
Dioden und Transistoren auf der Basis von nasschemisch synthetisierten ZnO-Nanopartikeln

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Paul Adrian Mundt aus Seeheim-Jugenheim

1. Gutachten: Prof. Dr. von Seggern 2. Gutachten: Prof. Dr. Rehahn

Tag der Einreichung: 21.07.2017 Tag der Prüfung: 21.12.2017

Februar 2018 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
Fachgebiet
elektronische Materialeigenschaften

Dioden und Transistoren auf der Basis von nasschemisch synthetisierten ZnO-Nanopartikeln

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Paul Adrian Mundt aus Seeheim-Jugenheim

1. Gutachten: Prof. Dr. Heinz von Seggern
2. Gutachten: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Tag der Einreichung: 21.07.2017

Tag der Prüfung: 21.12.2017

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-72499

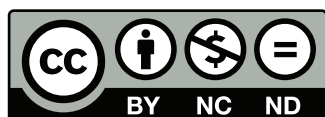
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/72499/>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 08.02.2018

(Paul Adrian Mundt)



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Halbleiter	3
2.1.1	Anorganische Halbleiter	4
2.1.2	Organische Halbleiter	6
2.2	Halbleiter im Kontakt	6
2.2.1	Schottky-Kontakt	7
2.2.2	Tunnelkontakt	8
2.3	Halbleiter-Bauteile	9
2.3.1	Dioden	9
2.3.2	Transistoren	13
2.4	Materialien	18
2.4.1	Zinkoxid	18
2.4.2	Organische n-Typ Halbleiter	19
2.5	Charakterisierungsmethoden	21
3	Experimentelle Grundlagen	29
3.1	Herstellung der ZnO Nanopartikel	29
3.2	Nachbehandlung der organischen Moleküle	30
3.3	Bauteilherstellung	32
3.3.1	Dioden	33
3.3.2	Transistoren	34
4	Ergebnisse & Diskussion	37
4.1	ZnO Nanopartikel - Allgemeine Charakterisierung	37
4.1.1	TGA - Ergebnisse	37
4.1.2	XRD - Ergebnisse	39
4.1.3	DLS - Ergebnisse	41
4.1.4	SEM/AFM - Ergebnisse	42
4.1.5	Optische Eigenschaften	45
4.2	ZnO-Dioden	49
4.2.1	Au ZnO(NP) Al-Dioden	50

4.2.2	Vergleich ZnO(NP)/ZnO(SP)	51
4.2.3	Theoretische Betrachtung der ZnO(SP)-Diode	57
4.2.4	Theoretische Betrachtung der ZnO(NP)-Diode	59
4.2.5	Experimentelle Überprüfung des Einflusses der Grenzfläche	66
4.3	ZnO-Transistoren	68
4.3.1	ZnO-Nanopartikel in Methanol	68
4.3.2	Leitfähigkeitsmechanismus in ZnO	76
4.3.3	ZnO Nanopartikel in Wasser	82
4.3.4	ZnO Nanopartikel in chlorhaltigen Lösungsmitteln	86
4.3.5	Einfluss von Chlor	88
4.4	Organische Halbleiter	97
4.4.1	Organische n-Typ-Halbleiter	97
4.5	Kombinierte Bauteile	100
4.5.1	ZnO(NP) kombiniert mit PDIF-CN ₂	100
4.5.2	ZnO(NP) kombiniert mit HFDPPP	101
5	Zusammenfassung	105
	Abbildungsverzeichnis	109
	Tabellenverzeichnis	113
	Verwendete Symbole und Abkürzungen	115
	Literaturverzeichnis	119
	Danksagung	131
	Lebenslauf	133
	Publikationen	135

1 Einleitung

Die ersten Feststoff-Transistoren wurden in den Bell Laboratorien von John Bardeen und Walter Brattain im Jahr 1947 entwickelt [1] und die erste Arbeit über Leuchtdioden (Light Emitting Diode-LED) im Jahr 1962 von James R. Biard und Gary E. Pittman publiziert [2]. Seitdem sind elektronische Bauteile Gegenstand des täglichen Lebens und unter anderem verbaut in Personal Computern, Fernsehern und Mobiltelefonen. In den letzten 10 Jahren ist diese Verflechtung immer weiter vorangeschritten. Spätestens mit der Entwicklung von Smartphones und Tablets tragen wir Halbleiter-basierte Bauteile rund um die Uhr bei uns. Mit diesem veränderten Nutzungsverhalten haben sich auch die Anforderungen an die Bauteile geändert. Vor allem eine geringe Betriebsspannung und damit verbundene hohe Akku-Laufzeiten sowie eine kostengünstige Herstellung sind immer wichtigere Parameter geworden.

Die Entwicklung druckbarer Elektronik, wie z.B. organischer Halbleiter, anorganischer Präkursoren oder nanopartikulärer Dispersionen, bietet die Möglichkeit, Halbleiter-basierte Bauteile mit niedrigen Produktionskosten herzustellen. Darüber hinaus hat die druckbare Elektronik das Potenzial, die Anwendungsmöglichkeiten für elektronische Bauteile enorm zu erweitern. So können flexible Substrate bedruckt werden, die dann als faltbare oder aufrollbare Displays kompaktere Mobiltelefone ermöglichen. Samsung zeigte bereits 2013 auf der "Consumer Electronics Show" (CES) ein flexibles Display, dessen Technologie dann im Modell "Galaxy Note Edge" im Jahr 2015 verwendet wurde. Letztes Jahr zeigte das Unternehmen zudem ein aufrollbares AMOLED-Display (Active Matrix Organic Light Emitting Diode) auf der "Display Week 2016" in San Francisco (Abb. 1.1).



Abb. 1.1: Prototyp eines aufrollbaren Displays, vorgestellt von Samsung auf der "Display Week 2016" in San Francisco [3].

Mit der Möglichkeit, flexible Substrate zu beschichten, erweitern sich auch die Anforderungen an die Halbleitermaterialien. Die normalerweise hohen Prozesstemperaturen müssen an die thermische Stabilität der Substrate angepasst sein. Genau hier besteht der Vorteil der nanopartikulären Dispersionen. Anders als bei der Präkursor-Route ist das anorganische Halbleitermaterial schon in der druckbaren Lösung

präsent und muss nicht durch einen thermischen Prozess geformt werden. In der Literatur werden Zinkoxid-Nanopartikel (ZnO(NP)) z.B. als Injektionsschicht bei Leuchtdioden [4] oder als Ejektionsschicht bei Solarzellen [5, 6] verwendet. Mashford et al. z.B. analysierten den Einfluss der ZnO(NP) auf die I-U-Kennlinien von nasschemisch produzierten CdSe/ZnS-LEDs [7]. Dazu untersuchten sie LEDs mit und ohne ZnO(NP)-Injektionsschicht und beobachteten einen Rückgang der Einsatzspannung, wenn ZnO(NP) verwendet wurden. Ein weiteres Beispiel ist durch die Arbeit von Mbule et al. gegeben, die den Einfluss verschiedener ZnO(NP)-Ejektionschichten auf die Performance von organischen Solarzellen untersuchten [8]. Sie fanden dabei eine Abhängigkeit der Kennwerte von der Partikel-Morphologie. Dies sind nur zwei von vielen Arbeiten, die einen Einfluss der ZnO(NP) auf die Bauteilperformance beobachten. Oft ist der Schichtaufbau jedoch sehr komplex und beinhaltet mehrere aufeinanderfolgende Schichten, was eine gezielte Analyse der Ursachen erschwert.

Die oben beschriebenen Arbeiten verwenden die ZnO(NP)-Dispersionen nicht zur Herstellung der aktiven Schicht, sondern als Injektions- bzw. Ejektionsschicht zwischen den Elektroden und dem aktiven Material. In Dünnschicht-Transistoren (Thin Film Transistors-TFT) besteht die aktive halbleitende Schicht aus ZnO(NP), sie stellen somit eine andere Anwendungsmöglichkeit von nanopartikulären Dispersionen dar. Jun et al. zeigten einen ZnO(NP)-basierten TFT auf dem flexiblen Substrat Polyethersulfon (PES), wobei die Prozesstemperaturen 200°C nicht überstiegen [9]. Die Mobilität solcher TFTs war gering und betrug $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Genau hier liegt der große Nachteil nanopartikulärer Systeme. Da das Halbleitermaterial schon in Dispersion vorliegt, ist auch die Dichte der späteren Schicht durch den partikulären Charakter beeinflusst. Zwischen den Partikeln bilden sich Poren, die nicht oder nur begrenzt zum Stromtransport des Bauteils beitragen.

Die vorliegende Arbeit behandelt dieses Problem der ZnO(NP)-Dispersionen anhand von zwei Bauteilarten (Dioden und TFTs) und ist in drei Teile gegliedert. Zunächst werden die ZnO(NP) hinsichtlich ihrer Morphologie und ihrer optischen Eigenschaften untersucht. Im zweiten Teil werden Metall|ZnO(NP)|Metall-Dioden hergestellt und charakterisiert. Dies geschieht, um die Effekte der Nanopartikel auf die Dioden-Kennlinien isoliert ohne andere aktive Schichten zu analysieren. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf den Grenzflächen zwischen den ZnO(NP) und den Elektroden. Dort haben die bereits angesprochenen Poren einen überraschenden Einfluss auf die Kennlinie. Im letzten Teil werden die ZnO(NP) in TFTs als aktive Halbleiter-Schicht zuerst als reine ZnO(NP)-Schicht und anschließend kombiniert mit organischen Halbleitern verwendet. Bei der reinen ZnO(NP)-Dispersion wird der Einfluss des Dispersionsmediums auf den Leitungsmechanismus der TFTs untersucht. Der Fokus liegt dabei auf Lösungsmitteln, die auch mit den verwendeten organischen Halbleitern kompatibel sind. Daran anschließend werden ZnO(NP)-TFTs und die organischen Halbleiter mit dem Ziel kombiniert, den negativen Effekt der Poren auf die Bauteilperformance abzuschwächen.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt die relevanten physikalischen Konzepte, die dieser Arbeit zugrunde liegen. Zunächst wird auf die Materialklassen der Halbleiter, Leiter und Isolatoren eingegangen, um dann die Unterschiede zwischen organischen und anorganischen Halbleitern näher zu betrachten. Für die später untersuchten Bauteile ist das Verhalten der Halbleiter im Kontakt mit den Elektrodenmaterialien von entscheidender Bedeutung. In dieser Arbeit wird hier zwischen Schottky- und Tunnelkontakt unterschieden. Die Grundlagen der in dieser Arbeit behandelten Bauteile werden erklärt und abschließend die verwendeten Materialien sowie die Charakterisierungsmethoden vorgestellt.

2.1 Halbleiter

Aus elektrischer Sicht werden Materialien allgemein in drei Arten unterschieden: Leiter, Halbleiter und Isolatoren. Alle drei sind wichtig, um integrierte Schaltungen, wie wir sie in unserem täglichen Leben kennen, zu realisieren. Leiter, in der Regel Metalle, werden energetisch durch die Austrittsarbeit (Φ) beschrieben. Diese gibt den energetischen Abstand vom Vakuumniveau E_{vac} zum ersten besetzten Zustand bei einer Temperatur von 0 K an und wird auch Fermienergie E_F genannt (Abb. 2.1 a). Bei 0 K sind laut Definition alle Zustände unterhalb dieser Energie besetzt, in Abb. 2.1 schwarz dargestellt. Alle Zustände oberhalb E_F sind unbesetzt und in Abb. 2.1 als weiße Kästen angedeutet. Elektronen, welche in einem Leiter energetisch nah an dieser Fermienergie lokalisiert sind, benötigen nur eine geringe Energie um in einen unbesetzten Zustand zu gelangen. In diesem sind sie dann frei beweglich und können so zum makroskopischen Stromfluss beitragen. Metalle zeichnen sich durch einen kleinen elektrischen Widerstand aus, der aufgrund von Streuprozessen an Gitterschwingungen (Phononen) mit steigender Temperatur zunimmt. Halbleiter besitzen zwischen den besetzten Zuständen (auch Valenzband (VB) genannt) und den unbesetzten Zuständen (auch Leitungsband (LB) genannt) einen Bereich, in dem keine Zustände existieren. Dieser Bereich zwischen Valenzbandkante E_V und Leitungsbandkante E_L wird Bandlücke E_G genannt. In Abb. 2.1 b sind Leitungsband und Valenzband eines Halbleiters schematisch dargestellt. Ladungsträger müssen mindestens mit der Energie der Bandlücke angeregt werden, um in einen freien Zustand zu gelangen, in dem sie beweglich sind. Abhängig vom Halbleitermaterial variiert die Bandlücke zwischen 0,66 eV [10, 11] bei Germanium und 3,3 eV [12] bei ZnO. Der prominenteste Halbleiter ist Silizium mit einer Bandlücke von 1,12 eV [13, 14]. Aufgrund der relativ geringen Bandlücke können Elektronen thermisch ins Leitungsband gehoben werden. Ein Halbleiter zeichnet sich deshalb durch einen temperaturabhängigen Widerstand aus, der mit steigender Temperatur kleiner wird. Von Isolatoren oder Dielektrika (Abb. 2.1 c) wird gesprochen, wenn die Bandlücke einen Wert weit über 4 eV annimmt und keine Anregung von Elektronen in einen unbesetzten Leitungsbandzustand bei Raumtemperatur

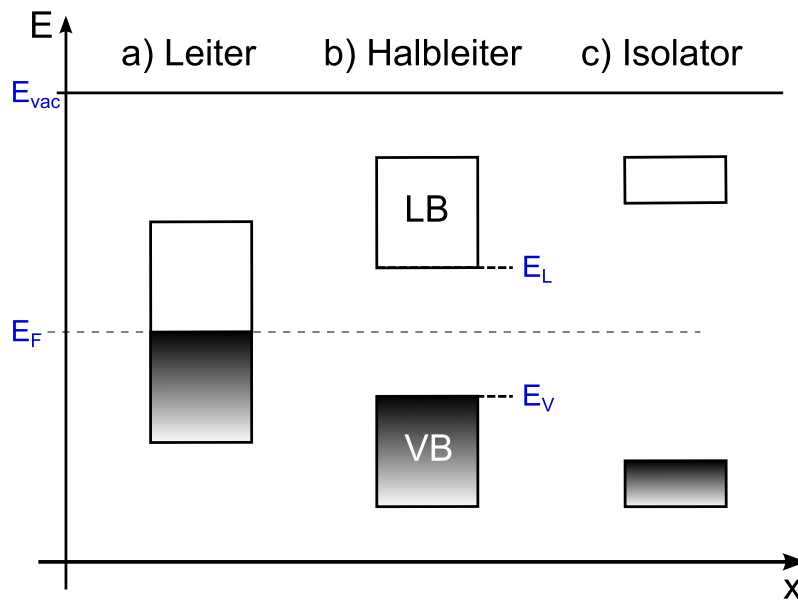


Abb. 2.1: Schematisches Energiediagramm eines Leiters, Halbleiters und Isolators. Leiter haben ein halbgefülltes Band, ohne Abstand zwischen besetzten (schwarz dargestellt) und unbesetzten (weiß dargestellt) Zuständen. Halbleiter und Isolatoren weisen zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen eine Energielücke auf, in der keine Zustände existieren, und unterscheiden sich vor allem in dem Abstand von Valenzbandkante E_V zu Leitungsbandkante E_L .

möglich ist. Sie zeichnet ein sehr hoher elektrischer Widerstand aus. Die bekanntesten Beispiele sind Siliziumdioxid (SiO_2) mit einer Bandlücke von 9 eV [15, 16] und Aluminiumoxid (Al_2O_3) mit einem Wert um 8 eV [17].

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Klasse der Halbleiter, die grob in die Klasse der organischen und anorganischen Halbleiter unterteilt werden kann und auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

2.1.1 Anorganische Halbleiter

In Abb. 2.1 werden die Energiezustände der Materialien vereinfacht als Bänder dargestellt. Die eigentliche Bandstruktur ist eine Energie-Impuls-Beziehung und kann durch Lösen der stationären Schrödinger Gleichung erhalten werden. Für ein periodisches Gitter entsprechen die allgemeinen Lösungen hierfür einer Blochwelle [18]. Mit diesem Ansatz lassen sich die Energiezustände in einem Festkörper und somit auch die Bandstruktur berechnen. In Abb. 2.2 sind die oben eingeführten Energien, die zur Beschreibung von Halbleitern verwendet werden, im schematischen Banddiagramm eingezeichnet. Fast alle Energien beziehen sich auf das Vakuumniveau E_{vac} . Die Elektronenaffinität E_A ist der Abstand zur Leitungsbandkante E_L (der energetische niedrigste Zustand des Leitungsbandes); das Ionisationspotential I_p beschreibt den Abstand der Valenzbandkante E_V (der energetische höchste besetzte Zustand des Valenzbandes) zum Vakuumniveau, es Beschreibt die Energie, die aufgewendet werden muss, um aus dem Material ein Elektron zu entfernen, es also zu ionisieren. Die Bandlücke E_G ist nicht über E_{vac} definiert, sie bezeichnet den Abstand von der Valenzband- zu der Leitungsbandkante. Ladungsträger müssen mit einer Energie, die mindestens dieser Bandlücke entspricht, ins Leitungsband angeregt werden, um sich

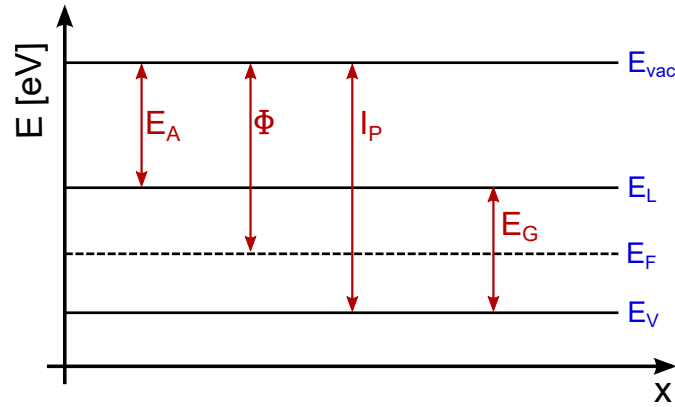


Abb. 2.2: Schematisches Energiediagramm eines Halbleiters mit den der Elektronenaffinität E_A , der Austrittsarbeit Φ , dem Ionisationspotential I_p und der Bandlücke E_G .

dann dort frei bewegen zu können. Ansonsten sind sie aufgrund des Pauliprinzips im voll besetzten Valenzband unbeweglich.

Die Austrittsarbeit Φ bezeichnet den Abstand vom Vakuumniveau zur Fermienergie E_F . Bei einem intrinsischen Halbleiter liegt sie in der Mitte der Bandlücke. Durch Verunreinigungen oder Grenzflächen, welche Fehler in der Kristallstruktur darstellen, können zusätzliche lokale Zustände in der Bandlücke generiert werden. Dies führt zu einer gegenüber dem intrinsischen Halbleiter veränderten Lage der Fermienergie. Die gezielte Einlagerung von Fremdatomen zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird Dotierung genannt. Besitzen die Dotieratome mehr Valenzelektronen als das Host-Material, so entstehen bei $T = 0\text{ K}$ besetzte Zustände unterhalb der Leitungsbandkante, auch Donatorniveaus genannt. Diese Elektronen benötigen im Allgemeinen deutlich weniger Energie, um ins Leitungsband zu gelangen und E_F befindet sich dann zwischen dem Dotierniveau und der Leitungsbandkante. Besitzen die Dotieratome weniger Valenzelektronen als das Host-Material, formen sie unbesetzte Zustände oberhalb der Valenzbandkante, auch Akzeptorniveaus genannt. Elektronen aus dem Valenzband können in diese Zustände hin angeregt werden und so ein Loch (Defektelektron) im Valenzband erzeugen, welches dort frei beweglich ist. Die Fermienergie befindet sich dann zwischen der Valenzbandkante und dem Akzeptorniveau. Je nachdem welcher Ladungsträger (Löcher h^+ oder Elektronen e^-) für den Stromtransport verantwortlich ist, wird ein Halbleiter als p-Typ oder n-Typ bezeichnet. Umgekehrt lässt sich aus der Lage der Fermienergie, genauer aus ihrem Abstand zu den Bandkanten, die jeweilige Ladungsträgerkonzentration n bestimmen, wobei für Löcher der Abstand $\Delta E_h = E_F - E_V$ und für Elektronen der Abstand $\Delta E_e = E_L - E_F$ von Relevanz ist. Die Berechnung geschieht bei geringer Besetzung der Bänder durch die Boltzmann-Näherung:

$$n_{e/h} = N_{eff,e/h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{e/h}}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

Hierbei ist $N_{eff,e/h}$ die effektive Zustandsdichte im Leitungs- bzw. Valenzband, k_B die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur.

2.1.2 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter werden mit Hilfe der Terminologie anorganischer Halbleiter beschrieben, weshalb sich viele Bilder zur Erklärung ihrer Eigenschaften ähneln. Organische Halbleiter bestehen aus konjugierten (sp^2 -hybridisierten) Molekülen. Die elektronische Struktur wird durch die Wechselwirkung der Moleküle untereinander bestimmt. Diese lässt die Molekülorbitale jeweils in ein bindendes und ein anti-bindendes Orbital aufspalten. Die energetische Lage dieser Orbitale wird durch deren jeweilige Umgebung bestimmt. Bei der Annahme einer statistischen Anordnung der Moleküle im Festkörper wird sie durch eine Gaußverteilung beschrieben. Die der Valenzbandkante äquivalente Energie wird bei organischen Halbleitern "Highest Occupied Molecular Orbital" (HOMO), die der Leitungsbandkante äquivalente Energie "Lowest Unoccupied Molecular Orbital" (LUMO) genannt. In Abb. 2.3 ist das Energiediagramm eines anorganischen und eines organischen Halbleiters gezeigt. Organische Halbleiter liegen in der Regel intrinsisch vor. Überschussladungsträger werden nicht durch die Anregung von Ladungsträgern über die Bandlücke erzeugt, sondern hauptsächlich durch Injektion aus den Elektroden. Der Ladungstransport im organischen Halbleiter wird nach dem Modell von Miller und Abraham [19] durch einen Hüpf-Prozess von Molekül zu Molekül beschrieben.

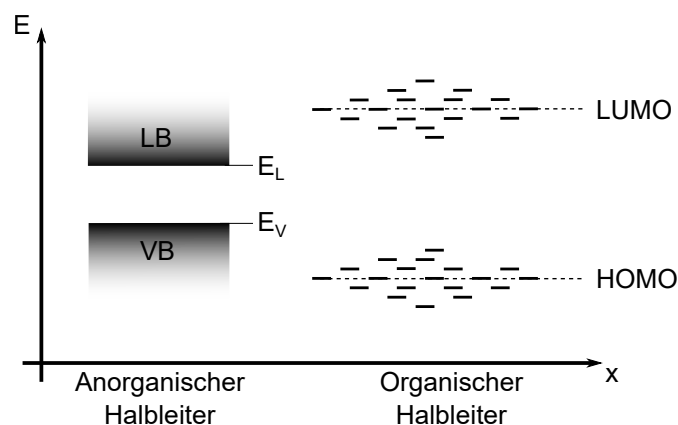


Abb. 2.3: Leitungsband und Valenzband eines anorganischen Halbleiters im Vergleich zu HOMO und LUMO eines organischen Halbleiters. Bei einem anorganischen Halbleiter sind Leitungs- und Valenzband als Bänder vorhanden. Bei organischen Halbleitern sind die Zustände gaußverteilt mit Abstand zwischen einzelnen Zuständen.

2.2 Halbleiter im Kontakt

Ein Halbleiterbauteil besteht nicht nur aus dem Halbleitermaterial, sondern auch aus Elektrodenmaterialien. Von ihnen werden Ladungsträger in den Halbleiter injiziert, bzw. aus ihm ejiziert. Im Folgenden werden zwei verschiedene Kontakte betrachtet. Der Schottky-Kontakt und der Tunnelkontakt. In den meisten Fällen der hier behandelten Bauteile wird ein elektrischer Kontakt zwischen Metall und Halbleiter geformt. Ein solcher Kontakt wird Schottky-Kontakt genannt. Bei unedleren Metallen kann sich jedoch

eine isolierende Oxidschicht an der Oberfläche bilden. Wird darauf der Halbleiter aufgebracht, entsteht ein Tunnelkontakt.

2.2.1 Schottky-Kontakt

Wird ein Halbleiter in Kontakt mit einem Metall gebracht, tauschen beide Materialien Ladungsträger über die Grenzfläche hinweg aus und die energetische Lage ihrer Fermi-niveaus gleicht sich aus. Befindet sich die Austrittsarbeit des Metalls auf einem energetisch niedrigeren Niveau als das Fermi-niveau des n-Typ-Halbleiters, fließen Ladungsträger aus dem Halbleiter in das Metall und formen eine Verarmungszone an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche. Es entsteht ein Schottky-Kontakt, welcher durch einen energetischen Sprung an der Grenzfläche bestimmt ist und für Ladungsträger als Injektionsbarriere Φ_B wirkt. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes und dem an metallischen Grenzflächen auftretenden Effekt der Spiegelladung kann sich eine effektiv verringerte Injektionsbarriere ausbilden. Der Spiegelladungseffekt besagt, dass eine Ladung Q vor einer Metallgrenzfläche eine solche Anziehung erfährt, als ob sich eine Ladung $-Q$ im gleichen Abstand hinter dieser Grenzfläche befände. In Abb. 2.4 ist der Effekt der Spiegelladung und die dadurch bei angelegtem elektrischen Feld E reduzierte Barrierenhöhe dargestellt.

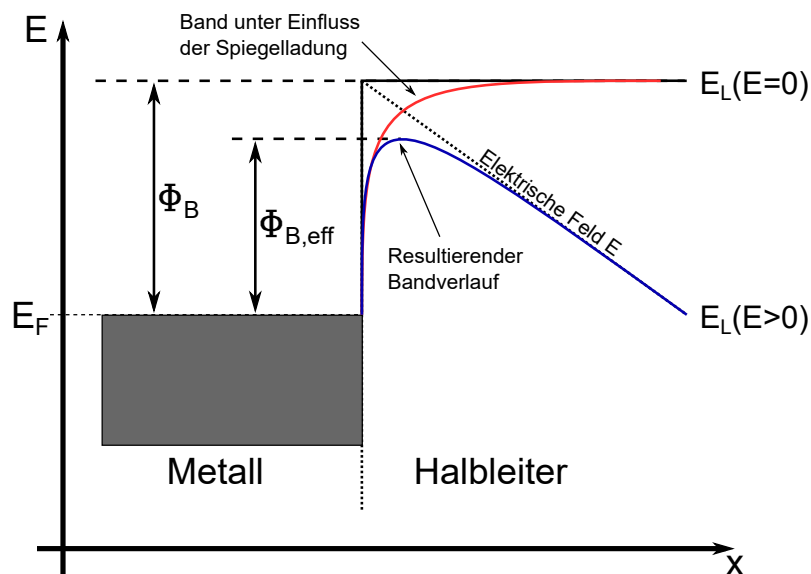


Abb. 2.4: Einfluss von Spiegelladung und elektrischem Feld auf die Injektionsbarriere an einem Schottky-Kontakt. Rot ist der energetische Verlauf der Barriere ohne elektrisches Feld mit Berücksichtigung des Einflusses der Spiegelladung dargestellt, Blau zeigt den Einfluss von elektrischem Feld und Spiegelladung auf die Barrierenhöhe.

Die effektive Barrierenhöhe kann dann mit Gl.2.2 berechnet werden[20]. Hierbei ist e die Elementarladung, ϵ_0 die dielektrische Feldkonstante und ϵ_r die Permittivität des Halbleitermaterials.

$$\Phi_{B,eff} = \Phi_{eff} - \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (2.2)$$

Ist die energetische Differenz zwischen Austrittsarbeit des Metalls und Leitungsband des Halbleiters gering, so wird von einem Ohm'schen Kontakt gesprochen und die Injektion von Elektronen erfolgt nahezu barrierefrei.

2.2.2 Tunnelkontakt

Tunneln ist ein Phänomen der Quantenphysik und beruht auf dem Welle/Teilchen-Dualismus. In der Quantenphysik wird das Elektron als Materie-Welle beschrieben. Dabei ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion gegeben. Trifft eine Elektronenwelle auf eine endlich hohe energetische Barriere, dringt sie in diese ein und wird gedämpft. Ist die Barriere ausreichend klein, bzw. dünn, und existieren freie Zustände auf der anderen Seite, so wird die Elektronenwelle innerhalb der Barriere nicht auf null abgedämpft und tritt auf der anderen Seite wieder aus. Das heißt, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons auf beiden Seiten der Barriere ungleich Null ist. Ein auf die Barriere auflaufendes Elektron hat somit eine gewisse Wahrscheinlichkeit, diese zu "durchtunneln". Bei moderaten elektrischen Feldern hat die Barriere näherungsweise eine Rechteckform, wie in Abb. 2.5 gezeigt.

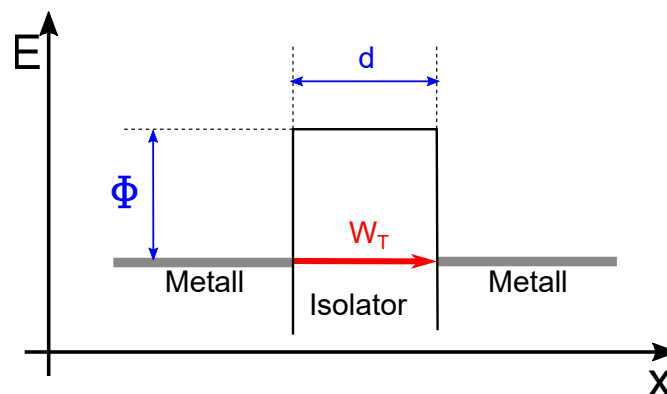


Abb. 2.5: Rechteckbarriere mit der Höhe Φ und der Dicke d zwischen zwei Metallen. W_T beschreibt die Tunnelwahrscheinlichkeit mit der ein auflaufender Ladungsträger durch die Barriere dringt und nicht von ihr reflektiert wird.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit W_T ist dann durch folgende Gleichung gegeben[21]:

$$W_T = \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m^* \Phi}\right) \quad (2.3)$$

W_T ist dabei abhängig von der Barrierendicke d , der Barrierenhöhe Φ und der effektiven Masse m^* , die das Teilchen in dem zu durchtunnelnden Material besitzt. \hbar stellt das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum dar.

2.3 Halbleiter-Bauteile

In dieser Arbeit werden zwei Arten von Halbleiter-Bauteilen auf der Basis von ZnO hergestellt und charakterisiert. Dabei handelt es sich um Dioden und Transistoren, deren physikalische Grundlagen in den folgenden Abschnitten erklärt werden. Es wird zuerst die Diode behandelt, das geometrisch betrachtet simplere Bauteil. Im Anschluss daran wird der Transistor näher betrachtet.

2.3.1 Dioden

Dioden bestehen im einfachsten Fall aus einem Halbleiter, der zwischen zwei Kontaktmaterialien liegt. Diese bestehen in den meisten Fällen aus Metallen. Werden dabei Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten verwendet, bilden sich an den Grenzflächen für die Injektion von Ladungsträgern unterschiedliche energetische Barrieren. Das Bauteil wird dann asymmetrische Diode genannt. Diese Asymmetrie findet sich auch in der Strom(I)-Spannungs(U)-Kennlinie wieder und soll im Folgenden anhand von Bauteilen mit nur einem dominanten Ladungsträgertyp erklärt werden. Je nach Vorzeichen der angelegten Spannung werden Ladungsträger an jeweils einer der beiden Elektroden injiziert und der Diodenstrom weist eine Durchlassrichtung (mit kleiner Barriere und hohem Strom) und eine Sperrichtung (mit hoher Barriere und niedrigem Strom) auf. Laut Konvention bedeutet eine positive Spannung ein energetisches Absenken der Elektrode mit der höheren Austrittsarbeit. Das heißt, bei positiven Spannungen befindet sich die Diode in Durchlassrichtung und bei negativen Spannungen in Sperrichtung. Im Folgenden wird der Verlauf der Kennlinie anhand des Energie-Banddiagramms einer Diode erklärt, deren Materialkombination Aluminium (Al), ZnO und Gold (Au) auch später in dieser Arbeit untersucht wird.

Das Banddiagramm einer Al|ZnO|Au-Diode bei $U = 0\text{V}$ ist hierfür in Abb. 2.6 gezeigt. Bei dieser handelt es sich um die Materialkombination, die auch in dieser Arbeit untersucht wird. Es wird von einem intrinsischen Halbleiter ausgegangen und Bandverbiegungen werden vernachlässigt. Valenz- und Leitungsband des Halbleiters ZnO sind demnach linear, ohne Bandverbiegungen, gezeichnet. Im thermischen Gleichgewicht haben sich die Ferminiveaus der Kontaktmetalle angeglichen und in der halbleitenden Schicht wirkt die durch die Differenz der Austrittsarbeiten hervorgerufene "built in"-Spannung U_{bi} .

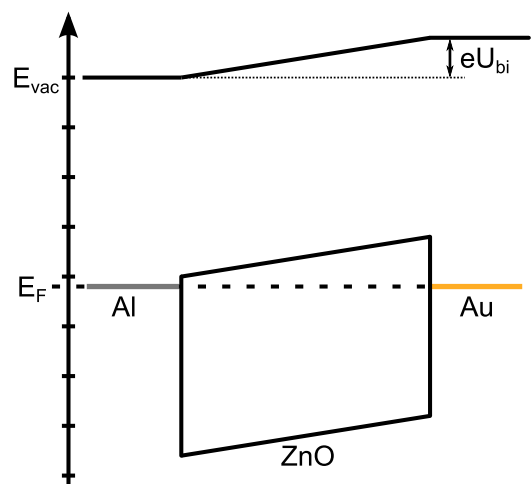


Abb. 2.6: Al|ZnO|Au-Diode ohne angelegte Spannung. Die Ferminiveaus sind ausgeglichen und im Halbleiter wirkt das "built-in"-Feld.

Bei angelegter negativer Spannung U an der Au-Elektrode wird ihr energetisches Niveau, wie in Abb. 2.7 gezeigt, angehoben. Das dadurch hervorgerufene E-Feld addiert sich zu dem "built in"-Feld, sodass sich das in dem Halbleiter wirkende elektrische Feld verstärkt und eine Injektion von Elektronen an der Au-Elektrode bevorzugen kann. Die Injektionsbarriere von Au ins ZnO beträgt $\Phi_{Au,ZnO} = 1$ eV. Es ist somit eine hohe Barriere und erlaubt nur eine kleine Stromdichte. Die Diode befindet sich in Sperrrichtung.

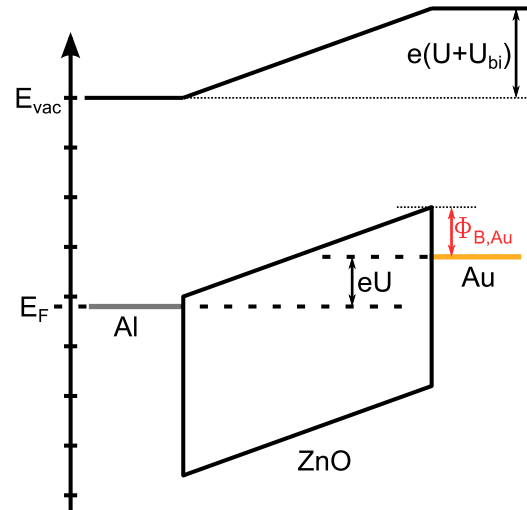


Abb. 2.7: Al|ZnO|Au-Diode in Sperrrichtung.

Wird eine positive Spannung an der Au-Elektrode angelegt (Abb. 2.8), sinkt das energetische Niveau ab. Dabei muss zunächst die "built in"-Spannung aufgebracht werden, um den sogenannten Flachbandfall zu erzeugen. Erst nach Überschreiten dieses Punktes führt das in der ZnO-Schicht herrschende E-Feld zu einer Elektroneninjektion an der Al-Elektrode. Die Injektionsbarriere von Al ins ZnO beträgt nur $\Phi_{Al,ZnO} = 0,2$ eV und erlaubt dadurch eine höhere Stromdichte als in Sperrrichtung. Die Diode befindet sich also in Durchlassrichtung.

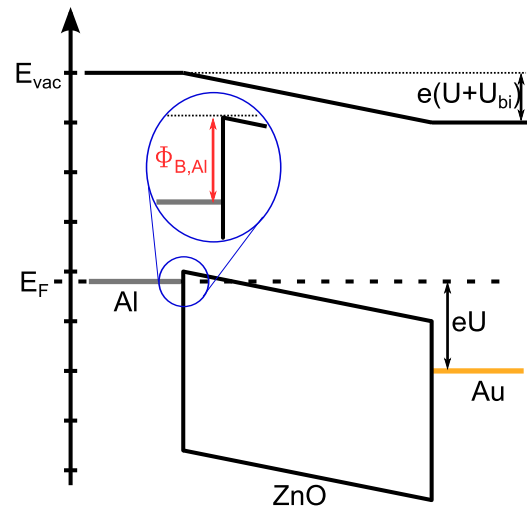


Abb. 2.8: Al|ZnO|Au-Diode in Durchlassrichtung.

Die oben beschriebene asymmetrische Bauteilkonfiguration führt zu nebenstehendem Kennlinienverlauf. Der Betrag des gemessenen Stroms ist hier logarithmisch über der angelegten Spannung aufgetragen. Bei Spannungen $U < 0$ V fließt nur ein geringer Strom und die Diode ist in Sperrrichtung gepolt. Bei Spannungen größer Null befindet sich die Diode in Durchlassrichtung und ein hoher Strom wird gemessen.

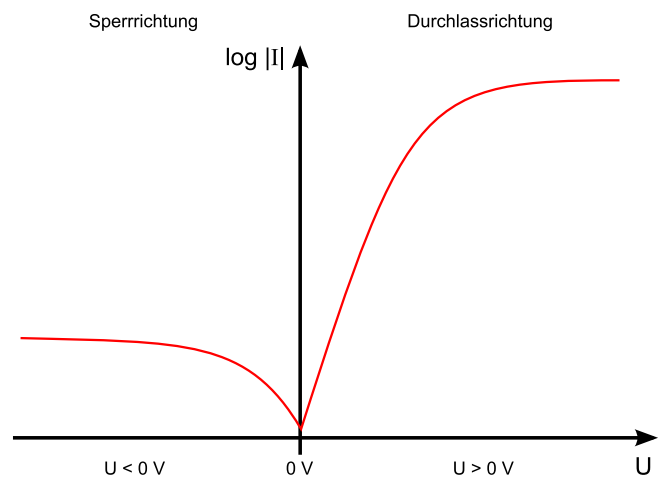


Abb. 2.9: Schematische Kennlinie einer Diode mit Sperrrichtung und Durchlassrichtung.

Die Durchlassrichtung einer Diode kann, wie in Abb. 2.10 gezeigt, auch in doppelt logarithmischer Form dargestellt werden [22]. Hierfür wird der Strom logarithmisch über die ebenfalls logarithmische Spannung aufgetragen. Die Kennlinie kann dann in drei Bereiche unterteilt werden: Den Ohm'schen Bereich, den fallendominierten Bereich und den raumladungsbegrenzten Bereich. Bei kleinen Spannungen zeigt das Bauteil Ohm'sches Verhalten, das heißt der Strom ist linear proportional zur angelegten Spannung $J \propto U^1$. Allgemein wird hierbei von Leckstrom gesprochen, der durch eine ungewollte Dotierung oder durch dünne metallische Leitungspfade hervorgerufen werden kann. Die Zahl der am Ladungstransport beteiligten Elektronen bleibt hier konstant und der lineare Anstieg des Stroms wird durch die mit der Spannung steigende Driftgeschwindigkeit hervorgerufen. Danach folgt der fallendominierte Bereich. Der Diodenstrom ist hier durch Einfangen und Befreien von Elektronen in bzw. aus den Fallenzustände dominiert. Nach Kao und Hwang gilt für tiefe Fallen (Zustände in der Bandlücke unterhalb der Fermienergie), deren Zustandsdichte einer Gauß'schen Verteilung entspricht, folgender Zusammenhang zwischen der Verteilungsbreite (σ_t) und dem Diodenstrom [23]:

$$J = q^{1-m} \mu N_C \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \left(\frac{m}{m+1} \frac{\varepsilon}{H_d} \right) \frac{U^{m+1}}{d_{eff}^{2m+1}} \quad (2.4)$$

Hierbei ist q die Elementarladung, μ die Beweglichkeit im Fallen-freien Zustand, N_C die Anzahl der Ladungsträger im Leitungsband, ε die dielektrische Konstante H_d die Fallendichte, U die Spannung und d_{eff} die effektive Schichtdicke des Halbleiters. m ist die Steigung der Kurve in der doppelt logarithmischen Auftragung (im fallendominierten Bereich) und berechnet sich aus der Standardabweichung der Gauß'schen Verteilung σ_t , der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T wie folgt:

$$m = \left(\frac{1 + 2\pi\sigma_t^2}{16k_B^2 T^2} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

Eine breitere Fallenzustandsdichte führt so zu einem steileren Anstieg im fallendominierten Bereich der doppelt logarithmischen Auftragung. Physikalisch lässt sich dies mit dem sich ändernden Abstand des höchsten Fallenzustandes zum Leitungsband erklären:

Werden Elektronen injiziert, füllen diese zunächst die Fallenzustände bis zu einem bestimmten Niveau. Durch thermische Anregung können die Elektronen aus diesen Fallen befreit werden und ins Leitungsband gelangen. Die Wahrscheinlichkeit hierfür kann durch die Boltzmann-Näherung beschrieben werden (Gl. 2.1), wobei ΔE dem Abstand des höchsten gefüllten Fallenniveaus zum Leitungsband entspricht. Im thermodynamischen Gleichgewicht stellen sich gleiche Raten für das Einfangen und das Befreien ein. Wird nun die externe Spannung erhöht, steigt die Zahl der injizierten Elektronen und damit auch die Zahl der gefüllten Fallen. Dies führt zu einer Verringerung von ΔE , was aufgrund der Boltzmann-Näherung einen exponentiellen Einfluss auf den Diodenstrom hat. Die Steigung des Stroms im fallendominierten Bereich ist also abhängig von der energetischen Verteilung der Fallenzustände (in Abb. 2.10 mit $J \propto U^\alpha$ für $\alpha = 5$ gekennzeichnet).

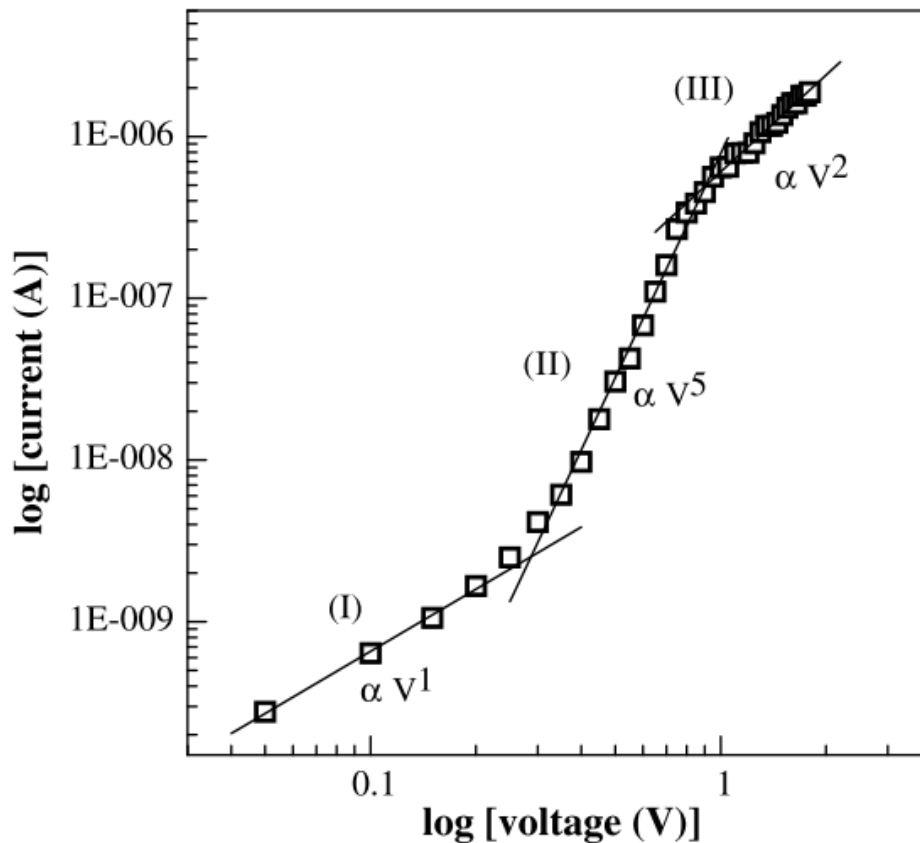


Abb. 2.10: Doppeltlogarithmische Auftragung der Durchlassrichtung einer Metall| Halbleiter| Metall-Diode mit dem Ohm'schen Bereich (I), dem fallendominierten Bereich (II) und dem raumladungsbegrenzten Bereich(III) [24].

In einem stark geordneten System weisen die Fallenzustände eine schärfere energetische Verteilung auf als in ungeordneteren Systemen, in denen die physikalische Umgebung (z.B. Abstand zu Nachbaratomen/Molekülen) stark variiert. In Abb. 2.11 sind zwei verschiedene Fallenverteilungen dargestellt. Auf der linken Seite ist eine diskrete Fallenverteilung dargestellt, bei der viele Zustände über einen schmalen Energiebereich verteilt sind. Rechts hingegen wird eine flache Verteilung angenommen, bei der für jede Energie nur wenige Fallenzustände existieren. Injizierte Elektronen wandern durch den Halbleiter und werden von den Elektronenfallen eingefangen. Dabei werden zunächst die energetisch niedrigsten Fallenzustände besetzt. Der Strom des Bauteils ist nun durch das immer wiederkehrende Befreien und Einfangen von Elektronen bestimmt. Durch Erhöhen der Spannung steigt die Zahl der am Ladungstransport beteiligten Elektronen, welche die Fallenzustände mehr und mehr füllen. Die besetzten Zustände rücken so näher an das Leitungsband, was die Wahrscheinlichkeit des Befreiens von Elektronen und somit den Strom des Bauteils erhöht. Bei einer schärferen Fallenverteilung existieren viele Zustände in einem kleinen Energiebereich. Es müssen mehr Fallen gefüllt werden, damit sich der Abstand der besetzten Fallenzustände zum Leitungsband merklich verringert. Dies führt zu einem weniger starken Anstieg des Stroms mit der Spannung als bei einer flacheren Fallenverteilung, bei der für jeden Energiewert eine geringere Anzahl an Zuständen existiert.

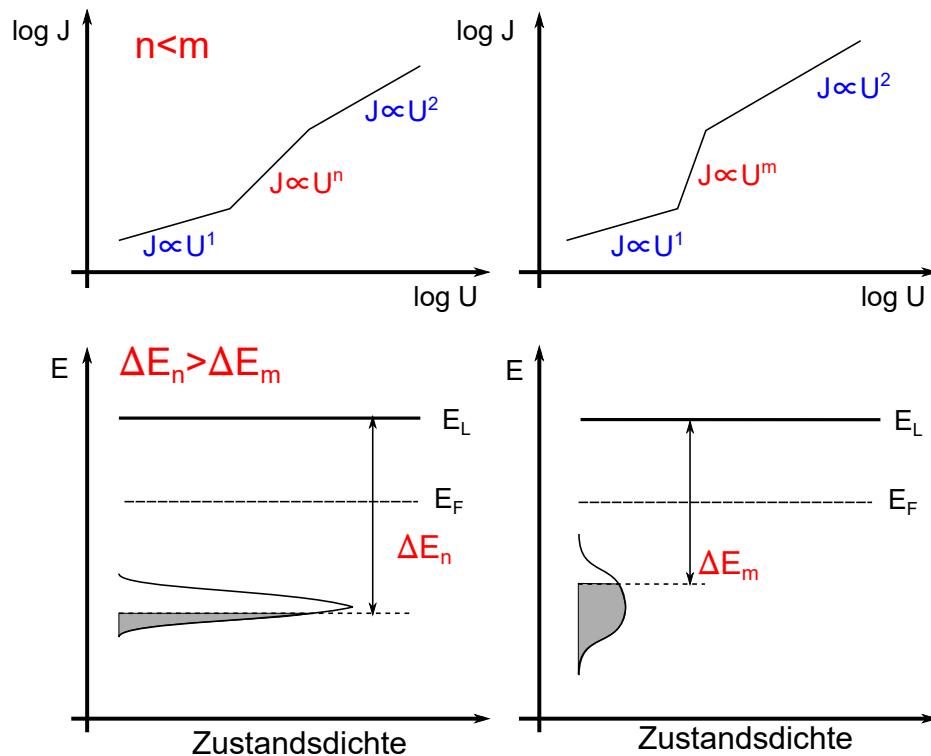


Abb. 2.11: Oben sind die doppelt logarithmisch aufgetragenen I-U Kennlinien von Dioden mit zwei unterschiedlichen Fallenverteilungen gezeigt. Unten sind schematisch dazu die Fallenverteilungen in der Bandlücke dargestellt. Links ist eine enge Fallenverteilung mit vielen Zuständen über einem geringen Energiebereich gezeigt. Rechts ist eine breite Fallenverteilung dargestellt, mit einer geringeren Anzahl an Zuständen für die einzelnen potentiellen Energien. Daraus folgt dann eine starke Steigung im fallendominierten Bereich der doppelt logarithmischen Auftragung.

Erst, wenn alle Fallenzustände durch injizierte Ladungsträger gefüllt worden sind, kommt es zur Ausbildung von raumladungsbegrenzten Strömen (Space Charge Limited Currents (SCLC)) [25]. Dies ist der Fall, wenn ein Ohm'scher Kontakt vorliegt, bei dem die Injektion nicht aufgrund von energetischen Barrieren gehindert ist [26, 27, 28, 29, 30]. Der Strom ist dann durch das Mott-Gurney Gesetz beschrieben [31]:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (2.6)$$

Hierbei ist μ die Mobilität, ϵ die Permittivität, U die angelegte Spannung und d die Dicke der Halbleiterschicht. In der doppelt logarithmischen Auftragung ist der SCLC-Bereich durch eine Steigung $J \propto U^2$ erkennbar.

2.3.2 Transistoren

Im Gegensatz zu Dioden bestehen Transistoren aus drei Elektroden, einem Isolator und einem Halbleiter. Am einfachsten beschreibt man einen Transistor ausgehend von einem Plattenkondensator, wie abgebildet

in Abb. 2.12 a. Bei einer angelegten Spannung, in diesem Fall positiv, an der unteren Elektrode, sammelt sich Ladung auf den beiden Metall-Elektroden und innerhalb des Isolators wirkt ein elektrisches Feld. Die Gesamtladung Q auf den Kontakten, hängt von der angelegten Spannung U , der relativen Permittivität ϵ_r des Isolatormaterials und dessen Dicke d ab und ist durch folgenden Gleichung beschrieben:

$$Q = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \cdot U \quad (2.7)$$

Hierbei ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und A die Kondensatorfläche.

Ein Transistor hat den gleichen Aufbau wie der gerade beschriebene Plattenkondensator, nur dass die obere Elektrode geteilt ist und zwei Kontakte bildet (Abb. 2.12 b). Diese werden Source (S) bzw. Drain (D) genannt, zwischen ihnen wird das Halbleitermaterial aufgebracht. Der untere Kontakt wird Gate genannt. Im Betrieb werden zwei Spannungen angelegt: Einmal die Drainspannung, welche zwischen Source und Drain anliegt, und zum anderen die Gatespannung, welche zwischen Source und Gate anliegt. Der Source-Kontakt ist immer geerdet. Bei einer positiven Gatespannung werden Elektronen von den S/D-Kontakten in den Halbleiter injiziert, um dort das im Isolator herrschende Feld zu kompensieren [32]. Sie bilden dort den sogenannten leitfähigen Kanal. Im Folgenden werden zur vereinfachten Erklärung nur n-Typ Bauteile beschrieben. Die behandelten Prinzipien gelten dann mit entgegengesetzten Vorzeichen auch für p-Typ Bauteile.

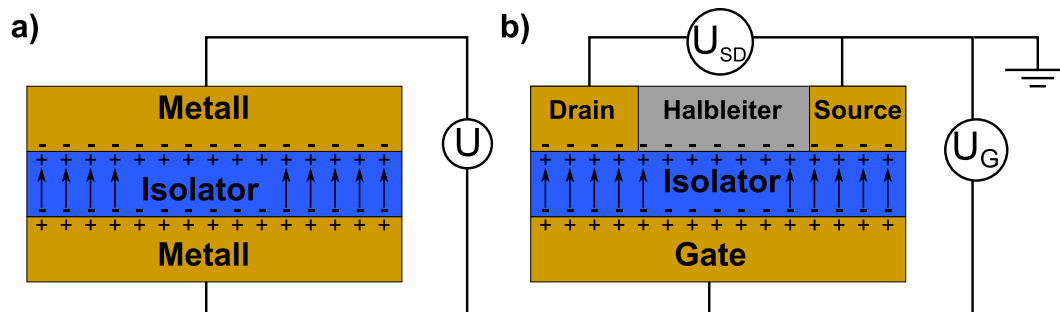


Abb. 2.12: Schematischer Aufbau a) einer MIM-Diode und b) eines Transistors in "bottom gate top contact"-Geometrie. Die MIM-Diode besteht aus einem Dielektrikum zwischen zwei Metallen, die als Kontakte dienen. Bei einem Transistor ist einer der Kontakte aufgeteilt und auf die so entstehende Dielektrikum-Oberfläche ein Halbleitermaterial aufgebracht.

Es gibt zwei Arten, einen solchen Transistor elektrisch zu charakterisieren. Zum einen kann die Gatespannung konstant gehalten werden, während die S/D-Spannung variiert wird. Dies führt zu der Ausgangskennlinie des Transistors. Zum anderen kann die S/D-Spannung konstant gehalten werden und die Gatespannung variiert, um dann die Transferkennlinie des Transistors zu erhalten. Zuerst wird die Ausgangskennlinie eines Transistors, abgebildet in Abb. 2.13 a, betrachtet. Aufgetragen ist der Drainstrom über der S/D-Spannung bei verschiedenen Gatespannungen. Liegt eine Gatespannung von $U_G = 0\text{ V}$ an dem Bauteil an (schwarze Kurve), werden keine Elektronen von den S/D-Kontakten injiziert. Der Strom des Bauteils ist dann durch die intrinsischen Ladungsträger des Halbleiters bestimmt. Bei Anlegen einer

Gatespannung werden Elektronen von den S/D-Kontakten injiziert und bilden einen leitfähigen Kanal an der Halbleiter/Isolator-Grenzfläche. Wird nun eine Spannung U_{SD} zwischen Source und Drain angelegt, können sich diese Elektronen im E-Feld bewegen und ein Strom I_D ist messbar (rote, blaue und grüne Kurve). Anders als bei einem Ohm'schen Verhalten, bei dem der Zusammenhang zwischen I_D und U_{SD} immer linear ist, werden Ausgangskennlinien in drei Bereiche unterteilt. Es handelt sich dabei um den linearen Bereich (I), den Übergangsbereich (II) und den Sättigungsbereich (III).

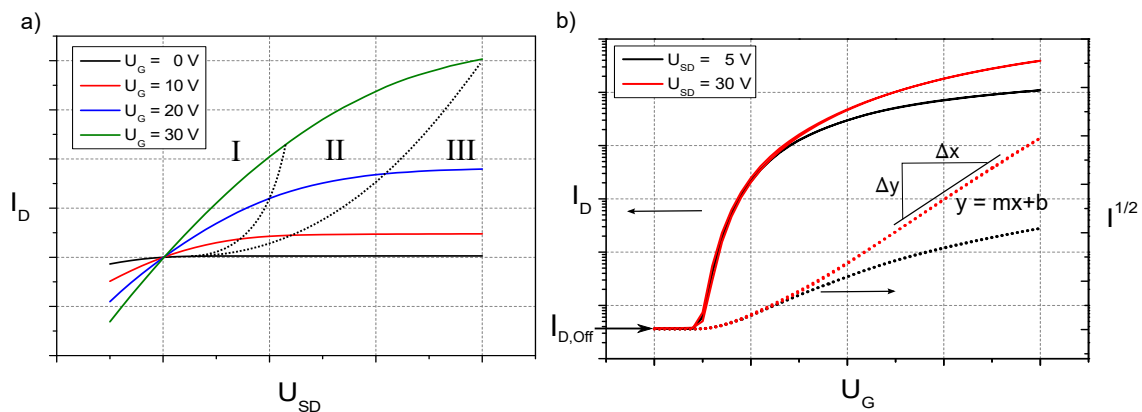


Abb. 2.13: a) Schematische Ausgangskennlinien bei verschiedenen Gatespannungen. Die Kennlinien sind in drei Bereiche unterteilt: I) linearer Bereich, II) Übergangsbereich und III) Sättigungsbereich. b) Transferkennlinie in logarithmischer Darstellung sowie die Wurzelkennlinie mit linearem Fit im Sättigungsbereich.

Für $U_D \ll U_G$ befindet sich der Transistor im linearen Bereich. Die Ladungsträgerdichte ist durch die angelegte Gatespannung und das dadurch hervorgerufene elektrische Feld im Isolator bestimmt. Sowohl die Ladungsträgerdichte, als auch das elektrische Feld im Isolator, sind nahezu unabhängig von der angelegten S/D-Spannung und erzeugen eine konstante Ladungsträgerdichte an der Halbleiter/Isolator-Grenzfläche, gezeigt in Abb. 2.14 a. Der Drainstrom steigt linear mit der S/D-Spannung an und der Transistor verhält sich wie ein Widerstand. Nähert sich U_D dem Wert von U_G , ist das elektrische Feld im Isolator nicht mehr konstant, sondern variiert mit dem Ort. Die geringere Potentialdifferenz zwischen Drain und Gate führt zu einem verringerten elektrischen Feld in der Nähe der Drain-Elektrode und so zu einer örtlich variierenden Ladungsträgerdichte. Diese ist jetzt von U_D beeinflusst und kennzeichnet den Beginn des Übergangsbereiches, schematisch dargestellt in Abb. 2.14 b. Bei $U_D = U_G$ beginnt der Sättigungsbereich. Jetzt ist das elektrische Feld zwischen Drain und Gate Null und die Ladungsträgerdichte fällt ebenfalls auf Null je weiter man den Kanal in Richtung der Drainelektrode betrachtet. Der Ort an dem die Ladungsträgerdichte Null wird heißt "Pinch Off"-Punkt. Wird U_D weiter erhöht, ändert das elektrische Feld zwischen Drain und Gate das Vorzeichen. Als Folge werden Elektronen im Kanal durch dieses Feld abgestoßen und der "Pinch Off"-Punkt verschiebt sich im Kanal näher zur Source-Elektrode (Abb. 2.14 c). Es bildet sich ein ladungsträgerfreier Bereich, welchen die Elektronen nur einzeln durchqueren können. Der gemessene Strom ist jetzt nahezu unabhängig von der angelegten Drainspannung.

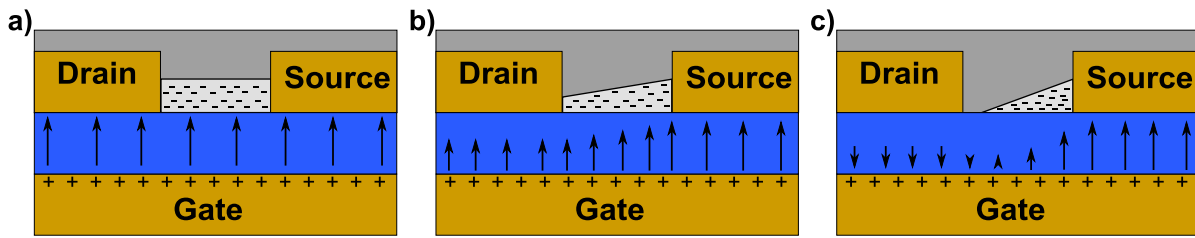


Abb. 2.14: Schematische Darstellung der Ladungsträgerdichte eines Transistors im a) linearen Bereich, b) Übergangsbereich und c) im Sättigungsbereich. Im linearen Bereich herrscht eine konstante Ladungsträgerdichte im Kanal. Im Übergangsbereich ist die Ladungsträgerdichte örtlich variabel, jedoch nie Null. Im Sättigungsbereich kommt es zum "Pinch Off" Punkt, bei dem die Ladungsträgerdichte im Kanal Null wird.

In Abb. 2.13 b ist die Transferkennlinie eines Transistors exemplarisch gezeigt. Der Drainstrom ist logarithmisch über der Gatespannung aufgetragen (linke Ordinate), während die Drainspannung bei jeder Kurve konstant bleibt. Es ist das für Transistoren typische Anschaltverhalten zu erkennen. Aufgrund von Elektronenfallen, die sich entweder an der Halbleiter/Isolator-Grenzfläche oder im Halbleitermaterial befinden, liegt dieser Anschaltzeitpunkt oft bei Spannungen $U \neq 0$ V. Solche Fallen können z.B. Verunreinigungen und strukturelle Defekte im Halbleiter oder nicht abgesättigte Bindungen an der Isolatorgrenzfläche sein. Elektronen, die durch Anlegen einer Gatespannung in den Halbleiter injiziert werden, dienen zunächst dazu, die Elektronenfallen zu besetzen. Dadurch können sie nicht zum makroskopischen Stromtransport beitragen. Erst wenn alle Fallen gefüllt sind, kommt es zu einem Anstieg des Stroms. Die Gatespannung, bei der dies der Fall ist, wird Schwellspannung (englisch Thresholdvoltage U_{th}) genannt. Eine zweite charakteristische Größe eines Transistors ist die Mobilität μ der Ladungsträger. Beide Kennwerte sind keine Materialkennwerte sondern bauteilspezifische Größen und mit dem Strom I_D durch die Shockley Gleichungen wie folgt verknüpft [33, 34, 18]:

$$\begin{aligned}
 I_D &= \frac{WC}{L} \cdot \mu \cdot \left((U_G - U_{th}) - \frac{1}{2} U_D \right) \cdot U_D & \text{für } |U_D| \leq |U_G - U_{th}| & \text{linearer Bereich} \\
 I_D &= \frac{WC}{2L} \cdot \mu \cdot (U_G - U_{th})^2 & \text{für } |U_D| > |U_G - U_{th}| & \text{Sättigungsbereich}
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Hierbei ist W die Kanalbreite, C die Flächenkapazität, L die Kanallänge, μ die Mobilität, U_G die Gatespannung, U_D die Drainspannung und U_{th} die Schwellspannung. Zur Bestimmung der Mobilität im Sättigungsbereich wird die untere Zeile in Gleichung 2.8 verwendet. Dazu wird, wie in Abb. 2.13 b gezeigt, die Transferkennlinie des Transistors mit $I_D^{1/2}$ über U_G aufgetragen (rechte Ordinate). Gleichung 2.8 führt dann zu Gleichung 2.9. Aus der in Abb. 2.13 b eingezeichneten Steigung kann dann die Mobilität im Sättigungsbereich berechnet werden.

$$\sqrt{I_D} = \underbrace{\sqrt{\frac{WC}{2L}} \cdot \sqrt{\mu}}_{\text{Steigung } m} \cdot (U_G - U_{th}) \implies \mu = m^2 \cdot \frac{2L}{WC} \tag{2.9}$$

Die Shockley-Gleichungen in Formel 2.8 beschreiben den Strom eines Transistors nach Überschreiten der Einsatzspannung $U_G > U_{th}$. Der Transistor befindet sich dann im sogenannten On-Zustand. Für $U_G < U_{th}$ befindet sich der Transistor im sogenannten Off-Zustand. Die Shockley-Gleichungen verlieren ihre Gültigkeit und der Strom ist durch einen Ohm'schen Transport beschrieben:

$$I = A \cdot \sigma \cdot E = A \cdot e \cdot n \cdot \mu \cdot E \quad (2.10)$$

Hierbei ist I der Strom, A die durchflossene Querschnittsfläche, σ die elektrische Leitfähigkeit, E die elektrische Feldstärke, e die Elementarladung, n die Ladungsträgerdichte und μ die Beweglichkeit der Ladungsträger. Die Ladungsträgerdichte lässt sich daraus wie folgt bestimmen:

$$n = \frac{I}{A \cdot e \cdot \mu \cdot E} \quad (2.11)$$

Mit der in Abb. 2.15 gezeigten Geometrie lässt sich die Stromdichte aus dem gemessenen Strom I und der durchflossenen Fläche A bestimmen. Das elektrische Feld berechnet sich aus der angelegten Spannung U_{SD} zwischen Source und Drain sowie der Kanallänge L des Transistors:

$$J = \frac{I_{D,Off}}{A} = \frac{I_{D,Off}}{h_{Elektr} \cdot W} \quad \text{und} \quad E = \frac{U_D}{L} \quad (2.12)$$

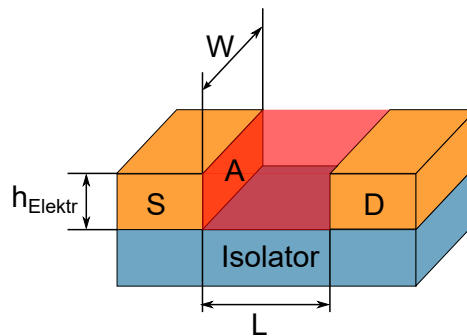


Abb. 2.15: Geometrie des Transistorkanals mit den zur Berechnung der Ladungsträgerdichte relevanten Größen: Kanalbreite W , Kanallänge L , Elektrodenfläche A und Elektrodenhöhe h_{Elektr} .

2.4 Materialien

In dem folgenden Abschnitt werden die in der Dissertation verwendeten Materialien vorgestellt. Hierbei wird nicht auf ihre Herstellung sondern auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften eingegangen. Die Herstellung, soweit durchgeführt, wird im Praxiskapitel näher erläutert.

2.4.1 Zinkoxid

Als anorganischer Halbleiter wird ZnO verwendet. Obwohl ZnO als Material schon seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt ist [35], wurden die ersten Experimente zu seinen elektronischen bzw. halbleitenden Eigenschaften erst ab 1949 durchgeführt [36, 37].

ZnO liegt unter Normalbedingungen in der Wurzitstruktur [38, 39] vor und ist ein Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von ca. 3,0 - 3,5 eV [12, 40]. Die Valenzbandkante liegt bei ca. 7,6 eV [41] und die Leitungsbandkante zwischen 3,7 eV - 4,5 eV [42]. ZnO liegt normalerweise mit einer hohen n-Typ Dotierung vor. Die Fermienergie befindet sich ca. 0,2 eV - 0,7 eV unterhalb der Leitungsbandkante [43]. Der Ursprung dieser Dotierung wird in der Literatur noch diskutiert und soll später in dieser Arbeit näher behandelt werden.

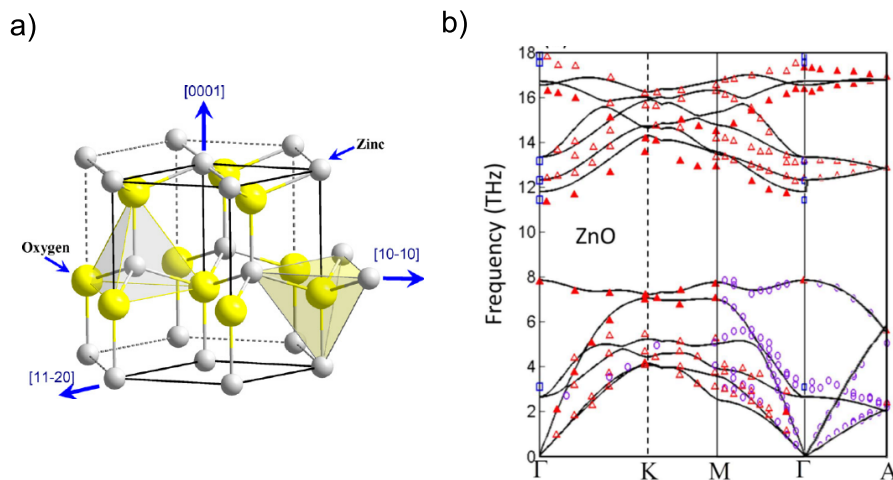


Abb. 2.16: a) Wurzit Struktur des Zinkoxids [44] und b) die dazugehörige Bandstruktur im k-Raum [45].

Auf Grund seiner Eigenschaften ist ZnO ein oft verwendetes Material in Bauteilen wie Transistoren und Dioden. Eine Bandlücke von ca. 3 eV und damit lichtdurchlässig im visuellen Bereich macht das Material zusätzlich interessant für die Anwendung in Displays. Erste Arbeiten nutzten Sputtern als Beschichtungstechnik. Das dafür notwendige Vakuum und die recht spröden Schichten wirken sich bei späteren industriellen Anwendungen negativ auf die Produktionskosten aus. Zusätzlich limitieren sie die Anwendungsbereiche im Hinblick auf flexible Substrate. Druckprozesse versprechen genau hier Abhilfe. Vor allem die Precursor Route ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Hier wird ein Metall-Atom durch einen organischen Komplex in Lösung gebracht. Nach dem Verdrucken der Lösung muss der Halbleiter

geformt werden, dass heißt der Komplex wird aufgebrochen. Dieses Aufbrechen geschieht normalerweise bei hohen Temperaturen und ist somit nicht geeignet für flexible Substrate. ZnO Nanopartikel (NP) bieten hier das Potenzial, Druckprozesse bei moderaten Temperaturen zur Beschichtung nutzen zu können. Das halbleitende Material wird, wie später in Kapitel 3.1 beschrieben, hergestellt. Es liegt somit bereits nach der Synthese in Dispersion vor. Etwaige Temperaturbehandlungen dienen lediglich dazu das Dispersionsmedium zu verdampfen und nicht dazu das Halbleitermaterial zu formen. Die Temperaturen eines solchen Behandlungsschrittes liegen dementsprechend bei maximal 300 °C und sind somit vereinbar mit der Verwendung flexibler Substrate wie z.B. Polyimid (PI) mit einer Glasübergangstemperatur von > 300 °C. Andere Materialien wie Polyethylen-Terephthalat (PET) oder Polyethylen-Naphtalat (PEN) liegen bei einer Glasübergangstemperatur von maximal 200 °C [46].

2.4.2 Organische n-Typ Halbleiter

Eine Eigenschaft der oben beschriebenen ZnO(NP) ist das Ausbilden von porösen Strukturen während der Schichtbildung. Diese verschlechtern den Stromtransport im Vergleich zu dichten Schichten. Eine Möglichkeit, dieses ungenutzte Volumen zu verkleinern, ist das Füllen der Poren mit organischen Halbleitern (oHL). Um einen Ladungsträgeraustausch zwischen den Nanopartikeln und dem organischen Material möglich zu machen, sollte die energetische Differenz von dem LUMO des oHLs und dem Leitungsband der ZnO(NP) minimal sein. Im Folgenden werden zwei Moleküle vorgestellt, deren LUMO zu der Leitungsbandkante der ZnO(NP) passt. Es handelt sich um ein fluoriertes Pyrazino[2,3-b]phenazine, dass, im Rahmen eines gemeinsamen Projekts mit dem Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt synthetisiert wurde. Ausgehend von einem Grundmolekül wurden verschiedene Substituenten und Ringatome modifiziert, um die energetischen HOMO/LUMO-Lagen an die ZnO Nanopartikel anzupassen. Das LUMO des unfluorierten Grundmoleküls (DPNC) lag mit -3,19 eV noch recht weit entfernt vom Leitungsband der ZnO(NP) bei 4,10 eV. Durch Einbauen eines zweiten Stickstoff-basierten Rings sowie durch Fluor-Substitution konnten die Energiewerte der ZnO(NP) erreicht werden [47]. Das zweite Molekül ist ein kommerziell erhältlichen organischer n-Typ-Halbleiter der Firma Polyera. In Abb. 2.17 bzw. 2.18 sind die Strukturformeln der beiden Materialien gezeigt.

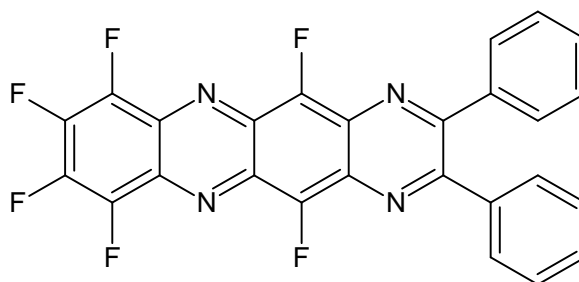


Abb. 2.17: Strukturformel der Tetracen Verbindung 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino [2,3-b]phenazin, abgekürzt HFDPPP.

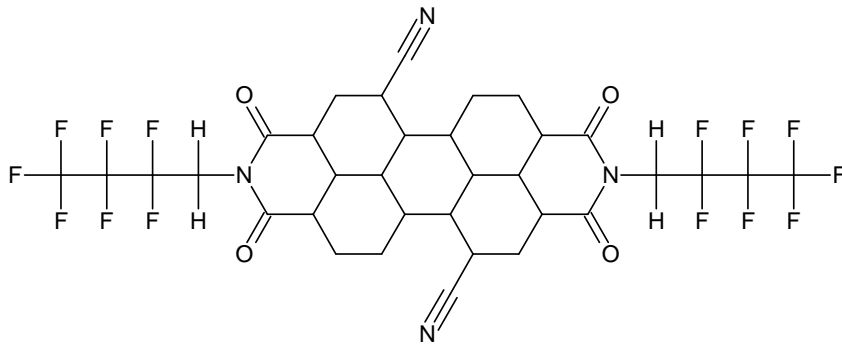


Abb. 2.18: Strukturformel des kommerziell erworbenen organischen n-Typ-Halbleiters PDIF-CN₂ von Polyera.

Zusätzlich zu den oben gezeigten Verbindungen wurden noch weitere organische Tetracen-Modifikationen in dem Projekt synthetisiert und charakterisiert. In Abb. 2.19 sind die Strukturformeln der Materialien DPNC, FPNC, DPPP, FPPP zu sehen. Ausgehend von dem DPNC Molekül wurde versucht die HOMO/LUMO-Lagen durch Substitutionen zu erniedrigen. Hierfür wurden z.B. Wasserstoffatomen durch Fluoratome oder Kohlenstoffatomen des Rings durch Stickstoffatome substituiert. Beide Substitutionen dienen dazu das Dipolmoment des Moleküls zu verstärken, in dem Elektronen-ziehende Elemente, wie z.B. Fluor, und Elektronen-schiebende Elemente, wie Stickstoff, in das Molekül eingebaut werden [47].

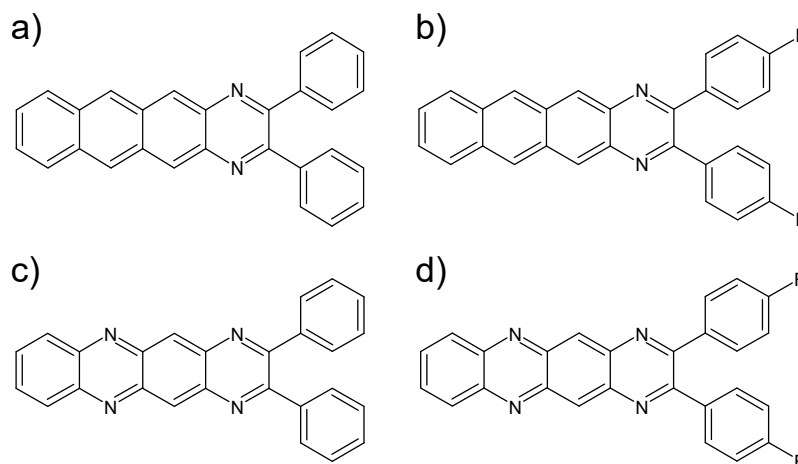


Abb. 2.19: Strukturformeln der, in dieser Arbeit, nicht verwendeten organischen Materialien: a) DPNC, b) FPNC, c) DPPP und d) FPPP.

Abb. 2.20 zeigt die HOMO/LUMO-Lagen der organischen Materialien verglichen mit der Valenz- und Leitungsbandkante der ZnO(NP). Von den synthetisierten Materialien zeigte HFDPPP aufgrund der HOMO/LUMO-Lagen aber die besten Voraussetzung für die Bandanpassung mit ZnO, weshalb nur HFDPP und PDIF-CN₂ später in dieser Arbeit in Kombination mit den ZnO(NP) verwendet werden.

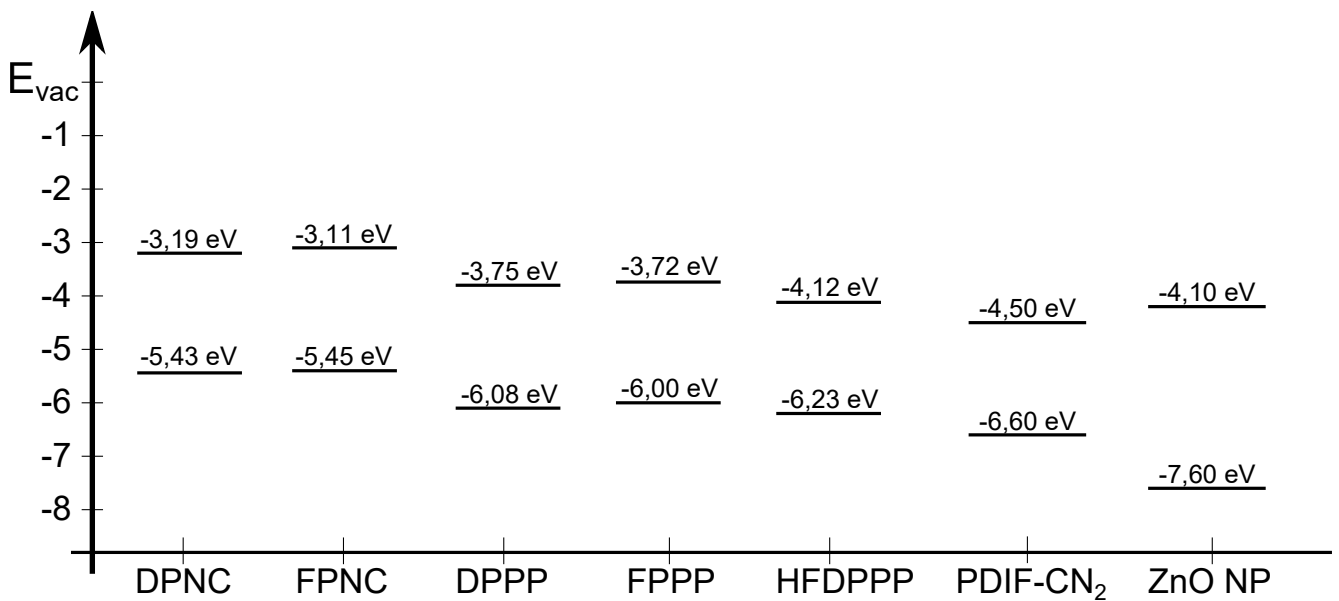


Abb. 2.20: HOMO/LUMO-Lagen der verwendeten organischen Moleküle sowie die Leitungsband und Valenzbandkante der ZnO(NP). Für einen effektiven Elektronenaustausch zwischen den ZnO(NP) und den organischen Materialien sollte das LUMO des organischen Materials energetisch nahe an der Leitungsbandkante der ZnO(NP) liegen. Diese Voraussetzung erfüllt das Material HFDPPP.

2.5 Charakterisierungsmethoden

Zur Charakterisierung der Schichten werden verschiedene Methoden verwendet, deren theoretischer Hintergrund im Folgenden jeweils beschrieben wird.

2.5.1 Thermogravimetrische Analyse - TGA

Die Thermogravimetrie (TGA) misst den Massenverlust einer Probe während eines Heizvorgangs mit konstanter Heizrate. Die Probe befindet sich dabei innerhalb eines Ofens in einem Tiegel aus Aluminiumoxid, welcher an eine Mikrowaage angeschlossen ist. Die Temperatur des Tiegels wird über ein Thermoelement gemessen. Zur Vermeidung von Oxidation wird die Messung unter einer Inertgasatmosphäre (z.B. Helium) durchgeführt. Während des Aufheizens verdampfen Bestandteile der Probe, was zu einem Massenverlust in dem Tiegel führt [48, 49]. Dieser wird in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Meistens ist an die TGA ein Massenspektrometer gekoppelt, welches die Atommassen der verflüchtigten Stoffe detektiert. So ist auch eine qualitative Analyse der Probe möglich. In Abb. 2.21 ist der Aufbau einer TGA-Messeinheit mit gekoppeltem Massenspektrometer schematisch dargestellt.

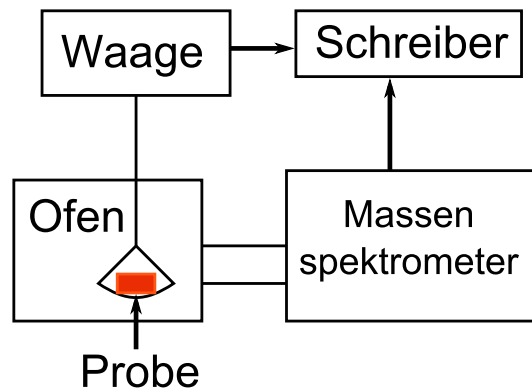


Abb. 2.21: Schematischer Aufbau einer Thermogravimetrischen Analyse mit gekoppeltem Massenspektrometer. Die abgewogene Probe wird in einem abgeschlossenen Ofen auf einer Waage geheizt und so der Masseverlust über der Temperatur ermittelt. Zusätzlich können die abgehenden Stoffe über ein Massenspektrometer qualitativ analysiert werden.

2.5.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie - XRD

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) geht auf das Phänomen der Röntgenbeugung an periodischen Gittern wie z.B. Kristallen zurück. Sie wurde von Max von Laue, Walter Friedrich und Paul Knipping 1912 entdeckt [50, 51]. Durch Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlen können Gitter-spezifische Reflexe gemessen werden. Diese ergeben das Beugungsbild des Kristalls und lassen sich durch die Bragg-Gleichung beschreiben:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.13)$$

Hierbei sind n die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge, d der Abstand zwischen parallelen Gitterebenen und θ der Beugungswinkel. Gleichung 2.13 besagt, dass Reflexe im Beugungsbild nur entstehen, wenn der Gangunterschied zwischen zwei, an parallelen Gitterebenen reflektierten Röntgenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der eingestrahnten Wellenlänge beträgt. Es kommt dann zu konstruktiver Interferenz (Verstärkung der Welle) [52]. Voraussetzung für diskrete Reflexe ist die Beugung von Röntgenstrahlen an einer großen Anzahl parallel angeordneter Gitterebenen, was nur bei Kristallen von ausreichender Dicke (Korngröße ca. 500 nm) der Fall ist. In kleineren Kristallen (< 200 nm) kommt es zur Aufweichung der Bragg-Bedingung, was eine Verbreiterung der Röntgenreflexe zur Folge hat. 1912 stellte Paul Scherrer eine Beziehung zwischen dieser Reflex-Verbreiterung und der Kristallit-Größe auf [53]:

$$\Delta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (2.14)$$

Hierbei ist $\Delta(2\theta)$ die Halbwertsbreite (FWHM), K der Scherrer-Formfaktor (Wert ungefähr 1), λ die Wellenlänge der Röntgenquelle, θ der Braggwinkel des Reflexes und L die Kristallgröße. Das Beugungsbild

eines nanokristallinen Systems kann demnach Informationen über Kristallstruktur und Kristallitgröße liefern.

2.5.3 Dynamische Lichtstreuung - DLS

Mit der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) kann die Partikelgrößen-Verteilung in einer Suspension indirekt bestimmt werden. Der DLS Messung liegt das Phänomen der Rayleigh-Streuung zugrunde. Sie beschreibt die elastische Streuung von elektromagnetischen Wellen an Teilchen, wenn diese klein gegenüber der eingestrahlten Wellenlänge sind [54]. Wird kohärente Strahlung benutzt, führt die Streuung aufgrund der Brown'schen Bewegung zu Fluktuationen in der Lichtintensität. Aus ihnen kann der Diffusionskoeffizient der Teilchen bestimmt werden, welcher über die Stokes-Einstein-Beziehung direkt mit dem hydrodynamischen Radius verknüpft ist [55]:

$$D_K = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (2.15)$$

Hierbei ist D_K der Diffusionskoeffizient, k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, η die Viskosität des Lösungsmittels und r der hydrodynamische Partikelradius. Dieser wird durch das Teilchen und an ihm elektrostatisch gebundenen Molekülen des Lösungsmittels gebildet. Mit Hilfe der DLS kann so eine Partikelgrößenverteilung gemessen werden, die alle Teilchen als kugelförmig betrachtet. Nicht-kugelförmigen Partikeln wird ein gemittelter Radius zugewiesen.

2.5.4 Raster-Kraft-Mikroskopie - AFM

Die Raster-Kraft-Mikroskopie (Atomic Force Microscopy (AFM)) wurde in den 1980er Jahren als eine Erweiterung der Tunnelmikroskopie erfunden [56, 57]. Beide gehören zur Gruppe der "Scanning Probe Microscopy", bei der eine nanoskopische Messspitze mit der Probe in Wechselwirkung tritt. Durch Rastern ("scannen") können orts aufgelöste Informationen über die Oberfläche gesammelt werden. Beim AFM ist dies die Topografie einer Probe. Eine dünne Spitze, welche an einer Blattfeder (Cantilever) angebracht ist, rastert über die Probe. In der Nähe der Probenoberfläche erfährt der Cantilever eine Auslenkung, welche durch Reflektion eines Lichtstrahls (Laser) gemessen wird. Das AFM kann je nach Art der Wechselwirkung in zwei Modi betrieben werden. dem "Contact Mode" und dem "None Contact Mode". Beim "Contact Mode" befindet sich die Messspitze in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche. Beim "None Contact Mode" wird der Cantilever zur Oszillation angeregt und langsam in die Nähe der Probenoberfläche gebracht. Der Laser misst dann die durch atomare Kräfte (z.B. Van-Der-Waals Kräfte) verursachte Dämpfung dieser Schwingung.

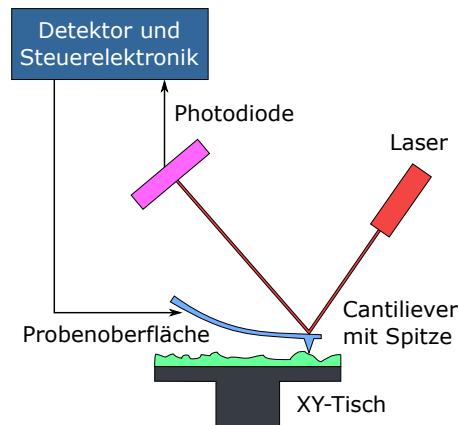


Abb. 2.22: Schematische Darstellung eines Raster-Kraft-Mikroskops. Die Probe befindet sich auf einem verfahrenbaren XY-Tisch. Die Messspitze ist in Kontakt mit der Probenoberfläche und ihre Auslenkung wird über einen Laser mit einer Photodiode gemessen. Die Daten werden an die Steuerelektronik weitergegeben, welche wiederum die Höhe des Piezoarms und somit der Messspitze steuert. [58]

2.5.5 Raster-Elektronen-Mikroskopie - SEM

Das Raster-Elektronen-Mikroskop (Scanning Electron Microscope (SEM)) wurde schon 1932 von Knoll und Ruska an der TU Berlin erfunden [59] und überschritt im Jahr 1933, mit einer Auflösung im μm -Bereich, erstmals die Auflösungsgrenze von Lichtmikroskopen. Heutzutage können Auflösungen im Subnanometer-Bereich erreicht werden. Das SEM besteht, grob vereinfacht, aus einer Elektronenquelle, einem magnetischen Linsensystem und einem Elektronendetektor (Abb. 2.23).

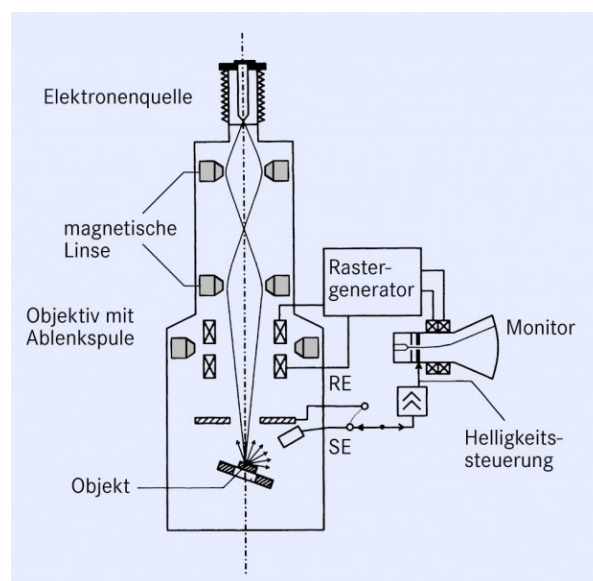


Abb. 2.23: Schematische Darstellung eines Sekundär-Elektronen-Mikroskops [60].

Durch Anlegen einer Hochspannung an der Elektronenquelle werden Primär-Elektronen aus dem Kathodenmaterial (z.B. Wolfram) emittiert und beschleunigt. Über eine Kombination von elektromagnetischen Linsen wird der Elektronenstrahl gebündelt, fokussiert und über die Probe gerastert. Dort wechselwirken die Primär-Elektronen mit den Atomen des Probenmaterials. Unter anderem entstehen dabei, wie in Abb. 2.24 gezeigt, Sekundär-Elektronen (SE) und charakteristische Röntgenstrahlung (energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX)), die durch verschiedene Detektoren gemessen werden. Das SEM kann im SE-Modus oder im EDX-Modus betrieben werden. Während der SE-Modus ein bildgebendes Verfahren ist, kann im EDX-Modus eine qualitative Analyse der untersuchten Probe erfolgen.

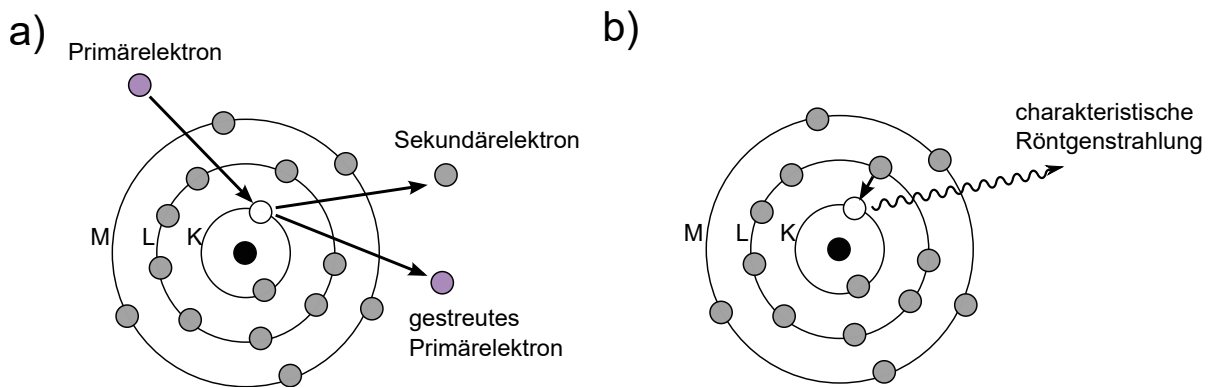


Abb. 2.24: Schematische Darstellung der Generation von a) Sekundär-Elektronen(SE) und b) charakteristischer Röntgenstrahlung unter dem Beschuss von Primär Elektronen in einem SEM.

2.5.6 Absorptionsspektroskopie - UV/VIS

Die UV/VIS-Spektroskopie ist eine Methode, die elektromagnetische Strahlung des ultravioletten (UV) und sichtbaren (VIS) Lichtspektrums nutzt, um unter anderem Informationen über die Bandlücke von Halbleitern zu erlangen. Dabei wird ein Halbleiter mit Licht einer variierenden Wellenlänge λ bestrahlt und die Absorption bzw. Transmission mit einem Photodetektor gemessen (Abb. 2.25). Die Energie E_{Licht} des Lichts kann mit der Wellenlänge λ über die folgende Gleichung verknüpft werden:

$$E_{\text{Licht}} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.16)$$

Hier ist h das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Übersteigt E_{Licht} die Bandlücke des Halbleiters E_G werden Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angeregt und es kommt zur Absorption des eingestrahnten Lichts. Licht einer Energie $E_{\text{Licht}} < E_G$ hingegen wird transmittiert. Durch Auftragung der Absorption über der Wellenlänge tritt bei $E_{\text{Licht}} = E_G$ eine Absorptionskante auf, aus welcher E_G mit Gl. 2.16 bestimmt werden kann.

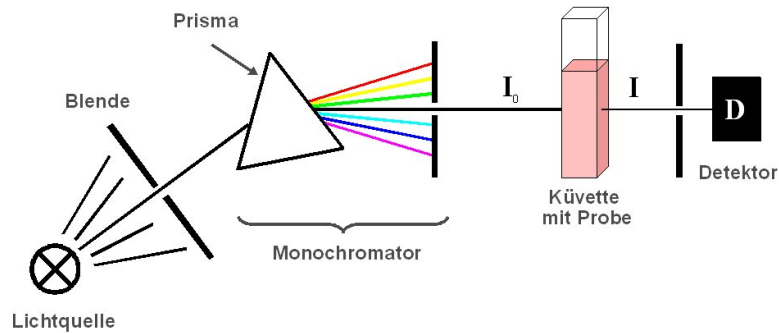


Abb. 2.25: Schematische Darstellung eines UV/VIS-Spektrometers. Es besteht aus einer polychromatischen Lichtquelle, einem Monochromator und einem Detektor [61].

2.5.7 Photoelektronenspektroskopie - UPS/XPS

Bei der Photoelektronenspektroskopie (PES) werden durch Einstrahlung von elektromagnetischen Wellen Elektronen aus dem zu untersuchenden Festkörper gelöst. Dieser Effekt wird Photoeffekt genannt. Je nachdem welche elektromagnetische Anregungsstrahlung genutzt wird, unterscheidet man zwischen Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS). Über XPS/UPS kann zum einen eine qualitative Analyse des Festkörpers erfolgen, zum anderen werden Informationen über die elektronische Struktur des Valenzbandes und die Austrittsarbeit erhalten. In dieser Arbeit wird XPS/UPS zur Bestimmung der elektronischen Struktur von ZnO(NP) verwendet und soll im Folgenden näher beschrieben werden. In Abb. 2.26 ist das Energieschema der XPS/UPS-Messung dargestellt. Die Probe (links) ist im Kontakt mit dem Spektrometer (rechts), die Fermi-niveaus der beiden Materialien haben sich ausgeglichen. Über den Photoeffekt werden Elektronen aus dem Material gelöst und ihre kinetische Energie vom Spektrometer detektiert. Durch die folgende Formel kann dann die Bindungsenergie E_B der Elektronen berechnet werden:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi_{\text{Spekt}} \quad (2.17)$$

Hier ist $h\nu$ die Energie des eingestrahlteten Photons, E_K die kinetische Energie des Photoelektrons und Φ_{Spekt} die Austrittsarbeit des Spektrometers. Die Austrittsarbeit Φ und das Ionisationspotential I_p der Probe werden mittels UPS-Spektroskopie gemessen. Aus dem Spektrum werden hierzu die Breite der Sekundärelektronenverteilung E_{kin} und die Sekundärelektronenkante $E_{B,SK}$ bestimmt [63]. Mit der Energie des eingestrahlteten Photons $h\nu$ können dann I_p und Φ wie folgt bestimmt werden [64]:

$$\Phi_{\text{Probe}} = h\nu - E_{B,SK} \quad (2.18)$$

$$I_p = \Phi_{\text{Probe}} + E_B = h\nu - E_{kin,max} \quad (2.19)$$

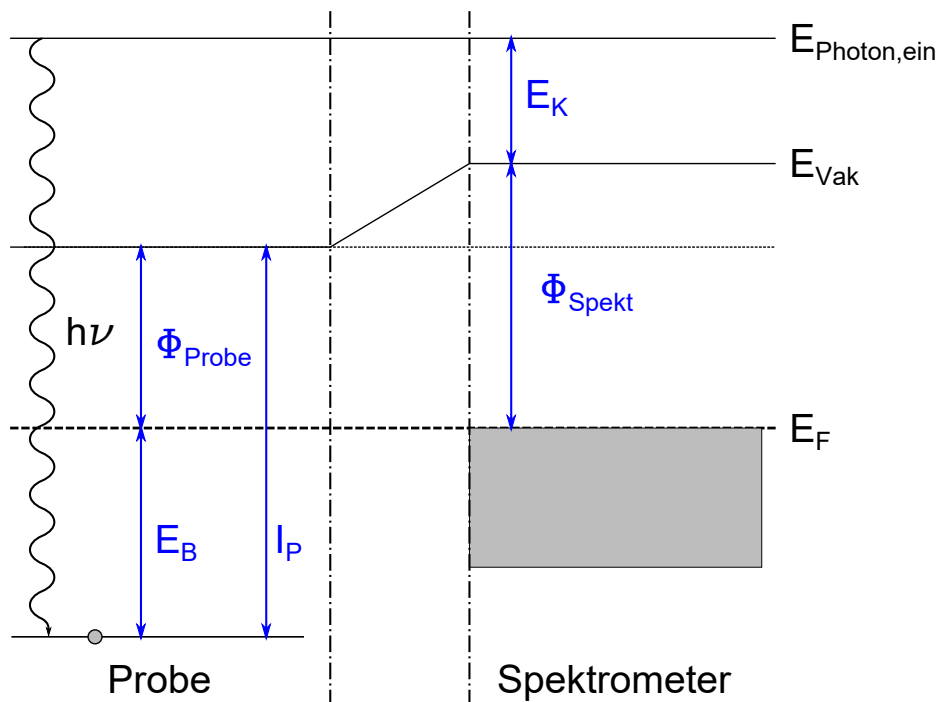


Abb. 2.26: Schematische Energiebilanz für die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie ([62] leicht modifiziert). Probe und Spektrometer befinden sich im thermischen Gleichgewicht. Ihre Ferminiveaus sind angeglichen und erlauben die Bestimmung der Bindungsenergie von Valenzband und Core-Elektronen der Probe.

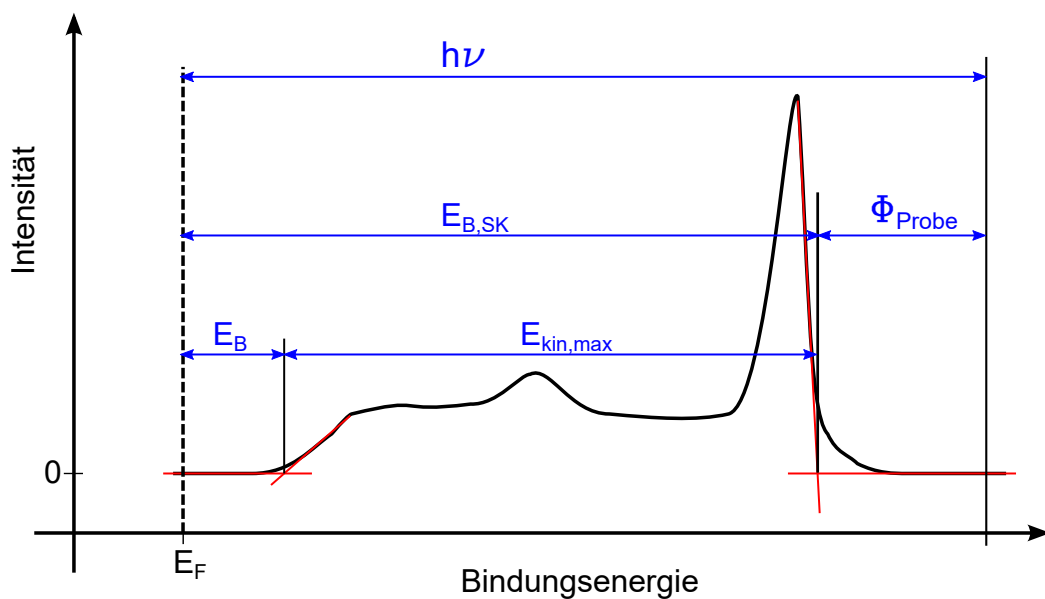


Abb. 2.27: Spektrum einer UPS-Messung. Die Intensität ist über der Bindungsenergie aufgetragen. Hier lassen sich relevante Größen wie z.B. die Bindungsenergie E_B und die Austrittsarbeit Φ der Probe bestimmen.



3 Experimentelle Grundlagen

Das folgende Kapitel behandelt die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien und Bauteile. Es werden zunächst die Synthese der ZnO(NP) erläutert sowie die verwendeten organischen Materialien vorgestellt. Dann werden die Bauteilherstellung und die Probengeometrie der Transistoren und Dioden behandelt. Zum Schluss wird die elektrische Charakterisierung unter verschiedenen Sauerstoff-Drücken in einem dafür konstruierten Messkreuz erläutert.

3.1 Herstellung der ZnO Nanopartikel

Die Herstellung der ZnO(NP) erfolgte nasschemisch. Hierfür wurden 13,5 g Zinkacetat-Dihydrat in 35 ml Methanol gelöst und auf 55°C temperiert. Dann wurden 0,7 g gemörsertes KOH hinzugegeben, was den Ansatz farblos werden ließ. Anschließend wurde dieser für 40 min bei 55°C gerührt, was das Wachstum der Nanopartikel definierte. Zum Stoppen des Wachstums wurden während dem Rühren im Eisbad 6 g KOH, gelöst in 17,5 ml Methanol (MeOH), hinzu getropft und für weitere 35 min im Eisbad gerührt [65]. Nach der Synthese wurde die Dispersion zentrifugiert und das überschüssige MeOH durch frisches ersetzt. Dieser Schritt reduzierte die Acetat-Reste in der Lösung und wurde dreimal wiederholt, um eine möglichst Acetat-freie Dispersion zu erhalten. Nach dem ersten Abtrennen des MeOHs konnten durch Verwenden von verschiedenen Lösungsmitteln Dispersionen in anderen Medien hergestellt werden. Unter anderem wurden auch Chloroform und Dichlormethan als Dispersionsmittel verwendet.



Zusätzlich zu den oben aufgeführten Dispersionen wurde in der Makromolekularen Chemie der TU-Darmstadt auch eine Dispersion in Wasser hergestellt. Hierfür wurde die Dispersion nach dem zweiten MeOH-Waschgang in einen Dialyseschlauch gefüllt und in destilliertes Wasser gelegt. Durch diesen Vorgang ersetzte das destillierte Wasser das Methanol innerhalb des Schlauchs. Der Dialysevorgang dauerte 24 h wobei nach 12 h das Außenwasser gewechselt wurde. Die Reinheit der ZnO(NP) wurde mittels TGA an eingetrocknetem Pulver der verschiedenen Dispersionen untersucht. Die TGA wurde unter Helium bei einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt. In Abb. 3.1 ist die Methanol-basierte Dispersion abgebildet, nachdem sie für einige Stunden sedimentieren konnte. Es ist ein weißer Niederschlag erkennbar, der auf die nicht stabilisierten ZnO(NP) zurückzuführen ist. Diese agglomerieren und setzen sich dadurch schneller ab. Vor einem Beschichtungsprozess muss dieser Bodensatz erst redispersiert werden, was in Abschnitt 4.1.3 des Ergebnisteils näher behandelt wird.



Abb. 3.1: Dispersion der ZnO(NP) in Methanol. Schon nach ein paar Stunden sedimentieren die Nanopartikel aufgrund der nicht vorhandenen Stabilisierung.

Werden die ZnO(NP) eingetrocknet, bleibt ein weißes Pulver zurück. Dieses besteht aus großen ZnO(NP) Agglomeraten, welche nur sehr schwer in Dispersion gebracht werden können. Auch durch Mahlen und die Benutzung eines Ultraschall-Homogenisators mit hohem Energieeintrag war es in dieser Arbeit nicht möglich, die Nanopartikel wieder zu redispergieren.

3.2 Nachbehandlung der organischen Moleküle

Neben den ZnO(NP) wurden auch organische Halbleiter in Bauteilen verwendet, um die Transporteigenschaften der ZnO(NP)-Schichten zu verbessern. Hierfür synthetisierte das Institut für Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt neuartige modifizierte Tetracen-Moleküle und passte ihre physikalischen Eigenschaften an die der ZnO(NP) an [47]. Zur Verbesserung der Performance wurden die synthetisierten Halbleitermaterialien mittels Gradientensublimation, schematisch gezeigt in Abb 3.2, aufgereinigt. Hierbei wurde das Halbleitermaterial in ein Wolframschiffchen gefüllt und in ein Quarzglasrohr geschoben. Dieses befand sich in einem Ofen und war auf der einen Seite an eine Vakuumpumpe, auf der anderen Seite an eine Argon-Gasflasche angeschlossen. Durch die Vakuumpumpe und ein Nadelventil an der Argon-Gasflasche wurde in dem Glasrohr ein Argonfluss bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-1}$ mbar eingestellt. Der Ofen heizte das gesamte Rohr auf eine Basistemperatur von 63°C auf. Durch eine optische Heizung wurde nun gezielt das Wolframschiffchen stark erhitzt, bis das organische Material verdampfte. Der Argon-Strom transportierte das Material durch das Glasrohr, wobei es einen Temperaturgradienten erfuhr und langsam abkühlte. Bei verschiedenen Temperaturen schieden sich unterschiedliche Bestandteile des Ursprungsmaterials fraktionell ab. Durch Brechen des Glasrohrs an der richtigen Stelle und anschließendem Herauskratzen des Materials konnte so eine Aufreinigung der organischen Stoffe erfolgen. In Abb. 3.2 ist der schematische Aufbau der benutzten Gradientensublimation gezeigt.

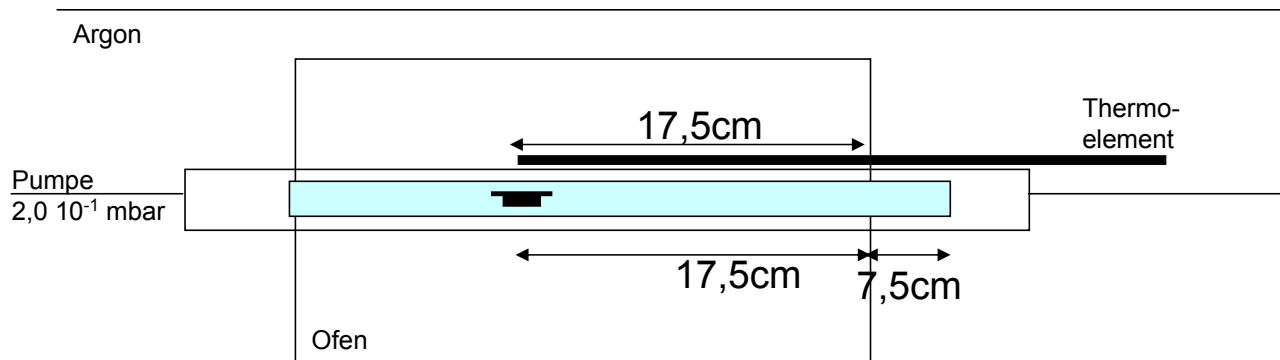


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der Gradientensublimation. Das mit dem Material befüllte Wolframschiffchen befindet sich in einem Quarzglasrohr. Über eine Drehschieber-Vakuumpumpe und eine Argon-Gasflasche wird ein konstanter Argonfluss in dem Rohr erzeugt.

Oft war es erforderlich, das aufgereinigte Material nochmals mittels Gradientensublimation aufzureinigen. In Abb. 3.3 sind der Temperaturgradient in dem Glasrohr sowie die Ergebnisse von zwei aufeinanderfolgenden Sublimationen gezeigt. In Abb. 3.3 ist der Temperaturgradient in dem Glasrohr abgebildet. Der Argon-Fluss erfolgte hier von links nach rechts. Nach der ersten Sublimation ist die fraktionelle Abscheidung von Halbleiter-Material (rot) und Verunreinigungen (gelb) deutlich zu sehen. Nach Herauskratzen des roten Materials aus der ersten Sublimation wurde dieses wieder in ein Glasrohr eingebaut und die Sublimation wurde erneut gestartet. Nach der zweiten Aufreinigung ist fast nur noch das rote Halbleiter-Material in dem Glasrohr zu erkennen. Jede Verbindungen benötigte eine andere Prozesstemperatur sowie Prozessdauer, für die Sublimation. In Tab. 3.1 sind die Sublimationsparameter so wie die Dauer der Aufreinigung für verschiedene Verbindungen, die im Rahmen dieses Projekts synthetisiert wurden, aufgeführt.

Tab. 3.1: Sublimationsparameter der organischen Moleküle

Material	Druck [mbar]	Temperatur [°C]	Dauer [Tage]
DPNC	$2,0 \times 10^{-1}$	198	4
FPNC	$1,6 \times 10^{-1}$	185	6
DPPP	$3,8 \times 10^{-1}$	260	9
FPPP	$2,2 \times 10^{-1}$	218	6
HDFPPP	$1,8 \times 10^{-1}$	226	5

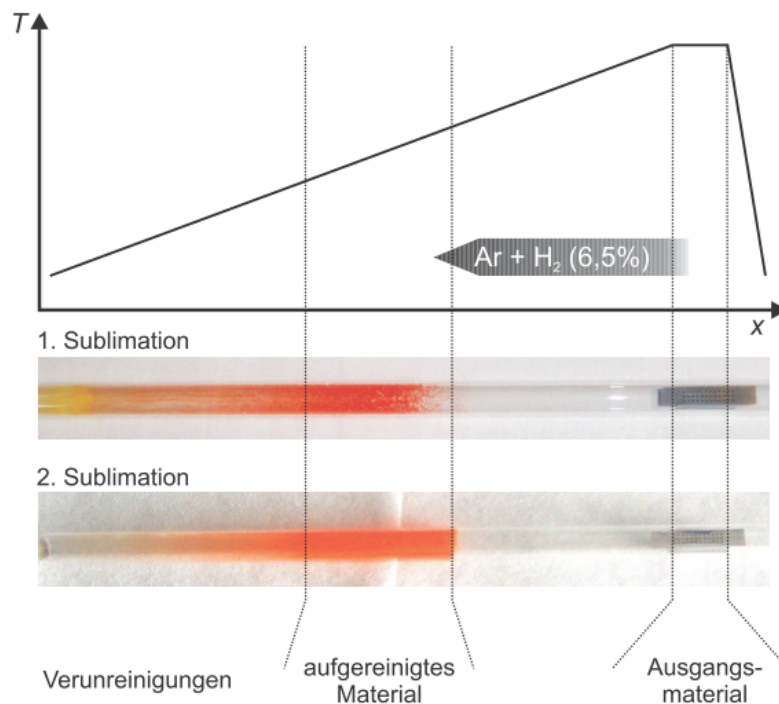


Abb. 3.3: Ergebnis einer Gradientensublimation von Tetracen nach der ersten und nach der zweiten Sublimation. Oben ist der Temperaturgradient in dem Glasrohr dargestellt. Unten ist die fraktionelle Abscheidung der ersten und der zweiten Sublimation gezeigt [66].

3.3 Bauteilherstellung

In der vorliegenden Arbeit wurden Dioden und Transistoren aus ZnO(NP) hergestellt. Bei Halbleiterbasierten Bauteilen wie Dioden und Transistoren sind die Arbeitsbedingungen während der Beschichtung besonders kritisch. Verunreinigungen, die entweder schon auf dem Substrat vorhanden sind oder während des Prozesses in die aktive Schicht gelangen, können besonders bei Dioden zum Versagen des Bauteils führen. Transistoren sind weniger anfällig wie Dioden, da der Stromtransport entlang der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche, also lateral, stattfindet und nicht wie bei den Dioden senkrecht durch die halbleitende Schicht. Verunreinigungen wirken sich daher zwar negativ auf die Performance der Transistoren aus, führen aber eher selten zum Komplettausfall.

Die Reinigung der Bauteile sowie die Beschichtung fanden in speziellen "Flow" Boxen statt. Diese erzeugen einen laminaren Luftstrom, der Staubpartikel aus der Box drückt. Je nachdem, ob Transistoren oder Dioden hergestellt werden sollten, wurden unterschiedliche Substrate verwendet. Die Wafer für die Transistorsubstrate lieferte das Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS) mit bereits strukturierten Source/Drain-Kontakten. Die Wafer waren mit einer, in Aceton löslichen Schutzschicht (AZ7217) versehen, die zunächst abgelöst werden musste. Als Diodensubstrat diente Glas. Die Reinigung der Diodensubstrate unterschied sich von der Reinigung der Transistorsubstrate durch die ersten drei Schritte. Hier wurde statt der Reinigung mit Deconex (bei Dioden) die werksseitig aufgebraachte Schutzschicht mit Aceton im Ultraschallbad abgewaschen. Die Schritte 4 und 5 unterschieden sich bei

beiden Substrat-Typen nicht. Jeder Schritt beinhaltet eine Ultraschallbad-Behandlung von 15 min in dem angegebenen Lösungsmittel. In Tab. 3.2 sind alle Schritte noch einmal aufgeführt.

Tab. 3.2: Reinigung der Substrate, jeder Schritt wird 15 min lang im Ultraschallbad durchgeführt.

Schritt	Lösungsmittel	Fraunhofersubstrate	Glassubstrate
1	Aceton Precleaning	X	-
2	Wasser	X	-
3	Deconex	-	X
4	Aceton	X	X
5	Isopropanol	X	X

Zwischen Reinigung der Substrate und Aufbringen der halbleitenden Schicht wurden die Substrate 15 min lang in einem UV/Ozon-Reaktor (UV-Ozone Photoreactor PR-100) behandelt, um die Benetzbarkeit der Oberfläche zu verbessern und Lösungsmittelrückstände des Reinigungsprozesses zu entfernen. Je nachdem welche Bauteile hergestellt wurden (Dioden oder Transistoren), unterschieden sich der Herstellungsprozess der halbleitenden Schicht als auch die Schichtreihenfolge. Zur Vermeidung von Agglomeration in der Dispersion wurde diese bauteilunabhängig in einem Ultraschall-Disperser vom Typ Vibra-Cell 75041 bei 21 % der Nennleistung (750 Watt) in einem 2s-On/2s-Off-Puls dispergiert. In den folgenden Kapiteln werden die verschiedenen Prozesse sowie die elektrische Charakterisierung für Dioden und Transistoren getrennt behandelt.

3.3.1 Dioden

Zunächst wird die Herstellung der Dioden beschrieben, beginnend mit der unteren Elektrode, aus Aluminium oder Gold. Hierfür wurden 70 nm des jeweiligen Materials mit einer Rate von 2 \AA/s bei einem Druck von $p = 10^{-6}$ mbar mittels PVD auf Glassubstrate aufgebracht. Mehrere halbleitende Schichten aus ZnO(NP)-Dispersion wurden anschließend per Spincoating appliziert. Die finale ZnO(NP)-Schicht besteht demnach aus mehreren sukzessive übereinander aufgetragenen Einzel-Schichten. Jede Einzel-Schicht wurde mit $150 \mu\text{l}$ Dispersion bei 2000 rpm (rounds per minute) für 30 s an Luft aufgebracht und anschließend bei 110°C auf einer Heizplatte an Luft getrocknet. Dies geschah, um das Anlösen der jeweiligen Schicht durch das Aufbringen der nächsten Schicht zu verhindern. Eine finale ZnO Schichtdicke von 300 nm wurde mit sechs solcher gespincoateten Schichten erreicht, zehn Schichten ergaben eine finale Schichtdicke von 500 nm. Das ZnO Referenzmaterial wurde mittels reaktivem Ionen Sputtern hergestellt. Dabei wird ein Zink "Target" einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Das Plasma schlägt Zn-Atome aus dem Target, reagiert mit diesen zu ZnO und wird auf dem Substrat abgeschieden. In dieser Arbeit wurde eine 500 nm dicke ZnO Schicht bei einem Basisdruck von $3 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht. Die abschließende Metall-Elektrode besteht aus 70 nm Gold, die durch Sputtern bei einer Rate von 2 \AA/s , einem Druck von 10^{-3} mbar und einem Strom von 60 mA hergestellt werden. In Abb. 3.4 ist die Substratstruktur der Dioden

dargestellt. Auf einem Substrat befinden sich sechzehn Dioden mit der gleichen Bauteilgeometrie. In Grau ist die untere und in gelb die obere Elektrode dargestellt. Der überlappende Bereich bestimmt die aktive Fläche der Diode.

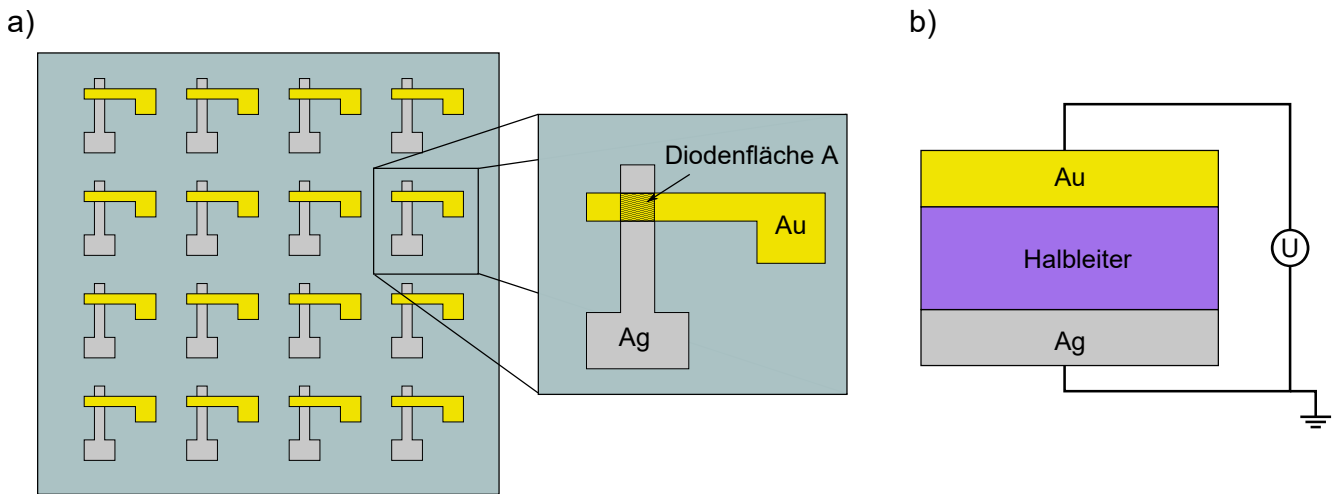


Abb. 3.4: Schematische Darstellung eines Diodensubstrats, nachdem die untere und obere Elektrode aufgebracht wurden. a) zeigt das gesamte Substrat sowie die Vergrößerung einer Diode. Der Überlapp bestimmt die Diodenfläche A. b) zeigt den Querschnitt durch die aktive Fläche der Diode.

Bei asymmetrischen Dioden wurde das Material mit der niedrigeren Austrittsarbeit immer als untere Elektrode verwendet. Damit die Durchlassrichtung bei positiven Spannung auftritt, wurde, wie in Abb. 3.4 b dargestellt, die untere Elektrode immer auf Masse geschaltet und die obere Elektrode auf Spannung gelegt. Die elektrische Charakterisierung erfolgt mit Hilfe eines HP 4155a Semiconductor-Parameter-Analyzers und einem Agilent 4155c Semiconductor-Parameter-Analyzers an Luft.

3.3.2 Transistoren

Für die Charakterisierung der Transistoren aus ZnO(NP)-Dispersionen wurden Si/SiO₂-Substrate des Fraunhofer-IPMS mit bereits strukturierten Source/Drain-Kontakten verwendet. Es handelte sich also um Transistoren mit einer bottom-Gate/bottom-contact-Geometrie. In Abb. 3.5 a ist der Schichtaufbau gezeigt. Das Substrat bestand aus p-dotiertem Silizium, welches gleichzeitig als Gate-Elektrode diente. Darauf befindet sich eine 90 nm dicke SiO₂-Isolator-Schicht, die mittels thermischer Oxidation realisiert wurde. Die Source/Drain-Kontakte bestehen aus einer 10 nm dicken Adhäsionsschicht aus Indium-Zinn-Oxid (ITO), auf die eine 30 nm dicke Au-Schicht aufgebracht wurde. Die Kontaktstrukturen wurden mittels lithographischer "lift-off" Technik hergestellt. Auf jedem Substrat sind sechzehn in einander verzahnte Fingerstruktur-TFTs mit einer Kanallbreite von $W = 10 \mu\text{m}$ realisiert. In Abb. 3.5 b ist eine dieser verzahnten Fingerstrukturen exemplarisch abgebildet. Die Kanallänge der Transistoren variiert zwischen $L = 20 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ und $2,5 \mu\text{m}$, wobei jeweils vier Transistoren die gleiche Kanallänge besitzen. Zur Fertigstellung der Bauteile wurde die ZnO(NP) Dispersion wie bei den Dioden per Spincoating mit

150 μl Dispersion, einer Drehgeschwindigkeit von 2000 rpm und einer Drehzeit von 30 s aufgebracht. Anschließend wurden die Transistoren in die Glovebox eingeschleust und bei verschiedenen Temperaturen ausgeheizt.

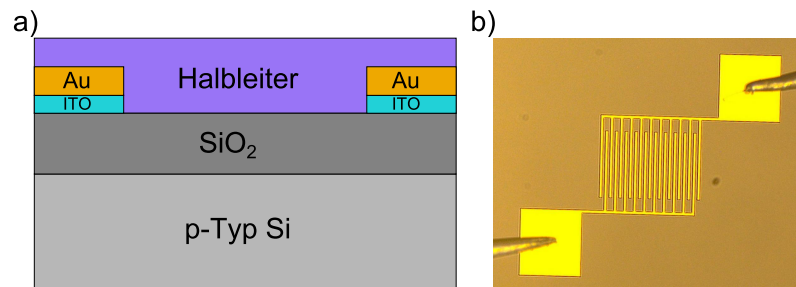


Abb. 3.5: Bauteilgeometrie der Fraunhofer Transistoren. a) zeigt den Querschnitt durch den Kanal des Transistors. b) zeigt ein Bild des Transistors in der Draufsicht. Unten links und oben rechts sind die Kontaktflächen zu sehen. Der Kanal befindet sich in der Mitte als ineinander verzahnte Fingerstruktur.

Gerade bei organischen Halbleitern ist die bottom-contact Geometrie und SiO₂ als Isolator material weniger geeignet, da hier gegenüber der top-contact-Geometrie die Injektionsfläche reduziert ist. Außerdem bilden sich an der Oberfläche des SiO₂ Elektronenfallen, welche den Stromtransport behindern. Um Transistoren in der top-contact-Geometrie herzustellen, wurden Glassubstrate mit Al/Au-Gate-Kontakten beschichtet, auf die eine 700 nm PMMA-Schicht (Polymethylmethacrylat) mittels Spincoating einer 10%igen PMMA in Botylacetat-Lösung aufgebracht wurde. Diese wurde in Inertgas prozessiert und bei 110 °C für 20 min ausgeheizt. Die anschließende Aufbringung der halbleitenden Schichten erfolgte mittels PVD im Vakuum bei einem Druck von ca. $3 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die standardmäßigen Depositionsraten betrug 1 Å/s und die Schichtdicke 30-50 nm. Als top-contact-Elektrode wurde eine 10 nm Ca-Schicht und eine 50 nm Al-Deckschicht thermisch verdampft, ebenfalls bei einer Depositionsrate von 1 Å/s. Die Durchführung aller Schritte erfolgte mithilfe eines Schleusensystems und unter Ausschluss von Sauerstoff. Zur Messung der Ausgangscharakteristik wurden mehrere I-U-Kurven aufgenommen, indem die Source/Drain-Spannung ($U_S = 0\text{ V}$, $U_D > 0\text{ V}$) variiert wurde und die Gate-Spannung bei jeder Kurve konstant blieb. Zu Beginn der nächsten Kurve wurde U_G erhöht. Zur Messung der Transfercharakteristik wurde die Gate-Spannung variiert während die Source/Drain-Spannung der einzelnen Kurven konstant gehalten wurde. Die elektrische Charakterisierung erfolgte mit Hilfe des HP 4155a Semiconductor-Parameter-Analyzers.

ZnO ist ein Material, dessen halbleitende Eigenschaften stark von der Umgebungsatmosphäre abhängen. Zur Untersuchung dieser Effekte wurde deshalb eine Messkammer konstruiert, die es ermöglicht, Transistoren bei verschiedenen Drücken und Atmosphären elektrisch zu charakterisieren. Die Abmessungen der Kammer waren so gewählt, dass sie durch Schleusen in die Handschuhbox transferiert werden konnte. So konnten Transistoren unter Ausschluss von Sauerstoff in die Messkammer eingebaut werden. Die Gas-Zu- und Abflüsse konnten beim Schleusen mit Ventilen verschlossen werden. Die elektrischen Durchführungen wurden mit SMB-Buchsen realisiert, die über SMB/BNC-Kabel an einen HP 4155a angeschlossen wurden.

Als Vakuumpumpe diente eine Pfeiffer Turbo-Pump-Station vom Typ TSH 261, an die ein Pfeiffer Compact Full Range Gauge Typ PKR 251 Drucksensor angeschlossen war. Dieser besteht aus zwei Stufen. Die erste Stufe ist eine Kalt-Kathoden Messeinheit für Drücke von 10^{-4} mbar bis Atmosphären-Druck, die zweite Stufe ist eine Pirani Messeinheit für Drücke ab 10^{-4} mbar bis maximal $5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

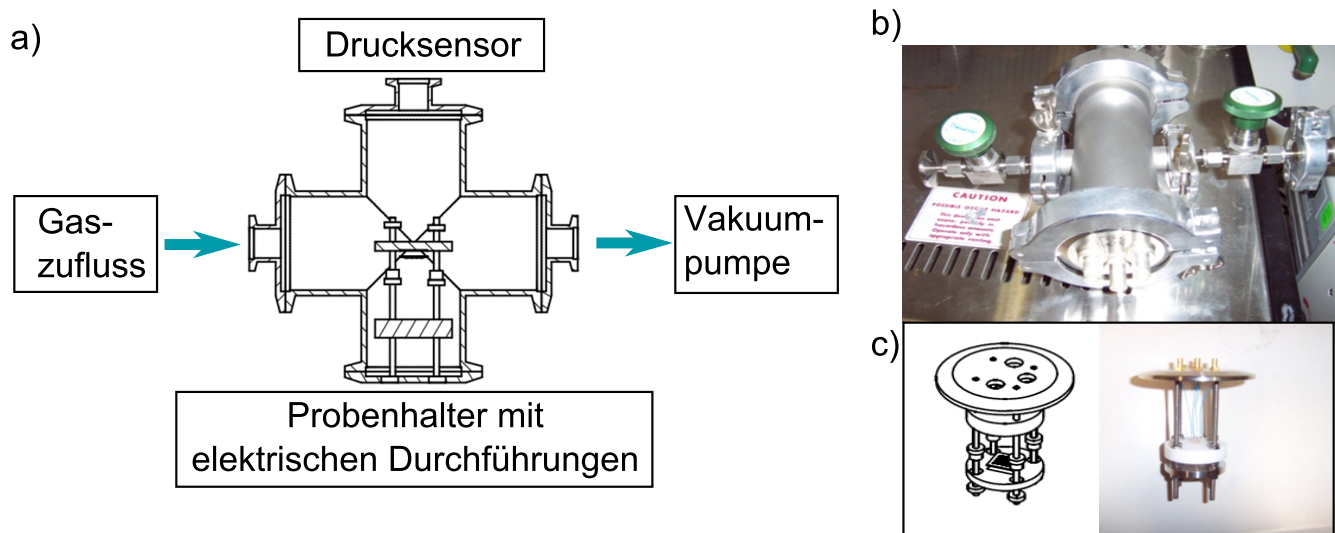


Abb. 3.6: a) Schematische Zeichnung der Messkammer mit Gaszufluss, Drucksensor und Vakuumpumpe. b) Photographie der Messkammer c) Zeichnung (links) und Photographie des Probenhalters (rechts).

4 Ergebnisse & Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt. Zunächst werden die ZnO(NP) mit verschiedenen Methoden untersucht. Dies geschieht, um Erkenntnisse über Größe, Kristallstruktur und optische Eigenschaften zu erhalten, wenn diese mit dem bereits vorgestellten nasschemischen Verfahren hergestellt wurden. Danach werden zwei verschiedene Bauteile mit ZnO als Halbleiterschicht untersucht. In Dioden eingesetzt, wird der große Einfluss der nanopartikulären Struktur auf die elektrischen Bauteileigenschaften deutlich. Anhand von Transistoren wird der Einfluss verschiedener Dispersionsmedien diskutiert. Zum Schluss werden organische Halbleiter, die von ihren elektrischen/optischen Eigenschaften her geeignet für eine ZnO/Organik-Kombinationen sind, vorgestellt und in ersten Versuchen mit den ZnO(NP) kombiniert.

4.1 ZnO Nanopartikel - Allgemeine Charakterisierung

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der allgemeinen Charakterisierung der ZnO(NP), die sowohl als halbleitende Schicht und als Dispersion vorliegen. Untersucht werden unter anderem die Partikelgröße, die Kristallstruktur und die optischen Eigenschaften der ZnO(NP).

4.1.1 TGA - Ergebnisse

Die Synthese der ZnO(NP) erfolgt wie in Kap. 3.1 beschrieben in Methanol (MeOH). Danach werden von der Synthese stammende Acetatreste mit Hilfe einer Zentrifuge ausgewaschen, um die Reinheit der ZnO(NP)-Dispersion zu erhöhen. Der Einfluss dieser Waschvorgänge auf die Reinheit der Dispersion soll im Folgenden ermittelt werden. Hierzu wurden nach der Synthese sowie nach jedem der insgesamt vier Waschvorgänge Proben der Dispersion entnommen, eingetrocknet und mittels TGA, wie in Kap. 3.1 beschrieben, untersucht. Der Massenverlust der Proben ist in Abb. 4.1 über der Temperatur aufgetragen. Nach der Synthese (schwarze Kurve) sind in der TGA-Messung noch mehrere Stufen zu erkennen. Die erste Stufe zwischen 80 °C und 150 °C wird Wasser zugesprochen, welches als Kristallwasser einen Siedepunkt von bis zu 250 °C besitzen kann [67]. Bei der zweiten Stufe zwischen 250 °C und 350 °C gehen Acetatreste ab, die an der Oberfläche der ZnO(NP) hängen [68]. Die letzte Stufe bei ca. 400 °C wird durch die Zersetzung von Kaliumacetat bestimmt, welches nach der Synthese in der Dispersion vorliegt. Insgesamt wird ein Massenverlust von 32 % beobachtet. Dieser reduziert sich durch einen ersten Waschvorgang auf 11 %, wobei immer noch drei klare Stufen im Massenverlust auftreten. Schon nach dem zweiten Waschen ist nur noch eine Stufe bei einer Temperatur von ca. 250 °C zu erkennen, der gesamte Massenverlust liegt bei ca. 5 %. Die weiteren Wasch-Schritte zeigen keinen weiteren Einfluss auf die TGA-Messungen.

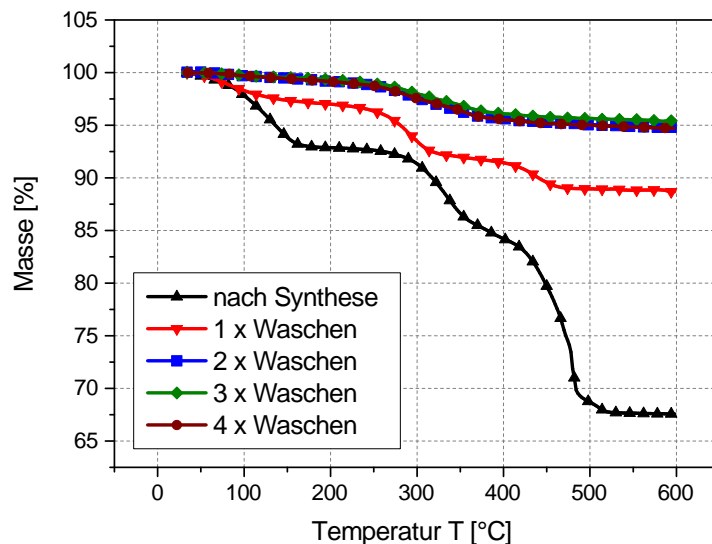


Abb. 4.1: TGA Messungen an ZnO(NP) aus MeOH-Dispersion nach verschiedenen Waschschritten. Nach jedem Waschschriff wurde ein Teil der Dispersion an Luft bei 100 °C eingetrocknet, um an dem so erhaltenen Pulver TGA-Messungen durchzuführen. Die Messungen erfolgten unter Helium-Atmosphäre bei einer Heizrate von 10 K/min.

Nach der nasschemischen Synthese der ZnO(NP) können durch Lösungsmittelaustausch verschiedene Dispersionen hergestellt werden. So wurden unter anderem ZnO(NP)-Dispersionen in Chloroform (CHCl_3), Dichlormethan (CH_2Cl_2), Tetrahydrofuran (THF) und Wasser (H_2O) hergestellt. Die Ergebnisse der TGA von ZnO(NP)-Dispersionen mit den verschiedenen Lösungsmitteln ist in Abb. 4.2 dargestellt. Wieder ist die prozentuale Masse über der Temperatur aufgetragen.

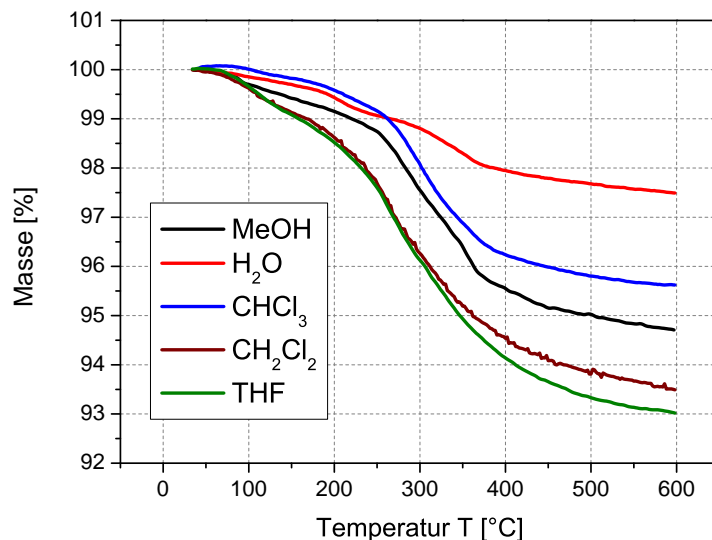


Abb. 4.2: TGA-Messungen an ZnO(NP) aus verschiedenen Dispersionsmedien. Nach dem ersten Waschschriff wurde das Medium, wie in Kap. 3.1 beschrieben, gewechselt und die Dispersion anschließend an Luft bei 100 °C eingetrocknet, um an dem so erhaltenen Pulver TGA-Messungen durchzuführen. Die Messungen erfolgten unter Helium-Atmosphäre bei einer Heizrate von 10 K/min.

Außer der wasser-basierten Dispersion erfuhren alle Proben die gleiche Anzahl an Waschstufen. Die Lösungsmittel Dichlormethan und THF zeigen den größten Massenverlust von bis zu 7%. Bei Methanol beträgt der Verlust ca. 5% und bei Chloroform liegt er knapp über 4%. Mit Abstand die reinste Dispersion wird durch Dialyse und Wasser als Lösungsmittel erreicht. Hier beträgt der Massenverlust nur noch 2,5%. Alle Dispersionen zeigen zwischen 250 °C und 400 °C eine Stufe in der TGA. Diese wird den Acetatresten an der Oberfläche der Partikel als Rückstände der Synthese zugeschrieben. Laut Literatur besitzen die Acetatreste eine Zersetzungstemperatur von 237 °C [68]. Die Temperatur kann aber durch andere Bindungszustände in den Poren der ZnO(NP) zu höheren Temperaturen verschoben sein. Insgesamt ist bei allen Dispersionen ein sehr geringer Massenverlust zu beobachten. Die daraus resultierende geringe Verunreinigung ist auf den Verzicht von zusätzlichen Stabilisatoren zurückzuführen. Stabilisatoren würden die Schichtbildung deutlich verschlechtern, da sie separate Phasen bilden und so die Eigenschaften der Bauteile negativ beeinflussen. Dispersionen, die zur Bauteilherstellung verwendet wurden, unterliefen drei Waschküchle, um sicherzustellen, dass keine Acetatreste mehr in der Dispersion vorhanden sind. Die anschließenden Untersuchungen wurden an MeOH-basierten ZnO(NP) durchgeführt, da auch die Bauteile in dieser Arbeit hauptsächlich aus der MeOH-basierten Dispersion hergestellt wurden.

4.1.2 XRD - Ergebnisse

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde die ZnO(NP)-Dispersion eingetrocknet und an dem so erhaltenen Pulver das Röntgen-Pulverdiffraktogramm gemessen. Durchgeführt wurden die Messungen von Dr. Mirko Reinold im Fachgebiet Dünne Schichten der Materialwissenschaft der TU-Darmstadt. In Abb. 4.3 ist das erhaltene Diffraktogramm gezeigt. Die Intensität wurde über den Winkel 2θ aufgetragen und zeigt das typische Beugungsbild der hexagonalen Wurtzit Struktur mit den charakteristischen Reflexen bei (100), (002) und (101). In Rot sind zum Vergleich die bekannten Reflexe der Wurtzit-Struktur eingezeichnet [69].

Die Reflexe der ZnO(NP) sind nicht so schmal wie bei einem weit ausgedehnten Kristall sondern weisen eine Ausdehnung in x-Richtung auf. Wie in Kap. 2.5 beschrieben, lässt sich aus dieser Verbreiterung die Kristallit-Größe mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (Gl. 2.14) bestimmen. Wichtig ist hierbei einen isolierten Reflex zur Berechnung zu benutzen. Der 112-Reflex in Abb. 4.3 zeigt z. B. eine starke Verbreiterung, welche aber durch die benachbarten Reflexe 200 und 201 verstärkt ist. Die beiden Reflexe sind in Abb. 4.3 nicht indiziert, aber auf der Abszisse durch rote Markierungen angedeutet. Die Berechnung der Kristallitgröße wird daher an dem gut isolierten 102-Reflex durchgeführt. Dieser Reflex und der dazugehörige Gauß-Fit sind in Abb. 4.4 vergrößert dargestellt. Für einen FWHM von $0,365^\circ$, einer Reflexposition von $21,3^\circ$ und einer Wellenlänge von $0,7093 \text{ \AA}$ (Röntgenquelle Molybdän) ergibt sich mit Gl. 2.14 eine durchschnittlicher Partikeldurchmesser von 11 nm. In der Literatur wird für ZnO(NP) mit einer Kristallitgröße von 8-11 nm eine ähnliche Reflexverbreiterung festgestellt. Mahamuni et al. beobachten für Partikelgrößen mit $L < 8 \text{ nm}$ schon eine so starke Reflexverbreiterung, dass die Reflexe 100, 002 und 101 kaum mehr separiert werden können [70]. Messungen in der gleichen Veröffentlichung,

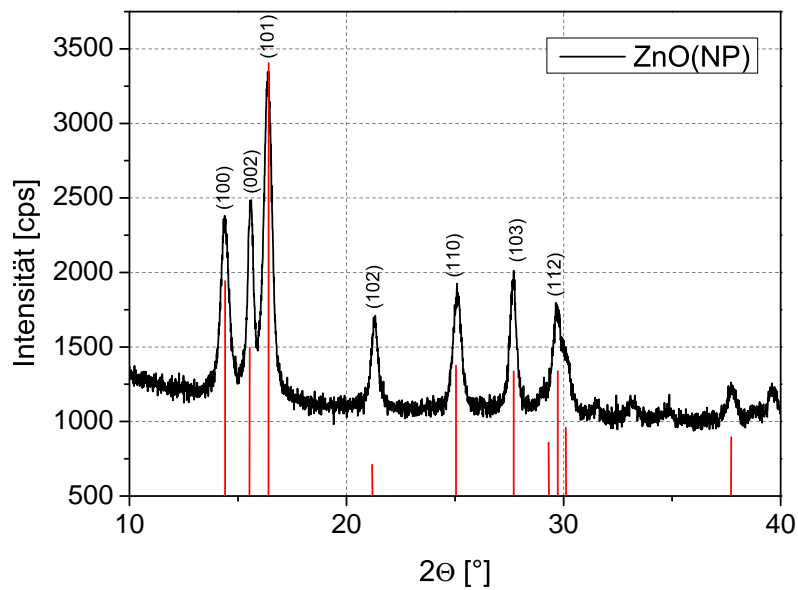


Abb. 4.3: XRD-Messung an ZnO(NP)-Pulver. Als Röntgenquelle diente Molybdän mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$. In Rot sind die diskreten Reflexe der ZnO-Wurzit-Struktur eingezeichnet.

durchgeführt an einem Transmissionselektronenmikroskop, lieferten größere Partikelgrößen. Die XRD berücksichtigt im wesentlichen die kristallinen Bereiche der ZnO(NP) und vernachlässigt dabei die Randbereiche der ZnO(NP) mit gestörter Kristallinität. Die Messung liefert also einen ersten Richtwert für die Größe der ZnO(NP), unterschätzt dabei allerdings die ZnO(NP)-Größe. Des Weiteren werden bei dieser Messung nur die Primärpartikel erfasst, da nicht zwischen Agglomeraten verschiedener Größe unterschieden werden kann. Die Partikelgröße wird daher im Folgenden mit weiteren Methoden untersucht.

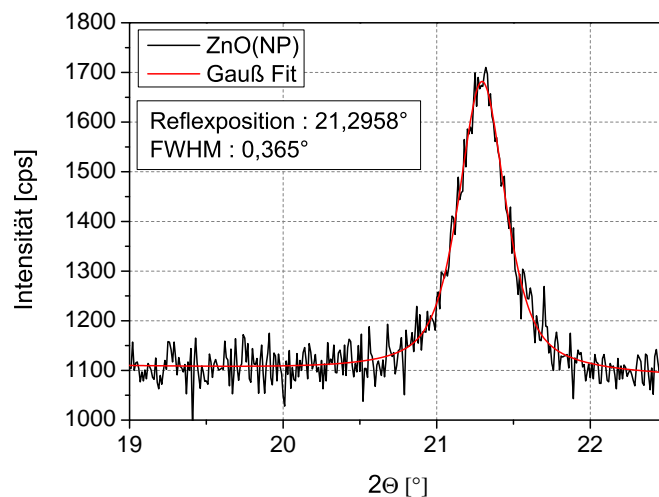


Abb. 4.4: Vergrößerte Darstellung des 102-Reflex aus dem Röntgendiffraktogramm in Abb. 4.3 mit zugehörigem Gauß-Fit (rot). Als Röntgenquelle diente Molybdän mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$.

4.1.3 DLS - Ergebnisse

Eine Agglomeration der ZnO(NP) findet schon in der Dispersion statt und kann die spätere Schichtbildung beim Spincoaten negativ beeinflussen. Eine Methode, mit der die Partikelgrößenverteilung einer Dispersion bestimmt werden kann ist die in Abschnitt 2.5 vorgestellte DLS-Methode. Sie misst mittels Rayleigh-Streuung und kann zwischen Primärpartikeln und Agglomeraten unterscheiden. Im folgenden Abschnitt werden zwei verschiedene Ultraschallquellen sowie ein $0,2\mu\text{m}$ PVDF-Filter benutzt um die Agglomerate in der ZnO(NP)-Dispersion aufzubrechen bzw. herauszufiltern. In Abb. 4.5 sind die Ergebnisse abgebildet, links die Messungen der im Ultraschall-Bad (Typ Sonores RK 100H) behandelten Dispersionen und rechts die mit einem Ultraschall-Disperser (Typ Vibra-Cell 75041) behandelten Dispersionen. Die Intensität ist über dem logarithmischen Partikeldurchmesser aufgetragen. Wird das Ultraschall-Bad benutzt und die Dispersion nicht gefiltert (Abb. 4.5 a), ist ein erster Peak bei ca. 200-300 nm zu sehen. Dieser ist schon einer Agglomeration von ZnO(NP) zuzuordnen, da die Primärpeaks der anderen Messungen (in Abb. 4.5 b,c,d) bei unter 200 nm liegen. Ein weiterer Peak bei einem Durchmesser von 1000 nm ist größeren Agglomeraten zuzuschreiben. Die Behandlung im Ultraschall-Bad ist also nicht ausreichend, um die Agglomerate aufzubrechen. Wird die Dispersion vorher zusätzlich mit einem $0,2\mu\text{m}$ PVDF Filter gefiltert (Abb. 4.5 b) wird die Intensität des zweiten Peaks bei ca. 1000 nm stark reduziert. Der Peak ist aber in Ansätzen noch erkennbar. Um einen höheren Energieeintrag zu erreichen und somit die Agglomerate effizienter aufzubrechen, wurde ein Ultraschall-Disperser eingesetzt. Hierbei wird eine spitze Metalllanze in die Dispersion eingetaucht. Sie überträgt die Ultraschallwellen direkt auf die ZnO(NP)-Dispersion. Der Disperser wurde bei 21 % der Nennleistung (750 Watt) in einem 2 s-On/2 s-Off Puls betrieben. In Abb. 4.5 sind rechts die Ergebnisse abgebildet.

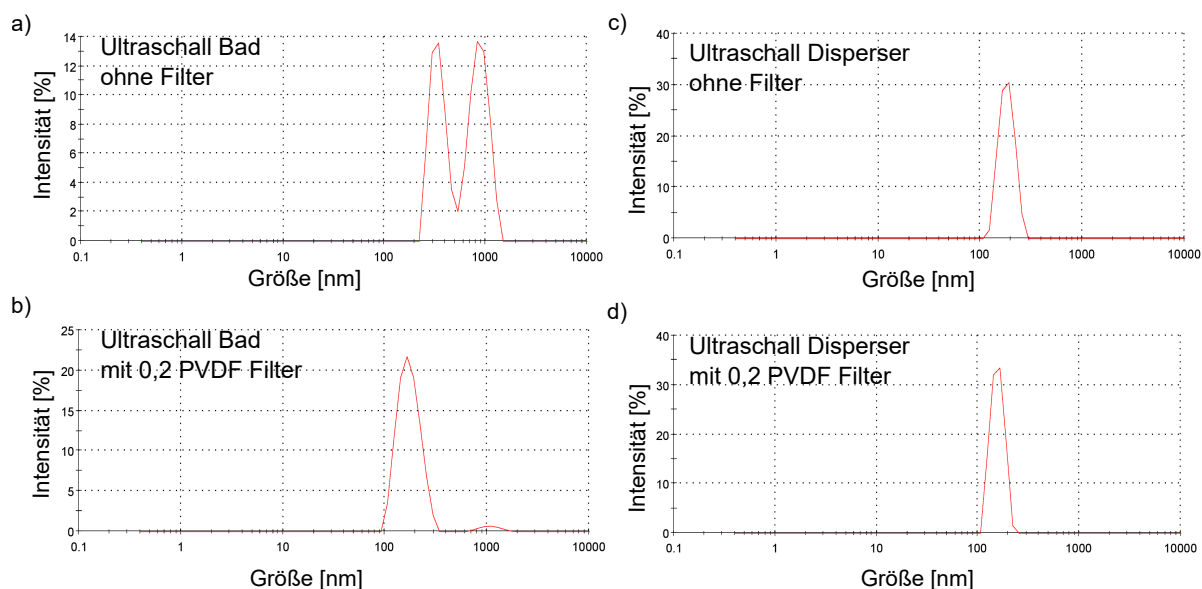


Abb. 4.5: DLS Messungen der in Methanol dispergierten ZnO(NP): a) nach Behandlung im Ultraschall-Bad, b) zusätzlich gefiltert mit einem $0,2\mu\text{m}$ PVDF Filter, c) nach Behandlung mit einem mit einem Ultraschall-Disperser und d) wiederum nach zusätzlichem Filtern mit einem $0,2\mu\text{m}$ PVDF Filter.

Schon die ungefilterte Dispersion zeigt keine Agglomerate mehr, sondern nur einen Peak bei ca. 200 nm. Die gefilterte Dispersion zeigt ein ähnliches DLS-Spektrum mit einem Peak, der nochmals leicht zu niedrigeren Durchmessern verschoben ist. Die DLS liefert auffällig hohe Werte für die Partikelgröße. Ein Grund hierfür ist, dass die Partikel in Dispersion von einer Hydrathülle umgeben sind. Diese ist um einiges größer als die Partikel und beeinflusst die Lichtstreuung, sodass die Methode die tatsächliche Größe der ZnO(NP) überschätzt. Der hydrodynamische Radius kann bei ZnO(NP) z.B. Werte von über 100 nm annehmen [71]. Zur Bauteilherstellung wurden die Dispersionen daher mit dem Ultraschall-Disperser behandelt und durch einen $0,2\mu\text{m}$ PVDF Filter gefiltert.

4.1.4 SEM/AFM - Ergebnisse

Im späteren Bauteil liegen die ZnO(NP) als feste Schichten vor. Um deren Morphologie zu bestimmen werden die ZnO(NP)-Schichten mittels bildgebender Verfahren wie Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) und Raster-Elektronen-Mikroskopie (SEM) untersucht. Abb. 4.6 zeigt die SEM-Aufnahme einer ZnO(NP)-Schicht, die durch Spincoating (2000 rpm, $150\mu\text{l}$, 30 s) der MeOH-Dispersion auf Fraunhofer-Substraten hergestellt wurde. Zu sehen ist der Querschnitt der Probe. Unten ist das Si|SiO₂-Substrat mit einem Teil der ITO|Au-Elektrode zu erkennen. Darauf liegen die ZnO(NP), die aufgrund des Wachstums während der Synthese stäbchenförmig mit einer Dicke von 7 nm-15 nm und einer Länge von 50 nm sind.

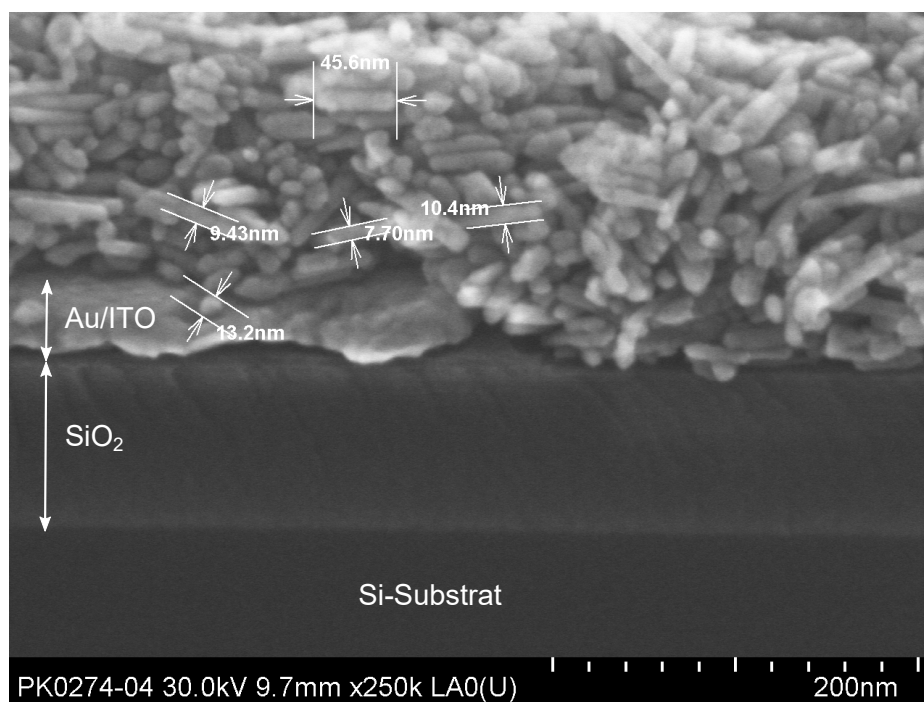


Abb. 4.6: SEM-Messung einer Schicht mit stäbchenförmigen ZnO(NP). Zu sehen ist ein Querschnitt der ZnO(NP)-Schicht auf Si|SiO₂-Substraten und einem Teil des ITO|Au-Kontakts auf der rechten Seite.

Es sind deutliche Hohlräume zwischen den Partikeln sowie an der Grenzschicht zwischen Partikeln und Substrat zu erkennen. Diese stäbchenförmigen ZnO(NP) werden in dieser Arbeit in Kapitel 4.3 zur Herstellung von Transistoren verwendet.

Die SEM-Messung in Abb. 4.7 zeigt den Schichtaufbau von kugelförmigen ZnO(NP). Die Messungen erfolgten bei der Firma Merck in Darmstadt. Durch eine Verringerung der Wachstumszeit von 40 min auf 30 min wurde die Ausbildung von Stäbchen verhindert. Dieses ist verbunden mit einer höheren Packungsdichte der ZnO(NP). Die Messung zeigt den Querschnitt einer Glas|Al|ZnO(NP)-Probe. Es sind runde ZnO(NP) mit einem Durchmesser von ca. 25 nm zu erkennen. Diese kugelförmigen ZnO(NP) werden zur Herstellung der später untersuchten Dioden verwendet. Wie bei den stäbchenförmigen ZnO(NP) sind auch hier Poren in der partikulären Schicht vorhanden.

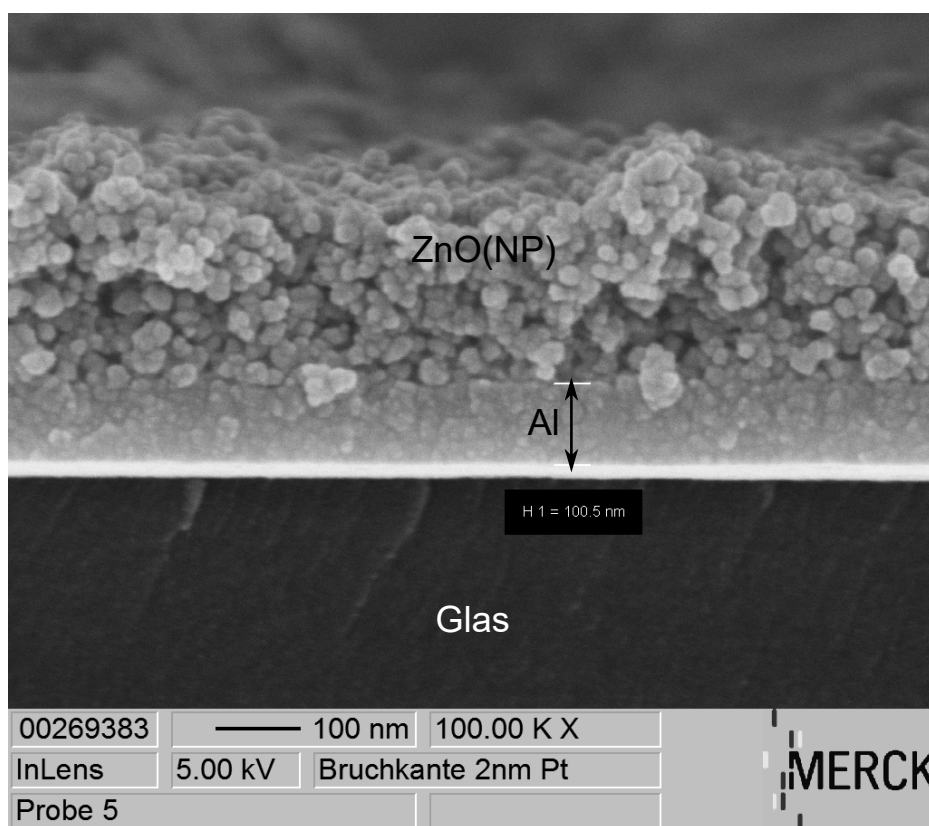


Abb. 4.7: SEM-Messung einer Schicht mit kugelförmigen ZnO(NP). Zu sehen ist ein Querschnitt der ZnO(NP)-Schicht auf Glas|Al-Substraten.

In Abb. 4.8 ist eine AFM-Messung der kugelförmigen ZnO(NP) in Aufsicht gezeigt. Die Schicht besteht aus zwei übereinander gespinntcoateden ZnO(NP)-Schichten. Es sind einzelne kugelförmige ZnO(NP) zu erkennen, was die Ergebnisse der SEM-Messungen in Abb. 4.7 bestätigt. Die Größe der ZnO(NP) wurde mit Hilfe von Linienprofilen des AFM-Bildes, wie in Abb. 4.8 angedeutet, berechnet. Die beiden Linienprofile 1 und 2 sind in Abb. 4.9 dargestellt. Auch hier wird ein ZnO(NP)-Durchmesser von ca. 25-30 nm ermittelt.

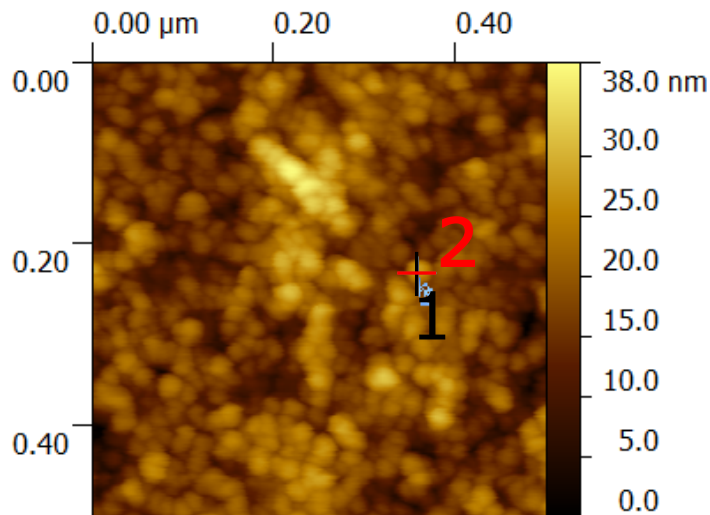


Abb. 4.8: AFM-Messungen der ZnO(NP)-Schicht. Die Probe wurde aus zwei Schichten der kugelförmigen ZnO(NP)-Dispersion auf MeOH-Basis hergestellt. In rot und schwarz sind die Linienprofile gekennzeichnet, die zur Ermittlung des Partikeldurchmessers verwendet wurden.

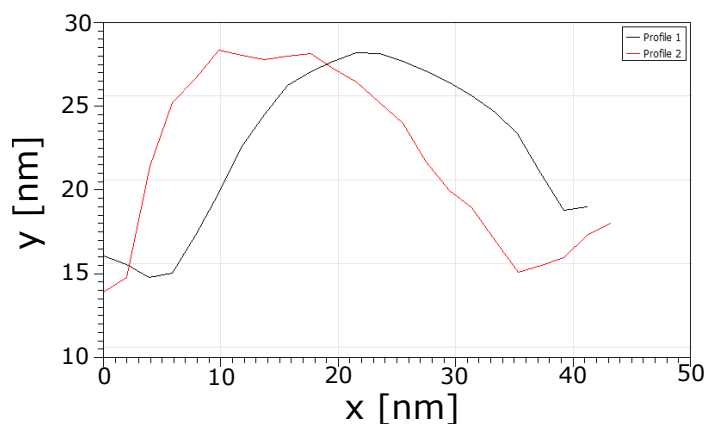


Abb. 4.9: Linienprofile des in Abb. 4.8 gekennzeichneten ZnO(NP) aufgenommen mittels AFM.

Zusammenfassend gehen die Ergebnisse der vier vorgestellten Methoden zur Bestimmung der Größe der Nanopartikel recht weit auseinander. Die kleinsten Werte, mit 11 nm, werden von der XRD-Messung geliefert, die größten mit 200 - 300 nm hingegen bei der DLS. Die Ergebnisse von AFM- und SEM-Messungen zeigen Partikelgrößen zwischen 7 nm und 50 nm und liegen damit näher an den Werten der XRD-Messung. Die Peakverbreiterung in den XRD-Daten hat ihren Ursprung in der endlichen Kristallgröße. Sie wird also durch die Größe der kristallinen ZnO(NP)-Bereiche hervorgerufen. Randbereiche, in denen die Kristallstruktur des ZnO-Gitters gestört ist, sind amorph und führen nicht zu Reflexen im XRD-Spektrum. Sie werden demnach bei der Berechnung der Kristallitgröße über die Scherrer-Formel nicht berücksichtigt. Dies führt dazu, dass bei der Größenberechnung die reale Partikelgröße leicht unterschätzt wird. Anders verhält es sich bei der DLS. Die DLS-Messungen werden an stark verdünnten Dispersionen

durchgeführt. Gemessen wird die Partikelgrößenverteilung, ohne dabei auf die Geometrie der Partikel und ihre umgebende Solvathülle Rücksicht zu nehmen. Diese ist abhängig von der Polarität der Partikel und gerade bei Metalloxid-Nanopartikeln deutlich größer als die eigentlichen Partikel. Die Ergebnisse der DLS-Messungen überschätzen somit die tatsächliche Partikelgröße. Eine Aussage über die Geometrie und Größe der Partikel lässt sich nur durch die Kombination aller Methoden tätigen. Huang et al. [72] aber auch andere Gruppen [73, 74] bestätigen solche Unterschiede in den Ergebnissen von SEM-, XRD- und DLS-Messungen an kommerziell erhältlichen ZnO(NP).

4.1.5 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der Dispersion sowie der aus ihr hergestellten dünnen Schichten werden mittels Absorption/Transmission-Messungen (UV/VIS), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) ermittelt. Zunächst erfolgt die Darstellung der Ergebnisse der UV/VIS-Messungen, gefolgt von den XPS/UPS-Messungen, die im Fachgebiet Oberflächenforschung der Materialwissenschaft an der TU-Darmstadt erfolgten. Zum Abschluss werden dann die Ergebnisse in einem Banddiagramm kombiniert. In Abb. 4.10 ist das UV/VIS-Spektrum der ZnO(NP) gezeigt. Die normierte Absorption ist über der Wellenlänge aufgetragen. In einem Wellenlängenbereich von 350 nm bis 400 nm ist für alle Proben eine klare Absorptionskante erkennbar, welche mit Gl 2.16 einer Bandlücke zwischen ca. 3,5 eV und 3,3 eV entspricht. Steigende Behandlungstemperaturen führen zu einer steileren Absorptionskante sowie einer Verschiebung der Kante zu höheren Wellenlängen (und somit zu kleineren Bandlücken).

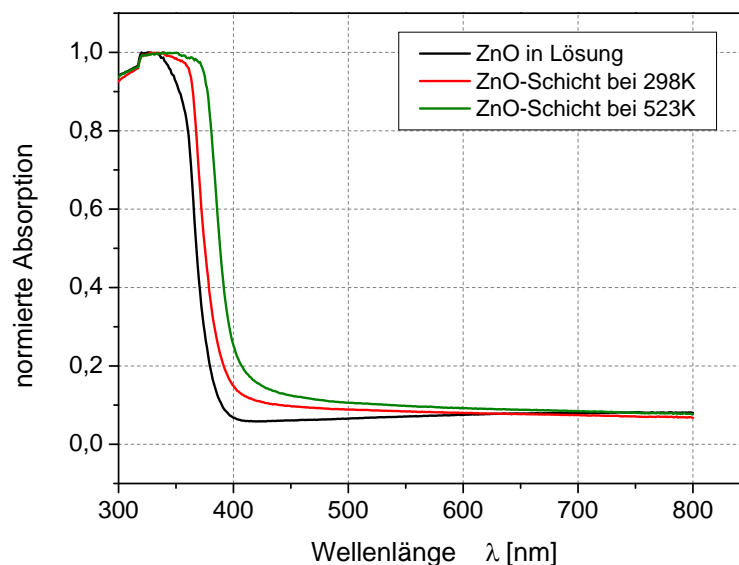


Abb. 4.10: UV/VIS-Messungen der ZnO(NP) in MeOH-Lösung, getrocknet bei Raumtemperatur und geheizt bei 523 K in N_2 -Atmosphäre.

Liegt die Bandlücke der Dispersion noch bei 3,6 eV und die der bei Raumtemperatur hergestellten Schicht bei 3,5 eV, so wird die Bandlücke durch eine Temperaturbehandlung bei 523 K zu einem Wert von ca. 3,3 eV verschoben. Diese Rot-Verschiebung wird auch von anderen Arbeitsgruppen an ZnO(NP) beobachtet und mit dem Begriff des "Quanten Confinement" erklärt. Dieser Effekt tritt auf, wenn die Kristallgröße in der gleichen Größenordnung liegt wie die Ausdehnung der Elektronenwelle im Kristall. Wie in der Literatur [75] erklärt, entstehen die Energiebänder eines Halbleiters und somit auch seine Bandlücke durch die Wechselwirkung der Elektronenwellen miteinander. Diese Wechselwirkung wird in der LCAO-Methode (Linear Combination of Atomic Orbitals) durch Superposition von Blochwellen näherungsweise berechnet. Durch das Zusammenfügen von Atomen zu einem Kristall entstehen aus den Energieniveaus der Einzelatome Bänder, deren Breite mit der Wechselwirkung zwischen benachbarten Wellenfunktionen steigt. Mit zunehmender Aufspaltung (Breite) der Bänder verringert sich, bei gleichbleibendem Abstand der Bandschwerpunkte, die Bandlücke zwischen den Bändern. Armelao et al. [76] gehen davon aus, dass mit höheren Behandlungstemperaturen verstärkt Sintereffekte, wie z.B. Halsbildung, auftreten, welche die Ausdehnung des ZnO-Kristalls erhöhen und somit zu einer größeren Aufspaltung der Energiebänder führen. Als Konsequenz wird die Bandlücke kleiner und in den Absorptionsspektren ist eine Rot-Verschiebung zu sehen.

Zur weiteren Analyse der elektronischen Struktur werden an den ZnO(NP)-Schichten zusätzlich zu den UV/VIS-Messungen auch XPS/UPS-Messungen durchgeführt. Mittels XPS können Informationen über die energetische Lage der besetzten Zustände (Valenzband) eines Materials in Bezug auf dessen Fermienergie gewonnen werden. Die Lage des Fermienergie lässt sich durch UPS bestimmen. Abb. 4.11 zeigt das XPS-Übersichtsspektrum einer ZnO(NP)-Schicht. Mit ihm kann zusätzlich zu der energetischen Struktur auch eine qualitative Aussage über die gemessene Schicht getätigt werden. Hierzu wird die energetische Lage der "Core"-Zustände betrachtet und ihren chemischen Elementen zugeordnet. In Abb. 4.11 sind deutliche Signale der Zn2p, O1s und der Zn3p, Zn3p, Zn3d Zustände zu erkennen, die zeigen, dass es sich bei der Zusammensetzung um ZnO handelt.

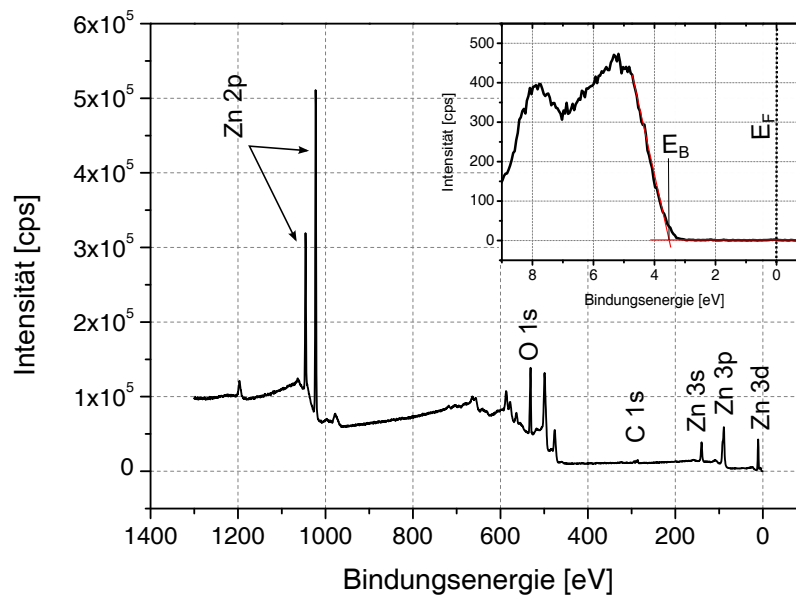


Abb. 4.11: Übersichtsspektrum der XPS-Messungen an einer ZnO(NP)-Schicht, hergestellt aus MeOH-basierter Dispersion mit zwei Beschichtungen. In der Bildeinfügung oben rechts ist der Abstand der Valenzbandkante zur Fermienergie vergrößert dargestellt.

Eine gewisse Kohlenstoff-Verunreinigung ist anhand des C1s Peaks zu sehen; dieser ist aber nur schwach ausgeprägt. Ursache hierfür können Zinkacetat-Rückstände aus der Synthese oder Kohlenstoff-Kontaminationen durch die Umgebungsluft sein. Da die Proben allesamt an Luft hergestellt wurden, ist eine gewisse Verschmutzung der Oberfläche kaum vermeidbar. Die Bildeinfügung in Abb. 4.11 zeigt die elektronische Struktur der Valenzbandkante E_V , also den Teil des Übersichtsspektrums, der die geringste Bindungsenergie besitzt. Das Fermienergielevel der ZnO(NP) entspricht einer Bindungsenergie von $E_B = 0$ eV. Der Abstand von Valenzbandkante und Fermienergie beträgt ca. 3,5 eV. Die XPS-Messungen geben nur Aufschluss über die relative Lage der Valenzbandkante. Als Referenz dient immer die Austrittsarbeit des Materials. Mit den Ergebnissen der UV/VIS-Messungen kann aber eine Aussage über den Dotierzustand der ZnO(NP) gemacht werden. Die Messungen ergaben eine Bandlücke $E_G = 3,2 - 3,5$ eV und liegen damit bei ähnlichen Werten wie der Abstand $E_F - E_V$. Das bedeutet, dass das Fermienergielevel sehr dicht am Leitungsband liegt, was einer starken n-Dotierung entspricht. Zur Bestimmung der Energieniveaus in Bezug auf das Vakuumniveau E_{Vac} werden nun die Ergebnisse der UPS-Messungen ausgewertet. Das gemessene Spektrum ist in Abb. 4.12, bereits um die "Off-Set"-Spannung korrigiert, dargestellt. Es zeigt die Intensität der Photoelektronen aufgetragen über der Bindungsenergie. Die Kurve kommt durch eine Überlagerung der gestreuten und der ungestreuten Photoelektronen zustande [62]. Zur Berechnung der Austrittsarbeit wird Gl. 2.18 benutzt. Mit einer Photonenenergie von $h\nu = 21,2$ eV (Helium I) und einer Sekundärelektronenkante bei $E_{B,SK} = 16,8$ eV ergibt sich eine Austrittsarbeit von $\Phi_{ZnO} = 4,4$ eV. Das Ionisationspotenzial I_p berechnet sich mit Gl. 2.19. Mit einer Breite der Sekundärelektronenverteilung von $E_{kin,max} = 13,6$ eV und gleicher Photonenenergie ergibt sich $I_p = 7,6$ eV.

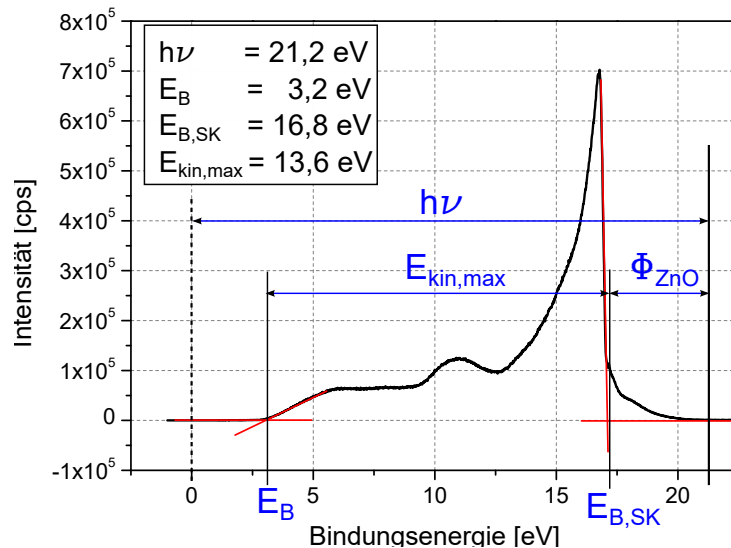


Abb. 4.12: Sekundärelektronenkante der ZnO(NP)-Schicht gemessen mit UPS. Über eine graphische Auswertung sind die Breite der Sekundärelektronenverteilung ($E_{kin} = 13,6$ eV) und das Valenzbandmaximum ($E_B = 3,2$ eV) bestimmt worden.

Aus der Kombination von UV/VIS-, XPS- und UPS-Ergebnissen kann das Banddiagramm der ZnO(NP) konstruiert werden, welches in Abb. 4.13 dargestellt ist. Aus den oben berechneten Werten lässt sich mit einer angenommenen Bandlücke von 3,5 eV eine Elektronenaffinität von $E_{A,ZnO} = 4,1$ eV ermitteln. Laut diesen Messungen befindet sich das Fermi-niveau nur ca. 0,3 eV unterhalb des Leitungsbandes. Die ZnO(NP) liegen also stark n-dotiert vor.

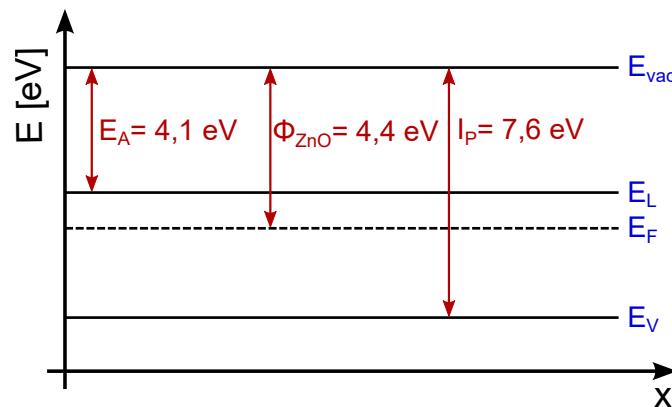


Abb. 4.13: Bandstruktur der ZnO(NP). Über UV/VIS- und XPS/UPS-Messungen wurde eine Elektronenaffinität $E_{A,ZnO} = 4,1$ eV, eine Austrittsarbeit $\Phi_{ZnO} = 4,4$ eV und ein Ionisationspotenzial $I_p = 7,6$ eV ermittelt.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Werte der XPS/UPS-Messungen experimentell bedingt unter Hochvakuum gemessen wurden, was einen Einfluss auf die Lage des ZnO-Ferminiveaus haben kann. ZnO wird allgemein als natürlich n-dotiert beschrieben. Der Ursprung dieser n-Dotierung wird jedoch noch diskutiert [77, 78] und im späteren Verlauf dieser Arbeit näher betrachtet werden. Allen

Theorien gemein ist jedoch eine Abhängigkeit der n-Dotierung von der Sauerstoffkonzentration der Umgebungsbedingungen. So tritt eine n-Typ Leitfähigkeit vor allem unter sauerstoffarmen Bedingungen, z.B. in der mit N_2 gefüllten Handschuhbox, auf. Die UPS/XPS Messungen die der Berechnung des Fermi-niveaus im ZnO(NP) zugrunde liegen werden unter Hochvakuum durchgeführt. Die ZnO(NP)-Schicht befindet sich während der Messung also unter sauerstoffarmen Bedingungen und das Fermi-niveaus $E_{F,ZnO}$ kann sich von der Situation im später untersuchten Bauteil unterscheiden. Die Werte von E_V und E_L werden zwischen 7,6 eV - 7,9 eV und 4,0 eV - 4,4 eV [79, 38] berichtet und stimmen mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten überein. Mit der Boltzmann-Näherung in Gl. 2.1 lässt sich die Ladungsträgerkonzentration im Halbleiter aufgrund der Lage des Fermi-niveaus abschätzen. Mit einer effektiven Zustandsdichte $E_{eff,ZnO} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [80] und einer Temperatur von $T = 293,15 \text{ K}$ ergibt sich für einen Abstand $\Delta E_e = 0,3 \text{ eV}$ eine Ladungsträgerkonzentration von $6,14 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

4.2 ZnO-Dioden

Im folgenden Kapitel werden die oben charakterisierten ZnO(NP)-Schichten in Dioden verwendet. Die vorgestellten Ergebnisse sind in der Publikation von Mundt et al. dargestellt [81]. Als Kontaktmaterialien werden Aluminium (Al) und Gold (Au) benutzt. Abb. 4.14 a zeigt die energetischen Niveaus der Einzelmaterialien, wobei für die Austrittsarbeit von Al bzw. Au $\Phi_{Al} = -4,2 \text{ eV}$ und $\Phi_{Au} = -5,1 \text{ eV}$ [82, 83] verwendet wird. Die ZnO(NP) werden mit einer Bandlücke von $E_{G,ZnO} = 3,5 \text{ eV}$ und einer Leitungsbandkante bei $E_L = -4,1 \text{ eV}$ angenommen. Dieser Wert entspricht den UV/VIS-Messungen in Kapitel 4.1.5 an ZnO(NP) bei Raumtemperatur. Werden die Elektroden in Kontakt gebracht, gleichen sich die Fermi-niveaus an und eine Bandstruktur, wie in Abb. 4.14 b gezeigt, bildet sich aus. Die energetische Barriere zwischen Al und ZnO beträgt 0,1 eV, die Barriere zwischen ZnO und Au ist 1,0 eV.

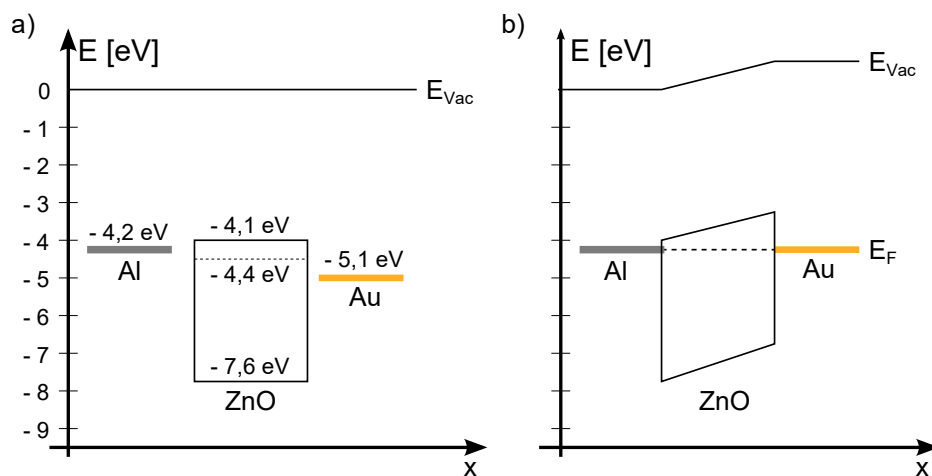


Abb. 4.14: Energieniveaus der Diodenmaterialien a) vor Kontakt und b) in Kontakt miteinander.

4.2.1 Au|ZnO(NP)|Al-Dioden

Zunächst werden Dioden aus ZnO(NP) mit der Schichtreihenfolge Glas|Au|ZnO(NP)|Al, wie in Kap. 3.3 beschrieben, hergestellt. Die Dicken der einzelnen Schichten betragen für Au: 50 nm, für ZnO: 500 nm und für Al: 70 nm. Durch die Strukturierung der Elektroden mit einer Schattenmaske werden Dioden mit einer aktiven Fläche von $230 \mu\text{m}^2$ hergestellt. Zur elektrischen Charakterisierung wird die Al-Elektrode geerdet und die Au-Elektrode auf Potenzial gesetzt, sodass eine positive Spannung die Elektroneninjektion an der Al-Elektrode, bzw. eine Löcherinjektion an der Au-Elektrode bewirken kann. Wie in Kap. 2.3.1 beschrieben, ist dies aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Kontaktmaterialien (Al und Au) die Durchlassrichtung. Die energetische Barriere für Elektronen an der Al-Elektrode ist gering. Bei negativ angelegter Spannung findet Elektroneninjektion an der Au-Elektrode statt. Hier existiert eine vergleichsweise hohe energetische Barriere von ca. 1 eV. Die resultierenden Ströme sind dadurch deutlich geringer als in Durchlassrichtung. Diese Überlegungen gelten für einen reinen Elektronentransport, welcher für ZnO aufgrund von Literaturdaten [84] und der bereits vorgestellten XPS-Messungen als vorherrschend angenommen werden kann. Die Kennlinien in Abb. 4.15 zeigen kein Gleichrichtungsverhalten, wie es für eine asymmetrische Diode typisch ist. Es ist davon auszugehen, dass durch den Aufdampfprozess von Al leitfähige Pfade entstehen.

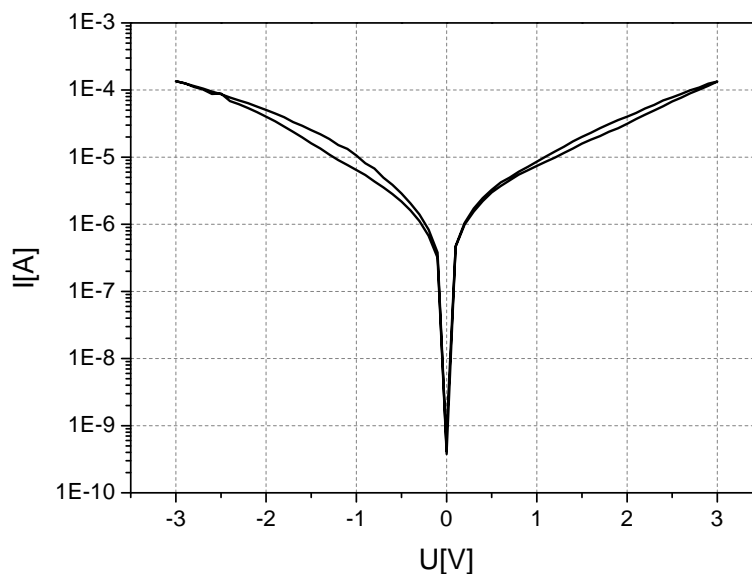


Abb. 4.15: I-U-Kennlinien der Au|ZnO|Al-Dioden. Aluminium als Rückkontakt führt zu Kurzschlüssen und zu keinen auswertbaren Dioden-Kennlinien.

4.2.2 Vergleich ZnO(NP)/ZnO(SP)

Um Kurzschlüsse zu vermeiden, wird die Schichtreihenfolge invertiert. Die ZnO-Schicht wird nun auf der Al-Schicht prozessiert, anschließend wird der Au-Rückkontakt aufgesputtert. Als Referenz wird zunächst eine Diode analysiert, bei der die ZnO-Schicht durch reaktives Sputtern hergestellt wurde (ZnO(SP)). Das Sputtern der ZnO-Schicht erfolgte im Fachgebiet Oberflächenforschung der Materialwissenschaft an der TU-Darmstadt (Dipl.-Ing Jan Morasch). In Abb. 4.16 ist die I-U-Kennlinie der gesputterten ZnO-Diode abgebildet. Sie zeigt das Gleichrichterverhalten, das von den Energielagen der verwendeten Materialien (Abb. 4.14) zu erwarten ist. Für positive Spannungen ist ein um ca. drei Größenordnungen höherer Strom messbar als für negative Spannungen. In der Bildeinfügung in Abb. 4.16 ist die Durchlassrichtung der Diode in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt. Auch hier ist das typische Diodenverhalten erkennbar. Die Kurve zeigt zunächst einen Ohm'schen Bereich mit einer Steigung von $m = 1$. Dieser geht über in den steileren, fallendominierten, Bereich, der eine Steigung von $m = 5$ aufweist. Für hohe Spannungen folgt der raumladungsbegrenzte Bereich (SCLC), für den die Steigung $m = 2$ charakteristisch ist.

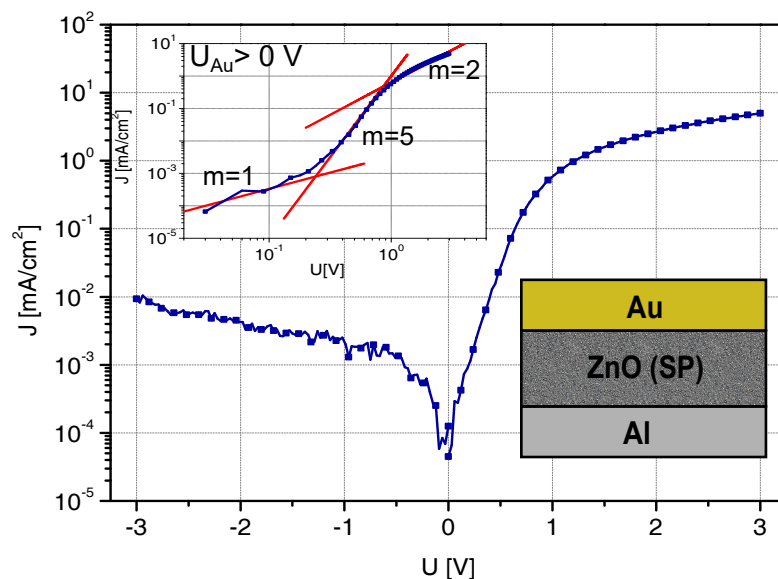


Abb. 4.16: I-U-Kennlinie einer Al|ZnO(SP)|Au-Diode. Die Bildeinfügung oben links zeigt die Durchlassrichtung der Diode in doppelt-logarithmischer Auftragung. Durch lineare Fits sind der Ohm'sche Bereich ($m = 1$), der fallendominierte Bereich ($m = 5$) und der SCLC-Bereich ($m = 2$) markiert.[81]

Nachdem mit invertierter Schichtreihenfolge und gesputterten ZnO-Schichten das erwartete Diodenverhalten zu beobachten ist, werden jetzt ZnO(NP) Dioden mit der gleichen Probengeometrie hergestellt. Als Halbleitermaterial dienen nun die ZnO(NP), deren Herstellung in Kap. 3.1 beschrieben ist. Der Sputterprozess wird durch einen nasschemischen Beschichtungsprozess ersetzt. In Abb. 4.17 ist die I-U-Kennlinie einer solchen Diode gezeigt. Im Gegensatz zu den gesputterten Dioden wird ein höherer Strom gemessen, wenn eine negative Spannung an der Au-Elektrode anliegt. Dieser ist um ca. drei Größenordnungen höher

als der Strom bei positiv angelegter Spannung. Das Gleichrichtungsverhalten der Diode ist also invertiert. Auffällig ist zusätzlich das Auftreten einer Art Einsatzspannung von -1 V. Erst nach Überschreiten dieser Spannung ist ein deutlicher Anstieg im Strom zu erkennen. In der Bildeinfügung in Abb. 4.17 ist der Strom bei negativ angelegter Spannung doppelt-logarithmisch aufgetragen dargestellt. Der Ohm'sche Bereich ($m = 1$) ist deutlich ausgedehnter als bei der ZnO(SP)-Diode. Der fallendominierte Bereich ist mit einer Steigung von $m = 12$ deutlich steiler als der fallendominierte Bereich der Al|ZnO(SP)|Au-Diode. Dies könnte mit der höheren Unordnung der ZnO(NP)-Schicht zusammenhängen, die zu einer breiteren und damit auch flacheren Gaußverteilung der Fallenzustände führt. Wie in Kap. 2.3.1 beschrieben bewirkt eine flachere Fallenverteilung eine höhere Steigung im fallendominierten Bereich der doppeltlogarithmischen Auftragung. Der SCLC-Bereich wird in dieser Messung nicht erreicht. Zu beobachten ist lediglich ein Abknicken der Kennlinie bei einer angelegten Spannung $U > -2$ V.

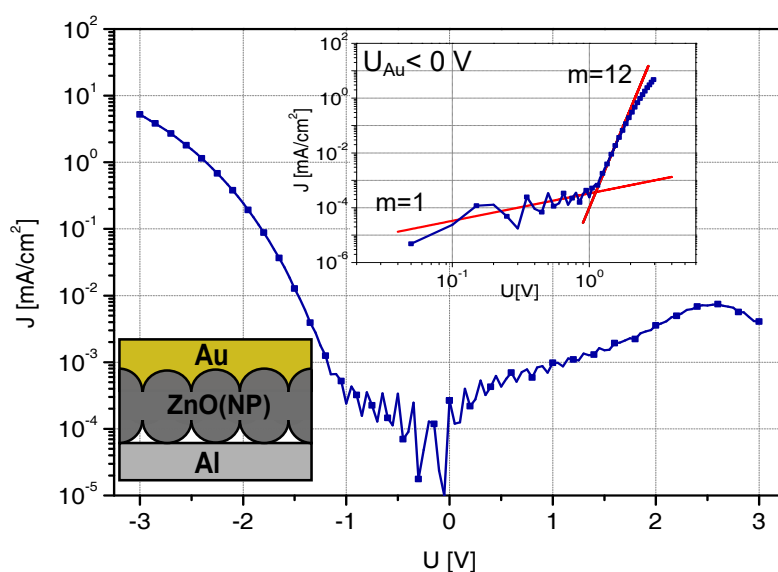


Abb. 4.17: I-U-Kennlinien der Al|ZnO(NP)|Au-Dioden. Die Kennlinien weisen eine atypische Durchlassrichtung auf. Der Einsatz oben rechts zeigt die "Durchlassrichtung" der Diode in doppelt-logarithmischer Auftragung. Durch lineare Fits sind der Ohm'sche Bereich ($m = 1$) und der fallendominierte Bereich ($m = 12$) markiert. Der SCLC-Bereich wird in der Messung nicht erreicht.[81]

Da eine p-Dotierung von ZnO nur schwer vorstellbar ist [85], wird im Folgenden von einer reinen n-Typ-Diode ausgegangen. Unter dieser Annahme betragen die Injektionsbarrieren, wie in Abb. 4.14 gezeigt, von Al zu ZnO 0,1 eV und von Au zu ZnO 1,0 eV. Ein höherer Strom wird also erwartet, wenn die von außen angelegte Spannung eine Elektroneninjektion an der Al|ZnO-Grenzfläche begünstigt. Wie in Abb. 4.17 zu sehen ist, tritt ein höherer Strom jedoch bei negativ angelegter Spannung an der Au-Elektrode auf. Das bedeutet, dass die Elektronen-Injektion an der Al-Elektrode behindert wird, während sie an der Au-Elektrode verbessert ist. Aufgrund des an Luft stattfindenden Beschichtungsprozesses der ZnO(NP)-Schicht kann es als sicher gelten, dass sich eine Al_2O_3 -Schicht auf der unteren Elektrode ausbildet. In Abb. 4.18 ist eine solche Al_2O_3 -Schicht in das Energiediagramm der Diodenmaterialien integriert. Im thermischen Gleichgewicht beträgt die Barrierenhöhe zwischen Al und Al_2O_3 3,2 eV (siehe

Abb. 4.18 b). Diese energetische Barriere kann durchaus als Grund für eine verschlechterte e-Injektion an der Al-Elektrode angesehen werden. Im Folgenden wird allerdings gezeigt, dass die Al_2O_3 -Schicht nicht der dominierende Grund für das inverse Dioden-Verhalten sein kann.

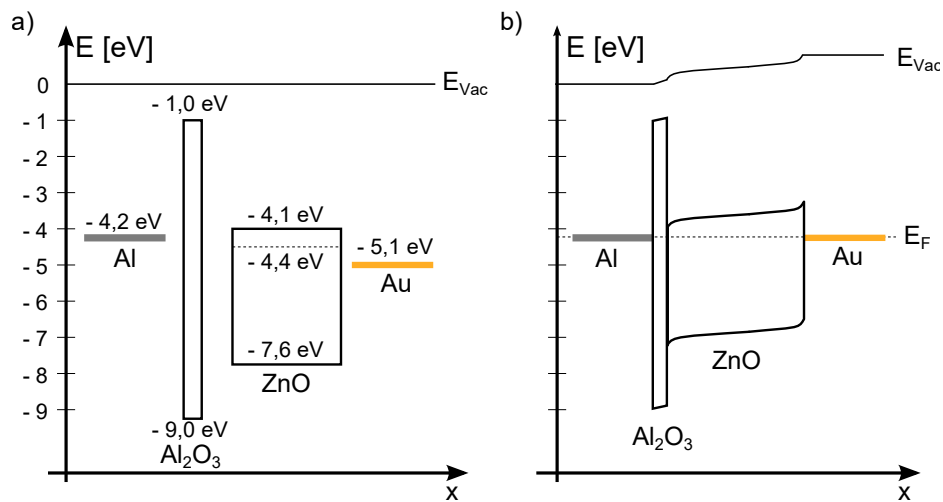


Abb. 4.18: Energiediagramm mit dielektrischer Al_2O_3 -Grenzschicht a) vor Kontakt und b) im Kontakt.

Da die Al-Elektrode sowohl im Falle der ZnO(SP) als auch der ZnO(NP)-Diode über einen längeren Zeitraum der Luft ausgesetzt ist, ist in beiden Fällen die Ausbildung einer nativen Al_2O_3 -Schicht unabdingbar [86, 87]. Das heißt eine solche energetische Barriere muss in beiden Bauteilen vorkommen. Darüber hinaus wurde reaktives O_2 -Sputtern verwendet, um die ZnO(SP)-Schicht herzustellen. Die Al-Elektrode ist demnach einem Sauerstoffplasma ausgesetzt, was die Ausbildung einer Al_2O_3 -Schicht zusätzlich begünstigt. In beiden Diodentypen ist deshalb davon auszugehen, dass eine isolierende Schicht auf der Al-Elektrode präsent ist. Sollte die Al_2O_3 -Barriere die Ursache für das invertierte Diodenverhalten sein, müsste auch die gesputterte Diode eine verringerte e-Injektion von der Al-Elektrode zeigen. Um den Einfluss der Barriere vollständig ausschließen zu können, werden Messungen an Dioden durchgeführt, bei denen beide Elektroden, aus Au bestehen. Das Auftreten einer blockierenden Oxidschicht ist somit unwahrscheinlich und die Diode sollte kein gleichrichtendes Verhalten zeigen. In Abb. 4.19 ist die I-U-Kennlinie einer $\text{Au}|\text{ZnO}(\text{NP})|\text{Au}$ -Diode gezeigt. Die untere Au-Elektrode wurde dabei geerdet, während die Spannung an der oberen Au-Elektrode angelegt wurde. Eine positive Spannung begünstigt e-Injektion an der unteren und eine negative Spannung die e-Injektion an der oberen Au-Elektrode. Wieder wird ein höherer Strom bei negativer Spannung gemessen, was wiederum einer Injektion von Elektronen aus der unten liegenden Au-Elektrode entspricht.

Im Vergleich zu der $\text{Al}|\text{ZnO}(\text{NP})|\text{Au}$ -Diode wird ein etwas höherer Strom gemessen, wenn e-Injektion an der unteren Elektrode stattfindet, d.h. bei positiver Spannung. Dieses ist erstaunlich, da für Au eine höhere Injektionsbarriere als für Al erwartet wird. Hier könnte die Al_2O_3 -Schicht eine Rolle spielen, indem sie die Elektroneninjektion an der unteren Al-Elektrode hemmt. Zusätzlich ist bekannt, dass die Austrittsarbeit von Au durch Oberflächenverschmutzung verringert werden kann [83]. Dieser Effekt könnte ebenfalls zu einer erhöhten Injektion von Elektronen von der unteren Au-Elektrode führen.

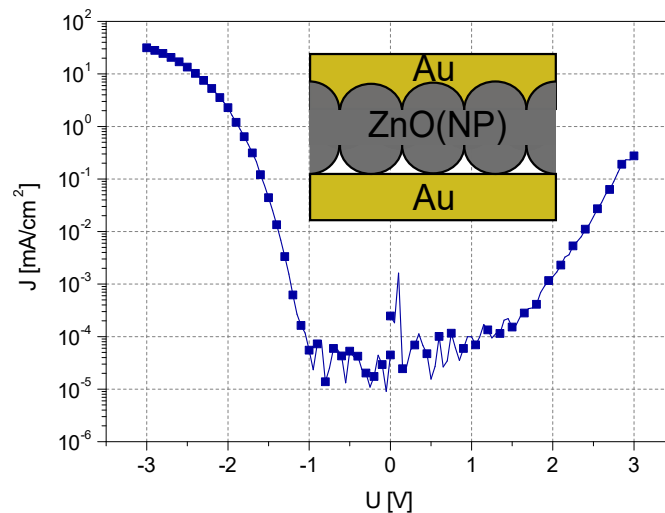


Abb. 4.19: I-U-Kennlinie einer Au|ZnO(NP)|Au-Diode. Ein höherer Strom tritt bei negativer Spannung, angelegt an der unteren Au-Elektrode, auf. Dies entspricht einer Elektroneninjektion an der oberen Au-Elektrode. Die Elektroneninjektion an der unteren Elektrode, bei positiven angelegten Spannungen, ist geschwächt. Im Vergleich zu der Injektion von einer unteren Al-Elektrode ist jedoch ein höherer Strom messbar. [81]

Jedoch lässt sich sowohl der hohe Strom für negative Spannungen als auch der Unterschied zwischen ZnO(SP) und ZnO(NP) dadurch nicht erklären. Eine einfache energetische Betrachtung reicht also nicht aus, um das beobachtete Phänomen zu deuten.

Deshalb wurden nun die einzelnen Schichten und Grenzflächen näher untersucht. Hierfür wurden SEM-Bilder von Querschnitten der Dioden aufgenommen. In Abb. 4.20 ist der Querschnitt einer Al|ZnO(SP)|Au-Diode gezeigt. Die ZnO(SP)-Schicht erscheint dicht und nicht porös. Auch die Grenzflächen, sowohl die von Al|ZnO(SP) an der unteren Elektrode als auch die von ZnO(SP)|Au an der oberen Elektrode, sind homogen und zeigen keine Hohlräume oder Spitzen.

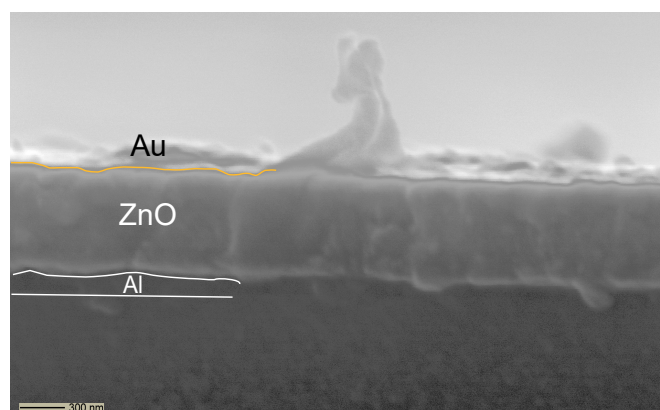


Abb. 4.20: SEM-Aufnahme des Querschnittes der ZnO(SP) Diode. Zu sehen ist eine dichte Schicht ohne Poren. Die Grenzflächen zwischen ZnO(SP) und den Elektroden ist glatt und weist keine Spitzen auf.

Die Deformation der oberen Au-Elektrode (in der Bildmitte von Abb. 4.20) ist auf die Scherkräfte während der Probenpräparation zurückzuführen und wird bei den Dioden im Betrieb nicht beobachtet.

In Abb. 4.21 a ist der Querschnitt der Al|ZnO(NP)|Au-Diode gezeigt. Die Risse innerhalb der ZnO(NP)-Schicht sind auch hier wieder durch die Probenpräparation verursacht. Die Grenzflächen sind jedoch intakt, sodass ein Vergleich zwischen den Kontaktflächen von ZnO(SP) und ZnO(NP) mit Al stattfinden kann. Die ZnO(NP)-Schicht zeigt Partikel mit ca. 25 nm Durchmesser. An der Al|ZnO(NP)-Grenzfläche sind in Abb. 4.21 d deutliche Hohlräume zu erkennen. Gebildet werden diese durch die globulare Morphologie der Nanopartikel und die glatte Oberfläche der darunter liegenden Al-Elektrode. Abb. 4.21 b und c zeigen die Oberfläche der ZnO(NP)-Schicht ohne bzw. mit aufgebrachtener Au-Topielektrode. Es ist zu erkennen, dass das Au die ZnO(NP) gut bedeckt und somit die Morphologie der Nanopartikel annimmt. Es liegt also nahe, dass sich Au-Spitzen formen. Eine solche Stelle, an der sich durch Aufdampfen von Au eine Spitze formen kann, ist in Abb. 4.21 b markiert.

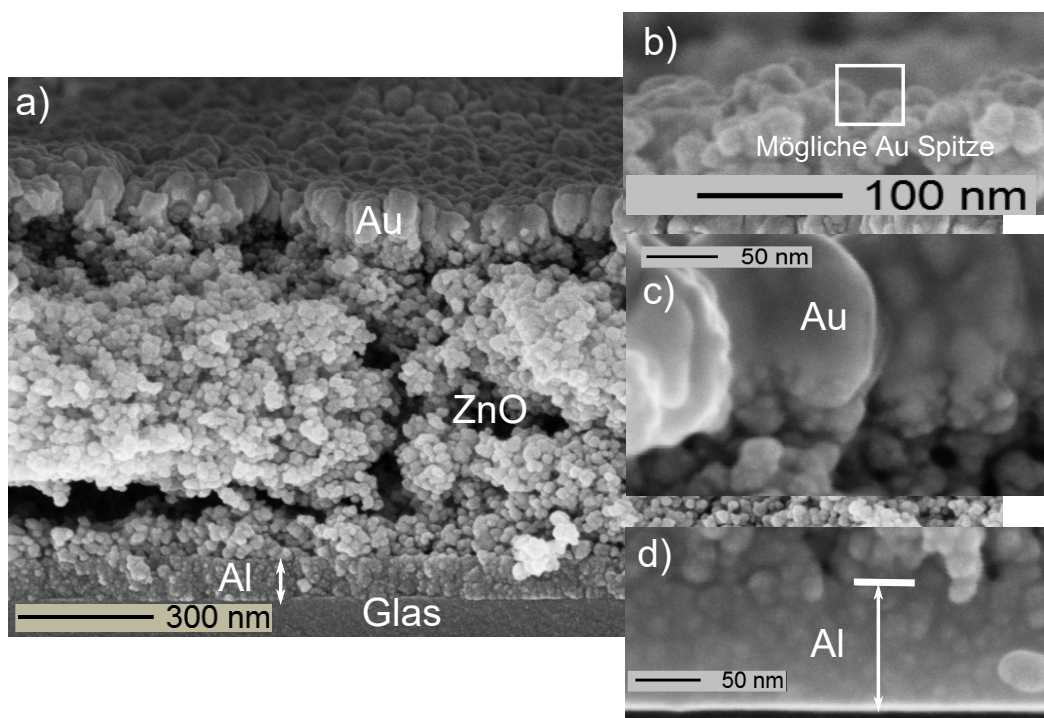


Abb. 4.21: SEM-Aufnahme a) des Querschnittes der ZnO(NP)-Diode, b) der Oberfläche der ZnO(NP), c) der ZnO(NP)|Au-Grenzfläche und d) der Al|ZnO(NP)-Grenzfläche. [81]

Neben den Untersuchungen der SEM-Querschnitte wird die Oberflächenmorphologie der ZnO(SP)- und der ZnO(NP)-Schichten zusätzlich mittels AFM analysiert. In Abb. 4.22 a ist die AFM-Messung einer gesputterten ZnO-Schicht gezeigt. Das arithmetische Mittel (R_a) und das quadratische Mittel (rms) der Oberflächenrauigkeit liegen unter 0,5 nm. Die AFM-Messung bestätigt die SEM-Messungen und zeigt eine sehr glatte Oberfläche. Für die folgenden Ausführungen wird daher eine glatte Grenzflächen zwischen ZnO(SP) und der unteren und oberen Elektrode angenommen. Die ZnO(NP)-Schicht in Abb. 4.22 b zeigt ca. 42-mal höhere Werte für R_a und rms, wobei die Nanopartikuläre Struktur deutlich zu erkennen ist.

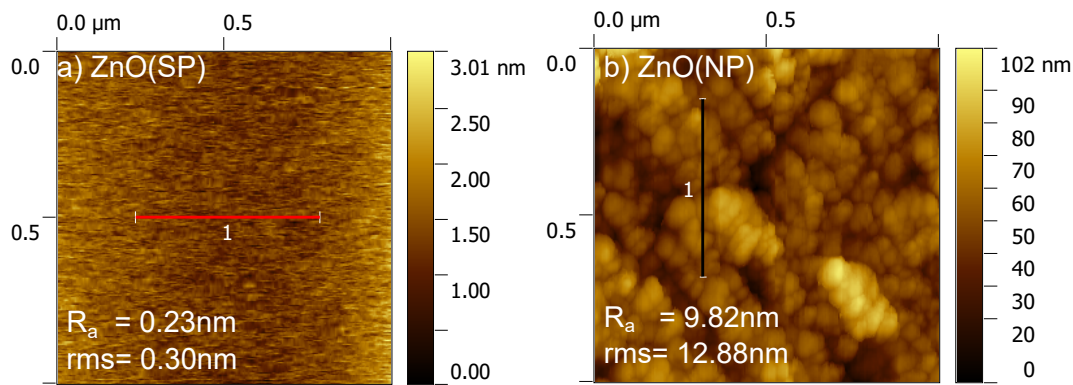


Abb. 4.22: AFM-Messung der a) ZnO(SP)-Schicht und b) der ZnO(NP). Gemessen wurde eine $1 \times 1 \mu\text{m}$ große Fläche. Die R_a - und rms-Werte wurden unter Berücksichtigung der ganzen Messfläche berechnet. [81]

Noch deutlicher wird der Unterschied zwischen gesputterter und nanopartikulärer ZnO-Schicht, wenn einzelne Linienprofile miteinander verglichen werden, wie in Abb. 4.23 gezeigt. Während die ZnO(SP)-Schicht, in Rot dargestellt, sehr glatt ist, zeigt das Linienprofil der ZnO(NP) deutliche Täler und Berge, zwischen denen im Durchschnitt ca. 20 nm Höhendifferenz liegen, was dem Durchmesser eines Nanopartikels entspricht.

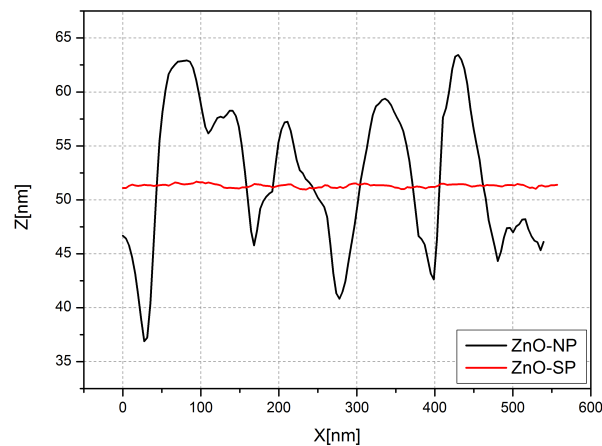


Abb. 4.23: Vergleich zweier Linienprofile, gemessen mit AFM an ZnO(SP)- und ZnO(NP)-Schichten. Abgebildet sind die X-Z-Daten der in Abb. 4.22 eingezeichneten Linienprofile. [81]

Die SEM- und AFM-Messungen liefern übereinstimmend deutlich unterschiedliche Konfigurationen an den Grenzflächen von ZnO und den Elektroden, je nachdem ob gesputtertes oder nanopartikuläres ZnO verwendet wird. Für ZnO(SP) sind beide Grenzflächen an der oberen und unteren Elektrode glatt und homogen. Bei ZnO(NP) führt eben diese partikuläre Struktur zur Ausbildung von zwei unterschiedlichen Grenzflächen-Konfigurationen. Werden die ZnO(NP) auf das glatte Al gedruckt, entstehen zwischen den ZnO(NP) und der Al|Al₂O₃-Schicht Hohlräume mit dazwischen liegenden Punktkontakten. Wird aber Au aus der Gasphase als Topelektrode auf die Nanopartikel abgeschieden, bildet sich eine rauhere Grenzfläche mit vielen Au-Spitzen. Letztere entstehen dadurch, dass die Nanopartikel von Au komplett

bedeckt werden, welches so die inverse Morphologie der Nanopartikel annimmt. Es entsteht eine um ein Vielfaches größere Grenzfläche mit Au als bei den ZnO(SP)-Schichten.

4.2.3 Theoretische Betrachtung der ZnO(SP)-Diode

Im Folgenden soll nun der Einfluss der Grenzflächen auf die Diodencharakteristik diskutiert werden. Hierfür werden Injektion und Ejektion an den jeweiligen Elektroden zunächst getrennt betrachtet. Als erstes werden die Injektions- und Ejektions-Prozesse der ZnO(SP)-Diode behandelt. Basierend auf den Ergebnissen der SEM- und AFM-Messungen wird von glatten Grenzflächen an der oberen und unteren Elektrode ausgegangen. An der Al-Elektrode ist die Injektion durch den Unterschied der energetischen Lage der Zustände im Al und im ZnO sowie durch quantenmechanisches Tunneln durch die Al_2O_3 -Schicht bestimmt. Die notwendigen Prozesse für die Ladungsträgerinjektion sind in Abb. 4.24 gezeigt.

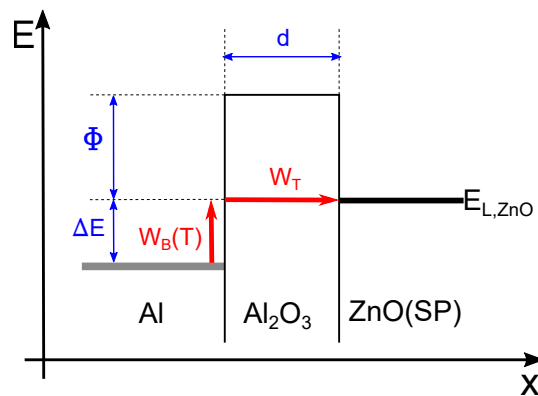


Abb. 4.24: Ausschnitt der energetischen Lagen an der $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{ZnO}(\text{SP})$ Grenzflächen mit ΔE als dem energetischen Abstand zwischen der Austrittsarbeit des Al und dem Leitungsband des ZnO(SP)

Um durch die Barriere tunneln zu können, muss sich das Elektron im Al auf der gleichen energetischen Höhe befinden, wie der Zustand im ZnO(SP), in den es tunnelt. Diese Anregung geschieht thermisch und wird durch die Boltzmannstatistik beschrieben:

$$W_B(T) \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right) \quad (4.1)$$

Hier ist ΔE die Energiedifferenz zwischen Ausgangszustand und angeregtem Zustand, k_b die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und $W_B(T)$ die thermisch induzierte Wahrscheinlichkeit ein Elektron im Al im angeregten Zustand zu finden. Mit einer Energiebarriere von $\Delta E = |\Phi_{\text{Al}} - E_{L,\text{ZnO}(\text{SP})}| = 0,1 \text{ eV}$ und Gl.4.1 kann also die Wahrscheinlichkeit berechnet werden, ein Elektron im Al auf der energetischen Höhe des Leitungsbandes von ZnO zu finden. Von da muss das Elektron durch die Al_2O_3 -Barriere tunneln. Bei kleinen anliegenden elektrischen Feldern kann die Tunnelbarriere als rechteckig angesehen werden.

Diese Annahme ist gerechtfertigt, da innerhalb der Barriere nur ein moderates elektrisches Feld herrscht. Dieses lässt sich aufgrund der glatten Grenzflächen wie bei einem Plattenkondensator berechnen:

$$E = \frac{U}{d} \quad (4.2)$$

Mit den in dieser Arbeit angelegten Spannungen $-3\text{ V} \leq U \leq 3\text{ V}$ und einer Schichtdicke $d = 500\text{ nm}$ ergeben sich dann elektrische Felder von 10^6 V/m . Aufgrund der homogenen Benetzung der unteren Al-Elektrode mit der ZnO(SP)-Schicht ist die Tunnelwahrscheinlichkeit W_T für jeden Ort x an der Al_2O_3 -Oberfläche gleich. Sie berechnet sich nach Gl. 2.3. Hierbei ist, wie in Abb. 4.24 dargestellt, d die Barrierendicke des Al_2O_3 und Φ die Barrierenhöhe zwischen Al und Al_2O_3 . Mit einer Barrierendicke von $d = 2\text{ nm}$ ergibt sich eine Tunnelwahrscheinlichkeit $W_T = 1,15 \cdot 10^{-16}$. Die für die Ejektion an der ZnO(SP)|Au-Grenzfläche relevanten energetischen Zustände sind in Abb. 4.25 gezeigt. Zwischen ZnO(SP) und der Au-Elektrode existiert keine Energiebarriere, weshalb die Ejektion an der Au-Elektrode als barrierefrei angenommen wird.

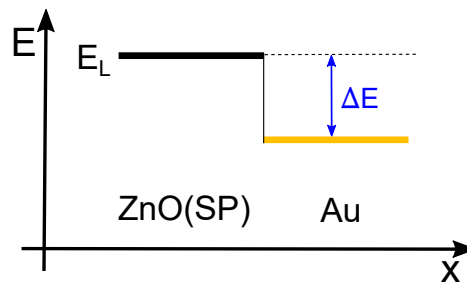


Abb. 4.25: Ausschnitt der energetischen Lagen an der ZnO(SP)|Au-Grenzfläche mit ΔE als dem energetischen Abstand zwischen der Austrittsarbeit des Au und dem Leitungsband des ZnO(SP)

Jetzt wird der Fall für negative Spannungen an der Au-Elektrode betrachtet. In diesem Fall ist aufgrund der elektrischen Feldrichtung die Elektroneninjektion von der oberen Au-Elektrode ins ZnO(SP) bevorzugt. Mit Gl. 4.1 und der in Abb. 4.18 gefundenen Barrierenhöhe zwischen Au und ZnO(SP) $\Delta E = 1,0\text{ eV}$ berechnet sich mit Gl. 4.3 unter Verwendung einer Phononenfrequenz für Au von $\nu_{Au} = 3,5 \cdot 10^{12}\text{ Hz}$ [88] eine relativ geringe Injektionsrate von $\nu_{therm} = 4,3 \cdot 10^{-6}\text{ Hz}$.

$$\nu_{therm} = \nu_{Au} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right) \quad (4.3)$$

Die Ejektion an der Al-Elektrode wird wieder mit einem Tunnelprozess durch die Al_2O_3 -Barriere bestimmt. Hierfür wird in Gl. 2.3 $\Phi = 3,1\text{ eV}$ gesetzt, was der Barrierenhöhe von ZnO zu Al_2O_3 entspricht. Analog zu dem Vorgehen bei der Berechnung der Injektionsrate aus dem Au kann auch die Ejektion berechnet werden. Mit einer Phononenfrequenz des ZnO von $\nu_{ZnO} = 1,25 \cdot 10^{13}\text{ Hz}$ [89] und einer Tunnelejektionswahrscheinlichkeit von $W_T = 1,15 \cdot 10^{-16}$ ergibt sich so eine Ejektionsrate von $\nu_{tun} = 1,44 \cdot 10^{-3}\text{ Hz}$. Die

Rate für die Ejektion an der ZnO|Al-Grenzfläche ist also drei Größenordnungen größer als die Injektion an der Au|ZnO-Grenzfläche. An der Au-Elektrode injizierte Elektronen wandern demnach durch die verschiedenen Schichten der Diode und erreichen die Al-Gegenelektrode, ohne dass sie sich an der Al₂O₃-Barriere anstauen.

4.2.4 Theoretische Betrachtung der ZnO(NP)-Diode

Die ZnO(NP)-Schichten verhalten sich, was ihr Injektionsverhalten angeht, anders als die ZnO(SP)-Schichten. Zuerst wird wieder die Injektion an der Al-Elektrode, also mit positiv angelegter Spannung an der Au-Elektrode, betrachtet. Diese ist nicht mehr nur durch die Energieniveaus und die Tunnelrate durch das Al₂O₃ bestimmt, sondern ist zudem stark durch die Morphologie der Grenzfläche beeinflusst. Poren, die sich an der Grenzfläche während des Beschichtungsprozesses bilden, reduzieren die effektive Injektionsfläche stark. Neben direkten, punktförmigen Kontakten bilden sich auch Hohlräume zwischen den ZnO(NP) und der Al₂O₃-Schicht aus. Dazu wird in erster Näherung die effektive Masse in den beiden Medien (Luft und Al₂O₃) als identisch angenommen ($m_{Al_2O_3} = m_{Luft}^* = m^*$). Der Kontakt wird als Tunnelkontakt beschrieben, dessen Tunneldicke ortsabhängig ist. Wie schon bei den gesputterten Dioden kann Gl. 2.3 als Näherung für das Tunneln durch eine Rechteckbarriere benutzt werden [21]. Die Barrierendicke d wird dann zu x_0 und ist eine Funktion der Partikelgeometrie (Abb. 4.26 c) und dem Abstand x zum Al₂O₃|ZnO(NP)-Kontaktpunkt. Unter der Annahme kugelförmiger Partikel mit dem Radius R berechnet sich x_0 wie folgt:

$$x_0(R, x) = \frac{x}{\sin\left(\arctan\left(\frac{x}{R+d_{Al_2O_3}}\right)\right)} - R \quad (4.4)$$

In Abb. 4.26 ist die Tunnelwahrscheinlichkeit $W_T(x)$ berechnet nach Gl. 2.3 in Abhängigkeit von der Distanz x zum Al₂O₃|ZnO(NP)-Kontaktpunkt aufgetragen. Schon 3 nm von diesem entfernt, ist die Tunnelwahrscheinlichkeit auf einen Bruchteil des Anfangswerts abgefallen.

Die gesamte Tunnelwahrscheinlichkeit $W_{T,NP}$ für das Tunneln von der Al-Elektrode zur Partikeloberfläche kann dann als Integration wie folgt geschrieben werden:

$$W_{T,NP} = \frac{2\pi}{\alpha R^2} \int_0^R W_T(x) x dx \quad (4.5)$$

Hierbei wird über das gesamte Partikel integriert. Der Faktor α steht dabei für verschiedene Packungsdichten der Nanopartikelschicht. Während eine hexagonale Packungsdichte (Abb. 4.26 a) zu einem Faktor von $\alpha = 2\sqrt{3}$ führt, wird im Falle einer kubischen Packungsdichte (Abb. 4.26 b) $\alpha = 4$ gesetzt. Da sich für eine zusätzliche Tunneldistanz von 1 nm die Tunnelwahrscheinlichkeit um mehrere Größenordnungen verringert, wird bei der Berechnung nur die erste Lage Nanopartikel berücksichtigt. Jede weitere Lage ZnO(NP) trägt nicht mehr zum Wert von $W_{T,NP}$ bei. Dieser Wert kann mit der Tunnelwahrscheinlichkeit

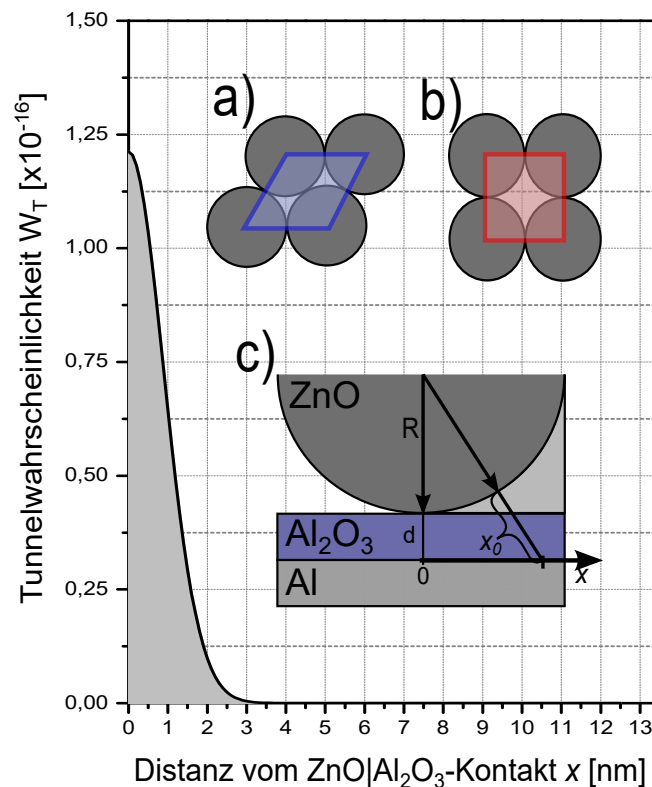


Abb. 4.26: Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Al₂O₃ | Poren-Barriere in Abhängigkeit von der Entfernung x von dem ZnO(NP)-Kontaktpunkt. Konfigurationen der ZnO(NP) für a) hexagonale und b) kubische Packungsdichte. c) zeigt den Querschnitt durch die Al|Al₂O₃ | ZnO(NP)-Grenzschicht.[81]

der gesputterten ZnO-Probe verglichen werden, welche mit Gl. 2.3 berechnet wurde. Der Quotient beträgt 136 für eine kubische bzw. 118 für eine hexagonale Packungsdichte, was einen, aufgrund der reduzierten Kontaktfläche, um den Faktor 100 kleineren Strom für ZnO(NP) bedeutet. Dieser Faktor findet sich auch in den Messdaten wieder, wenn der Strom der Al|ZnO(NP)|Au-Diode (Abb. 4.17) mit dem der Al|ZnO(SP)|Au-Diode (Abb. 4.16) bei positiver Spannung an der Au-Elektrode verglichen wird. Der reduzierte Strom bei positiver Spannung lässt sich somit durch die unterschiedlichen Konfigurationen der Al|Al₂O₃|ZnO-Grenzfläche erklären.

Auch die Injektion von Elektronen an der Au-Elektrode bei negativer Spannung an der Au-Elektrode ist von dem partikulären Charakter der ZnO(NP)-Schicht beeinflusst. Wie in den SEM-Messungen in Abb. 4.21 b und c gezeigt, bildet sich eine Grenzfläche mit nadelartigen Spitzen aus, wenn Au aus der Gasphase auf die Nanopartikel abgeschieden wird. Unter angelegtem Potenzial entstehen an solchen Spitzen, wie in Abb. 4.27 schematisch dargestellt, hohe elektrische Felder.

Mit einem Radius der Spitze von ca. 1 nm und einer angelegten Spannung von 2 V können diese Felder Werte von $1 \cdot 10^8$ V/m und mehr annehmen. Dieses reicht aus, um zu einer effektiven Feldemission von Elektronen zu führen [90, 91]. Eine Abschätzung der Raten für Elektroneninjektion an der Au-Elektrode und Elektronenejektion an der Al-Elektrode ergibt eine deutlich höhere Injektionsrate als Ejektionsrate. Es ist demnach davon auszugehen, dass sich Elektronen an der Al₂O₃ | ZnO(NP)-Grenzfläche anstauen. Dies führt dazu, dass der Großteil der angelegten Spannung über der Al₂O₃/Poren-Barriere

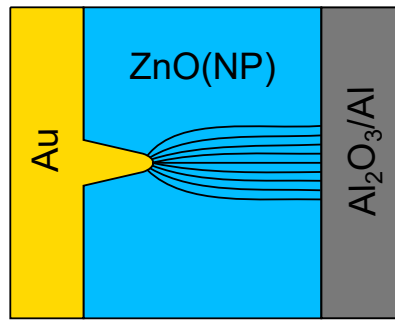


Abb. 4.27: Schematische Feldüberhöhung an Spitzen der oberen Au-Elektrode

abfällt, in der aufgrund ihrer geringen Dicke ($d < 3 \text{ nm}$) ein sehr hohes elektrisches Feld wirkt. Die oben angewandte Näherung einer Rechteckbarriere aus Gl. 2.3 trifft in diesem Fall nicht mehr zu, da die Form der Tunnelbarriere nun feldabhängig ist. In Abb. 4.28 sind eine vom elektrischen Feld unabhängige Rechteckbarriere und eine feldabhängige Barriere dargestellt. Links ist eine Tunnelbarriere bei kleinen elektrischen Feldern gezeigt. Die Höhe der Barriere ändert sich über die ganze Tunnelstrecke d nicht, die Tunnelwahrscheinlichkeit ist feldunabhängig und durch Gl. 2.3 zu berechnen. Rechts in Abb. 4.28 ist eine durch ein elektrisches Feld deformierte Tunnelbarriere gezeigt. Während ein Elektron auf einem konstanten energetischen Niveau durch die Barriere tunnelt, ändert sich die Barrierenhöhe aufgrund des elektrischen Feldes. Als Resultat ändert sich die Dämpfung der Elektronenwelle.

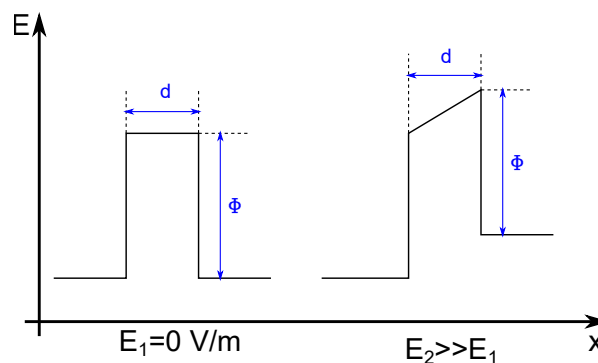


Abb. 4.28: Darstellung einer Rechteckbarriere, deren Tunnelwahrscheinlichkeit unabhängig von dem angelegten elektrischen Feld ist (links) und einer deformierten Barriere (rechts), bei der die Tunnelwahrscheinlichkeit eine Funktion des elektrischen Feldes ist.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit ergibt sich dann unter Berücksichtigung des E-Feldes (E) und des Ortes (x) zu [18]:

$$W_T(x, E) = \exp \left[- \int_0^d \frac{4\sqrt{2m^*}}{3q\hbar E} (\phi - eEx)^{3/2} dx \right] \quad (4.6)$$

Wenn die von außen angelegte Spannung nur über der Barriere abfällt, würde eine Spannung von -2 V mit den Energieniveaus aus Abb. 4.14 zu einer Formänderung der Barriere von rechteckig zu trapezförmig führen. Eine solche Barrierenformänderung verursacht einen Knick in der Tunnelwahrscheinlichkeit,

die nach Überschreiten einer kritischen Feldstärke bzw. Spannung stark ansteigt. Die Spannung bei dem dieser Knick in der Tunnelwahrscheinlichkeit auftritt wird Transition-Spannung genannt. In der Fowler-Nordheim-Auftragung ist eine Formänderung der Tunnelbarriere durch einen linearen Anstieg des Stroms nach Überschreiten der Transition-Spannung zu erkennen [92, 93]:

$$f\left(\frac{1}{U}\right) = \ln\left(\frac{I}{U^2}\right) \quad (4.7)$$

In Abb. 4.29 sind die Messdaten der ZnO(NP)-Diode für negative Spannung an der Au-Elektrode in der Fowler-Nordheim-Darstellung aufgetragen. Bei -1 V (gekennzeichnet durch die gestrichelte, rote Linie) ist ein klarer Übergang in dem Verhalten der Messpunkte erkennbar. Für eine Spannung, betragsmäßig größer als -1 V, zeigt sich ein starker linearer Anstieg, was ein klares Indiz für das Tunneln durch eine trapezförmige Barriere ist. Die Bilder in der oberen Hälfte in Abb. 4.29 zeigen die Entwicklung der Energieniveaus an der Al₂O₃/Poren-Barriere mit steigender Spannung.

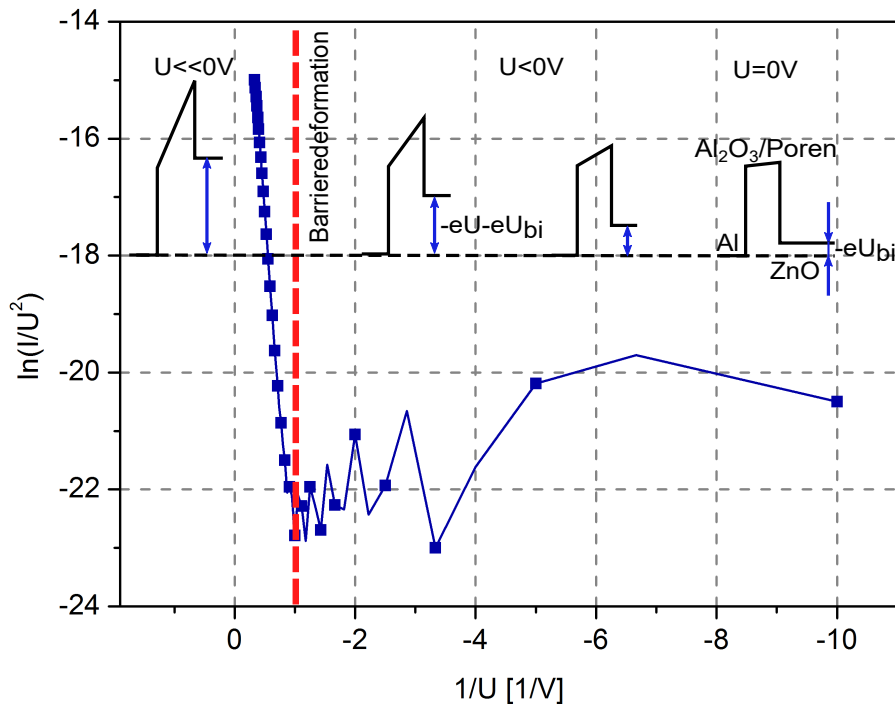


Abb. 4.29: Fowler-Nordheim-Auftragung der Al|Al₂O₃/Poren|ZnO(NP)-Messdaten bei negativer Spannung. Oben sind Ausschnitte des Banddiagramms bei unterschiedlichen Spannungszuständen gezeigt. Bei der gestrichelten, roten Linie setzt die Barriere deformation ein.[81]

Bei dieser Problemstellung stellt sich die die Frage, wieso ein Anstauen von Ladungsträgern und die damit verbundene Barriere deformation bei einer positiven Spannung an der Au-Elektrode hingegen nicht beobachtet wird. Wie oben beschrieben kann es nur unter dem Einfluss hoher elektrischer Felder zu einer Deformation kommen. Bei negativen Spannungen werden diese durch das Anstauen von Elektronen an der Al₂O₃|ZnO-Grenzfläche erreicht. Bei positiven Spannungen müssten sich dann Löcher an ebendieser Grenzfläche anstauen. Diese entstehen in dem n-Typ-Halbleiter ZnO durch die Ionisation von

lokalisierten Donatoratomen. Damit wiederum ein Großteil der außen angelegten Spannung über die Tunnelbarriere abfällt, müsste die Dotierkonzentration der ZnO(NP) so hoch sein, dass eine durch den Rückzug der negativen Ladung entstehende Raumladungszone im ZnO(NP) nur schwach angrenzend um die Al₂O₃|Poren-Barriere ausgedehnt ist. Dann würde die ZnO(NP)-Schicht wieder weitestgehend feldfrei bleiben und die Spannung weitgehend über der Barriere abfallen. Ist die notwendige Raumladungszone jedoch aufgrund der zu geringen Anzahl von Dotieratomen weit ausgedehnt oder übersteigt sogar die Dicke der ZnO(NP)-Schicht, kommt es zu einem Spannungsabfall sowohl über der Al₂O₃/Poren-Barriere als auch über der ZnO(NP)-Schicht. Der Spannungsabfall teilt sich dann anteilig auf die einzelnen Schichten auf, abhängig von der jeweiligen Schichtdicke und der dielektrischen Konstante des Materials.

Im Folgenden wird die Ausdehnung der Raumladungszone in der ZnO(NP)-Schicht abgeschätzt. In Abb. 4.30 a ist die Schichtabfolge der ZnO(NP)-Diode und in b die zugehörige Ladungsträgerdichte abgebildet. Die x-Achsenabschnitte x_1 , x_2 , d_{ZnO} markieren die Grenzflächen der einzelnen Schichten, x_1 ist die Dicke der Al₂O₃-Schicht und $x_2 - x_1$ ist die Dicke der Luftschicht. Die Luftschicht wird näherungsweise mit einer konstanten Dicke angenommen. $x_3 - x_2$ ist die Ausdehnung der Raumladungszone und $\rho_{0,ZnO}$ ist die Ladungsträgerdichte im ZnO und gleicht der Dotierkonzentration $\rho_{0,ZnO} = 1 \cdot 10^{15} / \text{cm}^2$ [94].

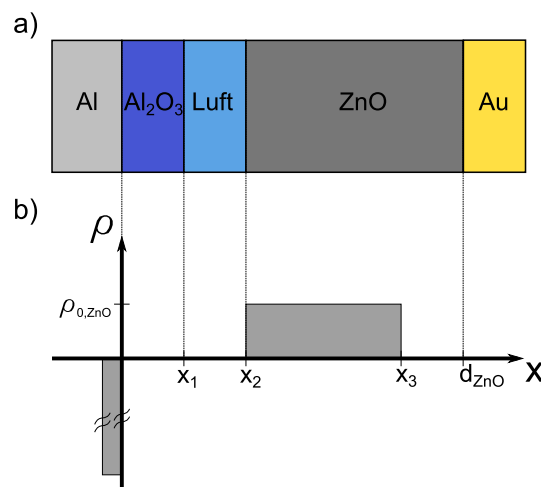


Abb. 4.30: a) Aufbau der ZnO(NP)-Diode und b) Verteilung der Ladungsträgerdichte ρ in den einzelnen Schichten.

An den Grenzflächen ergeben sich jetzt die folgenden Randbedingungen. Die ladungsfreie Grenzschicht bei x_1 führt zu:

$$\frac{\delta D}{\delta x} = 0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_1 E_1 = \varepsilon_2 E_2 \quad (4.8)$$

Hierbei ist D die dielektrische Verschiebung, ε_1 und ε_2 die relative Permittivität von Al_2O_3 bzw. Luft. E_1 und E_2 ist das elektrische Feld in Al_2O_3 bzw. in Luft. Gl. 4.8 gibt an, dass D an einer ladungsfreien Grenzschicht stetig ist. An der Stelle x_2 ist die Randbedingung durch das Gauß'sche Gesetz gegeben:

$$\frac{\delta D}{\delta x} = e \cdot \rho_{0,\text{ZnO}} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_3 E_3(x) = \int_{x_2}^x \frac{e \cdot \rho_{0,\text{ZnO}}}{\varepsilon_0} dx + \varepsilon_2 E_2 \quad (4.9)$$

Hier ist e die Elementarladung, ε_3 die relative Permittivität von $\text{ZnO}(\text{NP})$ und $E_3(x)$ das elektrische Feld im $\text{ZnO}(\text{NP})$. Mit Gl. 4.8 und Gl. 4.9 lässt sich der Verlauf des elektrischen Feldes im $\text{ZnO}(\text{NP})$ berechnen. Das Potential ist dann die Integration über das elektrische Feld, gegeben durch folgenden Ausdruck:

$$U = E_1 \left[x_1 + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} (x_2 - x_1) + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_3} (x_3 - x_2) \right] + \frac{e \cdot \rho_{0,\text{ZnO}}}{\varepsilon_3 \varepsilon_0} (x - x_2)^2 \Bigg|_{x_2}^{x_3} \quad (4.10)$$

$\underbrace{\hspace{15em}}_{U_{stat}} \qquad \underbrace{\hspace{10em}}_{U_{RLZ}}$

Hierbei ist U_{stat} , die Spannung die in den einzelnen Schichten abfällt, während U_{RLZ} die Spannung ist, die durch die Entstehung einer Raumladungszone in der $\text{ZnO}(\text{NP})$ -Schicht kompensiert wird. um Abzuschätzen, bis zu welcher Spannung eine Entleerung der Dotieratome die angelegte Spannung kompensieren kann, wird die Integralgrenze x_3 gleichgesetzt mit der Dicke der Diode. Nach Gl. 4.10 ergibt sich ein Spannungsabfall innerhalb der $\text{ZnO}(\text{NP})$ -Schicht von $U_{RLZ} = 0,226 \text{ V}$ für die Materialkennwerte $x_1 = 2 \text{ nm}$, $x_2 = 3 \text{ nm}$, $x_3 = 500 \text{ nm}$, $\varepsilon_1 = 9$ [95, 96], $\varepsilon_2 = 1$ [97] und $\varepsilon_3 = 10$ [98]. Das bedeutet, dass ab einer von außen angelegten Spannung von $0,266 \text{ V}$ sich die Raumladungszone im $\text{ZnO}(\text{NP})$ über die gesamte Schichtdicke erstreckt. Das Ausbilden einer ladungsreichen Schicht an der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Poren}|\text{ZnO}(\text{NP})$ Grenzschicht bleibt demnach bereits ab einer Spannung von ca. $0,1 \text{ V}$ aus. Das heißt wiederum, dass die elektrischen Felder in der Barriere moderat bleiben und die Tunnelbarriere im wesentlichen Feld unabhängig betrachtet werden kann.

Für die $\text{ZnO}(\text{NP})$ -Diode ergibt sich dann folgende Erklärung für die a-typische I-U-Kennlinie:

Die e-Injektion an der Al-Elektrode (positive Spannung an Au) ist aufgrund der kleineren effektiven Injektionsfläche stark reduziert. Das Ausbilden eines erhöhten elektrischen Feldes innerhalb der Tunnelbarriere bleibt aus. Dies liegt vor allem, wie gerade gesehen, an der räumlichen Verfügbarkeit positiv geladener Atomrümpfe im $\text{ZnO}(\text{NP})$. Eine Raumladungszone im Halbleiter ZnO ist fast nicht existent, sodass ein aufgeprägtes Potential stetig über die gesamte Diode, also über die dielektrische Barriere und den Halbleiter abfällt. Der Punkt einer Ladungsanhäufung an der $\text{Poren}|\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barriere und die damit verbundene Barrierendeformation wird mit den hier vorliegenden Spannungen nicht erreicht. Dagegen ist die e-Injektion an der Au-Elektrode (negative Spannung an Au) aufgrund der Au-Spitzen und der

vergrößerten Oberfläche der ZnO(NP) | Au-Grenzfläche stark erhöht. In diesem Fall wandern Elektronen durch die ZnO(NP)-Schicht, bis sie die Barriere an der Gegenelektrode erreichen. Dort ist die Wahrscheinlichkeit für eine Ejektion gering, sodass sich Elektronen vor der Barriere im ZnO(NP) ansammeln. Die Au-Elektrode und die ZnO(NP)-Schicht befinden sich dann nahezu auf dem gleichen Potential, die von außen angelegte Spannung fällt über der sehr dünnen Al₂O₃/Poren-Barriere ab. Dies führt zu starken elektrischen Feldern in der Barriere, die dadurch deformiert wird. Dabei macht sie, mit steigender Spannung, eine Formänderung von rechteckig zu trapezförmig durch. Die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt nach Erreichen der Transition-Spannung stark an und führt so zu dem beobachteten hohen Strom. Zusammenfassend sind also vor allem die Grenzflächen für das inverse I-U-Kennlinien-Verhalten der ZnO(NP)-Dioden verantwortlich. In Abb. 4.31 sind die Banddiagramme der beiden Dioden-Typen miteinander verglichen. Die Tunnelbarriere der ZnO(NP)-Diode erweitert sich durch die Poren an der Al₂O₃ | ZnO-Grenzfläche (in Abb. 4.31 b) in rot dargestellt), während die Injektionsbarriere an der ZnO(NP) | Au-Grenzfläche aufgrund der Au-Spitzen herabgesenkt ist (blauer Bandverlauf in Abb. 4.31 b).

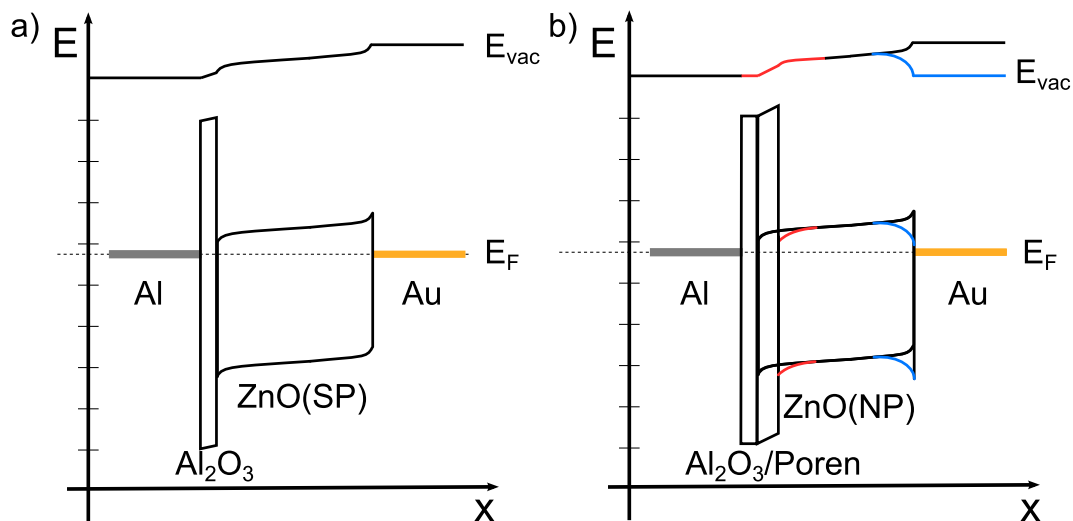


Abb. 4.31: Vergleich der Energiebanddiagramme a) der ZnO(SP)-basierten und b) der ZnO(NP)-basierten Diode. Die Tunnelbarriere in b) ist durch die Poren an der Al₂O₃ | ZnO-Grenzfläche erweitert und führt zu dem rot eingezeichneten Bandverlauf. Die Au-Spitzen an der ZnO(NP) | Au Grenzfläche führen zu einer Verringerung der Injektionsbarriere, hier in Blau dargestellt.

In Abb. 4.32 ist das Banddiagramm einer Al | ZnO(NP) | Au-Diode unter verschiedenen Spannungen gezeigt. Die Tunnelbarriere an der Al | ZnO(NP)-Grenzfläche besteht aus der Al₂O₃-Schicht an der Oberfläche der Al-Elektrode und den Poren, die die ZnO(NP) mit dieser bilden. In der konventionellen Durchlassrichtung ($U > 0V$) hat die Barriere eine rechteckige Form. Die angelegte Spannung fällt anteilig über dieser Barriere und der ZnO(NP)-Schicht ab (Abb. 4.32 c). Wird eine negative Spannung angelegt, stauen sich die Ladungsträger an der Al₂O₃/Poren-Barriere an. Das dadurch erhöhte elektrische Feld in der Grenzschicht führt nun zu einer Verformung der Tunnelbarriere, wie in Abb. 4.32 b dargestellt.

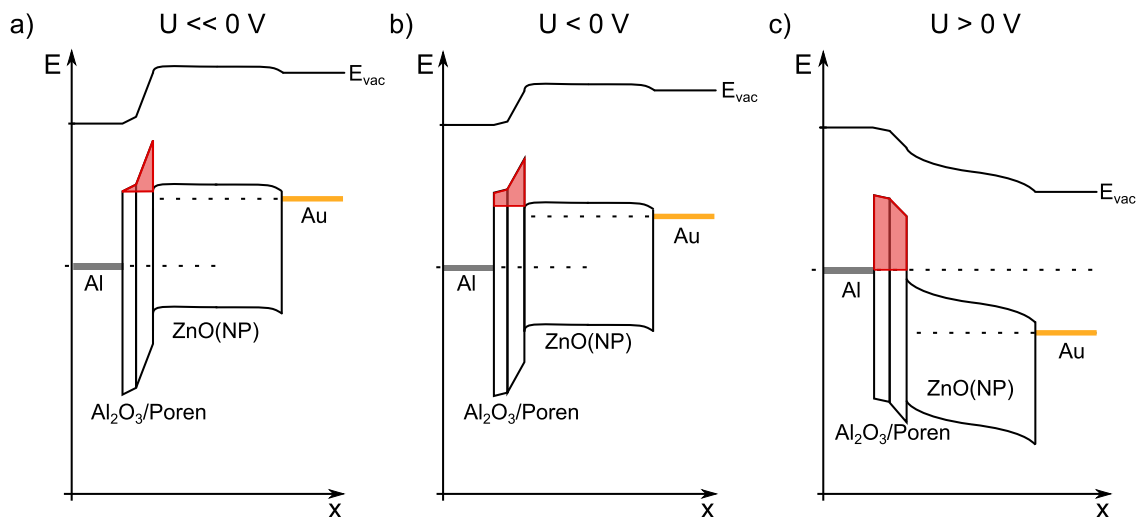


Abb. 4.32: Banddiagramm der Al|Al₂O₃|ZnO|Au-Diode bei unterschiedlichen Spannungen. Die Bilder zeigen die ZnO(NP)-Diode a) unter hoher negativer Spannung mit der dadurch verursachten dreieckigen Tunnelbarriere, b) bei kleiner negativer Spannung mit deformierter, rechteckiger Tunnelbarriere und c) unter positiver Spannung, die Tunnelbarriere ist näherungsweise rechteckig.

Ab einer bestimmten Spannung tritt eine Formänderung der Tunnelbarriere von rechteckig zu dreieckig ein (Abb. 4.32 a). Damit einher geht ein starker Anstieg in der Tunnelwahrscheinlichkeit und somit auch im gemessenen Strom.

4.2.5 Experimentelle Überprüfung des Einflusses der Grenzfläche

Wenn die Diodenkennlinie durch die Konfiguration der Schichten an den Grenzflächen bestimmt wird, heißt das im Umkehrschluss, dass eine Variation der ZnO(NP)-Schichtdicke keinen, oder nur einen geringen, Einfluss auf die I-U-Charakteristik haben kann. In Abb. 4.33 sind die Kennlinien von ZnO(NP)-Dioden mit unterschiedlichen ZnO(NP)-Schichtdicken gezeigt (Blau: 500 nm; Rot: 300 nm). Beide Kennlinien zeigen einen höheren Strom, wenn eine negative Spannung angelegt wird, also ein "inverses" Verhalten. Auffällig ist die Schwellspannung von -1 V, welche signifikant für beide I-U-Kennlinien ist und somit nicht von der Schichtdicke der ZnO(NP)-Schicht abhängt. Erst nach Überschreiten dieses Wertes kommt es zu einem starken Stromanstieg. Dies ist ein Hinweis dafür, dass die Al₂O₃/Poren-Barriere die dominierende Grenzfläche in dem Bauteil ist. Eine Verringerung der ZnO(NP)-Schichtdicke ändert nichts an der Konfiguration zwischen ZnO(NP) und den Metallen an den Grenzflächen. Die Al|Al₂O₃|ZnO(NP)-Barriere besteht in beiden Fällen aus Punktkontakten und Hohlräumen, die zusammen wie ein Flaschenhals für den Ladungstransport-Prozess wirken. Daraus folgt, dass das inverse Verhalten durch die Konfiguration der Grenzflächen bestimmt wird. Die Au-Elektrode scheint in beiden Fällen eine ausreichend hohe Injektionsrate aufzuweisen, um zu einem Aufstauen von Elektronen an der gegenüberliegenden Al₂O₃/Poren-Barriere zu führen.

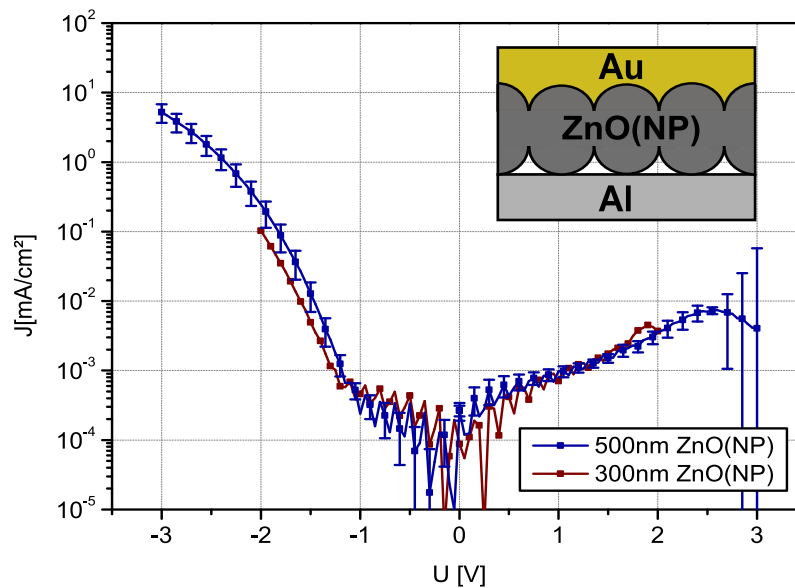


Abb. 4.33: I-U-Kennlinien von ZnO(NP)-Dioden mit unterschiedlichen ZnO-Schichtdicken. Zur Herstellung wurde die MeOH-basierte Dispersion verwendet. 10 aufeinanderfolgende ZnO(NP)-Schichten ergaben eine finale Dicke d von 500 nm. Die 300 nm dicke ZnO(NP)-Schicht wurde mit sechs aufeinander aufgetragenen Schichten erreicht.[81]

An dieser Stelle sei zusätzlich noch einmal auf das Au|ZnO(NP)|Au-Bauteil in Abb. 4.19 hingewiesen, welches ebenfalls höhere Ströme aufweist wenn die Elektroneninjektion an der oberen Au-Elektrode stattfindet. Bei einem solchen Bauteil ist es unwahrscheinlich, dass sich eine Oxidbarriere an der unteren Elektrode ausbildet. Außerdem sollten die Austrittsarbeiten beider Elektroden die gleichen elektronischen Barrieren zum ZnO(NP) bilden. Der Fall, dass die Au|ZnO(NP)|Au-Diode ein ähnliches Gleichrichtungsverhalten wie die Al|ZnO(NP)|Au-Dioden zeigt bestärkt die Erklärung von zwei unterschiedlichen Grenzflächen: Je nach dem ob die ZnO(NP) auf ein Elektrodenmaterial abgeschieden werden oder ob das Metall aus der Gasphase auf die ZnO(NP) aufgebracht wird bilden sich entweder Hohlräume, die die Ejektion/Injektion von Elektronen erschweren oder es bilden sich Metallspitzen, an denen Feldüberhöhungen auftreten und so die Injektion von Elektronen verbessern.

4.3 ZnO-Transistoren

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der ZnO(NP) in Dünnschicht Transistoren untersucht. Zunächst werden die ZnO(NP) dispergiert in MeOH verwendet und der Einfluss von Schichtanzahl und Temperatur auf die Transistorcharakteristik untersucht. Danach wird der Effekt, der zu den halbleitenden Eigenschaften der ZnO(NP) führt, näher betrachtet und in die Literatur eingeordnet. Abschließend werden verschiedene Dispersionsmedien und deren Einfluss auf die Performance der ZnO(NP)-TFTs analysiert. Dies geschieht auch im Hinblick auf eine spätere Kombination der ZnO(NP) mit lösungsprozessierten organischen Materialien.

4.3.1 ZnO-Nanopartikel in Methanol

Zunächst werden Transistoren hergestellt und charakterisiert, deren halbleitende Schicht aus MeOH-basierenden ZnO(NP)-Dispersionen gespinnt wurde. Die dabei verwendeten "bottom-gate-bottom-contact"-Substrate wurden bereits in Kap. 3.3.2 vorgestellt. Als erstes wird die ZnO(NP)-Schichtanzahl variiert und ihr Einfluss auf die Bauteilperformance untersucht. In Abb. 4.34 sind die dazugehörigen Transferkennlinien zu sehen. Zunächst wurde eine Schicht ZnO(NP) aufgebracht und die Transferkennlinie aufgenommen, ohne dass der Transistor eine Temperaturbehandlung erfuhr. Die Transferkennlinie ist in Schwarz dargestellt und zeigt nur einen geringen Strom und eine sehr hohen Schwellspannung. Die Ursache hierfür sind Rückstände des Lösungsmittels sowie Reste aus der Synthese, die durch Bildung von Elektronenfallen den Ladungstransport im ZnO(NP) behindern.

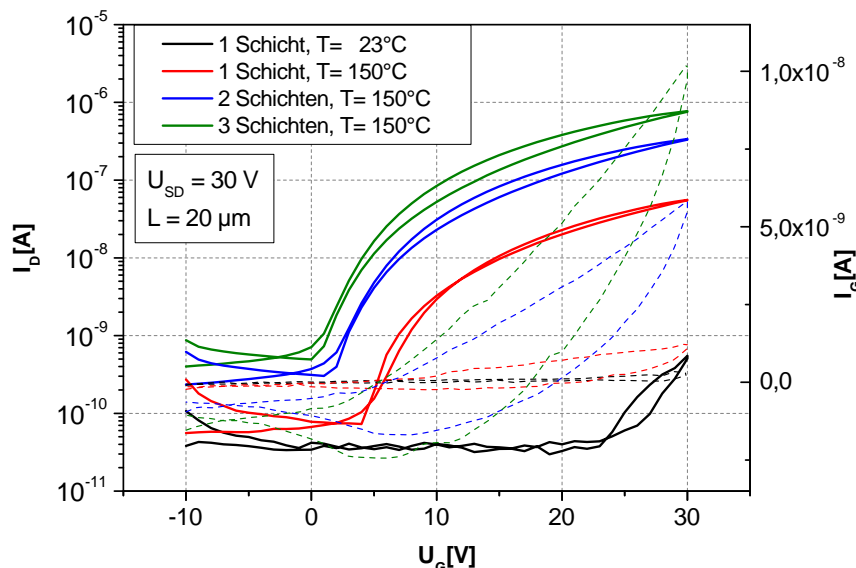


Abb. 4.34: Transferkennlinien eines ZnO(NP)-Transistors, der mehrmals mit ZnO(NP) beschichtet wurde. Die Beschichtung geschah an Luft und die elektrische Charakterisierung und die thermische Nachbehandlung (bei 150°C für 15 min) geschah in N_2 -Atmosphäre. Die schwarze Kennlinie wurde ohne Nachbehandlungstemperatur direkt nach der Herstellung gemessen.

Für die weitere Untersuchung werden die Transistoren vor der elektrischen Charakterisierung auf einer Heizplatte in N_2 -Atmosphäre nachbehandelt. Schon für eine Temperaturbehandlung von $150^\circ C$ für 15 min ist eine deutlich stärker ausgeprägte Transferkennlinie zu erkennen (rote Kurve in Abb. 4.34) als ohne Temperaturbehandlung (schwarze Kurve). Werden weitere ZnO(NP)-Schichten aufgebracht und ebenfalls bei $150^\circ C$ für 15 min ausgeheizt, steigt der Strom im On- und Off-Zustand noch einmal um ca. eine Größenordnung an (blaue bzw. grüne Kurve). In Tab. 4.1 sind Mobilität μ , Schwellspannung U_{th} und On/Off-Verhältnis der Transistoren zusammengefasst. Zwischen einer Schicht und drei Schichten steigt μ um ca. eine Größenordnung an, und das On/Off-Verhältnis vergrößert sich um den Faktor zwei. Die Schwellspannung erfährt hingegen keine Veränderung. In Abb. 4.35 sind die zugehörigen Ausgangskennlinien der in Abb. 4.34 dargestellten Transferkennlinien gezeigt. Bei Raumtemperatur ist keine Ausgangskennlinie zu messen. Drainstrom und Gatestrom befinden sich in der gleichen Größenordnung.

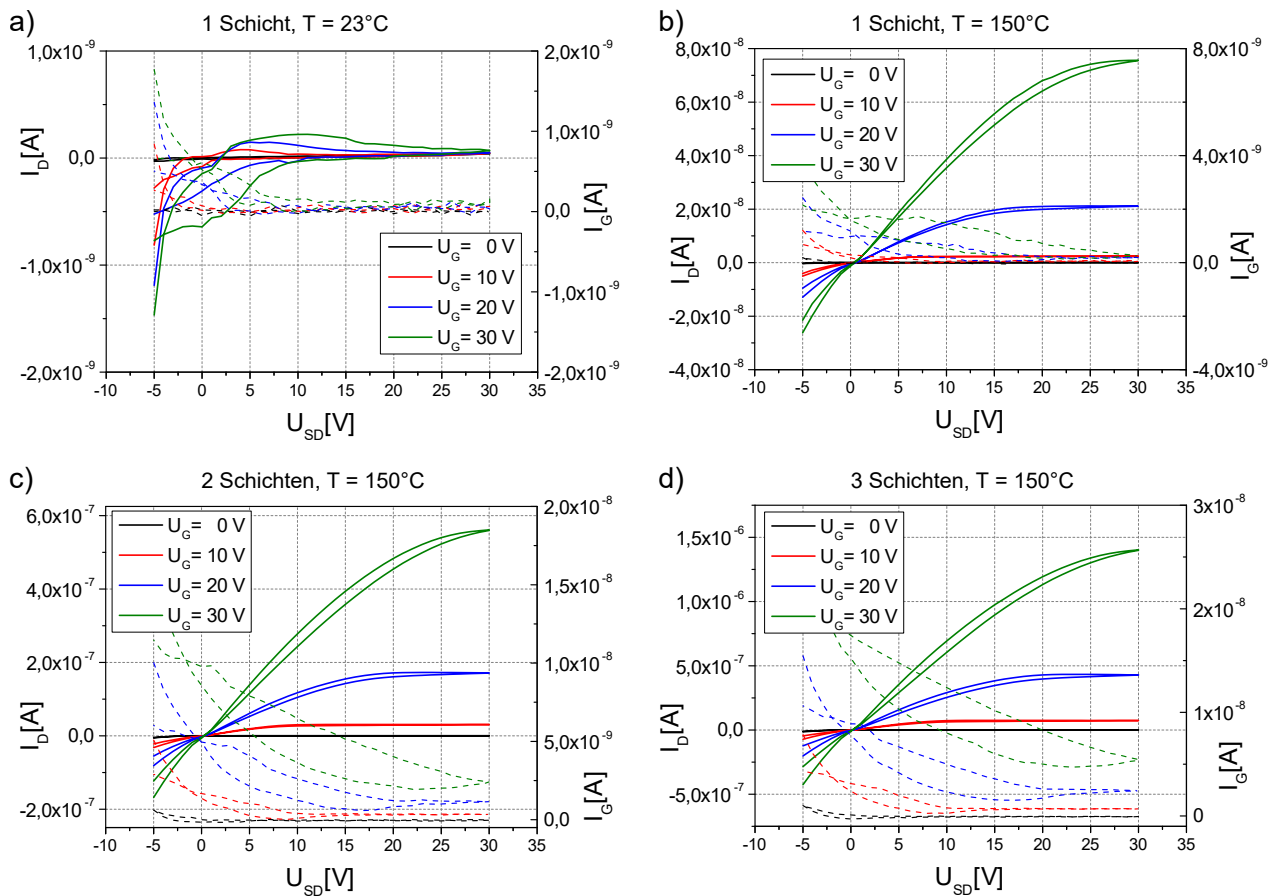


Abb. 4.35: Ausgangskennlinien eines ZnO(NP)-Transistors, der mehrmals mit ZnO(NP) beschichtet wurde. Die Beschichtung geschah an Luft und die elektrische Charakterisierung und die thermische Nachbehandlung geschah in N_2 -Atmosphäre. a) zeigt die Ausgangskennlinien bei Raumtemperatur, ohne zusätzliche Nachbehandlung. In c)-d) wurde das Bauteil für 15 min bei $150^\circ C$ ausgeheizt. Der Gatestrom ist jeweils gestrichelt dargestellt.

Durch eine Temperaturbehandlung bei $150^\circ C$ steigt der Drainstrom um über zwei Größenordnungen an, eine Ausgangskennlinie ist klar ersichtlich (siehe Abb. 4.35b). Weitere ZnO(NP)-Schichten führen zu einer

weiteren Steigerung des Drainstroms (siehe Abb. 4.35e und d). Wie schon bei den Transferkennlinien führt das Aufbringen der zweiten ZnO(NP)-Schicht zu der größten Verbesserung der Bauteileigenschaften. Im Folgenden werden zwei Schichten ZnO(NP) standardmäßig zur Bauteilherstellung verwendet.

Tab. 4.1: Beweglichkeit, On/Off-Verhältnis und Einsatzspannung in Abhängigkeit von der ZnO(NP)-Schichtanzahl.

Schichtanzahl	Mobilität μ [$cm^2/(Vs)$]	Schwellspannung U_{th} [V]	On/Off-Verhältnis []
1	$8,2 \cdot 10^{-6}$	3,9	$1,0 \cdot 10^3$
2	$4,9 \cdot 10^{-5}$	3,8	$1,5 \cdot 10^3$
3	$1,1 \cdot 10^{-4}$	4,0	$2,0 \cdot 10^3$

Die Transistorkennlinien lassen vermuten, dass der Kanal nach dem Aufbringen der ersten ZnO(NP)-Schicht noch nicht vollständig bedeckt ist. Dies ist in der Literatur schon bei anderen Materialien beobachtet worden und wird dort auch durch einen Multi-Schicht-Ansatz gelöst [99]. Nach Aufbringen der zweiten ZnO(NP)-Schicht ist der Kanal weitestgehend bedeckt. Jede weitere Beschichtung erhöht die Dicke der Halbleiterschicht und führt so gleichermaßen zu einer Erhöhung des On- und Off-Stroms. Die Bedeckung des Kanals mit ZnO(NP) wird mit Hilfe von SEM-Messungen an Ein- bzw. Mehrschicht-TFTs untersucht. Abb. 4.36 zeigt SEM-Aufnahmen von zwei verschiedenen ZnO(NP)-Transistoren. Die Teilbilder a und b zeigen eine einzelne Schicht (1 Schicht), c) und d) zeigen ein Multi-Schicht-System mit drei aufeinander gespinncoateten ZnO(NP)-Schichten (3 Schichten). Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Schicht ZnO(NP) nicht die ganze Substratoberfläche bedeckt. Bei drei ZnO(NP)-Schichten ist die gesamte Oberfläche mit Nanopartikeln bedeckt. Bei der Berechnung der Mobilität mit Gl. 2.9 wird von einer komplett bedeckten Kanaloberfläche ausgegangen. Dies führt im Falle eines Transistors mit nur einer ZnO(NP)-Schicht zur Überschätzung der Kapazität und damit auch der an der Leitung beteiligten Ladungsträgern und so zu kleineren Werten für μ .

Die Messungen in Abb. 4.34 zeigen ebenso den großen Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die Transistorcharakteristik. Bei Raumtemperatur (Abb. 4.34, schwarze Kurve) ist kaum eine Transfercharakteristik erkennbar. Der Einfluss der Temperatur auf die Bauteilperformance wird im Folgenden genauer untersucht. Hierfür wird ein mit ZnO(NP) beschichtetes Substrat bei verschiedenen Temperaturen für 15 min in N_2 -Atmosphäre geheizt und anschließend die I-U-Charakteristik aufgenommen. In Abb. 4.37 ist die Transfercharakteristik bei verschiedenen Temperaturen ($T = 50\text{ }^\circ\text{C}$; $100\text{ }^\circ\text{C}$; $150\text{ }^\circ\text{C}$; $200\text{ }^\circ\text{C}$; $250\text{ }^\circ\text{C}$) gezeigt. Schon bei einer niedrigen Nachbehandlungstemperatur von nur $50\text{ }^\circ\text{C}$ ist eine deutliche Transfercharakteristik zu beobachten. Hier zeigt sich der große Vorteil von Nanopartikel-basierten Dispersionen gegenüber typischen Precursor-Routen. Die ZnO(NP) als halbleitendes Material sind schon vor dem Beschichtungsprozess vorhanden und müssen nicht durch einen thermischen "on chip"-Prozess geformt werden. Da solche Formprozesse normalerweise bei Temperaturen von über $350\text{ }^\circ\text{C}$ stattfinden [100],

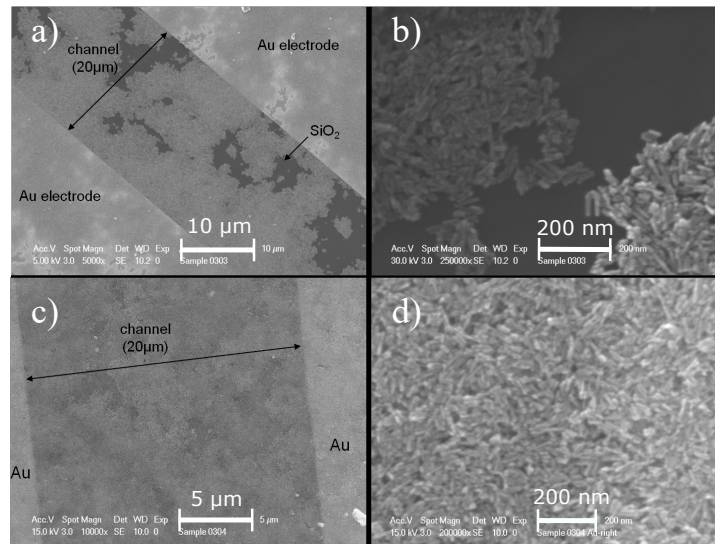


Abb. 4.36: SEM-Messungen von ZnO(NP) auf strukturiertem SiO₂. a) zeigt den Transistorkanal mit einer Schicht ZnO(NP) aufgebracht, b) zeigt eine Vergrößerung von a) im Kanal. Ausschnitt c) zeigt den Transistorkanal mit drei Schichten ZnO(NP) und d) zeigt die Vergrößerung von c) im Kanal.

wäre hier die Verwendung von flexiblen Substraten stark eingeschränkt, denn unterhalb dieser Temperatur wird kein aktives Material gebildet. Mit Nanopartikeln entfällt dieser Formierungsprozess, schon bei Temperaturen nahe Raumtemperatur entstehen funktionsfähige Halbleiterbauteile.

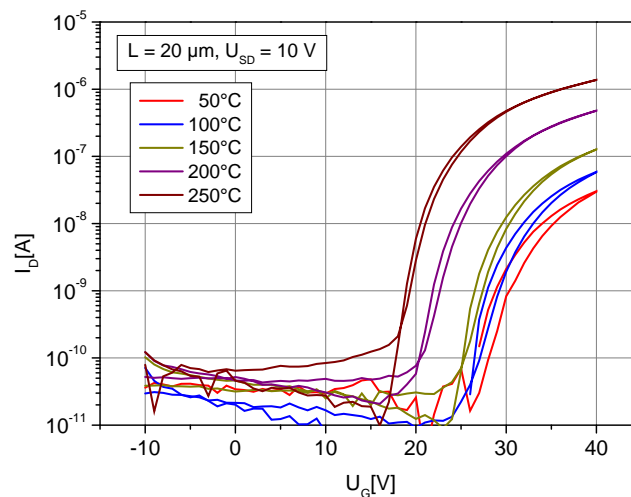


Abb. 4.37: Transferkennlinien eines ZnO(NP)-Transistors aus zwei Schichten der MeOH-basierten Dispersion bei unterschiedlichen Nachbehandlungstemperaturen. Das Bauteil wurde in N₂-Atmosphäre für 15 min bei der jeweiligen Temperatur geheizt. Die elektrische Messung erfolgte dann bei Raumtemperatur ebenfalls in N₂-Atmosphäre.

Der Off-Strom der Kennlinien liegt für alle Nachbehandlungstemperaturen bei ca. 10⁻¹¹ A. Er lässt, wie in Kap. 2.3.2 beschrieben, Rückschlüsse auf die Ladungsträgerdichte des verwendeten Halbleitermaterials

zu. Ändert sich der Off-Strom des Bauteils nicht mit der Ausheiztemperatur, so ändert sich auch die Ladungsträgerdichte im Halbleitermaterial nicht. Eine Erhöhung der Temperatur hat somit also keinen dotierenden Effekt auf die ZnO(NP)-Schicht und die intrinsische Ladungsträgerkonzentration bleibt konstant. Sie kann über Gl. 2.11 berechnet werden. Mit einem Off-Strom von $I_{D,off} = 5,85 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ und einer Beweglichkeit von $\mu = 2,54 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ergibt sich eine Ladungsträgerkonzentration von $n = 7,3 \cdot 10^{13} / \text{cm}^3$. Dieser Wert stimmt mit dem durch die Boltzmann-Näherung in Kap. 4.1.5 bestimmten Wert von $n_{boltz} = 6,1 \cdot 10^{13} / \text{cm}^3$ gut überein. Die Transistormessungen bestätigen somit die UPS/XPS-Messungen. In Abb. 4.38 ist die Wurzelabhängigkeit der Transferkennlinien gezeigt. Die Mobilität μ berechnet sich aus der Steigung des Linear-Fits und die Einsatzspannung U_{th} aus dessen extrapolierten X-Achsenabschnitt beschrieben in Kap. 2.3.2. Die genauen Werte können der Tab. 4.2 entnommen werden. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich die Schwellspannung in Richtung kleinerer Spannungswerte, was mit einer reduzierten Dichte an Elektronenfallen erklärt werden kann. Dies können z.B. Acetate, Lösungsmittel oder andere Reste der Synthese sein, die trotz des "Waschens" noch an der ZnO(NP)-Oberfläche verbleiben. Durch die Temperaturbehandlung zersetzen sie sich oder lösen sich ab. Aber auch adsorbierter Sauerstoff kann als Elektronenfalle auftreten und durch die Temperaturbehandlung in N_2 -Atmosphäre desorbieren. Auf den Mechanismus wird im folgenden Kapitel genauer eingegangen.

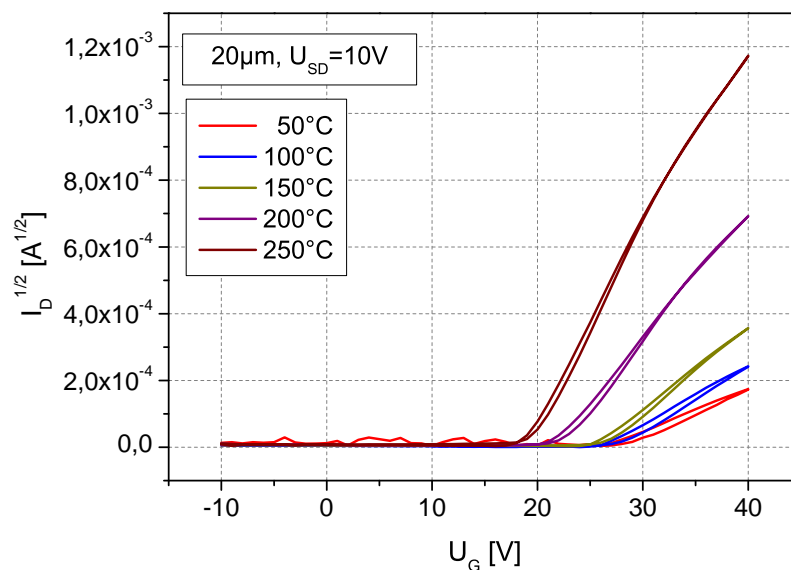


Abb. 4.38: Wurzel-Auftragung des, in Abb. 4.37 gezeigten, ZnO(NP)-Transistors bei unterschiedlichen Nachbehandlungstemperaturen. Der Transistor wurde mit zwei Schichten der MeOH-basierten Dispersion hergestellt.

Auch die Mobilität und der On-Strom sind von der Temperaturbehandlung beeinflusst. Sie zeigen eine deutliche Verbesserung mit steigender Nachbehandlungstemperatur. Für eine Temperaturerhöhung von 200°C steigt die Mobilität ca. um den Faktor 10, während sich die Schwellspannung von 27 V auf 16 V verringert. Durch den konstanten Off-Strom lässt sich eine Dotierung der ZnO(NP) durch die steigende Behandlungstemperatur ausschließen. Die Temperatur zerstört Verunreinigungen, wie die

Tab. 4.2: Beweglichkeit, On/Off-Verhältnis und Einsatzspannung eines ZnO(NP)-Transistors, gemessen bei verschiedenen Behandlungstemperaturen.

Temperatur [°C]	Mobilität μ [$cm^2/(Vs)$]	Einsatzspannung [V]	On/Off-Verhältnis []
50	$1,96 \cdot 10^{-5}$	27,3	$1,0 \cdot 10^3$
100	$3,45 \cdot 10^{-5}$	26,6	$5,0 \cdot 10^3$
150	$6,18 \cdot 10^{-5}$	25,3	$5,4 \cdot 10^3$
200	$1,28 \cdot 10^{-4}$	20,1	$1,3 \cdot 10^4$
250	$2,54 \cdot 10^{-4}$	16,0	$3,0 \cdot 10^4$

schon erwähnten Acetate und Nebenprodukte der Synthese. Dieses mal wird allerdings nicht deren Funktion als Elektronenfalle betrachtet, sondern ihre Eigenschaft als räumlicher Separator zwischen den ZnO(NP). Sie verhindern den direkten Kontakt zwischen benachbarten Partikeln und hindern so auch den Ladungstransport. Durch die thermische Nachbehandlung werden diese Rückstände zum Teil zersetzt, sodass sich die Kontaktfläche der Nanopartikel untereinander erhöht. Dabei kann nicht von dem klassischen Sintern gesprochen werden, da dieses bei nanokristallinem ZnO erst ab Temperaturen von 650 °C auftritt [101] und deshalb hier keine Rolle spielt.

In Abb. 4.39 ist die Entwicklung der ZnO(NP)-Schicht schematisch gezeigt. Zunächst liegen die ZnO(NP) in Dispersion vor, Reste der Synthese befinden sich auf ihrer Oberfläche. Nach dem Spincoaten der Schicht verhindern diese teilweise den Kontakt zwischen den ZnO(NP). Durch eine thermische Behandlung werden sie zersetzt oder abgelöst und die Kontaktfläche vergrößert sich. Die Mobilität und der Strom des Transistors steigen. Manche Verunreinigungen, wie z.B. OH-Gruppen, formen an der ZnO(NP)-Oberfläche Elektronenfallen, deren Zersetzung mit der Temperatur führt dann zu der beobachteten Verschiebung der Schwellspannung.

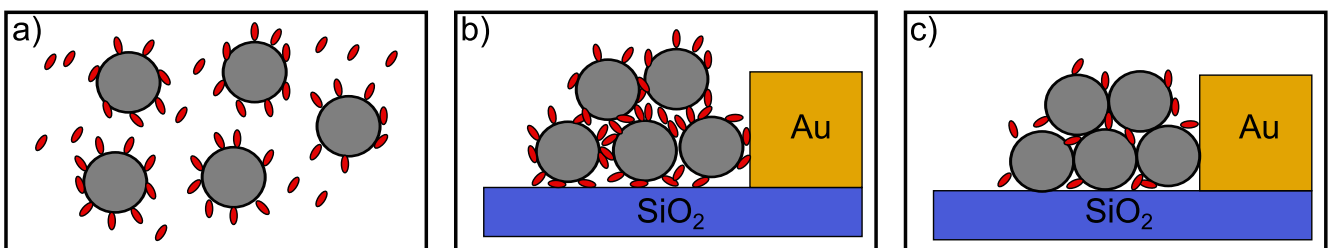


Abb. 4.39: Schematischer Verlauf der Schichtbildung. In a) sind die ZnO(NP) (grau) in Dispersion mit in Rot dargestellten Verunreinigungen gezeigt, b) zeigt die ZnO(NP) in der Schicht ohne thermische Nachbehandlung, die ZnO(NP) haben wenige direkte Kontaktflächen. c) zeigt die geheizte Schicht. Die Verunreinigungen sind zum Teil zersetzt. Die Zahl der direkten Berührungspunkte ist gestiegen und die Zahl der Elektronenfallen hat sich verringert.

Nicht nur der Kontakt zwischen den ZnO(NP) verbessert sich, auch die Kontaktflächen der ZnO(NP) mit den Elektrodenmaterialien erhöhen sich und führen so zu einem verringerten Kontaktwiderstand. Die Ent-

wicklung des Kontaktwiderstands lässt sich in den Ausgangskennlinien bei verschiedenen Temperaturen in Abb. 4.40 beobachten. Bei Temperaturen unterhalb von 150 °C (Abb. 4.40 a-c) ist eine deutliche S-Form um $U_{SD} = 0\text{ V}$ in den Ausgangskennlinien zu erkennen, der auf einen nicht unerheblichen Kontaktwiderstand hin deutet [102]. Mit zunehmender Temperatur werden die oben erwähnten Verunreinigungen zerstört, als Folge verringert sich der Kontaktwiderstand und damit die S-Form der Ausgangskennlinie. In Abb. 4.40 f ist der relevante Spannungsbereich (um $U_{SD} = 0\text{ V}$) für die Ausgangskennlinien bei verschiedenen Temperaturen für $U_G = 40\text{ V}$ vergrößert dargestellt. Hier ist die Entwicklung der S-Form mit der Temperatur gut zu erkennen.

Zusammenfassend kann die Verbesserung der Bauteilperformance mit der Zersetzung oder Ablösung von Verunreinigungen erklärt werden. Dies hat zwei Effekte, die sich beide positiv auf die Transistoren auswirken: Zum einen die Reduzierung an Elektronenfallen, zum anderen die Erhöhung der Kontaktflächen.

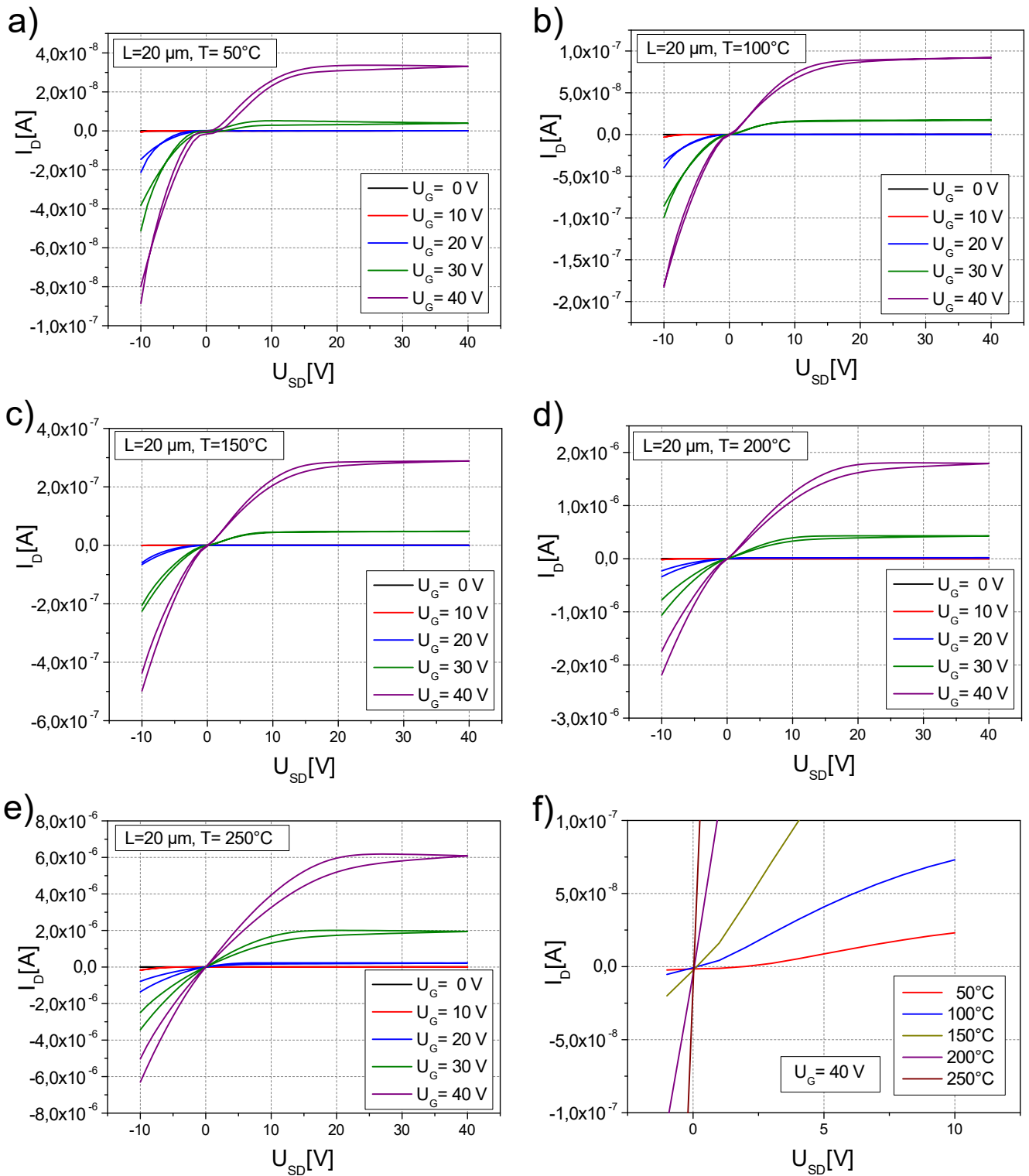


Abb. 4.40: a)-e) zeigen die Ausgangskennlinien der Transistoren aus MeOH-basierter Dispersion mit unterschiedlichen Nachbehandlungstemperaturen. f) zeigt die Vergrößerung der Ausgangskennlinien im Bereich von $U_{SD} = 0$ V für $U_G = 40$ V. Hier ist die Entwicklung des S-Form mit der Temperatur erkennbar.

4.3.2 Leitfähigkeitsmechanismus in ZnO

Im vorherigen Kapitel wurden einige Effekte, die bei lösungsprozessierten ZnO(NP) auftreten, vorgestellt. Außerdem wurde die mit XPS/UPS-Messungen bestimmte Lage der Fermienergie kurz unterhalb der Leitungsbandkante durch die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration aus dem Off-Strom der Transistoren bestätigt. Die verwendeten ZnO(NP) liegen also n-dotiert vor. Im Folgenden soll nun genauer auf den Mechanismus, der die n-Typ-Halbleitereigenschaften von ZnO hervorruft, eingegangen werden. Obwohl Zinkoxid schon seit über 60 Jahren als Halbleitermaterial bekannt ist, ist die Ursache dieser unbeabsichtigten n-Dotierung immer noch Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion. Dabei werden entweder interstitielle Zinkatome Zn_i und Sauerstoffleerstellen V_O [38], oder aber ein Adsorptionsprozess von Sauerstoff oder Wasser an der ZnO(NP)-Oberfläche für diese unbeabsichtigte n-Dotierung verantwortlich gemacht. Die folgenden Versuche dienen dazu, den Halbleiter-Mechanismus der in dieser Arbeit verwendeten ZnO(NP) näher zu beleuchten und der bekannten Literatur zuzuordnen. Hierfür werden ZnO(NP)-Transistoren, hergestellt mit 2 Schichten aus MeOH-basierter Dispersion, unter verschiedenen Sauerstoff-Partialdrücken elektrisch charakterisiert (Abb. 4.41). Die Probe wurde zunächst in N_2 -Atmosphäre bei $250^\circ C$ für 15 min geheizt und unter der gleichen Atmosphäre in ein Messkreuz (beschrieben in Kap. 3.3.2) eingebaut. Das Kreuz wurde evakuiert und die erste Kennlinie bei einem Druck von $2,0 \cdot 10^{-1}$ mbar aufgenommen.

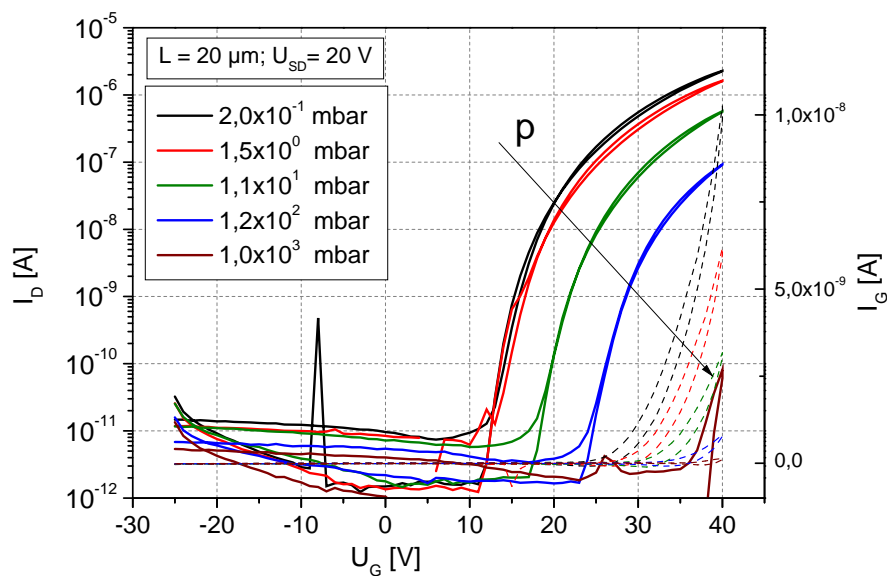


Abb. 4.41: Transferkennlinien eines ZnO(NP)-Transistors bei unterschiedlichen Sauerstoff-Drücken. Der Transistor wurde aus zwei Schichten MeOH-basierter Dispersion hergestellt und bei $250^\circ C$ für 15 min unter N_2 -Atmosphäre ausgeheizt. Nach dem Einbauen in die Messkammer wurde diese evakuiert. Vor jeder Messung wurde der jeweilige Kammerdruck für 30 min gehalten, damit sich Gleichgewichtsbedingungen einstellen.

Vor jeder Messung wurde der Druck in dem Messkrenz durch Einlassen von Luft eingestellt und für 30 min gehalten, damit sich Gleichgewichtsverhältnisse einstellen konnten. Die Ergebnisse der Messung sind in Abb. 4.41 zu sehen. Dort sind die Transferkennlinien für $U_{SD} = 20\text{ V}$ bei unterschiedlichen Kammerdrücke gezeigt.

Mit steigendem Druck ist deutlich ein Anstieg der Schwellspannung zu beobachten, bis bei Umgebungsbedingungen die Transfercharakteristik nur noch zu erahnen ist. Ab einem Druck von 1 mbar fällt der On-Strom mit jeder Größenordnung im Druck ebenfalls um ca eine Größenordnung ab, bis dann zwischen 10^2 mbar und 10^3 mbar ein Abfall des Stroms von ca. drei Größenordnungen auftritt. Der Gatestrom bleibt mit einer Differenz von über zwei Größenordnungen deutlich unter dem Source-Drain-Strom.

In Abb. 4.42 sind die zu den Transferkennlinien zugehörigen Wurzelkennlinien gezeigt. Aus ihnen lassen sich mobilität μ und Schwellspannung U_{th} bestimmen.

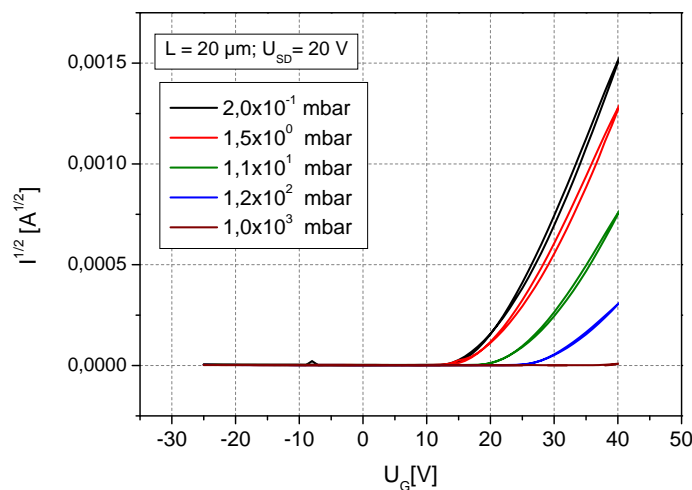


Abb. 4.42: Wurzelkennlinien des ZnO(NP)-Transistors bei unterschiedlichen Sauerstoff-Drücken. Der Transistor wurde aus zwei Schichten MeOH-basierter Dispersion hergestellt und bei 250°C für 15 min unter N_2 -Atmosphäre ausgeheizt. Nach dem Einbauen in die Messkammer wurde diese evakuiert. Vor jeder Messung wurde der jeweilige Kammerdruck für 30 min gehalten, damit sich Gleichgewichtsbedingungen einstellen.

In Tab. 4.3 sind die Kennwerte der Transferkennlinien bei verschiedenen Kammerdrücken zusammengefasst. Der Kammerdruck steigt von 10^{-1} mbar um vier Größenordnungen auf Umgebungsdruck. Die Mobilität sinkt um ca. zwei Größenordnungen von $7,4 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^2/(\text{Vs})$ auf $1,3 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Die Schwellspannung steigt um 15 V von 22,2 V auf 37,9 V. Das On/Off-Verhältnis sinkt drastisch von 10^5 auf lediglich 20.

Auch die Ausgangskennlinien, aufgenommen bei den unterschiedlichen Drücken, zeigen, wie die Halbleiter-Eigenschaften der ZnO(NP) mit zunehmendem Sauerstoffgehalt verschwinden (Abb. 4.43). Ein S-Schwung ist bei keiner der Ausgangskennlinien zu erkennen. Der Kammerdruck hat also auf den Kontaktwiderstand keinen Einfluss.

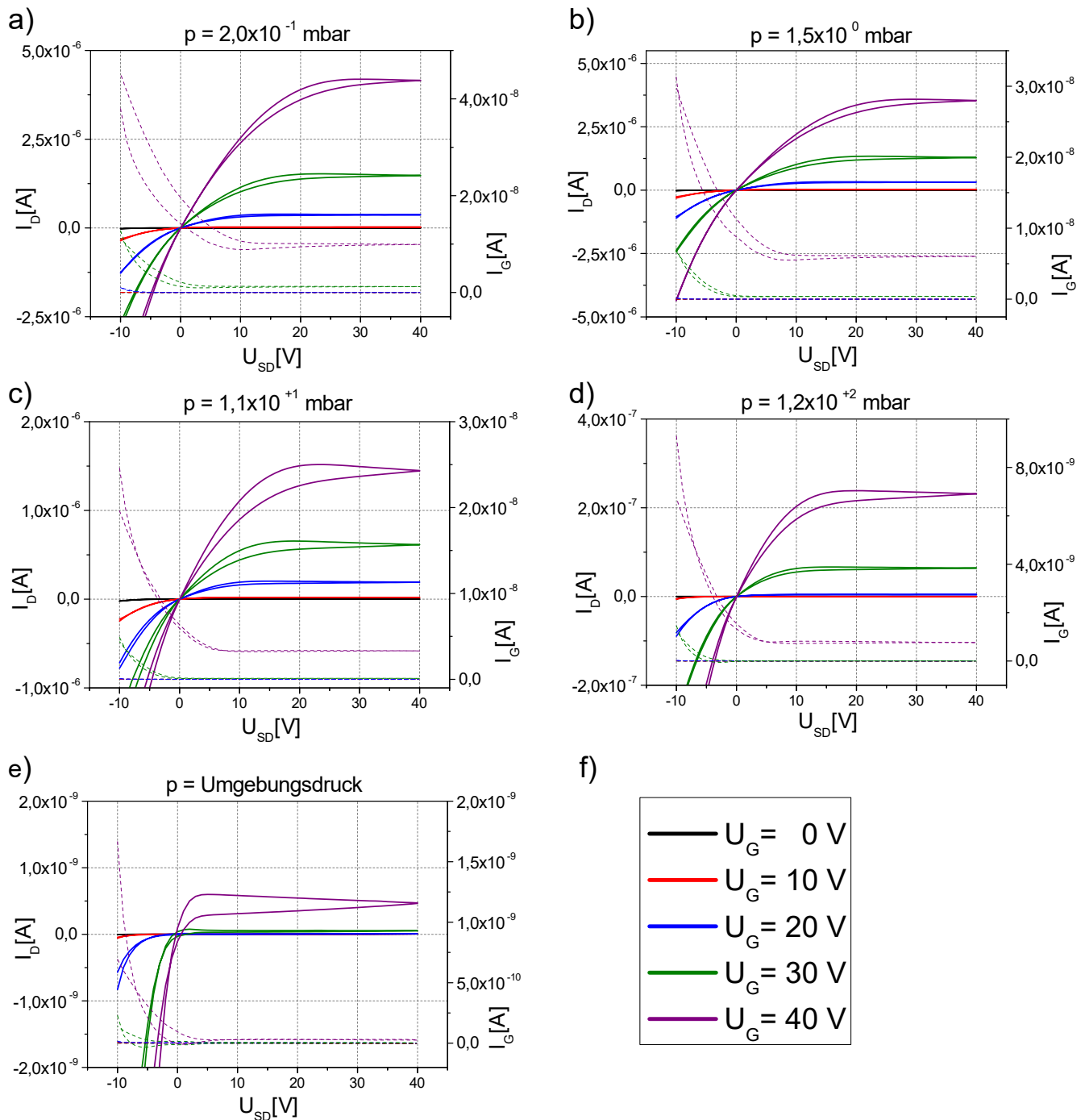


Abb. 4.43: Ausgangskennlinien des ZnO(NP)-Transistors bei unterschiedlichen Sauerstoff-Drücken. Der Kammerdruck steigt von a) - e) von $2,0 \cdot 10^{-1}$ mbar auf Umgebungsdruck ($1,0 \cdot 10^3$ mbar) an. In f) ist die gemeinsame Legende gezeigt.

Tab. 4.3: Beweglichkeit, On/Off-Verhältnis und Einsatzspannung der Transistoren mit in MeOH dispergierten ZnO(NP) bei verschiedenen Kammerdrücken. Der Transistor wurde aus zwei Schichten der MeOH-basierten Dispersion hergestellt, bei 250°C für 15 min unter N₂-Atmosphäre ausgeheizt und in die Messkammer eingebaut, die dann evakuiert wurde.

Druck p [mbar]	Mobilität μ [cm ² /(Vs)]	Schwellspannung U_{th} [V]	On/Off-Verhältnis []
$2,0 \cdot 10^{-1}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	22,2	$3,3 \cdot 10^5$
$1,5 \cdot 10^0$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	23,5	$2,3 \cdot 10^5$
$1,1 \cdot 10^1$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	27,0	$9,6 \cdot 10^4$
$1,2 \cdot 10^2$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	30,2	$2,7 \cdot 10^4$
$1,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	37,9	20

Durch Ausheizen in N₂-Atmosphäre stellt sich die ursprüngliche Transferkennlinie wieder gemessen ein. Der oben beschriebene Effekt, dass die ZnO(NP) ihre halbleitende Eigenschaft verlieren, ist somit ein reversibler Prozess. Die Reaktion des Halbleiterbauteils auf einen veränderten Kammerdruck (Sauerstoffpartialdruck) wird in dem folgenden Experiment noch einmal genauer untersucht. Hierzu wird die Messkammer abgepumpt, während gleichzeitig bei einer Spannung von $U_{SD} = 30\text{ V}$ und $U_G = 30\text{ V}$ Drainstrom und Druck gemessen werden. Das Ergebnis ist in Abb. 4.44 zu sehen. Bei einer Pumpzeit von ca. 40 s ist ein rapider Abfall im Druck zu erkennen (rote Kurve), was an dem an die Messkammer angeschlossenen Pumpensystem liegt. Dieses besteht aus einer Turbopumpe, der eine Drehschieberpumpe vorgeschaltet ist. Die Turbo-Pumpe startet nach ca. 40 s und führt zu dem starken Abfall des Kammerdrucks. Auch im gemessenen Drainstrom (schwarze Kurve) ist nach 52 s ein starker Anstieg von $2 \cdot 10^{-11}\text{ A}$ auf $7 \cdot 10^{-9}\text{ A}$ zu beobachten. Der Anschaltzeitpunkt entspricht einem Kammerdruck von 0,05 mbar.

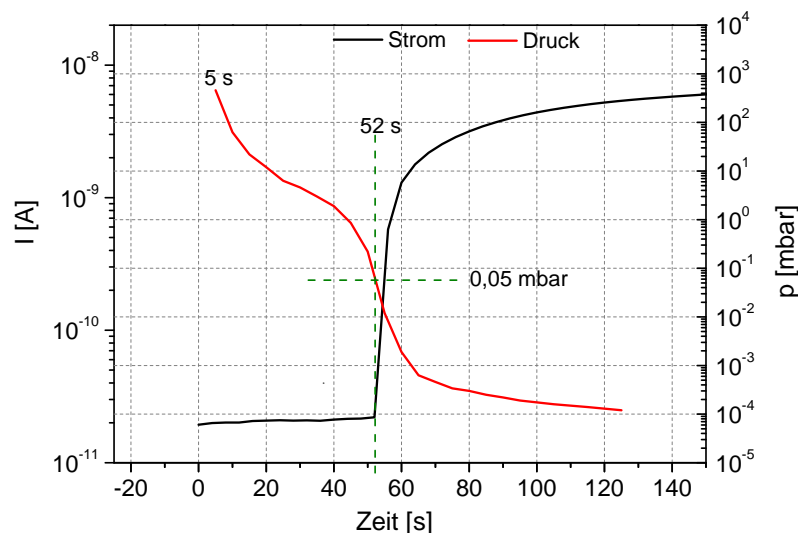


Abb. 4.44: Strom durch den Transistor-Kanal bei Abpumpen der Atmosphäre. Der Transistor wurde mit zwei Schichten aus MeOH-basierter Dispersion beschichtet, bei 250°C für 15 min unter N₂-Atmosphäre ausgeheizt und in die Messkammer eingebaut. An den Transistor ist eine Konstante Drain- und Gate-Spannung von $U_{SD} = 30\text{ V}$ und $U_G = 30\text{ V}$ angelegt.

Diese Ergebnisse deuten stark auf eine Beteiligung von Sauerstoff am Leitungsmechanismus der ZnO(NP) hin. Unter sauerstoffreichen Bedingungen sind die halbleitenden Eigenschaften der ZnO(NP) deutlich weniger ausgeprägt als unter sauerstoffarmen Bedingungen, wobei der Mechanismus immer n-Charakter behält. Übereinstimmend wird auch in der Literatur ein n-Typ Verhalten selbst bei vermeintlich undotiertem ZnO festgestellt [103]. Das Fermi-niveau von ZnO liegt dabei 0,1 eV - 0,2 eV unterhalb der Leitungsbandkante [104]. Die Gründe für diese unbeabsichtigte Dotierung werden, obwohl ZnO als Halbleitermaterial schon über 60 Jahre bekannt ist, in der Literatur sehr unterschiedlich angegeben. Im Folgenden soll ein kurzer Einblick in diese Diskussion gegeben werden, um anschließend die Ergebnisse dieser Arbeit einzuordnen. Die ersten Arbeiten, die den n-Typ Charakter von ZnO untersuchten, entstanden in den 1950er Jahren von Mollwo und Heiland an der Universität Erlangen-Nürnberg [105, 106, 107], von Stöckmann an der TU Darmstadt [108] und von Collins und Thomas in den Bell Laboratorien [109]. Sie untersuchten vor allem die Photoleitung von ZnO und beschrieben sie als ein Oberflächenphänomen, das durch die Adsorption bzw. Desorption von Oberflächenspezies wie Sauerstoff und Wasserstoff beeinflusst ist. An der ZnO-Oberfläche adsorbierter Sauerstoff formt Elektronenfallen und bewirkt so eine Ladungsträgerverarmung im Halbleiter. Wasserstoff hingegen wirkt als Donator, wenn er an der Oberfläche adsorbiert wird. Spätere Arbeiten von Lagowski [110] in den 1970ern und Takahashi [111] in den 1990ern bestätigen den oben beschriebenen Effekt, der auch in Arbeiten nach der Jahrtausendwende zur Erklärung der Halbleitereigenschaften von ZnO herangezogen wird [112, 113, 114]. Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit Sauerstoff-Fehlstellen V_O und interstitiellen Zn-Atomen Zn_i als Ursprung der unbeabsichtigten n-Dotierung [115, 116, 117, 118, 119, 120]. Bei sauerstoffarmen Umgebungsbedingungen besitzen V_O - und ZnO_i -Defekte die niedrigste Bildungsenthalpie (ΔH_d), wobei die berichtete Höhe dabei von 1 eV [121, 122] bis 6 eV [123] reicht. Die Meinungen, ob ein Defekt alleine (und wenn ja, welcher) oder ob eine Kombination von Defekten zur n-Typ Dotierung führt, gehen dabei auseinander. Janotti und van der Walle [116, 123] hingegen schließen Defekte als Quelle der unbeabsichtigten n-Dotierung aufgrund der hohen Bildungsenthalpie aus. So unterschiedlich die Meinungen auch sein mögen, übereinstimmend werden die für n-Typ Leitung notwendigen Umgebungsbedingungen als sauerstoffarm angegeben. Diese Voraussetzungen für die halbleitende Eigenschaften von ZnO werden auch in der vorliegenden Arbeit wieder gefunden. Unter Umgebungsbedingungen konnte auch nach thermischer Nachbehandlung keine Transistorcharakteristik gemessen werden. Erst mit einer thermischen Behandlung unter Inertgasbedingungen (in einer Handschuhbox mit N_2 -Atmosphäre und Sauerstoffgehalt von max. 1ppm) kann eine TFT-typische Charakteristik beobachtet werden. Dieser Prozess ist reversibel, unter Sauerstoff verschwindet die Transistorcharakteristik und die ZnO(NP)-Schicht wird isolierend. Nach einer Temperaturbehandlung in N_2 -Atmosphäre zeigt sie halbleitende Eigenschaften. Die in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen überschreiten dabei 300 °C nicht. Die dadurch eingebrachte thermische Energie beträgt demnach ca. $E_T = 45$ meV und liegt deutlich unter der Bildungsenthalpie für V_O bzw. Zn_i . Diese sind also nicht für den beobachteten reversiblen Prozess verantwortlich zu machen. Durch einen unbeabsichtigten Einbau von Störstellen während der Synthese könnten sie aber in den ZnO(NP) vorhanden sein. Dies kann indirekt durch die Lage des Fermi-niveaus aus den XPS-Messungen abgeleitet werden,

welche eine n-Dotierung der ZnO(NP) bestätigten. Es wird daher angenommen, dass der Leitungsmechanismus der in dieser Arbeit verwendeten ZnO(NP) eine Kombination aus den Gitterstörungen und einem Adsorptions/Desorptions-Prozess ist. In Umgebungsbedingungen werden Sauerstoff- oder Wassermoleküle an der Oberfläche der ZnO(NP) adsorbiert und stellen eine Elektronenfalle dar. Elektronen, die von den Elektroden injiziert wurden oder durch Störstellen-Dotierung im ZnO(NP) bereits vorhanden sind, werden von den adsorbierten Spezies gebunden und die Schwellspannung wird zu höheren Gate-Spannungen verschoben. In Abb. 4.34 ist dies an der schwarzen Kennlinie zu sehen. Erst nachdem durch eine thermische Behandlung oder durch einen Vakuumprozess die Moleküle (O_2 , H_2O oder Nebenprodukte der Synthese) desorbieren, verringert sich die Fallendichte und die Schwellspannung verschiebt sich, wie in Abb. 4.37 sichtbar, zu kleineren Spannungswerten.

In Abb. 4.45 ist dieser reversible Prozess schematisch dargestellt. Betrachtet werden zwei Partikel in einem Transistor unter einer Gate-Spannung $U_G \neq 0$ V. Bei a) befinden sich die ZnO(NP) an Luft, Sauerstoff ist an der Oberfläche adsorbiert und bildet Elektronenfallen. Die durch die Gate-Spannung injizierten Elektronen "füllen" die Fallen und können nicht zum Stromtransport beitragen. Erst wenn die Zahl der injizierten Elektronen die Anzahl der Fallen übersteigt, können diese "überschüssigen" Ladungen zum Stromtransport beitragen. Durch eine thermische Behandlung in Inertgasatmosphäre oder ein ausreichend hohes Vakuum desorbiert der Sauerstoff von der ZnO(NP)-Oberfläche und die Zahl der Fallen verringert sich. Der Punkt, an dem alle Fallen gefüllt sind, wird nun schon bei einer kleineren Gate-Spannung erreicht und es kommt früher zu einem Anstieg des Drain-Stroms.

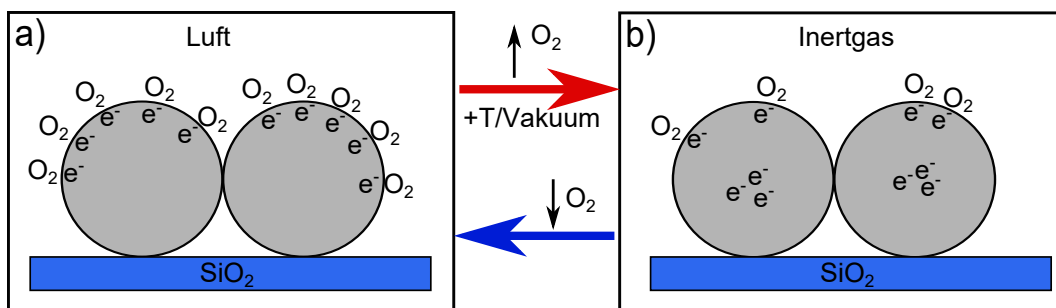


Abb. 4.45: Schematische Darstellung des reversiblen Adsorptions/Desorptions-Prozesses von Sauerstoff an der ZnO(NP)-Oberfläche. a) zeigt die ZnO(NP) an Luft mit adsorbierten Sauerstoffmolekülen, die Elektronenfallen an der ZnO(NP)-Oberfläche bilden. b) zeigt die ZnO(NP) nach einer thermischen oder Vakuum-Behandlung in Inertgas. Der Sauerstoff desorbiert von der Oberfläche und mit ihm auch die Elektronenfalle.

4.3.3 ZnO Nanopartikel in Wasser

Die nasschemische Synthese der ZnO(NP) erlaubt, wie in Kap. 3.1 beschrieben, eine einfache Überführung der Nanopartikel in andere Dispersionsmedien. Im Folgenden wird H₂O als Dispersionsmedium genutzt, da es eine umweltfreundliche Alternative zu dem gesundheitsgefährdenden MeOH darstellt. Die Herstellung einer Wasser-basierten Dispersion unterscheidet sich dabei von der Herstellung der anderen Dispersionen durch den Dialyse-Schritt. Als Bauteil-Geometrie dient die schon im vorherigen Kapitel vorgestellte "bottom-gate/bottom-contact"-Struktur auf Silizium Substraten. In Abb. 4.46 sind die Transferkennlinien der Transistoren bei unterschiedlichen Nachbehandlungstemperaturen gezeigt. Ähnlich wie bei den auf MeOH-basierten ZnO(NP) ist auch hier ein Rückgang der Schwellspannung mit zunehmender Behandlungstemperatur erkennbar. Der maximale Strom sowie die Mobilität (bei einer Temperatur von 250 °C) sind um ca. zwei Größenordnungen höher als bei den MeOH-basierten Dispersionen. Bei einer Temperatur von 150 °C beträgt die Differenz ca. eine Größenordnung.

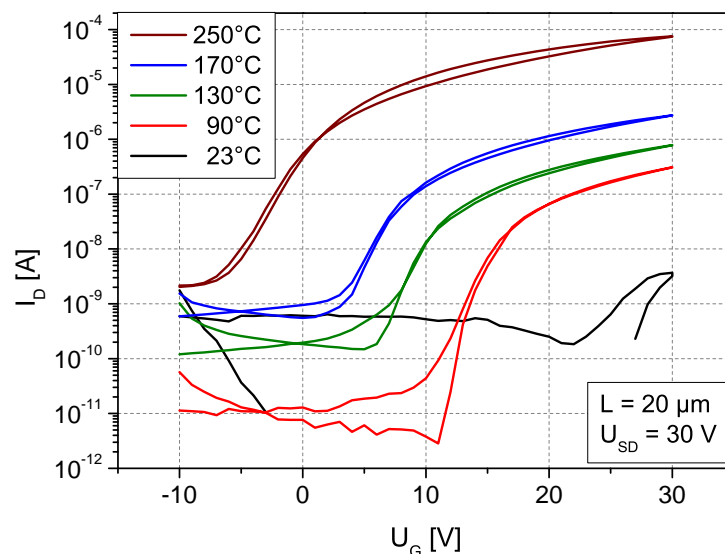


Abb. 4.46: Transferkennlinien von wasserbasierten ZnO(NP)-Transistoren bei unterschiedlichen Ausheiztemperaturen. Zur Herstellung wurden zwei Schichten per Spincoating an Luft aufgebracht. Die thermische Nachbehandlung und die elektrische Charakterisierung erfolgte unter N₂-Atmosphäre.

In Tab. 4.4 sind Mobilität μ , Schwellspannung U_{th} und On/Off-Verhältnis bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Anders als bei den MeOH-ZnO(NP) steigt bei den Wasser-ZnO(NP) mit steigender Nachbehandlungstemperatur auch der Off-Strom des Bauteils. Dieser Anstieg deutet auf eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration in der ZnO(NP)-Schicht mit der Nachbehandlungstemperatur hin und kann wieder über Gl. 2.11 abgeschätzt werden. Bei einer Nachbehandlungstemperatur von 90 °C wird ein Off-Strom von $I_{D,off} = 9,03 \cdot 10^{-12}$ A und eine Beweglichkeit von $\mu = 9,08 \cdot 10^{-5}$ cm²/(Vs) verwendet. Es ergibt sich eine Ladungsträgerkonzentration von $n = 1 \cdot 10^{12}$ 1/cm³. Eine Nachbehandlungstemperatur von 250 °C, mit $I_{D,off} = 2,1 \cdot 10^{-9}$ A und $\mu = 8,89 \cdot 10^{-3}$ cm²/(Vs), liefert einen Wert von $n = 2,3 \cdot 10^{15}$ 1/cm³.

Die Ladungsträgerdichte steigt also durch eine Erhöhung der Nachbehandlungstemperatur von 160 °C um über drei Größenordnungen an. Verglichen mit den MeOH-basierten ZnO(NP) ist der Wert bei 90 °C ca. eine Größenordnung kleiner.

Tab. 4.4: Beweglichkeit, On/Off-Verhältnis und Einsatzspannung der in Wasser dispergierten ZnO(NP)-Transistoren bei verschiedenen Behandlungstemperaturen.

Temperatur T [°C]	Mobilität μ [cm ² /(Vs)]	Schwellspannung U_{th} [V]	On/Off-Verhältnis []	Off-Strom [A]
23	$1,98 \cdot 10^{-5}$	25,8	6,0	$5,50 \cdot 10^{-10}$
90	$9,08 \cdot 10^{-5}$	11,2	$2,8 \cdot 10^4$	$9,03 \cdot 10^{-12}$
130	$1,58 \cdot 10^{-4}$	7,5	$3,8 \cdot 10^3$	$1,73 \cdot 10^{-10}$
170	$4,70 \cdot 10^{-4}$	5,5	$3,6 \cdot 10^3$	$7,44 \cdot 10^{-10}$
250	$8,89 \cdot 10^{-3}$	0,5	$3,3 \cdot 10^4$	$5,17 \cdot 10^{-7}$

In Abb. 4.48 sind die Ausgangskennlinien bei verschiedenen Ausheiztemperaturen gezeigt. Der Einfluss der Temperatur auf den Kontaktwiderstand ist in Abb. 4.48 f verdeutlicht. Hier ist der Spannungsbereich um $U_{SD} = 0$ V für $U_G = 30$ V für verschiedene Ausheiztemperaturen vergrößert dargestellt. Schon bei $T = 90$ °C ist keine S-Form mehr erkennbar. Die Reinheit der ZnO(NP)-Dispersion hat großen Einfluss auf die Performance der Bauteile. Diese ist bei Wasser-basierten Dispersionen aufgrund des Dialyseschlusses noch einmal deutlich erhöht, wie aus den TGA-Messungen von verschiedenen Dispersionen in Kap. 4.1.1 zu erkennen ist. Gegenüber der MeOH-basierten Dispersion reduziert die Dialyse den Anteil an Acetatresten in der Dispersion noch einmal um ca. die Hälfte. Die ZnO(NP)-Halbleiterschicht ist, wenn aus Wasser prozessiert, nicht mehr so stark durch Verunreinigungen gestört. Ähnlich wie bei dem thermischen Nachbehandlung der MeOH-basierten ZnO(NP) verringert sich dadurch die mittlere Distanz zwischen den Partikeln. Als Folge verbessern sich die Transporteigenschaften und führen so zu der beobachteten Erhöhung der Mobilität. Auch die Kontaktflächen an den Elektroden sind dadurch beeinflusst, was in einem Rückgang des Kontaktwiderstandes in Abb. 4.48 f erkennbar ist. Dieser Zusammenhang könnte mehrere Ursachen haben und konnte in der vorliegenden Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Ein Erklärungsversuch beruht auf der Reaktion der ZnO(NP) mit dem Dispersionsmedium Wasser. Aufgrund der hohen Oberfläche besitzen die ZnO(NP) katalytische Eigenschaften [124], die die dissoziative Adsorption von Wasser an der ZnO(NP)-Oberfläche verursachen. An den Sauerstoffleerstellen adsorbierte H_3O^+ -Moleküle kompensieren den Dotier-Effekt der Leerstelle. Zusätzlich formen sie, und andere adsorbierte Verunreinigungen (z.B. Nebenprodukte der Synthese), Elektronenfallen im ZnO(NP). Mit steigender Temperatur werden diese Adsorbate von der Oberfläche gelöst. Die H_3O^+ -Moleküle geben die Elektronen der ungesättigten Bindungen an der Sauerstoffleerstelle wieder frei, was zu einem Anstieg der Ladungsträgerkonzentration und somit des Off-Stroms führt. Die von den Verunreinigungen gebildeten Elektronenfallen verschwinden mit steigender Temperatur ebenfalls, was zu dem Verschieben der

Schwellsprung zu kleineren Gate-Spannungen führt. In Abb. 4.47 ist dieses Verhalten schematisch dargestellt.

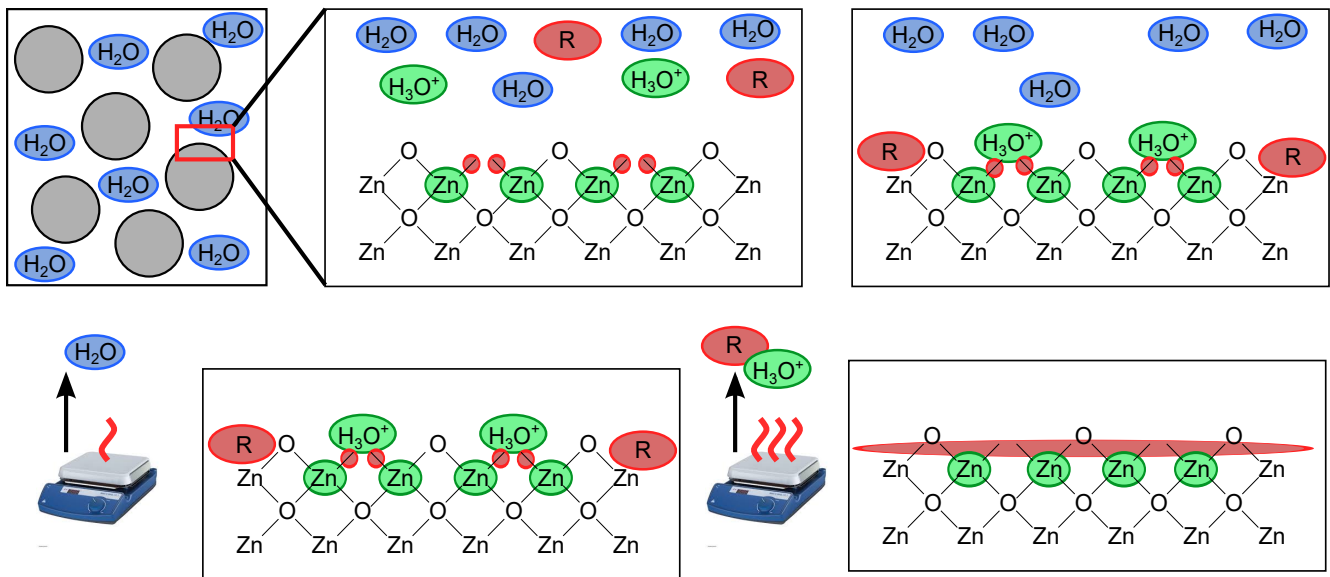


Abb. 4.47: Schematische Darstellung des Mechanismus der dissoziativen Adsorption und dem Einfluss der Temperatur bei wasserbasierten ZnO(NP). Im Lösungsmittel führt der katalytische Effekt der ZnO(NP) zur Dissoziation von Wasser an der Partikel-Oberfläche. Die Ionen adsorbieren an der Oberfläche, formen Ladungsträgerfallen und verhindern den Transport. Bei einer niedrigen thermischen Nachbehandlungen wird zunächst Wasser aus der Schicht gehen. Bei höheren Temperaturen desorbieren dann die H₃O⁺-Ionen und die Elektronen werden wieder beweglich. Hier angedeutet durch die ausgedehnte rote Ellipse im Ausschnitt unten links.

Werden die Ergebnisse der ZnO(NP)-Transistoren aus MeOH und Wasser zusammengefasst, wird mit steigender Nachbehandlungstemperatur übereinstimmend ein Anstieg der Mobilität μ sowie ein Rückgang des Kontaktwiderstandes und der Schwellspannung U_{th} beobachtet. Der Rückgang von U_{th} wird auf die Reduzierung von Elektronenfallen an der Partikeloberfläche zurückgeführt, welche z.B. durch Acetatreste, vor allem aber durch adsorbierten Sauerstoff erzeugt werden. Der Anstieg der Mobilität sowie der Rückgang des Kontaktwiderstandes werden durch die höhere Kontaktfläche verursacht, wenn durch thermische Zersetzung Reste des Syntheseprozesses abgehen. Ein unterschiedliches Verhalten der beiden Dispersionen wird in der Temperaturabhängigkeit des Off-Stroms beobachtet. Während die MeOH-basierten ZnO(NP) keinen Anstieg mit der Temperatur verzeichnen, ist bei den Wasser-basierten ZnO(NP) ein Anstieg von über sechs Größenordnungen zu beobachten. Der damit verbundene Anstieg der Ladungsträgerkonzentration beträgt im hier beobachteten Temperaturbereich von 160 °C ca. drei Größenordnungen.

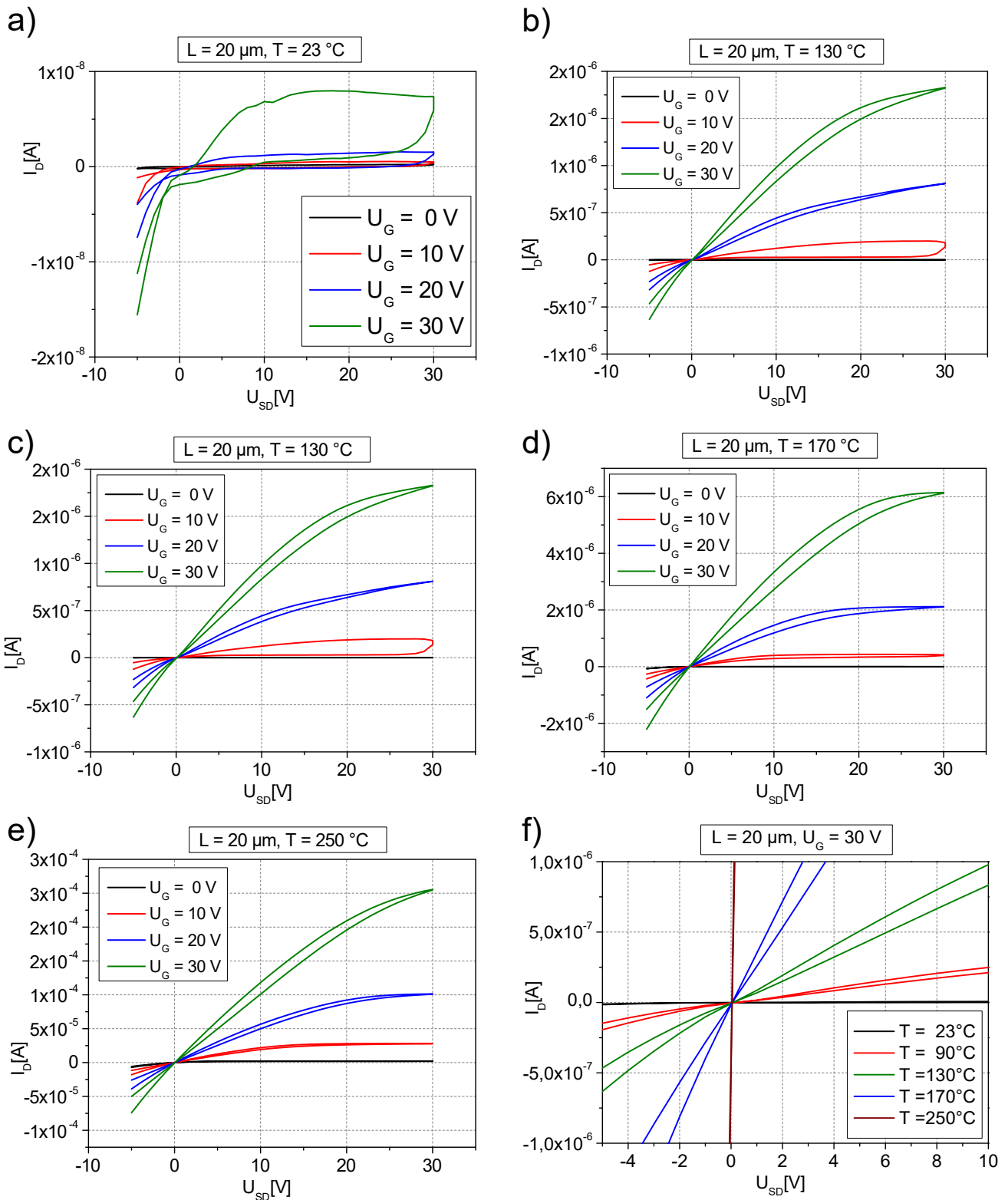


Abb. 4.48: a)-e) zeigen die Ausgangskennlinien von ZnO(NP)-Transistoren, dispergiert in Wasser und bei unterschiedlichen Ausheiztemperaturen. Zur Herstellung wurden zwei Schichten per Spincoating an Luft aufgebracht. Die thermische Nachbehandlung und die elektrische Charakterisierung erfolgte unter N_2 -Atmosphäre. f) zeigt die Ausgangskennlinien bei $U_G = 30 \text{ V}$ für verschiedene Ausheiztemperaturen im Bereich um $U_{SD} = 0 \text{ V}$. Ein S-Schwung ist auch bei niedrigen Temperaturen nur schwach zu erkennen.

4.3.4 ZnO Nanopartikel in chlorhaltigen Lösungsmitteln

In Kap. 4.2 über ZnO(NP)-Dioden wurde gezeigt, dass die Struktur der ZnO(NP) großen Einfluss auf die Bauteileigenschaften hat. Dieser ist nicht immer von gewünschter Natur und kann die Performance der Bauteile empfindlich stören. Gerade die unumgängliche Porosität innerhalb der partikulären Schicht hindert den Ladungstransport, da sie das effektive Volumen, in dem ein Transport stattfinden kann, erheblich verringert. Ein Ansatz zur Bauteilverbesserung ist das Füllen der Poren mit einem organischen Halbleiter, der an die elektronischen Bedingungen des ZnO angepasst ist und so zusätzliche Leitungspfade generiert. In Zusammenarbeit mit der Makromolekularen Chemie der TU-Darmstadt wurden zu diesem Zweck N-Heterotetracene synthetisiert und an die Bedingungen der ZnO(NP) angepasst [125]. Die Löslichkeit solcher Moleküle in MeOH und Wasser ist jedoch sehr begrenzt. Aus diesem Grund werden in dem folgenden Kapitel weitere Dispersionsmedien in Kombination mit den ZnO(NP) untersucht. Die Ergebnisse der Wasser/MeOH-basierten ZnO(NP) zeigten einen, nicht unerheblichen Einfluss des Dispersionsmediums auf die Ladungsträgerkonzentration und die Reinheit der ZnO(NP). Interessant ist daher, ob auch andere Dispersionsmedien diesen Einfluss auf die halbleitenden Eigenschaften der ZnO(NP) zeigen und wenn ja, wie ausgeprägt dieser auftritt. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf Lösungsmitteln, die später auch mit den synthetisierten organischen Molekülen verwendet werden können. Die beste Löslichkeit besitzen die N-Heterotetracene in chlorhaltigen Lösungsmitteln, wie z.B. Chloroform (CHCl_3) und Dichlormethan (CH_2Cl_2). Die ZnO(NP) werden daher, wie in Kap. 3.1 beschrieben, in diese Lösungsmittel überführt. In Abb. 4.49 sind die Transfercharakteristiken von Transistoren aus Chloroform-basierter ZnO(NP)-Dispersion bei verschiedenen Ausheiztemperaturen in N_2 -Atmosphäre gezeigt. Gemessen wurde wieder bei Raumtemperatur.

Die I-U-Kennlinien aller Ausheiztemperaturen zeigen keine typischen Transfercharakteristiken. Der gemessene Drainstrom ist von der angelegten Gate-Spannung nahezu unabhängig. Er bewegt sich für jede Temperatur auf einem konstanten Niveau, wobei mit steigender Nachbehandlungstemperatur auch der gemessene Strom von anfänglich 10^{-11} A auf 10^{-5} A ansteigt. Der größte Sprung tritt dabei zwischen $T = 90^\circ\text{C}$ und $T = 130^\circ\text{C}$ auf. Ab einer Temperatur von $T = 210^\circ\text{C}$ hat eine weitere Temperaturerhöhung keinen Einfluss mehr auf die I-U-Kennlinie. Bei Temperaturen unter 50°C ist der gemessene Strom hauptsächlich von Leckströmen durch das Dielektrikum bestimmt bzw. nur über vereinzelte Perkolationspfade in der ZnO(NP)-Schicht möglich.

Die Eigenschaften der ZnO(NP) in Dichlormethan ähneln den Ergebnissen für Chloroform stark und sind in Abb. 4.50 gezeigt. Bei geringen Temperaturen befinden sich die Drain-Ströme in der gleichen Größenordnung wie die Leckströme. Bei Temperaturen über 100°C wird wieder ein konstanter, von der angelegten Gate-Spannung unabhängiger Strom gemessen. Für eine Ausheiztemperatur von 120°C beträgt er ca. $3 \cdot 10^{-5}$ A und erhöht sich um fast zwei Größenordnungen auf $1 \cdot 10^{-3}$ A, wenn die Ausheiztemperatur auf 200°C gesteigert wird. Der Strom ist, verglichen mit den Chloroform-dispergierten Proben, um ca. zwei Größenordnungen höher.

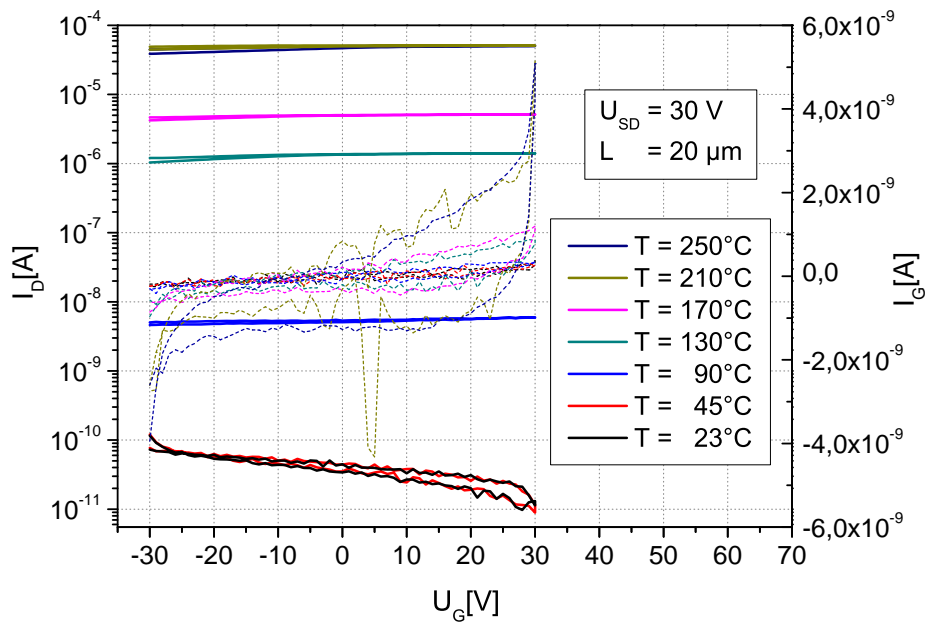


Abb. 4.49: Transferkennlinien der Transistoren aus Chloroform-basierter ZnO(NP)-Dispersion bei unterschiedlichen Ausheiztemperaturen. Die ZnO(NP)-Schicht wurde an Luft aufgebracht, die thermische Nachbehandlung und die elektrische Charakterisierung fanden in N₂-Atmosphäre statt. Jede Temperaturbehandlung dauerte 15 min, gemessen wurde bei Raumtemperatur.

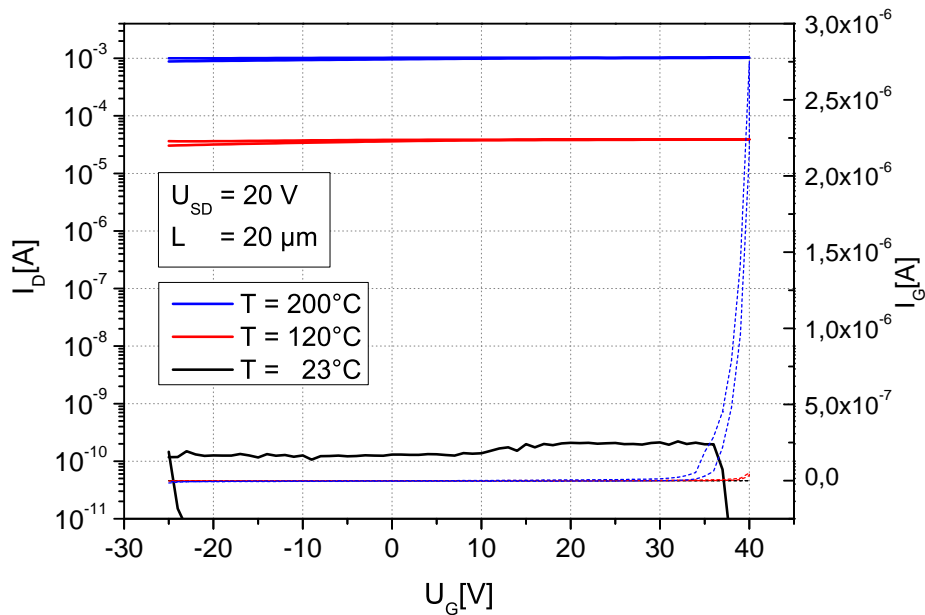


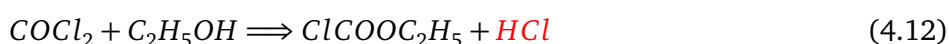
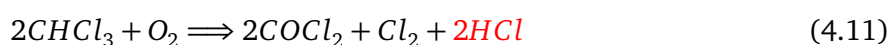
Abb. 4.50: Transferkennlinien der Transistoren aus CH₂Cl₂-basierter ZnO(NP)-Dispersion bei unterschiedlichen Ausheiztemperaturen. Die ZnO(NP)-Schicht wurde an Luft aufgebracht, die thermische Nachbehandlung und die elektrische Charakterisierung fanden in N₂-Atmosphäre statt. Jede Temperaturbehandlung dauerte 15 min, gemessen wurde bei Raumtemperatur.

Die Überführung der ZnO(NP) in andere Dispersionsmedien ist relativ einfach per Zentrifugen-Waschvorgang zu bewerkstelligen. Der Effekt, den die verschiedenen Lösungsmittel auf die elektrischen

Eigenschaften der ZnO(NP) haben, ist dabei aber gravierend. Chlorhaltige Lösungsmittel bewirken das Ausbilden von Transistor-untypischem Verhalten, bei dem keine klassische Transistorcharakteristik mehr messbar ist. Ein Ausschalten des Transistors, auch bei hoher negativer Gate-Spannung, wird nicht mehr beobachtet. Ähnlich wie bei den wasserbasierten ZnO(NP) scheint die Ladungsträgerdichte mit steigender Nachbehandlungstemperatur anzusteigen, nur dass dieser Effekt bei chlorhaltigen Lösungsmitteln noch einmal deutlich verstärkt ist. Der Grund für den Anstieg des Off-Stroms bei Verwendung der wasserbasierten ZnO(NP) wurde in der Adsorption von Ionen an der Partikel-Oberfläche und der höheren Reinheit der Dispersion vermutet. Wie die TGA-Messungen an ZnO(NP) in unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigen (Abb. 4.2), ist die Reinheit der chlorhaltigen Dispersionen eher mit der von MeOH als der von Wasser vergleichbar. Chloroform zeigt einen etwas geringeren Massenverlust als MeOH, Dichlormethan einen etwas höheren. Die Reinheit scheint also nicht die Ursache für den hohen Strom zu sein. Die Entstehung von Ionen in Chloroform und Dichlormethan könnte dagegen aber durchaus eine Veränderung der elektrischen Eigenschaften von ZnO(NP) hervorrufen.

4.3.5 Einfluss von Chlor

Das folgende Unterkapitel beschäftigt sich mit dem Einfluss von Chloroform als Dispersionsmedium auf die ZnO(NP). Zunächst wird dafür das Lösungsmittel Chloroform (CHCl_3) näher betrachtet und untersucht, ob ähnlich wie bei der Dissoziation von Wasser Ionen entstehen können. So kann in Chloroform z.B. mit Hilfe von Licht und Sauerstoff auf verschiedene Weisen Salzsäure (HCl) entstehen, welche dann dissoziiert als Cl^- - und H^+ -Ionen vorliegt. Bei der Reaktion entsteht auch das giftige Phosgen (COCl_2). Daher enthält handelsübliches Chloroform Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) als Stabilisator, um das Phosgen weiter zu zersetzen, wobei wiederum HCl und Ameisensäureethylester ($\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$) entstehen. Im Folgenden sind die unterschiedlichen Reaktionswege dargestellt [126, 127, 128]:



In einem ersten Schritt entsteht neben Salzsäure auch Phosgen, welches dann weiter mit Ethanol und Wasser reagieren kann. Wie in Gl. 4.14 zu sehen, entsteht bei jedem Schritt dieses mehrstufigen Zerfalls von Phosgen wieder HCl. Es ist also mit der Anwesenheit von HCl und damit auch mit dessen Ionen in der Dispersion zu rechnen. Laut Literatur zeigen sowohl Chlor als auch Wasserstoff im ZnO einen Dotiereffekt, der die Ladungsträgerkonzentration erhöht. H^+ -Defekte haben in der Regel in Metalloxiden einen amphoteren Charakter und wirken der vorherrschenden Leitfähigkeit des Materials entgegen [129].

Van de Walle et al. haben jedoch theoretisch gezeigt, dass Wasserstoff in ZnO ausschließlich als Donator auftritt. Später wurde experimentell nachgewiesen, dass es sich dabei sogar um ein Donatorniveau kurz unterhalb des ZnO-Leitungsbandes handelt [130, 131]. Auch Chlor wird in der Literatur ausschließlich als Donator verwendet. So hat die Gruppe von P. Galtier die Transporteigenschaften von Chlor dotiertem ZnO untersucht [132, 133]. Sie beobachteten einen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration, welcher mit der Verdrängung von Sauerstoff durch Chlor aus dem ZnO-Gitter begründet wird. Die Ladungsträgermobilität der Schichten sinkt mit zunehmendem Chlorgehalt durch die erhöhte Dichte an Streuzentren. Die Leitfähigkeit steigt jedoch aufgrund der höheren Ladungsträgerkonzentration.

Die Gruppe von D. Lincot untersuchte chlordotiertes ZnO [134] hinsichtlich des Einsatzes als "Transparent Conductive Oxide" (TCO) in Solarzellen [135]. Auch in diesem Fall wird eine bessere Leitfähigkeit durch die Substitution von Sauerstoff durch Chlor vorgefunden. Der $\text{Cl}_\text{O}^{0/+}$ -Defekt wird dabei als energetisch flaches Donatorlevel beschrieben. Dies alles sind starke Hinweise auf die Beteiligung von Chlor- bzw. Wasserstoff-Ionen an der beobachteten erhöhten Leitfähigkeit der ZnO(NP) in chlorhaltigen Dispersionen. Im Folgenden wurde nun HCl zu der methanolbasierten ZnO(NO)-Dispersion hinzugegeben und aus dieser Mischung Transistoren gebaut. In Abb. 4.51 sind die Transferkennlinien eines ZnO(NP)-Transistors gezeigt, bei dem vor der Beschichtung 10% HCl zu der MeOH-Dispersion hinzugefügt wurden. Die Kennlinien zeigen wieder, wie bei den Chloroform-basierten Transistoren, nur eine geringe Abhängigkeit von der angelegten Gatespannung. Verglichen mit den MeOH-ZnO(NP) liegt der gemessene Drainstrom mit bis zu $3,5 \cdot 10^{-3}$ mA ca. 3 Größenordnungen höher.

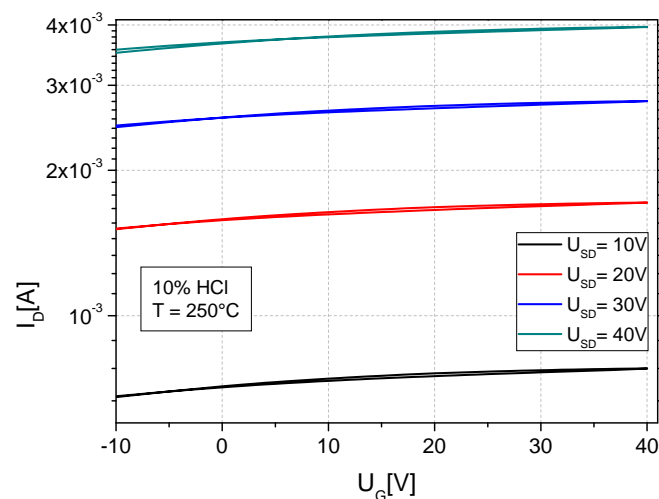


Abb. 4.51: Transferkennlinien von ZnO(NP)-Transistoren. Der MeOH-Dispersion wurden vor dem Beschichtungsprozess 10 % HCl zugegeben. Gemessen wurde bei einer Kanallänge von $20 \mu\text{m}$ nach einer Behandlungstemperatur von 250°C in N_2 -Atmosphäre.

In Abb. 4.52 sind die Ausgangskennlinien des Transistors gezeigt. Für alle Gatespannungen, auch für $U_G = 0\text{V}$, ist ein linearer Anstieg des Drainstroms mit der Drainspannung zu beobachten. Alle Kurven zeigen für höhere Drainspannungen über 10V einen hohen Drainstrom im mA-Bereich. Bei einer

Drainspannung von $U_G = 40\text{ V}$ beträgt die Differenz im Drainstrom für die Kurven von $U_G = 0\text{ V}$ und $U_G = 40\text{ V}$ gerade einmal $0,5\text{ mA}$ bei einem Strom um die 4 mA . Die Gatespannung hat also kaum noch Einfluss auf den Drainstrom des Bauteils. Der Drainstrom steigt mit der Drainspannung linear an, ähnlich wie bei Ohm'schem Verhalten. Die Zugabe von HCl zu der ZnO(NP)-Dispersion verändert die Eigenschaften der daraus hergestellten Schicht von einem halbleitenden hin zu einem leitfähigen Verhalten.

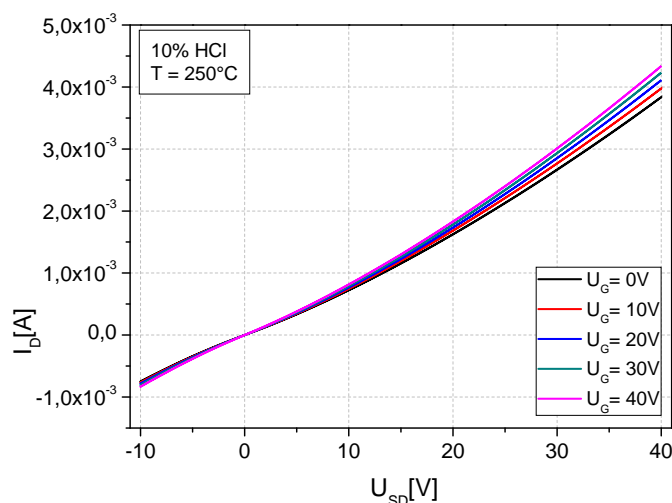


Abb. 4.52: Transferkennlinien von ZnO(NP)-Transistoren. Der MeOH-Dispersion wurden, vor dem Beschichtungsprozess, 10 % HCl zugegeben. Gemessen wurde bei einer Kanallänge von $20\ \mu\text{m}$ nach einer Behandlungstemperatur von $250\text{ }^\circ\text{C}$ in N_2 -Atmosphäre.

Für ein tieferes Verständnis wird nun die Entwicklung der Transferkennlinie bei gezielter Hinzugabe von HCl in die MeOH-basierte ZnO(NP)-Dispersion untersucht. Hierfür werden Transistoren aus sieben verschiedenen Dispersionen hergestellt, jede mit einem anderen HCl-Gehalt. In Abb. 4.53 sind die Transferkennlinien nach einer Temperaturbehandlung bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ in N_2 -Atmosphäre für 15 min gezeigt. Es lässt sich klar eine Entwicklung von einem halbleitenden hin zu einem leitfähigen Verhalten erkennen, wenn der HCl-Gehalt der Dispersion erhöht wird. Für kleine Konzentrationen verschiebt sich die Schwellspannung U_{th} zu negativen Spannungen, was einer Reduzierung der Elektronenfallen entspricht. Bei höheren Konzentrationen liegt U_{th} nicht mehr im messbaren Bereich, es ist kein Ausschalten des Transistors mehr zu beobachten und der Unterschied im Drain-Strom bei $U_G = -10\text{ V}$ liegt bei über fünf Größenordnungen. Der On-Strom steigt über den gesamten HCl-Konzentrationsbereich um ca. eine Größenordnung an, bis schließlich die Kennlinie bei dem höchsten HCl-Gehalt von 5 % ein von der Gate-Spannung unabhängiges Verhalten zeigt. Dieses Verhalten ist dem der Kennlinien aus Chloroform- bzw. Dichlormethan-basierten ZnO(NP) sehr ähnlich und bestätigt die Vermutung, dass Cl^- - und H^+ -Ionen eine Rolle bei der Veränderung der Transistorkennlinie spielen. Sie verursachen eine Verschiebung der Schwellspannung U_{th} in Richtung negativer Gatespannungen, bis diese bei höheren HCl-Konzentrationen nicht mehr im messbaren Bereich liegt.

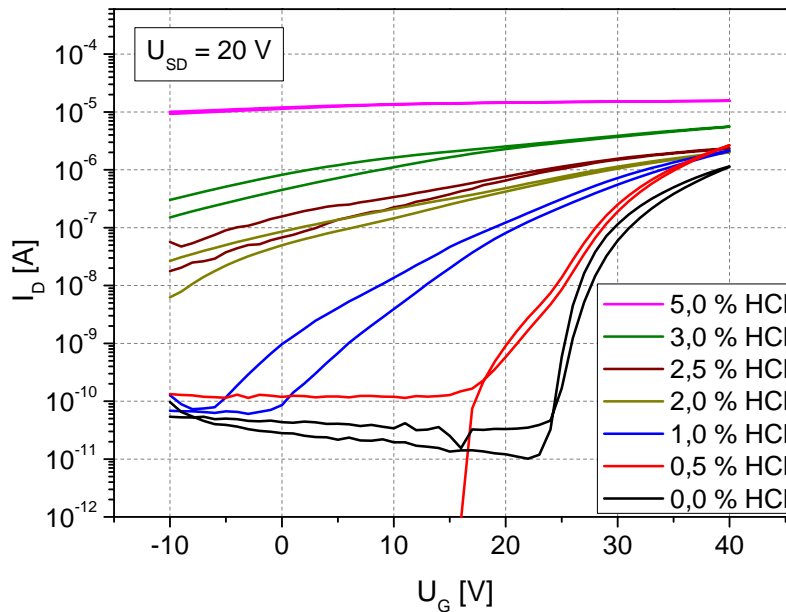


Abb. 4.53: Transferkennlinien von ZnO(NP)-Transistoren. Der MeOH-Dispersion wurden vor dem Beschichtungsprozess unterschiedliche Konzentrationen von HCl zugegeben. Gemessen wurde bei einer Kanallänge von $20 \mu\text{m}$ nach einer Behandlungstemperatur von 250°C in N_2 -Atmosphäre für 15 min.

In Abb. 4.54 sind simulierte Transferkennlinien für verschiedene Werte von U_{th} dargestellt. Der Verlauf ähnelt stark den Kurven in Abb. 4.53. Die gemessenen Transferkennlinien entstehen also durch die Verschiebung der Schwellspannung U_{th} in Richtung negativer Spannungen. Im folgenden wird erörtert, welche physikalischen Mechanismen zu einer Verschiebung der Schwellspannung von hohen positiven Werten hin zu hohen negativen Werten führt. Die Schwellspannung U_{th} ist abhängig von der Anzahl an Elektronenfallen in der Halbleiterschicht. Je höher U_{th} desto mehr Elektronen müssen in die Schicht injiziert werden, bevor ein äußerer Strom messbar wird.

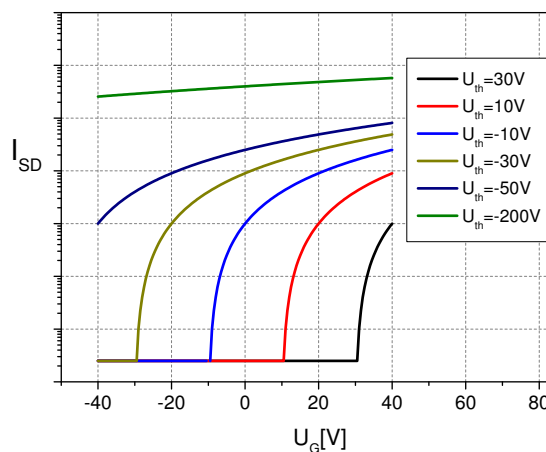


Abb. 4.54: Simulierte Transferkennlinien mit unterschiedlichen Werten für die Schwellspannung U_{th} .

Die Verschiebung der Schwellspannung hin zu negativen Gatespannungen entspricht demnach einer Eliminierung von Elektronenfallen bzw. der Generierung von zusätzlichen freien Elektronen im Leitungsband des Halbleiters. Die Zugabe von HCl kann also über zwei Mechanismen beschrieben werden, die beide zusammen zu dem beobachteten Verhalten führen können. Wie in Abb. 4.53 zu sehen, verschiebt sich die Schwellspannung von positiven Spannungen Richtung links zu $U_{th} = 0\text{ V}$, ohne dass sich dabei der Off-Strom des Bauteils gravierend ändert. Dies deutet auf eine Eliminierung von Elektronenfallen durch das zugegebene HCl hin. Verschiebt sich die Schwellspannung weiter in Richtung negativer Werte bedeutet dies, dass eine n-Dotierung des Halbleiters stattfindet. HCl scheint also einen n-dotierenden Effekt auf die ZnO(NP) zu haben und so zusätzliche Elektronen im Leitungsband zu erzeugen. Als Resultat wird die Schwellspannung in den negativen Gatespannungsbereich verschoben und die ZnO(NP) sind leitfähig, ohne dass eine Gatespannung angelegt wird.

Eine Aussage darüber welche Spezies (H^+ oder Cl^-) bzw. welcher Mechanismus hinter den veränderten Leitungseigenschaften steht, kann hier aber nicht getroffen werden, da zwischen dem Einfluss der beiden Ionen nicht unterschieden werden kann.

Die Zugabe von HCl in die MeOH-Dispersion führt zu einer sauren Umgebung für die ZnO(NP), also einem Abfall des pH-Werts. In der Literatur wird in sauren Umgebungen das Ätzen von ZnO beobachtet [136, 137]. Es bildet sich z.B. ZnCl_2 und H_2O durch die Zugabe von HCl. ZnCl_2 wiederum dissoziiert und das ursprünglich vorhandene ZnO wird so aufgelöst. Um auszuschließen, dass die ZnO(NP) in der vorliegenden Arbeit von dem sauren Medium angegriffen werden, wurden UV-VIS Messungen an ZnO(NP)-Dispersionen mit unterschiedlichem HCl-Gehalt durchgeführt. Diese sind in Abb. 4.55 zu sehen. Alle Konzentrationen zeigen, wie auch die reine ZnO(NP)-Dispersion, eine Absorptionskante bei ca. 380 nm. Die Kurven sind nicht normiert dargestellt und die verschiedenen Dispersionen zeigen die gleiche Intensität der Absorption. Dies lässt darauf schließen, dass während der Durchführung der Experimente kein ZnO gelöst wurde.

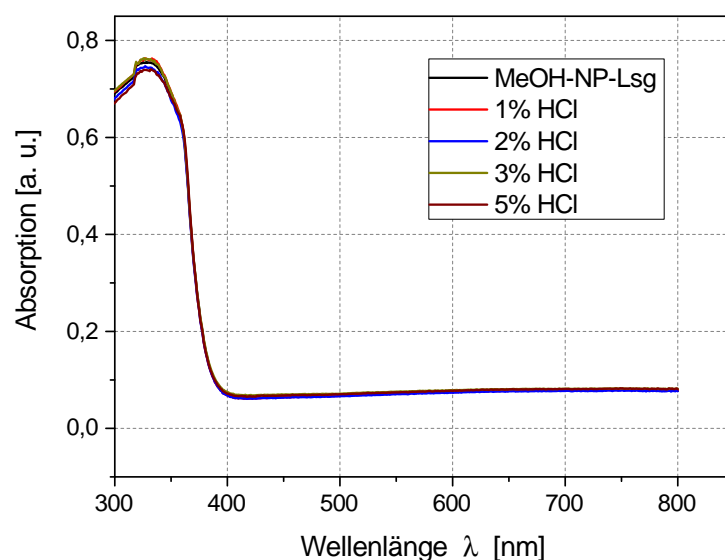


Abb. 4.55: UV/VIS-Messungen von ZnO(NP) bei der Zugabe von verschiedenen HCl-Konzentrationen.

Im folgenden werden nun der ZnO(NP)-Dispersion Cl^- -Ionen hinzu gegeben, ohne gleichzeitig auch H^+ -Ionen zu erzeugen. Hierfür werden der ZnO(NP)-Dispersion, ähnlich wie im vorangegangenen Experiment, verschiedene KCl-Konzentrationen beigefügt. So entstehen K^+ -Ionen und Cl^- -Ionen in der Dispersion. Als Nebeneffekt ändert sich anders als bei der Zugabe von HCl der pH-Wert der Dispersion nicht, was auch das Argument, die ZnO(NP) könnten an- oder aufgelöst werden, entkräftet. Auch wenn dies schon durch die UV/VIS-Messungen in Abb. 4.55 a) gezeigt wurde, ist das Arbeiten in pH-neutraler Umgebung zu bevorzugen. In Abb. 4.56 sind die Transferkennlinien nach einer Temperaturbehandlung bei 250°C in N_2 -Atmosphäre gezeigt. Wieder lässt sich mit steigender KCl-Konzentration ein Übergang von halbleitendem zu leitfähigem Verhalten beobachten. Dabei bleibt zunächst der Off-Strom wieder auf einem konstanten Level während die Schwellenspannung in Richtung negativer Spannungen verschoben wird, und sich die Mobilität der Ladungsträger erniedrigt. Bei höheren Konzentrationen von KCl ist wieder das von der Gate-Spannung unabhängige Verhalten zu beobachten. Der Strom bei 5 % KCl befindet sich in der gleichen Größenordnung wie bei der entsprechenden Konzentration HCl.

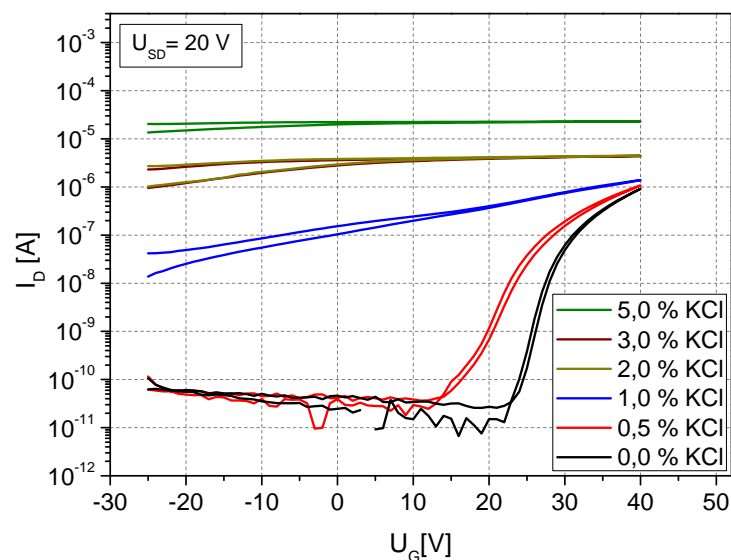


Abb. 4.56: Transferkennlinien von ZnO(NP)-Transistoren. Der MeOH-Dispersion wurden vor dem Beschichtungsprozess unterschiedliche Konzentrationen von KCl zugegeben. Gemessen wurde mit einer Kanallänge von $20\ \mu\text{m}$ nach einer Behandlungstemperatur von 250°C in N_2 -Atmosphäre für 15 min.

Auch von den Dispersionen mit unterschiedlichen KCl-Konzentrationen wurden die Absorptionsspektren gemessen. Die nicht-normierten Kurven in Abb. 4.57 zeigen, wie schon bei den HCl-Dispersionen, eine ähnliche Absorptionsintensität und Position der Absorptionskante für alle KCl-Konzentrationen. Auch hier ist also kein wesentlicher Effekt der Ionen auf die ZnO(NP)-Dispersion zu beobachten.

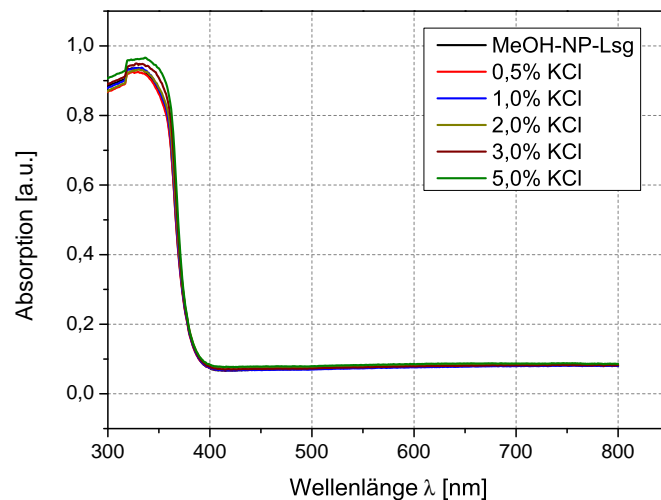


Abb. 4.57: UV/VIS-Messungen von ZnO(NP) bei der Zugabe von verschiedenen KCl-Konzentrationen.

Aufgrund der obigen Ergebnisse liegt der Schluss nahe, dass Chlor für das leitfähige Verhalten der ZnO(NP) verantwortlich ist. Sowohl bei Chloroform als auch bei HCl und KCl entstehen über Dissoziation Cl^- -Ionen. Der Mechanismus, welcher der veränderten Leitfähigkeit zugrunde liegt, wird in der Literatur noch diskutiert. Es werden in der Regel zwei unterschiedliche Theorien verfolgt. Die erste Theorie beschäftigt sich mit Cl^- -Ionen als Dotierquelle, die als Donatoren die Ladungsträgerkonzentration der ZnO(NP) erhöhen. Die zweite Theorie beschreibt den Einfluss des Chlors als Oberflächenreinigung. Die organischen Synthese-Reste werden durch Chlor von der Oberfläche gelöst, wodurch sich der Kontakt der ZnO(NP) untereinander verbessert.

Im Folgenden wird die Vereinbarkeit der in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse mit den beiden Theorien überprüft. Bei der ersten Theorie, also der Annahme eines Dotiereffekts, werden Sauerstoffatome im Sauerstoff-Untergitter von Chloratomen ersetzt und bilden so ein Dotierniveau unterhalb des ZnO-Leitungsbandes [135]. Dadurch würde die Ladungsträgerdichte der ZnO(NP) steigen und mit ihr auch der Off-Strom des Transistors. Die Off-Ströme in Abb. 4.53 und Abb. 4.56 unterscheiden sich für keine bzw. geringe Cl-Konzentrationen nicht merklich. Bei höheren Cl-Konzentrationen kann ein Anstieg der Ladungsträgerkonzentration jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die Theorie einer Dotierung kann zumindest bei kleinen Chlor-Konzentrationen in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Bei höheren Konzentrationen von Chlor könnte ein Dotiereffekt jedoch eine Rolle spielen.

Die zweite Theorie über den Einfluss der Chlor-Ionen ist die Annahme einer Oberflächenreinigung durch die Zugabe von HCl bzw. KCl. In der Literatur wird diese anhand von Polymer-stabilisierten Ag-Nanopartikeln von Grouchko et al. beschrieben. Durch die Zugabe von NaCl wurde die Chlor-Ionen-Konzentration in der Dispersion erhöht und die Polymere wurden von der Partikel-Oberfläche entfernt. Das Chlor lagerte sich dann an der Oberfläche an [138] und die Schicht zeigt eine gesteigerte Agglomeration. Auch bei den ZnO(NP) sind organische Reste, z.B. Acetatreste, in der Dispersion vorhanden. Diese entstehen während der Synthese und hängen zum Teil an der Oberfläche der Nanopartikel. Die in der Lösung schwimmenden "freien Reste" können herausgewaschen werden, die Acetatreste an der Partikel-

Oberfläche lassen sich so aber wahrscheinlich nicht entfernen. Das relativ große Acetatmolekül schirmt die ZnO(NP) untereinander ab und verhindert einerseits eine starke Agglomeration in der Dispersion andererseits aber auch eine effektive Kontaktbildung zwischen den ZnO(NP) in der prozessierten Schicht. Durch Hinzugabe der starken Säure HCl wird die schwache Säure, in diesem Fall das Acetat (Salz der Essigsäure), aus seinem Salz verdrängt. Chlor nimmt den Platz an der Oberfläche der ZnO(NP) ein. Dieses ist deutlich kleiner als das Acetat und verringert die Abschirmung der ZnO(NP) untereinander [139]. Die Zugabe von HCl bzw. KCl in kleinen Konzentrationen hat keine Auswirkungen auf den Off-Strom des Transistors, jedoch erniedrigt sich die Einsatzspannung und der On-Strom steigt. Ein solcher Verdrängungs-Prozess an der ZnO(NP)-Oberfläche, der die Kontaktfläche zwischen den Partikeln erhöht, ist daher eine plausible Erklärung für die gesteigerte Leitfähigkeit der ZnO(NP) in chlorhaltigen Medien. Die SEM-Aufnahmen (Abb. 4.58) der ZnO(NP)-Schichten aus chlorhaltigen (Chloroform) und nicht-chlorhaltigen (Methanol) Lösungsmitteln bestärken die Theorie der Oberflächenreinigung. Die SEM-Aufnahmen der in MeOH dispergierten ZnO(NP) zeigen, vor allem in der höheren Vergrößerung (Abb. 4.58 a unten), klare Primärpartikel von 15 nm x 50 nm. Die in Chloroform dispergierten ZnO(NP) (Abb. 4.58 b), zeigen deutlich Agglomerate und auch in der Vergrößerung sind keine Primärpartikel mehr erkennbar.

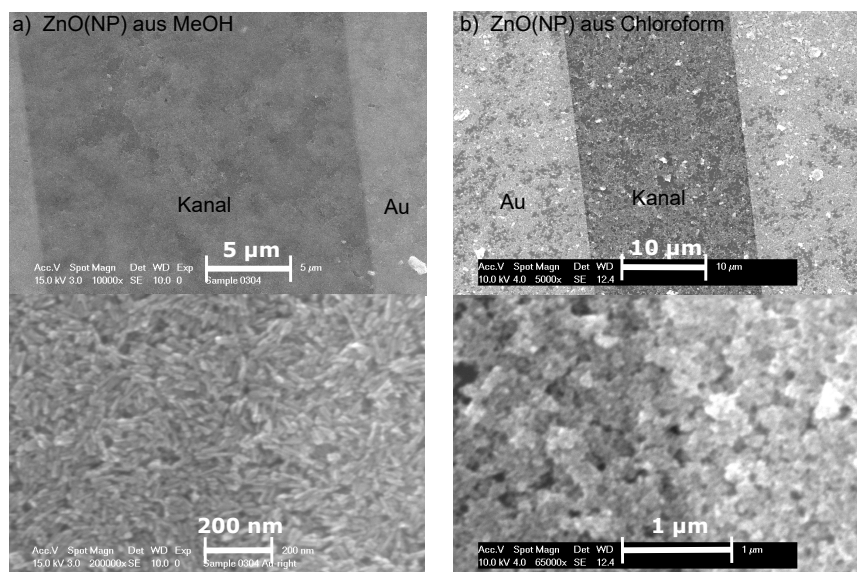


Abb. 4.58: SEM-Bilder der ZnO(NP) "bottom gate bottom contact"-Transistoren a) aus MeOH-Dispersion und b) aus Chloroform-Dispersion hergestellt. Unten sind die Schichten in einer höhere Vergrößerung dargestellt.

Zusammenfassend kann der Strom bei hohen Chlor-Konzentrationen mit einem Dotiereffekt der Cl^- -Ionen erklärt werden. Bei niedrigen Konzentrationen ist eine Dotierung und der damit verbundene Anstieg des Off-Stroms nicht zu beobachten. Dieses Verhalten spricht für die Theorie der Cl^- -Ionen als Sinter-Spezies, die ein Ablösen von Acetatresten an der Partikel-Oberfläche bewirken. Wie in Abb. 4.59 ist eine Kombination beider Effekte denkbar. Bei niedrigen Konzentrationen werden die Synthesereste von der ZnO(NP)-Oberfläche gelöst, was die Fallendichte reduziert und zu einer größeren Kontaktfläche der

Partikel führt. Bei höheren Konzentrationen wird Chlor auch im Sauerstoff-Gitter eingebaut und hat dort einen dotierenden Effekt.

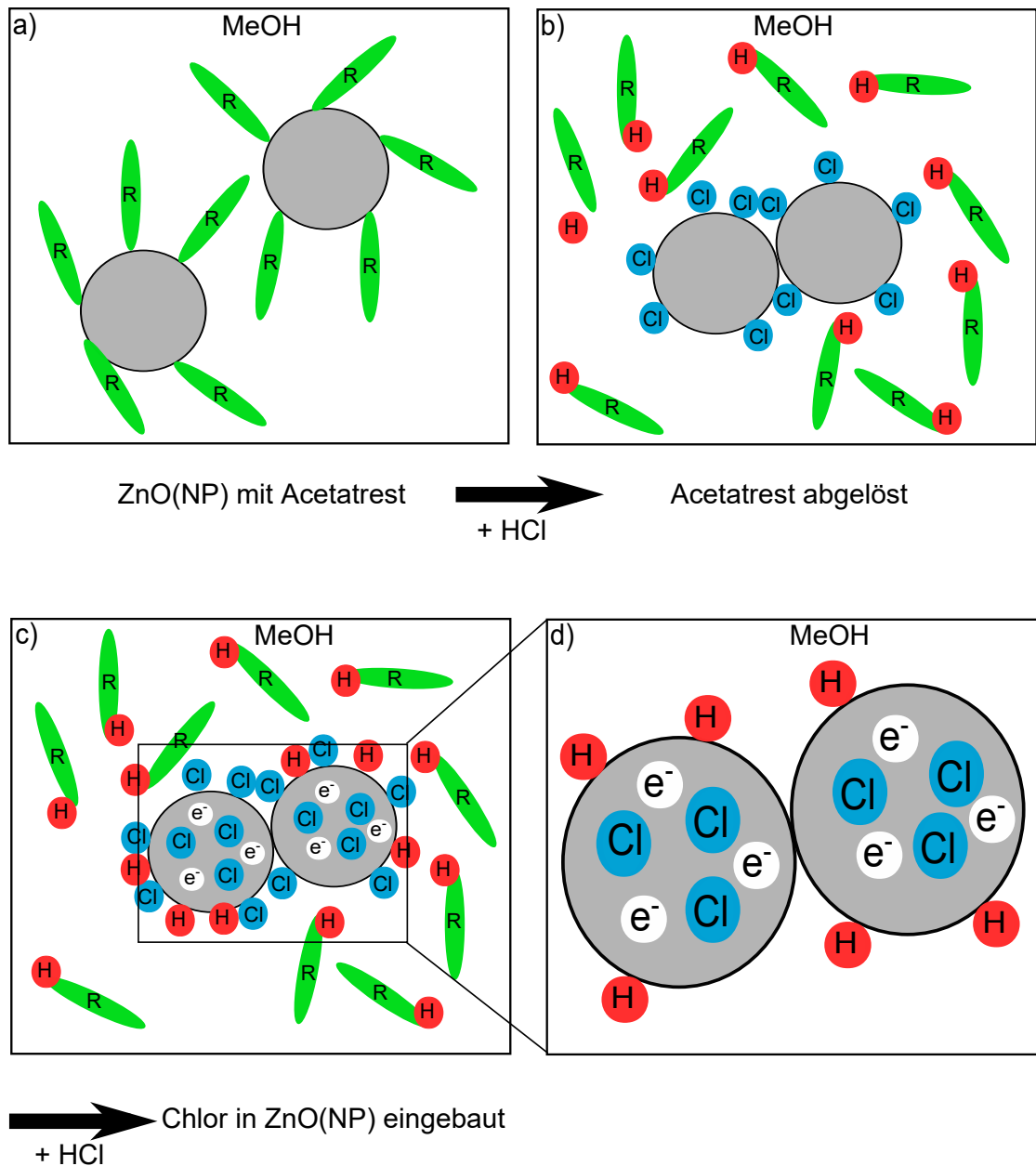


Abb. 4.59: Schematische Darstellung des Einflusses von Chlor auf die ZnO(NP), dispergiert in MeOH. In a) sind die ZnO(NP), in MeOH dispergiert, von den Resten (grün) der Synthese umgeben. b) zeigt die Zugabe von HCl (Chlor in blau und H in rot), wodurch die ZnO(NP)-Oberfläche von den Resten befreit wird. c) Die weitere Zugabe von HCl führt zu einem Dotieren der ZnO(NP), der in d) nochmals vergrößert dargestellt ist.

4.4 Organische Halbleiter

Einer der großen Vorteile der Nanopartikel-Route ist zugleich auch einer ihrer größten Nachteile. Durch die nasschemische Synthese liegt das Halbleitermaterial bereits in Dispersion vor und muss nicht erst durch eine thermische Nachbehandlung geformt werden. Dies reduziert die Prozesstemperaturen von Nanopartikel-basierenden Halbleiterbauteilen erheblich. Mit dem Partikelansatz einhergehend ist jedoch eine begrenzte Packungsdichte der Halbleiterschicht, was sich negativ auf die Performance der Bauteile auswirkt. Verstärkt wird dies noch durch das Auftreten von Agglomeration. Eine Möglichkeit, diesen Nachteil abzuschwächen, ohne dabei die Vorteile der niedrigen Prozesstemperaturen zu verlieren, bieten organische Halbleiter, indem sie als "leitfähiger Kleber" die Hohlräume zwischen den Nanopartikeln füllen und so zusätzliche Leitungspfade entstehen lassen könnten. Als Konsequenz würde sich die Performance des Bauteils steigern. Um diese Hypothese zu prüfen, werden wir im Folgenden erst die verwendeten organischen Halbleiter charakterisieren, und dann Versuche zur Kombination der organischen Halbleiter mit den ZnO(NP) durchführen.

4.4.1 Organische n-Typ-Halbleiter

Um als leitfähiger Kleber wirken zu können, muss das LUMO der organischen Materialien an die Leitungsbandkante der ZnO(NP) (-4,1 eV) angepasst sein, damit eine möglichst kleine energetische Barriere zwischen den beiden Materialien existiert.

Im Folgenden werden zwei organische Halbleitermaterialien vorgestellt, die diese Kriterien erfüllen. Es handelt sich um einen kommerziell erhältlichen Halbleiter von der Firma Polyera und um einen in Kooperation mit der Makromolekularen Chemie der TU-Darmstadt entwickelten Halbleiter. Beide Materialien stammen aus der Klasse der "kleinen Moleküle" und wurden in Kap. 2.4.2 vorgestellt.

Zunächst wird der kommerzielle Halbleiter PDIF-CN₂ charakterisiert. Hierfür werden die in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Siliziumsubstrate mit strukturierten S/D-Goldkontakten vom Fraunhofer-Institut verwendet. Der Halbleiter wird, gelöst in Chloroform (7 mg/ml), unter N₂-Atmosphäre per Spincoating bei 2000 rpm für 30 s und 150 µl aufgebracht. Vor der Charakterisierung wird das Bauteil bei einer Temperatur von 110 °C für eine Stunde in N₂-Atmosphäre ausgeheizt. In der Regel wird die SiO₂-Oberfläche aufgrund der an ihr haftenden OH-Gruppen als nicht ideal für die Verwendung in organischen n-Typ Transistoren angesehen [140]. Dies liegt an der energetischen Position der von den OH-Gruppen erzeugten Zustände. Diese befinden sich bei ca. 4,1 eV [141]. Liegt das LUMO des organischen Halbleiters oberhalb dieser Energie, bilden die OH-Gruppen Elektronenfallen und verhindern so den Ladungstransport. Das LUMO des PDIF-CN₂ liegt bei 4,5 eV (siehe Abb. 2.20) und ist daher nicht von den OH-Fallen der SiO₂-Oberfläche beeinflusst. In Abb. 4.60 sind Ausgangs- und Transferkennlinien der organischen Transistoren gezeigt. Die Ausgangskennlinien zeigen das typische Auffächern, wobei der Sättigungsbereich nur bei den Kurven mit $U_G < 30$ V erreicht wird. Im Bereich um $U_{SD} = 0$ V ist eine leichte S-Form zu erkennen, der auf einen seriellen Kontaktwiderstand hindeutet. Die Transfercharakteristik zeigt

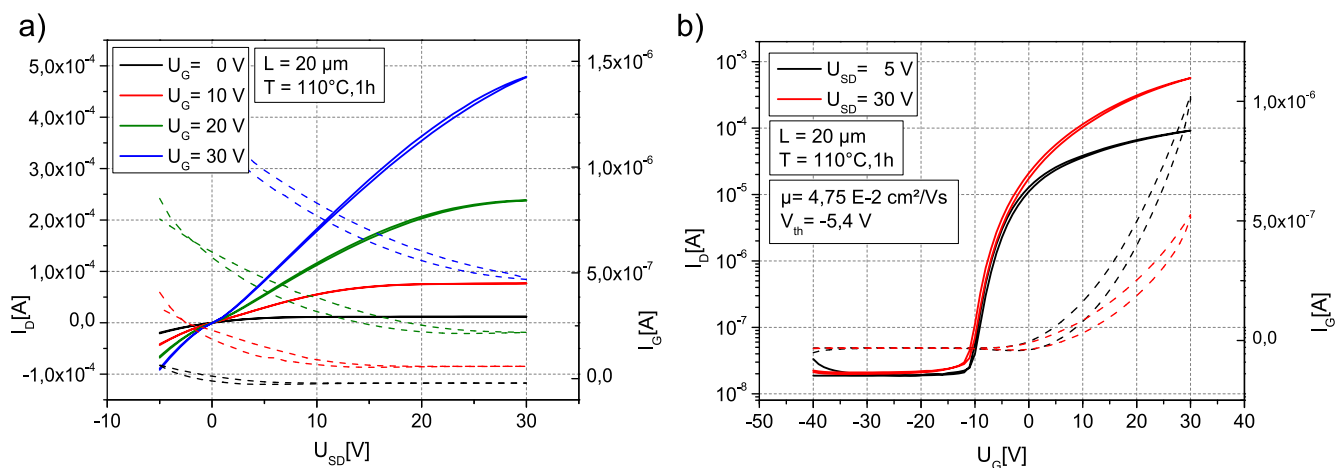


Abb. 4.60: Transistorkennlinien des PDIF-CN₂-basierten Transistors. Als Substrat dienten die vorstrukturierten SiO₂-Substrate vom Fraunhofer-Institut. a) zeigt die Ausgangslinien, und b) zeigt die Transferkennlinien.

ein steiles Anschlagverhalten und ein On/Off-Verhältnis von über 10^3 . Die aus der Wurzelcharakteristik errechneten Werte für Mobilität und Einsatzspannung liegen bei $4,75 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ bzw. $-5,4 \text{ V}$. Sie sind somit vergleichbar mit Literaturwerten [142]. Schon mit sehr geringem Aufwand kann durch die Verwendung von PDIF-CN₂ eine n-Typ Transistorcharakteristik erzielt werden, deren Performance sogar die der ZnO(NP) übersteigt. Dadurch und durch die Lage der LUMO-Energie ist es also ein geeigneter Kandidat, um die Poren der ZnO(NP)-Schicht zu füllen.

Als nächstes wird der in Kooperation mit der Makromolekularen Chemie entwickelte Halbleiter HFDPPP charakterisiert. Mit den bisher verwendeten Fraunhofer Substraten konnte weder eine n-Typ, noch eine p-Typ Transistorcharakteristik gemessen werden. Dies kann verschiedene Gründe haben. So ist zum einen die Injektionsbarriere zwischen den Au-Elektroden und dem Halbleiter sehr hoch. Sie beträgt für Löcher 1,1 eV und für Elektronen 1,0 eV. Zum anderen ist die Injektionsfläche bei der "bottom-contact"-Struktur sehr klein, da nur die ca. 40 nm hohen Seiten der S/D-Elektroden injizieren. Außerdem ist SiO₂, wie oben beschrieben, als Dielektrikum für organische n-Typ Transistoren ungeeignet, wenn das Transportniveau des Halbleiters über dem Energieniveau der OH-Spezies an der SiO₂-Oberfläche liegt. Das LUMO des HFDPPPs befindet sich ungefähr auf dem Niveau der OH-Zustände, diese sollten also eher flache Elektronenfallen ausbilden. Trotzdem können strukturelle Fluktuationen im Halbleiter lokal zu tieferen Fallen führen. Letztendlich kann auch das Wachstum der Moleküle auf der SiO₂-Oberfläche ungeeignet für den π -Überlapp der Molekülorbitale sein. Im Folgenden wird deshalb für HFDPP eine andere Bauteilgeometrie mit geeigneterer Materialkombination verwendet. Diese bottom-gate/top-contact Struktur ist in Abb. 4.61 gezeigt. Es handelt sich jetzt um Glassubstrate, auf die eine Au-Gate-Elektrode mit einer Al-Adhäsionsschicht aufgebracht wurde. Als Dielektrikum dient PMMA. Anders als bisher wird der organische Halbleiter nun mittels thermischem Verdampfen im Vakuum aufgebracht. Abschließend werden die S/D-Kontakte durch Aufdampfen von Kalzium (Ca) realisiert, über die eine Ag-Passivierungsschicht aufgebracht wird.

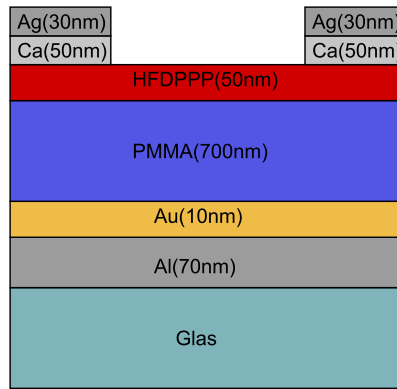


Abb. 4.61: Schichtaufbau der organischen n-Typ Transistoren mit HFDPPP.

In Abb. 4.62 a ist die Ausgangskennlinie des Transistors gezeigt. Es ist ein klares Auffächern der Kennlinien für unterschiedliche Gatespannungen und eine Unterteilung von linearem- und Sättigungsbereich der Kennlinien zu erkennen. Der Drain-Strom liegt dabei mit 10^{-8} A nur ca. eine Größenordnung über dem Gate-Strom. Die geringe Differenz zwischen Gate- und Drain-Strom zeigt sich auch in dem verschobenen Nulldurchgang der Ausgangskennlinien. Für kleine S/D-Spannungen wird der Drain-Strom des Transistors von dem Gate-Strom durch das PMMA dominiert. Dieser steigt mit der angelegten Gate-Spannung, was den Nulldurchgang der Kennlinien zu höheren Drain-Spannungen verschiebt. In Abb. 4.62 b ist die Transfercharakteristik des Bauteils zu sehen. Es ist das transistortypische Anschaltverhalten zu erkennen, auch wenn es bei dem Ausschaltprozess zu deutlichen Hystereseeffekten kommt. Die Werte für Mobilität und Einsatzspannung wurden aus der Wurzelkennlinie des Hin-Laufs berechnet. Mit $\mu = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegt die Mobilität niedriger als die der ZnO(NP) oder des PDIF-CN₂. Die Einsatzspannung mit $U_{th} = 21,6 \text{ V}$ liegt in einem ähnlichen Bereich, wie bei Verwendung der ZnO(NP)-Schicht.

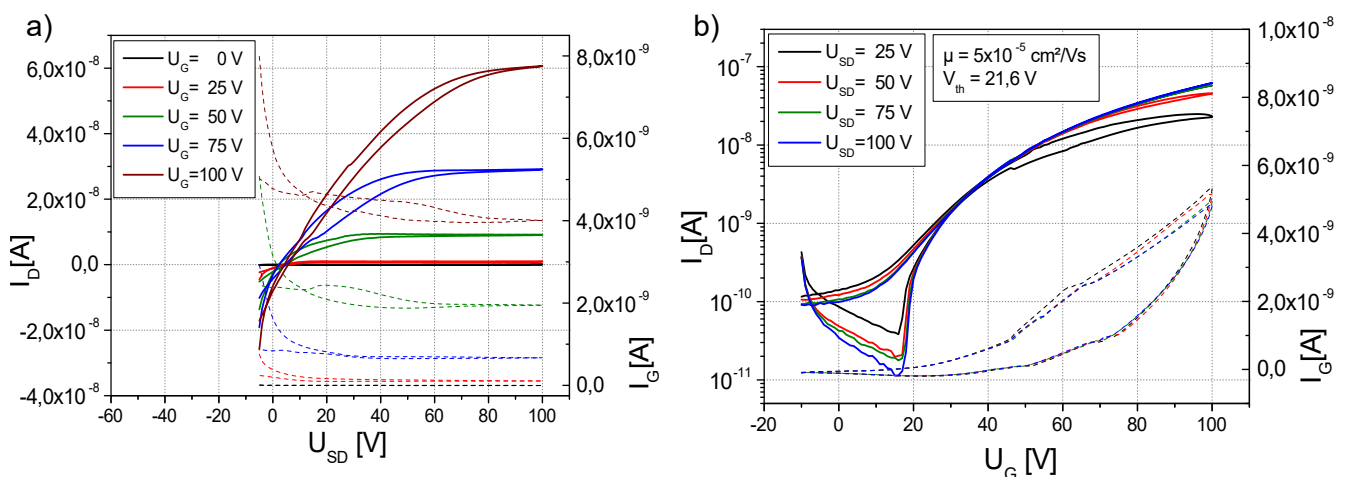


Abb. 4.62: Transistorcharakteristik der HFDPPP-basierten Transistoren. In a) sind die Ausgangskennlinien und in b) sind die Transferkennlinien gezeigt.

Der kommerzielle Halbleiter liefert, wenn er als alleiniges Halbleitermaterial im Bauteil verwendet wird, eine deutlich bessere Performance als der Halbleiter HFDPPP. Es wird daher vermutet, dass eine deutlich größere Verbesserung der ZnO(NP)-Transistoren mit der Kombination von PDIF-CN₂ erlangt werden kann.

4.5 Kombinierte Bauteile

Im folgenden Kapitel werden die beiden organischen Halbleiter (oHL) mit den ZnO(NP) kombiniert und in Transistoren verbaut. Diese Kombination erfolgt auf zwei verschiedene Arten. Ein Verfahren ist die Herstellung einer Mischung aus oHL (in Lösung) und dispergierten ZnO(NP), die dann zu einer halbleitenden Schicht verarbeitet wird. Eine anderer Weg ist das Infiltrieren einer bereits hergestellten, porösen ZnO(NP)-Schicht mit der Lösung des oHLs. Begonnen wird mit dem kommerziellen Halbleiter PDIF-CN₂.

4.5.1 ZnO(NP) kombiniert mit PDIF-CN₂

Zunächst wird die Mischung von PDIF-CN₂ und ZnO(NP) untersucht. Hierfür wurden 8 mg/ml PDIF-CN₂ in Chloroform gelöst und mit den in MeOH dispergierten ZnO(NP) (10 mg/ml) in verschiedenen Volumenverhältnissen gemischt. Die Halbleiterschicht wurde mit 150 μ l bei 2000 rpm für 30 s per Spincoating hergestellt. Die elektrische Charakterisierung erfolgte nach einer termischen Nachbehandlung bei 110 °C für 1 h. Alle Schritte fanden unter N₂-Atmosphäre statt. In Abb. 4.63 sind die Transferkennlinien für die unterschiedlichen Materialmischungen gezeigt.

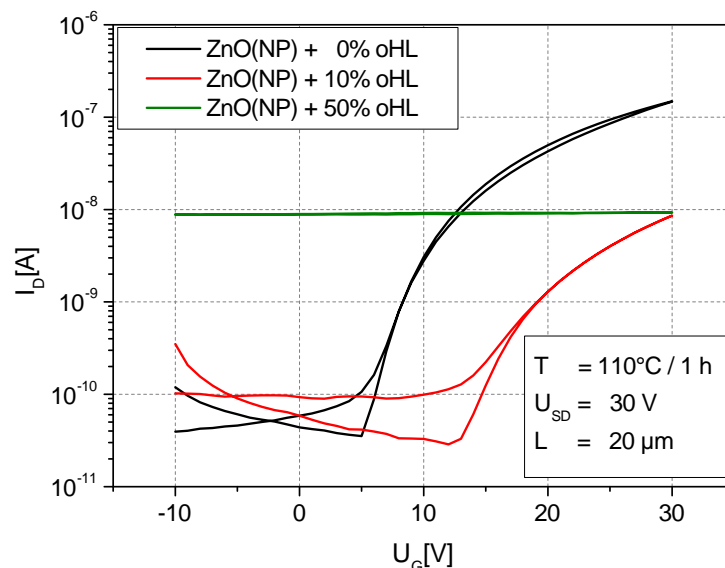


Abb. 4.63: Transferkennlinien der Transistoren aus verschiedenen Mischungen von MeOH-basierten ZnO(NP) mit dem, in Chloroform gelösten, organischen Halbleiter PDIF-CN₂ auf Fraunhofer-Substraten. Die Transistoren wurden in N₂-Atmosphäre bei einer Temperatur von 110 °C für 1 h nachbehandelt.

0% oHL entspricht einer reinen ZnO(NP)-Dispersion. Eine Zugabe von 10% oHL-Lösung bewirkt eine Erhöhung der Einsatzspannung von 7,3V auf 14,0V sowie eine Erniedrigung der Mobilität und des On/Off-Verhältnisses von jeweils $3,0 \cdot 10^{-5}$ auf $3,5 \cdot 10^{-6}$ und 10^3 auf 10^2 . Insgesamt verschlechtert sich der Transistor, jedoch ist typische Schaltverhalten noch zu erkennen. Bei einer 50:50 Mischung aus ZnO(NP)-Dispersion und PDIF-CN₂-Lösung geht diese Transfer-Charakteristik verloren.

Der Transistor ist unabhängig von der angelegten Gate-Spannung immer im On-Zustand. Das Niveau dieses Stromes liegt deutlich unterhalb des On-Stromes der reinen ZnO(NP). Trotzdem erinnern die Kennlinien an die Ergebnisse der in Chloroform dispergierten ZnO(NP), allerdings mit einem deutlich geringeren Strom. Trotz des geringen Stroms kann das Mischen der ZnO(NP) mit Chloroform ein Grund für dieses Verhalten sein. Der Zeitraum, in dem die ZnO(NP) dem Chloroform und damit den H⁺- und Cl⁻-Ionen ausgesetzt sind, könnte ausreichen, um die Acetathülle der Nanopartikel abzulösen. Dass die hohen Ströme der Chloroform-basierten Bauteile nicht erreicht werden, kann an dem organischen Halbleiter liegen. Dessen LUMO liegt unterhalb des Leitungsbandes der ZnO(NP), kann also als Elektronenfalle wirken und die hohe Ladungsträgerdichte des ZnO etwas reduzieren. Im Allgemeinen sind die Ergebnisse der Mischversuche nicht sonderlich vielversprechend, da sie nur zu einer Verschlechterung der Transistorperformance bis hin zum Verlust der Charakteristik führten.

Eine andere Möglichkeit, den organischen Halbleiter mit den ZnO(NP) zu kombinieren, ist, die poröse ZnO(NP)-Schicht mit dem organischen Material zu infiltrieren. Hierfür wird die ZnO(NP)-Schicht, hergestellt mit zwei Spincoatingschritten, auf den Fraunhofer-Substraten bei einer Nachbehandlungstemperatur von 250°C prozessiert und dann mit dem in Chloroform gelösten PDIF-CN₂ unter N₂-Atmosphäre infiltriert. Dies geschah, indem die Lösung unter N₂-Atmosphäre auf die Probe getropft und dann bei 110°C für 1 h getrocknet wurde. In Abb. 4.64 sind die Transferkennlinien des Bauteils vor (schwarz) und nach (rot) der Infiltration gezeigt. Es ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Mischungs-Versuchen. Nach der Infiltration zeigt die Kennlinie ein leitfähiges Verhalten und der Transistor kann selbst bei hohen negativen Spannungen nicht mehr ausgeschaltet werden. Der Drain-Strom befindet sich dabei in der gleichen Größenordnung wie bei der 50:50-Mischung.

Aus den Versuchen wird eine Kombination aus zwei Effekten abgeleitet. Der eine Effekt ist durch das Chloroform verursacht, das wie vorher beschrieben eine dotierende oder Reinigungs-Wirkung haben kann und so die Ladungsträgerkonzentration erhöht bzw. die Einsatzspannung verschiebt. Der zweite Effekt kommt durch die energetische Lage des PDIF-CN₂-LUMOs, welches energetisch unter dem Leitungsband der ZnO(NP) liegt und diesem Ladungsträger entzieht. Insgesamt scheint PDIF-CN₂ also nicht kompatibel mit den ZnO(NP) zu sein.

4.5.2 ZnO(NP) kombiniert mit HFDPPP

Im Folgenden wird der Infiltrationsversuch mit dem Halbleiter HFDPPP durchgeführt. In den vorherigen Kombinations-Versuchen ist der Einfluss des Lösungsmittels Chloroform sichtbar geworden. Daher wird nun zusätzlich zu der Infiltration mit dem organischen Halbleiter HFDPPP eine ZnO(NP)-Schicht nur

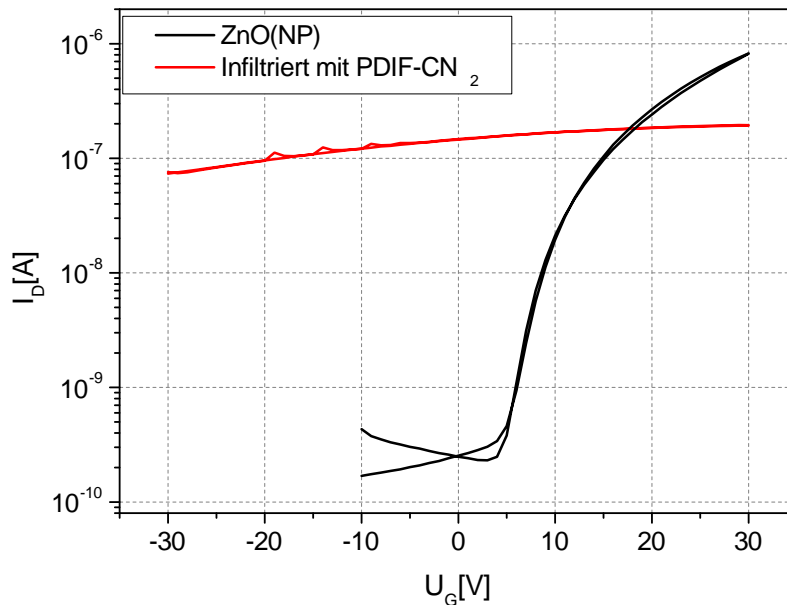


Abb. 4.64: Transferkennlinien des MeOH-basierten ZnO(NP)-Transistors vor und nach der Infiltration mit dem organischen Halbleiter PDIF-CN₂ auf Fraunhofer-Substraten. In schwarz ist die Kennlinie des reinen ZnO(NP)-Transistors nach einer Temperaturbehandlung bei 250°C für 15 min dargestellt. In rot ist die Kennlinie nach der Infiltration des ZnO(NP)-Transistors mit PDIF-CN₂, gelöst in Chloroform, gezeigt. Nach der Infiltration wurde das Bauteil bei 110 °C für 1 h in N₂-Atmosphäre nachbehandelt.

mit Chloroform infiltriert. So kann der Einfluss des Lösungsmittels von dem des Halbleiters getrennt untersucht werden. In Abb. 4.65 sind die Transferkennlinien der beiden Transistoren vor und nach der Infiltration gezeigt. Mit den durchgezogenen Linien sind die Transferkennlinien der reinen ZnO(NP)-Transistoren dargestellt. Sie unterscheiden sich leicht in ihren Schwellspannungen von $U_{th} = 17,3\text{ V}$ bzw. $U_{th} = 19,7\text{ V}$, die Mobilität mit $\mu = 1 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^2/(\text{Vs})$ sowie das On/Off-Verhältnis von 10^5 ist bei beiden Transistoren aber in etwa gleich. In Abb. 4.65 sind die Transferkennlinien der infiltrierten Schichten gestrichelt dargestellt, sie zeigen für beide Lösungen den gleichen Trend. Die Einsatzspannung der Transistoren verschiebt sich in Richtung negativer Spannungswerte und der On- und Off-Strom steigt an. Die Infiltration mit Chloroform (schwarz) verschiebt die Transferkennlinie deutlich stärker als die HFDPPP-infiltration (rot), sodass es sogar zu einer negativen Einsatzspannung kommt. Auch der On- und Off-Strom ist nach der Infiltration mit Chloroform größer als bei HFDPPP und ist gegenüber der nicht infiltrierten Kennlinien um ca. eine Größenordnung erhöht. Darin unterscheiden sich die Ergebnisse entscheidend von den Versuchen mit PDIF-CN₂ und untermauern so den vermuteten Effekt, das PDIF-CN₂ aufgrund seiner LUMO-Lage eine Elektronenfalle an der Partikel-Oberfläche bildet.

In Tab. 4.5 sind die Kennwerte der nicht infiltrierten und infiltrierten Transistoren, sowie deren Differenz aufgeführt. Die Mobilität der Chloroform-infiltrierten Probe zeigt mit $\Delta\mu = 0,37 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{V}$ eine etwas größere Verbesserung. Die Infiltration mit der HFDPPP-Lösung scheint den Einfluss des Chloroforms auf die ZnO(NP) abzuschwächen. Dies kann an dem zusätzlichen Material in der Lösung liegen, welches z.B. die Cl⁻ Ionen bindet und so deren Konzentration, und damit ihre Wirkung, verringert. Ein anderer

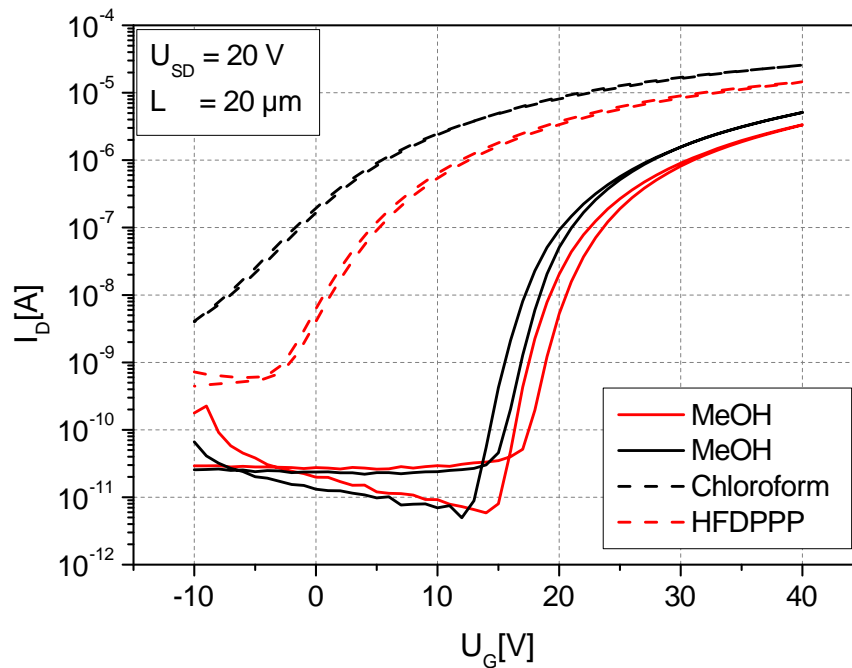


Abb. 4.65: Transferkennlinien der MeOH-basierten ZnO(NP)-Transistoren infiltriert mit Chloroform bzw. in Chloroform gelöstem HFDPPP. Die ZnO(NP)-Schicht wurde bei 250 °C für 15 min ausgeheizt und die zugehörigen Kennlinien sind in den durchgezogenen Linien dargestellt. Die infiltrierten Transistoren wurden bei 110 °C für 1 h nachbehandelt und ihre Kennlinien sind in den gestrichelten Linien dargestellt.

denkbarer Mechanismus ist das Besetzen der ZnO(NP)-Oberfläche durch HFDPPP-Moleküle, wodurch jene nicht mehr überall für die Cl^- -Ionen erreichbar ist. Die Verschiebung der Schwellspannung fällt bei dem Chloroform infiltrierten Transistor mit $\Delta U_{th} = 21,9 \text{ V}$ um fast 4 V größer aus. Das Chloroform verringert also die Fallendichte in den ZnO(NP) stärker, wenn kein organisches Material zusätzlich gelöst ist.

Tab. 4.5: Kenndaten der Infiltrierungsversuche

Infiltrationsmedium	Behandlung	μ [$\text{cm}^2/(\text{Vs})$]	U_{th} [V]	On/Off
Chloroform	Nicht infiltriert	$1,03 \cdot 10^{-3}$	17,3	$2 \cdot 10^5$
	Infiltriert mit CHCl_3	$1,40 \cdot 10^{-3}$	-4,6	$6 \cdot 10^3$
	Δ	$0,37 \cdot 10^{-3}$	21,9	10^2
HFDPPP	Nicht infiltriert	$8,4 \cdot 10^{-4}$	19,7	$1 \cdot 10^5$
	Infiltriert mit HFDPPP	$1,06 \cdot 10^{-3}$	1,4	$3 \cdot 10^4$
	Δ	$0,22 \cdot 10^{-3}$	18,3	10^1

Das On/Off-Verhältnis ist ebenfalls um ca. eine Größenordnung kleiner als bei dem HFDPPP-infiltrierten Transistor. All diese Veränderungen der Kennwerte deuten auf eine Schwächung des Einflusses der Cl^- -Ionen auf die ZnO(NP) durch das HFDPPP hin.

Eine Zusammenfassung aller Kennwerte zeigt, dass die HFDPPP-Probe die wohl besten Eigenschaften besitzt. Sie zeigt eine erhöhte Mobilität, eine Schwellspannung nahe 0V und ein höheres On/Off-Verhältnis als die Chloroform-Probe. Die Infiltration mit HFDPPP gelöst in Chloroform führt so zu einer Verbesserung der Transistoren, auch wenn diese daher rührt, dass das organische Material den Einfluss des Lösungsmittels zum Teil unterdrückt. Mit HFDPPP ist es gelungen, die Fallendichte der ZnO(NP) so zu beeinflussen, dass die Einsatzspannung ca. bei 0V liegt.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden ZnO(NP) synthetisiert, um daraus Dioden bzw. Transistoren herzustellen und zu charakterisieren. Die Ziele waren hierbei, den Effekt der nanopartikulären Geometrie auf die Bauteil-Charakteristik zu untersuchen, die Vor- und Nachteile von Halbleitern, prozessiert aus Nanopartikel-Dispersionen, herauszuarbeiten und Methoden zur Abschwächung ebendieser Nachteile zu entwickeln. Die Arbeit wurde thematisch in drei Teile gegliedert.

Im ersten Teil wurden die synthetisierten ZnO(NP) hinsichtlich ihrer Kristallstruktur, Geometrie und optischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die ZnO(NP) liegen in der Wurtzitstruktur und je nach Synthese in zwei Geometrien vor. Eine lange Wachstumsphase führt zu stäbchenförmigen Partikeln mit einer Länge von 50 nm und einem Durchmesser von 7 nm - 15 nm. Wird die Wachstumsphase verkürzt, entstehen kugelförmige Partikel mit einem Durchmesser von maximal 15-25 nm. Die Messung der optischen Eigenschaften ergaben eine n-Dotierung der ZnO(NP) mit einem Fermi-niveau 0,3 eV unterhalb des Leitungsbandes. Außerdem wurde ein Prozess entwickelt, mit dem eine monodisperse ZnO(NP)-Dispersion hergestellt werden konnte. Dieser beinhaltete die Behandlung mit einem Ultraschall-Disperser, gefolgt von einer Filtrierung mit einem 0,2 μm PVDF-Filter, und wurde dann für die spätere Herstellung der Bauteile verwendet.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit dem Einfluss der ZnO(NP) auf die I-U-Kennlinien von Mehr-Schicht-Bauteilen. Hierfür wurden Al|ZnO(NP)|Au- und Al|ZnO(SP)|Au-Dioden hergestellt, charakterisiert und miteinander verglichen. Dies geschah, um die Effekte der ZnO(NP) in simpleren Dioden isoliert zu betrachten und so ein besseres Verständnis über die komplexen Abläufe an den Grenzflächen nanopartikulärer Systeme zu erlangen. Im Vergleich zu einer Diode, bei der die ZnO-Schicht mittels Sputtern aufgebracht wurde, zeigte die ZnO(NP)-Diode ein invertiertes Injektionsverhalten. So wurde ein hoher Strom beobachtet, wenn e-Injektion an der Au-Elektrode stattfand. Diese war die Topelektrode und wurde aus der Gasphase auf die Nanopartikel abgeschieden. Bei einer von außen angelegten Spannung, die eine e-Injektion an der unteren Al-Elektrode unterstützte, zeigte die Diode nur einen kleinen Strom. Als Ursache wurden die Grenzflächenkonfigurationen identifiziert. Werden die ZnO(NP) auf die untere Al-Elektrode aufgebracht, bildet sich aufgrund der Geometrie der Partikel eine Grenzfläche mit punktförmigen Kontakten und Poren. Eine e-Injektion wird dadurch behindert, dass diese Poren wie eine Tunnelbarriere für die Elektronen wirken. An der gegenüber liegenden Elektrode bildet sich aufgrund des Gasphasen-Prozesses eine andere Konfiguration der Grenzfläche aus. Das Au bedeckt die ZnO(NP) komplett und adaptiert deren inverse Morphologie. Es bildet sich eine vergrößerte Kontaktfläche mit Au-Spitzen aus, an denen das elektrische Feld erhöht ist. Dadurch werden die Injektionseigenschaften der Grenzfläche stark verbessert. Die injizierten Elektronen wandern durch die ZnO(NP)-Schicht, bis sie die Grenzfläche an der Al-Elektrode erreichen. Wie bei der Injektion ist auch die Ejektion an dieser

Elektrode durch die Poren verringert, was dort zu einem Anstauen von Elektronen führt. Diese Anhäufung von Ladungsträgern bewirkt ein starkes elektrisches Feld innerhalb der Tunnelbarriere, welche dadurch deformiert wird. Mit steigender angelegter Spannung macht die Barriere dabei eine Formänderung von rechteckig zu dreieckig durch, wodurch die Tunnelwahrscheinlichkeit stark ansteigt und einen hohen Strom erlaubt. In der Fowler-Nordheim-Auftragung ist ein linearer Anstieg erkennbar, nachdem die Barriere ihre Form geändert hat. Abschließend ist es also gelungen, die Effekte, die bei nanopartikulären Dispersionen an den Grenzflächen auftreten, genauer zu beleuchten. Es zeigte sich dabei ein großer Einfluss der Morphologie auf die I-U-Kennlinien. Besonders die von den Nanopartikeln verursachten Poren wurden als hinderlich für den Ladungstransport identifiziert.

Der dritte Teil behandelte die ZnO(NP) als aktive Halbleiterschicht in Transistoren und die Kombination der ZnO(NP) mit organischen Halbleitern, um den negativen Effekt der Poren abzuschwächen. Zunächst wurde die MeOH-basierte Dispersion verwendet und die Auswirkung von Schichtanzahl und Nachbehandlungstemperatur untersucht. Hier wurde festgestellt, dass der Kanal nach nur einem Beschichtungsprozess nicht vollständig mit Zn(NP) bedeckt ist und dass trotz der Waschvorgänge bei der Dispersionsherstellung noch Verunreinigungen in der späteren Schicht vorhanden waren. Diese ließen sich durch einen thermischen Nachbehandlungsschritt bei Temperaturen unter 350°C zerstören, was zu einer Bauteilverbesserung führte. Darüber hinaus wurde der Mechanismus, der den halbleitenden Eigenschaften der ZnO(NP) zugrunde liegt, näher betrachtet. Hierbei konnte vor allem ein Adsorptions/Desorptions-Prozess für das Verhalten der ZnO(NP) verantwortlich gemacht werden. Um die ZnO(NP) mit den organischen Halbleitern zu kombinieren, wurden ZnO(NP) in chlorhaltigen Dispersionmedien zur Herstellung von Transistoren verwendet. Es zeigte sich ein starker Einfluss des Dispersionsmediums auf die Transistorkennlinien in der Form, dass das Material seine halbleitenden Eigenschaften verlor und eine hohe Grundleitfähigkeit aufwies. In Experimenten, in denen HCl bzw. KCl der MeOH-basierten Dispersion zugegeben wurde, konnte Chlor als die Ursache der gesteigerten Leitfähigkeit identifiziert werden. Der Effekt beruht dabei auf zwei Mechanismen. Der erste Mechanismus beschreibt eine Reaktion des Chlors mit den Acetatresten an der Partikeloberfläche. Diese wirken wie Abstandshalter zwischen den ZnO(NP). Das Chlor verdrängt sie von der Oberfläche und nimmt ihren Platz ein. Aufgrund der geringeren räumlichen Ausdehnung des Chlors verringert sich der mittlere Abstand zwischen den ZnO(NP), was zu einem verbesserten Ladungstransport führt. Der zweite Mechanismus beruht auf dem n-dotierenden Effekt, den Chlor im Kristallgitter der ZnO(NP) hat. Das Chlor substituiert Sauerstoff in dem ZnO-Gitter und bildet ein flaches Donatorniveau. In den Chlor ausgesetzten Bauteilen führte dies zu einem starken Anstieg der Leitfähigkeit und damit einem Verlust der halbleitenden Eigenschaften. Dieses Verhalten darf aber durchaus als Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten von ZnO(NP) gesehen werden, bietet es doch die Möglichkeit, die Leitfähigkeit von dünnen ZnO(NP)-Schichten durch die Zugabe von Chlor gezielt zu beeinflussen.

Die Kombination der ZnO(NP) erfolgte mit zwei verschiedenen organischen Halbleitern. Diese waren der kommerziell erhältliche Halbleiter PDIF-CN₂ und der am Institut für Makromolekulare Chemie entwickelte Halbleiter HFDPPP. Beide wurden in Chloroform gelöst mit den ZnO(NP) kombiniert. Die

Charakterisierung der organischen Halbleiter als eigenständiges aktives Material lieferte für PDIF-CN₂ deutlich vielversprechendere Ergebnisse als für HFDPPP. Daher erfolgte eine Kombination von PDIF-CN₂ mit den ZnO(NP) sowohl als Mischung als auch als Infiltration. Jedoch konnte bei beiden Verfahren keine Transistorcharakteristik beobachtet werden. Es wird vermutet, dass das organische Material wie eine energetische Falle an der Oberfläche der ZnO(NP) wirkt. Außerdem wurde durch die Versuche der starke Einfluss des Chlor-basierten Lösungsmittels deutlich. Dieser tritt selbst bei den geringen Einwirkzeiten während der Infiltrationsversuche auf. Eine Infiltration der ZnO(NP)-Schicht mit Chloroform alleine führte zu einer Verschiebung der Schwellspannung zu negativen Spannungswerten sowie zu einer Erhöhung der Mobilität aber auch zu einer starken Verringerung des On/Off-Verhältnisses. Mit HFDPPP hingegen konnte die Schwellspannung auf einen Wert nahe Null reduziert werden, was bei Transistoren für mobile Anwendungen wünschenswert ist, da sich so die Akkulaufzeit verlängern lässt. Die Mobilität stieg ebenfalls an, während die Verringerung des On/Off-Verhältnisses nicht so stark ausfiel wie bei der Infiltration mit reinem Chloroform. Insgesamt ist es also gelungen die Kennwerte des ZnO(NP)-Transistors durch den Einsatz von HFDPPP in Chloroform zu verbessern.



Abbildungsverzeichnis

1.1	Prototyp eines aufrollbaren Displays, vorgestellt von Samsung auf der "Display Week 2016" in San Francisco [3].	1
2.1	Schematisches Energiediagramm eines Leiters, Halbleiters und Isolators.	4
2.2	Schematisches Energiediagramm eines Halbleiters.	5
2.3	Leitungsband und Valenzband eines anorganischen Halbleiters im Vergleich zu HOMO und LUMO eines organischen Halbleiters.	6
2.4	Einfluss von Spiegelladung und elektrischem Feld auf die Injektionsbarriere an einem Schottky-Kontakt.	7
2.5	Rechteckbarriere mit der Höhe Φ und der Dicke d zwischen zwei Metallen.	8
2.6	Al ZnO Au-Diode ohne angelegte Spannung.	9
2.7	Al ZnO Au-Diode in Sperrrichtung.	10
2.8	Al ZnO Au-Diode in Durchlassrichtung.	10
2.9	Schematische Kennlinie einer Diode mit Sperrrichtung und Durchlassrichtung.	10
2.10	Doppeltlogarithmische Auftragung der Durchlassrichtung einer Metall Halbleiter Metall-Diode.	12
2.11	Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen er doppelt logarithmischen aufgetragenen der I-U Kennlinien und der Fallenverteilungen in der Bandlücke.	13
2.12	Schematischer Aufbau a) einer MIM-Diode und b) eines Transistors in "bottom gate top contact"-Geometrie.	14
2.13	Schematische Ausgangs- und Transferkennlinien bei verschiedenen Gatespannungen.	15
2.14	Schematische Darstellung der Ladungsträgerdichte eines Transistors.	16
2.15	Geometrie des Transistorkanals mit den zur Berechnung der Ladungsträgerdichte relevanten Größen.	17
2.16	a) Wurzit Struktur des Zinkoxids [44] und b) die dazugehörige Bandstruktur im k-Raum [45].	18
2.17	Strukturformel der Tetracen Verbindung 5,7,8,9,10,12-Hexafluor-2,3-diphenylpyrazino [2,3-b] phenazin, abgekürzt HFDPPP	19
2.18	Strukturformel des kommerziell erworbenen organischen n-Typ-Halbleiters PDIF-CN ₂ von Polyera.	20
2.19	Strukturformeln der, in dieser Arbeit, nicht verwendeten organischen Materialien: a) DPNC, b) FPNC, c) DPPP und d) FPPP	20

2.20 HOMO/LUMO-Lagen der verwendeten organischen Moleküle sowie die Leitungsband und Valenzbandkante der ZnO(NP).	21
2.21 Schematischer Aufbau einer Thermogravimetrischen Analyse mit gekoppeltem Massenspektrometer.	22
2.22 Schematische Darstellung eines Raster-Kraft-Mikroskops.	24
2.23 Schematische Darstellung eines Sekundär-Elektronen-Mikroskops [60].	24
2.24 Schematische Darstellung der Generation von a) Sekundär-Elektronen(SE) und b) charakteristischer Röntgenstrahlung unter dem Beschuss von Primär Elektronen in einem SEM.	25
2.25 Schematische Darstellung eines UV/VIS-Spektrometers.	26
2.26 Schematische Energiebilanz für die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie.	27
2.27 Spektrum einer UPS-Messung.	27
3.1 Dispersion der ZnO(NP) in Methanol.	30
3.2 Schematischer Aufbau der Gradientensublimation.	31
3.3 Ergebnis einer Gradientensublimation von Tetracen nach der ersten und nach der zweiten Sublimation.	32
3.4 Schematische Darstellung eines Diodensubstrats.	34
3.5 Bauteilgeometrie der Fraunhofer Transistoren.	35
3.6 Schematische Zeichnung der Messkammer mit Gaszufluss.	36
4.1 TGA Messungen an ZnO(NP) aus MeOH-Dispersion nach verschiedenen Waschschritten.	38
4.2 TGA-Messungen an ZnO(NP) dispergiert in verschiedenen Dispersionsmedien.	38
4.3 XRD-Messungen an ZnO(NP)-Pulver.	40
4.4 Vergrößerte Darstellung des 102-Reflex aus dem Röntgendiffraktogramm in Abb. 4.3 mit zugehörigem Gauß-Fit (rot). Als Röntgenquelle diente Molybdän mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$	40
4.5 DLS Messungen der ZnO(NP).	41
4.6 SEM-Messung einer Schicht mit stäbchenförmigen ZnO(NP).	42
4.7 SEM-Messung einer Schicht mit kugelförmigen ZnO(NP)	43
4.8 AFM-Messungen der ZnO(NP)-Schicht.	44
4.9 Linienprofile des in Abb. 4.8 gekennzeichneten ZnO(NP) aufgenommen mittels AFM.	44
4.10 UV/VIS-Messungen der ZnO(NP) in MeOH-Lösung.	45
4.11 Übersichtsspektrum der XPS-Messungen an einer ZnO(NP)-Schicht.	47
4.12 Sekundärelektronenkante der ZnO(NP)-Schicht gemessen mit UPS.	48
4.13 Bandstruktur der ZnO(NP).	48
4.14 Energieniveaus der Diodenmaterialien a) vor Kontakt und b) in Kontakt miteinander.	49
4.15 I-U-Kennlinien der Au ZnO Al-Dioden. Aluminium als Rückkontakt führt zu Kurzschlüssen und zu keinen auswertbaren Dioden-Kennlinien.	50
4.16 I-U-Kennlinie einer Al ZnO(SP) Au-Diode.	51

4.17 I-U-Kennlinien der Al ZnO(NP) Au-Dioden.	52
4.18 Energiediagramm mit dielektrischer Al ₂ O ₃ -Grenzschicht a) vor Kontakt und b) im Kontakt.	53
4.19 I-U-Kennlinie einer Au ZnO(NP) Au-Diode.	54
4.20 SEM-Aufnahme des Querschnittes der ZnO(SP) Diode.	54
4.21 SEM-Aufnahme des Querschnittes der ZnO(NP)-Diode.	55
4.22 AFM-Messung der ZnO(SP)- und der ZnO(NP)-Schicht.	56
4.23 Vergleich zweier Linienprofile, gemessen mit AFM an ZnO(SP)- und ZnO(NP)-Schichten.	56
4.24 Ausschnitt der energetischen Lagen an der Al Al ₂ O ₃ ZnO(SP) Grenzflächen mit ΔE als dem energetischen Abstand zwischen der Austrittsarbeit des Al und dem Leitungsband des ZnO(SP)	57
4.25 Ausschnitt der energetischen Lagen an der ZnO(SP) Au-Grenzfläche.	58
4.26 Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Al ₂ O ₃ Poren-Barriere in Abhängigkeit von der Entfernung x von dem ZnO(NP)-Kontaktpunkt.	60
4.27 Schematische Feldüberhöhung an Spitzen der oberen Au-Elektrode	61
4.28 Darstellung einer Rechteckbarriere.	61
4.29 Fowler-Nordheim-Auftragung der Al Al ₂ O ₃ /Poren ZnO(NP)-Messdaten bei negativer Spannung.	62
4.30 a) Aufbau der ZnO(NP)-Diode und b) Verteilung der Ladungsträgerdichte ρ in den einzelnen Schichten.	63
4.31 Vergleich der Energiebanddiagramme a) der ZnO(SP)-basierten und b) der ZnO(NP)-basierten Diode.	65
4.32 Banddiagramm der Al Al ₂ O ₃ ZnO Au-Diode bei unterschiedlichen Spannungen.	66
4.33 I-U-Kennlinien von ZnO(NP)-Dioden mit unterschiedlichen ZnO-Schichtdicken.	67
4.34 Transferkennlinien eines ZnO(NP) Transistors mit 1, 2 und 3 ZnO(NP)-Schichten.	68
4.35 Ausgangskennlinien eines ZnO(NP) Transistors mit 1, 2 und 3 ZnO(NP)-Schichten.	69
4.36 SEM-Messungen von 1 und 2 ZnO(NP)-Schichten auf strukturiertem SiO ₂	71
4.37 Transferkennlinien eines ZnO(NP)-Transistors bei unterschiedlichen Nachbehandlungstemperaturen.	71
4.38 Wurzel-Auftragung des, in Abb. 4.37 gezeigten, ZnO(NP)-Transistors bei unterschiedlichen Nachbehandlungstemperaturen. Der Transistor wurde mit zwei Schichten der MeOH-basierten Dispersion hergestellt.	72
4.39 Schematischer Verlauf der Schichtbildung bei einem ZnO(NP)-basiertem TFT.	73
4.40 Ausgangskennlinien der Transistoren aus MeOH-basierter Dispersion mit unterschiedlichen Nachbehandlungstemperaturen.	75
4.41 Transferkennlinien eines ZnO(NP)-Transistors bei verschiedenen Sauerstoff-Drücken.	76
4.42 Wurzelkennlinien eines ZnO(NP)-Transistors bei verschiedenen Sauerstoff-Drücken.	77
4.43 Ausgangskennlinien des ZnO(NP)-Transistors bei unterschiedlichen Sauerstoff-Drücken.	78
4.44 Strom durch den Transistor-Kanal bei Abpumpen der Atmosphäre	79

4.45 Schematische Darstellung des reversiblen Adsorptions/Desorptions-Prozesses von Sauerstoff an der ZnO(NP)-Oberfläche.	81
4.46 Transferkennlinien von wasserbasierten ZnO(NP)-Transistoren.	82
4.47 Schematische Darstellung des Mechanismus der dissoziativen Adsorption und dem Einfluss der Temperatur bei wasserbasierten ZnO(NP).	84
4.48 Ausgangskennlinien von ZnO(NP)-Transistoren, dispergiert in Wasser und bei unterschiedlichen Ausheiztemperaturen.	85
4.49 Transferkennlinien der Transistoren aus Chloroform-basierter ZnO(NP)-Dispersion bei unterschiedlichen Ausheiztemperaturen.	87
4.50 Transferkennlinien der Transistoren aus CH ₂ Cl ₂ -basierter ZnO(NP)-Dispersion bei unterschiedlichen Ausheiztemperaturen.	87
4.51 Transferkennlinien von ZnO(NP)-Transistoren. Der MeOH-Dispersion wurden, vor dem Beschichtungsprozess, 10 % HCl zugegeben.	89
4.52 Transferkennlinien von ZnO(NP)-Transistoren. Der MeOH-Dispersion wurden, vor dem Beschichtungsprozess, 10 % HCl zugegeben.	90
4.53 Transferkennlinien von ZnO(NP)-Transistoren. Der MeOH-Dispersion wurden vor dem Beschichtungsprozess unterschiedliche Konzentrationen HCl zugegeben.	91
4.54 Simulierte Transferkennlinien mit unterschiedlichen Werten für die Schwellspannung U_{th}	91
4.55 UV/VIS-Messungen von ZnO(NP) bei der Zugabe von verschiedenen HCl-Konzentrationen.	92
4.56 Transferkennlinien von ZnO(NP)-Transistoren. Der MeOH-Dispersion wurden, vor dem Beschichtungsprozess, unterschiedliche Konzentrationen KCl zugegeben.	93
4.57 UV/VIS-Messungen von ZnO(NP) bei der Zugabe von verschiedenen KCl-Konzentrationen.	94
4.58 SEM-Bilder von ZnO(NP)-Schichten, hergestellt aus MeOH- und Chloroform-basierter Disperion.	95
4.59 Schematische Darstellung des Mechanismus der Chlor-Dotierung.	96
4.60 Ausgangs- und Transferkennlinien der PDIF-CN ₂ -basierten Transistoren.	98
4.61 Schichtaufbau der organischen n-Typ Transistoren mit HFDPPP.	99
4.62 Transistorcharakteristik der HFDPPP-basierten Transistoren. In a) sind die Ausgangskennlinien und in b) sind die Transferkennlinien gezeigt.	99
4.63 Transferkennlinien der Transistoren aus verschiedenen Mischungen von MeOH-basierten ZnO(NP) mit dem, in Chloroform gelöst, organischen Halbleiter.	100
4.64 Transferkennlinien der MeOH-basierten ZnO(NP)-Transistoren infiltriert mit dem organischen Halbleiter PDIF-CN ₂ auf Fraunhofer-Substraten.	102
4.65 Transferkennlinien der MeOH-basierten ZnO(NP)-Transistoren infiltriert mit Chloroform bzw. HFDPPP (gelöst in Chloroform).	103

Tabellenverzeichnis

3.1	Sublimationsparameter der organischen Moleküle	31
3.2	Reinigung der Substrate, jeder Schritt wird 15 min lang im Ultraschallbad durchgeführt. .	33
4.1	Beweglichkeit, On/Off-Verhältnis und Einsatzspannung in Abhängigkeit von der ZnO(NP)-Schichtanzahl.	70
4.2	Beweglichkeit, On/Off-Verhältnis und Einsatzspannung eines ZnO(NP)-Transistors, gemessen bei verschiedenen Behandlungstemperaturen.	73
4.3	Beweglichkeit, On/Off-Verhältnis und Einsatzspannung der Transistoren mit in MeOH dispergierten ZnO(NP) bei verschiedenen Kammerdrücken. Der Transistor wurde aus zwei Schichten der MeOH-basierten Dispersion hergestellt, bei 250°C für 15 min unter N ₂ -Atmosphäre ausgeheizt und in die Messkammer eingebaut, die dann evakuiert wurde.	79
4.4	Beweglichkeit, On/Off-Verhältnis und Einsatzspannung der in Wasser dispergierten ZnO(NP)-Transistoren bei verschiedenen Behandlungstemperaturen.	83
4.5	Kenndaten der Infiltrierungsversuche	103



Verwendete Symbole und Abkürzungen

Φ	Austrittsarbeit	h	Planckkonstante
E_{vac}	Vakuumniveau	\hbar	Reduzierte Planckkonstante
E_F	Fermienergie	m^*	Effektive Masse
E_L	Leitungsbandkante	I	Strom
E_V	Valenzbandkante	U	Spannung
E_A	Elektronenaffinität	U_{bi}	"built-in"-Spannung
I_p	Ionisationspotential	μ	Mobilität
E_G	Bandlücke	U_G	Gatespannung
h^+	Löcher	U_{SD}	Source/Drain-Spannung
e^-	Elektronen	U_{th}	Schwellspannung
N_{eff}	Effektive Zustandsdichte	I_D	Drainstrom
k_B	Boltzmannkonstante	I_G	Gatestrom
T	Temperatur	C	Kapazität
n	Ladungsträgerdichte	σ	Elektrische Leitfähigkeit
Q	Elektrische Ladung	λ	Wellenlänge
Φ_B	Injektionsbarriere	Θ	Beugungswinkel
E	Elektrische Feldstärke	D_K	Diffusionskoeffizient
e	Elementarladung	η	Viskosität
ϵ_0	Dielektrische Feldkonstante	E_K	Kinetische Energie
ϵ_r	Relative Permittivität	R_a	Arithmetische Mittenrauheit
W_T	Tunnelwahrscheinlichkeit	ν	Phononenfrequenz
d	Schichtdicke/Barrierendicke	ρ	Ladungsdichte
		D	Dielektrische Verschiebung

ΔH_a	Bildungsenthalpie	IPMS	Fraunhoferinstitut für Photonische Mikroskopie
LED	Light Emitting Diode	SCLC	Raumladungsbegrenzte Ströme / Space-Charge-Limited Currents
ZnO	Zinkoxid	PVDF	Polyvinylidenfluorid
ZnO(NP)	Zinkoxid-Nanopartikel	ITO	Indium-Zinn-Oxid / Indium-Tin-Oxide
ZnO(SP)	Gesputtertes Zinkoxid	rpm	Umdrehungen pro Minute / Rounds Per Minute
TFT	Thin Film Transistors	PMMA	Polymethylmethacrylat
VB	Valenzbandkante	PI	Polyimid
LB	Leitungsbandkante	PET	Polyethylen-Tenaphthalate
oHL	organische Halbleiter	PEN	Polyethylen-Naphtalate
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	PES	Polyethersulfon
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	A	Kontaktfläche
HFDPPP	Hexafluor-Diphenylpyrazino- Phenazin	S	Source
TGA	Thermogravimetrische Analyse	D	Drain
XRD	Röntgendiffraktometrie	W	Kanalbreite
FWHM	Halbwertsbreite	L	Kanallänge
DLS	Dynamische Lichtstreuung	rms	Quadratische Mittenrauheit / Root-Mean-Square
AFM	Raster-Kraft-Mikroskopie / Atomic-Force-Microscopy	TCO	Transparente Leitfähige Oxide / Transparent-Conductive-Oxide
SEM	Raster-Elektronen-Mikroskopie / Scanning-Electron-Microscopy	THF	Tetrahydrofuran
UV/VIS	Absorptionsspektroskopie	CHCl₂	Chloroform
UPS	Ultraviolette- Photoelektronenspektroskopie	CH₂Cl₂	Dichlormethan
XPS	Röntgen- Photoelektronenspektroskopie	H₂O	Wasser
MeOH	Methanol	SiO₂	Siliziumdioxid
		Al₂O₃	Aluminiumoxid

Al	Aluminium	K⁺	Kalium-Kation
Au	Gold	HCl	Salzsäure
Ca	Kalzium		
Ag	Silber	AFM	Raster Kraft Mikroskop / Atomic Force Mikroskope
N₂	Stickstoff		
K	Kalium		



Literaturverzeichnis

- [1] J. Bardeen and W. Brattain, “The Transistor, A Semi-Conductor Triode,” *Physical Review Letters*, vol. 74, no. 2, p. 230, 1948.
- [2] J. Biard, E. Bonin, W. Carr, and G. E. Pittman, “GaAs Infrared source,” *Devices Meeting*, p. 96, 1962.
- [3] “<http://t3n.de/news/samsung-zeigt-ultraduennes-709406/>,” 2016.
- [4] J. W. Stouwdam and R. a. J. Janssen, “Red, green, and blue quantum dot LEDs with solution processable ZnO nanocrystal electron injection layers,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, p. 1889, 2008.
- [5] D. C. Olson, S. E. Shaheen, R. T. Collins, and D. S. Ginley, “The effect of atmosphere and ZnO morphology on the performance of hybrid poly(3-hexylthiophene)/ZnO nanofiber photovoltaic devices,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 44, pp. 16670–16678, 2007.
- [6] D. C. Olson, Y.-J. Lee, M. S. White, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, D. S. Ginley, J. A. Voigt, and J. W. Hsu, “Effect of ZnO processing on the photovoltage of ZnO/poly (3-hexylthiophene) solar cells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 26, pp. 9544–9547, 2008.
- [7] B. S. Mashford, T.-L. Nguyen, G. J. Wilson, and P. Mulvaney, “All-inorganic quantum-dot light-emitting devices formed via low-cost, wet-chemical processing,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 1, p. 167, 2010.
- [8] P. Mbule, T. Kim, B. Kim, H. Swart, and O. Ntwaeaborwa, “Effects of particle morphology of ZnO buffer layer on the performance of organic solar cell devices,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 112, pp. 6–12, 2013.
- [9] J. H. Jun, B. Park, K. Cho, and S. Kim, “Flexible TFTs based on solution-processed ZnO nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 20, p. 505201, dec 2009.
- [10] J. R. Sánchez-Perez, C. Boztug, F. Chen, F. F. Sudradjat, D. M. Paskiewicz, R. Jacobson, M. G. Lagally, and R. Paiella, “Direct-bandgap light-emitting germanium in tensilely strained nanomembranes,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, no. 47, pp. 18893–18898, 2011.
- [11] E. S. M. Goh, T. P. Chen, C. Q. Sun, and Y. C. Liu, “Thickness effect on the band gap and optical properties of germanium thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 2, 2010.
- [12] V. Srikant and D. Clarke, “On the optical band gap of zinc oxide,” *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 1998, p. 5447, 1998.

-
- [13] S. Sze, *Semiconductor Devices, Physics and Technology*. Wiley, New York, 1985.
- [14] K. Kimoto, G. Kothleitner, W. Grogger, Y. Matsui, and F. Hofer, "Advantages of a monochromator for bandgap measurements using electron energy-loss spectroscopy," *Micron*, vol. 36, no. 2, pp. 185–189, 2005.
- [15] S. K. Lai, "Interface trap generation in silicon dioxide when electrons are captured by trapped holes," *Journal of Applied Physics*, vol. 54, no. 5, pp. 2540–2546, 1983.
- [16] E. Vella, F. Messina, M. Cannas, and R. Boscaino, "Unraveling exciton dynamics in amorphous silicon dioxide: Interpretation of the optical features from 8 to 11 eV," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 83, no. 17, pp. 4–11, 2011.
- [17] R. H. French, "Electronic Band Structure of Al_2O_3 , with Comparison to AlON and AlN," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 3, pp. 477–489, 1990.
- [18] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, 1981.
- [19] A. Miller and E. Abraham, "Impurity conduction at low concentrations," *Physical Review*, vol. 120, no. 3, p. 745, 1960.
- [20] P. R. Emtage and J. J. O'Dwyer, "Richardson-Schottky Effect in Insulators," *Physical Review Letters*, vol. 16, no. 9, pp. 1964–1966, 1966.
- [21] V. Kumar and W. E. Dahlke, "Characteristics of Cr-SiO₂-nSi Tunnel Diodes," *Solid state Electronics*, vol. 20, pp. 143–152, 1977.
- [22] P. Stallinga, *Electrical Characterisation of Organic Electronic Materials and Devices*. Wiley, 2009.
- [23] K. C. Kao and W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*. 1981.
- [24] Ö. Güllü, Ş. Aydoğan, and A. Türüt, "Fabrication and electrical characteristics of Schottky diode based on organic material," *Microelectronic Engineering*, vol. 85, no. 7, pp. 1647–1651, 2008.
- [25] W. Xu, A. Chin, L. Ye, C. Z. Ning, and H. Yu, "Charge transport and trap characterization in individual GaSb nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 10, pp. 0–4, 2012.
- [26] M. E. Aydin and A. Türüt, "The electrical characteristics of Sn/methyl-red/p-type Si/Al contacts," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, no. 12, pp. 2875–2882, 2007.
- [27] S. Forrest, "Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques," *Chem. Rev.*, vol. 97, no. 6, pp. 1793–1896, 1997.
- [28] Z. Ahmad and M. H. Sayyad, "Extraction of electronic parameters of Schottky diode based on an organic semiconductor methyl-red," *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 41, no. 4, pp. 631–634, 2009.

-
- [29] S. M. El-Sayed, H. M. Abdel Hamid, and R. M. Radwan, "Effect of electron beam irradiation on the conduction phenomena of unplasticized PVC/PVA copolymer," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 69, no. 4, pp. 339–345, 2004.
- [30] T. B. Jomaa, L. Beji, A. Ltaeif, and A. Bouazizi, "The current-voltage characteristics of heterostructures formed by MEH-PPV spin-coated on n-type GaAs and n-type porous GaAs," *Materials Science and Engineering C*, vol. 26, no. 2-3, pp. 530–533, 2006.
- [31] N. F. Mott and R. W. Gurney, "Electronic Processes in Ionic Crystals," *Oxford University Press*, vol. 1st ed, 1940.
- [32] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*. McGraw-Hill Higher Education, 2003.
- [33] W. Shockley, "A Unipolar " Field-Effect " Transistor," *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, vol. 40, no. 11, pp. 1365–1376, 1952.
- [34] R. Schmechel, M. Ahles, and H. Von Seggern, "A pentacene ambipolar transistor: Experiment and theory," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 8, 2005.
- [35] J. Waters, "Efficacy of Oxide of Zinc in Laryngismus Stridulus," *Provincial Medical and Surgical Journal*, 1841.
- [36] E. E. Hahn, B. R. Russel, and P. H. Miller, "Conductivity of Sintered and Single Crystals of Zinc Oxide Semiconductors," *Physical Review*, vol. 75, no. 10, p. 1631, 1949.
- [37] D. A. Melnick, "The Photoconduction of Zinc Oxide Semiconductor - An Oxygen Adsorption Process," *Physical Review*, vol. 94, no. 5, p. 1438, 1954.
- [38] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. a. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.
- [39] M. G. Nair, M. Nirmala, K. Rekha, and A. Anukaliani, "Structural, optical, photo catalytic and antibacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles," *Materials Letters*, vol. 65, no. 12, pp. 1797–1800, 2011.
- [40] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Rep Prog Phy*, vol. 72, no. 12, p. 126501, 2009.
- [41] B. Carlson, K. Leschkies, E. S. Aydil, and X.-Y. Y. Zhu, "Valence band alignment at cadmium selenide quantum dot and zinc oxide (10 $\bar{1}$ 0) interfaces," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 22, pp. 8419–8423, 2008.
- [42] K. Jacobi, G. Zwicker, and A. Gutmann, "Work Function , Electron Affinity and Band Bending of Zinc Oxide Surfaces," *Surface Science*, vol. 141, pp. 109–125, 1984.

-
- [43] H. Moormann, D. Kohl, and G. Heiland, "Workfunktion and Band Bending on Clean Cleaved Zinc Oxide Surfaces," *Surface Science*, vol. 80, pp. 261–264, 1979.
- [44] Y. Q. Fu, J. K. Luo, X. Y. Du, a. J. Flewitt, Y. Li, G. H. Markx, a. J. Walton, and W. I. Milne, "Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 143, no. 2, pp. 606–619, 2010.
- [45] X. Wu, J. Lee, V. Varshney, J. L. Wohlwend, A. K. Roy, and T. Luo, "Thermal Conductivity of Wurtzite Zinc-Oxide from First-Principles Lattice Dynamics – a Comparative Study with Gallium Nitride," *Scientific Reports*, vol. 6, no. October 2015, p. 22504, 2016.
- [46] W. S. Wong and A. Salleo, *Flexible Electronics: Materials and Applications*. Springer Verlag, 2009.
- [47] N. Kolmer-Anderl, *N-Heteroacene als funktionale Halbleiter in anorganisch-organischen Feldeffekttransistoren*. PhD thesis, TU Darmstadt, 2014.
- [48] W. F. Hemminger and H. K. Cammenga, "Methoden der thermischen Analyse," vol. 4, pp. 7–23, 1990.
- [49] H. K. Cammenga and M. Epple, "Grundlagen der Thermischen Analysetechniken und ihre Anwendungen in der präparativen Chemie," *Angew. Chem.*, vol. 107, pp. 1284–1301, 1995.
- [50] W. Friedrich, P. Knipping, and M. von Laue, "Sitzungsberichte der Königlichen Akademi der Wissenschaften," *Mathematische-Physische Klasse*, vol. 42, pp. 303–322, 1912.
- [51] W. Friedrich, P. Knipping, and M. von Laue, "Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen," *Annalen der Physik*, vol. 346, no. 10, pp. 971–988, 1913.
- [52] D. Meschede, *Gerthsen Physik*. Springer Verlag, 2015.
- [53] P. Scherrer, "Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, pp. 387–409, Springer, 1912.
- [54] L. Rayleigh, "On the electromagnetic theory of light," *Phil. Mag.*, vol. 12, no. February, pp. 81–101, 1881.
- [55] J. T. Edward, "Molecular Volumes and the Stokes Einstein Equation," *Journal of Chemical Education*, vol. 47, no. 4, pp. 261–270, 1970.
- [56] G. Binnig and H. Rohrer, "Scanning Tunneling Microscopy," *Surface Science*, vol. 126, pp. 236–244, 1983.
- [57] G. Binnig, "Atomic Force Microscope," *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, 1986.
- [58] "<https://de.wikipedia.org/wiki/Rasterkraftmikroskop>."

-
- [59] M. Knoll and E. Ruska, "Das Elektronenmikroskop.," *Mitteilung aus dem Hochspannungslaboratorium der TU Berlin*, vol. 318, pp. 318–339, 1932.
- [60] U. Haas, *Physik für Pharmazeuten und Mediziner: Ein Lehrbuch für alle Studierenden mit Physik als Nebenfach*. Wiss. Verlag-Ges., 2002.
- [61] "[http://www.uni-bielefeld.de/chemie/lehre/basispc/media/Spektrometer/.](http://www.uni-bielefeld.de/chemie/lehre/basispc/media/Spektrometer/)"
- [62] D. J. O'Conner, B. A. Sexton, and R. S. C. Smart, *Surface Analysis Methods in Materials Science*. Springer Verlag, 1992.
- [63] B. W. D'Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, and M. E. Thompson, "Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 6, no. 1, pp. 11–20, 2005.
- [64] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. Springer Verlag, 1995.
- [65] T. Marx, B. Hynek, and V. Wege, "Process for preparing spherical zinc oxide particles," 2004.
- [66] E. J. Feldmeier, *Ambipolare Feldekttransistoren mit spannungsabhängiger Emissionsfarbe*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [67] W. Xie, Z. Gao, W. P. Pan, D. Hunter, A. Singh, and R. Vaia, "Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium Montmorillonite," *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 9, pp. 2979–2990, 2001.
- [68] T.-Q. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani, and M. Kato, "Preparation of spherical fine ZnO particles by using spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques," *Journal of Materials Science*, vol. 21, pp. 3698–3702, 1986.
- [69] H. Y. P. Yang S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H.-J. Choi,, "Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties," *Advanced Functional Materials*, vol. 12, no. 5, pp. 323–331, 2002.
- [70] S. Mahamuni, K. Borgohain, B. S. Bendre, V. J. Leppert, and S. H. Risbud, "Spectroscopic and structural characterization of electrochemically grown ZnO quantum dots," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 5, p. 2861, 1999.
- [71] D. Jassby, J. Farner Budarz, and M. Wiesner, "Impact of aggregate size and structure on the photocatalytic properties of TiO₂ and ZnO nanoparticles," *Environmental Science and Technology*, vol. 46, no. 13, pp. 6934–6941, 2012.
- [72] C.-C. Huang, R. S. Aronstam, D.-R. Chen, and Y.-W. Huang, "Oxidative stress, calcium homeostasis, and altered gene expression in human lung epithelial cells exposed to ZnO nanoparticles," *Toxicology in vitro*, vol. 24, pp. 45–55, 2009.

-
- [73] M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret, "Room-temperature organometallic synthesis of soluble and crystalline ZnO nanoparticles of controlled size and shape.," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 42, pp. 5321–4, nov 2003.
- [74] K. M. Kim, T. H. Kim, H. M. Kim, H. J. Kim, G. H. Gwak, S. M. Paek, and J. M. Oh, "Colloidal behaviors of ZnO nanoparticles in various aqueous media," *Toxicology and Environmental Health Sciences*, vol. 4, no. 2, pp. 121–131, 2012.
- [75] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik*. Springer Verlag, 7 ed., 2008.
- [76] L. Armelao, M. Fabrizio, S. Gialanella, and F. Zordan, "Sol – gel synthesis and characterisation of ZnO-based nanosystems," *Thin Solid Films*, pp. 90–96, 2001.
- [77] X. Pengshou, S. Yuming, S. Chaoshu, X. Faqiang, and P. Haibin, "Electronic structure of ZnO and its defects," *Science in China Series A: Mathematics*, vol. 44, no. 9, pp. 1174–1181, 2001.
- [78] T. Tynell and M. Karppinen, "Atomic layer deposition of ZnO: a review," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 29, no. 4, p. 043001, 2014.
- [79] Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifert, and A. J. Heeger, "Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO film as an electron transport layer," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 14, pp. 1679–1683, 2011.
- [80] D. L. Young, T. J. Coutts, V. I. Kaydanov, A. S. Gilmore, and W. P. Mulligan, "Direct measurement of density of states effective mass and scattering parameter in transparent conducting oxides using second-order transport phenomena," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 18, no. 6, p. 2978, 2000.
- [81] P. Mundt, S. Vogel, K. Bonrad, and H. Von Seggern, "Inverse I-V Injection Characteristics of ZnO Nanoparticle-Based Diodes," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, no. 31, pp. 20168–20175, 2016.
- [82] H. B. Michaelson, "The Work function of the elements and its periodicity," *Journal of applied Physics*, vol. 48, no. 11, pp. 4729–4733, 1977.
- [83] A. Wan, J. Hwang, F. Amy, and A. Kahn, "Impact of electrode contamination on the α -NPD/Au hole injection barrier," *Organic Electronics*, vol. 6, pp. 47–54, feb 2005.
- [84] D. C. Look, G. C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong, S. B. Zhang, and K. Nordlund, "Evidence for native-defect donors in n-type ZnO," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 22, pp. 1–4, 2005.
- [85] D. C. Look and B. Claflin, "P-type doping and devices based on ZnO," *Physica Status Solidi (B)*, vol. 241, no. 3, pp. 624–630, 2004.

-
- [86] N. Cabrera and N. F. Mott, "Theory of the Oxidation of Metals," *REP. Prog. Phys.*, vol. 12, p. 163, 1949.
- [87] J. Evertsson, F. Bertram, F. Zhang, L. Rullik, L. R. Merte, M. Shipilin, M. Soldemo, S. Ahmadi, N. Vinogradov, F. Carla, J. Weissenrieder, M. Göthelid, J. Pan, A. Mikkelsen, J.-O. Nilsson, and E. Lundgren, "The thickness of native oxides on aluminum alloys and single crystals," *Applied Surface Science*, vol. 349, pp. 826–832, 2015.
- [88] C. W. Greeff and M. J. Graf, "Lattice Dynamics and the High Pressure Equation of State of Au," *Physical Review B*, vol. 69, no. August 2003, p. 054107, 2004.
- [89] N. Goswami and D. Kumar, "Structural and optical properties of unannealed and annealed ZnO nanoparticles prepared by a chemical precipitation technique," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 42, no. 5, pp. 1675–1682, 2010.
- [90] R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization*, vol. 9. Harvard University Press; Cambridge, Massachusetts, 1961.
- [91] R. Fowler and L. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electric Fields," *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 119, no. 781, pp. 173—181, 1928.
- [92] J. M. Beebe, B. Kim, J. W. Gadzuk, C. D. Frisbie, and J. G. Kushmerick, "Transition from direct tunneling to field emission in metal-molecule-metal junctions," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 2, pp. 1–4, 2006.
- [93] M. Lenzlinger and E. Snow, "Fowler Nordheim Tunneling into Thermally Grown SiO₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 1, p. 278, 1969.
- [94] M. W. Allen, P. Miller, R. J. Reeves, and S. M. Durbin, "Influence of spontaneous polarization on the electrical and optical properties of bulk, single crystal ZnO," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 6, pp. 10–13, 2007.
- [95] G. Wang, "Poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors with high dielectric constant gate insulator," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 1, p. 316, 2004.
- [96] M. H. Cho, Y. S. Roh, C. N. Whang, K. Jeong, H. J. Choi, S. W. Nam, D. H. Ko, J. H. Lee, N. I. Lee, and K. Fujihara, "Dielectric characteristics of Al₂O₃-HfO₂ nanolaminates on Si(100)," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 6, pp. 1071–1073, 2002.
- [97] L. G. Hector and H. L. Schultz, "The dielectric constant of air at radiofrequencies," *Journal of Applied Physics*, vol. 7, no. 4, pp. 133–136, 1936.
- [98] H. Jaffe and D. A. Berlincourt, "Piezoelectric Transducer materials," *Proceedings of the IEEE*, vol. 53, no. 10, pp. 1372–1386, 1965.

-
- [99] D. E. Walker, M. Major, M. B. Yazdi, A. Klyszcz, M. Haeming, K. Bonrad, C. Melzer, W. Donner, and H. V. Seggern, "High Mobility Indium Zinc Oxide Thin Film Field-Effect Transistors by Semiconductor Layer Engineering," *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012.
- [100] K. K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R. L. Peterson, T. Leedham, J. Rickard, and H. Sirringhaus, "Low-temperature, high-performance solution-processed metal oxide thin-film transistors formed by a 'sol-gel on chip' process.," *Nature materials*, vol. 10, pp. 45–50, jan 2011.
- [101] M. Mazaheri, A. M. Zahedi, and S. K. Sadrnezhad, "Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: Effect of temperature on densification and grain growth," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 1, pp. 56–63, 2008.
- [102] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, and H. von Seggern, "Light-emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film.," *Physical review letters*, vol. 91, no. 15, p. 157406, 2003.
- [103] Z. Fan and J. G. Lu, "Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties.," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 5, pp. 1561–73, oct 2005.
- [104] G. Heiland, "Zur Theorie der Anreicherungsrandschicht an der Oberfläche von Halbleitern," *Zeitschrift für Physik*, vol. 148, no. 1, pp. 28–33, 1957.
- [105] G. Heiland, "Photoconductivity of Zinc Oxide as a Surface Phenomenon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 22, pp. 227–234, 1961.
- [106] G. Heiland, E. Mollwo, and F. Stöckmann, "Electronic processes in zinc oxide," *Solid state physics*, vol. 8, pp. 191–323, 1959.
- [107] G. Heiland, "Die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen.," *Zeitschrift für Physik*, vol. 142, pp. 415–432, 1955.
- [108] F. Stöckmann, "Zum Einfluss von Randschichten auf die Photoleitung," *Zeitschrift für Physik*, vol. 146, pp. 407–422, 1956.
- [109] R. Collins and D. Thomas, "Photoconduction and Surface Effects with Zinc Oxide Crystals," *Physical Review*, vol. 112, no. 2, p. 388, 1958.
- [110] J. Lagowski, E. S. Sproles, and H. C. Gatos, "Quantitative study of the charge transfer in chemisorption; Oxygen chemisorption on ZnO," *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 8, pp. 3566–3575, 1977.
- [111] Y. Takahashi, M. Kanmori, A. Kondoh, H. Minoura, and Y. Ohya, "Photoconductivity of Ultrathin Zinc Oxide Films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, pp. 6611–6615, 1994.
- [112] Q. H. Li, Q. Wan, Y. X. Liang, and T. H. Wang, "Electronic transport through individual ZnO nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 22, pp. 4556–4558, 2004.

-
- [113] S.-J. Chang, T.-J. Hsueh, C.-L. Hsu, Y.-R. Lin, I.-C. Chen, and B.-R. Huang, "A ZnO nanowire vacuum pressure sensor," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 095505, 2008.
- [114] Y. Jin, J. Wang, B. Sun, J. C. Blakesley, and N. C. Greenham, "Solution-processed ultraviolet photodetectors based on colloidal ZnO nanoparticles," *Nano Letters*, vol. 8, no. 6, pp. 1649–1653, 2008.
- [115] K. Bandopadhyay and J. Mitra, "Zn interstitials and O vacancies responsible for n-type ZnO: what do the emission spectra reveal?," *RSC Advances*, vol. 5, no. February, pp. 23540–23547, 2015.
- [116] A. Janotti and C. G. Van De Walle, "Oxygen vacancies in ZnO," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 12, pp. 1–3, 2005.
- [117] M. W. Allen and S. M. Durbin, "Influence of oxygen vacancies on Schottky contacts to ZnO," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 12, pp. 90–93, 2008.
- [118] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, "Residual Native Shallow Donor in ZnO," *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 12, pp. 2552–2555, 1999.
- [119] K. Young-Sung and C. H. Park, "Rich Variety of Defects in ZnO via an Attractive Interaction between O Vacancies and Zn Interstitial: Origin of n-Type Doping," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 086403, 2009.
- [120] P. Agoston, K. Albe, R. M. Nieminen, and M. J. Puska, "Intrinsic n-type behavior in transparent conducting oxides: A comparative hybrid-functional study of In₂O₃, SnO₂, and ZnO," *Physical Review Letters*, vol. 103, no. 24, pp. 1–4, 2009.
- [121] L. Liu, Z. Mei, A. Tang, A. Azarov, A. Kuznetsov, Q.-K. Xue, and X. Du, "Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO," *Physical Review B*, vol. 93, no. 23, p. 235305, 2016.
- [122] S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, "Intrinsic n -type versus p -type doping asymmetry and the defect physics of ZnO," *Physical Review B*, vol. 63, no. 7, p. 075205, 2001.
- [123] A. Janotti and C. G. Van De Walle, "Native point defects in ZnO," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 76, no. 16, pp. 1–22, 2007.
- [124] H. Noei, H. Qiu, Y. Wang, E. Löffler, C. Wöll, and M. Muhler, "The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy," *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 10, no. 47, pp. 7092–7097, 2008.
- [125] K. Bonrad, M. Rehahn, N. Anderl, and P. Mundt, "Fluorine-substituted n-heterotetracenes, their production and their use," 2015.
- [126] L. Roth and U. Weller, "Gefährliche Chemische Reaktionen," *ecomede Verlag*.
- [127] Roth, Rupp, and Wißfeld, "Chlorierte Kohlenwasserstoffe," *ecomede Sicherheit*, 2010.

-
- [128] M. Daunderer, *Klinische Toxikologie*. 2002.
- [129] J. Pankove and N. Johnson, "Chapter 1 Introduction to Hydrogen in Semiconductors," *Semiconductors and Semimetals*, vol. 34, pp. 1–15, 1991.
- [130] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, and P. G. Baranov, "Hydrogen: a relevant shallow donor in zinc oxide.," *Physical review letters*, vol. 88, no. 4, p. 045504, 2002.
- [131] L. Y. Chen, W. H. Chen, J. J. Wang, F. C. N. Hong, and Y. K. Su, "Hydrogen-doped high conductivity ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 23, pp. 5628–5630, 2004.
- [132] T. Tchelidze, E. Chikoidze, O. Gorochov, and P. Galtier, "Perspectives of chlorine doping of ZnO," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 24 SPEC. ISS., pp. 8744–8747, 2007.
- [133] E. Chikoidze, M. Modreanu, V. Sallet, O. Gorochov, and P. Galtier, "Electrical properties of chlorine-doped ZnO thin films grown by MOCVD," *Physica Status Solidi A-applications and Materials Science*, vol. 205, no. 7, pp. 1575–1579, 2008.
- [134] J. Rousset, E. Saucedo, and D. Lincot, "Extrinsic doping of electrodeposited zinc oxide films by chlorine for transparent conductive oxide applications," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 3, pp. 534–540, 2009.
- [135] J. Rousset, E. Saucedo, K. Herz, and D. Lincot, "High efficiency CIGS-based solar cells with electrodeposited ZnO:Cl as transparent conducting oxide front contact," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, pp. 537–546, 2011.
- [136] J.-J. Chen, F. Ren, D. P. Norton, S. J. Pearton, a. Osinsky, J. W. Dong, and S. N. G. Chu, "Diffusion-Controlled Selective Wet Etching of ZnCdO over ZnO," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, no. 12, p. G359, 2005.
- [137] S. Pearton, J. Chen, W. Lim, F. Ren, and D. Norton, "Wet Chemical Etching of Wide Bandgap Semiconductors-GaN, ZnO and SiC S.J.," *ECS Transactions*, vol. 6, no. 2, pp. 501–512, 2007.
- [138] M. Grouchko, A. Kamyshny, C. F. Mihailescu, D. F. Anghel, and S. Magdassi, "Conductive inks with a "built-in" mechanism that enables sintering at room temperature," *ACS Nano*, vol. 5, no. 4, pp. 3354–3359, 2011.
- [139] P. L. Golas, S. Louie, G. V. Lowry, K. Matyjaszewski, and R. D. Tilton, "Comparative study of polymeric stabilizers for magnetite nanoparticles using ATRP," *Langmuir*, vol. 26, no. 22, pp. 16890–16900, 2010.
- [140] L.-l. Chua, J. Zaumseil, J.-f. Chang, and E. C. Ou, "General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors," *Nature*, vol. 434, no. March, pp. 194–199, 2005.

-
- [141] V. V. Afanas'ev and A. Stesmans, "H-complexed oxygen vacancy in SiO₂: energy level of a negatively charged state," *Applied physics letters*, vol. 71, no. October 1997, pp. 3844–3846, 1997.
- [142] C. Piliago, D. Jarzab, G. Gigli, Z. Chen, A. Facchetti, and M. A. Loi, "High Electron Mobility and Ambient Stability in Solution-Processed Perylene-Based Organic Field-Effect Transistors," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 16, pp. 1573–1576, 2009.



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Professor Dr. Heinz von Seggern danke ich dafür, dass er mir die Möglichkeit gab, an diesem interessanten Thema in seinem Fachbereich zu arbeiten. Durch seine Diskussionsbereitschaft und kreativen Ideen hat er maßgeblich am Gelingen beigetragen.

Bei Professor Dr. Matthias Rehahn möchte ich mich nicht nur für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken, sondern auch für die konstruktive Zusammenarbeit an dem Thema "Organisch-Anorganische Hybridhalbleiter".

Ein großer Dank geht natürlich an die gesamte e-mat Arbeitsgruppe für die tolle Arbeitsatmosphäre und die "Jeder hilft jedem"-Mentalität. Danke daher an Andrea, Lorenz, Oli, Christian, Jörg, Yogi, Graham, Corinna und last but not least Tobi. Besonderer Dank gilt Dan, der mich in der ersten Zeit unter seine Fittiche genommen hat und mir die Angst vor dem Monster im Keller nahm sowie an Stefan, der viele Stunden im Labor verbrachte. Danke auch an unsere brasilianischen Gäste Ivan, Lucas und Greg, die mir beigebracht haben, wie man richtig grillt. Ein sehr großer Dank geht an Bernd, Gabi A., Helga und Sabine, ohne die wir PhD Studenten ganz schön aufgeschmissen wären. Und natürlich danke ich meinen diversen Zimmerkollegen Oili, Sergej, Elmar, Benedikt, Riitta und Lucas. Es hat immer Spaß gemacht mit euch. Danke auch an meine Kollegen aus dem TUD-MerckLab. Insbesondere an Klaus Bonrad für das Ermöglichen meiner Arbeit, sowohl an der Universität als auch in den Laboren des MerckLabs. Weiter danke ich Andreas, Marc, Alexander, Herr Hoffmann, Mareiki, Philipp und Dieter. Besonderer Dank gilt Nicole Kolmer-Anderl für die enge Zusammenarbeit an unserem Projekt, die super Synthese der Materialien und für die konstruktiven Diskussionen.

Als letztes möchte ich Freunden danken, die direkt, indirekt oder auch gar nicht dazu beigetragen haben, dass ich an diesen Punkt in meinem Leben gelangt bin. Vor allem den Jungs und Mädels von der Uni, den Jungs und Mädels außerhalb der Uni und natürlich der Loser WG.

Als letztes möchte ich meiner Familie danken, die mich immer unterstützt hat, und natürlich Melina. Danke.



Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Paul Adrian Mundt
Geburtsdatum: 29.11.1984
Geburtsort: Seeheim-Jugenheim, Hessen

Promotion

seit 09/2011 Dissertation:
*Dioden und Transistoren auf der Basis von nasschemisch
synthetisierten ZnO-Nanopartikeln*
Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften,
Fachbereich Material- und Geowissenschaften,
TU-Darmstadt.

Studium

12/2010 - 05/2011 Diplomarbeit:
Leuchtdioden auf zylindrischen Substraten
Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften,
Fachbereich Material- und Geowissenschaften,
TU-Darmstadt.

10/2005 - 5/2011 Studium der Materialwissenschaft an der TU-Darmstadt
Abschluss Diplom-Ingenieur

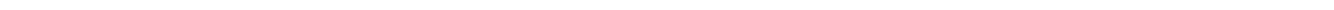
Zivildienst

9/2004 - 6/2005 Zivildienst in einer integrativen Kindertagesstätte
der Lebenshilfe in Darmstadt

Schulbildung

1995 - 2004 Gymnasium: Viktoriaschule Darmstadt
Abschluss Abitur

1991 - 1995 Grundschule: Christian-Morgenstern-Schule in Darmstadt



Publikationen

Veröffentlichungen

Paul Mundt, Stefan Vogel, Klaus Bonrad, Heinz von Seggern
Inverse I–V Injection Characteristics of ZnO Nanoparticle-Based Diodes
ACS Appl. Mater. Interfaces, 8 (31), pp 20168–20175, 2016.

Patente

Nicole Anderl, Paul Mundt, Mathias Rehan, Klaus Bonrad
Fluorsubstituierte n-heterotetracene, deren Herstellung und Verwendung
Veröffentlichungsnummer: WO2015064338 A1
Veröffentlichungsdatum: 15.05.2015

Nicole Anderl, Paul Mundt, Mathias Rehan, Klaus Bonrad
Functional binders for ZnO nanoparticles transistors
Anmeldenummer: DE 14003371.3
Anmeldedatum: 01.06.2014

Konferenzbeiträge

Influence of pH and ions on the transistor performance and topography of solution processed ZnO nanoparticles
Paul Mundt, Nicole Anderl, Stefan Vogel, Heinz von Seggern
Frühjahrstagung der Deutschen physikalischen Gesellschaft
Dresden im April 2014

Solution processed inorganic/organic hybrid thin films using zinc oxide nanoparticles and small molecules
Paul Mundt, Nicole Anderl, Heinz von Seggern
6th International Symposium on Flexible Organic Electronics
Thessaloniki, Griechenland im July 2013

Semiconducting thin films processed at low temperatures from unstabilized ZnO nanoparticles
Paul Mundt, Nicole Anderl, Heinz von Seggern
Frühjahrstagung der Deutschen physikalischen Gesellschaft
Regensburg im April 2013