

**Erzeugung von halbleitenden transparenten Zinkoxid-
Nanoschichten unter Atmosphärendruckverhältnissen durch
flammenpyrolytische Abscheidung**

**Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades**

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)



seit 1558

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Ing. Ivo Zunke
geboren am 09.11.1985 in Jena

Gutachter

1. Prof. Dr. Paul Seidel, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr.-Ing. Edda Rädlein, Technische Universität Ilmenau
3. Prof. Dr. Bernhard Holzapfel, Karlsruher Institut für Technologie

Tag der Disputation: 03.06.2014

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
Symbolverzeichnis	V
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	2
1.2 Zielsetzung	3
2 Physikalische, technologische und chemische Grundlagen	5
2.1 ZnO – ein transparent leitfähiges Oxid.....	5
2.1.1 Kristallstruktur und Aufbau von ZnO	5
2.1.1.1 Intrinsische Defekte	7
2.1.1.2 Dotierung von ZnO.....	8
2.1.1.3 Korngrenzen in ZnO	8
2.1.1.4 Gitterschwingungen in ZnO	9
2.1.2 Elektrische Eigenschaften	10
2.1.2.1 Elektrischer Transport	11
2.1.2.2 Streumechanismen.....	13
2.1.3 Optische Eigenschaften	13
2.1.3.1 Fundamentalabsorption	13
2.1.3.2 Absorption freier Ladungsträger	16
2.2 Herstellung von dünnen Schichten mittels Flammenpyrolyse	17
2.2.1 Grundlagen der CCVD	17
2.2.2 Chemische Prozesse	19
2.2.3 Technische Realisierung.....	22
2.2.4 Partikelwachstum in Flammen	23
2.2.5 Schichtwachstumsmodelle	25
3 Grundlagen der Analysemethoden	29
3.1 Statistische Versuchsplanung	29
3.1.1 Grundbegriffe	29
3.1.2 Auswertung von Versuchsplänen	31
3.1.3 Kontrollverfahren	32
4 Experimentelles	34
4.1 Schichtabscheidung mittels CCVD	34
4.2 Temperaturmessungen.....	35
4.3 Precursorauswahl.....	36

4.4	Statistische Versuchsplanung.....	36
4.5	Daten zu den verwendeten Untersuchungsverfahren.....	37
4.5.1	Schichtdickenmessung	37
4.5.2	Elektrische Charakterisierung	38
4.5.3	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	39
4.5.4	Spektroskopische Verfahren	39
4.5.5	Mikroskopische Verfahren.....	41
5	Schichtabscheidung von ZnO mittels CCVD	42
5.1	Wechselwirkungen zwischen Flamme und Substrat.....	42
5.2	Precursorauswahl	44
5.3	Ermittlung optimaler Parameter für leitfähige Schichten (DoE)	46
5.3.1	Schichtdicke	46
5.3.2	Schichtwiderstand	49
5.3.3	Optische Eigenschaften.....	53
6	Strukturanalyse.....	55
6.1	Chemische Struktur von Precursor und Schichten.....	56
6.1.1	Precursoruntersuchung.....	56
6.1.2	Chemische Struktur der ZnO-Schichten	57
6.2	Schichtmorphologie	63
6.3	Optische Eigenschaften der Schichten.....	70
6.4	Elektrische Eigenschaften	76
6.5	Schichtwachstum	82
6.5.1	Verfolgen des Schichtwachstums bei einer Substrattemperatur von 20 °C....	84
6.5.1.1	Schichtmorphologie	84
6.5.1.2	Optische Eigenschaften.....	88
7	Diskussion der Ergebnisse und Ausblick.....	94
8	Zusammenfassung.....	96
	Literaturverzeichnis	98
	Abbildungsverzeichnis.....	112
	Tabellenverzeichnis	113

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

Al_2O_3	Aluminiumoxid, Saphir
AACVD	engl.: aerosol assisted CVD
AFM	Rasterkraft-Mikroskopie
ALD	engl.: atomic layer deposition, Atomlagenabscheidung
ANOVA	engl.: analysis of variance, Varianzanalyse
APCVD	engl.: atmospheric pressure CVD
AZO	engl.: aluminum-doped zinc-oxide, aluminiumdotiertes Zinkoxid
BE	engl.: binding energy, Bindungsenergie
C	Kohlenstoff
C_2^\bullet	Kohlenstoff-Radikal
C_2H_4	Methylen
$\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$	Methyl-Radikal
$\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$	Propyl-Radikal
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Isopropanol
C_3H_8	Propan
CCVD	engl.: combustion CVD
Cd	Cadmium
CH_2	Ethen
CH_3	Methan
CH_3^\bullet	Ethyl –Radikal
CO	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlendioxid
Cr	Chrom
DEZ	Diethylzink
DLaTGS	deuterierter L-Alanin dotierter Triglycinsulfat-Detektor
DoE	engl.: design of experiments, statistische Versuchsplanung
DTA	Differenzthermoanalyse
DTGS	deuterierter Triglycinsulfat-Detektor
exp	Abkürzung für Exponentialfunktion
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FFT	engl.: fast Fourier transform, schnelle Fourier-Transformation
FIB	engl.: focused ion beam, fokussierten Ionenstrahl
FIR	fernes Infrarot
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
FTO, $\text{SnO}_2\text{:F}$	fluordotiertes Zinnoxid
FWHM	engl.: full width at half maximum, Halbwertsbreite
GD-OES	engl.: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, Glimmentladungsspektroskopie
GGA	engl.: generalized gradient approximation, Gradientennäherung

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

GL	Gauß-Lorentz-Modell zum Fitten von Messkurven
GVE	Gasversorgungseinheit
He	Helium
H•	Wasserstoff-Radikal
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
ITO, In ₂ O ₃ :Sn	engl.: indium tin oxide, zinndotiertes Indiumoxid
KBr	Kaliumbromid
LA	longitudinal akustisch
LDA	engl.: local density approximation, Lokale-Dichte-Näherung
LO	longitudinal optisch
MIR	mittleres Infrarot
Mn	Mangan
MOCVD	engl.: metallorganic CVD
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickoxid
O	Sauerstoff
O•	Sauerstoff-Radikal
OH•	Hydroxid-Radikal
PACVD	engl.: plasma assisted chemical vapor deposition
PECVD	engl.: plasma enhanced chemical vapor deposition
PLD	engl.: pulsed laser deposition
PVD	engl.: physical vapor deposition,
REM, SEM	Rasterelektronenmikroskopie, engl.: Scanning Electron Microscopy
Si	Silicium
SiO ₂	Siliciumdioxid
SiO _x	Siliciumoxid
STEM	engl.: scanning transmission electron microscope, Rastertransmissions- elektronenmikroskop
TA	transversal akustisch
TCO	engl.: transparent conducting oxide, transparent leitfähiges Oxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TO	transversal optisch
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
UV	ultraviolett
vis	engl.: visible, sichtbarer Spektralbereich
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
Zn	Zink
Zn(C ₂ H ₅) ₂	Diethylzink, als DEZ abgekürzt
Zn(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O	Zinknitrat Hexahydrat
ZnO	Zinkoxid

Symbole

(hkl)	Kristallflächen
$[hkl]$	Kristallrichtung
\vec{a}	Beschleunigung
a, \vec{a}_1	Gitterkonstante, Basisvektor der hexagonalen Einheitszelle
a_0	effektiver Bohrscher Radius
A^*	Vorfaktor zur Bestimmung der Bandlückenenergie
A_1	axiale Moden, raman- und infrarotaktiv
A_{Brenner}	Austrittsfläche des Brenners
A_V	Versuchszahl bei DoE
b	y-Achsenabschnitt einer Geraden
BSA	Brenner-Substrat-Abstand
c	Lichtgeschwindigkeit
cps	engl.: counts per seconds, Einheit zur Zählrate
c, \vec{c}_1	Gitterkonstante, Basisvektor senkrecht zur Basalebene
c_i	Modellkonstanten bei DoE
d	Schichtdicke
D	Diffusionskoeffizient
D_0	temperaturunabhängiger Faktor, der von den physikalischen Eigenschaften der Oberfläche und den betreffenden Materialien abhängt
DL	Durchlaufzahl
DoE	engl.: design of experiments, statistische Versuchsplanung
e	Elementarladung eines Elektrons
E	elektrisches Feld
E_1	planare Moden, raman- und infrarotaktiv
E_2	planare Moden, nur ramanaktiv
E_a	Aktivierungsenergie
E_A	Effekt des Faktors A
E_B	energetischen Barriere der Korngrenze
E_{cutoff}	charakteristische Energie bei UP-Spektren
E_d	Aktivierungsenergie für Diffusion
E_g	Bandlücke
E_{ph}	Photonenenergie
f	Kraftkonstante
\vec{F}	Kraft
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	reduzierte Plancksche Wirkungsquantum
I	Intensität
\vec{j}	Stromdichte
k	Wellenzahl, auch Kreiswellenzahl
k_B	Boltzmann-Konstante

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

K	Konstante des Arrheniusansatzes
L	Korngröße
M	Atommasse
m	Steigung einer Geraden
m_e	Masse eines Elektrons
m_e^*	effektive Masse eines Elektrons
n	Ladungsträgerdichte
N	Anzahl von ...
n_F	Zahl der Faktoren bei DoE
n_S	Anzahl an Stufen bei DoE
N_{Re}	Reynoldszahl
P6 ₃ mc	Raumgruppe, Bezeichnung nach Hermann-Mauguin Notation
$Q_{Luft, Propan, Precursor}$	Gas-Austrittsgeschwindigkeiten von Pressluft, Propan und Precursor
r	Bindungslänge
R	Gaskonstante
R, R_{\square}	Flächenwiderstand
R_a	Mittenrauwert
R_k	Kernrautiefe
R_{pk}	reduzierter Spitzenanteil
R_q, R_{RMS}	quadratische Rauheit, engl.: root mean square roughness
R_{vk}	reduzierte Riefentiefe
t	Zeit
T	Temperatur
t_r	Reaktionszeit
T_H	homologe Temperatur
T_M	Schmelztemperatur
T_{Sub}	Substrattemperatur
$T_{opt}, R_{opt}, A_{opt}$	Transmissions-, Reflexions-, Absorptionsgrad
V	Volumen
\vec{V}	Geschwindigkeit
V_{Sub}	Verfahrgeschwindigkeit der Substrate
V_X	engl.: vacancies, Leerstellen des Elements X
X_i	engl.: interstitials, Zwischengitteratom X
X_Y	engl.: antisites, Substitutionsatom X befindet sich auf Y-Gitterplatz
\bar{y}	mittlere Profilhöhe
$y_1 - y_8$	Qualitätsmerkmal der Einzelversuche bei DoE
y_i	Profilhöhe eines einzelnen Messpunktes
α	Absorptionskoeffizient
α_T, β_T	Temperaturkoeffizienten
β	Wachstumsexponent
δ	Deformationsschwingung
ε	dielektrische Feldstärke

ϵ_0	statische Dielektrizitätskonstante
ϵ_∞	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
θ	Winkel bei Röntgendiffraktometrie
θ_{KG}	Drehwinkel zur Charakterisierung einer Korngrenze
λ_p	Plasmawellenlänge
μ	Beweglichkeit
μ_{eff}	Ladungsträgermobilität
ν	Frequenz
$\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}$	asymmetrische, symmetrische Valenzschwingung
$\bar{\nu}_d$	Driftgeschwindigkeit
π	Kreiszahl, mathematische Konstante
ρ	spezifischer Widerstand
σ	Leitfähigkeit
τ	Impulsrelaxationszeit (Lebensdauer)
Φ	Austrittsarbeit
$\omega_{\text{OF}}, \omega_{\text{TO}}$	Wellenzahl von Phononenmoden (OF – Oberfläche, TO – transversal optisch)
ω_p	Plasmafrequenz

1 Einleitung

Zinkoxid (ZnO) ist ein sehr vielseitig einsetzbares Material. Beispielhaft lassen sich der Einsatz in Farben als Pigment, in medizinischen Produkten, wie Salben oder Pflastern als antibakteriell wirksamer Zusatz, in Sonnenschutzcremes als UV-Blocker und als Bestandteil in optoelektronischen Bauteilen anführen. Weitere Anwendungen lassen sich in Varistoren [1], Antireflexionsschichten und Gassensoren [2, 3] finden. Mit seinen halbleitenden Eigenschaften wird ZnO vorwiegend als transparentes leitfähiges Oxid (engl.: transparent conducting oxide, TCO) in Form von Elektrodenmaterial genutzt. Eine hauptsächliche Anwendung dabei sind beispielsweise Frontkontakte in Solarzellen [4].

In der Photovoltaik kommt den Dünnschichtsolarzellen durch den geringen Materialverbrauch zunehmende Bedeutung zu. Licht absorbierende Schichten werden auf kosteneffektiven Substraten, wie Glas oder Kunststoff, abgeschieden und ermöglichen damit insgesamt niedrige Herstellungskosten. Im Gegensatz zu den Wafertechnologien weisen diese Silicium-Dünnschicht-Solarzellen einen geringeren Wirkungsgrad auf. Deren Potential wird also auch in Zukunft neben der Verbesserung des Wirkungsgrades entscheidend von der besseren Materialnutzung und Kosteneffizienz abhängen. Ein Vorteil dieser Technologie im Vergleich zu den Solarmodulen aus Silicium-Wafern besteht in der Möglichkeit, flexible Substrate zu verwenden und damit weitere Anwendungsbereiche zu erschließen. Wichtiger Bestandteil dieser Dünnschichtzellen sind transparent leitfähige Oxide, die das Licht in die Silicium-Schicht einkoppeln und gleichzeitig den erzeugten Strom abführen. Eine hohe optische Transparenz im sichtbaren bis in den nahen infraroten Spektralbereich bei gleichzeitig hoher elektrischer Leitfähigkeit zeichnet vor allem zinndotiertes Indiumoxid (engl.: indium tin oxide, ITO) und aluminiumdotiertes Zinkoxid (engl.: aluminum-doped zinc-oxide, AZO, teilweise ZAO) aus. Eine zunehmend stärkere Bedeutung kommt dabei AZO zu, das die kostenintensiveren ITO-Beschichtungen ersetzt. Undotiertes ZnO würde auch mit einer hohen intrinsischen Dotierung, wie Sauerstoffleerstellen oder Zwischengitteratomen, aufgrund zu geringer Ladungsträgerdichte und der damit verbundenen geringen elektrischen Leitfähigkeit nicht als transparente Elektrode in Frage kommen [5, 6]. Für eine solche Anwendung sind dotierte Beschichtungen mit ihren niedrigen spezifischen Widerständen im Bereich von $10^{-3} - 10^{-5} \Omega\text{cm}$ erforderlich.

1.1 Motivation

Ausgehend vom Grundsatz der Wirtschaftlichkeit kann ein Ansatz zur weiteren Kostenreduktion die Änderung des Abscheideverfahrens für diese TCO-Schichten sein. Eine Vielzahl aufwändiger und kostenintensiver Verfahren, wie plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung (engl.: plasma enhanced / assisted chemical vapor deposition, PECVD / PACVD) [7], gepulste Laserdeposition (engl.: pulsed laser deposition, PLD) [8, 9], Kathodenzerstäubung (engl.: sputtern) [10, 11] und weitere spezialisierte Verfahren [12 - 17], die zum größten Teil unter Vakuum ablaufen, wurden zur Herstellung von ZnO-Schichten entwickelt. Um dichte und kristalline ZnO-Schichten zu erhalten sind Molekularstrahlepitaxie und metallorganische CVD (engl.: metallorganic CVD, MOCVD) besonders geeignet [18, 19]. Ansätze mit Verfahren, die auf einfacher Precursor-Versorgung basieren, sind beispielsweise aerosolunterstützte CVD (engl.: aerosol assisted CVD, AACVD) [20, 21], Atmosphärendruck-CVD (engl.: atmospheric pressure CVD, APCVD) [22], Sol-Gel-Verfahren [23, 24] oder Spraypyrolyse [25]. Mit diesen Verfahren ist es zum Teil sehr problematisch dotierte Schichten und insbesondere Schichten mit spezifischen Widerständen im Bereich von $10^{-4} \Omega\text{cm}$ herzustellen.

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz, ZnO-Schichten mit einem Verfahren herzustellen, das unter Atmosphärendruck-Bedingungen arbeitet, ist nicht neu, bietet aber zu den bekannten PVD-Prozessen einen entscheidenden Vorteil: Es kommt ohne Vakuumtechnik aus und wird an offener Atmosphäre betrieben. In der Literatur sind bisher nur statische Verfahren der Flammenpyrolyse (engl.: combustion CVD, CCVD), die den APCVD-Prozessen zugeordnet werden kann, zur akademischen Untersuchung von ZnO-Schichten bekannt [26 - 38]. Es werden feste Anordnungen von Brenner und Substrat beschrieben, die zum Teil mit Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen arbeiten. Diese Systeme setzen die Substrate über einen längeren Zeitraum dem direkten Flammenkontakt aus. Damit werden diese insbesondere thermisch erheblich belastet und großflächige homogene Schichtabscheidungen sind nicht möglich. Daher kam bei den hier vorgestellten Untersuchungen eine weiterentwickelte Variante dieses CCVD-Verfahrens zum Einsatz mit der es möglich ist, großflächige Beschichtungen durchzuführen. Zudem kann es als inline-Verfahren verwendet werden und auch temperaturempfindliche Substrate, wie Kunststoffe oder Textilien, können mit kurzen Kontaktzeiten beschichtet werden. Es ist zudem vergleichsweise kosteneffektiv, da es an offener Atmosphäre unter Atmosphärendruck arbeitet und im Vergleich zur herkömmlichen CVD keine Reaktions- oder Vakuumkammer benötigt [26].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf die bestehende Anlagentechnik der Forschungseinrichtung Innovent e.V. zurückgegriffen. Um das Verfahren für weitere Schichtsysteme zu

erschließen wurden bei Innovent e.V. Laboranlagen mit unterschiedlichen Konzepten [39, 40] aufgebaut, um diese Beschichtungstechnologie insbesondere für atypische APCVD-Schichtsysteme voranzutreiben und die Voraussetzungen für eine mögliche industriennahe Umsetzung zu schaffen.

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die grundsätzliche Möglichkeit der Abscheidung von ZnO-Schichten mit dem genannten CCVD-Verfahren materialwissenschaftlich untersucht werden. Die Mechanismen der Abscheidung nanoskaliger ZnO-Schichten auf unterschiedlichen Substraten und das physikalisch-technische Verständnis des Prozesses werden herausgestellt. Neben der chemischen Struktur sind vor allem die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten von großem Interesse. Der Einsatz verschiedener spektroskopischer und mikroskopischer Methoden sollen zur Aufklärung beitragen.

In dieser Arbeit wird der Einfluss verschiedener Anlagenparameter auf das Aufwuchsverhalten untersucht. Dazu werden in *Kapitel 2* die zum weiteren Verständnis wichtigsten physikalischen, technischen und chemischen Grundlagen des Materials ZnO und des verwendeten CCVD-Verfahrens geliefert. Die Grundlagen zu den Analysemethoden werden kurz in *Kapitel 3* abgehandelt und die Methode der statistischen Versuchsplanung vorgestellt. In *Kapitel 4* wird neben dem verwendeten CCVD-System die Durchführung der Temperaturmessungen, Precursorauswahl und statistischen Versuchsplanung beschrieben und zusätzlich eine Übersicht zu den Daten der verwendeten Analytik gegeben. Da sich die Flamme in direktem Kontakt mit den zu beschichtenden Substraten befindet, werden in *Kapitel 5* Überlegungen zur Wechselwirkung zwischen Flamme und Substratmaterialien aufgeführt. Von zentraler Bedeutung ist die Frage nach dem Einfluss des CCVD-Brenners auf die wachsenden Schichten. Daneben galt es zu klären, welche Precursorchemikalien für eine Schichtabscheidung geeignet sind um daraus einen Precursorstoff auszuwählen, der zur Abscheidung von ZnO-Schichten für die weiteren Untersuchungen genutzt werden soll. Es folgt das Finden optimaler Beschichtungsparameter für verschiedene Schichteigenschaften mittels statistischer Versuchsplanung. Die zum Teil komplexen Abhängigkeiten der Schichteigenschaften von den Abscheideparametern werden dargestellt. Eine zentrale Fragestellung ist darauf gerichtet, ob es möglich ist, ein Prozessfenster zu finden, mit dem leitfähige ZnO-Schichten mit diesem CCVD-Verfahren hergestellt werden können. Anhand dieser gefundenen optimalen Parameter werden in *Kapitel 6*, neben der chemischen Struktur der abgeschiedenen Schichten, die zum Teil in engem Zusammenhang zur Chemie des Precursors steht, die

morphologischen, optischen und elektrischen Eigenschaften der ZnO-Schichten in Abhängigkeit von den zuvor bestimmten wichtigsten Prozessparameter erläutert. Das Schichtwachstum wird beispielhaft anhand der Änderung der Morphologie und der optischen Eigenschaften charakterisiert. In den abschließenden *Kapiteln 7* und *8* werden die Ergebnisse im aktuellen wissenschaftlichen Kontext diskutiert, ein Ausblick zu weiterführenden Möglichkeiten gegeben und schließlich die Ergebnisse zusammengefasst.

Die Klärung dieser aufgeführten Fragestellungen soll zum Verständnis des Abscheidungsprozesses und den damit im Zusammenhang stehenden Schichteigenschaften beitragen. Dies soll die Grundlage für die in einem nächsten Schritt mögliche Dotierung dieser ZnO-Schichten liefern.

2 Physikalische, technologische und chemische Grundlagen

Dieses Kapitel beschreibt die physikalischen Grundlagen für ZnO-Schichten, die zum Verständnis der in den späteren Kapiteln dargestellten Ergebnisse dienen. Es wird ein Einblick in die strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften von ZnO gegeben und zum Verständnis auf wichtige Teilaspekte näher eingegangen. Abschließend erfolgt ein Überblick über die physikalischen und chemischen Prozesse zum in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsverfahren - der Flammenpyrolyse. Es wird zudem ein Einblick in die Wachstumsprozesse dünner Schichten gegeben.

2.1 ZnO – ein transparent leitfähiges Oxid

Zinkoxid gehört zur Klasse der transparenten und leitfähigen Oxide. Weitere bekannte Vertreter sind ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) und fluordotiertes Zinnoxid $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO). TCOs kommen in der Technik häufig bei optoelektronischen Anwendungen, wie Solarzellen, elektrochromen Fenstern, Dünnschichttransistoren und vor allem in Handys und ähnlichen Displays aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit und optischen Transparenz im sichtbaren Spektralbereich zum Einsatz [41 - 44].

2.1.1 Kristallstruktur und Aufbau von ZnO

Zinkoxid ist ein II-VI Halbleiter und besitzt als polymorphes Material die Eigenschaft, in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, in verschiedenen Gittertypen zu kristallisieren. Die auftretenden polymorphen Modifikationen sind Zinkblendestruktur (kubisch), Kochsalzstruktur (kubisch) und Wurtzitstruktur (hexagonal) [45]. Die Zinkblendestruktur kann nur auf kubischen Substraten [46, 47] und die Kochsalzstruktur unter hohen Drücken (> 10 GPa) [48] erhalten werden. Die unter normalen äußeren Wachstumsbedingungen auftretende stabile Phase ist die Wurtzitstruktur und wird daher nachfolgend näher vorgestellt.

Der Kristall besteht aus zwei sich durchdringenden hexagonal dichtest gepackten Untergittern mit je vier Atomen einer Sorte in der Einheitszelle. Die Zinkatome sind von vier Sauerstoffatomen in den Tetraederecken umgeben und die Sauerstoffatome ebenfalls. Diese für kovalente Bindungen typische Anordnung aus sp^3 -Hybridorbitalen zeigt den kovalenten Charakter der Bindung zwischen Zink und Sauerstoff. Daneben zeigt ZnO einen erheblichen Anteil ionischen Charakters aufgrund stark unterschiedlicher Elektronegativitäten beider Atomsorten. Eine schematische Abbildung der Struktur ist in Abbildung 2.1 gezeigt, in der

die Stapelfolge ABAB gut zu sehen ist. Die Struktur kann also damit auch als eine Anordnung von Doppellagen senkrecht zur c -Achse angesehen werden, wobei die einzelnen Lagen je aus Zink und Sauerstoff bestehen. Die Atome einer Lage sind mit drei Atomen der anderen Sorte kovalent gebunden. Die Doppelschichten sind dagegen untereinander pro Atom nur einfach gebunden. Als direkte Folge daraus ergibt sich die Bandstruktur von ZnO; das tiefste Leitungsband wird aus den unbesetzten $4s$ -Orbitalen der Zn^{2+} -, das oberste Valenzband aus den besetzten $2p$ -Orbitalen der O^{2-} -Ionen gebildet [49]. Durch die unterschiedlich starken Bindungen ergeben sich zwei polare Flächen: die Zinkfläche (0001) und die Sauerstofffläche $(000\bar{1})$. Die Wurtzitstruktur besitzt eine hexagonale Einheitszelle, die durch die beiden Gitterparameter a und c charakterisiert ist. Experimentell bestimmte Werte schwanken bei Raumtemperatur zwischen $a = 0,32475 - 0,32501$ nm und $c = 0,52042 - 0,52075$ nm [45]. Das ideale Kristallgitter zeichnet sich durch das Verhältnis $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ und der Zuordnung zur Raumgruppe $P6_3mc$ (nach Hermann-Mauguin Notation) aus.

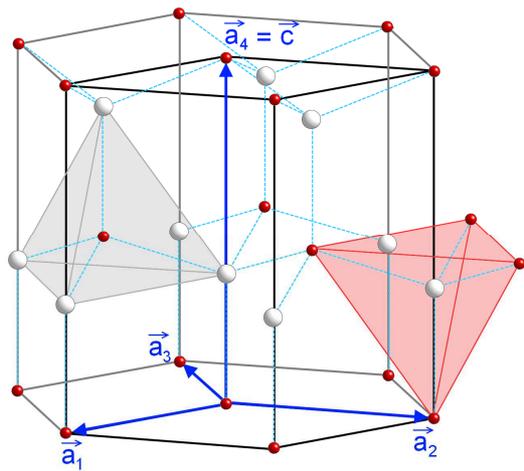


Abbildung 2.1: Kristallstruktur der hexagonalen Wurtzitstruktur von ZnO nach [50]. Die kleinen roten Kugeln repräsentieren Zn und die großen weißen Kugeln O. Die Einheitszelle mit Basisvektoren ist eingezeichnet und die tetraedische Koordination angedeutet.

Die Einheitszelle ist ebenfalls in Abbildung 2.1 dargestellt und wird durch die vier Basisvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 und $\vec{a}_4 = \vec{c}$ gebildet. Die Basalebene wird von den Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 mit einem Winkel von 120° zwischen ihnen aufgespannt. Die Hauptachse (\vec{c}) steht senkrecht auf diese Ebene. ZnO wächst bevorzugt in diese $[0001]$ -Richtung, weil die thermodynamisch günstigsten und dichtest gepackten Ebenen die (0001) -Ebenen [51, 52] sind, wobei das Vorhandensein polarer und unpolare Flächen diesen Umstand begünstigt.

2.1.1.1 Intrinsische Defekte

Die Kenntnis von der Art und Anzahl intrinsischer Defekte ist gerade für halbleitende Materialien sehr wichtig, da schon geringe Konzentrationen (bis 10^{-14} cm^{-3}) von Punktdefekten einen großen Einfluss auf die elektrischen und optischen Eigenschaften haben [53]. Intrinsische Punktdefekte haben die Ausdehnung eines Atoms und stellen Abweichungen vom idealen Kristallgitter dar. Dabei lassen sich drei Arten von Defekten benennen, bei denen Atome auf falschen Plätzen sitzen oder ganz fehlen. Es wird zwischen Leerstellen V_X (engl.: vacancies, freie Gitterplätze), Zwischengitteratomen X_i (engl.: interstitials, Plätze, die im idealen Kristall unbesetzt sind) und Substitutionsatomen X_Y (engl.: antisites, Plätze, die im idealen Kristall von anderen Atomen besetzt sind) unterschieden. Das Verständnis zur Beeinflussung der verschiedenen Punktdefekte bildet daher einen wichtigen Aspekt zum Verständnis für Änderungen der Leitfähigkeit.

Undotiertes ZnO weist typischerweise n-Leitfähigkeit auf [54]. Eine p-Dotierung ist aufgrund der Kompensation von niedrigerenergetischen intrinsischen Defekten [55, 56], schlechter Löslichkeit der Dopanden [57] oder gar der Ausfällung [58] nur sehr schwer umsetzbar. Lange Zeit wurde vermutet, dass die n-Leitfähigkeit von undotiertem ZnO von den vorhandenen intrinsischen Defekten, wie Sauerstoffleerstellen V_O oder Zink-Zwischengitteratomen Zn_i , verursacht wird [59, 60]. Diese Annahmen beruhen meist darauf, dass eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffpartialdruck bei Vakuumbeschichtungsverfahren beobachtet wird.

Der Beitrag von Art und Anzahl der intrinsischen Defekte zur Leitfähigkeit lässt sich experimentell nur schwierig untersuchen. So wird diese Frage überwiegend mit Ab-Initio-Modellrechnungen beantwortet. Diese beruhen auf Dichtefunktional-Berechnungen [61 - 64] und haben zum Ziel, die Bildungsenergien und die energetische Lage der Defekte in der Bandlücke zu bestimmen. Dabei wird meist die Lokale-Dichte-Näherung (engl.: local density approximation, LDA) oder die Gradientennäherung (engl.: generalized gradient approximation, GGA) verwendet, wobei die Bandlücke von ZnO jedoch häufig zu niedrig berechnet wird. Hybridmethoden liefern insbesondere bei der Berechnung der Bandlücke genauere Werte, sind aber auch wesentlich aufwändiger zu berechnen.

Die beiden wichtigsten Punktdefekte stellen die eingangs angesprochenen Sauerstoffleerstellen und Zink-Zwischengitteratome in ZnO dar, die zur n-Leitung beitragen können. Diese müssen als Donatoren eine niedrige Bildungsenergie (in Abhängigkeit vom Fermi-Niveau) besitzen und als flache Störstellen eingebaut sein. Berechnungen legen nahe, dass Sauerstoffleerstellen als tiefe Defekte [62, 65 - 68] eingebaut werden. Zink-Zwischengitteratome werden zwar als flache Donatoren eingebaut, besitzen aber eine hohe

Defektbildungsenergie [67]. Andere intrinsische Defekte wie Zink-Substitutionsatome, Sauerstoff-Zwischengitteratome oder Sauerstoff-Substitutionsatome zeichnen sich ebenfalls durch hohe Defektbildungsenergien [67] aus und Zinkleerstellen wirken als starke Kompensationszentren [69] und tragen damit ebenfalls nicht signifikant zur n-Leitung bei. Stattdessen wird die beobachtete Leitfähigkeit beim Herstellungsprozess unabsichtlich eingebrachten Fremdatomen zugeschrieben, die als flache Donatoren wirken. Diese werden kurz im folgenden Abschnitt 2.1.1.2 behandelt.

2.1.1.2 Dotierung von ZnO

Eine gezielte Dotierung mit dem Ziel einer hohen n-Leitfähigkeit ist in ZnO durch die Substitution von Zink durch Gruppe-III Elemente, wie Aluminium [23, 25, 70], Gallium [71] oder Bor [72, 73], technisch gut realisierbar. Im Gegensatz dazu ist es schwierig, p-leitendes ZnO herzustellen und nur wenige Arbeitsgruppen [74 - 77] berichten von erfolgreicher Dotierung, wobei zur Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse keine Daten vorliegen.

Wasserstoff ist ein wichtiger Dopand, der bei der Schichtherstellung meist unabsichtlich eingebracht wird und die beobachtete n-Leitfähigkeit von undotiertem ZnO erklären kann. Er wird als Substitutionsatom für Sauerstoff vorgeschlagen [63, 78]. Wasserstoff ist in nahezu allen Schichtherstellungs- und Prozessumgebungen vorhanden [79 - 82] und kann einfach in ZnO diffundieren. Kilic und Zunger [83] haben gezeigt, dass es ein Haftzentrum (engl.: pinning level) von Wasserstoff für verschiedene Oxide ($3,0 \pm 0,4$) eV unterhalb des Vakuum-Niveaus gibt. Dadurch wirkt Wasserstoff in ZnO als Donator. Dieses Verhalten steht dem üblichen Erscheinungsbild von Wasserstoff in Halbleitern entgegen, in denen er amphoter, also sowohl als Donator als auch als Akzeptor, agiert und sich damit der elektrischen Leitfähigkeit kompensierend entgegenstellt.

2.1.1.3 Korngrenzen in ZnO

Technisch genutzte ZnO-Schichten werden häufig auf Glas-Substraten abgeschieden und wachsen polykristallin [67]. Auch die in dieser Arbeit vorgestellten, mittels CCVD hergestellten, ZnO-Schichten sind polykristallin und besitzen damit Korngrenzen. Diese zweidimensionalen Gitterfehler trennen Kristallite, die eine unterschiedliche räumliche Orientierung haben, aber die gleiche Kristallstruktur besitzen. Sie können makroskopisch durch die Verdrehung der Kristallite gegeneinander (Drehachse und -winkel) und durch die Orientierung der Korngrenze selbst (Flächennormale) charakterisiert werden. Korngrenzen werden zudem

noch zusätzlich nach ihrem Drehwinkel θ_{KG} bewertet. Ist dieser $< 15^\circ$, wird sie als Kleinwinkelkorngrenze (sonst Großwinkelkorngrenze) bezeichnet und ist vollständig aus Versetzungen aufgebaut. Generell lassen sich zudem auch Kipp- (Flächennormale senkrecht auf Drehachse) und Drehkorngrenzen (Flächennormale parallel zur Drehachse) unterscheiden. Die Charakterisierung von Korngrenzen der hier vorgestellten ZnO-Schichten ist aufgrund der geringen Kristallitgröße im Bereich von 10 nm sehr schwierig. Sie sind speziell für den elektrischen Transport in polykristallinen Halbleitern bedeutsam und wirken als Streuzentren [84 - 87].

2.1.1.4 Gitterschwingungen in ZnO

Gitterschwingungen sind im Festkörper delokalisiert und werden mithilfe der Quasiteilchen Phononen in einem vereinfachten Modell beschrieben. Sie können als Teilchen aufgefasst werden, deren Bewegung durch den Kristall weitestgehend der von Schallwellen entspricht. Es wird zwischen akustischen Phononen, bei denen die Atome in Phase schwingen, und optischen Phononen, bei denen die Atome gegenphasig schwingen, unterschieden. Aus der Gitterstruktur des ZnO mit vier Atomen in der Einheitszelle ergeben sich zwölf Phononenzweige, von denen drei akustisch und neun optisch sind. Diese 12 Zweige gliedern sich wie folgt: ein longitudinal akustischer (LA), zwei transversal akustische (TA), drei longitudinal optische (LO) und sechs transversal optische (TO) Zweige. Da mit den optischen Phononen durch die gegenphasige Auslenkung der Untergitter ein oszillierendes elektrisches Feld verknüpft ist, können diese Schwingungen an elektromagnetische Wellen ankoppeln und bestimmen weitestgehend die optischen Eigenschaften im Infrarotbereich. Als ein Resultat spalten die TO und LO Moden in axiale (A_1) und planare (E_1) Moden auf, mit einer Auslenkung der Atome entlang beziehungsweise senkrecht der c -Achse. Beide Moden sind raman- und infrarotaktiv: Schwingen Moleküle symmetrisch zu ihrem Inversionszentrum, sind sie raman-aktiv, anti-symmetrisch schwingende Moleküle sind dagegen infrarot-aktiv. Die Ursache ist in der Änderung des Dipolmomentes (infrarotaktiv) bei nicht inversionssymmetrischen Schwingungen bzw. der Änderung der Polarisierbarkeit (ramanaktiv) begründet. Die sogenannten stillen Moden, die weder raman- noch infrarotaktiv sind, werden mit B-Moden bezeichnet, E_2 -Moden sind nur ramanaktiv. Eine schematische Darstellung der optischen Phononen ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Für den Fall gut orientierter ZnO-Schichten werden nur $A_1(\text{LO})$ und E_2 -Moden beobachtet, wenn die Strahlung senkrecht zur Oberfläche eintritt [45].

Da Gitterschwingungen auf die mechanischen Eigenschaften zurückgehen, reagieren sie sehr empfindlich auf Kristalldefekte, Spannungen oder Dotierungen. Dadurch werden sowohl die Frequenzbreite als auch die -position der Phononen verändert und erlauben damit einen Einblick in die Struktur des Halbleiters.

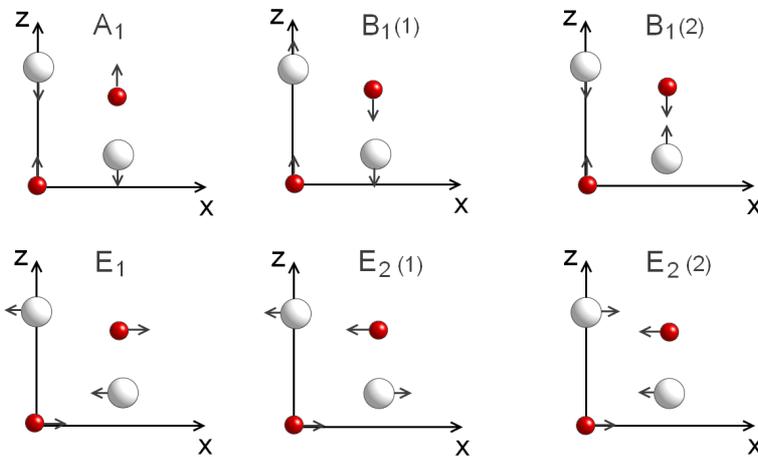


Abbildung 2.2: Auslenkung der Atome bei den optischen Phononen in ZnO nach [45]. Die kleinen roten Kugeln repräsentieren Zn, die großen weißen Kugeln O.

Eine Übersicht optischer Phononen mit den dazugehörigen berechneten und experimentell bestimmten Wellenzahlen ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Tabelle 2.1: Wellenzahlen (in cm^{-1}) der wichtigsten Phononen in ZnO nach [45]. Die experimentell bestimmten Werte wurden mittels Infrarotspektroskopie und Ramanstreuung bestimmt. Im Vergleich dazu sind theoretisch berechnete Werte angegeben.

Mode	Ramanstreuung	Infrarotspektroskopie	Theorie
A ₁ -TO	378 – 380	377 – 380	382
E ₁ -TO	407 – 413	408 – 412	407
A ₁ -LO	574 – 579	570 – 577	548
E ₁ -LO	583 – 591	588 – 592	628

2.1.2 Elektrische Eigenschaften

ZnO ist ein II-VI Halbleiter und hat eine große direkte Bandlücke von 3,44 eV bei niedrigen Temperaturen ($T < 10 \text{ K}$) und 3,37 eV bei Raumtemperatur [88]. Stöchiometrisches ZnO besitzt wenige freie Ladungsträger ($< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), da das Fermi-Niveau innerhalb der Bandlücke liegt. Elektronen müssen vom Valenz- in das Leitungsband angeregt werden, um zum Ladungstransport beitragen zu können. Dies geschieht in der Regel durch thermische Anregung oder durch Zuführen von Strahlung. Die Anzahl freier Ladungsträger kann auch durch

Dotierung, wie in Abschnitt 2.1.1.2 diskutiert, oder durch intrinsische Defekte (vgl. Abschnitt 2.1.1.1) erhöht werden. Damit werden neue Zustände in der Bandlücke nahe der Valenz- oder Leitungsbandkante generiert und die benötigte Aktivierungsenergie zur Erzeugung freier Ladungsträger gesenkt. Befinden sich Zinkionen auf Zwischengitterplätzen oder entstehen Sauerstoffleerstellen während des Wachstums der Schichten, können deren Valenzelektronen leicht in das Leitungsband angehoben werden. So wird die Leitfähigkeit von undotiertem ZnO durch die Anzahl ungesättigter Valenzbindungen bestimmt. Der bei nahezu allen Herstellungsverfahren vorhandene, als Donator wirkende Wasserstoff, wird ebenfalls oftmals zu intrinsischen Defekten gezählt.

Durch gezielte Dotierung soll eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte erreicht werden. Die nicht an der Bindung beteiligten Elektronen der dreiwertigen Dopanden können leicht in das Leitungsband angehoben werden. Damit ist eine Steigerung der Ladungsträgerkonzentration auf bis zu $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [89] möglich. Ist die Dotierung sehr stark, kann das Fermi-Niveau zum Leitungsband verschoben sein. Es verschmilzt sogar für sehr hohe Dotierkonzentrationen mit den Donatorniveaus. Der Halbleiter wird als entartet bezeichnet und die Elektronen können näherungsweise als Elektronengas beschrieben werden. Den Übergang beschreibt das Mott-Kriterium [90]

$$(n^{1/3} \cdot a_0)_c \approx 0,2. \quad \text{Gl. 2.1}$$

Dabei ist n die kritische Ladungsträgerdichte und

$$a_0 = \frac{h^2 \varepsilon \varepsilon_0}{\pi e^2 m_e^*}. \quad \text{Gl. 2.2}$$

der effektive Bohrsche Radius mit dem Planckschen Wirkungsquantum h , der statischen Dielektrizitätskonstante ε_0 , der dielektrischen Feldstärke ε , der Elementarladung e und der effektiven Masse des Elektrons m_e^* . Mit den für ZnO gegebenen Werten [91, 45] erhält man einen Radius von $a_0 \approx 1,7 \text{ nm}$ und ZnO gilt ab einer Ladungsträgerdichte $n \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ als entartet.

2.1.2.1 Elektrischer Transport

Die von Drude entwickelte Theorie zur Beschreibung der Leitfähigkeit in Metallen [92] kann auch zur Beschreibung in TCOs herangezogen werden. Danach besteht ein Leiter aus einem Elektronengas, wobei die einzelnen Teilchen die Masse m_e und Ladung e besitzen. Wechselwirkungen der Elektronen untereinander werden vernachlässigt, lediglich Streuung wird berücksichtigt. Das Elektronengas wird dabei durch die Anzahl der Elektronen N , die im Volumen V verteilt sind, und deren Ladungsträgerdichte $n = N/V$ beschrieben. Die

Kristallstruktur und dessen Auswirkung auf die Ladungsträger wird vereinfacht in der effektiven Masse

$$m^* = \frac{1}{\frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2}} \quad \text{Gl. 2.3}$$

mit dem reduzierten planckschen Wirkungsquantum $\hbar = h/2\pi$ zusammengefasst. Sie ist danach abhängig von der Bandstruktur und invers proportional zur zweiten partiellen Ableitung der Energie E nach dem Wellenvektor k , also der Bandkrümmung. Damit kann eine klassische Bewegungsgleichung für ein Elektron nach

$$m^* \cdot \vec{a} = \sum \vec{F} \quad \text{Gl. 2.4}$$

$$m^* \cdot \frac{d\vec{V}_d}{dt} + \frac{m^*}{\tau} \vec{V}_d = -e\vec{E}_{el} \quad \text{Gl. 2.5}$$

mit dem Beschleunigungsvektor \vec{a} , dem Kraftvektor \vec{F} , der Zeit t , der mittleren Impulsrelaxationszeit (Lebensdauer) τ und dem Geschwindigkeitsvektor \vec{V}_d aufgestellt werden. Da die Wahrscheinlichkeit für alle Streuprozesse (hauptsächlich an Phononen und Störstellen) mit der Energie bzw. Geschwindigkeit zunimmt, stellt sich ein Gleichgewicht $\frac{d\vec{V}_d}{dt} = 0$ ein. Für

diesen statischen Fall resultiert eine Driftgeschwindigkeit \vec{v}_d

$$\vec{v}_d = \vec{V}_d = \frac{e\tau}{m^*} \vec{E}_{el} = -\mu \vec{E}_{el} \quad \text{Gl. 2.6}$$

mit der Beweglichkeit μ . Es ergibt sich die Stromdichte \vec{j}

$$\vec{j} = -en\vec{v}_d = en\mu \vec{E}_{el} = \frac{e^2 \tau n}{m^*} \vec{E}_{el} \quad \text{Gl. 2.7}$$

parallel zum externen elektrischen Feld \vec{E}_{el} . Die Leitfähigkeit σ und der spezifische Widerstand $\rho = 1/\sigma$ ergeben sich demnach, analog zum Ohmschen Gesetz, zu

$$\sigma = \frac{|\vec{j}|}{|\vec{E}_{el}|} = \frac{e^2 \tau n}{m^*} = en\mu = \frac{1}{\rho} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Daraus kann der Flächenwiderstand R (häufig als R_{\square} bezeichnet)

$$R = \frac{\rho}{d} = \frac{1}{en\mu d} \quad \text{Gl. 2.9}$$

mit der Schichtdicke d bestimmt werden. Er wird häufig zur Charakterisierung von dünnen Schichten verwendet, da er als Schichteigenschaft unabhängig von der Probengröße ist.

2.1.2.2 Streumechanismen

Übersichtsartikel zu Streumechanismen speziell in ZnO wurden von Ellmer et al. [86, 89] publiziert. Die aufgrund der Entropie, sogar in Einkristallen, gebildeten intrinsischen Defekte sorgen für eine Streuung der Ladungsträger an ionisierten Störstellen und limitieren die Ladungsträgerbeweglichkeit. Sie entstehen durch Abgabe oder Annahme von Elektronen an das oder aus dem Valenz- oder Leitungsband.

Phononen sorgen zusätzlich für eine Störung des elektrischen Transports, sind stark temperaturabhängig und nehmen mit steigender Temperatur in der Anzahl zu. Besonders wichtig in polykristallinen ZnO-Schichten ist die Streuung der Ladungsträger an Korngrenzen. Die einzelnen Kristallite besitzen meist einen Durchmesser von 10 – 100 nm. Die Ladungsträger bewegen sich demnach nicht nur innerhalb der Kristallite, sondern müssen auch die benachbarten Kristallite erreichen. Die Korngrenzen, als Gebiete mit einer hohen Anzahl an strukturellen Defekten, ungesättigten Bindungen und segregierten Fremdatomen, stellen damit ein erhebliches Streuzentrum für die Elektronen dar. Die ungesättigten Bindungen fangen freie Ladungsträger ein, bilden damit eine Potentialbarriere und um die Korngrenze bildet sich eine Raumladungszone aus. Seto [87] beschreibt erstmals ein Modell zum elektrischen Transport über Korngrenzen und liefert die Berechnungsgrundlage für die Ladungsträgermobilität μ_{eff}

$$\mu_{eff} = L e \left(\frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{1/2} \cdot \exp \left(- \frac{E_B}{k_B T} \right) \quad \text{Gl. 2.10}$$

mit der Korngröße L , der energetischen Barriere der Korngrenze E_B und der Boltzmann-Konstante k_B . Der Transport über die Barriere E_B ist demnach thermisch aktiviert. Die Höhe der Barriere ist abhängig von der Dichte an Defekten in der Korngrenze im Verhältnis zur Ladungsträgerdichte. Denkbar ist auch, dass die Ladungsträger die Barriere durchtunneln können. Dies ist insbesondere bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen möglich, weil damit die Barrierenhöhe sinkt und die Größe der Raumladungszone abnimmt.

2.1.3 Optische Eigenschaften

2.1.3.1 Fundamentalabsorption

Durch seine große Bandlücke von 3,37 eV bei Raumtemperatur zeichnet sich ZnO durch eine hohe optische Transparenz im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich aus. Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften wird zwischen dem Grenzflächenverhalten, also der Transmission und Reflexion, und dem Verhalten im Medium, der Absorption, unterschieden.

Diese Eigenschaften werden durch das Verhältnis von transmittierter und reflektierter bzw. absorbiertes Intensität $I_{T,R,A}$ zur Eingangsintensität I_0 bestimmt und durch den Transmissionsgrad T_{opt} , Reflexionsgrad R_{opt} und Absorptionsgrad A_{opt} beschrieben:

$$T_{opt} = \frac{I_T}{I_0}, R_{opt} = \frac{I_R}{I_0}, A_{opt} = \frac{I_A}{I_0}.$$

Aus der Energieerhaltung folgt dabei

$$T_{opt} + R_{opt} + A_{opt} = 1. \quad \text{Gl. 2.11}$$

Das Gesetz von Lambert-Beer liefert den Zusammenhang zwischen Absorption und Absorptionskoeffizient α sowie der Eindringtiefe d der Strahlung

$$A_{opt} = 1 - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot d). \quad \text{Gl. 2.12}$$

Ein typisches Spektrum einer ZnO-Schicht, die mittels CCVD hergestellt wurde, wird in Abbildung 2.3 gezeigt.

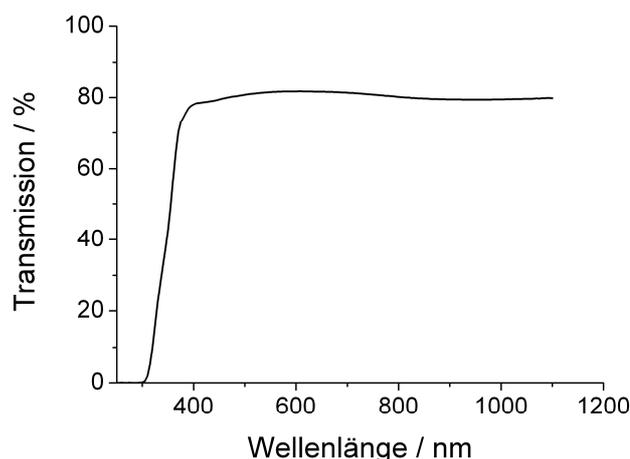


Abbildung 2.3: Typisches gemessenes Transmissionsspektrum im sichtbaren Spektralbereich für CCVD-ZnO-Schichten (etwa 100nm) auf 4 mm Floatglas. Das Spektrum ist an einer Probe aufgenommen worden, die mit folgenden Parametern hergestellt wurde: Propan : Luft = 1 : 24, 40 mm/s Verfahrensgeschwindigkeit, 20 °C Substrattemperatur, 4 mm Brennersubstrat-Abstand, 100 Flammendurchläufe.

Die einfallenden Photonen besitzen bis zu einer bestimmten Wellenlänge ausreichend Energie, um ein Elektron vom Valenz- in das Leitungsband anzuregen. Diese Wellenlänge entspricht bei einem undotierten Kristall genau dem Bandabstand, also der Bandlücke E_g . Beim ZnO liegt diese Absorptionskante mit 368 nm im UV-Bereich. Durch Dotierung wird die Lage dieser Absorptionskante durch zwei weitere Effekte mitbestimmt.

Wie in Abschnitt 2.1.2 ausgeführt, steigt die Ladungsträgerkonzentration durch gezielte Dotierung an. Dadurch wird die Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Dieser als Burstein-Moss-Verschiebung [93, 94] bekannte Effekt tritt bei entarteten Halbleitern auf. Mit steigender Dotierkonzentration füllen die Elektronen Zustände innerhalb des Leitungsbandes und das Fermi-Niveau steigt. Im Fall des entarteten Halbleiters liegt das Fermi-Niveau innerhalb des Leitungsbandes (Abbildung 2.4). Dadurch kann ein Elektron aus dem Valenzband nur oberhalb des Fermi-Niveaus in das Leitungsband angeregt werden, da alle Zustände unterhalb besetzt sind. Um die Lage des Fermi-Niveaus zu beschreiben, ist die Austrittsarbeit Φ geeignet. Sie beschreibt die minimal benötigte Energie für den Austritt eines Elektrons, also die Energie die zum Herauslösen eines Elektrons aus dem Fermi-Niveau nötig ist.

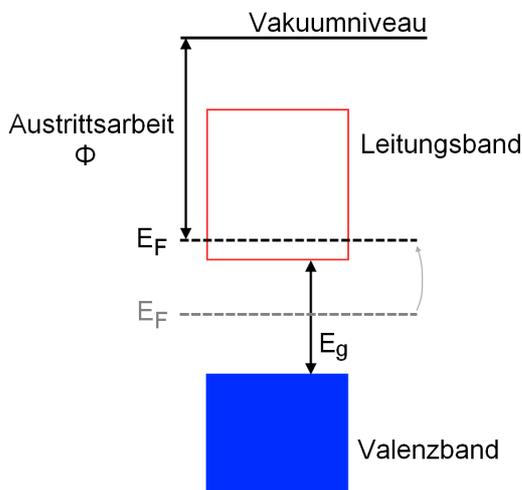


Abbildung 2.4: Schematisches Energie-Diagramm eines entarteten Halbleiters. Das Fermi-Niveau E_F verschiebt sich mit steigender Dotierkonzentration.

Damit kommt es bei ZnO mit seiner parabolischen Bandstruktur zu einer Verbreiterung ΔE der optischen Bandlücke um

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2} (3n\pi^2)^{2/3} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right). \quad \text{Gl. 2.13}$$

Dabei sind n – Ladungsträgerkonzentration, m_e^* und m_h^* – effektive Masse der Elektronen im Leitungsband bzw. Löcher im Valenzband. Die Verbreiterung der Bandlücke kann direkt, anhand einer Verschiebung der Absorptionskante zu niedrigeren Wellenlängen, beobachtet werden.

Dieser Verbreiterung wirkt eine Verringerung der Bandlücke entgegen, die durch Vielteilcheneffekte, also der Wechselwirkung von Elektronen und Löchern untereinander und mit den ionisierten Dotieratomen, bedingt ist. Dadurch wird der Bandverlauf verbogen und die

Bandlückenenergie verringert [95]. Als dominierender Effekt wurde bei ZnO die Burstein-Moss-Verschiebung ausgemacht [6, 96].

Wird mit im Vergleich zur Bandlücke energetisch niedrigerer Strahlung angeregt, besitzen Photonen nicht ausreichend Energie, um Elektronen über die Bandlücke anzuheben. Daraus resultiert ein abrupter Rückgang der Absorption, was einen rapiden Anstieg der Transmission in einem Wellenlängenbereich > 368 nm zur Folge hat. Bis über 1200 nm bleibt die Transmission hoch und wird hauptsächlich durch gerichtete und diffuse Reflexion aufgrund von Oberflächenrauheit und Brechzahldifferenzen zwischen Substrat und ZnO-Schicht limitiert. Absorptionen über Defektniveaus nahe der Leitungsbandkante spielen nur im Bereich der Fundamentalabsorption eine Rolle.

Die Transmissionsmessungen können auch zur Bestimmung der Bandlückenenergie genutzt werden. Für direkte Halbleiter [97] ist der Absorptionskoeffizient α unter Annahme parabolischer Bänder mit

$$\alpha(E) \sim A^* \sqrt{E_{ph} - E_g} = A^* \sqrt{h\nu - E_g} \quad \text{Gl. 2.14}$$

mit dem Faktor A^* für Energien $E_{ph} > E_g$ gegeben. Der Vorfaktor A^* setzt sich dabei als eine Funktion aus dem Brechungsindex, der reduzierten Masse und der Lichtgeschwindigkeit zusammen.

Damit kann auch für dünne Schichten durch Auftragen von α^2 gegen $h\nu$ und Extrapolation einer Geraden zur x-Achse die Bandlückenenergie aus Transmissionsspektren bestimmt werden. Zudem wurde eine Temperaturabhängigkeit der Bandlücke [98] empirisch nach

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \frac{\alpha_T T^2}{T + \beta_T} \quad \text{Gl. 2.15}$$

mit den Temperaturkoeffizienten $\alpha_T = -5,5 \cdot 10^{-4}$ eV/K und $\beta_T = -900$ K für Temperaturen bis 300 K [99] bestimmt.

2.1.3.2 Absorption freier Ladungsträger

Im nahen infraroten Spektralbereich beginnt die Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch die freien Ladungsträger. Bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen ($n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) können die Elektronen näherungsweise als Elektronengas aufgefasst werden. Dadurch werden diese durch die Anregung kollektiv in Schwingungen versetzt [100, 101] und können

nach der klassischen Drude-Theorie beschrieben werden. Im Ergebnis erhält man für die Plasmafrequenz ω_p

$$\omega_p^2 = \frac{n e^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*} \quad \text{Gl. 2.16}$$

mit der Dielektrizitätskonstante des Materials und im Vakuum ϵ_0 und ϵ_∞ . Die dazugehörige Plasmawellenlänge λ_p ergibt sich mit der Lichtgeschwindigkeit c zu

$$\lambda_p = \frac{2 \pi c}{\omega_p}. \quad \text{Gl. 2.17}$$

Für Wellenlängen $\lambda \ll \lambda_p$ wird die elektromagnetische Strahlung nicht absorbiert. Bei größer werdenden Wellenlängen wird die Strahlung absorbiert und schließlich vollständig reflektiert. Dieser als Plasmakante bezeichnete Übergang kann so beispielsweise zur Bestimmung der effektiven Masse der Elektronen mittels Reflexionsmessungen genutzt werden.

Damit wird deutlich, dass die optischen Eigenschaften in direktem Zusammenhang zu den elektrischen Eigenschaften stehen. Eine geringe Ladungsträgerkonzentration verschiebt die Plasmawellenlänge in den fernen Infrarot-Bereich und ermöglicht damit eine hohe Transmission bis hin zum NIR. Demgegenüber steht aber nach Gleichung 2.8 eine Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit. Daraus folgt direkt für eine gleichzeitige hohe Transparenz und Leitfähigkeit, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit erhöht werden muss.

Gegenüber klassischen Halbleitern, wie Silicium, besitzen TCOs also zwischen der Fundamentalabsorption der Bandkante und der Absorption freier Ladungsträger ein optisches Fenster, in denen sie im sichtbaren Spektralbereich transparent sind.

2.2 Herstellung von dünnen Schichten mittels Flammenpyrolyse

Zur Interpretation der sich in nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Ergebnisse ist das Verständnis der Schichtbildungsprozesse hilfreich. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel das Verfahren der Flammenpyrolyse, auch bekannt als combustion chemical vapor deposition (CCVD), vorgestellt.

2.2.1 Grundlagen der CCVD

Neben den Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl.: physical vapor deposition, PVD), wie Sputtern, thermisches oder Elektronenstrahlverdampfen stellen die Verfahren der CVD ein bedeutendes Feld zur Abscheidung dünner Schichten dar [12, 102]. Bei der

herkömmlichen CVD werden die gasförmigen schichtbildenden Bestandteile in eine Reaktionskammer geleitet. In den meisten Fällen liegen diese Stoffe als Flüssigkeit oder Feststoff vor und müssen daher unter niedrigem Druck bei hoher Temperatur gehalten werden, um einen ausreichenden Dampfdruck zu erzeugen. Die CVD ist als ein Verfahren bekannt, bei dem der Schichtbildungsprozess aus der Gasphase bei hohen Temperaturen (400 – 1300 °C) durch chemische Reaktionen an oder in der direkten Umgebung der heißen Substratoberfläche erfolgt [103].

Aufbauend auf der seit vielen Jahren etablierten Beflammung von Kunststoffen zum Zweck der Oberflächenaktivierung [104, 105], wird bei der CCVD ein Ausgangsstoff (Precursor) in der Flamme oder dessen Nähe unter Atmosphärendruckbedingungen chemisch umgesetzt. Erste Entwicklungen wurden zur Haftvermittlung von Metall-Kunststoff-Verbunden in der Dentaltechnik [106] durchgeführt. Dieses Verfahren wurde bei Innovent e.V. umfangreich weiterentwickelt, so dass großflächige SiO_x-Beschichtungen [107, 108] möglich sind. Daneben ist die Abscheidung fast aller Metalloxide [27, 109], Phosphate [109] oder sogar Edelmetalle wie Gold und Silber [110] möglich. Eine Übersicht verschiedener CCVD-Verfahren und damit darstellbare Dünnschichten (in der Regel < 500 nm) ist in [27] aufgeführt.

Der Vorteil flammengestützter Beschichtungsverfahren liegt in den deutlich geringeren Anlagenkosten im Vergleich zu Vakuumbeschichtungsanlagen mit äquivalenter Beschichtungsleistung [111]. Die Vorteile im Vergleich zur klassischen CVD [112, 113] sind vor allem:

- eine große Auswahl und Verfügbarkeit an günstigen Precursoren
- einfache Zuführung oder Verdampfung der Precursoren durch ein Aerosol
- hohe Abscheideraten (in großem Bereich variierbar durch Precursorkonzentration und –massefluss)
- flexible Reaktionsumgebung (Nieder- oder Atmosphärendruck möglich)
- einfache Synthese vielkomponentiger Systeme und StöchiometrieEinstellung.

Die CCVD vereint damit die Vorteile der klassischen CVD mit denen der Spraypyrolyse [27]. Beispielsweise wird eine großflächige Beschichtung mit einem Haftvermittler für Pulverlackapplikationen auf Floatglas mit diesem Verfahren erst wirtschaftlich sinnvoll. Ähnliches gilt für einfache optische Funktionsschichten zur Entspiegelung großer Flächen. Dieses Verfahren weist allerdings auch einige Nachteile auf, die den Einsatzmöglichkeiten damit Grenzen setzen. Im Vergleich zu PVD- und CVD-Niederdruckverfahren liegt bei dem CCVD-Verfahren ein offenes System vor. Durch die Natur der Flamme und der darin stattfindenden chemischen Prozesse wird die Auswahl der abzuscheidenden Stoffe hauptsächlich auf oxidierte Materialien begrenzt. Die thermische Belastung der Substrate ist dabei ebenfalls

begrenzt, es können allerdings auch mit geeigneten Parametern und Anlagenmodifikationen hitzeempfindliche Materialien beschichtet werden.

2.2.2 Chemische Prozesse

Die Grundlage der CCVD ist die Verbrennung, unter der man im Allgemeinen die Oxidation eines Brennstoffes (Methan, Propan, etc.) unter Flammenbildung versteht. Es ist eine exotherme Redoxreaktion, die unter Abgabe von Energie in Form von Licht und Wärme abläuft. Bei der flammengestützten Schichtabscheidung läuft die chemische Umsetzung mindestens eines Precursors, unter Ausnutzung pyrolytischer Reaktionen, bei hohen Temperaturen ($T > 500 \text{ °C}$) direkt in der Flamme ab.

Als Brenngas wird bei der in dieser Arbeit vorgestellten CCVD ein Gemisch aus Propan C_3H_8 und Luft verwendet, aber auch Butan oder Erdgas sind denkbar. Das Verhältnis von Brenngas : Luft hat einen entscheidenden Einfluss auf den Verbrennungs- und damit auch auf den Schichtbildungsprozess. Eine detaillierte Beschreibung der vielen Einzelvorgänge, die während der Verbrennung auftreten, ist sehr aufwendig und wird beispielsweise in [114 - 116] ausgeführt. Weiterführend beschreiben Glassman [117] und Warnatz et al. [118] ausführlich die Abläufe der Verbrennung und deren Thermodynamik. Daher wird im Folgenden nur auf die wesentlichen Teilaspekte eingegangen.

Generell besteht die Oxidation von Kohlenwasserstoffen aus einem komplexen Reaktionsmechanismus mit vielen Elementarreaktionen. Dies wird bereits bei der Oxidation des einfachsten Alkans Methan CH_4 deutlich, welche aus ca. 400 Elementarreaktionen besteht. Die Globalreaktion der Propanoxidation ist mit



gegeben. Danach kann das zur vollständigen Verbrennung von Propan benötigte stöchiometrische Verhältnis von Propan : Sauerstoff unter Berücksichtigung des Volumenanteils von Sauerstoff in Luft (20,9%) zu 1 : 23,9 berechnet werden. Für eine vollständige Verbrennung von Propan sollte demnach ein Propan : Luft-Verhältnis von mindestens 1 : 24 gewählt werden. Dennoch laufen Verbrennungsprozesse nie vollständig ab [104]. Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen werden immer sowohl unverbrannte Spezies, als auch Kohlenstoffverbindungen wie CO präsent sein. Wenn zur Verbrennung Luft genutzt wird, sind zusätzlich typischerweise Stickstoffverbindungen NO_x [119 - 121] vorhanden. Die Verbrennung von Propan läuft beispielsweise unter der Bildung von Radikalen, wie Ethyl CH_3^\bullet und Methyl $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$, Propyl $\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$, Wasserstoff H^\bullet , Sauerstoff O^\bullet , Hydroxid OH^\bullet , ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Ethen CH_2 und Methylen C_2H_4 und Verbindungen, wie Kohlenmonoxid CO, Kohlendioxid CO_2 , Wasser H_2O und Wasserstoff H_2 ab. Sowohl für die Aktivierung

von Oberflächen, als auch für die Abscheidung dünner Schichten und der direkt damit verbundenen Zersetzung und Reaktion der Precursoren in der Flamme, spielen die gebildeten Radikale, im Speziellen O^\bullet , OH^\bullet und H^\bullet , eine entscheidende Rolle. Typische Emissionsspektren von Propan-Luft Flammen sind in Abbildung 2.5 aufgezeigt. Bei den dargestellten unterschiedlichen Propan : Luft-Verhältnissen treten die genannten Spezies zu unterschiedlichen Konzentrationen auf. So steigt der CH^\bullet - und OH^\bullet -Anteil der Flamme mit zunehmender Luftzufuhr und im Gegensatz dazu werden die C_2^\bullet Radikale reduziert. In der Literatur [122 - 126] finden sich umfassende Untersuchungen zum Auftreten verschiedener Radikale in Abhängigkeit von der Brenngaszusammensetzung und dem Abstand zum Brennerauslass.

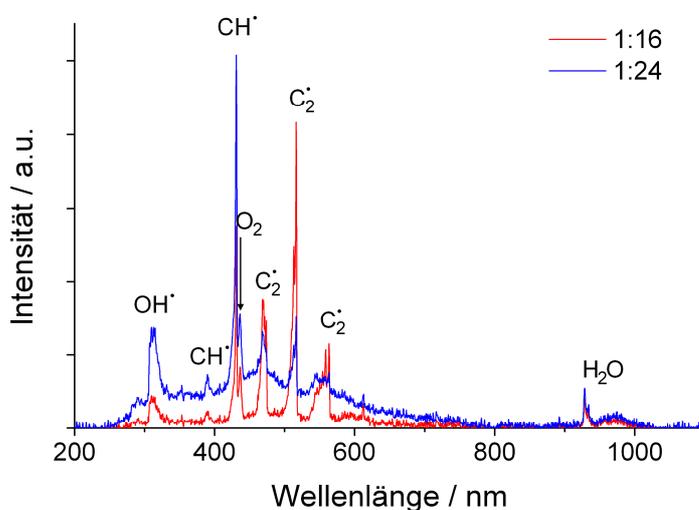


Abbildung 2.5: Typisches Emissionsspektrum einer Propan-Luft Flamme des verwendeten CCVD-Systems. Die gezeigten Spektren wurden bei verschiedenen Propan : Luft-Verhältnissen aufgenommen. Die detektierten Spezies sind im Wesentlichen Radikale (OH^\bullet , CH^\bullet , C_2^\bullet) und Wasser [127].

Der aus der Literatur bekannte, zur Abscheidung von ZnO-Schichten genutzte, typische CVD-Precursor Diethylzink $Zn(C_2H_5)_2$ (DEZ) [22, 72, 73, 128, 129] kam aufgrund seiner Eigenschaften bei den in dieser Arbeit untersuchten Schichten nicht zum Einsatz. Es ist eine heftig mit Wasser und an Luft pyrophor reagierende Substanz [130], die besondere Anforderungen an die Handhabung stellt. Aus diesem Grund wurden alternative Precursoren zur Abscheidung von ZnO-Schichten gesucht, damit eine gefahrlose Handhabung und ein deutlich geringerer apparativer Aufwand möglich sind. Bei der Anwendung von Flammenverfahren werden verschiedenste Chemikalien, wie beispielsweise Zinkacetat [37, 131], Zinkacetylacetonat [20, 132] und in der vorliegenden Arbeit Zinknitrat genutzt, die als Aerosol direkt dem Brenngasgemisch zugeführt werden.

Bei Brennersystemen mit laminarem Strömungsprofil kann die Flamme grundsätzlich in zwei Bereiche unterteilt werden [104]. Daraus resultieren unterschiedliche Temperaturgradienten und reaktive Spezies. Direkt unterhalb des Brennerausgangs befindet sich der reduzierende Bereich (Abbildung 2.6). Dieser ist der kälteste Bereich einer Flamme. Der vorhandene Wasserstoff wird zu Wasser oxidiert und die einzigen freien Radikale sind Wasserstoffradikale H^\bullet , welche mit den vorhandenen Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff reagieren und damit die Bildung weiterer Radikale behindern. Dieser Bereich spielt in der technischen Nutzung für eine Schichtabscheidung oder Aktivierung keine Rolle, da keine Oxidation der Substratoberflächen eintritt.

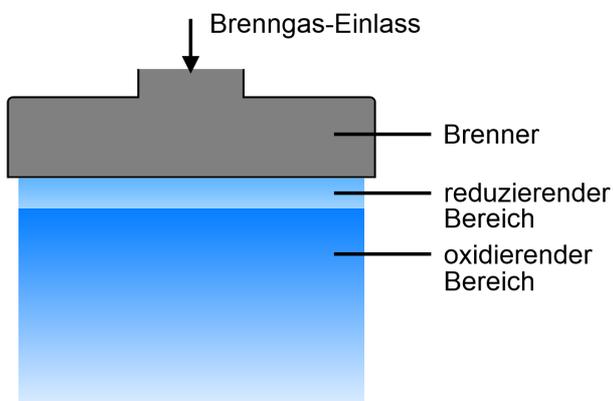


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer laminaren Flamme mit reduzierendem und oxidierendem Flammenbereich.

Der technisch hauptsächlich genutzte Bereich ist der oxidierende Bereich, der sich an den reduzierenden Bereich anschließt. Die Temperaturen liegen in einem Bereich um 1800 °C [133] und sind somit die höchsten der Flamme. Freie Radikale sind zum Nachteil der Edukte im Überschuss vorhanden, wodurch dieser Bereich stark oxidierend wirkt. Die Zusammensetzung und die damit verbundenen Eigenschaften der Flamme können in gewissen Grenzen verändert werden. Eine nahezu transparente Flamme wird erzeugt, wenn der Sauerstoffanteil stark erhöht und damit ein mageres Gemisch verbrannt wird, wodurch vermehrt Methinradikale CH^\bullet angeregt werden. Im Gegensatz dazu wird die Flamme im Extremfall bei fettem Gemisch durch Anregung von Kohlenstoffradikalen C_2^\bullet und C-Partikeln gelblich. Die Temperatur bleibt durch die exotherme Oxidation von Kohlenstoffmonoxid CO über einen weiten Bereich konstant hoch. Neben den typischen Molekülen des oxidierenden Bereiches können hier auch H^\bullet -, OH^\bullet - und O^\bullet -Radikale nachgewiesen werden [134].

2.2.3 Technische Realisierung

Das Brenngas/Luft-Gemisch wird in einer Gasversorgungseinheit (GVE) mit einem einstellbaren Verhältnis vorgemischt und in das Brennelement geleitet. Die Zufuhr des Precursors erfolgt in der Regel im Trägergasstrom, vorzugsweise Luft, aber auch Stickstoff, Argon oder Sauerstoff sind denkbar. Je nach Zustandsform der jeweiligen Precursorsubstanz muss diese in geeigneter Weise in diesen Trägergasstrom eidosiert werden. Gasförmige Stoffe können direkt über eine entsprechende Steuerung zugemischt werden. Flüssige Substanzen mit einem ausreichenden Dampfdruck können über Bubbler- oder Verdampfersysteme in die Gasphase überführt werden. Im Falle dieser Precursoren kann eine Heizung der gesamten Precursorzuleitung bis zum Brenner bzw. der Ausströmöffnung erforderlich sein, um dessen Rekondensation zu verhindern. Feste Precursorchemikalien können verwendet werden, sofern diese entweder in einem flüssigen Medium löslich sind oder als Nanopartikel in einer Suspension vorliegen. Um eine homogene Verteilung dieser Substanzen zu erzielen, muss das flüssige Trägermedium mit entsprechenden Düsenanordnungen [27] fein im Trägergasstrom zerstäubt werden und wird anschließend nach chemischer Umsetzung in der Flamme zur Substratoberfläche transportiert. Damit besteht eine große Auswahl an Ausgangsstoffen, die bei der CCVD nicht zwangsweise flüchtig, sondern lediglich in einem beliebigen Lösemittel lösbar sein müssen.

Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Um eine gleichmäßige Beschichtung des Substrates, hier sind Glas, Keramik, Metalle, Kunststoffe oder auch Textilien denkbar, zu gewährleisten, wird es mit einer bestimmten Geschwindigkeit V_{Sub} durch die Flamme geführt. Die daraus resultierende Kontaktzeit zwischen Substratoberfläche und Flamme bestimmt neben dem Brenner-Substrat-Abstand BSA (Abstand Brennerunterkante - Substratoberfläche) und der Precursorkonzentration das Schichtwachstum. Bis zum Erreichen einer bestimmten Schichtdicke wird dieser Vorgang zyklisch wiederholt und Brennerdurchläufe DL genannt. Der Probenstisch ist üblicherweise so ausgeführt, dass die Substrate auf eine Temperatur T_{Sub} geheizt werden können.

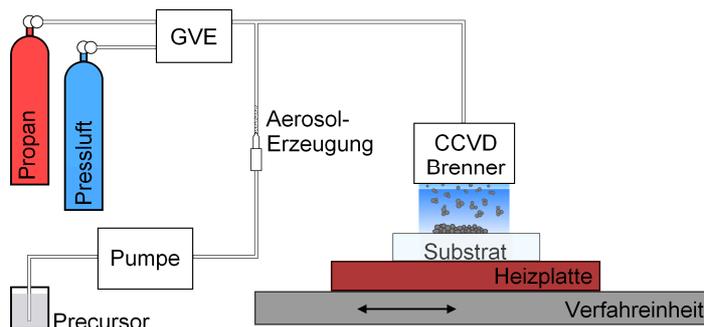


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau einer CCVD-Beschichtungsanlage mit den wichtigsten Komponenten (GVE – Gasversorgungseinheit).

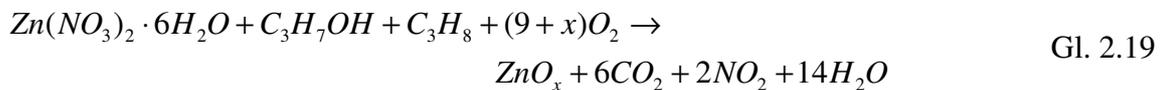
Eine Übersicht der variablen Prozessparameter ist in Tabelle 2.2 gegeben. Diese Parameter werden separat voneinander eingestellt und beeinflussen im Zusammenspiel die resultierenden Schichteigenschaften.

Tabelle 2.2: Übersicht variierbarer Prozessparameter mit dazugehörigen typischen Grenzen, die sich je nach Schichtsystem stark unterscheiden.

Prozessparameter	Einheit	typischer Bereich
Volumenstrom Propan	l/min	0,5 – 50
Volumenstrom Luft	l/min	15 – 1000
Volumenstrom Precursor	ml/min	0,5 – 10
Brenner-Substrat-Abstand	mm	2 – 40
Verfahrensgeschwindigkeit	mm/s	20 – 400
Substrattemperatur	°C	20 – 600
Brennerdurchläufe	-	1 – >100

2.2.4 Partikelwachstum in Flammen

Die Umsetzung des Precursors Zinknitrat, welcher in Wasser und Isopropanol gelöst ist, erfolgt gemäß



Obwohl ein stöchiometrisches Verhältnis bei der Verbrennung eingestellt wird, ist es möglich, dass der Sauerstoff zur Umsetzung des Precursors und des Propans nicht ausreichend ist und daher Sauerstoffleerstellen in den Schichten resultieren [38].

Der grundsätzliche Ablauf der Partikelbildung ist in Abbildung 2.8 zusammengefasst. Der Precursor wird als Gas oder Aerosol zusammen mit dem Gasstrom in den Brenner geleitet und schlagartig aufgeheizt. Dadurch wird der Precursor verdampft und entsprechend Gleichung 2.19 zersetzt. Dabei entstehen, wie in Abschnitt 2.2.2 angedeutet, verschiedenste Zwischenprodukte und Radikale, die zur Bildung erster Keime beitragen. Die Entstehung über den Phasenwechsel und die kritische Größe der Keime kann anhand der klassischen Nukleationstheorie (Volmer, Weber [136], Becker, Döring [137], Frenkel [138] und Zeldovich [139]) beschrieben werden. Die Verschmelzung (Koaleszenz) dieser Cluster resultiert in annähernd kugelförmigen Partikeln. Das weitere Wachstum ist durch Vergrößerung der Oberfläche und das Zusammenwirken von Koagulation und Koaleszenz bestimmt. Durch Brownsche Koagulation [140, 141] wird mit ersten fraktalen Strukturen und im weiteren Verlauf

mit Abnahme der Flammentemperatur die Bildung von Agglomeraten eingeleitet und das weitere Partikelwachstum bestimmt. Deren Morphologie und auch Kristallinität wird hauptsächlich durch die spezifischen Materialeigenschaften, die Aufenthaltszeit in der Flamme und die Flammentemperatur bestimmt. Weiche Agglomerate werden durch van-der-Waals Kräfte zusammengehalten, wogegen harte Agglomerate teilweise versintert sind.

Dieses Verhalten von Partikeln in Flammen ist nahezu allgemein gültig und kann auf viele Oxide angewendet werden [142, 143]. Auf eine detaillierte Beschreibung der Nukleation wird an dieser Stelle verzichtet und auf die Literatur verwiesen [144 - 147].

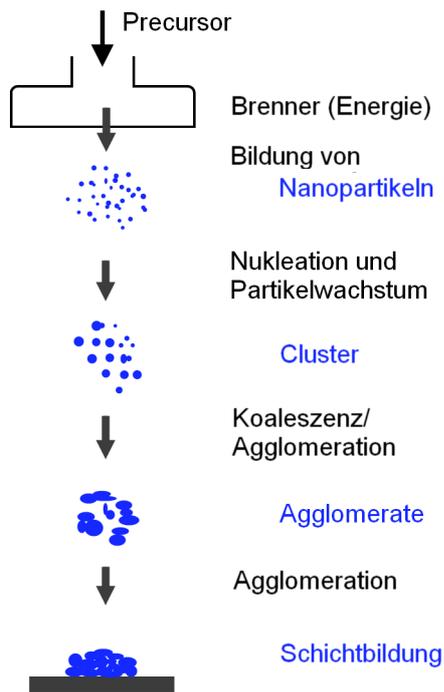


Abbildung 2.8: Modell zum Partikelwachstum in laminaren Flammen, nach [135].

Die Art und Weise der Schichtbildung hängt damit nicht nur von den spezifischen Eigenschaften der abzuscheidenden Materialien ab, es spielen daneben systembedingte Parameter eine große Rolle bei der Ausprägung bestimmter struktureller Merkmale. Die Reaktionszeit t_r , welche dem Gasstrom zwischen Beginn der chemischen Reaktionen und dem Auftreffen auf dem Substrat verbleibt, ist hierbei eine entscheidende Größe. Diese wird von dem Brenner-Substrat-Abstand BSA , der Austrittsfläche des Brenners $A_{Brenner}$ und den Austrittsgeschwindigkeiten der Gasströme Luft Q_{Luft} , Propan Q_{Propan} und Precursor $Q_{Precursor}$ nach

$$t_r = \frac{BSA \cdot A_{Brenner}}{Q_{Luft} + Q_{Propan} + Q_{Precursor}} \quad \text{Gl. 2.20}$$

bestimmt. Sie liegt für typische Prozessparameter der verwendeten CCVD-Anlage im Bereich von 4 – 10 ms und in erster Näherung verhalten sich die Parameter BSA und Q umgekehrt proportional zueinander, wobei jede dieser Größen ihren eigenen Einfluss auf das

Resultat des Abscheideprozesses hat. Da das Partikelwachstum von der Vergrößerung des Partikeldurchmessers mit anschließender Partikelagglomeration bestimmt ist, bedeutet im Allgemeinen ein großer Brenner-Substrat-Abstand und eine damit verbundene längere Reaktionszeit im ausströmenden Gasvolumen, dass eine vermehrte Agglomeration stattfindet, was zur Abscheidung größerer Partikel führt. Im Extremfall kommt es zur Bildung untereinander nicht mehr vernetzender Staubpartikel, die entweder auf dem Substrat als abwischbare Schicht landen oder vom Gasstrom weggetragen werden. Durch die Vermeidung der Volumenagglomeration lassen sich relativ glatte und dichte Schichten herstellen. Im Falle stärkerer Agglomeratbildung entstehen raue und poröse Schichten.

Diese Aussagen gelten allgemein für den Fall der laminaren Strömung. Eine einfache Abschätzung anhand der dimensionslosen Reynoldszahl N_{Re} liefert für verschiedene Gasströmungsgeschwindigkeiten Werte von $N_{Re} < 700$ und liegt damit deutlich unterhalb der Grenze zur turbulenten Strömung (~ 2000).

2.2.5 Schichtwachstumsmodelle

Das Wachstum von dünnen Schichten kann in Abhängigkeit von den Abscheidungsbedingungen verschiedene Formen annehmen [148, 149]. Es erfolgt in Abhängigkeit vieler Prozesse, die neben der Keimbildung auch die Wachstumskinetik und damit die Mikrostruktur beeinflussen. Wichtige Parameter beim Schichtwachstum sind damit beispielsweise die Abscheiderate, Teilchenenergie, sowie die Temperatur, Reinheit und Orientierung des Substratmaterials. Typischerweise tritt Filmwachstum unter den folgenden Bedingungen auf: Die auf der Substratoberfläche ankommenden Atome gehen nicht direkt eine Bindung mit dem Substrat ein, sondern diffundieren über die Oberfläche, bis eine für die chemische Bindung günstige Position gefunden ist. Dies könnte an der Ecke einer Stufe oder Kante bzw. am Rand einer bereits auf der Oberfläche gewachsenen Schicht sein. Dieser Prozess der heterogenen Keimbildung, bei dem Schicht und Substrat aus unterschiedlichen Materialien bestehen, wird kurz vorgestellt.

Die erste Phase des Wachstums, die Keimbildung, besteht aus einer Sammlung von kleinen Inseln, die nur ein Atom hoch sind. Da mehrere Atome die Substratoberfläche erreichen, wachsen diese Inseln, bis sich ihre Grenzen zu schneiden beginnen. Dieser Vorgang wird Koaleszenz genannt und entspricht am Ende einer einzelnen Monolage von Atomen. Parallel zu diesem Prozess beginnt der Aufbau einer zweiten Atomlage noch bevor die erste Monolage abgeschlossen ist. Für auftreffende Atome gibt es zwei Möglichkeiten zur Anlagerung: entweder an der Kante der zweiten Ebene oder sie diffundieren zur ersten Ebene und füllen

einen leeren Raum. Es gibt jedoch in der Regel eine erhebliche energetische Barriere, die Atome daran hindert zur ersten Ebene zu diffundieren. Der Grund ist in dem Potential des jeweiligen zu besetzenden Platzes zu finden: Freiliegende Kanten haben aufgrund der kleineren Anzahl nächster Nachbarn ein höheres Potential als beispielsweise eine Ecke. Für die in ZnO typische tetraedrische Koordination hat jedes Atom vier nächste Nachbarn. Die daraus resultierende energetische Barriere wird Ehrlich-Schwoebel-Barriere [150, 151] genannt und kann die aus der thermischen Energie des Substrates entstehende Triebkraft übersteigen. Aus diesem Wechselspiel und unter Berücksichtigung der Adsorptionsrate ankommender Atome können drei Fälle des Schichtwachstums unterschieden werden (Abbildung 2.9).

Das Frank-van-der-Merwe Wachstum ist typisch für 2-dimensionales Layer-by-Layer Wachstum, mit dem glatte Schichten erzeugt werden. Dieses Regime ist von einer niedrigen energetischen Barriere oder hohen Substrattemperaturen und niedrigen Adsorptionsraten geprägt. Beim Stranski-Krastanov Wachstum bilden sich die ersten Atomlagen als Layer-by-Layer aus und die folgenden Lagen entstehen als Inseln. Die entsprechenden Umgebungsbedingungen sind gekennzeichnet durch eine mittlere Barrierenhöhe, Substrattemperatur und Adsorptionsrate. Viele Nanostrukturen, wie Quantenpunkte, werden nach diesem Regime gebildet. Das Volmer-Weber Wachstum stellt nun den schlechtesten Fall des Wachstums dünner Schichten dar. Die Barriere und Adsorptionsrate sind hoch, die Substrattemperatur ist niedrig. Es werden demnach zunächst 3-dimensionale Cluster gebildet, wobei sich die Inseln auch im weiteren Verlauf berühren können. Für das Wachstum von Nanostrukturen ist dieses Regime ebenfalls interessant.

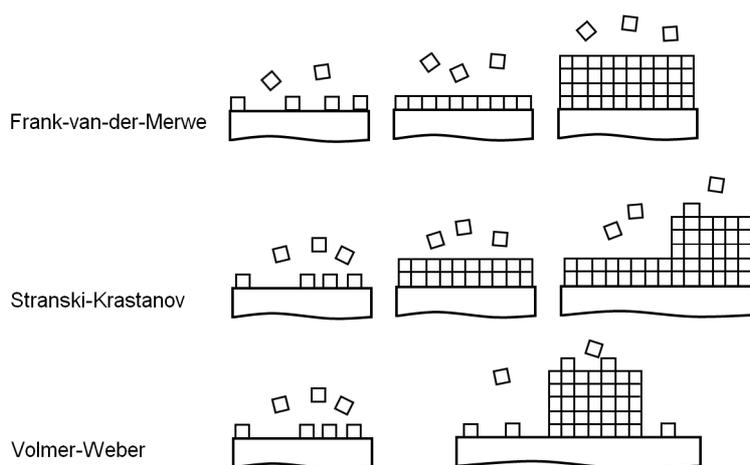


Abbildung 2.9: Die drei typischerweise unterschiedenen Wachstumsarten für dünne Schichten, aus [151].

Das CCVD Verfahren grenzt sich beim Schichtwachstum deutlich gegenüber der klassischen thermischen CVD ab. Die Umsetzung des Precursors erfolgt nicht in der Nähe einer heißen Oberfläche, sondern direkt in der Flamme. Die ersten Schritte, wie

Precursorumsetzung und Keimbildung, erfolgen demnach entsprechend den Erläuterungen aus Abschnitt 2.2.4 vorverlagert im Volumenstrom und damit ohne Substratoberfläche. Hinsichtlich der Schichtbildung von heißen Partikeln, wie in diesem Fall Molekülcluster, auf einem kalten Substrat laufen allerdings ähnliche Prozesse ab wie bei der thermischen CVD vom kalten Gasstrom auf einem heißen Substrat. Grundlegende Prozesse, wie Adsorption und Oberflächendiffusion, sowie die Natur der chemischen Bindungen haben einen entscheidenden Einfluss auf das Schichtwachstum.

Eine Möglichkeit das Wachstum der Schichten zu analysieren besteht in der Beobachtung der Entwicklung der gebildeten Strukturen. Eine Abbildung der Oberfläche (zunächst ist die Methode zweitrangig) zum Zeitpunkt t_1 sollte qualitativ ähnlich zum späteren Zeitpunkt t_2 sein. Dazu wird häufig das Rasterkraft-Mikroskop (engl.: atomic force microscope, AFM) genutzt und die Entwicklung der quadratischen Rauheit R_q (engl.: root mean square roughness R_{RMS}) in Verbindung mit der Schichtdicke analysiert. Sie entspricht der Standardabweichung des Höhenprofils von der mittleren Profilhöhe [153] und wird nach

$$R_q = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \right]^{1/2} \quad \text{Gl. 2.21}$$

berechnet, wobei N – Anzahl an Datenpunkten des Profils, y_i – einzelner Profilhöhen-Datenpunkt und \bar{y} - mittlere Profilhöhe sind. Die Abhängigkeit der R_q von der Schichtdicke d wird oft mit $R_q \propto d^\beta$ beschrieben [154]. Der Größe des Exponenten β wird danach die Art des Wachstums zugeordnet [155]. Mit einer ähnlichen Herangehensweise konnte ein Zusammenhang zwischen der Schichtdicke d und der Kristallitgröße L mit $L \sim d^{0,9}$ für gesputterte Al-Schichten [153] gezeigt werden. In Kombination mit beobachtetem kolumnarem Wachstum weist dies auf Schichtwachstum durch Korngrenzbewegung statt Anlagerung von Adatomen hin. Maßgeblich wird dieser Prozess auch durch die Temperatur der Substratoberfläche mitbestimmt, wodurch die Beweglichkeit der Adatome über deren Diffusion entsprechend

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right) \quad \text{Gl. 2.22}$$

mit dem temperaturunabhängigen Faktor D_0 , der von den physikalischen Eigenschaften der Oberfläche und den eingesetzten Materialien abhängt, und der Aktivierungsenergie für Diffusion E_d beeinflusst wird [156]. Bei niedrigen Temperaturen können die Adatome eine zu geringe Energie für Platzwechsel oder zum Überwinden der Ehrlich-Schwoebel-Barriere

haben. Bei höheren Temperaturen ist deren Mobilität größer und die Diffusionswege der Adatome vergrößern sich. Dadurch werden Stoßprozesse eingeleitet, die für Kornwachstum sorgen.

3 Grundlagen der Analysemethoden

Zur Analyse der ZnO-Schichten wurde auf die Verfahren der Festkörperanalytik [157 - 160] zurückgegriffen. Die verwendeten Verfahren und detaillierte Informationen zu den genutzten Geräten, deren Einstellungen und einzelnen wichtigen Methoden werden in Abschnitt 4.5 vorgestellt. In diesem Kapitel wird auf die in der Forschung weniger verbreitete Methode der statistischen Versuchsplanung eingegangen.

3.1 Statistische Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung (engl.: design of experiments, DoE) ist ein Werkzeug zur zielgerechten Auslegung von Produkten oder Prozessen. Bei der statistischen Versuchsplanung wird mit einer möglichst geringen Anzahl an Versuchen der Zusammenhang zwischen den variablen Einflussfaktoren und den davon abhängigen Zielgrößen ermittelt. Statistische Versuchsplanung wurde bereits in den 20er Jahren entwickelt und erste Veröffentlichungen [161] gehen bis auf 1935 zurück. Eine gute Einführung in die Konzepte der statistischen Versuchsplanung wird in [162, 163] gegeben. Für weiterführende Informationen zu mathematischen und statistischen Hintergründen sei an dieser Stelle auf entsprechende Fachliteratur verwiesen [164, 165].

3.1.1 Grundbegriffe

Viele Untersuchungen werden durchgeführt, indem ein Faktor kontinuierlich geändert wird und die restlichen Einflussgrößen konstant gehalten werden. Dabei ergibt sich allerdings ein entscheidender Nachteil: Es ist unklar, wie sich das System bei anderen Ausgangseinstellungen der konstant gehaltenen Faktoren ändern würde. Es wird davon ausgegangen, dass der Einfluss eines Faktors unabhängig von den Einstellungen der restlichen Faktoren ist. In der Praxis beeinflussen sich die Faktoren aber häufig gegenseitig. Die Versuchsplanung untersucht den kompletten Faktorraum, wobei jeder Faktor mehrere Einstellungen bei verschiedenen Randbedingungen durchläuft.

Die im Versuchsplan berücksichtigten Parameter des Systems werden Faktoren genannt und sollten idealerweise einen möglichst großen Einfluss auf das System haben. Sie müssen bei verschiedenen Kombinationen sicher und reproduzierbar einstellbar sein. Jeder Faktor wird auf mindestens zwei zuvor festgelegten, als + und – kodierten, Einstellungen, den Stufen, variiert. Ob ein großer oder kleiner Effekt beobachtet wird hängt auch von der Wahl der

Stufengröße ab, da zu klein gewählte Abstände einen kleinen Effekt nach sich ziehen und so die Erfassung erschweren können (Abbildung 3.1).

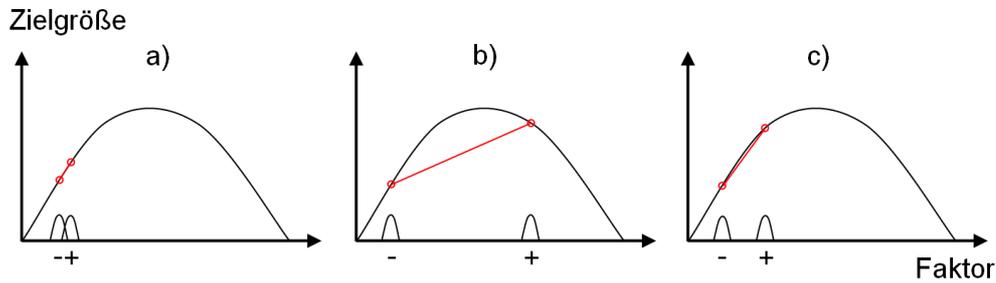


Abbildung 3.1: Schematischer Verlauf eines Qualitätsmerkmals in Abhängigkeit der Einstellung eines Faktors. Zu sehen ist der Einfluss eines zu kleinen (a), zu großen (b) und richtigen (c) Stufenabstandes auf die Erfassbarkeit von Unterschieden der Zielgröße.

Im einfachsten Fall werden alle Kombinationen der Faktoren untersucht. Es handelt sich dabei um einen vollfaktoriellen Versuchsplan, wobei sich die Anzahl der nötigen Versuche A_V aus der Zahl der Faktoren n_F und deren Anzahl an Stufen n_S nach

$$A_V = n_S^{n_F} \tag{Gl. 3.1}$$

ergibt [166]. Bei fünf Faktoren auf zwei Stufen ergibt sich demnach ein Aufwand von 32 einzelnen Versuchen. Der Aufbau eines einfachen Versuchsplanes mit drei Faktoren auf zwei Stufen und dessen bildliche Darstellung wird in Abbildung 3.2 gezeigt.

I	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	y
+	-	-	-	+	+	+	-	y ₁
+	+	-	-	-	-	+	+	y ₂
+	-	+	-	-	+	-	+	y ₃
+	+	+	-	+	-	-	-	y ₄
+	-	-	+	+	-	-	+	y ₅
+	+	-	+	-	+	-	-	y ₆
+	-	+	+	-	-	+	-	y ₇
+	+	+	+	+	+	+	+	y ₈

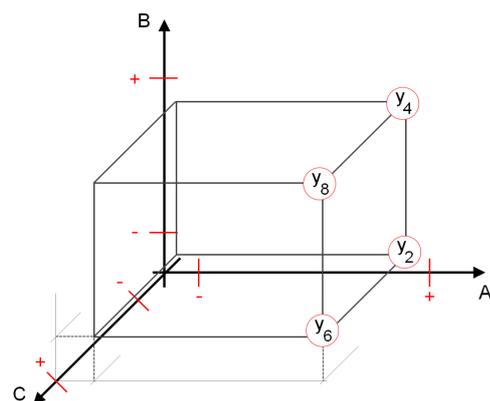


Abbildung 3.2: Vollfaktorieller Versuchsplan mit den drei Faktoren A, B, C auf zwei Stufen (+ und -). Auf die Wechselwirkungen zwischen den Faktoren AB, AC, BC und ABC wird in Abschnitt 3.1.2 eingegangen. Daneben ist dieser Versuchsplan anschaulich im gegebenen Faktorraum als Würfel dargestellt, wobei die Eckpunkte die einzelnen Versuche repräsentieren. Eine Auswahl an Versuchen (y₂, y₄, y₆, y₈) ist zusätzlich eingetragen.

3.1.2 Auswertung von Versuchsplänen

Um die Auswirkungen eines Faktors, den Effekt E , zu berechnen wird die Differenz der Stufenmittelwerte der Einstellungen „+“ und „-“ gebildet [166]. Anhand des Beispiels gemäß Abbildung 3.2 folgt daraus für den Faktor A

$$E_A = \frac{\sum y_+}{A_V/2} - \frac{\sum y_-}{A_V/2} = \frac{y_2 + y_4 + y_6 + y_8}{4} - \frac{y_1 + y_3 + y_5 + y_7}{4}. \quad \text{Gl. 3.2}$$

Dieser Effekt wird Haupteffekt genannt und beschreibt die mittlere Veränderung des Qualitätsmerkmals beim Wechsel der Einstellung des Faktors von „-“ nach „+“. Er repräsentiert neben unterschiedlichen Startbedingungen auch die unabhängigen Änderungen für jeden Faktor und hat damit eine gewisse Stabilität gegen Streuungen.

Zusätzlich zu den Haupteffekten treten Wechselwirkungseffekte auf, wenn die Faktoreinstellung von den anderen Faktoren abhängt. Sie werden als Produkt aller Faktoren gebildet und geben an, ob die Wechselwirkung auf gleicher (+) oder ungleicher (-) Stufe steht. Die Wechselwirkung repräsentiert damit den Einfluss der Randbedingungen, also wie stark ein Effekt bei der jeweiligen Randbedingung abweicht. Dabei tauchen alle Kombinationen von A · B doppelt auf (C+, C-). Dem Versuchsplan werden dazu die Wechselwirkungen entsprechend Abbildung 3.2 (graue Spalten) hinzugefügt und analog zu den Haupteffekten (Gl. 3.2) berechnet.

Die Summe aus den Haupt- und Wechselwirkungseffekten beschreibt die Wirkung der Faktoren auf das zu optimierende Qualitätsmerkmal y . Der empirische Zusammenhang der Faktoren wird mit einer linearen Gleichung der Form

$$y = c_0 + \sum_{i=1}^{n_F} c_i x_i + \sum_{i=1}^{n_F-1} \sum_{j=i+1}^{n_F} c_{ij} x_i x_j + \dots + \mathcal{E} \quad \text{Gl. 3.3}$$

wiedergegeben. Für alle drei Faktoren x_1 , x_2 , x_3 und deren Wechselwirkung wird damit ein Näherungswert mit den Konstanten c_1 bis c_{23} entsprechend

$$y = c_0 + c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 x_3 + c_{12} x_1 x_2 + c_{13} x_1 x_3 + c_{23} x_2 x_3 + \mathcal{E} \quad \text{Gl. 3.4}$$

geliefert. Man kann dieses Modell als Taylor-Entwicklung auffassen. Die Faktoren werden auf -1 bis +1 normiert und durchlaufen damit die Stufenbreite zwei. Dadurch werden die Modell-Konstanten c_1 bis c_{23} nach

$$y = \bar{y} + \frac{E_A}{2} x_1 + \frac{E_B}{2} x_2 + \frac{E_C}{2} x_3 + \frac{E_{AB}}{2} x_1 x_2 + \frac{E_{AC}}{2} x_1 x_3 + \frac{E_{BC}}{2} x_2 x_3 \quad \text{Gl. 3.5}$$

mit \bar{y} als Gesamtmittelwert berechnet. Dieser einfache lineare Ansatz beschreibt die Wirkung der Faktoren und reicht in der Praxis meist vollkommen aus, da Wechselwirkungseffekte häufig einen größeren Einfluss als Nichtlinearitäten haben. Bei nichtlinearen

Zusammenhängen arbeitet das Modell ungenau, kann aber durch nachträgliche Erweiterung der Versuchsmatrix korrigiert werden. Die Wahl kleinerer Stufenabstände kann auch wirksam sein, wenn noch eine Änderung im Qualitätsmerkmal gemessen werden kann.

3.1.3 Kontrollverfahren

Bei jeder Durchführung von Versuchsplänen treten in der Praxis zufällige Streuungen auf, die die Auswertung erschweren, da zwei unabhängige Versuche nicht mehr denselben Mittelwert liefern, obwohl keine Änderung am System vorgenommen wurde. Es ist also notwendig wahre von scheinbaren Effekten zu unterscheiden. Wahre Effekte entstehen aufgrund von gewollten Systemänderungen und sind reproduzierbar. Scheinbare Effekte entstehen dagegen aus der Streuung, sind damit nicht reproduzierbar und verschlechtern die Genauigkeit des Modells. Durch Randomisierung der Versuchsreihenfolge wird beispielsweise der Beitrag systematischer Störungen, den nicht kontrollierbaren Einflussgrößen, reduziert. Durch Wiederholungen der Versuche kann eine genauere Schätzung der gemessenen Größe erfolgen und die Streuung abgeschätzt werden.

Die Versuchsplanung baut ihr Beschreibungsmodell auf der Anwendung von Regressionsverfahren auf, die eine Vielzahl an Kontrollmöglichkeiten bieten [167]. Um zu überprüfen, ob ein orthogonaler Versuchsplan vorliegt, kann die Korrelationsmatrix genutzt werden. Sie zeigt den Grad des linearen Zusammenhangs zwischen zwei Effekten an. In der Regel werden Werte zwischen 0 (keine Korrelation) und 1 (starke Korrelation) beobachtet. Im Idealfall sollte also in der Korrelationsmatrix nur eine Diagonale mit 1 entstehen, bei der die Effekte nur mit sich selbst korrelieren. Dabei ist es wichtig, immer den Korrelationsfaktor im engen Zusammenhang zu der realen Effektstärke zu sehen. Schwache Wechselwirkungen mit einem hohen Korrelationsfaktor werden einen starken Haupteffekt beispielsweise nur wenig verfälschen.

Hinter allen Verfahren, die der Kategorisierung von Effekten dienen, steckt ein Hypothesentest [168]. Es wird davon ausgegangen, dass alle Effekte scheinbar sind und diejenigen gesucht, die zu stark sind, um zufällig zu sein. Da die Effektberechnung auf die Bildung von Mittelwerten gestützt ist, nähert sich die Häufigkeitsverteilung der Mittelwerte mit zunehmender Anzahl der Gaußverteilung an. Mit der Annahme, dass alle Effekte normalverteilt sind, erfolgt die weitere Analyse der Effekte. Für den Half-Normal-Plot [169] werden die Effekte in ein Wahrscheinlichkeitsnetz eingetragen. Dadurch erscheint die kumulierte Häufigkeitsfunktion als Gerade. Sind alle Effekte normalverteilt ordnen sie sich entlang dieser

Geraden an. Wahre Effekte gruppieren sich demnach außerhalb der Geraden, da sie stärker als die Zufallsstreuung sind.

Das rechnerische Pendant dazu liefert die Varianzanalyse (engl.: analysis of variance, ANOVA). Ausgehend von der Gesamtvarianz werden die Teilvarianzen der einzelnen Faktoren berechnet. Im Vergleich der berechneten Teilvarianzen mit deren Erwartungswert wird das F-Verhältnis (F-ratio) festgelegt. Das F-Verhältnis ist groß, wenn die berechneten Teilvarianzen über dem Erwartungswert liegen und die Wahrscheinlichkeit eines wahren Effektes ist groß. Parallel dazu wird die Irrtumswahrscheinlichkeit, der p-Wert (p-value), auf Basis einer 5% Grenze berechnet. Ist dieser Wert $< 0,05$ handelt es sich um einen wahren, im entgegengesetzten Fall um einen scheinbaren Effekt. Eine weitere Möglichkeit liefert die Darstellung der Effekte im Pareto-Diagramm. Diese werden durch Quotientenbildung von Effektwert und Standardabweichung standardisiert und der Größe nach sortiert. Mit Hilfe des 5% Signifikanzlevels können damit ebenfalls wahre von scheinbaren Faktoren differenziert werden.

4 Experimentelles

4.1 Schichtabscheidung mittels CCVD

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte flammenpyrolytische Abscheidung von ZnO-Schichten erfolgte an einer Laboranlage mit fest installiertem Brenner, der von einer entsprechenden Gasversorgungseinheit (arcotec® 4G 190) gespeist und über eine Pumpe (Ismatec ISM 597A) mit Precursor versorgt wurde. Unterhalb des Brenners wurde ein Linearachsensystem der Jenaer Antriebstechnik mit Steuerung (JAPOS SE20) und einem damit verbundenen Probenstisch für die Bewegung der Substrate durch die Flamme verwendet. Damit konnten die Proben mit verschiedenen Geschwindigkeiten und Brenner-Substrat-Abständen beschichtet werden. Zusätzlich können die Substrate durch eine installierbare Heizplatte (Harry Gestigkeit PZ 23-3TD mit Steuerung TR 28-3T) auf bis zu 600 °C erwärmt werden. Der Aufbau der Beschichtungsanlage ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Eine Übersicht typischer Grenzen sowie die verwendeten Standardparameter des genutzten Systems sind bereits in Tabelle 2.2 aufgeführt. Typische Parameter für den genutzten Brennertyp sind folgende: $Q_{Propan} = 1$ l/min, $Q_{Luft} = 24$ l/min, $Q_{Precursor} = 1$ l/min, $BSA = 4$ mm, $V_{Sub} = 40$ mm/s, $T_{Sub} = 100$ °C, $DL = 100$. Je nach gewählter Temperatur des Probenstisches wurde eine unterschiedliche Zeit an Pausen zwischen den einzelnen Durchläufen eingeführt, um eine gleichmäßige Anfangstemperatur vor jedem Beschichtungsdurchlauf zu gewährleisten.

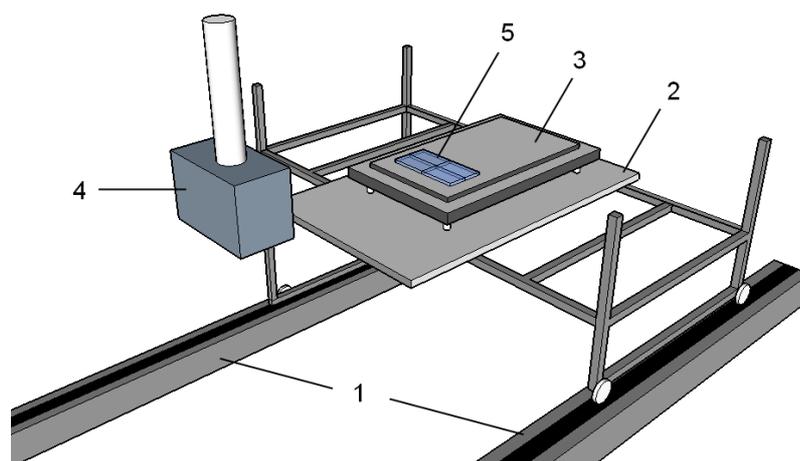


Abbildung 4.1: Anlagenaufbau und Positionierung der Substrate. Auf einer Lineareinheit (1) ist ein Probenstisch (2) positioniert, der eine Heizplatte (3) aufnehmen kann. Zusätzlich ist der CCVD-Brenner (4) gezeigt und die Positionierung der Substrate (5) auf dem Probenstisch angedeutet.

Der verwendete Brenner war ein speziell für die Dünnschicht-Abscheidung entwickelter Brenner [170], welcher über zwei 10 cm lange schlitzförmige Gasaustrittsöffnungen verfügt. Der Aufbau des Brenners ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Das über den Gaseinlass (1) eingeführte Prozessgasgemisch wird in der Staukammer (2) abgebremst und über die Brennerbreite so verteilt, dass das Gasgemisch homogen über die Schlitzöffnungen (4) austritt. Die Schlitzbreite war auf 2 mm eingestellt, wodurch sich eine Austrittsfläche von $215,4 \text{ mm}^2$ bzw. $200,4 \text{ mm}^2$ für jeden Schlitz ergibt. Der zudosierte, in Isopropanol und Wasser (3:1) gelöste flüssige Precursor Zinknitrat Hexahydrat (Fluka 96482) wurde mit einer Konzentration von $0,2 \text{ mol/l}$ verwendet.

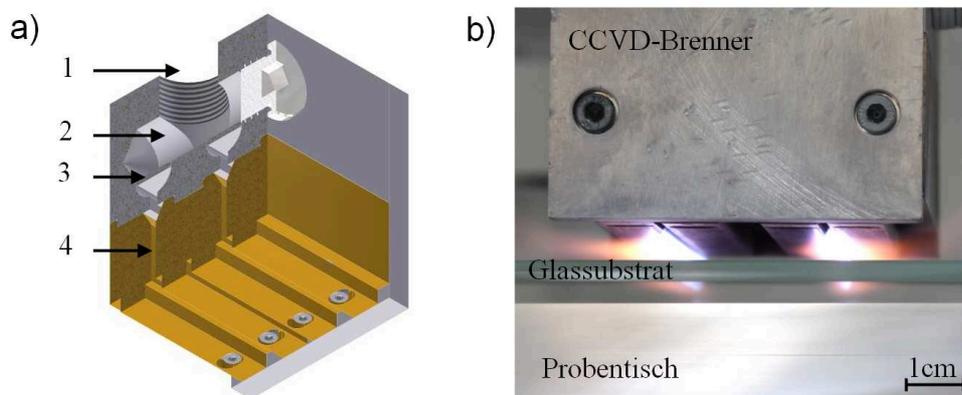


Abbildung 4.2: a) Schnittzeichnung des genutzten CCVD-Brenners mit Gaseinlass (1), Staukammer (2), Prallblech (3) und Austrittsöffnungen (4). b) CCVD-Brenner im Betrieb.

Als Substrate kamen Teilstücke von beidseitig polierten Silicium-Wafern (100 Orientierung) und einseitig polierten Saphir-Wafern (c-Orientierung) sowie 4 mm dickes Floatglas (Luftseite) zum Einsatz. Die Abmessungen der Floatglas-Substrate betragen $2,5 \cdot 5 \text{ cm}^2$, so dass zwei Substrate nebeneinander die Brennerbreite ergeben. Die Positionierung der Substrate kann Abbildung 4.1 entnommen werden. Nach einer bestimmten Anzahl an Beschichtungsdurchläufen wurden zwei nebeneinander liegende Proben entnommen. Alle Substrate wurden vor der Beschichtung im Ultraschallbad in einer Mischung (1:1) aus Isopropanol und Aceton gereinigt und anschließend mit ölfreier Pressluft zur Trocknung abgeblasen.

4.2 Temperaturmessungen

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Temperaturmessungen wurden mit Typ-K Thermoelementen durchgeführt, die für einen Einsatzbereich von -180 °C bis 1350 °C geeignet sind. Für die direkte Messung der Flammentemperatur kam ein ummanteltes Thermoelement mit einer

Auflösung von ± 10 K zum Einsatz, das an einem Stativ befestigt, an verschiedenen Stellen in der Flamme positioniert wurde. Die Messzeit pro Position betrug dabei 20 s, um einen konstanten Wärmestrom zu gewährleisten. Die gesamte Flamme wurde über die Brennerbreite in 1 cm Schritten und in Flammenrichtung in 2 mm Schritten vermessen. Zur Bestimmung der Oberflächentemperaturen der Substrate kam ein Bandoberflächenfühler zum Einsatz.

4.3 Precursorauswahl

Der in dieser Arbeit verwendete Precursor Zinknitrat wurde nach Vorversuchen aus einer Reihe von Chemikalien, die in Tabelle 4.1 aufgeführt sind, ausgewählt. Wichtige Kriterien für die Precursorchemikalien waren eine gute Lösbarkeit in Wasser oder Isopropanol, Langzeitstabilität der Lösung ohne Ausfällungen, hohe Abscheideraten und ein messbarer Schichtwiderstand der abgeschiedenen Schichten.

Tabelle 4.1: Übersicht der zur Eignung untersuchten Precursoren.

Ausgangsstoff	wasserlöslich	Bemerkung
Zinkcitrat	nein	
Zinkacetylacetonat	ja	mit Essigsäure, $\geq 0,1$ M nicht langzeitstabil
Zinkacetat	ja	mit Essigsäure
Zinknitrat	ja	potentiell hohe Konzentrationen möglich
Zinkphosphat	nein	
Zinksulfat	ja	sehr geringe Konzentrationen ($< 0,1$ M)
Zinkcarbonat	ja	mit Essigsäure, chemisch ähnlich zu Zinkacetat

Die aufgelisteten Precursoren wurden in verschiedenen Konzentrationen (0,1 – 0,5 mol/l) zur Schichtabscheidung auf Glassubstraten und Si-Wafer genutzt. Alle Schichten wurden dabei zur Vergleichbarkeit bei gleichen Prozessbedingungen mit einem Brenner-Substrat-Abstand von 6 mm, einem Propan : Luft-Gemisch von 1 : 24 bzw. 1 : 16, einer Substrattemperatur von 40 °C, einer Verfahrensgeschwindigkeit von 50 mm/s und einer Durchlaufzahl von 80 hergestellt.

4.4 Statistische Versuchsplanung

Zur Optimierung des Schichtsystems und dem damit verbundenen Aufzeigen optimaler Anlagenparameter für einen niedrigen spezifischen Widerstand wurde ein orthogonaler, voll-

ständiger 3^3 Versuchsplan aufgestellt. Der Einfluss der Faktoren Substrattemperatur, Brenner-Substrat-Abstand und Durchlaufzahl auf Schichteigenschaften wie Schichtdicke, Schichtwiderstand, spezifischer Widerstand, Transmission und Bandlücke wurde dabei im Detail untersucht. Die drei Faktoren wurden innerhalb der in Tabelle 4.2 gezeigten Stufen variiert. Die übrigen Parameter wurden nach Tabelle 2.2 und den in Abschnitt 4.1 aufgeführten Parametern konstant gehalten. Zwischen den einzelnen Durchläufen wurden entsprechend der eingestellten Substrattemperatur 60, 30 und 20 s Pausenzeit für 20, 100 und 200 °C eingestellt.

Tabelle 4.2: Verwendete Faktoren mit den variierten Stufen des 3^3 Versuchsplanes.

Faktor	Stufen	Einheit
Substrattemperatur	20, 100, 200	°C
Brenner-Substrat-Abstand	4, 7, 9	mm
Durchlaufzahl	60, 80, 100	-

Der Versuchsplan und dessen Auswertung wurden mit dem Programm statgraphics centurion (Statpoint Technologies INC) durchgeführt. Zur Auswertung wurden Pareto-, Haupteffekt-, Halb-Normal- und Oberflächen-Diagramme herangezogen. Als Beschreibungsmodell wurde eine Regressionsfunktion mit linearen und quadratischen Termen angesetzt. Mit den damit gefundenen Parametern können gezielt leitfähige Beschichtungen hergestellt und deren Eigenschaften in Abhängigkeit von den spezifischen Prozessparameter charakterisiert werden.

4.5 Daten zu den verwendeten Untersuchungsverfahren

4.5.1 Schichtdickenmessung

Die Schichtdickenmessungen wurden mit einem Dektak3ST der Firma Veeco durchgeführt. Alle Messungen wurden mit einer Scanlänge von 2000 μm , einer Auflösung von 1 μm und einer Auflagekraft von 30 mg durchgeführt. Der Spitzenradius beträgt 2,5 μm .

Die Substrate wurden vor jedem Beschichtungsdurchgang entsprechend Abbildung 4.3 für die Messung der Schichtdicke präpariert. Dazu wurden verschiedene Methoden zur Erzeugung einer Stufe untersucht. Schließlich wurde für alle Versuche eine Masken-Methode genutzt, wobei ein leicht abzulösendes Material (Permanentmarker, Faber-Castell F) in Form einer Linie aufgebracht wurde. Nach dem Beschichtungsprozess wurden diese Linien abgelöst und haben damit eine scharfe Kante des Schichtmaterials erzeugt. Diese Stufenhöhe von

der Oberkante der Schicht bis zur Substratoberfläche wurde an den sechs aufgeführten Messpunkten pro Substrat taktil vermessen. Damit ergeben sich für zwei nebeneinander liegende Substrate 12 einzelne Messpunkte, anhand derer die Schicht über die gesamte Brennerbreite charakterisiert werden kann.

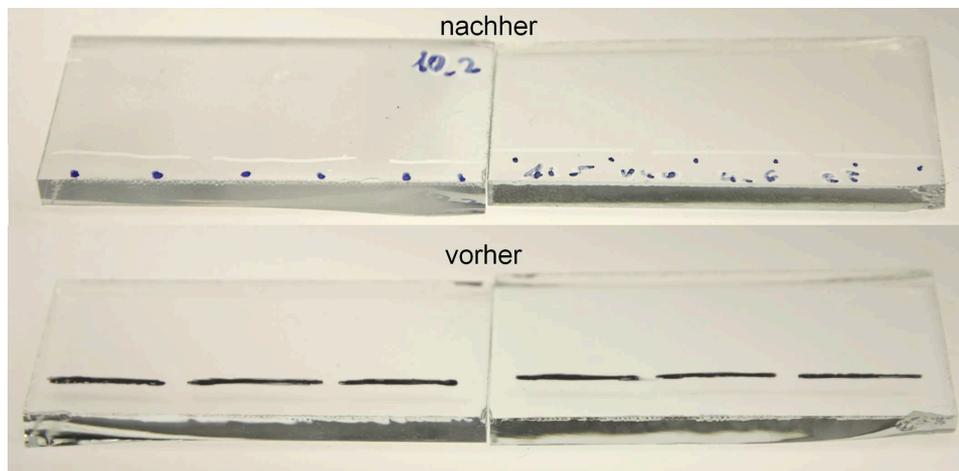


Abbildung 4.3: Positionierung der Masken (vorher) und zur Schichtdickenmessung fertig präparierte Proben (nachher) mit den dazugehörigen Messstellen (blaue Punkte) auf den Glassubstraten. Deutlich zu sehen sind die erzeugten Stufen (helle Striche) zur Schichtdickenmessung auf den „nachher“ Substraten.

4.5.2 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung der Proben wurde mit einem 4-Punkt-Messgerät SD-600 der Firma NAGY durchgeführt. Als Messkopf kam ein SDKR-25 mit einem Elektrodenabstand von 2,5 mm zum Einsatz. Auf der Basis der Probengeometrie werden die Korrekturfaktoren nach Eingabe der Abmessungen automatisch berechnet. Die Messung des Schichtwiderstandes ist bis maximal 200 k Ω möglich. Zur Charakterisierung der Proben mit einem größeren elektrischen Widerstand wurde ein Multimeter M-3650D der Firma Voltcraft mit einem maximalen Messbereich bis 2000 M Ω und einem Elektrodenabstand von 1 cm in 2-Punkt-Anordnung verwendet. Die Messpunkte auf den Substraten sind mit den in Abbildung 4.3 gezeigten Positionen identisch, mit dem Unterschied, dass auf der Schicht und nicht über die erzeugte Stufe gemessen wurde. Zur Charakterisierung der Schichten wurde aus den 12 Einzelmesswerten, aufgrund der hohen Streuung, der Median gebildet und der Quartilabstand als Fehler herangezogen.

Zur Untersuchung des Schichtwachstums wurden die Messreihen mit einem Keithley 2636A aufgenommen. Der verwendete 4-Punktmesskopf der Firma Signatone be-

sitzt Messing-Spitzen mit einer Osmiumbeschichtung und einen Spitzenabstand von 1,588 mm. Der Anpressdruck ist mit 45 g angegeben. Jede Probe wurde an vier verschiedenen Stellen gemessen und die Werte gemittelt.

4.5.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Stadi- P der Firma STOE aufgenommen. Als Quelle wurde mittels Germanium (111) monochromatisierte Kupfer- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung (40 kV, 40 mA) verwendet. Die Proben wurden im streifenden Einfall unter einem Winkel von $2,6^\circ$ in einem Bereich von $2\theta = 20^\circ - 75^\circ$ gemessen. Die Auswertung der Diffraktogramme wurde mit PowderCell v2.3 [171] unter Anwendung der Le Bail-Methode [172] durchgeführt.

4.5.4 Spektroskopische Verfahren

UV-vis-Spektroskopie

UV-vis Spektren wurden in direkter Transmission mit einem Zweistrahlenspektrometer Lambda 2 der Firma Perkin Elmer aufgezeichnet. Als Quelle wurden eine Deuterium- und eine Wolfram-Halogen-Lampe mit automatischer Umschaltung verwendet. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 1 nm bzw. 5 nm im Bereich von 190 – 1100 nm aufgenommen. Zum Vergleich verschiedener Kurven ist es praktikabel einen Messwert pro Spektrum zu bestimmen. Dazu wurde der Transmissionsgrad bei einer festen Wellenlänge von 550 nm festgelegt, da dies einen Punkt im Maximum der Transmissionsspektren der Beschichtungen darstellt.

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

FT-IR Spektren wurden an einem Vertex 80v der Firma Bruker aufgenommen. Die Messungen wurden in einem Wellenzahlenbereich von 30 – 680 cm^{-1} (FIR) und von 400 – 7000 cm^{-1} (MIR) durchgeführt. Als Detektoren kamen ein deuterierter Triglycinsulfat-Detektor (DTGS) im FIR und ein deuterierter L-Alanin dotierter Triglycinsulfat-Detektor (DLaTGS) im MIR zum Einsatz. Alle Spektren wurden mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Die erhaltenen Spektren wurden mittels Fityk [173] weiter prozessiert und mit Voigt-Profilen gefittet. Die exakten Peak-Positionen wurden durch Ableitung der Messkurven bestimmt. Zur Untersuchung der ZnO-Substrate kamen dabei spezielle niedrig dotierte Silicium-Wafer zum Einsatz.

Feststoffe, wie die Precursorchemikalie, wurden mit dem IR-transparenten Matrixmaterial Kaliumbromid KBr zermahlen und anschließend unter hohem Druck in Form einer Tablette gebracht. Dieser Pressling wurde im Strahlengang platziert und in diffuser Reflexion analysiert.

Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wurde an einem Theta Probe der Firma Thermo VG Scientific, ausgestattet mit einer monochromatischen Al-K_α-Quelle mit einem Messfleck von 400 µm Durchmesser, durchgeführt. Der Analysator ist im Modus konstanter Analysatoren-Energie mit einer Passenergie von 150 eV für Übersichtsspektren und 75 eV für Detailspektren betrieben worden. Die Spektren wurden mit einem Winkel von 53° zur Fläche der Oberflächennormalen und einem Akzeptanzwinkel von ± 30° aufgenommen. Die Elementkonzentrationen wurden mit Hilfe der Scofield-Sensitivitätsfaktoren des Herstellers berechnet. Zur Auswertung wurden die Spektren mit einem Gauß-Lorentz-Modell GL(30), also der Summe aus Gauß- (70%) und Lorentz-Profilen (30%), gefittet. Für den Hintergrund wurde ein linearer Ansatz genutzt.

Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS)

Ultraviolettphotoelektronenspektren wurden mit einem ARUPS 10 (VG) aufgenommen. Als Strahlungsquelle kam eine He I Quelle (21,22 eV) unter einem Winkel von 45° zum Einsatz. Gearbeitet wurde bei einem Druck von 10⁻⁸ Pa.

Ellipsometrie

Für die Ellipsometriemessungen wurde ein M2000 T-Solar der Firma J.A. Woollam Co. genutzt. Alle Proben sind mit drei Einfallswinkeln (65°, 70° und 75°) in einem Energiebereich von 0,74 eV bis 5,04 eV gemessen worden. Die Messungen wurden mit der Software CompleteEASE ausgewertet. Dazu ist für das Modell im Bereich von 0,74 eV bis 1,40 eV ein Cauchy-Ansatz zur Schichtdickenbestimmung genutzt worden. Mit bekannter Schichtdicke kann dann der komplette gemessene Spektralbereich mit einem General Oscillator Modell hinsichtlich Brechungsindex und Absorption beschrieben werden. Für eine genauere Beschreibung der Schichten wurde ein weiterentwickeltes Rauheitsmodell genutzt [174, 175]. Die Spotgröße betrug bei allen Messungen etwa 200 µm • 1 mm.

Glimmentladungsspektroskopie

Glimmentladungsspektren (engl.: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GD-OES) wurden an einem GDA 750 der Firma Spectruma Analytik GmbH aufgenommen. Als HF-Quelle kam ein Generator (Freischwinger) zum Einsatz und wurde mit konstant 550 V und 60 mA betrieben. Als Trägergas wurde Argon verwendet. Die Abtragsraten sind aus Kalibriergraphen ermittelt, wobei auf die Sputterraten von Standardproben normiert wurde.

4.5.5 Mikroskopische Verfahren

Rasterkraft-Mikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy, AFM)

Die AFM-Messungen wurden im Non-Contact-Modus durchgeführt. Zum Einsatz kam ein ULTRA-Objective der Firma SiS (heute Bruker). Die untersuchte Fläche war $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und die verwendete Scangeschwindigkeit betrug $3,5 \mu\text{m/s}$. Die verwendeten Si-Cantilever haben eine Federkonstante von 21 – 98 N/m. Neben zweidimensionalen Bildern wurden verschiedene Rauheitsparameter und Histogramme aus diesen Messungen zur weiteren Auswertung genutzt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl.: Scanning Electron Microscopy, SEM)

Zur Darstellung der topographischen Abbildungen wurde ein Supra 55 VP der Firma Zeiss mit einer thermischen Feldemissionskathode genutzt. Es ist der Inlense-Detektor bei einer Betriebsspannung von 5 kV und einem Arbeitsabstand von 3 – 4 mm verwendet worden. Die Auflösung wird im Bereich von 5 – 30 kV mit 1,0 nm angegeben. Diese Angabe gilt für Gold auf Kohlenstoff und hängt stark vom jeweiligen Anwendungsfall, speziell vom Substratmaterial, ab. Zur Aufnahme der EDX-Spektren wurde mit einer Anregungsenergie von 2,5 eV gearbeitet.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die hoch aufgelösten TEM-Abbildungen wurden Lamellen aus Si-Substraten mit einem fokussierten Ionenstrahl (engl.: focused ion beam, FIB) Helios 600i der Firma FEI hergestellt. Die rastertransmissionselektronenmikroskopischen (engl.: scanning transmission electron microscope, STEM) Aufnahmen sind ebenfalls an diesem Gerät erstellt worden. Zur Untersuchung der Lamellen kam ein JEM 3010 der Firma JEOL zum Einsatz. Das TEM wurde mit 300 kV und einer LaB₆-Kathode betrieben und im Hellfeld-Modus gearbeitet. Die aufgezeichneten Bilder wurden mit Digital Micrograph (Gatan) weiterverarbeitet, um kalibrierte fouriertransformierte (FFT) Bilder bestimmter Sektionen zu erhalten.

5 Schichtabscheidung von ZnO mittels CCVD

5.1 Wechselwirkungen zwischen Flamme und Substrat

Mit dem CCVD-Verfahren können dünne Schichten auf einer Vielzahl von Substraten abgeschieden werden. Diese stehen in direktem Kontakt mit der Flamme und sind damit kurzzeitig einer erhöhten Temperaturbelastung ausgesetzt.

Die Temperaturverteilung innerhalb der Flamme ist nicht homogen und hat damit einen starken Einfluss auf die Temperaturverteilung auf den Substraten. In Abbildung 5.1 ist die über Messungen mit einem Thermoelement erhaltene Temperaturverteilung innerhalb einer Flamme des CCVD-Brenners dargestellt. Bei dem verwendeten Doppelschlitzbrenner ist die Temperaturverteilung für die zweite Flamme annähernd identisch. Die höchsten experimentell bestimmten Werte werden in der Flammenmitte mit Temperaturen um 1300 °C gefunden. Vergleichsmessungen mit einem hochauflösenden OES [133] zeigen, dass die Flammentemperatur bei 1700 °C liegt. Diese Abweichung kann mit der Ummantelung des Thermoelementes (Wärmeableitung), zum Teil nicht detektierter Wärmestrahlung und dem nicht-linearen Zusammenhang zwischen Seebeck-Koeffizient und Temperatur erklärt werden. Zudem ist nichts über die Alterung des verwendeten Elements bekannt. Da die Messungen nah am Messbereichsende durchgeführt wurden, tritt eine besonders große Abweichung auf, da der Zusammenhang zwischen Seebeck-Koeffizient und Temperatur vor allem bei Typ-K Thermoelementen nur durch geteilte Polynome beschrieben werden kann [176]. Außerhalb des Zentrums werden über einen weiten Bereich Temperaturen um 1100 °C erreicht. Im technisch nutzbaren Flammenbereich von $BSA = 3 - 9$ mm ist die Flammentemperatur damit nicht homogen. Dieser Fakt führt dazu, dass die Substrate in der Mitte am stärksten aufgeheizt werden und die Temperatur aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit von Glas ($\sim 0,8$ W/mK) dort auch mit laufendem Prozess am größten bleibt.

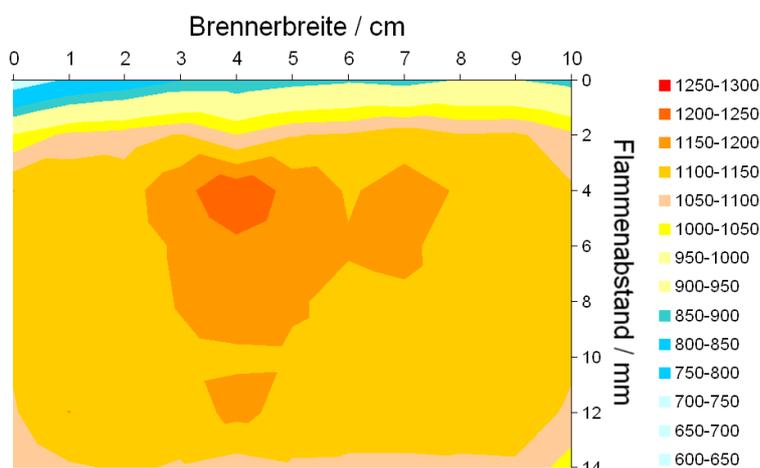


Abbildung 5.1: Temperaturverteilung in einer Teilflamme des Doppelschlitzbrenners. Über die Brennerbreite von 10 cm wurde ein Messwert in 1 cm-Schritten und über die Flammenlänge in 2 mm-Schritten aufgenommen.

Diese Temperaturverteilung findet sich indirekt auch auf den beschichteten Substraten wieder. Der Schichtwiderstand nimmt beispielsweise zur Substratmitte hin deutlich zu und erreicht dort im Vergleich zum Randbereich der Substrate 10 – 30x höhere Widerstandswerte. Werden die Substrate nach 10 Beschichtungsdurchläufen in der Ebene um 180° entsprechend Abbildung 5.2 (a) gedreht, so kann der Schichtwiderstand über die Substratbreite deutlich verringert und gleichmäßiger verteilt werden (Abbildung 5.2 b). Dennoch werden in einem zentralen Bereich, in dem auch die höchsten Temperaturen innerhalb der Flamme bestimmt wurden, deutlich höhere Widerstandswerte gemessen.

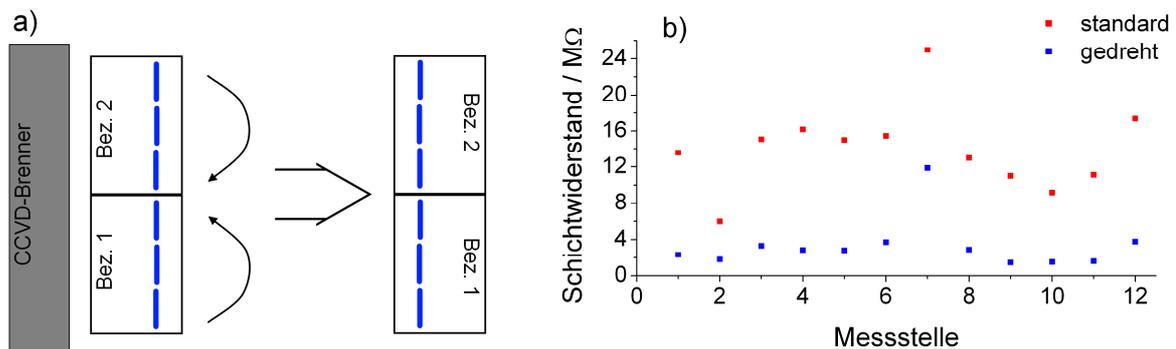


Abbildung 5.2: a) Drehen der Substrate, b) Änderung des Schichtwiderstandes beim Drehen der Substrate. Die Substrate wurden bei folgenden Parametern beschichtet: *Propan* : *Luft* = 1 : 24, $V_{Sub} = 40$ mm/s, $T_{Sub} = 40$ °C, $BSA = 7$ mm, $DL = 100$.

Schon durch diese einfache Änderung werden die thermisch stark beanspruchten zentralen Regionen der Substrate entlastet und die eingetragene Wärme gleichmäßiger über die gesamte Substratfläche verteilt.

Die Glassubstrate werden trotz kurzer Kontaktzeit von etwa 1 s mit fortlaufendem Beschichtungsprozess von etwa 100 Durchläufen sehr stark aufgeheizt. Aus Temperaturmessungen mit Abstraten von 0,2 s wurden kurzzeitige Kontakttemperaturen an der Substratoberfläche von bis zu 690 °C gemessen. Bei einem kontinuierlichen Beschichtungsprozess ohne Pausen zwischen den einzelnen Flammendurchläufen steigt die Temperatur der Substratoberfläche bereits nach nur 10 Durchgängen um 66 K deutlich an und beeinflusst damit die Randbedingungen des Schichtwachstums. Um den Einfluss der Substrattemperatur auf die Schichteigenschaften erfassen zu können, ist es daher erforderlich, möglichst konstante Bedingungen bei jedem Flammendurchlauf zu schaffen. Somit wurden entsprechend der gewählten Substrattemperatur Pausenzeiten mit zusätzlicher Kühlung durch Pressluft nach jedem Flammendurchgang eingeführt. Die Temperatur der Substrate sinkt rapide direkt nach dem Flammenkontakt, infolge des vorhandenen Temperaturgradienten zur Umgebungsluft.

Damit werden Diffusionsprozesse und ähnliche temperaturabhängige Prozesse durch den Anlagenaufbau und das Prinzip der CCVD stark verlangsamt. Eine zusätzliche Kühlung durch Pressluft erfolgte lediglich während der Pausenzeiten zwischen den einzelnen Flammendurchgängen. Ein Einfluss dieser Kühlmethode auf Schichtbildungsprozesse oder die Anzahl von Defekten kann damit ausgeschlossen werden. Die untersuchten Substrattemperaturen, deren Genauigkeit und die entsprechenden Pausenzeiten sind in Tabelle 5.1 aufgeführt und gelten für alle nachfolgend genannten Beschichtungen.

Tabelle 5.1: Übersicht der untersuchten Substrattemperaturen mit den dazugehörigen Pausenzeiten für jeden Beschichtungsdurchgang.

Substrattemperatur / °C	Pausenzeiten / s
20 ± 1	60
100 ± 1	30
200 ± 2,5	20
300 ± 5	5

5.2 Precursorauswahl

Aufgrund der in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Gegebenheiten wurde für die Precursorauswahl auf die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Chemikalien zurückgegriffen. Grundsätzlich werden bei niedrigem Luftstrom (1 : 16) und damit fetter Verbrennung niedrigere Schichtdicken abgeschlossen. Zum einen ist die Flammentemperatur im Vergleich zur stöchiometrischen Verbrennung geringer und der Anteil an Kohlenwasserstoffen ist sehr hoch. Das Resultat sind dünne Schichten mit einem erheblichen Anteil an nicht haftenden Partikeln.

Die erzielten Schichtdicken der verwendeten Precursoren unterscheiden sich untereinander nicht signifikant, bis auf einzelne Ausnahmen. So zeigte Zinksulfat die geringste Abscheiderate von 0,1 nm/DL. Zinkacetat, -acetylacetonat und -nitrat sind mit einer Abscheiderate von 0,4 nm/DL für ein stöchiometrisches Propan : Luft-Verhältnis identisch. Eine zweifach höhere Abscheiderate von 0,8 nm/DL wies nur Zinkcarbonat auf. Allerdings wurden bei diesen Proben große Rauheiten und eine Vielzahl agglomerierter Partikel auf der Oberfläche gefunden, die für diese hohen gemessenen Schichtdicken verantwortlich sind. Zinkacetylacetonat wurde aufgrund seiner Handhabung und Instabilität ebenfalls ausgeschlossen. Es ist beispielsweise nur durch Zugabe von Säure in höheren Konzentrationen [177] lösbar und erhöhte Konzentrationen ab etwa 0,2 mol/l sind nicht langzeitstabil, d.h. es wird ein nadelförmig gelber Niederschlag schon nach wenigen Stunden beobachtet.

An den zwei verbleibenden in Frage kommenden Proben wurden zusätzlich EDX-Spektren (Abbildung 5.3) aufgenommen, um das Vorhandensein und den Gehalt an ZnO abschätzen zu können. Eine Reproduzierbarkeitsmessung lieferte eine sehr gute Übereinstimmung mit den in Abbildung 5.3 gezeigten Spektren.

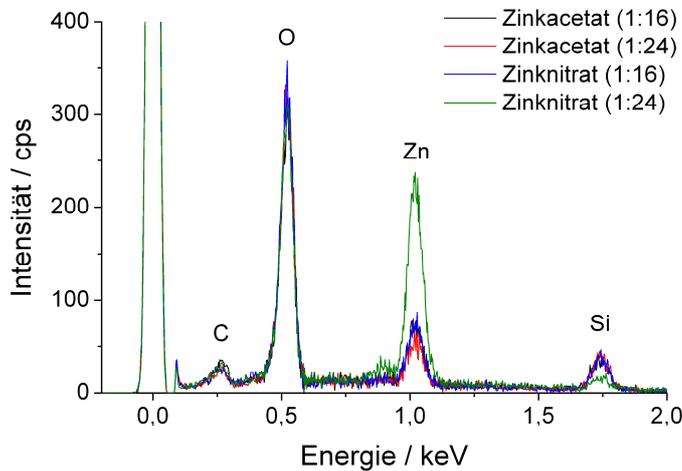


Abbildung 5.3: EDX-Spektren der Schichten von den Precursoren Zinkacetat und Zinknitrat, die bei einem Propan : Luft -Gemisch von 1 : 16 und 1 : 24 abgeschieden wurden.

Nach einer Untergrundnormierung konnten die Peakintensitäten bestimmt werden, die in Tabelle 5.2 aufgeführt sind. Durch die Normierung werden eventuelle Unterschiede in der Anregung eliminiert.

Tabelle 5.2: Peakintensitäten (in cps) der in Abbildung 5.3 gezeigten Spektren. Die taktil bestimmten Schichtdicken sind ebenfalls aufgeführt.

	Zinkacetat		Zinknitrat	
	16 l/min	24 l/min	16 l/min	24 l/min
O	7540 ± 382	7900 ± 66	8780 ± 302	5780 ± 230
Zn	2110 ± 108	1730 ± 175	2300 ± 85	5520 ± 381
Si	323 ± 58	347 ± 35	345 ± 9	241 ± 37
Schichtdicke / nm	24 ± 6	30 ± 13	17 ± 3	32 ± 2

Der Sauerstoffanteil ist in allen Schichten ähnlich hoch. Deutliche Unterschiede treten dagegen bei den Zink- und Silicium-Gehalten in den Proben auf. Da die Intensität eines Elements mit dessen Konzentration bei gleicher Schichtdicke und gleichbleibender Matrix (in diesem Fall das Silicium-Substrat) zunimmt [178], können für eine Abschätzung der Elementkonzentrationen die Peakintensitäten herangezogen werden. Bei einer Abscheidung mit Zinknitrat und einem Luftstrom von 24 l/min werden im Vergleich zu den übrigen Proben etwa zweifach höhere Intensitäten von Zink beobachtet. Da die Schichtdicke bei den beiden bei

24 l/min beschichteten Proben vergleichbar ist, kann von einer erhöhten Zinkkonzentration bei der Beschichtung des Zinknitrat-Precursors ausgegangen werden. Damit geht auch eine Verringerung des Silicium-Signals einher, weil durch die höhere Konzentration an Zink mehr Strahlung absorbiert wird.

Schließlich wurde auch aufgrund der Tatsache, dass diese Zinknitrat-Probe (1:24) die einzige leitfähige (spez. Wid. 45 Ωcm) war, Zinknitrat als Precursorsubstanz für die weiteren Arbeiten ausgewählt.

5.3 Ermittlung optimaler Parameter für leitfähige Schichten (DoE)

Die statistische Versuchsplanung bietet als ein leistungsfähiges Werkzeug vielfältige Möglichkeiten zur Optimierung von Prozessen. Es galt zu untersuchen, welche Anlagenparameter einen signifikanten Einfluss auf ausgewählte Schichteigenschaften haben. Als Qualitätsmerkmale, also die zu optimierenden Größen, wurden zum einen die Schichtdicke als eine wichtige Größe für Dünnschichten, der Schicht- sowie der spezifische Widerstand als beispielhafte Merkmale der elektrischen Eigenschaften und die Transmission bei 550 nm sowie die aus der Transmission berechnete Bandlückenenergie für die optischen Eigenschaften gewählt. Um die für das entsprechende Qualitätsmerkmal signifikanten Faktoren zu bestimmen, wurden zunächst die Pareto- und Halb-Normal-Diagramme genutzt. Anhand der damit bestimmten entscheidenden Faktoren kann das Beschreibungsmodell erstellt werden.

5.3.1 Schichtdicke

Die Abhängigkeit der Schichtdicke von den einzelnen Parametern wurde mittels DoE untersucht und wird beispielhaft ausführlich vorgestellt. Das standardisierte Pareto-Diagramm (Abbildung 5.4 a) führt alle untersuchten Faktoren und deren Wechselwirkungen auf. Zudem ist die Wirkung auf die Schichtdicke farblich kodiert (+: Erhöhung, -: Erniedrigung) dargestellt. Signifikante Faktoren sind demnach nur die Substrattemperatur und die Durchlaufzahl. Gestützt wird die Auswertung durch den Halb-Normal-Plot (Abbildung 5.4 b). Die beiden Ausreißer liegen nicht auf der Geraden der Normalverteilung und können daher als wahre Effekte angesehen werden. Im Fall der Schichtdicke sind somit nur zwei Haupteffekte an der Modellbildung beteiligt.

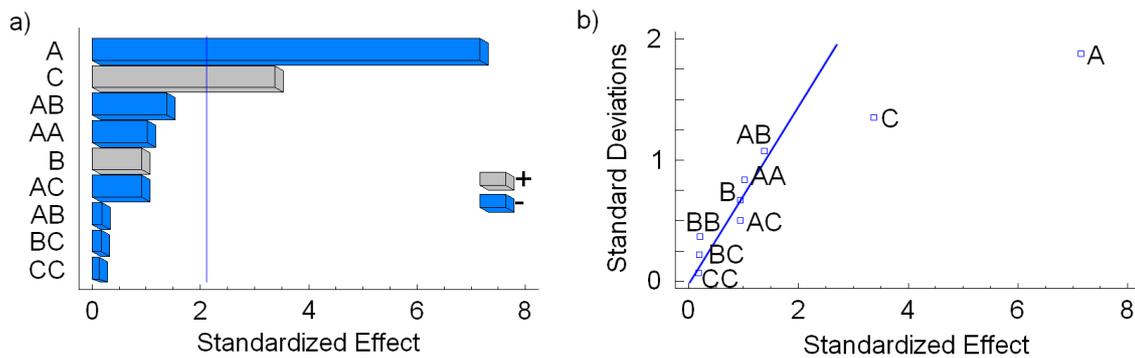


Abbildung 5.4: a) Standardisiertes Pareto-Diagramm der untersuchten Faktoren (A – Substrattemperatur, B – Brenner-Substrat-Abstand, C – Durchläufe) und deren Wechselwirkungen für die Schichtdicke. Die Farbe zeigt den Einfluss auf die Schichtdicke an. Die eingezeichnete Linie kennzeichnet die Grenze, über der Faktoren als signifikant (Signifikanzgrenze 5 %) gelten. b) Halb-Normal-Diagramm der getesteten Faktoren und deren Wechselwirkungen. Die Faktoren Substrattemperatur und Durchlaufzahl liegen nicht auf der Geraden der Normalverteilung und sind damit keine zufälligen Effekte.

Damit ist der wichtigste Schritt zum Verständnis des Einflusses auf die Schichtdicke vollzogen und es wurden nur die beiden Faktoren identifiziert, die auch einen signifikanten Einfluss auf die Schichtdicke haben und alle anderen Faktoren können damit aus dem Modell ausgeschlossen werden.

Der Einfluss der beiden signifikanten Haupteffekte ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Es zeigt die Änderung der Schichtdicke beim Wechsel der Faktorstufen von „-“ (20 °C) nach „+“ (200 °C) und repräsentiert damit die Extremwerte im untersuchten Parameterraum. Die Schichtdicke steigt mit laufender Prozesszeit bzw. steigender Durchlaufzahl, nimmt im Gegensatz dazu aber mit steigender Substrattemperatur stark ab. Bemerkenswert dabei ist, dass der Brenner-Substrat-Abstand keinen entscheidenden Einfluss auf die Dicke der ZnO-Schichten hat.

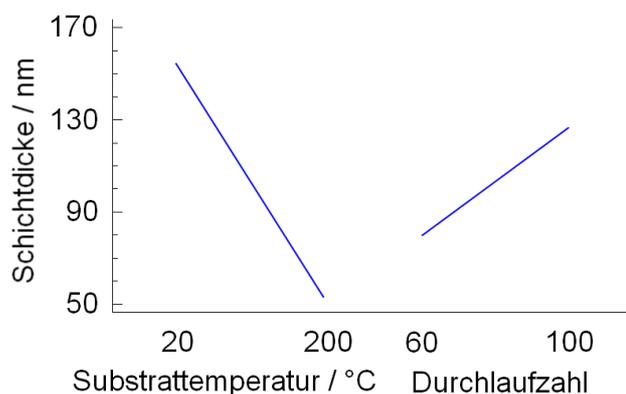


Abbildung 5.5: Einfluss der Haupteffekte auf die Schichtdicke. Es zeigt den Trend, wie sich die Schichtdicke ändert, wenn die einzelnen Faktoren in ihren Grenzen geändert werden.

Als Modell wurde folgender empirischer Zusammenhang zwischen den Faktoren und dem Qualitätsmerkmal Schichtdicke d ermittelt

$$d = 71,7 - 0,6 \cdot T_{Sub} + 1,2 \cdot DL. \quad \text{Gl. 5.1}$$

Diese Abhängigkeit stellt dabei keine Gleichung im mathematisch / physikalischen Sinn dar, sondern verdeutlicht den empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen den einzelnen signifikanten Faktoren und der Zielgröße. Von diesem Modell werden 75 % der Messwerte abgedeckt. Für eine Einschätzung und Vorhersage des Prozesses bei bestimmten Parametern ist dies ausreichend. Im Detail können allerdings leichte Schwankungen nicht korrekt dargestellt werden. So steigt beispielsweise die Schichtdicke bei einem Abstand von 4 mm von 20 °C zu 100 °C erst leicht an und folgt anschließend dem bekannten Verlauf zu niedrigen Werten [179]. In Abbildung 5.6 ist die Abhängigkeit nach Gl. 5.1 für einen Brenner-Substrat-Abstand von 4 mm dargestellt. Neben dem kontinuierlichen Anstieg der Schichtdicke mit steigender Durchlaufzahl ist die deutliche Abnahme der Schichtdicke mit steigender Substrattemperatur zu sehen.

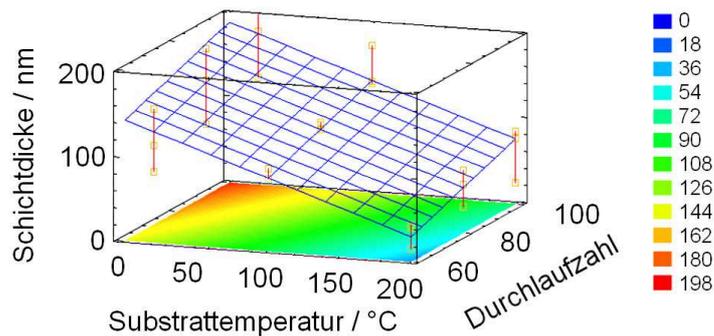


Abbildung 5.6: Schichtdicke in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Durchlaufzahl bei einem konstanten Brenner-Substrat-Abstand von 4 mm. Die zusätzlich eingezeichneten Punkte zeigen die Rohdaten für die drei unterschiedlichen BSA (4, 7, 9 mm). Die Farbskala bezieht sich auf die Schichtdicke in nm.

Für kleine Durchlaufzahlen ändert sich die Schichtdicke über einen großen Bereich der Substrattemperatur kaum und sinkt ab 150 °C. Bei großer Durchlaufzahl ist dieser Verlauf viel steiler. So wird auch generell bei niedrigen Substrattemperaturen ein stärkerer Anstieg der Schichtdicke beobachtet. Bei einer Substrattemperatur von 200 °C wird eine Abscheiderate von nur noch 0,7 nm/DL, im Vergleich zu 1,3 nm/DL bei 20 °C, erreicht.

Die Streuung der Messwerte der Schichtdicke liefert eine Aussage über die Homogenität der Beschichtung über die gesamte Brennerbreite. Generell werden homogene Schichten bei

niedrigen Brenner-Substrat-Abständen erzielt. Die Schichten werden mit größerem Abstand inhomogener, was durch die Clusterbildung beim CCVD-Prozess bedingt ist. Schichten mit kleiner Standardabweichung der Schichtdicke können beispielsweise bei kleinem Brenner-Substrat-Abstand und Substrattemperaturen um 100 °C hergestellt werden.

Die auf dem Substrat ankommenden Partikel scheinen bei niedrigen Temperaturen unbeweglicher zu sein und bilden damit dickere Schichten, wohingegen bei höheren Temperaturen die Beweglichkeit und eine damit einhergehende mögliche Desorption der Aggregate zunimmt, wodurch nur sehr geringe Schichtdicken erzielt werden. Dieses Verhalten steht im Einklang mit klassischen CVD-Schichten und wird im Detail in Abschnitt 6.2 behandelt.

5.3.2 Schichtwiderstand

Im untersuchten Parameterraum zeigt der Schichtwiderstand eine komplexere Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern als die Schichtdicke. Er wird hauptsächlich durch die in Abbildung 5.7 gezeigten Haupt- (B, C), quadratischen (AA, BB) und Wechselwirkungs-Effekte (AB) beeinflusst.

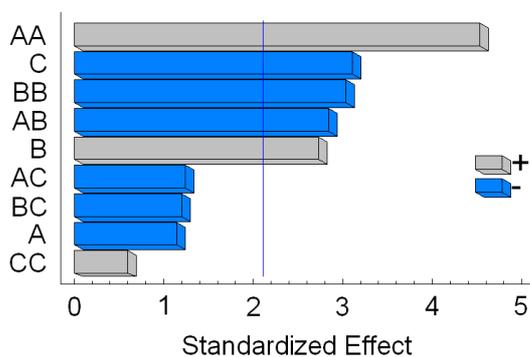


Abbildung 5.7: Standardisiertes Pareto-Diagramm der untersuchten Faktoren (A – Substrattemperatur, B – Brenner-Substrat-Abstand, C – Durchläufe) und deren Wechselwirkungen für den Schichtwiderstand analog zu Abbildung 5.4 a).

Als Modell wurde für den Schichtwiderstand R

$$R = -22096,3 - 113,1 \cdot T_{Sub} + 14717,0 \cdot BSA - 162,9 \cdot DL + 1,0 \cdot T_{Sub}^2 - 907,6 \cdot BSA^2 - 16,3 \cdot T_{Sub} \cdot BSA \quad \text{Gl. 5.2}$$

bestimmt. Obwohl die Substrattemperatur kein signifikanter Faktor ist, taucht er in der Modellgleichung auf, was darin begründet ist, dass bei signifikanten Wechselwirkungen immer auch die Haupteffekte im Modell auftauchen müssen. Bei direktem Vergleich der Abhängigkeit des Schichtwiderstandes mit der der Schichtdicke, können schon Aussagen zum Wachstumsprozess der Schichten getroffen werden.

Bei niedrigen und hohen Substrattemperaturen steigt der Schichtwiderstand, insbesondere bei größeren Brenner-Substrat-Abständen im untersuchten Parameterfeld stark an

(Abbildung 5.8). Das Minimum von $(24 \pm 1) \text{ k}\Omega$ wird bei kleinen Brenner-Substrat-Abständen von 4 mm und Substrattemperaturen um $100 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Es entsteht eine Abhängigkeit des Schichtwiderstandes von der Substrattemperatur und dem Brenner-Substrat-Abstand in Form eines Sattels, wobei der Verlauf bei hohen *BSA* leicht verfälscht dargestellt wird. Das fällt insbesondere auf, wenn man die Positionen der Messpunkte der Rohdaten heranzieht. Verfolgt man dagegen die Abhängigkeit des Schichtwiderstandes von der Durchlaufzahl, stellt man fest, dass dieser bei konstanter Substrattemperatur mit steigender Durchlaufzahl sinkt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Schichten mit laufendem Prozess dichter und kompakter, Poren also mit Schichtmaterial gefüllt, werden. Da nur der kompakte Schichtanteil und nicht die Berge zur Leitfähigkeit beitragen, wird dadurch der Leitungsquerschnitt erhöht. Bei höheren Substrattemperaturen scheint die Schicht kompakter zu wachsen, da die Abscheiderate sinkt und dünnere Schichten bei gleicher Durchlaufzahl entstehen. Dennoch liegt der Schichtwiderstand in einem ähnlichen Bereich. Nimmt die Schichtdicke mit noch höheren Temperaturen weiter ab, dominieren Oberflächeneffekte [180] und die Leitfähigkeit wird geringer.

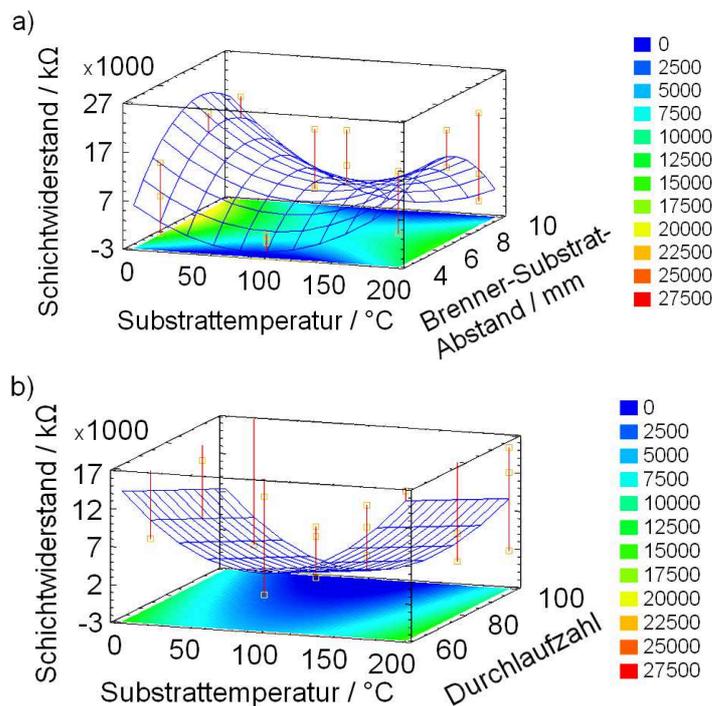


Abbildung 5.8: a) Abhängigkeit des Schichtwiderstandes von der Substrattemperatur und dem Brenner-Substrat-Abstand für $DL = 100$. b) Schichtwiderstand in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Durchlaufzahl für $BSA = 4 \text{ mm}$. Die jeweils zusätzlich eingezeichneten Punkte zeigen die Rohdaten für die drei Stufen der DL (a: 60, 80, 100) bzw. BSA (b: 4, 7, 9 mm). Die Farbskala bezieht sich jeweils auf den Schichtwiderstand in $\text{k}\Omega$.

Da sich die Schichtdicke nach dem gezeigten Modell nur in Abhängigkeit von der Durchlaufzahl und Substrattemperatur ändert, ergibt sich für den spezifischen Widerstand die in Abbildung 5.9 gezeigte Abhängigkeit. Minimale Werte des spezifischen Widerstandes werden bei Substrattemperaturen um etwa 100 – 150 °C und einem kleinen Brenner-Substrat-Abstand von 4 mm beobachtet. Da der spezifische Widerstand eine Materialkonstante ist, müsste sich ab einer bestimmten Schichtdicke ein konstanter Wert einstellen. In der Literatur [180] werden dazu Schichtdicken von 400 nm angegeben, die allerdings bei diesen Versuchen nicht erreicht wurden. Es ist also davon auszugehen, dass der spezifische Widerstand der gezeigten Schichten mit steigender Schichtdicke weiter sinkt. Die erzielten Werte des spezifischen Widerstandes variieren im untersuchten Parameterfeld zwischen $(4,7 \pm 5,6) \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$ und $(187 \pm 172) \Omega\text{cm}$ als höchster messbarer Wert. Schichtwiderstände, die außerhalb des Messbereiches lagen, wurden mit einem konstanten Wert von 2 G Ω angenommen. Dabei wird deutlich, dass nicht nur die Werte innerhalb des Parameterfeldes stark streuen, sondern auch die Einzelmesswerte eines Parametersatzes.

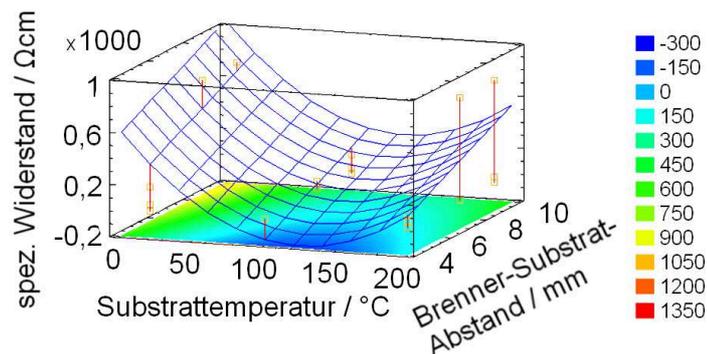


Abbildung 5.9: Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Substrattemperatur und dem Brenner-Substrat-Abstand für $DL = 100$. Die zusätzlich eingezeichneten Punkte zeigen die Rohdaten für die drei Stufen der DL (60, 80, 100). Die Farbskala bezieht sich auf den spezifischen Widerstand in Ωcm .

Dieser Sachverhalt soll kurz anhand der Probe mit dem geringsten spezifischen Widerstand ($T_{Sub} = 100 \text{ °C}$, $BSA = 4 \text{ mm}$) verdeutlicht werden. Die äußersten Messstellen auf der Probenfläche wiesen mit 21,9 Ωcm und 4,0 Ωcm die höchsten Werte auf. Die übrigen Positionen zeigen mit Werten um 0,4 Ωcm dagegen wesentlich geringere Messwerte. Dieses Phänomen wird insbesondere bei Substrattemperaturen ab 100 °C beobachtet und zeigt den starken Temperatureinfluss. Bei einer Substrattemperatur von 20 °C ist die Verteilung der Messwerte über die einzelnen Messstellen umgekehrt; die höchsten spezifischen Widerstände werden in Substratmitte erreicht. Abbildung 5.10 verdeutlicht die Ursache dieses Effektes. Während die

Schichtdicke um einen Mittelwert schwankt, zeigt der Schichtwiderstand ein deutlich anderes Bild. Bei einer Substrattemperatur von 100 °C steigt dieser zum Randbereich hin deutlich an, wohingegen der Schichtwiderstand bei einer Substrattemperatur von 20 °C in einem zentralen Bereich erhöht ist.

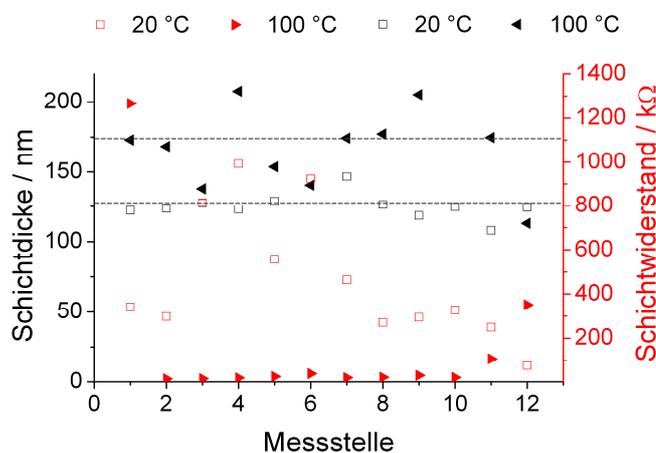


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der Schichtdicke und des Schichtwiderstandes von der gemessenen Position auf den Substraten für verschieden hergestellte Proben ($T_{Sub} = 20\text{ °C}$ und $T_{Sub} = 100\text{ °C}$, $BSA = 4\text{ mm}$). Zusätzlich eingezeichnet sind die Mittelwerte der Schichtdicke 127 nm (20 °C) und 174 nm (100 °C).

Die generierten Schichten haben bei einer Substrattemperatur um 100 °C den höchsten Anteil von (0002) orientierten Kristalliten, was neben der Kristallitgröße einen großen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten hat. Auf diese strukturellen Besonderheiten wird in Abschnitt 6.2 näher eingegangen.

Arbeiten von Parkin et al. [20] mit einem AACVD System und Zinkacetylacetonat als Precursor zeigen für ZnO spezifische Widerstände im Bereich von 2,1 Ωcm . Arbeiten mit Spray Pyrolyse [181] und Zinkacetat als Precursor erzielen einen spezifischen Widerstand von 40 Ωcm bei der Verwendung eines 0,2 M Precursors. Eine Reihe von Arbeiten mit Flammenpyrolyse [26, 35, 37, 38, 131] zeigen die Möglichkeit der Abscheidung von ZnO, machen aber keine Angaben zur Leitfähigkeit der Beschichtungen. Mit dem Bridgman-Verfahren hergestellte ZnO Einkristalle [111] liefern typische Werte von 0,02 Ωcm . Die in der vorliegenden Arbeit erreichten Werte für den spezifischen Widerstand liegen erstmalig im Bereich von $10^{-1}\text{ }\Omega\text{cm}$ und zeigen damit das Potential des vergleichsweise einfachen aerosolgestützten CCVD-Verfahrens für homogene, flächenhafte Beschichtungen mit undotiertem ZnO.

5.3.3 Optische Eigenschaften

Eine hohe Transmission im sichtbaren Bereich ist gerade für die Anwendung von TCOs, beispielsweise in Solarzellen oder Displays, eine wichtige Schichteigenschaft. Sie liegt für PLD Schichten [182, 183] und gesputterte Schichten [184, 70] bei 80 – 85%. Im untersuchten Parameterfeld wurden für die Transmission Werte zwischen 81,4% und 90,7% erzielt. Generell lässt sich sagen, dass die Transmission mit steigender Durchlaufzahl aufgrund wachsender Schichtdicke sinkt (Abbildung 5.11 a). Bei konstanter Durchlaufzahl nimmt die Transmission mit steigender Substrattemperatur aufgrund sinkender Schichtdicke um bis $5\%_{\text{Trans}}$ deutlich zu. Im untersuchten Parameterfeld zeigt die Transmission demnach eine Abhängigkeit von der Substrattemperatur, dem Brenner-Substrat-Abstand und der Durchlaufzahl nach

$$\%T = 80,40 + 0,01 \cdot T_{\text{Sub}} + 3,55 \cdot BSA - 0,08 \cdot DL - 0,27 \cdot BSA^2. \quad \text{Gl. 5.3}$$

Anhand Gleichung 2.14 kann aus den Transmissionsspektren die Bandlückenenergie bestimmt werden. Deren Abhängigkeit von der Substrattemperatur und dem Brenner-Substrat-Abstand ist in Abbildung 5.11 (b) gezeigt.

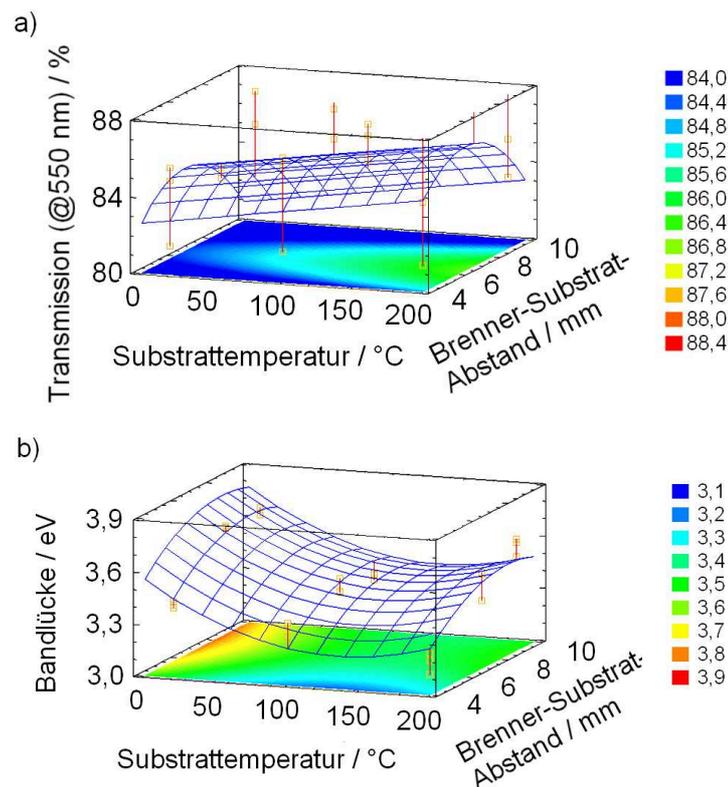


Abbildung 5.11: **a)** Abhängigkeit der gerichteten Transmission von der Substrattemperatur und dem Brenner-Substrat-Abstand für $DL = 100$. **b)** Bandlückenenergie in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und dem Brenner-Substrat-Abstand für $DL = 100$. Die jeweils zusätzlich eingezeichneten Punkte zeigen die Rohdaten für die Stufen der DL (60, 80, 100). Die Farbskala bezieht sich jeweils auf die Transmission in % bzw. auf die Bandlücke in eV.

Die für technisch genutzte ZnO Schichten typischen Werte für die Bandlücke liegen bei 3,37 eV. Diese Werte werden für Brenner-Substrat-Abstände von 4 mm und Substrattemperaturen von 100 – 200 °C erreicht.

Die Bandlückenenergie E_g kann nach

$$E_g = 2,98 - 0,01 \cdot T_{Sub} + 0,22 \cdot BSA + 2 \cdot 10^{-5} \cdot T_{Sub}^2 - 0,01 \cdot BSA^2 \quad \text{Gl. 5.4}$$

bestimmt werden.

6 Strukturanalyse

Die Untersuchung des Schichtsystems mittels statistischer Versuchsplanung hat deutlich gezeigt, dass gut leitfähige Schichten in einem Temperaturbereich um 100 °C bei einem Brenner-Substrat-Abstand von 4 mm hergestellt werden können. In diesem Kapitel soll die Struktur der Schichten in Abhängigkeit des wichtigen Beschichtungsparameters Substrattemperatur behandelt und eine Erklärung für den beobachteten niedrigen spezifischen Widerstand in dem engen Temperaturbereich gefunden werden.

Die Reproduzierbarkeit der Beschichtungen ist ein wichtiger Hinweis darauf, wie stabil der Prozess läuft. Dazu wurden an drei unterschiedlichen Tagen drei mit denselben Parametern beschichtete Proben statistisch untersucht. Um signifikante Unterschiede in den spezifischen Widerständen dieser Proben aufzudecken, eignet sich die sogenannte „Multisample Comparison“ als statistisches Werkzeug. Ob die Messwerte pro Probe normalverteilt sind, wurde mit einem Anderson-Darling Test [185] geprüft. Der sich anschließende Varianztest (Levene [186]) prüft die Hypothese, dass die Standardabweichungen identisch sind. Dies sind die beiden Voraussetzungen dafür, dass eine ANOVA durchgeführt werden kann [187]. Der Kruskal-Wallis Test [188] basiert im Gegensatz dazu auf einem Vergleich der Mediane. Zwischen den einzelnen Proben besteht auf Basis eines 95% Konfidenzintervalles kein statistisch signifikanter Unterschied bei den Standardabweichungen, den Mittelwerten oder den Medianen. Der multiple Rangtest (Scheffé [189]) bestätigt dieses Ergebnis. Zur Visualisierung wurde ein Box-Whisker Diagramm (Abbildung 6.1) gezeichnet.

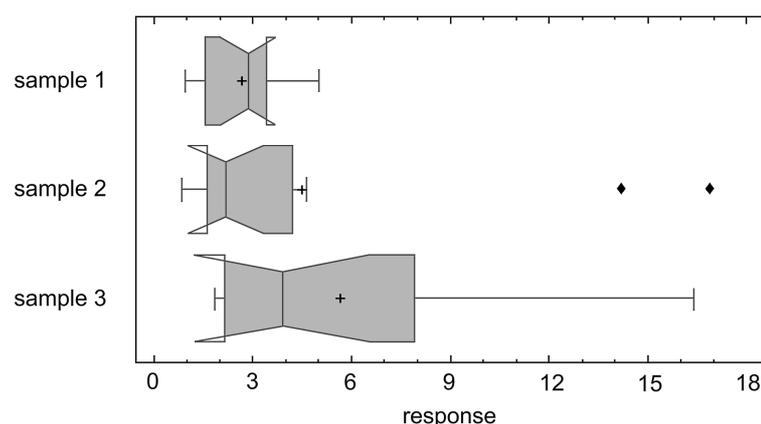


Abbildung 6.1: Box-Whisker Diagramm von drei unabhängig voneinander, aber mit gleichen Prozessparametern, hergestellten Proben. Die Nuten kennzeichnen das Konfidenzintervall des Medianes (Kreuz). Ausreißer sind als Rauten eingetragen.

Die Konfidenzintervalle der Mediane sind zusätzlich als Nuten [190] eingezeichnet, die signifikante Unterschiede zwischen den Proben aufzeigen, wenn diese Nuten sich nicht überlappen. Da dies hier nicht der Fall ist und die Nuten jeweils überlappen, zeigen die drei Serien keine statistisch signifikanten Unterschiede und sind damit identisch. Es können also einzelne Proben zur strukturellen Aufklärung herausgegriffen werden, die die jeweiligen Abscheidungsbedingungen repräsentieren.

6.1 Chemische Struktur von Precursor und Schichten

6.1.1 Precursoruntersuchung

Nach Gl. 2.19 wird der Precursor in der Flamme thermisch umgesetzt und mit der Bildung von Nanopartikeln auf dem Substrat abgeschieden. Die schrittweise Zersetzung des Precursormoleküls wurde mittels Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA-TG) untersucht und ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

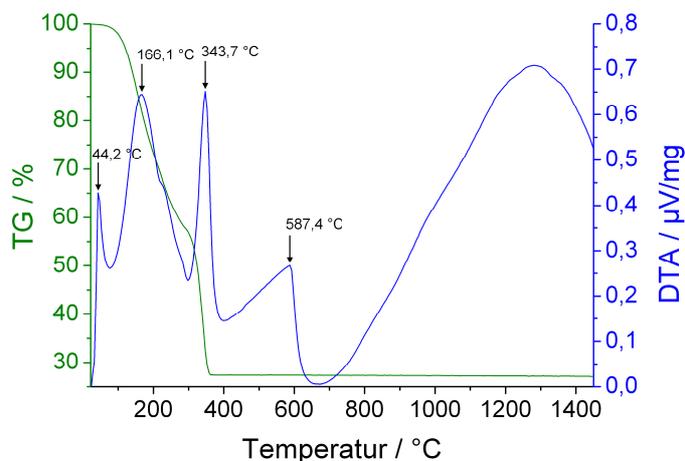


Abbildung 6.2: DTA/TG Analyse des verwendeten Zinknitrat Hexahydrat Precursors bei einer Heizrate von 10 K/min. TG entspricht dem Masseverlust und DTA dem Wärmefluss.

Beim Aufheizen der Probe können vier endotherme Peaks identifiziert werden. Bei 44,2 °C schmilzt das Salz in einem Prozess ohne Masseverlust. Dieser Vorgang kann bei genauerer Betrachtung als Lösung im eigenen Kristallwasser angesehen werden. Bei 166,1 °C tritt neben einem erneuten endothermen Peak zusätzlich ein Masseverlust auf, der auf den kontinuierlichen Wasserverlust beim fortlaufenden Aufheizen zurückgeführt werden kann. Ein weiterer endothermer Peak mit Masseverlust tritt bei 343,7 °C auf und weist auf die Umwandlung von Zinknitrat in ZnO, NO₂ und O₂ hin [191]. Diese Umwandlungen wurden analog von Bang et al. und Maneva et al. [192, 193] beobachtet. Der Peak bei 587,4 °C steht nicht im Zusammenhang mit einem Masseverlust und deutet damit auf eine Phasenumwandlung hin.

Da aber für diesen Temperaturbereich bei ZnO keine Umwandlungen bekannt sind, kann es sich auch um ein Artefakt der Messung handeln. Der erneute Anstieg ab etwa 650 °C ist der Messmethode und der Trägheit der Temperaturänderung geschuldet.

Ein in diffuser Reflexion aufgenommenes FT-IR Spektrum der reinen Precursorverbindung Zinknitrat Hexahydrat ist in Abbildung 6.3 gezeigt und zeigt den für Zinknitrat typischen Verlauf mit den charakteristischen Banden [194 - 197]. Das Matrixmaterial Kaliumbromid KBr ist zusätzlich dargestellt, um dessen Banden klar vom Precursormaterial trennen zu können. Typischerweise können symmetrische und asymmetrische Valenzschwingungen der Molekülgruppen $\nu_{as}(\text{NO}_3^-)$ bei 829 cm^{-1} , 1361 cm^{-1} und 1385 cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ bei 1597 cm^{-1} , 2405 cm^{-1} , 2430 cm^{-1} , 2745 cm^{-1} und 2773 cm^{-1} , und eine breite Bande der $\nu(\text{O-H})$ und $\nu(\text{N-H})$ im Bereich 3000 – 3600 cm^{-1} für Zinknitrat Hexahydrat nachgewiesen werden. Daneben treten durch organische Verunreinigungen bedingte Valenzschwingungen $\nu(\text{C-O})$ bei 1054 cm^{-1} , $\nu_s(\text{C=O})$ bei 1764 cm^{-1} und 1789 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ bei 2113 cm^{-1} und 2157 cm^{-1} und Deformationsschwingungen $\delta(\text{C-C})$ bei 722 cm^{-1} auf.

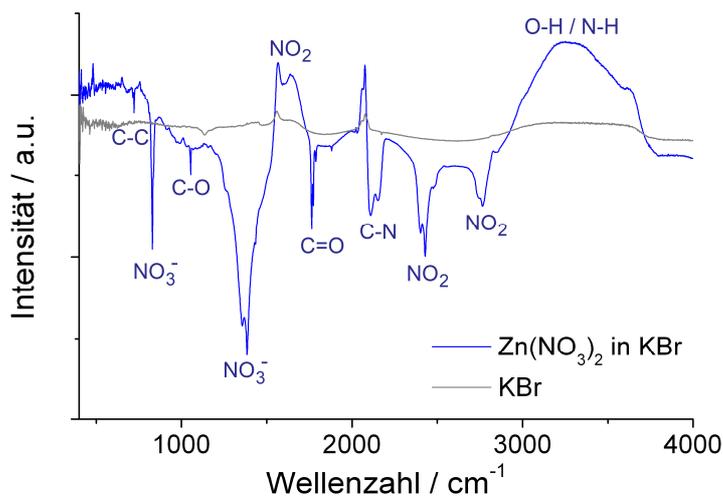


Abbildung 6.3: In diffuser Reflexion gemessenes FT-IR Spektrum der Precursorchemikalie $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Das Matrixmaterial KBr ist zusätzlich dargestellt, um mögliche Überlagerungen zu identifizieren.

6.1.2 Chemische Struktur der ZnO-Schichten

Die FT-IR-Spektren der abgeschiedenen Schichten sind in Abbildung 6.4 dargestellt und unterscheiden sich deutlich von dem Spektrum des Precursors. Die Valenzschwingungen der NO_3^- -Gruppe im Bereich 846 cm^{-1} und 1420 cm^{-1} bis 1494 cm^{-1} treten neben der breiten O-H Bande im Bereich um 3000 – 3600 cm^{-1} nur bei den 20 °C-Schichten auf. Dies weist darauf hin, dass der Precursor nicht vollständig umgesetzt wurde und sowohl Nitratreste als auch Wasser in den Schichten eingebaut sind. Wird die Substrattemperatur bei der Abscheidung auf 100 °C erhöht, verschwindet die markante Nitratbande und auch die breite

Valenzschwingung des Wassers wird deutlich reduziert. Wie bei den 200 °C-Schichten ist in diesem Bereich lediglich die Rotations-Feinstruktur gasförmigen Wassers [198] aus der Atmosphäre im Bereich bis 3900 cm^{-1} nachweisbar. Diese beiden deutlich sichtbaren Schwingungsbanden der NO_3^- und O-H Gruppen können durch nachträgliche Temperaturbehandlung deutlich reduziert werden, was ein eindeutiges Indiz dafür ist, dass es sich hierbei um nicht-umgesetzte bzw. rekondensierte Precursorkomponenten handelt.

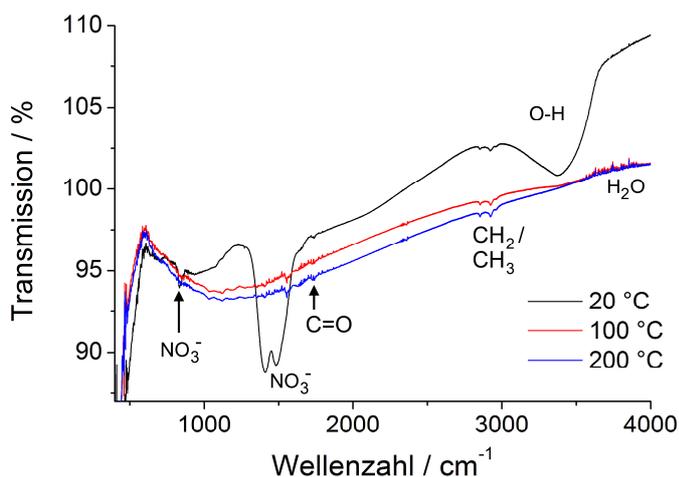


Abbildung 6.4: FT-IR Transmissionsspektren von ZnO-Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden wurden.

Bei allen Proben treten zudem Schwingungen niedriger Intensitäten wie C=O im Bereich um 1740 cm^{-1} und die Doppelbande von CH_2 - und CH_3 -Schwingungen bei 2859 cm^{-1} und 2928 cm^{-1} auf. Denkbar ist, dass diese organischen Moleküle durch die Verbrennung von Propan und der damit verbundenen Flammeneinwirkung in die Schichten eingeschleust wurden. Im Wellenzahlbereich unterhalb von 500 cm^{-1} fällt zunächst bei allen drei Schichten eine weitere intensive Bande auf. In diesem Bereich werden für ZnO typischerweise Phononen angeregt und kennzeichnen damit die Struktur der Schichten. Nähere Erläuterungen dazu folgen in Abschnitt 6.3.

Die Zusammensetzung dieser Proben wurde zusätzlich mittels XPS untersucht. Zwischen den einzelnen Proben treten weder signifikante Unterschiede bei den Bindungsenergien (engl.: binding energy, BE) noch bei den zugehörigen Konzentrationen auf. Die BE der C1s, O1s, $\text{Zn}2p_{3/2}$ und N1s Linien wurden detektiert und die Konzentrationen entsprechend Tabelle 6.1 berechnet. Alle Schichten zeigen einen leichten Sauerstoff-Überschuss mit einem Zn:O-Verhältnis von 1:1,05, 1:1,04 und 1:1,03 für die bei 20 °C, 100 °C und 200 °C beschichteten Proben, welche anhand der Elementkonzentrationen berechnet wurden. Die dazugehörigen Detailspektren sind in Abbildung 6.5 gezeigt. Lediglich im O1s-Spektrum können Unterschiede in Abhängigkeit von der Substrattemperatur festgestellt werden. Die Halbwertsbreiten (engl.: full width at half maximum, FWHM) ändern sich für die gezeigten

Proben ebenfalls nicht signifikant. Daher werden die Bindungszustände und die dazugehörigen Energien am Beispiel der bei 20 °C hergestellten Probe diskutiert.

Tabelle 6.1: Bindungsenergien und Konzentrationen der C1s, O1s, Zn2p_{3/2} und N1s Linien von ZnO-Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt wurden. Alle Bindungsenergien haben eine Genauigkeit von ±0,1 eV und die Konzentrationen von ± 0,3 %.

Linie	Zustand	Bindungsenergie / eV			Konzentration / %		
		20 °C	100 °C	200 °C	20 °C	100 °C	200 °C
C1s	C _I	285,5	285,4	285,8	13,6	14,7	15,5
	C _{II}	287,0	286,9	287,2	2,0	2,0	1,9
	C _{III}	289,5	289,3	289,7	2,7	3,1	2,3
O1s	O _I	530,7	530,5	530,9	22,8	23,3	24,9
	O _{II}	532,1	531,9	532,3	19,0	17,5	15,7
Zn2p _{3/2}	Zn	1021,9	1021,8	1022,1	39,7	39,1	39,3
N1s	N	400,3	400,3	400,9	0,2	0,3	0,3

Für die O1s Linie werden zwei Spezies O_I und O_{II} identifiziert, die mit zwei Funktionen gefittet werden können. Ihre Bindungsenergien wurden zu 530,7 eV (O_I) und 532,1 eV (O_{II}) bestimmt. Die O_I Emission wird den O²⁻ Ionen der wurtzitischen Struktur des ZnO [38, 199, 200] zugeordnet. Ihre Halbwertsbreite beträgt 1,2 eV. Eine genauere Zuordnung der O_I Spezies ist nach Aksoy et al. [199] möglich. Mit einer BE von 530,4 eV werden O²⁻ Ionen in sauerstoffarmen Regionen der ZnO-Matrix verbunden. Die O_{II} Emission mit einer Halbwertsbreite von 2,1 eV wird lose gebundenem Sauerstoff [199], chemisorbiertem Sauerstoff oder OH-Gruppen, infolge von Wasseradsorption an Kristallitgrenzen oder der Schichtoberfläche [38, 199], zugeordnet.

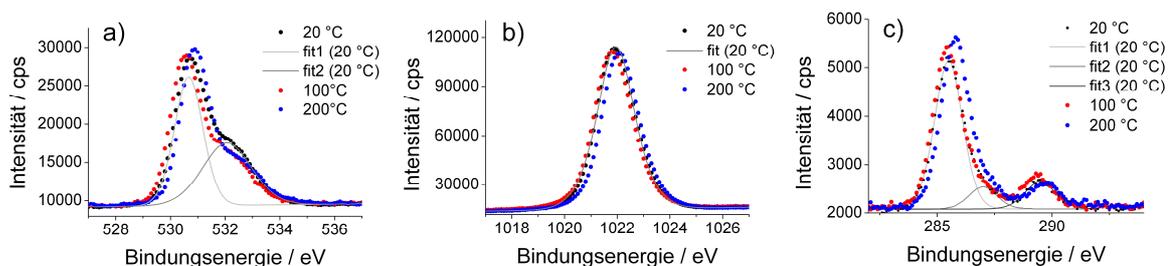


Abbildung 6.5: O1s (a), Zn2p_{3/2} (b) und C1s (c) Detailspektren der in Tabelle 6.1 aufgeführten Proben.

Mit steigender Substrattemperatur steigt der Anteil der O^{2-} Ionen (O_I) von 22,8%, 23,3% bis 24,9%, während im Gegenzug der Anteil an adsorbiertem Sauerstoff und OH-Gruppen (O_{II}) von 19,0%, 17,5% auf 15,7% sinkt. Unter Berücksichtigung der Aufspaltung der O_{1s} Linie kann das Zn: O_I -Verhältnis nur mit der O_I Spezies zu 1:0,57, 1:0,60 und 1:0,63 für 20 °C, 100 °C und 200 °C neu berechnet werden.

Die $Zn2p_{3/2}$ Linie wurde bei einer BE von 1021,9 eV mit einer FWHM von 1,7 eV beobachtet und repräsentiert die Zn^{2+} Ionen [200] des ZnO.

Der hohe Anteil an Kohlenstoff von 18 – 20% kann durch das Schichtwachstum in einer Propanflamme und die Lagerung der Proben an offener Atmosphäre erklärt werden. So können nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe aus der Verbrennung an der Oberfläche anhaften und teilweise in die Schichten eingebaut sein, obwohl dieser Prozess durch Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Propan : Luft minimiert wurde. Die Bindungsenergien wurden zu 285,5 eV (C_I), 287,0 eV (C_{II}) und 289,5 eV (C_{III}) mit FWHMs von 1,4 eV, 1,4 eV und 1,6 eV bestimmt. Typischerweise wird C_I der C-C und C-H Bindung, C_{II} der C-O und N-H Bindung und C_{III} der C=O Bindung [201] zugeordnet. Diese Spezies sind typisch für eine Oberflächenkontamination mit Kohlenwasserstoffen durch Luftkontakt. Die Konzentration von C_I steigt mit steigender Substrattemperatur, C_{II} bleibt konstant und C_{III} hat ein Maximum bei 100 °C. Ein geringer Anteil an Precursorresten (N_{1s}) konnte mit Werten um 0,3% ebenfalls detektiert werden. Dass die Konzentration an N_{1s} für alle Proben identisch ist, liegt an der geringen Informationstiefe von etwa 1-3 nm bei der XPS [202]. Dennoch sind im Infraroten (Abbildung 6.4) deutliche Nitrat-Banden für die 20 °C Probe sichtbar. Eine Erklärung dafür liefern Tiefeninformationen, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden und zeigen, dass Stickstoff vorwiegend an der Grenzfläche zum Substrat vorhanden ist und damit für die XPS unsichtbar ist.

Eine Nachmessung der Proben nach einer zweimonatigen Lagerung in geschlossenen Petrischalen an Luft soll zeigen, ob sich die chemische Struktur der Schichten ändert und ein Zusammenhang zur beobachteten Abnahme der Leitfähigkeit gefunden werden kann. Die entsprechenden Bindungsenergien und Konzentrationen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Es können für alle drei Schichten wieder dieselben Spezies nachgewiesen werden. Die Bindungsenergien und Halbwertsbreiten ändern sich kaum, wohingegen die Konzentrationen nach Lagerung teilweise stark variieren. Die Änderungen bei den C_I , C_{II} und C_{III} Peaks sind teilweise willkürlich. Die Gesamtkonzentration nimmt bei der Probe, die bei 20 °C beschichtet wurde um 0,8% zu, bei der bei 100 °C und 200 °C beschichteten um 4,6% bzw. 2,4% ab. Bei allen Proben nimmt die Konzentration der O_I Spezies um 3%, 1,7% und 4% ab, wohingegen die O_{II} Spezies um 3,9%, 4,6% und 6,8% zunimmt. Die Konzentration an Zn sinkt für die

Substrattemperaturen 20 °C und 200 °C um 2,9% bzw. 0,8% und steigt dagegen für 100 °C um 1,8%. Da sich dagegen die Bindungsenergien der genannten Elemente nicht signifikant voneinander unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass sich die chemische Struktur der Schichten nicht ändert, sondern nur deren Zusammensetzung. Danach kann ein neues Verhältnis von Zn:O_I für die drei Schichten von 1:0,54, 1:0,53 und 1:0,54 berechnet werden. Alle Schichten zeigen damit eine deutliche Verschiebung der Stöchiometrie zum Zinküberschuss.

Tabelle 6.2: Bindungsenergien und Konzentrationen der C1s, O1s, Zn2p_{3/2} und N1s Linien analog Tabelle 6.1 nach zweimonatiger Lagerung. Die Pfeile zeigen die Konzentrationsänderung im Vergleich zur Tabelle 6.1 an.

Linie	Zustand	Bindungsenergie / eV			Konzentration / %					
		20 °C	100 °C	200 °C	20 °C	100 °C	200 °C			
C1s	C _I	285,3	285,0	285,3	14,4	↑	10,5	↓	12,4	↓
	C _{II}	387,0	286,7	398,0	2,3	↑	2,9	↑	3,0	↑
	C _{III}	289,2	288,9	289,3	2,6	↓	1,8	↓	1,9	↓
O1s	O _I	530,6	530,4	530,7	19,8	↓	21,6	↓	20,9	↓
	O _{II}	531,9	531,6	531,9	22,9	↑	22,1	↑	22,5	↑
Zn2p _{3/2}	Zn	1021,9	1021,8	1022,0	36,8	↓	40,9	↑	38,5	↓
N1s	N	399,6	399,4	400,1	0,6	↑	0,3	-	0,2	↓

Eine detaillierte Analyse des Schichtaufbaus erfolgte mittels GD-OES. Damit ist es möglich, Elemente in einem Konzentrationsbereich von Spurenelementen bis hin zu Hauptkomponenten der ZnO-Schichten, zu detektieren. In Abbildung 6.6 sind die GD-Spektren der drei Schichten gezeigt. Die einzelnen Spektren werden für verschiedene detektierte Elemente in unterschiedlicher Skalierung gezeigt. Die taktil gemessenen Schichtdicken wurden für diese bei 20 °C, 100 °C und 200 °C hergestellten Proben zu (103 ± 10) nm, (45 ± 5) nm und (47 ± 4) nm bestimmt. Die in Abbildung 6.6 gezeigte Abhängigkeit der Elementkonzentration von der Sputtertiefe bestätigt diese Schichtdicken und zeigt gleichzeitig für alle Schichten einen annähernd gleichmäßigen Verlauf für Zink und Sauerstoff. An der Grenzfläche zum Substrat nimmt die Zinkkonzentration kontinuierlich auf Kosten der Siliciumkonzentration ab. Die Sauerstoffkonzentration nimmt für steigende Substrattemperaturen stetig von etwa 15% über 9% bis zu 7% deutlich ab. Sie sinkt ebenfalls mit steigender Sputtertiefe. Deutliche Unterschiede können beim Verlauf der restlichen Elemente gesehen werden. Diese Fremdatome, ob aus der Gasphase oder aus der Substratoberfläche, beeinflussen die

Oberflächenenergien bei jedem Wachstumsschritt der Schichten. Fremdatome, die im Kristallgitter nicht lösbar sind, werden als Ausscheidungen an Korngrenzen oder der Schichtoberfläche gebildet. Bei einer kritischen Konzentration bilden sich so auch Zwischenschichten mit erhöhten Konzentrationen an Grenzschichten [203]. Bei einer Substrattemperatur von 20 °C ist der höchste Stickstoffgehalt von etwa 3% und ein Kohlenstoffgehalt von 0,1% nachweisbar. Je nach Substrattemperatur tritt eine erhöhte Konzentration verschiedener Elemente direkt an der Grenzfläche ZnO-Schicht-Substrat auf. Deutlich wird dies beispielsweise am Kohlenstoff (20 °C), Stickstoff (20 °C, 100 °C) oder Calcium (200 °C). Diese und die übrigen Spurenelemente können als Verunreinigungen der Precursorchemikalie direkt beim Verbrennungsprozess oder über Diffusionsvorgänge aus dem Silicium-Substrat in die Schichten eingebracht werden.

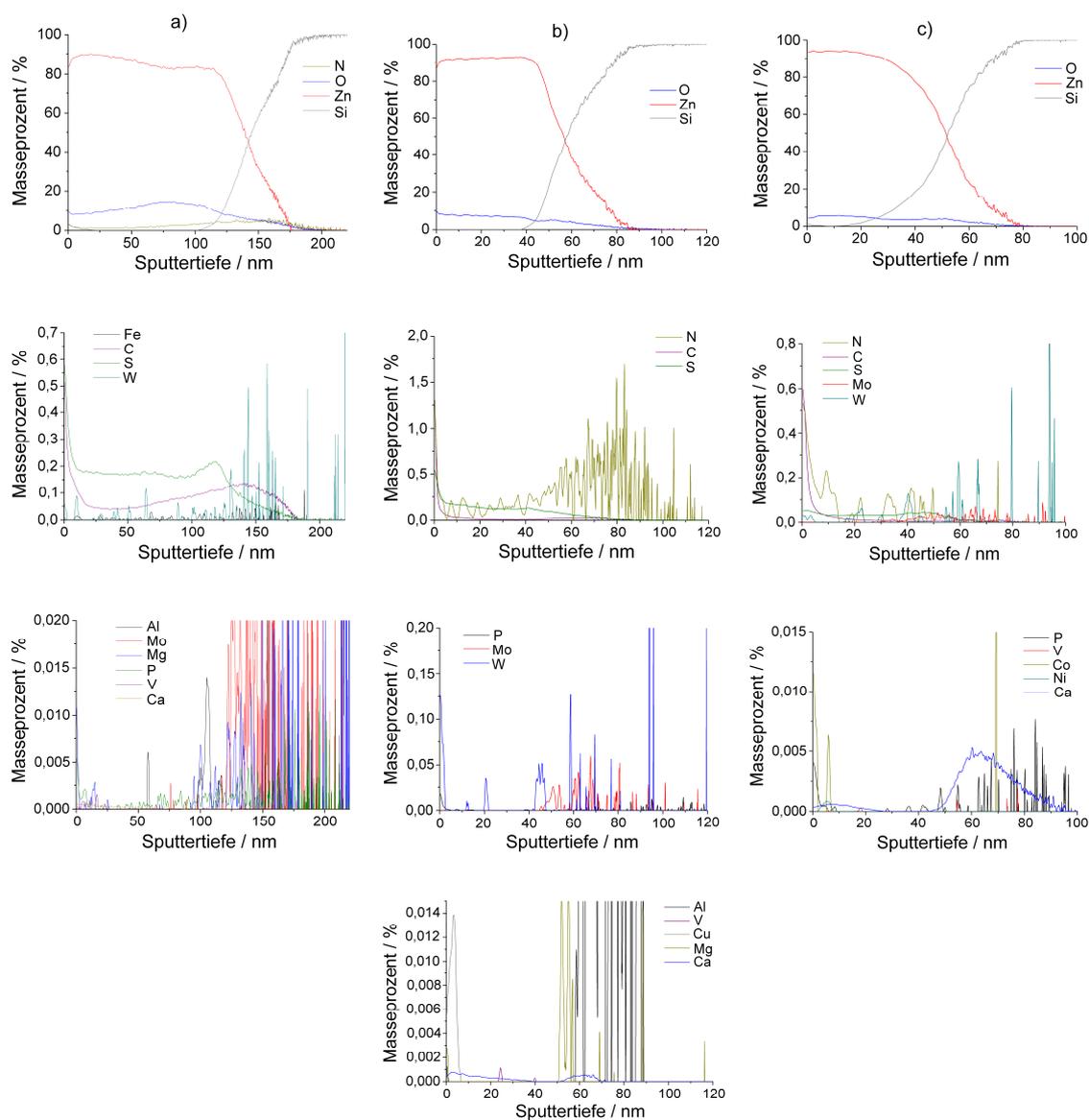


Abbildung 6.6: GD-Spektren der bei 20 °C (a), 100 °C (b) und 200 °C (c) hergestellten ZnO-Schichten auf Silicium Substraten.

6.2 Schichtmorphologie

Die ZnO-Schichten zeigen das typische Gefüge von dünnen Schichten, die mittels CCVD hergestellt wurden [20, 21, 37]. In Abbildung 6.7 sind die Oberflächen und Bruchkanten von ZnO-Schichten dargestellt, die bei Substrattemperaturen von 20 °C, 100 °C und 200 °C hergestellt wurden.

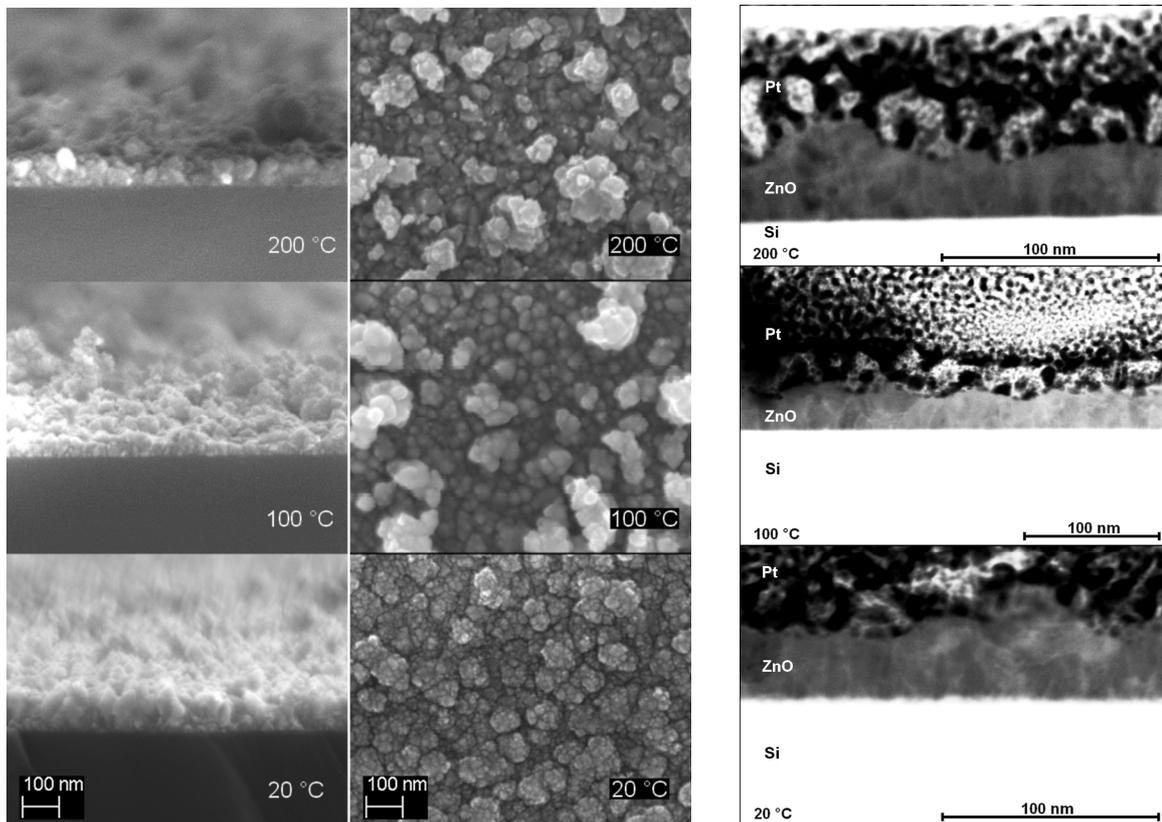


Abbildung 6.7: SEM (links) und STEM (rechts) Aufnahmen von ZnO-Schichten für unterschiedliche Substrattemperaturen. Im linken Teil der SEM-Bilder sind die Bruchkanten, im rechten Teil die Oberflächen der Schichten gezeigt. Die Bereiche der einzelnen STEM Aufnahmen lassen sich wie folgt zuordnen: Silicium-Wafer (weißer Bereich), ZnO-Schicht (grauer Bereich), Platin Schutzschicht (schwarzer Bereich).

Die Aufnahmen der Bruchkanten zeigen dichte Schichten ohne Löcher oder erkennbare Porosität. Anzeichen kolumnaren Wachstums, die typisch für gesputterte Schichten [204] sind, können bei allen drei Schichten erkannt werden. Der Durchmesser dieser säulenartigen Strukturen beträgt 30 – 50 nm für 20 °C, 25 – 35 nm für 100 °C und 30 – 40 nm für 200 °C und ist damit im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Anhand der Oberflächenabbildungen können bei 20 °C noch einzelne Agglomerate, die aus mehreren Kristalliten bestehen, identifiziert werden, wohingegen die Agglomerate mit steigender Substrattemperatur nicht mehr als

solche identifiziert werden können und stattdessen nur einzelne Kristallite zu erkennen sind. Anhand der Bruchkanten kann bei 200 °C in Teilbereichen ein Übergang von kolumnaren in granulare Strukturen beobachtet werden. Das deutet auf eine erhöhte Keimdichte hin, die mit einer erhöhten Oberflächenmobilität ankommender Partikel erklärt werden kann. Bei den STEM Aufnahmen lassen sich ebenfalls einzelne Kristallite erkennen, die eine kolumnare Struktur aufweisen. Die Partikeldurchmesser wurden grafisch ausgewertet und zu (7 ± 1) nm für 20 °C, (10 ± 2) nm für 100 °C und (8 ± 1) nm für 200 °C bestimmt.

Unter Berücksichtigung der kurzzeitig sehr hohen Temperatur der Substratoberflächen infolge des Flammenkontakts von etwa $T_{Sub} = 963$ K und der Schmelztemperatur von ZnO ($T_M = 2248$ K) kann das Wachstum der Schichten nach verschiedenen Strukturmodellen [205 - 207] infolge der homologen Temperatur $T_H = T_{Sub} / T_M = 0,43$ in Zone II eingeteilt werden. Danach ist der Schichtbildungsprozess von der Oberflächendiffusion getrieben und eine Säulenstruktur mit großer Packungsdichte wird erhalten. Der Einfluss von Fremdatomen auf das Wachstum wurde von Barna und Adamik [208] untersucht. Eine feinkörnigere Struktur wird mit steigender Anzahl an Fremdatomen durch sekundäre Keimbildung verursacht. Bei den vorliegenden Schichten sind die Säulen klar zu erkennen, was auf eine mittlere Anzahl an Verunreinigungen hinweist. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den GD-OES-Untersuchungen.

Wie im Abschnitt 2.2.4 dargestellt, formen sich die Partikel bereits in der Flamme und gelangen auf die Substratoberfläche. Die ersten Flammendurchläufe bilden viele Inseln, von denen das weitere Schichtwachstum ausgeht. Mit fortlaufendem Beschichtungsprozess wachsen die Kristallite und die Rauheit der Schichten steigt durch die kontinuierliche Partikelanlagerung [37]. Detaillierte Untersuchungen dazu folgen in Abschnitt 6.5.

Die Kristallitgrößen wurden zusätzlich mittels XRD bestimmt und weichen teilweise stark von den zuvor genannten Werten ab. Die dazugehörigen Diffraktogramme, bei denen die wichtigsten Peaks bezeichnet sind und somit die Wurtzitstruktur der polykristallinen ZnO-Schichten kennzeichnen, sind in Abbildung 6.8 gezeigt. Zusätzlich sind die drei aus den Lorentz-Fits entstandenen Modelle gezeigt. Alle Diffraktogramme zeigen drei intensive Beugungspeaks: $(10\bar{1}0)$, (0002) und $(10\bar{1}1)$. Daneben zeigen alle Diffraktogramme die deutlich zu erkennenden Peaks $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}3)$ und $(11\bar{2}2)$.

Alle Diffraktogramme enthalten dieselben Beugungspeaks an denselben Positionen. Unterschiede können aufgedeckt werden, wenn die aus der Modellbildung erhaltenen Intensitäten der drei intensivsten Peaks $(10\bar{1}0)$, (0002) und $(10\bar{1}1)$ verglichen werden (Tabelle 6.3). Die Hauptwachstumsrichtung kann danach entlang der (0002) -Ebenen bestimmt werden.

Deutlich wird dies vor allem beim Verhältnis der Intensitäten von $(10\bar{1}0):(0002):(10\bar{1}1)$ zueinander. Diese sind 0,6:1,0:0,9 für 20 °C, 0,6:1,0:0,7 für 100 °C und 0,8:0,9:1,0 für 200 °C. Die beste Ausrichtung der (0002) Ebenen zeigen Schichten, die bei 100 °C Substrattemperatur hergestellt wurden. Im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften wurde festgestellt, dass eine (0002) Orientierung die elektrisch leitfähigste für ZnO ist [21].

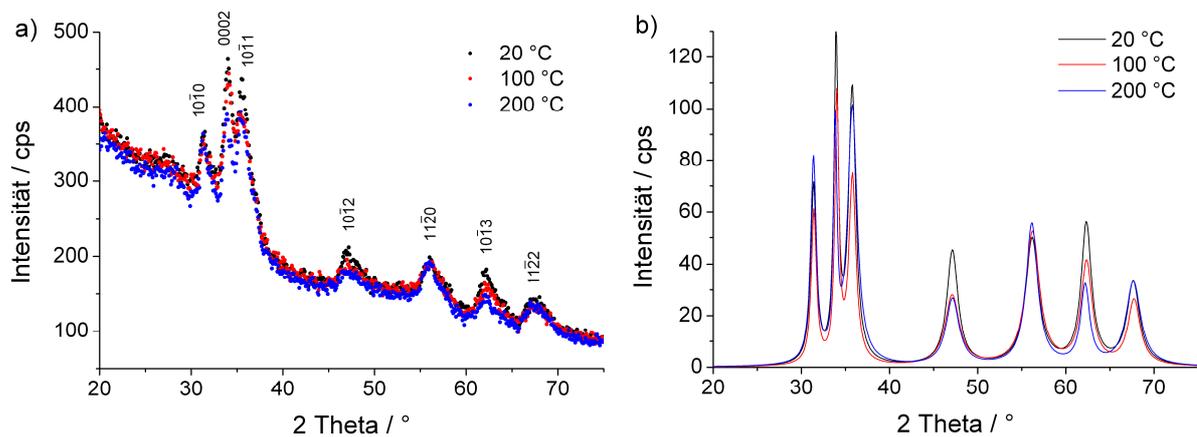


Abbildung 6.8: a) Diffraktogramme der bei 20 °C, 100 °C und 200 °C auf Si-Wafer hergestellten ZnO-Schichten mit beschrifteten Reflexen. b) Vergleich der aus den Lorentz-Fits erhaltenen Modelle.

Unter den beobachteten morphologischen Gegebenheiten, mit dem Auftreten von säulenartigen Strukturen, ist es denkbar, dass die in der Flamme agglomerierten Partikel und damit das Schichtwachstum von der Wahl des Substrates beeinflusst werden können. Würden die Partikel rein stochastisch auf der Substratoberfläche auftreffen, bildete sich keine Vorzugsorientierung aus und im schlimmsten Fall würde eine amorphe Schicht gebildet. Aus diesem Grund wurden ZnO-Schichten auf Saphir, welches aufgrund seiner guten Gitteranpassung für ZnO zum epitaktischen Wachstum in Frage kommt, abgeschieden. Die entsprechenden Diffraktogramme werden in Abbildung 6.9 und die dazugehörigen Peakintensitäten in Tabelle 6.3 gezeigt.

Im Vergleich zur Abscheidung auf Silicium werden unter Verwendung von Saphir höhere Intensitäten bei gleichbleibenden Halbwertsbreiten erzielt. Die Verhältnisse der drei intensivsten Peaks sind: 0,2:1 ((0002) und $(10\bar{1}1)$ nicht trennbar) für 20 °C, 0,8:1,0:1,0 für 100 °C und 0,4:1,0:0,9 für 200 °C. Im Vergleich zur Abscheidung auf Silicium zeigt sich keine signifikante Änderung im Bezug auf die Vorzugsorientierung beim Schichtwachstum. Generell werden die höchsten Intensitäten aller Peaks bei einer Substrattemperatur von 100 °C erzielt.

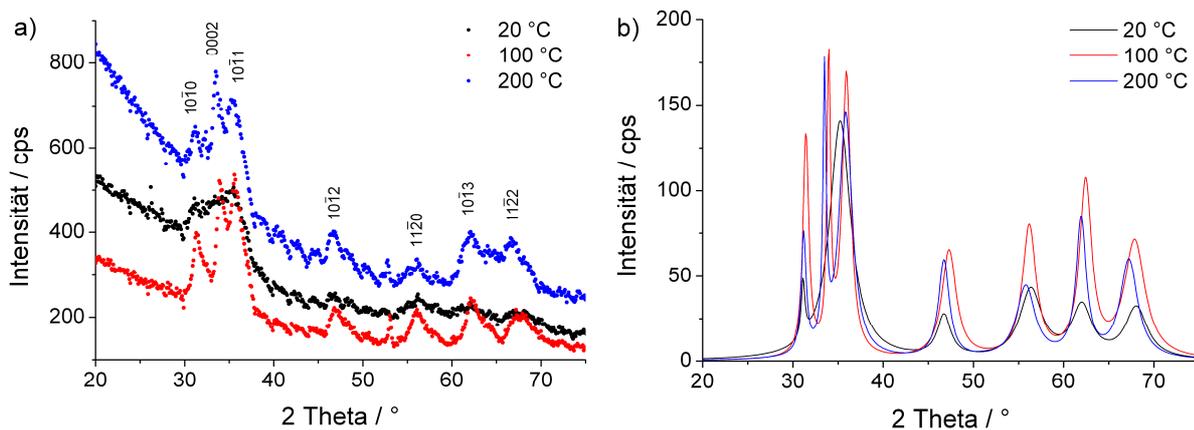


Abbildung 6.9: Diffraktogramme der drei bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellten Proben. Im Unterschied zu Abbildung 6.8 wurde hier als Substrat Saphir gewählt.

Tabelle 6.3: Peakintensitäten (in cps) der in Abbildung 6.8 b) und Abbildung 6.9 b) gezeigten Diffraktogramme.

Peak	Si			Al ₂ O ₃		
	20 °C	100 °C	200 °C	20 °C	100 °C	200 °C
(10 $\bar{1}$ 0)	68,8	59,1	79,5	33,9	129,8	69,7
(0002)	124,4	102,2	90,1	140,1	170,1	159,0
(10 $\bar{1}$ 1)	106,1	72,0	99,6	-	165,8	143,8

Die aus den Diffraktogrammen berechneten Kristallitgrößen und Gitterparameter sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Die größten Kristallite wurden für beide Substrate für eine Substrattemperatur von 100 °C berechnet. Die bestimmten Gitterparameter liegen teilweise oberhalb von publizierten Werten. Dafür sind als wahrscheinlichste Ursachen eine hohe Konzentration an Fremdatomen, die beim Schichtherstellungsprozess eingebracht wurden, und Verspannungen infolge hoher Temperaturgradienten zu betrachten.

Tabelle 6.4: Kristallitgröße und Gitterparameter für die ZnO-Schichten auf Silicium (Si) und Saphir (Al₂O₃). Die Genauigkeit für die Kristallitgröße beträgt $\pm 1,0$ nm und für die Gitterparameter a und c $\pm 0,02$ nm bzw. $\pm 0,04$ nm.

	Si			Al ₂ O ₃		
	20 °C	100 °C	200 °C	20 °C	100 °C	200 °C
Kristallitgröße / nm	9,9	11,5	8,6	8,3	15,1	8,2
a-Parameter / nm	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
c-Parameter / nm	0,52	0,52	0,52	0,53	0,52	0,52

Ein Vergleich dieser berechneten Kristallitgrößen mit den in Abbildung 6.7 gezeigten Strukturen zeigt, dass die Säulenbreite 2 – 4 (20 °C), 1 – 2 (100 °C) und 2 – 3 (200 °C) Kristallite enthält. Damit wird klar, dass die Anzahl an Mikrokorngrenzen der einzelnen Kristallite senkrecht zur Oberfläche für die 100 °C Probe minimiert wird. Durch größere Kristallite nimmt die Anzahl an Korngrenzen in einem gegebenen Volumen automatisch ab. Unter Berücksichtigung konstanter Prozessparameter und der alleinigen Änderung der Substrattemperatur kann davon ausgegangen werden, dass die Anzahl an Partikeln, die die Substratoberfläche erreichen, konstant ist. Die Größe in der Flamme generierter und agglomerierter Partikel ist demnach im Mittel ebenfalls konstant. Bei steigender Substrattemperatur kann von einer höheren Oberflächendiffusion ausgegangen werden. Im untersuchten Temperaturintervall werden die größten Kristallite für 100 °C gebildet, weil die Energiebarriere für das Wachstum für höhere Temperaturen höchstwahrscheinlich überschritten wird. Die mittels STEM und XRD bestimmten Kristallitgrößen stimmen weitestgehend überein und zeigen die größten Kristallite für die 100 °C Schichten.

Die Schichten wurden zusätzlich mittels TEM untersucht, um Informationen zur Feinstruktur und der Grenzfläche zum Substrat zu erhalten. Abbildung 6.10 zeigt die hochaufgelösten Bilder der 20 °C und 100 °C Schichten. Zu sehen ist jeweils die ZnO-Schicht (Bereich mit der Markierung) und der Si-Wafer, die von einer amorphen 2 – 5 nm dicken SiO₂-Schicht getrennt sind. Die vergrößerten Bereiche zeigen eine hochorientierte Gitterstruktur der ZnO-Schichten.

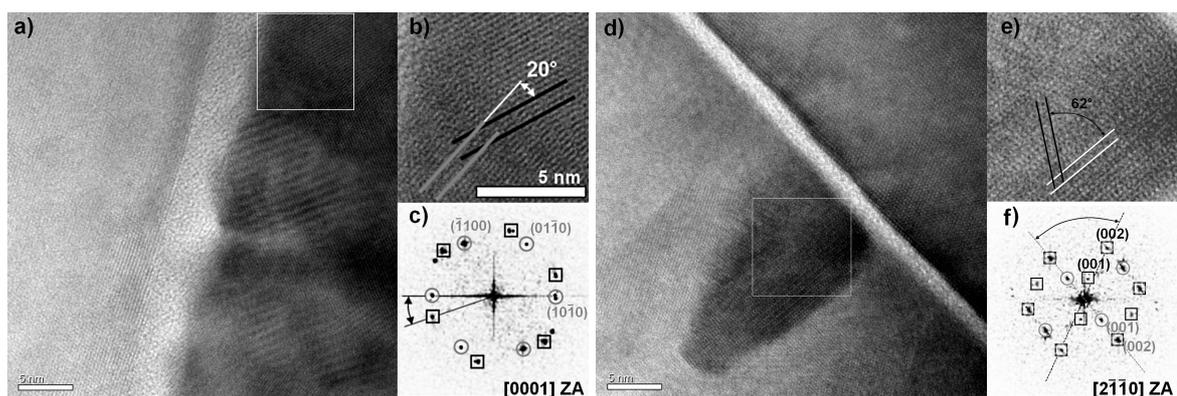


Abbildung 6.10: TEM Abbildung der bei 20 °C (a) und 100 °C (d) auf Silicium hergestellten Schichten. Die in a) und d) markierten Bereiche sind in b) bzw. e) jeweils vergrößert dargestellt. Eine FFT dieser Bereiche ist in c) bzw. f) gezeigt.

Zusätzlich sind Linien eingezeichnet, die die Orientierung verschiedener Kristallite verdeutlichen sollen. Da die Schichten polykristallin sind, wurden kleine Bereiche mittels FFT untersucht und die Berechnungen sind entsprechend fehlerbehaftet. Die so entstandenen Beugungsbilder der FFT entstehen aus der periodischen Anordnung der Atome im realen Kristall. Aus dem Abstand eines Reflexpaares zum Mittelpunkt kann der reziproke Gitterabstand bestimmt werden, der dem Ebenenabstand im Kristall entspricht. Berechnungen am Si-Substrat zeigen sehr gute Übereinstimmungen mit theoretisch berechneten Ebenenabständen. Für die ZnO-Schicht sind die entsprechenden Werte in Tabelle 6.5 aufgelistet. Die theoretischen Berechnungen für ZnO [209] wurden mit den a- und c-Gitterparametern aus den XRD-Untersuchungen durchgeführt und zeigen gute Übereinstimmungen.

Tabelle 6.5: Theoretisch berechnete und aus den TEM Bildern (Abbildung 6.10) mittels FFT grafisch ermittelte Ebenenabstände der hexagonalen ZnO Struktur.

Bravais Index (hkl)	berechneter Abstand / nm	gemessener Abstand / nm	
		grau (○)	schwarz (□)
$(\bar{1}100)$	0,282	$0,29 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,05$
$(01\bar{1}0)$	0,282	$0,27 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,05$
$(10\bar{1}0)$	0,282	$0,27 \pm 0,05$	$0,27 \pm 0,05$

Das Beugungsbild (FFT) der bei 20 °C beschichteten Probe kann als [0001]-Zonenachse indiziert werden, wobei die Beugungspunkte $(\bar{1}100)$, $(01\bar{1}0)$ und $(10\bar{1}0)$ einen Winkel von 60° einschließen. Dieser Winkel von 60° wird so auch im Beugungsbild gemessen und stimmt exakt mit den theoretischen Überlegungen überein. Es wurden dieselben Farben (grauer Kreis, schwarzes Quadrat) wie in der FFT verwendet, um die Orientierung der Kristallite deutlich zu machen. Dazu sind die Linien parallel zu den Gitterebenen eingezeichnet und schneiden sich an der Kristallitgrenze. Die Kristallite schneiden sich unter einem Winkel von 20°, wie in der FFT zusätzlich eingezeichnet ist. Für diese Substrattemperatur wurden anhand verschiedener Bereiche auf der Probe unterschiedliche Richtungen identifiziert, aber keine Vorzugsrichtung bestimmt. Beispielsweise wurde eine $[2\bar{1}\bar{1}3]$ -Zonenachse gefunden, was einer Kippung um die c-Achse entspricht. Für die bei 100 °C hergestellte Probe kann das Beugungsbild entsprechend einer $[2\bar{1}\bar{1}0]$ -Zonenachse indiziert werden. Es können zwei Kristallite identifiziert werden, die um einen Winkel von 62° verdreht sind.

Ein Strukturzonenmodell für ZnO, das über einen CCVD-Prozess hergestellt wurde, haben Polley und Carter [28] aufgestellt. Es wurde ein Aerosol eines Zinkprecursors mit Konzentrationen von 0,02 M, 0,01 M und 0,005 M bei Substrattemperaturen von 180 – 850 °C genutzt. Für niedrige Substrattemperaturen wurden ähnliche Schichtmorphologien beobachtet, wobei allerdings amorphe Schichten abgeschieden wurden. Bei Substrattemperaturen über 700 °C trat sogar Wachstum einzelner separierter hexagonaler (0002) orientierter Säulen auf. Ein Arrheniusplot der Konzentration gegen die reziproke Temperatur lieferte Polley und Carter die Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion von 64 kJ/mol. Festkörperdiffusion liegt dagegen im Bereich von 180 - 360 kJ/mol [210]. Da die CVD-Prozesse im Allgemeinen komplexe Reaktionsvorgänge in der Gasphase, auf dem Substrat, Chemisorption und Desorption umfassen, kann die Kinetik des Gesamtprozesses durch Analyse dieser Einzelprozesse untersucht werden. Dabei wird die Gesamtreaktion vom langsamsten Prozessschritt bestimmt. Eine häufig genutzte Methode, um kinetische Daten zu erhalten, ist die Auftragung der Abscheiderate als Funktion verschiedener Prozessparameter [112, 211], wie beispielsweise der Substrattemperatur. Diese Darstellung ist in Abbildung 6.11 gezeigt und genügt für Temperaturen unter 150 °C dem Arrheniusgesetz

$$\text{Abscheiderate} = K \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Gl. 6.1}$$

mit einer Konstanten K , der Aktivierungsenergie E_a , der universellen Gaskonstante R und der absoluten Temperatur T .

Durch die Auftragung der logarithmischen Abscheiderate gegen die reziproke Temperatur kann die Aktivierungsenergie bestimmt und damit unterschiedliche Mechanismen beim Schichtwachstum herausgestellt werden. Ein Vergleich von Gleichung 6.1 mit einer Geradengleichung der Form $y = m \cdot x + b$ liefert die Berechnungsgrundlage der Aktivierungsenergie aus dem Anstieg a der Geraden nach

$$E_a = m \cdot -R. \quad \text{Gl. 6.2}$$

Bei niedrigen Substrattemperaturen steigt die Abscheiderate exponentiell an und zeigt damit einen Prozess an, der durch stark temperaturabhängige Oberflächenreaktionen, wie Chemisorption, Oberflächendiffusion, Gittereinbau oder Desorption, begrenzt wird. Die bestimmte Aktivierungsenergie beträgt $(4,4 \pm 1,5)$ kJ/mol und liegt damit im Bereich der Oberflächendiffusion und ist im Vergleich zur rein thermischen CVD bis zu einer Temperatur von 150 °C schwach temperaturabhängig. Das Schichtwachstum wird damit hauptsächlich von der Nachlieferung neuer Spezies aus der Gasphase (Flamme) bestimmt, weil die Prozesse auf der Substratoberfläche in diesem Temperaturbereich unter Atmosphärendruck schon so schnell ab-

laufen. Dieses Verhalten ist typisch für CVD-Prozesse unter Atmosphärendruckbedingungen [112]. In diesem Regime sind vor allem homogene Beschichtungen durch mangelhafte Precursornachlieferung problematisch. Bei noch höheren Temperaturen sinkt die Abscheiderate aufgrund von Abbaureaktionen, die auch durch weitere chemische Reaktionen von Zwischenprodukten begünstigt werden können.

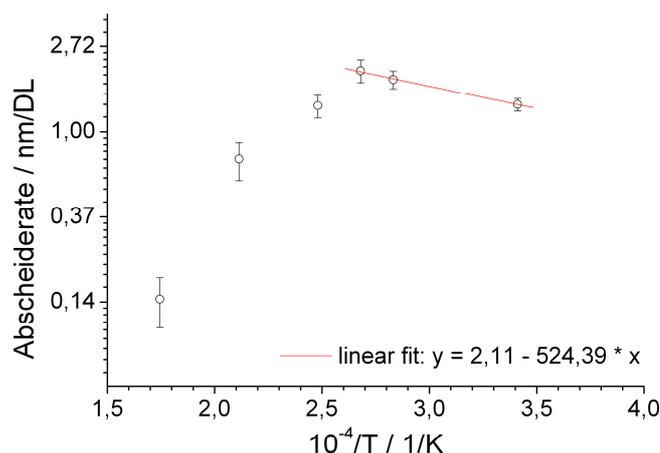


Abbildung 6.11: Arrheniusplot der Abscheidung von ZnO im Temperaturbereich der Substrate von 20 – 300 °C. Die Werte der Abscheiderate sind über mehrere Flammendurchläufe gemittelt und auf einer logarithmischen (ln) Achse aufgetragen.

6.3 Optische Eigenschaften der Schichten

Die optische Transmission wurde für alle Schichten bestimmt und ist in Abbildung 6.12 gezeigt.

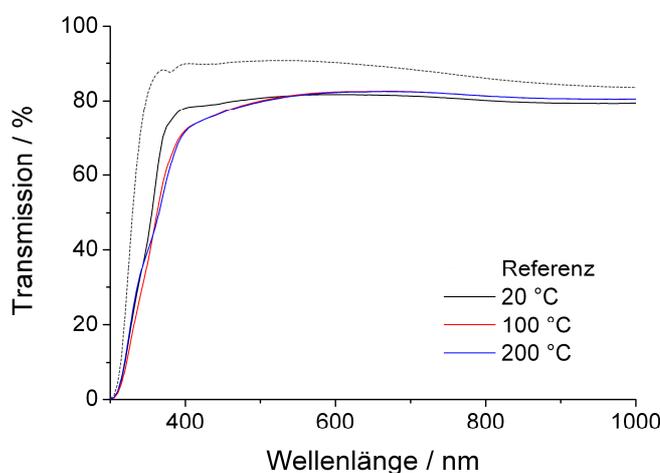


Abbildung 6.12: Transmissionsspektren verschieden hergestellter ZnO-Schichten auf 4 mm Floatglas (Schichtdicke etwa 100 nm). Unbeschichtetes Floatglas ist als Referenz gegeben.

Die Transmission ist nahezu unabhängig von den Prozessparametern und liegt in einem Bereich von etwa 82% bei 550 nm für die bei 4 mm Brenner-Substrat-Abstand hergestellten Schichten. Zum Vergleich ist zusätzlich unbeschichtetes Floatglas (Referenz) mit einer Transmission von 91% (550 nm) angegeben. Die aus diesen Transmissionsspektren erhaltenen Bandlückenenergien können Abbildung 6.13 entnommen werden.

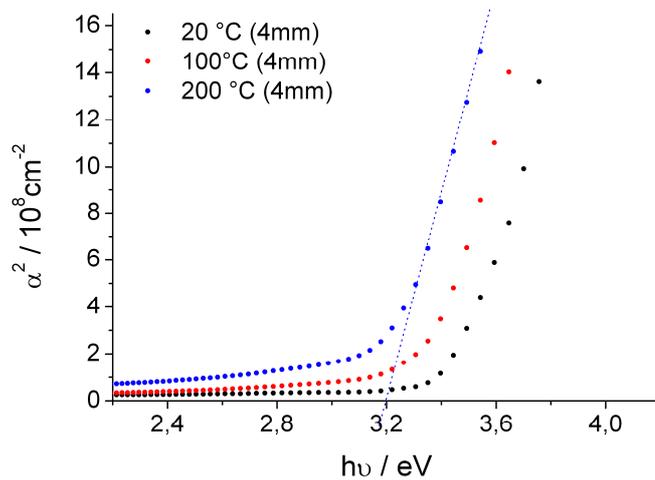


Abbildung 6.13: Berechnete Daten zur Bestimmung der Bandlückenenergie anhand der in Abbildung 6.12 gezeigten Spektren.

Die größte Bandlückenenergie wurde bei einer Substrattemperatur beim Beschichtungsprozess von 20 °C mit $(3,45 \pm 0,04)$ eV festgestellt. Ein Heizen der Substrate beim Beschichtungsprozess auf 100 °C führt zu einer Verringerung der Bandlücke auf $(3,34 \pm 0,04)$ eV. Weiteres Heizen auf 200 °C verringert die Bandlücke weiter auf $(3,20 \pm 0,04)$ eV. Es ist lange bekannt, dass die meisten Halbleiter dieses Verhalten der sinkenden Bandlücke mit steigender Temperatur zeigen [212]. Ein Beitrag dazu wird von der thermischen Ausdehnung des Kristallgitters geliefert, wodurch die Überlappung der Wellenfunktionen benachbarter Atome vermindert wird. Gestützt wird diese Überlegung durch die in Abschnitt 6.2 gezeigten XRD-Messungen, bei denen festgestellt wurde, dass der Gitterparameter a mit steigender Temperatur von 0,3252 nm über 0,3257 nm bis 0,3261 nm zunimmt. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Bandlücke von ZnO:Al durch Tempern verringert wird [213]. Diese Änderung wurde als Burstein-Moss-Shift interpretiert [95], wobei die Ladungsträgerkonzentration stark reduziert wird. Ähnliche Ergebnisse wurden von Zhang et al. [214] geliefert.

Um einen Nachweis für diese mögliche Erklärung des beobachteten Verhaltens der Bandlücke mit steigender Substrattemperatur zu finden, galt es nun die Ladungsträgerkonzentration der verschiedenen Schichten mittels Hall-Messungen zu bestimmen. Nachdem der Nachweis eines ohmschen Kontakts der Messspitze anhand einer Strom-Spannungs-Kurve erfolgte, wurden die Proben in einem Magnetfeld von 0,5 T nach der van der Pauw Methode [215] vermessen. Dabei wurde beobachtet, dass allein durch Vertauschen der Strom- und

Spannungsmessstellen jeweils andere Schichtwiderstände gemessen werden. Das lässt auf eine inhomogene Beschichtung bezüglich der Leitfähigkeit schließen. Unter eingeschaltetem Magnetfeld konnte auch keine einheitliche Änderung der Spannung festgestellt werden, so dass eine Hall-Messung nicht zum gewünschten Ziel geführt hat.

Ein direkter Nachweis kann über die Verschiebung des Fermi-Niveaus erbracht werden. Eine Möglichkeit, die Lage des Fermi-Niveaus relativ zum Vakuumniveau zu bestimmen, ist die UPS. Dabei werden die besetzten Zustände im Valenzband angeregt. Der Zusammenhang zwischen Fermi-Niveau, Vakuumniveau und dem Leitungs- und Valenzband ist schematisch in Abbildung 2.4 aus Abschnitt 2.1.3.1 gezeigt. Die Austrittsarbeit Φ ist danach die minimale benötigte Energie für den Austritt eines Elektrons, also die Energie beim Herauslösen eines Elektrons aus dem Fermi-Niveau und ist geeignet dessen Lage zu beschreiben.

Zur Veranschaulichung und zum Erhalten eines möglichst großen Effektes wurden die Proben untersucht, welche bei 20 °C und 200 °C abgeschieden wurden und deren UP-Spektren in Abbildung 6.14 dargestellt sind. Grundsätzlich kann das Spektrum in zwei Bereiche eingeteilt werden: bis etwa 13 eV werden angeregte Valenzband-Zustände beobachtet, darüber folgt der Beitrag inelastisch gestreuter Elektronen. Drei wesentliche Bestandteile können daraus identifiziert werden; a) O-2p Zustände bei 4,5 eV, b) eine Mischung aus Zn-4s und O-2p Zuständen bei 7,5 eV und c) Zn-3d Elektronen bei 10,7 eV [216]. Die Spektren wurden vor und nach Sputtern, zur Beseitigung von oberflächlichen Kontaminationen, aufgezeichnet.

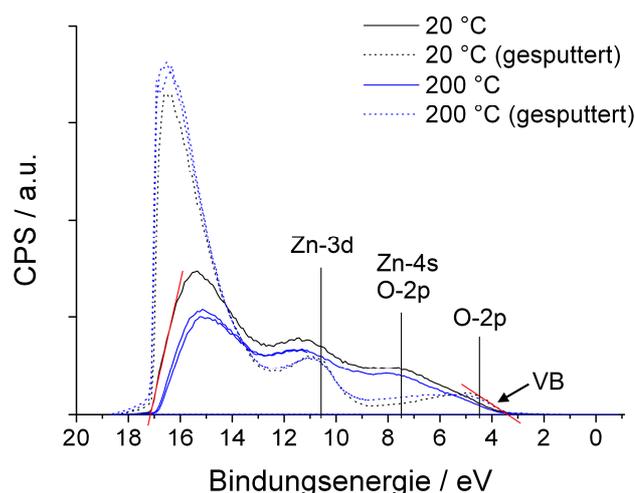


Abbildung 6.14: UP-Spektren der bei 20 °C und 200 °C hergestellten Proben, vor und nach Sputtern. Die relevanten Peaks sind eingezeichnet und repräsentieren O-2p, eine Mischung aus Zn-4s und O-2p und Zn-3d. Die zusätzlich beispielhaft eingezeichneten roten Linien werden zur Bestimmung des Cutoffs und der Valenzbandkante (VB) genutzt.

Alle Peakpositionen sind durch das Sputtern leicht zu niedrigeren Energien verschoben, was vermutlich durch die Beseitigung der Verunreinigung der Oberflächen mit Kohlenwasserstoffen verursacht wurde. Der Peak b) verschwindet, wenn die Proben gesputtert werden, a) wird zu 4,9 eV und c) zu 10,9 eV verschoben. Die Intensität der gestreuten Elektronen wird durch das Sputtern infolge eingebrachter Defektstrukturen deutlich erhöht. Der Cutoff bei diesen hohen Energien am Ende der Spektren (~ 17 eV) wird zur Bestimmung der Austrittsarbeit Φ der Elektronen nach

$$\Phi = 21,22\text{eV} - E_{\text{cutoff}} \quad \text{Gl. 6.3}$$

genutzt. Diese Werte sind in Tabelle 6.6 aufgelistet.

Tabelle 6.6: Bestimmte Cutoff-Positionen und Austrittsarbeiten der in Abbildung 6.14 gezeigten Spektren. Alle Messwerte haben eine Genauigkeit von $\pm 0,1$ eV.

Probe	Cutoff-Position / eV		Austrittsarbeit / eV	
	scan	gesputtert	scan	gesputtert
20 °C	16,9	17,2	4,3	4,0
200 °C	16,7	17,2	4,5	4,0

Es ist zu sehen, dass die Austrittsarbeit der bei 200 °C abgeschiedenen Probe mit 4,5 eV etwas größer ist als die der bei 20 °C abgeschiedenen Probe. Das bedeutet wiederum, dass das Fermi-Niveau der Probe, die bei 200 °C beschichtet wurde, unterhalb dem der bei 20 °C beschichteten liegt. Damit werden die vorhergehenden Überlegungen zum Verschieben der Bandkante bestätigt. Daneben sinkt die Austrittsarbeit durch das Sputtern. Eine mögliche Erklärung dafür liefern Huang et al. [217]: Es wurde beobachtet, dass die Austrittsarbeit bei UV-Bestrahlung durch Einbringen von zusätzlichen O-Atomen in die sauerstoffarmen Bereiche ansteigt. In diesem hier vorliegenden Fall kann das Absinken der Austrittsarbeit damit erklärt werden, dass durch das Fehlen von Sauerstoff bei gleichzeitiger UV-Bestrahlung O-Atome aus dem ZnO-Gitter entfernt werden. Zusätzlich können die gezeigten Spektren zur Bestimmung der Valenzbandkante genutzt werden, indem der Verlauf bei niedrigen Bindungsenergien zur x-Achse extrapoliert wird. Diese sind $(3,5 \pm 0,1)$ eV für die bei 20 °C beschichtete und $(3,6 \pm 0,1)$ eV für die bei 200 °C beschichtete Probe. Bei beiden gesputterten Proben verschiebt sich die Valenzbandkante weiter zu $(3,4 \pm 0,1)$ eV.

Darüber hinaus ist bekannt, dass die Bandlückenenergie durch gezielte Dotierung verändert werden kann [218 - 221]. Dadurch, dass in den gezeigten Schichten eine Reihe von Verunreinigungen enthalten sind, ist nicht auszuschließen, dass die Variation der Bandlücke mit der

Substrattemperatur auch durch veränderte Löslichkeiten mit steigender Temperatur begünstigt wird.

Zusätzlich zur Analyse von organischen Bestandteilen (vgl. Abschnitt 6.1) kann die FT-IR Spektroskopie auch zur Anregung von Phononen in Festkörpern genutzt werden. Entsprechende Transmissionsspektren sind in Abbildung 6.15 gezeigt. Alle Spektren wurden für einen direkten Vergleich auf ihre Schichtdicke normiert. Die exakten Peakpositionen wurden nach einer Basislinienkorrektur und anschließendem Fit zweier Voigtprofile und deren Ableitungen erhalten. Ein deutlicher Absorptionspeak wird im Bereich von $408 - 413 \text{ cm}^{-1}$ (fit 1) für alle Schichten beobachtet. Diesem wird die E_1 -TO Mode von ZnO [45, 222] zugeordnet. Die überlagerte Schulter bei 380 cm^{-1} (fit 2) wird dagegen der A_1 -TO Mode von ZnO [45] zugeordnet. Dieser Sachverhalt ist beispielhaft im Einschub der Abbildung 6.15 gezeigt. Die von diesen gefitteten Funktionen bestimmten Höhen, Flächen und Halbwertsbreiten sind in Tabelle 6.7 und Tabelle 6.8 zusammengefasst.

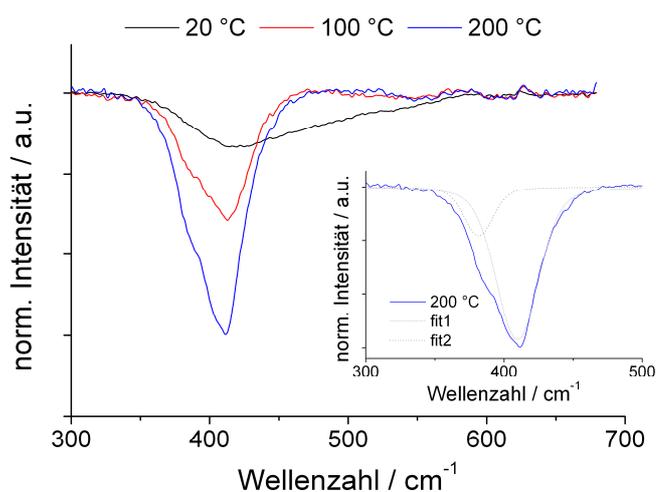


Abbildung 6.15: FT-IR Spektren von ZnO-Schichten, die bei Substrattemperaturen von $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $200 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurden. Der Einschub zeigt beispielhaft den Fit zweier Voigt-Funktionen an das gemessene Spektrum der bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ beschichteten Probe.

Tabelle 6.7: Peakposition, -intensität, -fläche und FWHM der in Abbildung 6.15 gezeigten gemessenen Absorptionsbanden.

Probe	Position / cm^{-1}	Int. $\cdot 10^{-3}$	FWHM / cm^{-1}	Fläche $\cdot 10^{-2}$
$20 \text{ }^\circ\text{C}$	$421,24 \pm 0,05$	$0,332 \pm 0,002$	$115,5 \pm 0,1$	$4,26 \pm 0,02$
$100 \text{ }^\circ\text{C}$	$411,88 \pm 0,05$	$0,768 \pm 0,002$	$51,7 \pm 0,1$	$4,29 \pm 0,02$
$200 \text{ }^\circ\text{C}$	$408,96 \pm 0,05$	$1,460 \pm 0,002$	$47,5 \pm 0,1$	$7,56 \pm 0,02$

Die Intensität der gesamten Bande verdoppelt sich mit jeder Erhöhung der Substrattemperatur. Die Fläche unter der Kurve nimmt ebenfalls kontinuierlich zu, während die Bande insgesamt schmaler (FWHM) wird. Dies sind starke Anzeichen dafür, dass die Schichten mit steigender Substrattemperatur während der Abscheidung kristalliner werden. Die Position dieser Bande verschiebt sich ebenfalls mit steigender Substrattemperatur von $(421,24 \pm 0,05) \text{ cm}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ zu $(408,96 \pm 0,05) \text{ cm}^{-1}$ bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$, was die genannten Änderungen in der Kristallinität bestätigt. Eine Analyse der Einzelfits führt zu den in Tabelle 6.8 gezeigten Werten. Es sind dieselben Werte für die beiden gefitteten Voigtprofile gegeben. Der Fakt, dass hier zwei Funktionen gefittet werden können zeigt, dass zwei überlagerte Features identifiziert wurden. Mit steigender Temperatur werden beide Features zu niedrigen Wellenzahlen verschoben. Die Intensität und Fläche steigen für Fit 1 deutlich an, während dies beim zweiten Fit nur leicht geschieht. Die Positionen dieser beiden beobachteten Phononen stimmen mit den in Abschnitt 2.1.1.4 aufgeführten Werten sehr gut überein. Für die Verschiebung der Phononen gibt es mehrere Erklärungsansätze, die hier eine Rolle spielen. Die in Tabelle 6.4 aufgeführten Änderungen der Gitterkonstanten ziehen eine direkte Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlen nach sich. Es ist zudem beispielsweise bekannt, dass Dotierungen Cr [223], Mn [224] und Cd [222] die Phononen zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben. Zheng et al. [225] nehmen bei der solvothermalen Synthese von ZnO an, dass mit steigender Temperatur mehr Sauerstoff im Zwischengitter eingebaut wird. Dadurch wird die Zn-O Bindung geschwächt und die beobachtete IR-Absorption wird zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dieser Erklärungsansatz wird bei den hier vorgestellten ZnO-Schichten durch die in Abschnitt 6.1.2 gezeigten XPS-Messungen bestätigt. Beide Ansätze sind bei den hier gezeigten Schichten nach den GD-OES und XPS-Messungen sehr gut anwendbar.

Tabelle 6.8: Peakposition, -intensität, -fläche und FWHM der in Abbildung 6.15 gezeigten einzeln gefitteten Voigtfunktionen. Die Genauigkeiten der Messwerte entsprechen denen aus Tabelle 6.7.

Probe	Fit 1 / E ₁ -TO				Fit 2 / A ₁ -TO			
	Position / cm ⁻¹	Int · 10 ⁻³	FWHM / cm ⁻¹	Fläche · 10 ⁻²	Position / cm ⁻¹	Int · 10 ⁻³	FWHM / cm ⁻¹	Fläche · 10 ⁻²
20 °C	413,89	0,242	69,3	1,78	476,95	0,174	122,0	2,47
100 °C	413,37	0,698	36,7	2,73	384,21	0,343	29,4	1,56
200 °C	409,66	1,243	36,7	6,16	381,64	0,458	25,3	1,41

Die Kristallinität der ZnO-Schichten kann auch nachträglich durch Tempern erhöht werden. In Abbildung 6.16 sind zwei der bereits bekannten Spektren gezeigt. Zusätzlich eingezeichnet ist ein Spektrum der bei 20 °C hergestellten und anschließend bei 300 °C für 30 min unter Luft getemperten Probe. Wie deutlich zu sehen ist, nimmt die Intensität drastisch zu und auch die Halbwertsbreite nimmt ab, so dass die Bande viel schmäler wird. Sie nähert sich ihrem Verlauf der Probe an, die bei 100 °C beschichtet wurde. Ein Tempern der bei höheren Temperaturen hergestellten Proben zeigt dabei keinen dramatischen Intensitätsanstieg, der Verlauf bleibt insgesamt erhalten. Dieses Verhalten lässt den Schluss zu, dass durch das Tempern in den Schichten enthaltene Verunreinigungen (NO_3^- , OH) entfernt werden können und das Kristallgitter damit dem idealen Zustand geordneter Strukturen näher kommt. Dadurch, dass sich die Peakpositionen beim Tempern kaum ändern, kann davon ausgegangen werden, dass der Beitrag der „Dotierungen“ an der Position der Phononen hier größer ist als eine Verschiebung durch Rückgang der O^{2-} Konzentration im Kristallgitter.

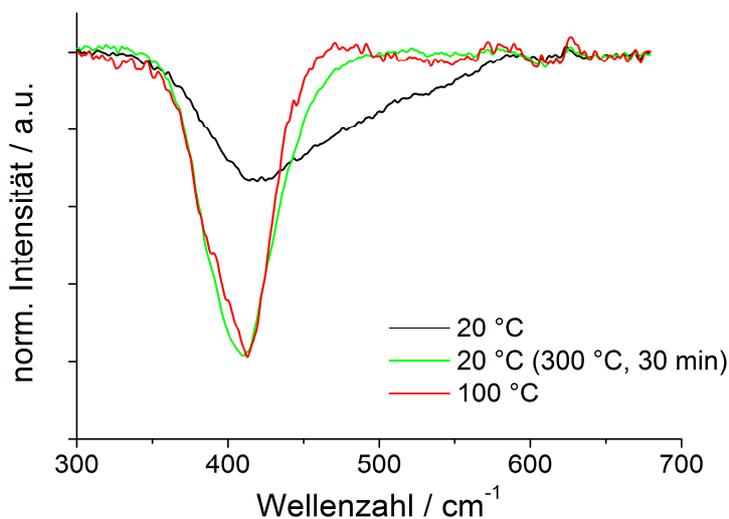


Abbildung 6.16: Auswahl an FT-IR Spektren der in Abbildung 6.15 gezeigten ZnO-Schichten. Eine bei 20 °C hergestellte und anschließend bei 300 °C für 30 min getemperte Probe ist zusätzlich eingezeichnet.

6.4 Elektrische Eigenschaften

Hauptsächlich werden ZnO-Schichten als transparente Elektroden verwendet, wobei eine wesentliche Eigenschaft von ZnO genutzt wird – die elektrische Leitfähigkeit. Es war also zu prüfen, ob die mittels CCVD hergestellten Schichten auch diese essentielle Eigenschaft aufweisen. Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes und der Schichtdicke von der Substrattemperatur ist in Abbildung 6.17 a) dargestellt. Zusätzlich gezeigt ist die Abhängigkeit vom Brenner-Substrat-Abstand. Bei konstanter Durchlaufzahl wurden die verschiedenen Schichtdicken nur durch Variation der Substrattemperatur erzielt. Es ist deutlich zu sehen, dass der spezifische Widerstand für beide Brenner-Substrat-Abstände sowohl von der Sub-

strattemperatur, als auch von der Schichtdicke abhängt. Fay et al. zeigen in ihrer Arbeit [73] eine ähnliche Abhängigkeit für low pressure CVD ZnO-Schichten. In einem Temperaturbereich zwischen 100 °C und 200 °C korrelieren Fay et al. den niedrigsten spezifischen Widerstand von $10^{-2} \Omega\text{cm}$ für eine Substrattemperatur von 150 °C mit einer Änderung der Schichtmorphologie von (0002) nach $(11\bar{2}0)$.

Zur Veranschaulichung der Streuung der einzelnen Messwerte sind in Abbildung 6.18 die Messwerte für die 12 einzelnen Messstellen auf jedem Substrat für die bei $BSA = 4 \text{ mm}$ beschichtete Probe gezeigt. Diese Messwerte sind die Berechnungsgrundlage der in Abbildung 6.17 gezeigten Diagramme.

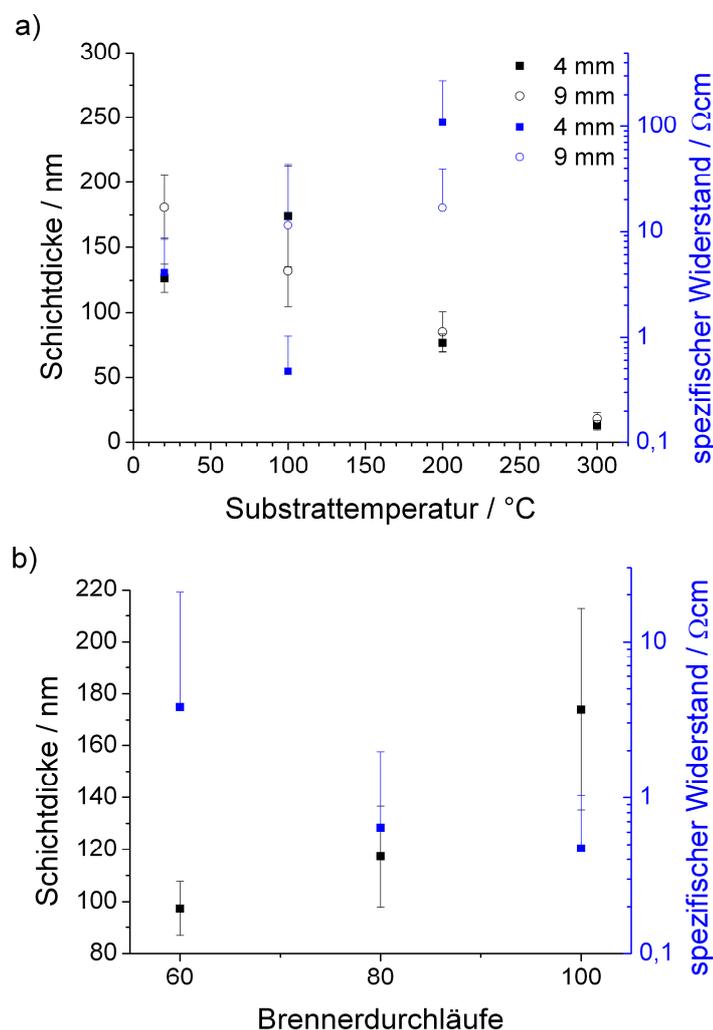


Abbildung 6.17: **a)** Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes (blau) und der Schichtdicke (schwarz) von der Substrattemperatur bei niedrigem (■) und hohem (○) Brenner-Substrat-Abstand für eine konstante Durchlaufzahl von $DL = 100$. **b)** Abhängigkeit der Schichtdicke und des spezifischen Widerstandes von den Brennerdurchläufen für eine Probe „4 mm, 100 °C“.

Für die jeweiligen Substrattemperaturen liegen die einzelnen Messwerte in einem weiten Bereich, können aber dennoch klar den einzelnen Temperaturen zugeordnet werden. Die niedrigsten spezifischen Widerstände werden bei einer Substrattemperatur von 100 °C und einem Brenner-Substrat-Abstand von 4 mm mit $2,1 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$ beobachtet und die größten Werte liegen meist im Randbereich der Substrate (Messstelle 1 und 12). Da an diesen Messstellen die Schichtdicke nicht immer am kleinsten ist, müssen externe Effekte, die im Randbereich der Flamme wirken, in die Überlegungen einbezogen werden. So ist es denkbar, dass die Reaktionsumgebung verändert wird und der Precursor durch niedrigere Flammentemperaturen nicht vollständig umgesetzt werden kann.

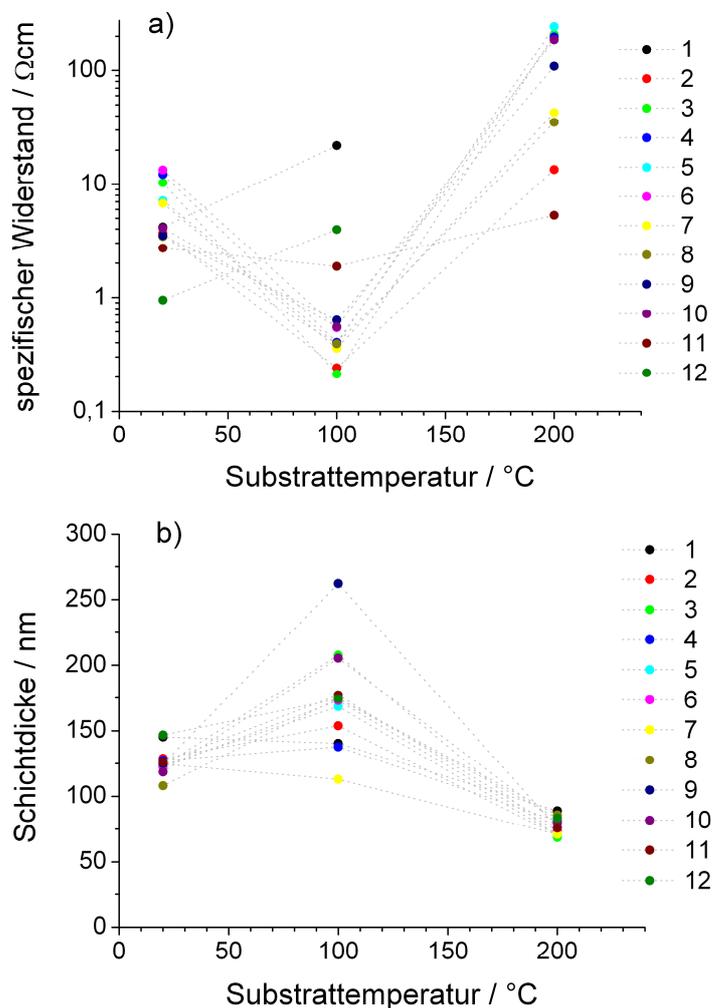


Abbildung 6.18: Streuung der Messwerte des spezifischen Widerstandes (a) und der Schichtdicke (b) für die einzelnen Messstellen (1 – 12) für einen Brenner-Substrat-Abstand von 4 mm. Die Linien sind zur Verdeutlichung des Verlaufs für jede Messstelle eingezeichnet.

Der Verlauf der Schichtdicke mit fortlaufendem Beschichtungsprozess ist für diese Probe in Abbildung 6.17 b) deutlich zu sehen. Mit steigender Anzahl an Brennerdurchläufen wachsen die Schichten und die Schichtdicke nimmt deutlich zu. Für die ansteigenden Substrattemperaturen von 20 - 200 °C betragen die Abscheideraten 1,3 nm/DL, 1,7 nm/DL und 0,8 nm/DL. Der spezifische Widerstand sollte als Schichteigenschaft unabhängig von der Schichtdicke sein. Mit laufendem Prozess und damit steigender Schichtdicke nimmt der spezifische Widerstand bei den CCVD-Schichten ab. Ein ähnliches Verhalten für leitfähige Oxide wurde von van Deelen et al. bei APCVD [226] und Volintiru et al. bei plasmagestützter MOCVD [227] beobachtet.

Diese Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes lässt auf unterschiedliche Morphologien verschieden dicker ZnO-Schichten schließen. Es ist denkbar, dass mit laufendem Beschichtungsprozess Täler mit Partikeln aufgefüllt werden und somit dickere Schichten einen höheren Anteil an kompaktem Schichtmaterial aufweisen. Neben Volintiru et al. zeigen Fortunato et al. [180] dieselbe Abhängigkeit, wobei übereinstimmend ab einer Schichtdicke von etwa 400 nm ein konstanter spezifischer Widerstand beobachtet wird. Daraus lässt sich schließen, dass bis zu dieser Dicke die Schichteigenschaften stark von der Oberfläche (zweidimensionales Verhalten) abhängen und ab dieser Dicke die Volumeneigenschaften (dreidimensionales Verhalten) dominieren. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass eine fehlerhafte Gitteranpassung an das Substrat durch Verspannungen einen ähnlichen Effekt liefert. Bei höheren Substrattemperaturen werden geringere Schichtdicken erzielt und der spezifische Widerstand steigt stark an. Ein ähnliches Verhalten wird für einen großen Brenner-Substrat-Abstand beobachtet. Die niedrigsten spezifischen Widerstände werden ebenfalls für Schichten erzielt, die bei einer Substrattemperatur von 100 °C, gefolgt von 20 °C, hergestellt wurden. Jedoch liegen diese Werte noch oberhalb derer des niedrigen Brenner-Substrat-Abstandes. Das zeigt, dass neben der Substrattemperatur, der Brenner-Substrat-Abstand und damit auch indirekt die Größe agglomerierter Partikel infolge der gegebenen Reaktionszeit in der Flamme einen entscheidenden Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der ZnO-Schichten haben.

In Übereinstimmung mit den strukturellen Untersuchungen werden für eine Substrattemperatur von 100 °C die leitfähigsten Schichten mit einem spezifischen Widerstand im Bereich von $2,1 - 6,3 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$ (Randbereich ausgeschlossen) erzielt. Höhere Substrattemperaturen resultieren in einer geringeren Abscheiderate und der spezifische Widerstand steigt aufgrund der niedrigen Schichtdicken rapide an. Diese Abhängigkeit der Schichtdicke von der Substrattemperatur erinnert an Atomlagenabscheidung (engl.: atomic layer deposition, ALD), bei der ein sogenanntes ALD-Fenster zur Abscheidung existiert, wobei bei hohen

Substrattemperaturen die Schichtdicke aufgrund von zunehmenden Desorptionsprozessen abnimmt [129, 228].

Mit ZnO-Schichten, die andere Arbeitsgruppen über AACVD herstellen [20], sind diese spezifischen Widerstände vergleichbar. Der Hauptunterschied solcher Systeme zu dem in dieser Arbeit genutzten aerosolgestützten CCVD-Verfahren ist ein statischer Aufbau, bei dem ein Substrat unter einer Flamme für eine bestimmte Zeit behandelt wird. Wesentlich niedrigere spezifische Widerstände im Bereich von $10^{-3} - 10^{-4} \Omega\text{cm}$ werden durch den Einsatz von organischen Precursoren (DEZ) in geschlossenen Reaktoren [22, 227] erreicht. Mittels Sol-Gel-Technologie, als ein weiteres an Atmosphärendruck arbeitendes Verfahren, hergestellte ZnO-Schichten sind zum Teil wesentlich hochohmiger und zeigen spezifische Widerstände im Bereich von $10^{-2} - 10^2 \Omega\text{cm}$ [23, 228] bis hin zu $10^8 \Omega\text{cm}$ [21].

Ein sich anschließender Tempersschritt, der mit dem Ziel der Erhöhung der Kristallinität und damit auch der Leitfähigkeit der ZnO-Schichten durchgeführt wurde, führte indes zu einem drastischen Anstieg des Schichtwiderstandes und damit bei konstanter Schichtdicke auch zu einem höheren spezifischen Widerstand. Dabei ist es egal, ob die Proben an Luft oder unter einer Argon-Schutzatmosphäre getempert werden. Beispielsweise steigt der Schichtwiderstand von 200 k Ω auf 8,2 M Ω bei einer Temperaturbehandlung von 300 °C (10 min) an. Dasselbe Verhalten wird beobachtet, wenn die Proben über einen längeren Zeitraum von Wochen lediglich an Luft gelagert werden. Dieser Effekt ist schon lange bekannt [213, 229] und wird der Verringerung der Ladungsträgerkonzentration und der Anzahl an Sauerstoffleerstellen zugeschrieben.

Zur Verifizierung dieses beobachteten elektrischen Verhaltens wurden von der ungetemperten und der getemperten Probe XPS Spektren aufgenommen, von denen die O1s Linien in Abbildung 6.19 gezeigt sind. Durch die Verbreiterung der Schulter konnte der Fit mit zwei Spezies nicht befriedigend durchgeführt werden und wurde daher auf drei Sauerstoffspezies [199, 200] erweitert. Die einzelnen Elemente können anhand ihres Zustandes, also der niedrigen, mittleren und hohen Bindungsenergie, entsprechend O^{2-} Ionen des ZnO (530,15 eV), O^{2-} Ionen in sauerstoffarmen Bereichen (531,50 eV) und oberflächennahem adsorbiertem OH (532,17 eV) zugeordnet werden.

Das Spektrum wird durch die Temperaturbehandlung zu größeren Bindungsenergien verschoben. Die Gesamtintensität nimmt bei gleichzeitiger Verbreiterung der Schulter ab. Die dazugehörigen genauen Positionen und Elementkonzentrationen der einzelnen Spezies sind in Tabelle 6.9 aufgelistet.

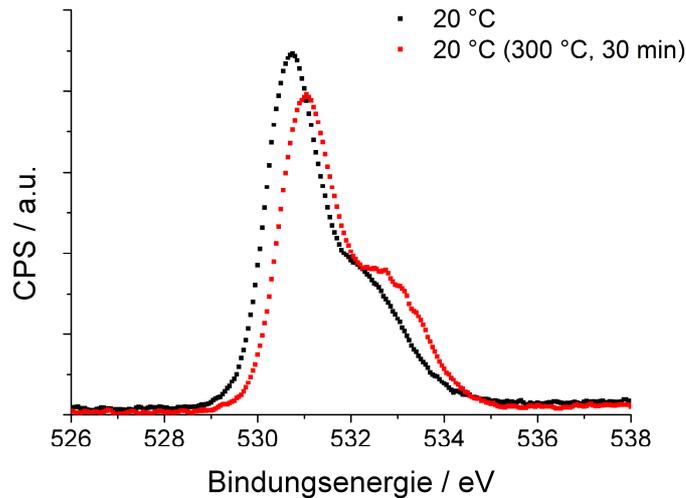


Abbildung 6.19: O1s Detailspektren einer bei 20 °C hergestellten und anschließend bei 300 °C (20 min) getemperten Probe.

Tabelle 6.9: Bindungsenergien und Konzentrationen der C1s, O1s, Zn2p_{3/2} und N1s Linien der in Abbildung 6.19 gezeigten Probe. Die Bindungsenergien haben eine Genauigkeit von $\pm 0,1$ eV und die Konzentrationen von $\pm 0,3$ %.

Linie	Zustand	Bindungsenergie / eV		Konzentration / %	
		20 °C	getempert	20 °C	getempert
C1s	C _I	285,0	285,0	12,9	14,0
	C _{II}	286,5	286,7	2,4	2,4
	C _{III}	289,0	289,0	1,8	2,9
O1s	O _I	530,3	530,4	26,2	24,6
	O _{II}	531,7	531,7	8,6	8,4
	O _{III}	532,7	532,7	4,5	5,9
Zn2p _{3/2}	Zn	1021,5	1021,7	42,5	40,7
N1s	N	399,6	399,3	0,4	0,4

Die einzelnen Bindungsenergien der verschiedenen Zustände verschieben sich im Vergleich zur ungetemperten Probe (Tabelle 6.1) kaum und stimmen im Rahmen des Messfehlers miteinander überein. Deutliche Änderungen zeigen sich dagegen bei der Fläche unter den gefit- teten Funktionen und damit auch bei den berechneten Konzentrationen. Demnach werden der Kohlenstoffanteil und der Sauerstoffanteil insgesamt deutlich erhöht. Die O²⁻ Ionen in sauer- stoffarmen Bereichen (O_{II}) bleiben konstant, während sich der Anteil von O²⁻ Ionen im ZnO- Gitter (O_I) verringert und der Anteil von adsorbiertem Sauerstoff (O_{III}) erhöht. Die beobach- tete Erhöhung des Schichtwiderstandes kann also direkt im Zusammenhang mit der Verringe- rung der Konzentration an O²⁻ Ionen im ZnO-Gitter (O_I) gesehen werden. Gleichzeitig sorgt

ein erhöhter Anteil an adsorbiertem Sauerstoff (O_{III}) für ein stark erhöhtes Einfangen von Ladungsträgern [229], wodurch deren Konzentration sinkt und der Schichtwiderstand stark steigt.

6.5 Schichtwachstum

Von besonderem Interesse ist das Aufwuchsverhalten der ZnO-Schichten, insbesondere für die Stabilität des Schichtsystems und deren Morphologie. Es sollte aufgedeckt werden, inwieweit sich in Abhängigkeit von der Substrattemperatur eine geschlossene Schicht oder einzelne Cluster auf der Oberfläche bilden. Dazu wurden auf Silicium-Waferstückchen bei verschiedenen Temperaturen und nur einem Brennerdurchlauf Partikel abgeschieden. Die Geschwindigkeit musste bei den bei 20 °C und 100 °C abgeschiedenen Partikeln von den üblichen 40 mm/s auf 100 mm/s erhöht werden, um separierte Partikel analysieren zu können. Die Größe und Form dieser ersten Cluster wurde mittels AFM vermessen. Die über einen Bereich von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ gemessenen 2D-Bilder sind in Abbildung 6.20 gezeigt.

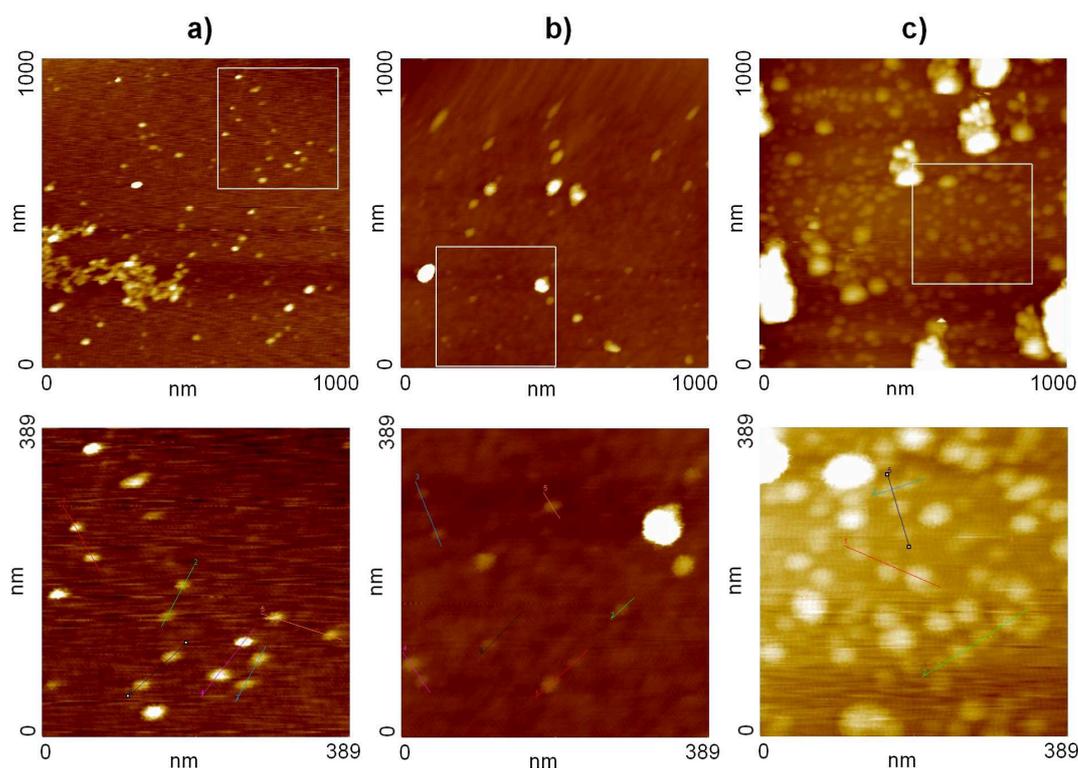


Abbildung 6.20: AFM-Aufnahmen zur Messung der abgeschiedenen Partikelgrößen. Die Oberflächenbelegung bei Substrattemperaturen von 20 °C (a), 100 °C (b) und 200 °C (c) werden im oberen Teil gezeigt. Im unteren Teil sind die markierten Ausschnitte separat vergrößert dargestellt und die einzelnen Messungen von Linienprofilen (Abbildung 6.21) sichtbar. Der maximale Messbereich (Δz) beträgt bei den Vergrößerungen 10 nm (a), 20 nm (b, c).

Bei allen Substrattemperaturen werden ähnliche Morphologien beobachtet. Neben größeren Partikeln und ersten Clustern mit Durchmessern von etwa 200 nm sind viele kleine Partikel sichtbar. Diese sind vergrößert im unteren Teil der Abbildung 6.20 dargestellt und wurden zusätzlich mit 4 – 6 Linienprofilen, die 1 – 4 Partikel einschließen, vermessen. Anhand dieser Scans wurden die Höhe und Breite der einzelnen Partikel qualifiziert, nachdem alle Profile einer Basislinienkorrektur und einem Gaußfit zur Formanpassung unterzogen wurden. Ein solches gemessenes Profil ist in Abbildung 6.21 exemplarisch dargestellt. Zwischen den einzelnen Partikeln ist deutlich das glatte Substrat zu sehen. Der Bedeckungsgrad und damit auch die Rauheit der Schichten sind in diesem Wachstumsschritt nur abhängig von der Größenverteilung der am Substrat ankommenden Partikel, wobei für die Rauheit natürlich auch die Struktur des Substrates eine große Rolle spielt. Die Größenbestimmung liefert für die bei 20 °C, 100 °C und 200 °C hergestellten Schichten eine mittlere Partikelbreite von (27 ± 7) nm, (32 ± 9) nm bzw. (31 ± 6) nm. Die mittlere Partikelhöhe beträgt dagegen nur $(3,6 \pm 0,7)$ nm, $(3,2 \pm 1,2)$ nm bzw. $(1,6 \pm 0,4)$ nm. Damit kann das Aspektverhältnis (Breite/Höhe) der Partikel mit 1:8, 1:10 und 1:19 für die einzelnen Substrattemperaturen bestimmt werden und zeigt deren deutliche Verformung. Dieser Umstand weist darauf hin, dass die Oberflächenenergie der Keime möglicherweise anisotrop ist und damit keine Kugeln gebildet werden [230]. Als Ursache wird die Adsorption auf der Substratoberfläche diskutiert [143].

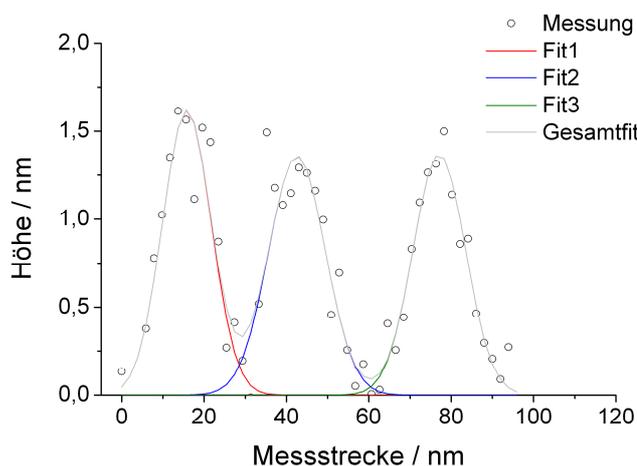


Abbildung 6.21: Beispielfhafte Darstellung der Partikelgrößenbestimmung an einem gemessenen AFM-Profil der 200 °C Probe.

Diese Durchmesser der ersten adsorbierten Partikel sind mit der Größenordnung der im SEM beobachteten Säulenbreiten gut vergleichbar; beide liegen um 30 nm. Ein Vergleich mit den mittels XRD und STEM bestimmten Kristallitgrößen zeigt tendenziell, dass bei einer Substrattemperatur von 100 °C die größten Kristallite gebildet werden. Mit dem Wissen, dass die adsorbierten Partikel der späteren Säulenbreite entsprechen, aber dagegen nur etwa 3 nm

hoch sind, kann von einem gerichteten Wachstum in c-Achsen-Richtung ausgegangen werden. Die weiteren in der Flamme gebildeten Partikel lagern sich gezielt an vorhandene Partikel an und bilden so die später zu beobachtende Säulenstruktur der ZnO-Schichten. Wie das Schichtwachstum im Detail abläuft soll im Folgenden geklärt werden.

6.5.1 Verfolgen des Schichtwachstums bei einer Substrattemperatur von 20 °C

6.5.1.1 Schichtmorphologie

Zum Verfolgen des Schichtwachstums mit laufendem Prozess bei einer Substrattemperatur von 20 °C wurden Glas-, Saphir- und Silizium-Substrate in einer Reihe auf dem Proben­tisch platziert, so dass jedes Substrat einer Sorte von demselben Flammenbereich beschichtet wird. Nach einer bestimmten Anzahl an Flammendurchläufen wurde jeweils ein Substrat entfernt. Die daraus entstandene Abhängigkeit der Schichtdicke kann für die einzelnen Substrate der Abbildung 6.22 entnommen werden.

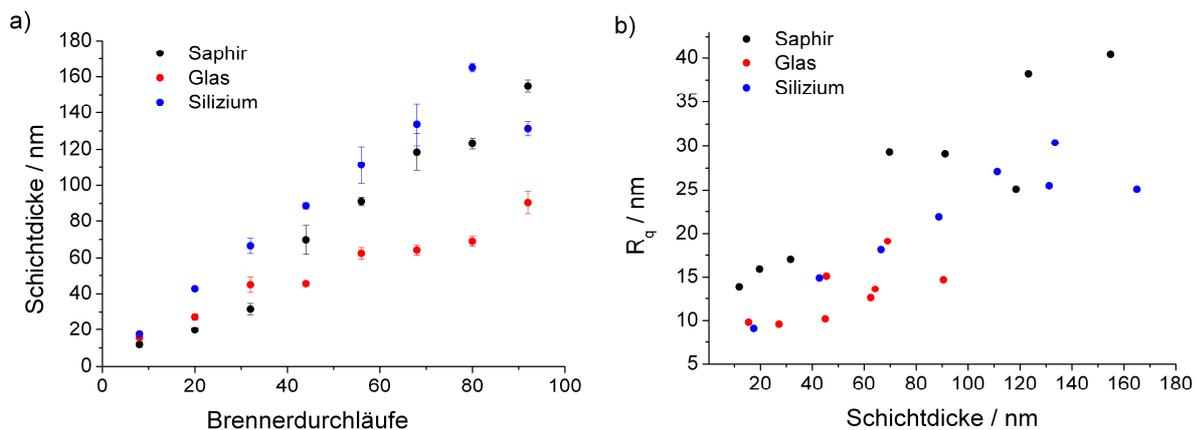


Abbildung 6.22: a) Abhängigkeit der Schichtdicke von der Anzahl an Flammendurchläufen. b) Abhängigkeit der quadratischen Rauheit R_q von der Schichtdicke.

Das Schichtwachstum ist mit laufendem Prozess linear, unterscheidet sich aber zwischen den Substraten. So ist die Abscheiderate mit 2 nm/DL auf Silizium fast doppelt so hoch wie auf Glas. Im Teil b) ist die Abhängigkeit der quadratischen Rauheit R_q von der Schichtdicke d dargestellt. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Bezeichnung R_{Index} für Linienmessungen üblich ist und für Flächenmessungen, wie hier geschehen, mittels AFM, als Bezeichnung S_{Index} erfolgen sollte. Da R_q besser bekannt und auch in der Literatur für AFM-Messungen verbreitet genutzt wird, wurde diese Bezeichnung hier auch gewählt. Die Rauheit nimmt mit steigender Schichtdicke zu und kann nach $R_q \propto d^\beta$ mit $\beta_{Al_2O_3} = 0,4$, $\beta_{SiO_2} = 0,3$ und

$\beta_{Si} = 0,5$ beschrieben werden. Damit wird das Schichtwachstum für alle Substrate der Klasse der „zufälligen Abscheidung“, also dem statistischen Schichtwachstum, zugeordnet [153, 231]. Die Partikel lagern sich also statistisch über die Fläche verteilt an. Unter Berücksichtigung des Anfangsstadiums des Wachstums ist es von entscheidender Bedeutung, ob tendenziell einzelne Partikel (niedriger BSA) oder eher agglomerierte (großer BSA) Partikel zum Schichtwachstum beitragen. So ist davon auszugehen, dass bei einem großen BSA generell höhere Rauheitswerte erzielt werden, da die Anlagerung an bereits vorhandene Partikel mit laufender Beschichtungszeit immer wahrscheinlicher wird.

Sowohl der Mittenrauwert R_a als auch der quadratische Mittenrauwert R_q können nicht zwischen Tälern und Spitzen unterscheiden. Sie liefern auch keine Aussagen zur Profilform, da eine Mittelwertbildung erfolgt. Um genauere Aussagen zur Materialverteilung des Profils zu erhalten wird die Materialanteilkurve (engl.: Abbott-Kurve) verwendet. Anhand dieser Kurve kann die Spitzen- und Tälerverteilung direkt abgelesen werden und damit der Anteil von Spitzen, Tälern und der „Kern“ des Profils charakterisiert werden. Dazu wurden die Parameter R_{pk} (reduzierter Spitzenanteil), R_k (Kernrautiefe) und R_{vk} (reduzierte Riefentiefe) direkt aus den Materialanteilkurven berechnet. Profile mit niedrigen R_{pk} -Werten und großen R_{vk} -Werten charakterisieren beispielsweise plateauartige Oberflächen mit tiefen Riefen. Die Abhängigkeit dieser Profilparameter von der Schichtdicke ist in Abbildung 6.23 gezeigt. Der grundsätzliche Verlauf dieser Größen ist mit dem des quadratischen Rauwertes identisch. Mit laufendem Prozess nimmt der Anteil von Spitzen (R_{pk}), Tälern (R_{vk}) und auch Kernmaterial (R_k) kontinuierlich zu und zeigt damit, dass die Rauheit der Schicht insgesamt zunimmt, da der Bereich zwischen Profilspitze und –tal größer wird.

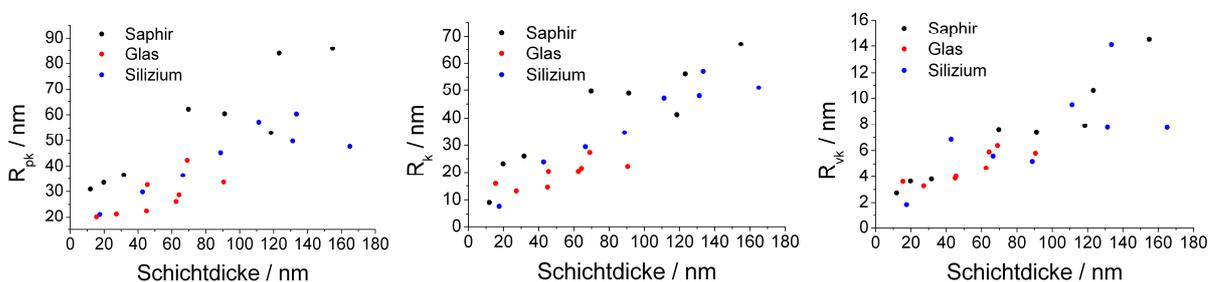


Abbildung 6.23: Abhängigkeit der aus AFM-Messungen bestimmten Profilkenngößen R_{pk} , R_k und R_{vk} von der Schichtdicke.

Auf Saphir entstehen Schichten mit den größten Spitzen, wogegen auf Glas und Silizium tendenziell glattere Schichten mit ausgeprägteren Plateaus wachsen. Für Silizium sinkt dieser Spitzenanteil sogar für dickere Schichten und zeigt damit, wie die Täler aufgefüllt werden. In

Übereinstimmung dazu nimmt auch R_{vk} für dickere Schichten auf Silicium ab. In einem Schichtdickenbereich bis etwa 100 nm unterscheidet sich dieser Bereich kaum unter den gegebenen Substraten. Der Kernbereich der Schichten ist für alle Substrate nahezu identisch. Insgesamt zeigen diese Diagramme, dass das Schichtwachstum auf Glas und Silicium bis etwa 60 nm nahezu identisch abläuft. Ab diesem Zeitpunkt sinkt die Abscheiderate für Glas und auch die Schichtrauheit nimmt ab. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass Glas als schlechter Wärmeleiter die kurzzeitig hohen Flammentemperaturen länger speichert und die Anbindung neuer Partikel aus der Gasphase an Schichtmaterial schlechter verläuft als auf dem unbeschichteten Substrat. Für Saphir und Silicium werden Schichten mit den größten Schichtdicken und einer linearen Zunahme über die Beschichtungszeit beobachtet. Eine im Vergleich zu Glas bessere Wärmeleitung könnte auch hierfür die Ursache sein. Die Zunahme der Rauheit stagniert für Silicium ab etwa 120 nm, was mit einer Verringerung des Spitzenanteils (R_{pk}) verbunden werden kann. Auf Saphir werden Schichten mit den größten Rauheitswerten erreicht, obwohl die Abscheiderate moderat ist. Über den gesamten Beschichtungszeitraum nimmt die Rauheit kontinuierlich zu. Insgesamt liefert das beobachtete Verhalten einen Hinweis darauf, dass das Substrat einen großen Anteil am Schichtwachstum und insbesondere an der Schichtmorphologie hat. Im Gegensatz zu den amorphen Oberflächenstrukturen auf Glas und Silicium (vgl. Abbildung 6.10) ist das Kristallgitter von Saphir auf ZnO angepasst und ermöglicht epitaktisches Wachstum. Die Entwicklung des Schichtwachstums und der gezeigten Rauheitswerte deuten darauf hin, dass auf Saphir, zumindest zu einem gewissen Teil, epitaktisches Wachstum von ZnO-Schichten, trotz des CCVD-Prozesses mit im Vergleich zu ALD sehr großen Partikeln, möglich scheint. Dies wird durch die XRD-Untersuchungen auf Saphir gestützt, bei denen zumindest höhere Peakintensitäten beobachtet wurden.

Diese Überlegungen werden zusätzlich von den in Abbildung 6.24 gezeigten, auf die jeweilige Schichtdicke normierten, Histogrammen dieser AFM-Messungen gestützt. Diese Höhenverteilungsfunktionen kennzeichnen die Wahrscheinlichkeit, dass ein Messpunkt x eine bestimmte Höhe hat. Diese Verteilung kann in jedem Stadium und für jedes Substrat mit der für Wachstumsprozesse typischen logarithmischen Normalverteilung beschrieben werden.

Im Anfangsstadium werden enge Verteilungen beobachtet. Es sind viele, zum Teil einzelne, Partikel annähernd gleicher Größe vorhanden. Die Verteilungen werden mit zunehmender Beschichtungsdauer breiter und flacher. Die Höhenverteilung innerhalb der Schichten wird also größer, was einer Zunahme der Rauheit entspricht. Bis zu einer Schichtdicke von etwa 60 nm sind die Histogramme von Glas und Silicium vergleichbar. Bei größeren

Schichtdicken wird die Höhenverteilung von Silicium zunehmend flacher und ist im Endstadium mit der von Saphir gut vergleichbar.

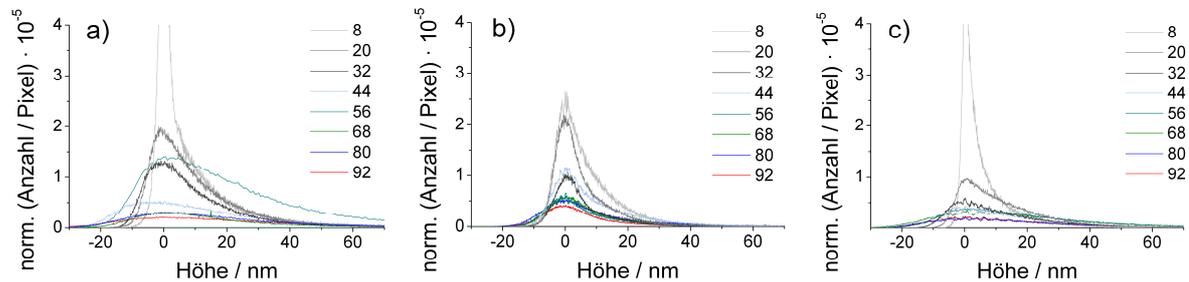


Abbildung 6.24: Auf die jeweilige Schichtdicke normierte Histogramme der AFM-Messungen für Schichten verschiedener Schichtdicken auf den Substraten Saphir (a), Glas (b) und Silicium (c). Die Legende gibt die Probennummer als Durchlaufzahl wieder.

Zur weiteren Qualifizierung des Schichtwachstums wurden die gezeigten Schichten mittels Ellipsometrie untersucht und durch entsprechende Modellbildung [174, 175] versucht, Unterschiede beim Wachstum herauszustellen. Die Abhängigkeit der ellipsometrisch bestimmten Schichtdicke von der Beschichtungszeit (und damit der Durchlaufzahl) ist vergleichbar mit den taktil bestimmten Schichtdicken und zeigt damit die hohe Güte des gewählten Fitmodells. Es ist zudem möglich, anhand des gewählten Modells zwischen kompaktem Schichtanteil und Rauheit zu unterscheiden. Dieser Verlauf ist in Abbildung 6.25 gezeigt. Das Ellipsometriemodell sagt hierbei voraus, dass sich ab etwa dem 44. Flammendurchlauf eine durchgehende Schicht bei den Substraten Glas und Silicium bildet. Bei Saphir geschieht dies schon viel eher, etwa ab dem 10. Flammendurchlauf. Dieser Umstand ist erneut ein klarer Hinweis auf den Einfluss des Substrates und zeigt für Saphir, dass für adsorbierte Partikel epitaktisches Verhalten möglich ist.

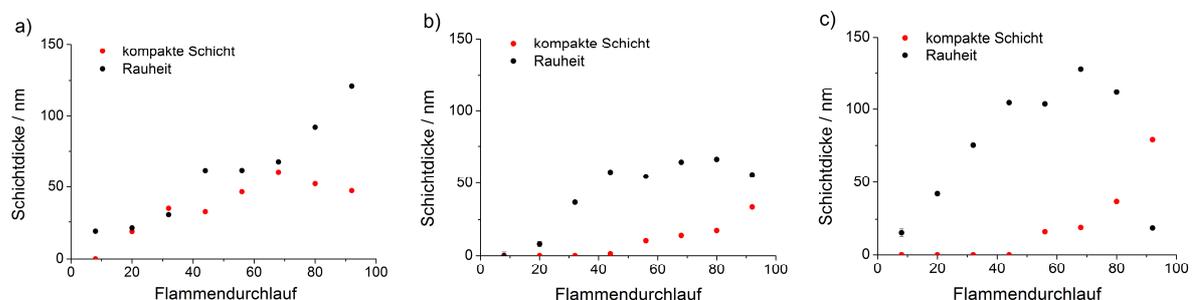


Abbildung 6.25: Mittels Ellipsometrie bestimmte Gesamtschichtdicke, unterteilt in kompakten Anteil und Rauheit, für die ZnO-Schichten verschiedener Wachstumsstadien der Substrate Saphir (a), Glas (b) und Silicium (c).

Zusätzlich durchgeführte elektrische Messungen an diesen Proben auf Glas sind in Abbildung 6.26 dargestellt. Das Einsetzen eines elektrischen Stromflusses ab etwa dem 44. Flammendurchlauf ist deutlich zu sehen. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Ellipsometrie zeigt dies, dass ab dem 44. Flammendurchlauf eine kompakte Schicht gebildet wird und vorher lediglich einzelne Inseln perkoliert sind. Ist erst einmal eine kompakte und leitfähige Schicht gebildet, kann der spezifische Widerstand bis zur dicksten Schicht noch einmal um den Faktor drei verringert werden. Mit diesen Messungen wird das Ellipsometriemodell erneut bestätigt.

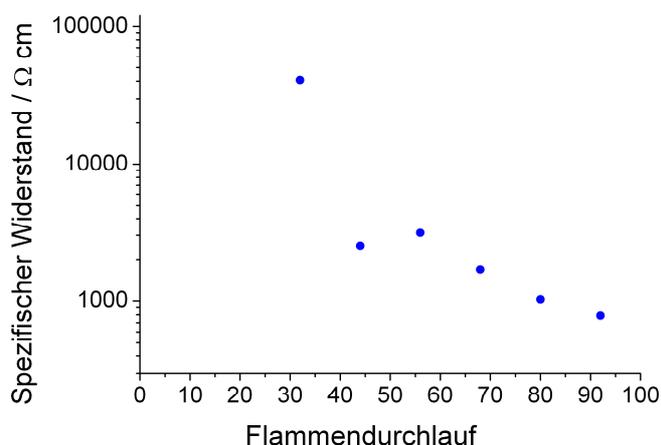


Abbildung 6.26: Anhand der ellipsometrisch bestimmten Schichtdicke berechneter spezifischer Widerstand für die Messreihe auf Glas.

6.5.1.2 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften ändern sich ebenfalls durch das Wachstum der Schichten. Die Transmission bei 550 nm nimmt für Schichten bis zum 14. Flammendurchlauf im Vergleich zum unbeschichteten Glas leicht auf 90,7% ab und entspricht damit weitestgehend der unbeschichteten Referenz. Ab dem 14. Durchlauf nimmt die Transmission sukzessive bis zum Ende der Messreihe auf 81,8% ab und zeigt damit durch steigende Absorption ein Ansteigen der Schichtdicke. Es traten über diesen Messbereich keine Interferenzeffekte auf.

Verfolgt man das Schichtwachstum im FT-IR, können neben den auftretenden Phononen auch die möglichen Verunreinigungen durch nicht zersetzte Precursorreste aufgedeckt werden. Abbildung 6.27 zeigt die entsprechenden Spektren im MIR und FIR. Es ist deutlich zu sehen, dass schon nach den ersten Durchläufen die typischen NO_3^- und O-H Banden auftreten. Diese stammen zum Teil vom Precursor und von der Verbrennung. Die Positionen und Intensitäten dieser markanten Banden ändern sich kaum. Damit ist auch die Konzentration in jedem Wachstumsstadium identisch. Das lässt im Zusammenhang mit den XPS- und GD-OES-Analysen aus Abschnitt 6.1.2 den Schluss zu, dass der Hauptanteil an OH⁻ und

NO_3^- Ionen nur im Bereich der Grenzfläche zum Substrat auftritt und im weiteren Wachstumsverlauf in den obersten Lagen typischerweise nur sehr geringe Konzentrationen eingebaut werden.

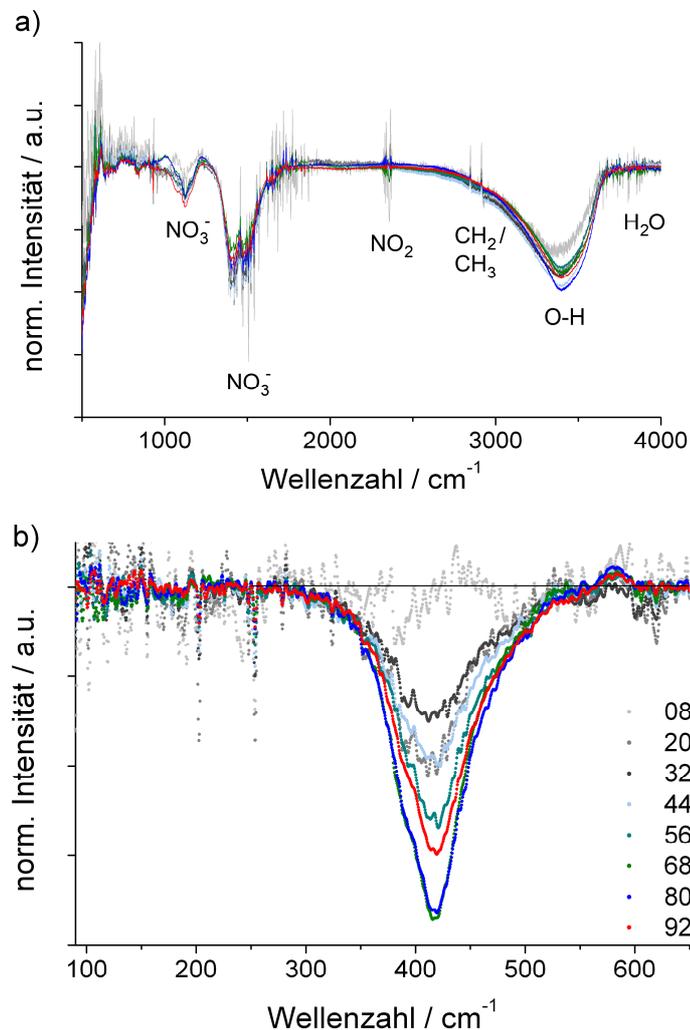


Abbildung 6.27: FT-IR im MIR (a) und FIR (b) zur Bestimmung möglicher Verunreinigungen in den Schichten und der ZnO-Moden. Die Legende gibt die Probennummer als Durchlaufzahl wieder.

In einem Wellenzahlbereich zwischen 300 cm^{-1} und 600 cm^{-1} treten jeweils die typischen $E_1\text{-TO}$ (fit 1: $408 - 412 \text{ cm}^{-1}$) und $A_1\text{-TO}$ (fit 2: $377 - 380 \text{ cm}^{-1}$) Moden von ZnO auf. Die Intensitäten erhöhen und Positionen verändern sich mit fortlaufendem Prozess. Da ein Fit mit zwei Voigt-Funktionen eine unzureichende Anpassung im hohen Wellenzahlenbereich nach sich zog, wurde das Modell hier um ein drittes Voigt-Profil ergänzt. Der Verlauf der Peakpositionen der Einzelfits ist in Abbildung 6.28 dargestellt.

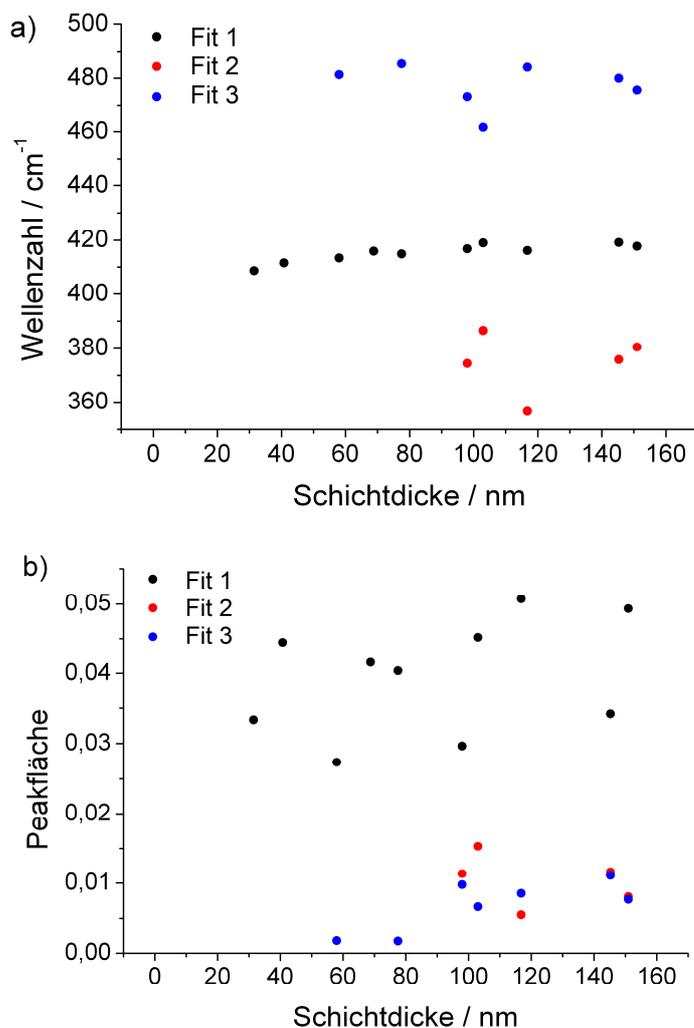


Abbildung 6.28: Verlauf der Peakpositionen der Einzelfits (a) und der Peakflächen (b) in Abhängigkeit von der Schichtdicke für die in Abbildung 6.27 (b) gezeigten Spektren.

In Übereinstimmung mit der optischen Transmission kann im FIR ab dem 20. Flammendurchlauf die erste Absorptionsbande beobachtet werden. Diese entspricht der E_1 -TO Mode. Ab einer Schichtdicke von etwa 60 nm wird eine zusätzliche Komponente bei 480 cm^{-1} beobachtet, die Zn-OH [232] zugeordnet werden kann. Mit fortlaufender Beschichtungszeit wird die E_1 -TO Mode hin zu größeren Wellenzahlen verschoben, um sich bei 417 cm^{-1} einzupendeln. Bei großen Schichtdicken wird zusätzlich die A_1 -TO Mode bei 380 cm^{-1} beobachtet. Es ist bekannt, dass die Phononen mit sinkender Kristallitgröße zu kleineren Wellenzahlen verschoben werden [233]. Die Ursache dafür wird in der Ausweitung des Kristallgitters durch Verkleinerung der Partikelgröße gesehen. Zusätzlich steigt die Intensität der Bande mit steigender Kristallitgröße [234]. Unterhalb von etwa 20 Flammendurchläufen konnten diese charakteristischen Banden nicht nachgewiesen werden. Versuche mit Nanopartikeln unterschiedlicher Größe [222] zeigen dasselbe Ergebnis für eine Partikelgröße kleiner als 10 nm. Erklärt wird diese Beobachtung durch die Absorption von Oberflächenzuständen bei diesen kleinen

Partikelgrößen. Die Verschiebung zu größeren Wellenzahlen kann anhand eines einfachen Oszillatormodells [235, 222] abgeschätzt werden. Die Position (Wellenzahl ν) der E_1 -TO Bande kann nach

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f}{M_{eff}} \right]^{1/2} \quad \text{Gl. 6.4}$$

mit der Kraftkonstante f der Zn-O Bindung

$$f = \frac{17}{r^3} \quad \text{Gl. 6.5}$$

und der effektiven Masse M_{eff} der einzelnen Spezies

$$M_{eff} = \frac{M_O \cdot M_{Zn}}{M_O + M_{Zn}} \quad \text{Gl. 6.6}$$

wobei r – Bindungslänge und M – die Atommassen von Sauerstoff (O) und Zink (Zn) sind, bestimmt werden. Mit den in [222, 45] gegebenen Werten wird die Bande bei 450 cm^{-1} erwartet. Dass die Position abweicht, ist dem Modell und der Abschätzung der Kraftkonstanten geschuldet. Genauere Berechnungen unter Benutzung eines Kraftfeldes und der Berücksichtigung elektrostatischer Kräfte [236], infolge der Polarisierung des Ionenkristalls durch die Auslenkung bei Schwingungen, sagen die Positionen der E_1 und A_1 Phononen exakter vorher. Dennoch können anhand des einfachen Modells (Gl. 6.4) Parameterstudien durchgeführt werden. So ist eine Verringerung der Bindungslänge direkt an eine Vergrößerung der Wellenzahl geknüpft und der Zusammenhang zur Partikelgröße wird damit bestätigt. Werden Dotieratome in das Kristallgitter eingebracht, ändert sich neben der Kraftkonstante auch die effektive Masse [222] in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration nach

$$M_{eff} = \frac{M_O \cdot [xM_{Sub} + (1-x)M_{Zn}]}{M_O + [xM_{Sub} + (1-x)M_{Zn}]} \quad \text{Gl. 6.7}$$

mit dem Anteil x und der Atommasse M_{Sub} der Dotanden. Die Peaks werden sowohl mit sinkender Atommasse als auch mit steigender Konzentration der Dotanden zu größeren Wellenzahlen verschoben. Dass die E_1 -TO Mode bei 417 cm^{-1} liegt, kann gerade im Zusammenhang mit den GD-OES Untersuchungen an den eingebrachten Verunreinigungen festgemacht werden.

Des Weiteren werden in der Literatur die folgenden Effekte diskutiert. Da im hohen Wellenzahlenbereich für alle Schichten Anteile von Wasser und Nitrat, höchstwahrscheinlich an den Partikeloberflächen, nachgewiesen werden, können diese Adsorbate die tetraedische Koordination ändern. Da dieser Nachweis auch mittels TEM nur sehr schwer möglich ist und der

Anteil dieser Adsorbate für alle Schichten in derselben Größenordnung liegt (Abbildung 6.27 a), kann auch dieser Einfluss auf die Verschiebung der Phononen keine signifikante Bedeutung haben. Verges et al. [237] haben die Verschiebung von Phononen durch unterschiedliche Partikelformen untersucht. Da für alle Proben dasselbe Verfahren zum Einsatz kam, kann dieser Einfluss ausgeschlossen werden. Weiterhin wurde beobachtet [225], dass die Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlen mit einem erhöhten Sauerstoffeinbau im Zwischengitter korreliert. Sinkt der Anteil an diesen Sauerstoffdefekten, wurde zusätzlich eine Aufspaltung in A_1 und E_1 Phononen beobachtet. Anhand der Peakflächen (Abbildung 6.28 b) kann der Anteil der einzelnen Spezies am Gesamtsignal verfolgt werden, wobei die Streuung recht groß ist. Obwohl die einzelnen Proben direkt hintereinander platziert wurden und somit in demselben Flammenbereich beschichtet wurden, um den Einfluss des Brenners und der internen Konvektion und Verteilung des Precursors auszuschließen, folgen die Bandenintensitäten der abgeschiedenen Schichten nicht einem linearen Verlauf, wie dies nach Abbildung 6.22 a) zu erwarten wäre. Trotz linear ansteigender Schichtdicke mit fortlaufender Beschichtungszeit, scheinen andere Effekte die Schichtqualitäten, insbesondere deren reproduzierbare Homogenität, zu beeinflussen. Ähnliche Versuchsreihen, die über die gesamte Brennerbreite durchgeführt wurden, zeigen, dass vor allem mittels FT-IR Spektroskopie teilweise deutliche Unterschiede in den Bandenformen sichtbar sind. Es ist beispielsweise denkbar, dass die Gasströmung im CCVD-Brenner mit steigender Beschichtungszeit infolge höherer Temperaturen geändert wird und damit auch die Precursorverteilung im Gasstrom. Diese Messungen konnten in einer zweiten Serie mit guter Übereinstimmung reproduziert werden.

Neben den gezeigten Hauptschwingungen treten bei allen Schichten scharfe Peaks niedrigerer Intensität bei 203 cm^{-1} und 254 cm^{-1} auf. Der Peak bei 203 cm^{-1} wird Phononenwechselwirkungen zugeordnet [234, 238], die unter Resonanzbedingungen auftreten [239]. Da allerdings unterhalb von 203 cm^{-1} keine signifikanten Peaks auftreten, ist diese Erklärung für die gezeigten Spektren nicht anwendbar. Der Peak bei 250 cm^{-1} wird der Schwingung von ZnO_4 Tetraedern in Gläsern [240, 241] zugeordnet und repräsentiert den amorphen Anteil in den Schichten.

Bei nanoskaligen Schichten treten häufig in Abhängigkeit der Partikelform, -größe und -zustände Oberflächenphononen auf, die durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den Partikeln entstehen [238]. Für runde Partikel besteht der Zusammenhang

$$\omega_{OF}^2 = \frac{\epsilon_0 + 2\epsilon_{Medium}}{\epsilon_{ZnO} + 2\epsilon_{Medium}} \omega_{TO}^2 \quad \text{Gl. 6.8}$$

mit den Permittivitäten ϵ_0 , ϵ_{ZnO} , ϵ_{Medium} und der angeregten Mode ω_{TO} . Mit den bekannten Moden können damit potentielle Positionen von Oberflächenphononen bei 423 cm^{-1} und 454 cm^{-1} berechnet werden, die allerdings in den gezeigten Spektren selbst für die ersten perkolierten Partikel nicht angeregt werden.

7 Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

Da in den vorhergehenden Kapiteln die erzielten Ergebnisse schon im Kontext zur aktuellen Literatur diskutiert wurden, folgt in diesem Abschnitt ein Resümee zum CCVD-Verfahren.

Die abgeschiedenen Schichten zeigen die für CCVD-Verfahren typische Oberflächenstrukturen [31, 40, 109] mit einzelnen agglomerierten Partikeln. Beeindruckend dabei ist, dass das Schichtwachstum von kolumnaren Strukturen geprägt ist. Die Abscheideraten des Prozesses liegen bei etwa 2 nm/DL und sind damit vergleichbar mit beispielsweise ALD-Prozessen [242]. Erfahrungen von anderen Schichtsystemen, wie SiO₂ [40, 243], besitzen deutlich größere Abscheideraten von bis zu 20 nm/DL mit vergleichbaren Dosieraten. Dieser Fakt zeigt, dass die Entwicklung geeigneter Precursoren ein mögliches Arbeitsfeld zum Vortreiben des CCVD-Verfahrens sein kann. Im Gegensatz dazu können mit aufwändigen Versuchsaufbauten [22, 38, 73, 111, 128, 227] mit Reaktoren für hochreaktive Moleküle, wie Diethylzink, hoch leitfähige ZnO-Schichten hergestellt werden. Die Einfachheit des CCVD-Verfahrens mit atmosphärischen Druckbedingungen setzt den ablaufenden Reaktionen und damit auch der Schichtqualität Grenzen. Die Kontrolle der mitunter zufällig eingebrachten Verunreinigungen ist nicht möglich und kann nur anhand der Reinheit der Precursorchemikalien und des Prozessgases abgeschätzt werden. Zudem ist die Kontrolle der in der Flamme ablaufenden Reaktionen aufgrund ihrer hohen Anzahl nicht möglich.

Durch Rauheitsmessungen konnte das Wachstum der Schichten charakterisiert und Unterschiede beim Aufwuchsverhalten auf verschiedenen Substraten herausgestellt werden. Diese Methode wurde erstmals auf ZnO-Schichten, die im CCVD-Verfahren hergestellt wurden, angewendet. Das CCVD-Verfahren wurde so weiterentwickelt, dass eine Abscheidung von Schichten in einem kontinuierlichen Produktionsbetrieb möglich scheint. Das Verfahren kann in der Beschichtungsbreite hochskaliert und in einen kontinuierlich arbeitenden Produktionsprozess integriert werden. Zum Erreichen der technisch relevanten Beschichtungen mit einem spezifischen Widerstand im Bereich von $10^{-4} \Omega\text{cm}$ ist es nach den aufgeführten Ergebnissen notwendig, die Art und Anzahl von Verunreinigungen kontrollieren zu können, sowie eine bestimmte Kristallitgröße gezielt einzustellen. Dadurch, dass bereits in der Flamme agglomerierte Partikel auf dem Substrat abgeschieden werden, muss die Volumenagglomeration in der Flamme minimiert und das sich anschließende Kristallitwachstum gezielt gesteuert werden.

Aus diesen Gründen ist das CCVD-Verfahren, im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften der ZnO-Schichten, noch nicht konkurrenzfähig mit den bekannten CVD- und PVD-Verfahren.

Da die Leitfähigkeit dieser ZnO-Schichten für Anwendungen als transparente Elektroden nicht ausreichend ist, wurde versucht, diese Schichten mit Aluminium zu dotieren, um die technisch relevanten AZO-Schichten zu erhalten. Dazu wurden dem Precursor verschiedene Aluminiumverbindungen, wie Aluminiumnitrat, -acetat und -acetylacetonat, in Konzentrationen von 1 % bis 5 %, bezogen auf Zink, zugesetzt. Der Nachweis von Aluminium mittels EDX oder XPS ist nicht gelungen und weist darauf hin, dass entweder eine echte Dotierung unterhalb der Nachweisgrenzen der Messgeräte eingebracht wurde oder der Einbau fehlgeschlagen ist und stattdessen Zwischenphasen wie Al_2O_3 mit niedriger Konzentration gebildet wurden. Bei Leitfähigkeitsmessungen konnte keine signifikante Verringerung, sondern eine Zunahme des spezifischen Widerstandes beobachtet werden. UPS-Messungen, mit dem Ziel die Austrittsarbeit zu bestimmen, haben gezeigt, dass das Fermi-Niveau im Vergleich zum undotierten ZnO deutlich in Richtung Valenzband verschoben ist. Damit wird deutlich, dass ein Einbau als Dotieratom nicht gelungen ist. Weiterhin wurde versucht, eine Aluminiumdotierung über Diffusionsvorgänge mit Hilfe einer zuvor aufgedampften Aluminiumschicht in die darauf abgeschiedene ZnO-Schicht zu erhalten. Ein Vergleich mit barrierebeschichteten (CCVD- SiO_2 , - Al_2O_3) Substraten zeigt, dass auch durch vorheriges Aufdampfen von Aluminium keine Reduzierung des spezifischen Widerstandes erfolgte.

Eine Dotierung im CCVD-Prozess stellt also schon nach diesen ersten Erkenntnissen eine große Herausforderung dar und bedarf zusätzlicher Forschung.

8 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Untersuchung der Abscheidung von nanoskaligen ZnO-Schichten mittels eines atmosphärogestützten Abscheideverfahrens, der Flammenpyrolyse (CCVD), aus der materialwissenschaftlichen Sicht. Ziel war es, leitfähige ZnO-Schichten zu erzeugen und deren Eigenschaften in Abhängigkeit der Anlagenparameter zu charakterisieren. Es sollte zusätzlich ein Beitrag zum Verständnis des Aufwuchsverhaltens dieser Schichten bei atmosphärischen Druckbedingungen geliefert werden. Von besonderem Interesse waren dabei die chemische Struktur, die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten.

Unter Zuhilfenahme statistischer Methoden ist es gelungen, das Prozessfenster mit einem niedrigen Brenner-Substrat-Abstand von 4 mm zu finden, in dem Schichten mit den gewünschten niedrigen spezifischen Widerständen im Bereich von $10^{-1} \Omega\text{cm}$ über einen weiten Temperaturbereich hergestellt werden konnten. Deren Reproduzierbarkeit konnte an verschiedenen Probenserien bestätigt werden. Ein nachträglicher Temperschritt scheint die Kristallinität der Schichten zu steigern, führte allerdings zu einem starken Ansteigen des Schichtwiderstandes, der mit einer Reduzierung der O^{2-} Ionen im Kristallgitter verbunden werden konnte.

Strukturuntersuchungen haben gezeigt, dass die abgeschiedenen Schichten polykristallin sind. Bei allen Substrattemperaturen wachsen die ZnO-Schichten mit kolumnaren Strukturen. Mittels TEM-Untersuchungen konnten für alle Schichten hoch geordnete Strukturen nachgewiesen und die für ZnO typischen Ebenenabstände bestimmt werden. Zudem konnten die für kristallines ZnO typischen E_1 -TO und A_1 -TO Moden nachgewiesen werden. Eine mögliche Erklärung für den niedrigen spezifischen Widerstand der bei 100 °C beschichteten Proben kann die beobachtete Vorzugsorientierung für (0002)-Ebenen sein. Untersuchungen mit verschiedenen hochauflösenden Methoden haben zudem gezeigt, dass die größten Kristallite bei den bei 100 °C hergestellten Schichten mit einer Größe von 12 nm auftreten. Generell nimmt der a-Gitterparameter mit steigender Substrattemperatur leicht zu und zeigt damit eine thermisch bedingte Dehnung des Kristallgitters an. Die Bandlückenenergie nimmt mit steigender Substrattemperatur infolge dieser Gitterdehnung und des Burstein-Moss-Shifts infolge reduzierter Ladungsträgerkonzentrationen ab.

Durch Analyse der chemischen Struktur der Schichten konnte herausgefunden werden, dass mit steigender Substrattemperatur von 20 °C bis 200 °C vermehrt O^{2-} -Ionen (22,8% bis 24,9%) in die Schichten eingebaut werden. Die Verteilung von Sauerstoff innerhalb der Schichten ist nicht homogen, sein Anteil am Schichtmaterial nimmt vom Substrat zur

Schichtoberfläche hin zu. Zudem konnten eine Reihe von Verunreinigungen nachgewiesen werden, deren Konzentrationen zum Teil an der Grenzfläche zum Substrat ansteigen. Diese können auch gehäuft an Korngrenzen auftreten und damit die elektrische Leitfähigkeit über benachbarte Kristallite erheblich stören. Um bei niedrigen Substrattemperaturen eine unerwünschte Rekondensation von Precursormaterial zu unterbinden, sollte eine Substrattemperatur von mindestens 100 °C gewählt werden.

Untersuchungen zum Wachstum der ZnO-Schichten haben gezeigt, dass die Breite der ersten adsorbierten Partikel in der Größenordnung der späteren Säulenstruktur liegt, deren Höhe beträgt allerdings nur wenige Nanometer. Es kann von einem Schichtwachstum in z-Richtung ausgegangen werden, wobei diese initialen Partikel bereits aus mehreren Kristalliten bestehen. Die Schichtdicke nimmt linear mit einer Abscheiderate von etwa 2 nm/DL zu. Die Rauheit der Schichten erhöht sich dabei linear, wobei sowohl Tal- und Spitzenbereiche gleichmäßig zulegen, was für eine statistische Anlagerung von Partikeln typisch ist. Ellipsometrische Messungen zeigen, dass ab etwa dem 40. Flammendurchlauf eine kompakte Schicht vorhanden ist, was auch durch elektrische Messungen bestätigt wird.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass trotz eines im Vergleich zu Sputter- oder ALD-Prozessen sehr einfachen Verfahrens, polykristalline, transparente und leitfähige ZnO-Schichten hergestellt werden konnten. Die bestimmten Werte des spezifischen Widerstandes liegen zum Teil deutlich unterhalb von publizierten Werten ähnlicher unter Atmosphärendruck arbeitender Verfahren. Es wurden Grundlagen zum Verständnis des Prozesses geschaffen, auf denen aufbauend eine gezielte Dotierung der Schichten, mit dem Ziel eines spezifischen Widerständen im Bereich von $10^{-4} \Omega\text{cm}$, folgen kann.

Literaturverzeichnis

- 1 K. Sato, Y. Takada, T. Takemura und M. Ototake: A mechanism of degradation in leakage currents through ZnO varistors, *J. Appl. Phys.* 53 [12] (1982), 8819-8826.
- 2 F.C. Lin, Y. Takao, Y. Shimizu und M. Egashira: Zinc oxide varistor gas sensors: effect of Bi₂O₃ content on the H₂-sensing properties, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [9] (1995), 2301-2306.
- 3 H.J. Lim, D.Y. Lee und Y.J. Oh: Gas Sensing Properties of ZnO Thin Films Prepared by Microcontact Printing, *Sens. Actuators A* 125 [2] (2006), 405-410.
- 4 J. Aranovich, A. Ortiz und R.H. Bube: Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications, *J. Vac. Sci. Tech.* 16 [4] (1979), 994-1003.
- 5 T. Minami, H. Nanto, S. Shooji und S. Takata: The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by R.F. magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 111 [2] (1984), 167-174.
- 6 T. Minami, H. Nanto und S. Takata: Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 [5] (1984), L280-L282.
- 7 D.C. Park, S. Fujita und S. Fujita: Growth of Polycrystalline GaN on Silicon (001) Substrates by RF Plasma Chemical Vapor Deposition with ZnO Buffer Layer, *Phys. Status Solidi A* 176 [1] (1999), 579-582.
- 8 B.J. Jin, H.S. Woo, S. Im, S.H. Bae und S.Y. Lee: Relationship between photoluminescence and electrical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 169-170 (2001), 521-524.
- 9 M. Suche, S. Christoulakis, C. Tibeica, M. Katharakis, N. Kornilios, T. Efthimiopoulos und E. Koudoumas: Structural and morphological properties of thin ZnO films grown by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 254 [17] (2008), 5475-5480.
- 10 W.C. Shih und M.S. Wu: Growth of ZnO films on GaAs substrates with a SiO₂ buffer layer by RF planar magnetron sputtering for surface acoustic wave applications, *J. Cryst. Growth* 137 [3-4] (1994), 319-325.
- 11 Q.P. Wang, X.J. Zhang, G.Q. Wang, S.H. Chen, X.H. Wu und H.L. Ma: Influence of excitation light wavelength on the photoluminescence properties for ZnO films prepared by magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 254 [16] (2008), 5100-5104.
- 12 A.T. Hunt, W.B. Carter und J.K. Cochran: Combustion chemical vapor deposition: A novel thin film deposition technique, *Appl. Phys. Lett.* 63 [2] (1993), 266-268.
- 13 S. Shanmugam, A.T. Hunt und D. Motley: Thin Films of Advanced Materials Via CCVD, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 81 [5] (2002), 36-41.
- 14 K.L. Choy und H.K. She: Fabrication of Ni-Al₂O₃-based reforming catalyst using flame-assisted vapour deposition, *Mater. Sci. Eng.* A281 [1-2] (2000), 253-258.
- 15 H. Ichinose, Y. Shiwa und M. Nagano: Synthesis of BaTiO₃/LaNiO₃ and PbTiO₃/LaNiO₃ Multilayer Thin Films by Spray Combustion Flame Technique, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 [10] (1994), 5903-5906.
- 16 J. Tikkanena, K.A. Grossa, C.C. Berndt, V. Pitkänena, J. Keskinena, S. Raghob, M. Rajalac und J. Karthikeyan: Characteristics of the liquid flame spray process, *Surf. Coat. Tech.* 90 [3] (1997), 210-216.

- 17 G. Skandan, N.G. Glumac, Y.-J. Chen, F. Cosandey, E. Heims und B. Kear: Low-Pressure Flame Deposition of Nanostructured Oxide Films, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [10] (1998), 2753-2756.
- 18 C.T. Chiang, R.L. Deleon und J.F. Garvey: Preparation of zinc oxide thin films by reactive pulsed arc molecular beam deposition, *J. Phys. Chem. C* 111 [48] (2007), 17700-17704.
- 18 S.H. Park, H. Suzuki, T. Minegishi, G. Fujimoto, J.S. Park, I.H. Im, D.C. Oh, M.W. Cho und T. Yao: Low-temperature growth of high-quality ZnO layers by surfactant-mediated molecular-beam epitaxy, *J. Cryst. Growth* 309 [2] (2007), 158-163.
- 20 G. Walters und I.P. Parkin: Aerosol assisted chemical vapour deposition of ZnO films on glass with noble metal and p-type dopants; use of dopants to influence preferred orientation, *Appl. Surf. Sci.* 255 [13-14] (2009), 6555-6560.
- 21 S. O'Brien, M.G. Nolan, M. Çopuroglu, J.A. Hamilton, I. Povey, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato und M. Pemble: Zinc oxide thin films: Characterization and potential applications, *Thin Solid Films* 518 [16] (2010), 4515-4519.
- 22 J. Hu und R.G. Gordon: Textured aluminium-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 71 (1992), 880-890.
- 23 Y.-K. Tseng, G.-J. Gao und S.-C. Chien: Synthesis of c-axis preferred orientation ZnO:Al transparent conductive thin films using a novel solvent method, *Thin Solid Films* 518 [22] (2010), 6259-6263.
- 24 P. Sagar, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, H. Okada, A. Wakahara und A. Yoshida: Photoluminescence and absorption in sol-gel-derived ZnO films, *J. Lumin.* 126 [2] (2007), 800-806.
- 25 S.M. Rozati und Sh. Akeste: Influence of substrate temperature on the structure of ZnO:Al thin films, *Cryst. Res. Technol.* 43 [3] (2008), 273-275.
- 26 T.A. Polley, W.B. Carter und D.B. Poker: Deposition of zinc oxide thin films by combustion CVD, *Thin Solid Films* 357 [2] (1999) 132-136.
- 27 X. Hou und K.L. Choy: Processing and Applications of Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition, *Chem. Vap. Deposition* 12 [10] (2006), 583-596.
- 28 T.A. Polley und W.B. Carter: Zone model for zinc oxide deposited by combustion chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 384 [2] (2001), 177-184.
- 29 D.W. Stollberg, W.B. Carter und J.M. Hampikian: Nanohardness and fracture toughness of combustion chemical vapour deposition deposited yttria stabilized zirconia-alumina films, *Thin Solid Films* 483 [1-2] (2005), 211-217.
- 30 T.J Hwang, M.R Hendrick, H Shao, H.G Hornis und A.T Hunt: Combustion chemical vapor deposition (CCVD) of LaPO₄ monazite and beta-alumina on alumina fibers for ceramic matrix composites, *Mater. Sci. Eng.* 244 [1] (1998), 91-96.
- 31 W.B Carter, G.W Book, T.A Polley, D.W Stollberg und J.M Hampikian: Combustion chemical vapor deposition of CeO₂ film, *Thin Solid Films* 347 [1-2] (1999) 25-30.
- 32 M.J. Davis, G. Benito, D.W. Sheel und M.E. Pemble: Growth of thin films of molybdenum and tungsten oxides by combustion CVD using aqueous precursor solutions, *Chem. Vap. Deposition* 10 [1], 29-34.

- 33 S.S. Shoup, S. Shanmugham, D. Cousins, A.T. Hunt, M. Paranthaman, A. Goyal und P. Martin, D.M. Kroeger: Low-cost combustion chemical vapor deposition of epitaxial buffer layers and superconductors, *IEEE T. Appl. Supercon.* 9 [2] (1999), 2426-2429.
- 34 J.M. Hampikian und W.B. Carter: The combustion chemical vapor deposition of high temperature materials, *Mater. Sci. Eng.* 267 [1] (1999) 7-18.
- 35 Z. Xu, J. Sankar und S. Yarmolenko: Yttria-stabilized zirconia coatings produced using combustion chemical vapor deposition, *Surf. Coat. Tech.* 177-178 (2004), 52-59.
- 36 Z. Zhao, M. Vinson, T. Neumuller, J.E. McEntyre, F. Fortunato, A.T. Hunt und G. Ganguly: Transparent conducting ZnO:Al films via CCVD for amorphous silicon solar cells, *IEEE PVSC 2002*, 1282-1285.
- 37 R. Kavitha und V. Jayaram: Deposition of ZnO Films by Combustion Flame Pyrolysis of Solution Precursors, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 7 [4] (2010), 482-492.
- 38 Z.Y. Li, F. Xu, Q.H. Wu und J. Li: Zinc oxide thin film synthesized by combustion chemical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.* 255 [5 Part 2] (2008) 2859-2863.
- 39 R. Weidl, B. Zobel, A. Heft, A. Pfuch, U. Gitter, B. Grünler, T. Richter und C. Erbe: Atmosphärendruck C-CVD Beschichtungs-verfahren – Trends und Entwicklungen, *Galvanotechnik* 8 (2007), 1978-1982.
- 40 T. Struppert: Der C-CVD Prozess: schnell und kostengünstig zu dünnen funktionellen Schichten - Stand und Ausblick, *Galvanotechnik* 8 (2009), 1864-1869.
- 41 C.G. Granqvist: Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 91 [17] (2007), 1529-1598.
- 42 U. Ozgur, D. Hofstetter und H. Morkoc: ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects, *Proc. IEEE* 98 [7] (2010), 1255-1268.
- 43 A. L. Dawar und J. C. Joshi: Semiconducting transparent thin films: their properties and applications, *J. Mater. Sci.* 19 [1] (1984), 1-23.
- 44 E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono und D.C. Paine: Transparent conducting oxides for photovoltaics, *MRS Bull.* 32 [3] (2007), 242-247.
- 45 H. Morkoc und U. Ozgur: Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- 46 T. Kogure und Y. Bando: Formation of ZnO nanocrystallites on ZnS surface by electron beam radiation, *J. Electron Microsc.* 47 [2] (1993), 135-141.
- 47 A.B.M.A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.W. Ok und T.Y. Seong: Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs (001) substrates with ZnS buffer layers, *Appl. Phys. Lett.* 76 [5] (2000), 550-552.
- 48 U. Ozgur, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho und H. Morkoç: A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 [4] (2005), 041301.
- 49 C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer und A. Waag: Zinkoxid – ein alter, neuer Halbleiter, *Physik Journal* 5 [1] (2006), 33-39.

- 50 Wikimedia Commons: Crystal structure of ZnS (wurtzite) with coordination polyhedra, Benutzer „Solid State“, 2008, http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8e/Wurtzite_polyhedra.png
- 51 S.H. K. Park und Y. E. Lee: Controlling preferred orientation of ZnO thin films by atomic layer deposition, *J. Mater. Sci.* 39 [6] (2004), 2195-2197.
- 52 Y. Kajikawa: Texture development of non-epitaxial polycrystalline ZnO films, *J. Cryst. Growth* 289 [1] (2006), 387-394.
- 53 M. Lannoo und J. Bourgoin: Point Defects in Semiconductors I: Theoretical Aspects, In: Springer Series in Solid State Science, Bd. 22, Berlin: Springer, 1981.
M. Lannoo und J. Bourgoin: Point Defects in Semiconductors II: Experimental Aspects, In: Springer Series in Solid-State Sciences, Bd. 35, Berlin: Springer, 1983.
- 54 T. Makino, Y. Segawa, A. Tsukazaki, A. Ohtomo und M. Kawasaki: Electron transport in ZnO thin films, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005), 022101.
- 55 D.C. Look, J.W. Hemsky und J.R. Sizelove: Residual Native Shallow Donor in ZnO, *Phys. Rev. Lett.* 82 [12] (1999), 2552-2555.
- 56 W. Walukiewicz: Defect formation and diffusion in heavily doped semiconductors, *Phys. Rev. B* 50 [8] (1994), 5221-5225.
- 57 C.G. Van deWalle, D.B. Laks, G.F. Neumark und S.T. Pantelides: First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe, *Phys. Rev. B* 47 [15] (1993), 9425-9434.
- 58 K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger, und S. Niki: Interactions between gallium and nitrogen dopants in ZnO films grown by radical-source molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 79 [25] (2001), 4139-4141.
- 59 A.R. Hutson: Hall Effect Studies of Doped Zinc Oxide Single Crystals, *Phys. Rev.* 108 [2] (1957), 222-230.
- 60 L. Xin-Hua¹, X. Jia-Yue¹, J. Min, S. Hui und L. Xiao-Min: Electrical and Optical Properties of Bulk ZnO Single Crystal Grown by Flux Bridgman Method, *Chin. Phys. Lett.* 23 [12] (2006), 3356-3358.
- 61 A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan und C.G. Van deWalle: First-principles study of native point defects in ZnO, *Phys. Rev. B* 61 [22] (2000), 15019-15027.
- 62 S.B. Zhang, S.H. Wei und A. Zunger: Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, *Phys. Rev. B* 63 [7] (2001), 075205.
- 63 A. Janotti und C.G. Van deWalle: Hydrogen multicenter bonds, *Nat. Mater.* 6 (2007), 44-47.
- 64 P. Erhart, A. Klein und K. Albe: First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide, *Phys. Rev. B* 72 [8] (2005), 085213.
- 65 A. Janotti und C.G. Van deWalle: New insights into the role of native point defects in ZnO, *J. Cryst. Growth.* 287 [1] (2006), 58-65.
- 66 C.H. Patterson: Role of defects in ferromagnetism in $Zn_{1-x}Co_xO$: A hybrid density-functional study, *Phys. Rev. Lett.* 74 [14] (2006), 144432.
- 67 A. Janotti und C.G. Van deWalle: Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Rep. Prog. Phys.* 72 [12] (2009), 126501.

- 68 A. Janotti und C.G. Van deWalle: Oxygen vacancies in ZnO, *Appl. Phys. Lett.* 87 [12] (2005), 122102.
- 69 F. Tuomisto, K. Saarinen, D.C. Look und G.C. Farlow: Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO, *Phys. Rev. B* 72 [8] (2005), 085206.
- 70 C. Guillén und J. Herrero: Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum, *Vacuum* 84 [7] (2010), 924-929.
- 71 E. Fortunato, L. Raniero, L. Silva, A. Goncalves, A. Pimentel, P. Barquinha, H. Aguas, L. Pereira, G. Goncalves, I. Ferreira, E. Elangovan und R. Martins: Highly stable transparent and conducting gallium-doped zinc oxide thin films for photovoltaic applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 [12] (2005), 1605-1610.
- 72 S. Fay L. Feitknecht, R. Schlüchter, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain und A. Shah: Rough ZnO layers by LP-CVD process and their effect in improving performances of amorphous and microcrystalline silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 [18-19] (2006), 2960-2967.
- 73 S. Fay U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain und A. Shah: Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: temperature-induced morphological changes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 86 [3] (2005), 385-397.
- 74 D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D. B. Eason und G. Cantwell: Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 81 [10] (2002), 1830-1832.
- 75 Y.R. Ryu, T.S. Lee und H.W. White: Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition, *Appl. Phys. Lett.* 83 [1] (2003), 87-89.
- 76 M. Joseph, H. Tabata und T. Kawai: p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 [11A] (1999), L1205-L1207.
- 77 F.X. Xiu, Z. Yang, L.J. Mandalapu, D.T. Zhao, J.L. Liu und W.P. Beyermann: High-mobility Sb-doped p-type ZnO by molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 87 [15] (2005), 152101.
- 78 C.G. Van deWalle: Hydrogen as a cause of doping in ZnO, *Phys. Rev. Lett.* 85 [5] (2000), 1012-1015.
- 79 D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell und W.C. Harsch: Electrical properties of bulk ZnO, *Solid State Commun.* 105 [6] (1998), 399-401.
- 80 S.Y. Myong, S.J. Baik, C.H. Lee, W.Y. Cho und K.S. Lim: Extremely Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Photo-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (photo-MOCVD) Using AlCl₃(6H₂O) as New Doping Material, *Japan. J. Appl. Phys.* 36 (1997), L1078-L1081.
- 81 H.K. Ardakani: Electrical conductivity of in situ "hydrogen-reduced" and structural properties of zinc oxide thin films deposited in different ambients by pulsed excimer laser ablation, *Thin Solid Films* 287 [1-2] (1996), 280-283.
- 82 F. Quaranta, A. Valentini, F.R. Rizzi, G. Casamassima: Dual-Ion-Beam Sputter-Deposition of ZnO Films, *J. Appl. Phys.* 74 [1] (1993), 244-248.
- 83 C. Kilic und A. Zunger. n-type doping of oxides by hydrogen, *Appl. Phys. Lett.* 81 [1] (2002), 73-75.

- 84 H.L. Kwok und K. H. Ho: A three-dimensional model for the transport properties of polycrystalline silicon, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 15 [11] (1982), 2271-2281.
- 85 K. Ellmer und R. Mientus: Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al II: The influence of grain barriers and boundaries, *Thin Solid Films* 516 [17] (2008), 5829-5835.
- 86 K. Ellmer und R. Mientus: Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide, *Thin Solid Films* 516 [14] (2008), 4620-4627.
- 87 J.Y.W. Seto: The electrical properties of polycrystalline silicon films, *J. Appl. Phys.* 46 [12] (1975), 5247-5254.
- 88 A. Mang, K. Reimann und S. Rübenacke: Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure, *Solid State Commun.* 94 [4] (1995), 251-254.
- 89 K. Ellmer: Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 [21] (2001), 3097-3108.
- 90 N.F. Mott: *Metal-Insulator Transitions*, London: Taylor & Francis Ltd, 1974.
- 91 S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo und T. Steiner: Recent progress in processing and properties of ZnO, *Prog. Mater. Sci.* 50 [3] (2005), 293-340.
- 92 P. Drude: Zur Elektronentheorie der Metalle, *Ann. Phys. (Berlin)* 306 [3] (1900), 566-613.
- 93 E. Burstein: Anomalous Optical Absorption Limit in InSb, *Phys. Rev.* 93 [3] (1954), 632-633.
- 94 T.S. Moss: The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide, *Proc. Phys. Rev. B* 67 [10] (1954), 775-782.
- 95 B.E. Sernelius, K.F. Berggren, Z.C. Jin, I. Hamberg und C.G. Granqvist, Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping, *Phys. Rev. B* 37 [17] (1988), 10244-10248.
- 96 A. Roth, J. Webb und D. Williams: Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO, *Phys. Rev. B* 25 [2] (1982), 7836-7839.
- 97 E. Rosencher und B. Vinter: *Optoelectronics*, Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- 98 Y.P. Varshni: Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, *Physica* 34 [1] (1967), 149-154.
- 99 Landolt-Bornstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology III 17b und 41*, Berlin: Springer.
- 100 K. Kopitzki und P. Herzog: *Einführung in die Festkörperphysik*, Stuttgart: B. G. Teubner, 2004.
- 101 S. Hunklinger: *Festkörperphysik*, München: Oldenbourg, 2007.
- 102 J.B. Hagemann: Development prospects for solar technologies in buildings, *ICCG9 conference proceedings*, Breda, Niederlande, 2012, 291-296.
- 103 Y. Xu und X.T. Yan, *Chemical Vapour Deposition - An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*, London: Springer, 2010.

- 104 S. Farris, S. Pozzoli, P. Biagioni, L. Duó, S. Mancinelli und L. Piergiovanni: The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers - a review, *Polymer* 51 [16] (2010) 3591-3605.
- 105 I. Sutherland, D.M. Brewis, R.J. Health und E. Sheng: Modification of polypropylene surfaces by flame treatment, *Surf. Interface Anal.* 17 [7] (1991) 507-510.
- 106 R. Musil und H.J. Tiller: Der Kunststoff-Metall-Verbund: Silicoater-Verfahren, Heidelberg: Hüthig, 1989.
- 107 H.J. Tiller, R. Göbel, B. Magnus, A. Garschke und R. Musil: A new concept of metal-resin adhesion using an intermediate layer of SiO_x-C, *Thin Solid Films* 169 [1] (1989), 159-168.
- 108 H.J. Tiller und T. Richter: Flammenpyrolytische Silikatbeschichtung bei Normaldruck als Alternative zu Vakuumverfahren, *Vak. Forsch. Prax.* 16 [2] (2004), 85-87.
- 109 T. Struppert, A. Heft, B. Grünler: Thin functional films by combustion chemical vapour deposition (C-CVD), *Thin Solid Films* 520 [12] (2012), 4106-4109.
- 110 T. Struppert, A. Jakob, A. Heft, B. Grünler und H. Lang: The use of silver(I)-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetate as precursor in the deposition of thin silver layers on float glass by the atmospheric pressure combustion chemical vapor deposition process, *Thin Solid Films* 518 [20] (2010), 5741-5744.
- 111 R. Kavitha und V. Jayaram: Band-Gap Engineering in ZnO-MgO Films Prepared by Combustion Flame Pyrolysis of Solution Precursors, *J. Electron. Mater.* 38 [10] (2007), 1326-1332.
- 112 K.L. Choy: Chemical vapour deposition of coatings, *Prog.Mater. Sci.* 48 [2] (2003), 57-170.
- 113 K.L. Choy: Chapter 12 – Vapor processing of nanostructured materials, In: Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Vol. 1: Synthesis and Processing, San Diego: Academic Press, 2000, 533-577.
- 114 S. Turns: An introduction to combustion, New York: McGraw-Hill, 1996.
- 115 P. Dagaut, J. Boettner und M. Cathonnet: Methane Oxidation: Experimental and Kinetic Modeling Study, *Combust. Sci. Technol.* 77 [1-3] (1991), 127-148.
- 116 P. Dagaut, M. Cathonnet und J. Boettner: Kinetic modeling of propane oxidation and pyrolysis, *Int. J. Chem. Kinet.* 24 [9] (1992), 813-837.
- 117 I. Glassman: Combustion, Orlando: Academic Press, 2nd Ed., 1987.
- 118 J. Warnatz, U. Maas und R. Dibble: Combustion, Berlin: Springer, 1999.
- 119 J.N. Galloway, F.J. Dentener, D.G. Capone, E.W. Boyer, R.W. Howarth, S.P. Seitzinger, G.P. Asner, C.C. Cleveland, P.A. Green, E.A. Holland, D.M. Karl, A.F. Michaels, J.H. Porter, A.R. Townsend und C.J. Vöösmary: Nitrogen Cycles: Past, Present, and Future, *Biogeochemistry* 70 [2] (2004), 153-226.
- 120 G.N. Richter, H.C. Wiese und B.H. Sage: Oxides of nitrogen in combustion. Premixed flame, *Combust. Flame* 6 (1962), 1-8.
- 121 A.P. Pijpers, R.J.J. Meier: Adhesion behaviour of polypropylenes after flame treatment determined by XPS(ESCA) spectral analysis, *Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 121 [1-3] (2001) 299-313.

- 122 L. Blevins, M. Renfro, K. Lyle, N. Laurendeau und J. Gore: Experimental study of temperature and CH radical location in partially premixed CH₄/air coflow flames, *Combust. Flame*, 118 [4] (1999), 684-696.
- 123 K. Peterson und D. Oh: High-sensitivity detection of CH radicals in flames by use of a diode-laserbased near-ultraviolet light source, *Opt. Lett.* 24 [10] (1999), 667-669.
- 124 H. Broida und D. Heath: Spectroscopic Survey of Energy Distributions of OH, C, and CH Radicals in Low Pressure Acetylene Oxygen Flames, *J. Chem. Phys.* 26 [2] (1957), 223-229.
- 125 E. Bulewicz, P. Padley und R. Smith: Spectroscopic studies of C₂, CH and OH radicals in low pressure acetylene + oxygen flames, *Proc. Roy. Soc. A* 315 [1520] (1970), 129-147.
- 126 J. Kojima, Y. Ikeda und T. Nakajima: Spatially resolved measurement of OH*, CH*, and C₂* chemiluminescence in the reaction zone of laminar methane/air premixed flames, *P. Combust. Inst.* 28 [2] (2000), 1757-1764.
- 127 K. Horn, T. Schütte, T. Struppert, O. Beier, T. Tölke, N. Eckardt, A. Schimanski, B. Grünler: Spectroscopic Plasma Monitoring deploying Quality and Process Control to Atmospheric Pressure Plasma Applications, In: *Jahrbuch Oberflächentechnik*, Bd 68, Bad Saulgau: Leuze, 2012, 85-97.
- 128 Z.P. Shan, S.L. Gu, K.P. Wu, S.M. Zhu, K. Tang und Y.D. Zheng: Induced changes on visible emission and conductive type in N-doped ZnO films by rapid thermal process, *J. Vac. Sci. Technol.* 28 [5] (2010), 1115-1121.
- 129 A. Illiberi, F. Roozeboom und P. Poodt: Spatial Atomic Layer Deposition of Zinc Oxide Thin Films, *Appl. Mater. Interfaces* 4 [1] (2012), 268-272.
- 130 Sigma-Aldrich Chemie GmbH: Sicherheitsdatenblatt Diethylzinc, 2013
- 131 I. Stambolova, V. Blaskov, M. Shipochka, S. Vassilev, V. Petkova und A. Loukanov: Simple way for preparation of ZnO films by surfactant mediated spray pyrolysis, *Mater. Sci. Eng. B* 177 [13] (2012), 1029-1037.
- 132 S. Seki, H. Onodera, T. Sekizawa, M. Sakuma, K. Haga, Y. Seki, Y. Sawada und T. Shishido: Preparation of ZnO thin films by MO-CVD method using bis(acetylacetonato) zinc(II) anhydrate fiber, *Phys. Status Solidi C* 7 [6] (2010), 1565-1567.
- 133 A. Burkert, D. Müller und W. Paa: Si and SiO detection in a HMDSO/propane/air flame using spatially resolved optical emission spectroscopy (OES), *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 114 (2013), 101-108.
- 134 J. Vandooren, M.C. Branch und P.J. Van Tiggelen: Comparisons of the structure of stoichiometric CH₄ N₂O Ar and CH₄ O₂ Ar flames by molecular beam sampling and mass spectrometric analysis, *Combust. Flame* 90 [3-4] (1992) 247-58.
- 135 P. Roth: Particle Synthesis in Flames, Topical Review at 31st International Symposium on Combustion, Heidelberg, 2006.
- 136 M. Volmer und A. Weber: Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Z. phys. Chemie* 119 (1926) 277-301.
- 137 R. Becker und W. Döring: Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, *Ann. Phys.* 24 (1935), 719-752.
- 138 J.J. Frenkel: A general theory of heterophase fluctuations and pretransition phenomena, *Chem. Phys.* 7 (1939) 538-547.

- 139 J.B. Zeldovich: On the theory of new phase formation: cavitation, *Acta Physicochim. USSR* 18 (1943), 1-22.
- 140 G.D. Ulrich: Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames, *Combust. Sci. Technol.* 4 [1] (1971), 47-57.
- 141 G.D. Ulrich und J.W. Riehl: Aggregation and Growth of Submicron Oxide Particles in Flames, *J. Colloid Interface Sci.* 87 [1] (1982), 257-265.
- 142 J.J. Helble und A.F. Sarofim: Factors Determining the Primary Particle Size of Flame-Generated Inorganic Aerosols, *J. Colloid Interface Sci.* 128 [2] (1989), 348-362.
- 143 T. Matsoukas und S.K. Friedlander: Dynamics of aerosol agglomerate formation, *J. Colloid Interface Sci.* 146 [2] (1991), 495-506.
- 144 J.W.P. Schmelzer: Nucleation - Theory and Applications, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- 145 S.H. Park und S.N. Rogak: A novel fixed-sectional model for the formation and growth of aerosol agglomerates, *J. Aerosol Sci.* 35 [11] (2004), 1385-1404.
- 146 S.K. Friedlander: Smoke and Haze, New York: Wiley-VCH, 1977.
- 147 J.D. Landgrebe und S.E. Pratsinis: Gas-phase manufacture of particulates: interplay of chemical reaction and aerosol coagulation in the free-molecular regime, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 [10] (1989), 1474-1481.
- 148 J A Venables, G D T Spiller und M Hanbucken: Nucleation and growth of thin films, *Rep. Prog. Phys.* 47 [4] (1984), 399-459.
- 149 K. Reichelt: Nucleation and growth of thin films, *Vacuum* 38 [12] (1988), 1083-1099.
- 150 R.L. Schwoebel und E.J. Shipsey: Step motion on crystal surfaces, *J. Appl. Phys.* 37 [10] (1966), 3682-3686.
- 151 G. Ehrlich und F.G. Hudda: Atomic view of surface self-diffusion: Tungsten on tungsten, *J. Chem. Phys.* 44 [3] (1966), 1039-1049.
- 152 A. Zangwill: Physics at Surfaces, Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- 153 L.E. Adriana und J.E. Sanchez: Characterization of surface structure in sputtered Al films: Correlation to microstructure evolution, *J. Appl. Phys.* 85 [2] (1999), 876-882.
- 154 C. Eisenmenger-Sittner, A. Bergauer, and H. Bangert und W. Bauer: The Growth Dynamics of Thick Sputtered Copper-Coatings under the Influence of Surface Diffusion: A Quantitative Atomic Force Microscopy Study, *J. Appl. Phys.* 78 [8] (1995), 4899-4905.
- 155 A. Barabasi und H. E. Stanley: Fractal Concepts in Surface Growth, Cambridge: Cambridge University Press,, 1995.
- 156 C.V Ramana, R.J Smith, O.M Hussain und C.M Julien: On the growth mechanism of pulsed-laser deposited vanadium oxide thin films, *Mater. Sci. Eng. B* 111 [2-3] (2004), 218-255.
- 157 G. Bracco: Surface Science Techniques, In: Springer Series in Surface Sciences, Vol. 51, Berlin: Springer, 2013.
- 158 D.P. Woodruff und T.A. Delchar: Modern Techniques of Surface Science, In: Cambridge Solid State Science Series, Cambridge: Cambridge University Press, 1994.

-
- 159 H.S. Nalwa, R. Celotta, T. Lucatorto: *Advances in Surface Science - Experimental Methods in the Physical Sciences Vol. 38*, London: Academic Press, 2001.
- 160 M. Henzler und W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Stuttgart: Teubener Studierbücher, 1994.
- 161 R. A. Fisher: *The Design of Experiments*, Edinburgh: Oliver and Boyd, 1935.
- 162 K. Siebertz, D. van Bebber und T. Hochkirchen: *Statistische Versuchsplanung*, Berlin: Springer, 2010.
- 163 H. Bandemer, A. Bellmann, W. Jung und K. Richter: *Optimale Versuchsplanung*, In: *Wissenschaftliche Taschenbücher Mathematik, Physik*, Bd. 131, Berlin: Akademie, 1973.
- 164 U. Kuckartz, S. Rädiker, T. Ebert und J. Schehl: *Statistik: Eine verständliche Einführung*, Berlin: Springer, 2013.
- 165 M. Burkschat, E. Cramer und U. Kamps: *Beschreibende Statistik: Grundlegende Methoden der Datenanalyse*, Berlin: Springer, 2012.
- 166 W. Kleppmann: *Taschenbuch Versuchsplanung*, München: Carl Hanser, 2008.
- 167 L. Fahrmeir, T. Kneib und S. Lang: *Regression*, Berlin: Springer, 2009.
- 168 L. Sach, J. Hedderich, *Angewandte Statistik, Methodensammlung mit R*, Springer, Berlin Heidelberg, 2009.
- 169 C. Daniel: Use of Half-Normal Plots in Interpreting Factorial Two-Level Experiments, *Technometrics* 1 [4] (1959), 311-341.
- 170 B. Grünler, A. Pfuch, A. Schimanski und T. Schubert: Verfahren zur Abscheidung von Schichten auf einem Substrat, *Patent DE102008033938B4*, 2012.
- 171 W. Kraus und G. Nolze: POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns, *J. Appl. Cryst.* 29 (1996), 301-303.
- 172 A. Le Bail: Whole powder pattern decomposition methods and applications- A retrospective, *Powder Diffract.* 20 [4] (2005), 316-326.
- 173 M Wojdyr: Fityk a general-purpose peak fitting program, *J. Appl. Cryst.* 43 (2010), 1126-1128.
- 174 D. Lehmann: Elektrische und spektroskopische Charakterisierung von organischen Feldeffekttransistor-Strukturen, Chemnitz, Technische Universität Chemnitz, Dissertation, 2009.
- 175 D. Lehmann, I. Zunke, E.T. Breyer, A. Heft, A. Pfuch, D.R.T. Zahn, B. Grünler: Optische Analyse der Oberflächenrauheit von C-CVD-Beschichtungen, In: 9. Thüringer Grenz- und Oberflächentage, Tagungsband, 2013, 125-128.
- 176 R. Klemm: *Thermoelemente in der industriellen Praxis*, RÖSSEL-Messtechnik GmbH, 2009.
- 177 S.M. Rozati, S. Akesteh: Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique, *Mater. Charact.* 58 [4] (2007), 319-322.
- 178 F. Eggert: *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse – Ein Handbuch für die Praxis*, Norderstedt: Books on Demand, 2005.

- 179 I. Zunke, A. Heft, P. Schäfer, F. Haidu, D. Lehmann, B. Grünler, A. Schimanski und D.R.T. Zahn: Conductive Zinc Oxide Thin Film Coatings by Combustion Chemical Vapour Deposition at Atmospheric Pressure, *Thin Solid Films* 532 (2013), 50-55.
- 180 E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira und R. Martins: Growth of ZnO:Ga thin films at room temperature on polymeric substrates: thickness dependence, *Thin Solid Films* 442 [1-2] (2003), 121-126.
- 181 S. Golshahia, S.M. Rozatia, R. Martins und E. Fortunato: P-type ZnO thin film deposited by spray pyrolysis technique: The effect of solution concentration, *Thin Solid Films* 518 [4] (2009), 1149-1152.
- 182 D.B. Buchholz, J. Liu, T.J. Marks, M. Zhang und R.P.H. Chang : Control and Characterization of the Structural, Electrical, and Optical Properties of Amorphous Zinc-Indium-Tin Oxide Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 [10] (2009), 2147-2153.
- 183 R.S. Ajimsha, A.K. Das, B.N. Singh, P. Misra und L.M. Kukreja: Correlation between electrical and optical properties of Cr:ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Physica B* 406 [24] (2011), 4578-4583.
- 184 A. El Amrani, F. Hijazi, B. Lucas, J. Bouclé und M. Aldissi: Electronic transport and optical properties of thin oxide films, *Thin Solid Films* 518 [16] (2010), 4582-4585.
- 185 T.W. Anderson und D.A. Darling: Asymptotic Theory of Certain "Goodness of Fit" Criteria Based on Stochastic Processes, *Ann. Math. Stat.* 23 [2] (1952), 193-212.
- 186 H. Levene: Contributions to Probability and Statistics, In: Essays in honor of Harold Hotelling, Stanford: Stanford University Press, 1960, 278-292.
- 187 G.W. Snedecor und W.G. Cochran: Statistical Methods, Ames: The Iowa State University Press, 1967.
- 188 W.H. Kruskal und W.A. Wallis: Use of ranks in one-criterion variance analysis, *J. Am. Stat. Assoc.* 47 [260] (1952), 583-634.
- 189 H. Scheffé: The Analysis of Variance, New York: Wiley-VCH, 1959.
- 190 R. McGill, J.W. Tukey und W.A. Larsen: Variations of boxplots, *Am. Stat.* 32 [1] (1978), 12-16.
- 191 A. F. Holleman und E. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Ausgabe, New York: de Gruyter , 1995.
- 192 J. H. Bang und K S. Suslick: Dual Templating Synthesis of Mesoporous Titanium Nitride Microspheres, *Adv. Mater.* 21 [31] (2009), 3186-3190.
- 193 M. Maneva und N. Petrov: On the thermal decomposition of $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and its deuterated analogue, *J. Therm. Anal. Calorim.* 35 [7] (1989) 2297-2303.
- 194 Hanhong Group: Zinc nitrate hexahydrate - Product details, Shanghai, 2013
- 195 L. Yang, Y. Su, Y. Xu, S. Zhang, J. Wu und K. Zhao: Interactions between metal ions and carbohydrates: the coordination behavior of neutral erythritol to zinc and europium nitrate, *J. Inorg. Biochem.* 98 [8] (2004), 1251-1260.
- 196 S.K. Srinivasan und S. Ganguly: FT-IR spectroscopic studies of metal nitrates supported on a modified montmorillonite clay, *Catal. Lett.* 10 [3-4] (1991), 279-287.
- 197 J.B. Miller, H.-J.- Hsieh, B.H. Howard und E. Broitman: Microstructural Evolution of Sol-Gel Derived ZnO Thin Films, *Thin Solid Films* 518 [23] (2010), 6792-6798.

- 198 H. Günzler und H. Böck: IR - Spektroskopie. Eine Einführung, 2. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, 1996.
- 199 S. Aksoy, Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, Sol-gel derived Li-Mg co-doped ZnO films: Preparation and characterization via XRD, XPS, FESEM, *J. Alloys Compd.* 512 (2012) 171-178
- 200 K.H. Ri, Y. Wang, W.L. Zhou, J.X. Gao, X.J. Wang und J Yu, The structural properties of Al doped ZnO films depending on the thickness and their effect on the electrical properties, *Appl. Surf. Sci.* 258 [4] (2011), 1283-1289.
- 201 D. Briggs: Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS, Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- 202 M. P. Seah und W. A. Dench: Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surf. Interface Anal.* 1 [1] (1979), 2-11.
- 203 N. Kaiser: Review of the Fundamentals of Thin-Film Growth, *Appl. Opt.* 41 [16] (2002), 3053-3060.
- 204 R. Groenena, J. Löffler, J.L. Linden, R.E.I. Schropp und M.C.M. van de Sanden: Property control of expanding thermal plasma deposited textured zinc oxide with focus on thin film solar cell applications, *Thin Solid Films* 492 [1-2] (2005), 298-306.
- 205 B. A. Movchan und A. V. Demchishin: Investigation of the structure and properties of thick vacuum-deposited films of nickel, titanium, tungsten, alumina and zirconium dioxide, *Phys. Met. Metallogr.* 28 [4] (1969), 653-660.
- 206 J.A. Thornton: High Rate Thick Film Growth, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977), 239-260.
- 207 R. Messier, A.P. Giri und AR. Roy: Revised structure zone model for thin film physical structure, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 [2] (1984), 500-503.
- 208 P.B. Barna und M. Adamik: Growth mechanisms of polycrystalline thin films. In Science and Technology of Thin Films, Singapore: World Scientific, 1995, 1-28.
- 209 A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami und R. Yousefi: X-ray analysis of ZnO nanoparticles by williamson-hall and size-strain plot methods, *Solid State Sci.* 13 [1] (2011), 251-256.
- 210 D.E. Gray: American Institute of Physics Handbook, New York, McGraw-Hill, 1972.
- 211 H. O. Pierson: Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology, and Applications, Second Edition, New Jersey, Noyes Publications, 1999.
- 212 Q. Guo, A. Yoshida: Temperature Dependence of Band Gap Change in InN and AlN, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 33 [5A] (1994), 2453-2456.
- 213 S.S. Lin, J.L. Huang und P. Sajgalik: The properties of heavily Al-doped ZnO films before and after annealing in the different atmosphere, *Surf. Coat. Technol.* 185 [2-3] (2004), 254-263.
- 214 D.H. Zhang und D.E. Brodie: Effects of annealing ZnO films prepared by ion-beam-assisted reactive deposition, *Thin Solid Films* 238 [1] (1994), 95-100.
- 215 L.J. van der Pauw: A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape, *Philips Technical Review* 20 [8] (1958), 220-224.

- 216 C.L. Perkins, S.-H. Lee, X. Li, S.E. Asher und T.J. Coutts: Identification of nitrogen chemical states in N-doped ZnO via x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 97 [3] (2005), 034907.
- 217 H.-H. Huang, S.Y. Chu, P.C. Kao, Y.C. Chen, M.R. Yang und Z.L. Tseng: Enhancement of hole-injection and power efficiency of organic light emitting devices using an ultra-thin ZnO buffer layer, *J. Alloys Compd.* 479 [1-2] (2009), 520-524.
- 218 I. Bozovic, J.N. Eckstein, G.F. Virshup, und A. Chaiken: Atomic-layer engineering of cuprate superconductors, *J. Supercond.* 7 [1] (1994), 187-195.
- 219 P. Bhattacharya, R.R. Das, und R.S. Katiyar: Fabrication of stable wide-band-gap ZnO/MgO multilayer thin films, *Appl. Phys. Lett.* 83 [10] (2003), 2010-2012.
- 220 J. Narayan, A.K. Sharma, A. Kvit, C. Jin, J.F. Muth und O.W. Holland: Novel Cubic Zn_xMg_{1-x}O Epitaxial Heterostructures on Si (100) substrates, *Solid State Commun.* 121 [1] (2003), 9-13.
- 221 W.I. Park, G.C. Yi, und H.M. Yang: Metalorganic vapor-phase epitaxial growth and photoluminescent properties of Zn_{1-x}Mg_xO (0≤x≤0.49) thin films, *Appl. Phys. Lett.* 79 [13] (2001), 2022-2024.
- 222 M. Ghosh, N. Dilawar, A.K. Bandyopadhyay und A.K. Raychaudhuri: Phonon dynamics of Zn(Mg,Cd)O alloy nanostructures and their phase segregation, *J. Appl. Phys.* 106 [8] (2009), 084306.
- 223 T. Pandiyarajan und B. Karthikeyan: Cr doping induced structural, phonon and excitonic properties of ZnO nanoparticles, *J. Nanopart. Res.* 14 [1] (2012) 647.
- 224 L.N. Dem'yanets, R.M. Zakalyukin und B.N. Mavrin: Growth and Raman spectra of doped ZnO single crystals, *Inorg. Mater.* 47 [6] (2011), 649-653.
- 225 Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, J. Zhu und Y. Zhu: Luminescence and Photocatalytic Activity of ZnO Nanocrystals: Correlation between Structure and Property, *Inorg. Chem.* 46 [16] (2007), 6675-6682.
- 226 J. van Deelen, P. Poodt, J. Volitiru, H. Steijvers und A. Illiberi: Industrial APCVD of transparent conductors: SnO₂ and ZnO, *ICCG9 conference proceedings*, Breda, Niederlande, 2012, 139-140.
- 227 I. Volintiru, M. Creatore, J. Kniknie, C.I.M.A. Spee und M.C.M. van de Sanden: Evolution of the electrical and structural properties during the growth of Al doped ZnO films by remote plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 102 [4] (2007), 043709.
- 228 G. Luka, T. Krajewski, L. Wachnicki, B. Witkowski, E. Lusakowska, W. Paszkowicz, E. Guziewicz und M. Godlewski: Transparent and conductive undoped zinc oxide thin films grown by atomic layer deposition, *Phys. Status Solidi A* 207 [7] (2010), 1568-1571.
- 229 M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui und M. Zerdali: Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films, *Thin Solid Films* 517 [5] (2009), 1572-1576.
- 230 E.I. Givargizov: Oriented crystallization on amorphous substrates, New York: Plenum Press, 1991.
- 231 A.C. Dürrl, F. Schreiber, K.A. Ritley, V. Kruppa, J. Krug, H. Dosch und B. Struth: Rapid Roughening in Thin Film Growth of an Organic Semiconductor (Diindenoperylene), *Phys. Rev. Lett.* 90 [1] (2003), 016104.

- 232 J.T. Kloprogge, L. Hickey und R.L. Frost: FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydroxalces, *J. Raman Spectrosc.* 35 [11] (2004), 967-974.
- 233 L. Lu, L. Li, X. Wang und G. Li: Understanding of the Finite Size Effects on Lattice Vibrations and Electronic Transitions of Nano α -Fe₂O₃, *J. Phys. Chem. B* 109 [36] (2005), 17151-17156.
- 234 G. Xiong, U. Pal und J.G. Serrano: Correlations among size, defects, and photoluminescence in ZnO nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 101 [2] (2007), 024317.
- 235 R.A. El-Mallawany: Theoretical and experimental IR spectra of binary rare earth tellurite glasses, *Infrared Phys.* 29 [2-4] (1989), 781-785.
- 236 M. Tsuboi und A. Wada: Optically Active Lattice Vibrations in Wurtzite Type Crystals of Zinc Oxide and Cadmium Sulfide, *J. Chem. Phys.* 48 [6] (1968), 2615-2618.
- 237 M.A. Vergés, A. Mifsud und C.J. Serna: Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 [6] (1990) 959-963.
- 238 B. Cheng, Y. Xiao, G. Wu und L. Zhang: The vibrational properties of one-dimensional ZnO:Ce nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* 84 [3] (2004), 416-418.
- 239 J.M. Calleja, M. Cardona: Resonant Raman scattering in ZnO, *Phys. Rev. B* 16 [8] (1977), 3753-3761.
- 240 L. Del Longo, M. Ferraria, E. Zanghellina, M. Bettinelli, J.A. Capobianco, M. Montagnac und F. Rossic: Optical spectroscopy of zinc borate glass activated by Pr³⁺ ions, *J. Non-Cryst. Solids* 231 [1-2] (1998), 178-188.
- 241 S. Bale, S. Rahmana, A.M. Awasthi und V. Sathe: Role of Bi₂O₃ content on physical, optical and vibrational studies in Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃ glasses, *J. Alloy. Compd.* 460 [1-2] (2008), 699-703.
- 242 F. Talkenberg: Atomlagenabscheidung dünner transparenter leitfähiger Metalloxidschichten und Anwendung in einer nanostrukturierten Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle: Herstellung und Charakterisierung, Jena, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Diplomarbeit, 2011.
- 243 A. Pfuch, T. Tölke, A. Heft, T. Richter, A. Niemann, A. Rechtenbach und M. Frigge: Glass Covers for Photovoltaik Applications with enhanced Transmission and self-cleaning Properties, In: *Solar Energy: Research Technology and Applications*, New York: Nova Science Publishers, 2008, 317-347.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallstruktur von ZnO	6
2.2	Auslenkung der Atome bei optischen Phononen in ZnO.....	10
2.3	Transmissionsspektrum von ZnO im sichtbaren Spektralbereich.....	14
2.4	Schematisches Energie-Diagramm eines entarteten Halbleiters.....	15
2.5	Optisches Emissionsspektrum einer Propan-Luft Flamme	20
2.6	Schematische Darstellung einer laminaren Flamme	21
2.7	Schematischer Aufbau der verwendeten CCVD.....	22
2.8	Modell zum Partikelwachstum.....	24
2.9	Drei typischerweise unterschiedene Wachstumsarten	26
3.1	Verlauf eines Qualitätsmerkmals in Abhängigkeit eines Faktors.....	30
3.2	Vollfaktorieller Versuchsplan mit den drei Faktoren auf zwei Stufen	30
4.1	Anlagenaufbau und Positionierung der Substrate.....	34
4.2	Schnittzeichnung des genutzten Brenners.....	35
4.3	Positionierung der Masken zur Schichtdickenmessung.....	38
5.1	Temperaturverteilung in einer Teilflamme des CCVD-Brenners.....	42
5.2	Prinzip und Änderung des Schichtwiderstandes beim Drehen der Substrate	43
5.3	EDX-Spektren von ZnO-Schichten verschiedener Precursoren	45
5.4	Standardisiertes Pareto-Diagramm für die Schichtdicke	47
5.5	Einfluss der Haupteffekte auf die Schichtdicke	47
5.6	Schichtdicke in Abhängigkeit von T_{Sub} , DL bei BSA = 4 mm	48
5.7	Standardisiertes Pareto-Diagramm für den Schichtwiderstand	49
5.8	Abhängigkeit des Schichtwiderstandes von T_{Sub} , DL und BSA	50
5.9	Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit von T_{Sub} , BSA bei DL = 100.....	51
5.10	Schichtdicke und Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Position	52
5.11	Transmission und Bandlücke in Abhängigkeit von T_{Sub} , BSA bei DL = 100	53
6.1	Box-Whisker Diagramm zur Reproduzierbarkeit	55
6.2	DTA/TG Analyse des verwendeten Zinknitrat Precursors	56
6.3	FT-IR Spektrum des Zinknitrat Precursors.....	57
6.4	FT-IR von ZnO-Schichten unterschiedlicher Substrattemperatur	58
6.5	XPS Detailspektren von ZnO-Schichten.....	59
6.6	GD-Spektren von ZnO-Schichten	62
6.7	SEM und STEM Aufnahmen von ZnO-Schichten	63
6.8	XRD von ZnO-Schichten auf Si-Wafer	65
6.9	XRD von ZnO-Schichten auf Al_2O_3 -Wafer.....	66
6.10	TEM Aufnahmen von ZnO-Schichten	67
6.11	Arrheniusplot der Abscheidung von ZnO.....	70
6.12	Transmissionsspektren verschieden hergestellter ZnO-Schichten.....	70

6.13	Bestimmung der Bandlückenergie von ZnO-Schichten	71
6.14	UP-Spektren von ZnO-Schichten	72
6.15	FT-IR von ZnO-Schichten unterschiedlicher Substrattemperatur.....	74
6.16	FT-IR von getemperten ZnO-Schichten	76
6.17	spez. Widerstand und Schichtdicke in Abhängigkeit von T_{Sub} und DL	77
6.18	Streuung des spezifischen Widerstandes und der Schichtdicke	78
6.19	O1s Detailspektrum einer getemperten ZnO-Schicht.....	81
6.20	AFM-Aufnahmen zur Messung der abgeschiedenen Partikelgrößen.....	82
6.21	Partikelgrößenbestimmung an einem gemessenes AFM-Profil	83
6.22	Schichtdicke und Rauheit in Abhängigkeit der Prozesszeit	84
6.23	Profilkenngrößen aus AFM-Messungen.....	85
6.24	Histogramme der AFM-Messungen	87
6.25	Mittels Ellipsometrie bestimmter kompakter Teil und Rauheit	87
6.26	Spez. Widerstand berechnet aus Ellipsometriemodell	88
6.27	FT-IR im MIR und FIR von ZnO-Schichten.....	89
6.28	Peakposition und -fläche der Einzelfits in Abhängigkeit der Schichtdicke.....	90

Tabellenverzeichnis

2.1	Wellenzahlen der wichtigsten Phononen in ZnO	10
2.2	Prozessparameter mit typischen Grenzen.....	23
4.1	Übersicht der Precursorauswahl	36
4.2	Faktoren des 3^3 Versuchsplanes	37
5.1	Substrattemperaturen mit Pausenzeiten.....	44
5.2	Peakintensitäten der EDX-Spektren zur Precursorauswahl.....	45
6.1	BE und Konz. von XP-Spektren unterschiedlicher T_{Sub}	59
6.2	BE und Konz. von XP-Spektren unterschiedlicher T_{Sub} nach 2 Monaten.....	61
6.3	XRD-Peakintensitäten von ZnO-Schichten auf verschiedenen Substraten.....	66
6.4	Kristallitgröße und Gitterparameter für ZnO-Schichten	66
6.5	Berechnete und grafisch ermittelte Ebenenabstände in ZnO.....	68
6.6	Cutoff und Austrittsarbeit der UP-Spektren	73
6.7	Peakposition, -höhe, -fläche und FWHM der IR-Spektren	74
6.8	Peakposition, -höhe, -fläche und FWHM der Einzelfits	75
6.9	BE und Konz. von getemperten Proben	81

Danksagung

An dieser stelle danke ich all denen, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben:

Ich bedanke mich besonders bei meinem betreuenden Hochschullehrer Herrn Prof. Dr. Paul Seidel für die fachliche Unterstützung während der Promotionszeit. Seine konstruktiven Hinweise haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein herzlicher Dank gilt meinen Bereichsleitern Herrn Dr. Bernd Grünler und Herrn Dr. Arnd Schimanski für die Möglichkeit der Promotion bei Innovent e.V.. Ihre konstruktive Kritik und das gute Arbeitsklima haben sehr zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen.

Ebenso danke ich Herrn Dr. Andreas Heft für die umfassende Begleitung während der Promotion. Seine Bereitschaft zur fachlichen Diskussion und Ratschläge haben einen maßgeblichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit.

Den Kolleginnen und Kollegen von Innovent gilt mein Dank für die Durchführung zahlreicher Messungen der hergestellten Schichten. Für die Einweisung an der Beschichtungsanlage und die hilfreiche Unterstützung beim Beschichtungsprozess danke ich Uwe Gitter. Martina Götjes sei für ihre Bereitschaft und Durchführung zahlreicher UV-vis-Messungen gedankt. Ebenso danke ich Herrn Ronny Köcher für die mühevoll durchgeführten AFM-Messungen. Für das Erstellen der SEM-Abbildungen danke ich Frau Dr. Martina Schweder und Herrn Dr. Ralf Linke danke ich für die Durchführung der XPS-Messungen.

Für die gelungene Zusammenarbeit und die wertvollen TEM-Messungen danke ich Herrn Prof. Dr. Carsten Ronning und Steffen Wolf (Uni Jena).

Herrn Prof. Dr. Dr. Dietrich R. T. Zahn, sowie den Mitarbeitern und Kollegen seiner Arbeitsgruppe aus Chemnitz danke ich besonders für die Bereitstellung zahlreicher Messtechnik und für die Unterstützung bei der Durchführungen dieser Messungen. Insbesondere seien an dieser Stelle Philipp Schäfer, Francisc Haidu und Dr. Daniel Lehmann genannt. Weiterhin danke ich Lutz Mertens und Dr. Maik Schlesinger (TU Chemnitz) für die Durchführung der XRD-Messungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Frank Schmidl und Astrid Zunke für Ihre hilfreichen Hinweise nach der Korrekturlesung.

Dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie danke ich für die finanzielle Unterstützung (VF090055).

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

- Beschichtungen erfolgten teilweise durch Uwe Gitter (Innovent)
- AFM-Messungen und die Umwandlung der Daten erfolgte durch Ronny Köcher (Innovent)
- Aufnahmen mittels SEM und EDX-Spektren erfolgten durch Martina Schweder (Innovent)
- XRD-Messungen wurden von Lutz Mertens und Dr. Maik Schlesinger (TU Chemnitz) angefertigt
- XPS Messungen und deren Aufbereitung wurden von Dr. Ralf Linke durchgeführt (Innovent)
- Ellipsometriemessungen und –modellbildung, sowie elektrische Messungen der "Wachstumsreihe" erfolgten durch Dr. Daniel Lehmann (TU Chemnitz)
- FT-IR Messung von Precursor in KBr-Pressling wurden von Philipp Schäfer (TU Chemnitz) durchgeführt
- UV-vis Messungen erfolgten teilweise durch Martina Götjes (Innovent)
- GD-OES Messungen und Auswertung erfolgten durch Marcus Wilke (TU Ilmenau)
- FIB-Präparation und TEM-Aufnahmen erfolgten durch Steffen Wolf (FSU Jena)
- Hall-Messungen erfolgten durch Astrid Bingel (IOF Jena)
- UPS-Messungen wurden von Francisc Haidu (TU Chemnitz) durchgeführt
- DTA/TG Messung erfolgten durch Jörg Walther (Innovent)
- die Koautoren der aufgeführten eigenen Veröffentlichungen waren zum Teil an der Interpretation der Ergebnisse beteiligt

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für die Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Prüfungsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, 08.01.2014

Ivo Zunke