiert. Die Aufdampfkammer wird mit der Probe zunächst auf $7 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ evakuiert und dann der Aufdampfprozess bei einer durchschnittlichen Schichtzuwachs- oder Aufdampftrate von 6 \AA/s gefahren, bis eine Schichtdicke von 100 nm (1 k\AA) erreicht ist. Die Aufdampftrate und die resultierende Schichtdicke werden dabei mit einem Schwingquarz erfasst.

Um die Proben reproduzierbar auf den Masken zu positionieren, wird eine Probenaufnahme aus Polyetheretherketon (PEEK) mit einem Abstandhalter und der Maske über formschlüssige Magnetstifte, wie in Abbildung 9.3.1 gezeigt, verbunden. Der Abstandhalter hat eine Dicke von $100 \text{ }\mu\text{m}$ und die Maske selbst eine Dicke von $150 \text{ }\mu\text{m}$. Beide Teile wurden mittels Laserschneiden aus Edelstahl mit einer Toleranz von $5 \text{ }\mu\text{m}$ von der Firma CADiLAC Laser GmbH gefertigt.

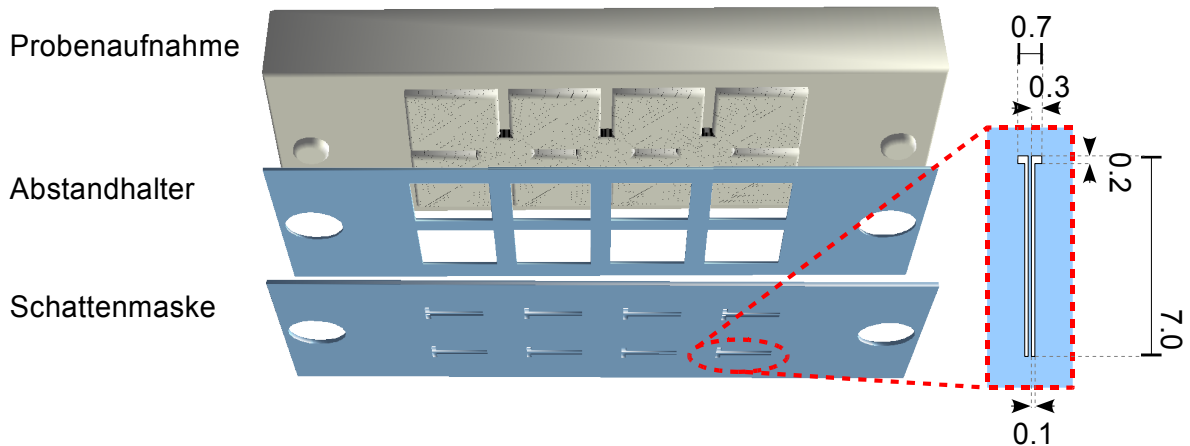


Abbildung 9.3.1: Probenbefestigung in der Aufdampfkammer für acht Proben mit einer Schattenmaske zur Strukturierung von Linienelektroden. Längenangaben in mm.

Nach dem Aufbringen der Metallelektroden auf der nanopartikulären Dünnschicht, wird für Transistorsubstrate, bei denen das Gate aus leitfähig dotiertem Silizium kontaktiert werden soll, ein zweiter Aufdampfschritt benötigt. Vorher werden die Proben an Atmosphäre mit der aktiven Schicht nach unten in ein konkaves Gefäß gelegt und rückseitig mit Sandpapier (600er Körnung) angeschmirligt, mit Wattestäbchen poliert und mit Stickstoff abgeblasen. Anschließend werden sie lose mit der Rückseite auf eine Maske mit quadratischen $13,4 \times 13,4 \text{ cm}^2$ Aussparungen gelegt, in der Aufdampfkammer fixiert und mit 100 nm Aluminium bedampft.

Alle Proben, die zur elektrischen Charakterisierung dienen, werden vor der Messung in der Stickstoff gefüllten Handschuhbox, 24 Stunden in Stickstoffatmosphäre abgelagert, wenn nichts anderes genannt ist. Das Ablagern der Proben in Stickstoff dient dabei der Reproduzierbarkeit, wie in Kapitel 6.2.1 *Einfluss der Atmosphäre* beschrieben.

9.4 Zusammenstellung verwendeter Größen und Fitparameter

Die numerische Ermittlung der Fermienergie im thermischen Gleichgewicht nach Gleichung 3.5.4 für unterschiedlich stark kompensierte exponentiell in der Energie verteilte Donatorzustände ist mit der graphischen Darstellung des Verfahrens in Abbildung 9.4.1 exemplarisch gezeigt.

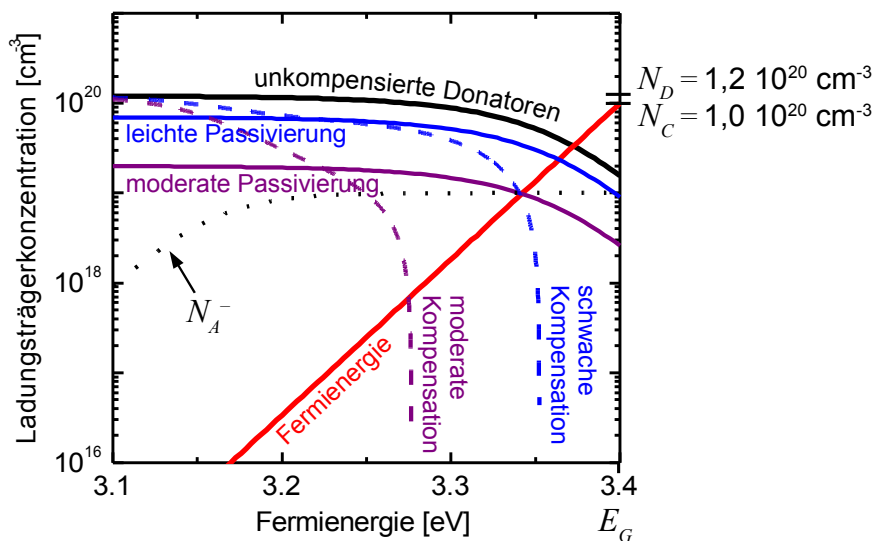


Abbildung 9.4.1:
Graphische
Darstellung zur
Ermittlung der
Fermienergie.

Kompensation mit
dem Akzeptor-
niveau
 $E_A = 260 \text{ meV}$

Die Berechnung der entsprechenden Fermienergie erfolgt dabei über den Schnittpunkt mit der Fermienergie-Geraden (rote Kurve) und der Gleichung, die durch Einsetzen der Fermi-Dirac-Verteilung für jedes einzelne Defektniveau entsteht.

Die Abbildung 9.4.1 enthält die Darstellung der unkompensierten Donatoren, die kontinuierlich in der Energie zwischen Leitungs- und Valenzband verteilt sind. Die angenommene Verteilung entspricht dabei einer Exponentialverteilung mit der Abklingkonstanten $l=2$, die auch aus den IU-Kennlinien des raumladungsbegrenzten Stromes berechnet werden kann. Für die Darstellung der Passivierung wurde die Dichte der Donatorzustände N_D um eine Anzahl N_A an passivierenden Adsorbaten erniedrigt. Die Kurven für die Kompensation enthalten neben der Passivierung zusätzlich einen Subtrahenden, der die Besetzungswahrscheinlichkeit eines flachen Akzeptorzustandes bei $E_A = 260 \text{ meV}$ berücksichtigt. Die Besetzung dieses Zustands ist in Abbildung 9.4.1 mit der schwarzen, gepunkteten Linie dargestellt.

Kurzlebenslauf

Name Simon Bubel geb. Kober
Geburtsdatum 22.02.1979
Geburtsort Hannover
Familienstand Verheiratet

Akademische Laufbahn

Ab Mai 2009 Universität Duisburg-Essen, Fachgebiet Nanostrukturtechnik (NST)
2006 – 2009 Doktorarbeit am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nanotechnologie (INT) und der Technischen Universität Darmstadt, Fachgebiet Nanomaterialien (nm)
Januar 2006 Abschluss als Diplom Ingenieur, Diplomarbeit „Herstellung weißer organischer Leuchtdioden“, Auszeichnung durch die CC-Akademie 2008
1999 – 2006 Studium der Elektrotechnik und Informationstechnik an der Universität Karlsruhe (TH)

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Hahn für die freundliche Aufnahme und Unterstützung in seiner Arbeitsgruppe, die mir ermöglichte von einem breiten Wissensschatz unter den Kollegen und einer hervorragenden technischen Ausstattung zu profitieren.

Mein besonderer Dank gilt meinen Kollegen Dr. N. Mechau und Dr. D. Nikolova für die vielen aufschlussreichen Diskussionen und die tatkräftige Unterstützung bei meinen Vorhaben. Auch möchte ich mich bei Dr. K. Okamura für die technische Unterstützung, vor allem zu Beginn der Arbeit bei der Herstellung der Transistorproben, bedanken.

Des weiteren möchte ich mich gerne bei Herrn Prof. Dr. R. Schmechel bedanken, der mir mit hervorragender fachlicher Expertise und guten Ratschlägen zur Seite stand.

Mein Dank gilt auch der gesamten Arbeitsgruppe *tunable electronics* am Forschungszentrum Karlsruhe (KIT-Nord), die mich jederzeit bei meinen Herausforderungen unterstützt hat und mir freundschaftlich zur Seite stand.