

Atomlagenabscheidung dünner transparenter leitfähiger  
Metalloxidschichten und Anwendung in einer  
nanostrukturierten Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle:  
Herstellung und Charakterisierung

**DIPLOMARBEIT**

FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA  
PHYSIKALISCH-ASTRONOMISCHE FAKULTÄT

eingereicht von: Florian Talkenberg  
geb. am: 17.02.1982 in Lübeck

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Ronning

2. Gutachter: PD Dr. Silke Christiansen

Tag der Verleihung des Diploms:.....

## Inhaltsverzeichnis

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | Einleitung und Motivation.....                                | 1  |
| 2     | Grundlagen.....   | 5  |
| 2.1   | Atomlagenabscheidung.....                                     | 5  |
| 2.1.1 | Grundprinzip.....   | 5  |
| 2.1.2 | Vor- und Nachteile.....                                       | 6  |
| 2.1.3 | Präkursoren, Anforderungen und Eigenschaften.....             | 7  |
| 2.1.4 | Metallorganische Präkursoren.....                             | 8  |
| 2.1.5 | Induktiv gekoppeltes Plasma.....                              | 10 |
| 2.1.6 | ALD Reaktoren.....  | 11 |
| 2.1.7 | Prozessparameter.....   | 15 |
| 2.2   | Transparente leitfähige Oxide.....                            | 17 |
| 2.3   | Mess- und Charakterisierungsmethoden.....                     | 19 |
| 2.3.1 | Ellipsometrie.....  | 19 |
| 2.3.2 | Transmissions-Spektrometrie.....                              | 24 |
| 2.3.3 | Röntgenbeugung.....   | 25 |
| 2.3.4 | Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie.....                       | 27 |
| 2.3.5 | Elektrische Vierpunktmessung.....                             | 28 |
| 3     | Ergebnisse.....   | 31 |
| 3.1   | Anpassung der Prozessparameter.....                           | 31 |
| 3.1.1 | Grundlegendes Vorgehen.....                                   | 31 |
| 3.1.2 | Thermischer Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Prozess.....       | 33 |
| 3.1.3 | Thermischer ZnO Prozess.....                                  | 36 |
| 3.1.4 | Plasma-gestützter Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Prozess..... | 41 |
| 3.1.5 | Plasma-gestützter ZnO Prozess.....                            | 43 |
| 3.2   | Charakterisierung von Aluminiumoxid.....                      | 46 |
| 3.2.1 | Gitterstruktur.....   | 46 |

## Inhaltsverzeichnis

---

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.2.2 | Stöchiometrie.....   | 47 |
| 3.2.3 | Transmission.....  | 47 |
| 3.3   | Charakterisierung von Zinkoxid.....  | 48 |
| 3.3.1 | Gitterstruktur.....  | 48 |
| 3.3.2 | Stöchiometrie.....   | 49 |
| 3.3.3 | Transmission.....  | 51 |
| 3.3.4 | Spezifischer elektrischer Widerstand.....  | 52 |
| 3.4   | Charakterisierung von aluminiumdotierten Zinkoxid.....   | 52 |
| 3.4.1 | Stöchiometrie.....   | 52 |
| 3.4.2 | Transmission.....  | 53 |
| 3.4.3 | Spezifischer elektrischer Widerstand.....  | 54 |
| 4     | Diskussion.....  | 56 |
| 4.1   | Prozessparameter.....  | 56 |
| 4.2   | Charakterisierung von Aluminiumoxid.....   | 57 |
| 4.3   | Charakterisierung von Zinkoxid.....  | 58 |
| 4.4   | Charakterisierung von aluminiumdotierten Zinkoxid.....   | 62 |
| 5     | Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Silizium-Nanodraht Solarzelle.....  | 65 |
| 5.1   | Einführung in die Grundlagen.....  | 65 |
| 5.1.1 | Halbleiter-Isolator-Halbleiter Diode.....  | 65 |
| 5.1.2 | Herstellung und Erzeugung von Nanodrähten.....   | 66 |
| 5.2   | Herstellungsverfahren und Untersuchungsmethoden.....   | 68 |
| 5.2.1 | Aufbau und Verfahren zur Herstellung der Halbleiter-Isolator-<br>Halbleiter-Silizium-Nanodraht Solarzelle.....         | 68 |
| 5.2.2 | Methoden der Untersuchung.....   | 69 |
| 5.3   | Ergebnisse und Diskussion.....   | 69 |
| 5.3.1 | Auswirkungen der Schichtdicke der Tunnelbarriere.....  | 69 |
| 5.3.2 | Optische Eigenschaften.....  | 70 |
| 5.3.3 | Einflüsse der Beschichtung mit Aluminiumoxid und<br>aluminiumdotierten Zinkoxid auf die Oberflächenbeschaffenheit..... | 71 |
| 5.3.4 | Ladungstrennung durch die Tunnelbarriere.....  | 72 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 5.3.5 | Einfluss serieller Widerstände und Störungen in der Tunnelbarriere ... | 73 |
| 6     | Zusammenfassung und Ausblick.....                                      | 75 |
| 7     | Anhang.....  | 78 |
| 7.1   | Schichtmodelle der Ellipsometrie.....                                  | 78 |
| 7.2   | Fehlerabschätzung zum Ellipsometer .....                               | 80 |
| 7.3   | Korrekturfaktoren Vierpunktmessung .....                               | 82 |
| 7.4   | Regressionsgeraden zur Abscheiderate .....                             | 82 |
| 7.5   | Referenzdaten Röntgenbeugung.....                                      | 86 |
| 8     | Literaturverzeichnis .....   | 87 |

## Abbildungsverzeichnis

|                   |   |    |
|-------------------|---|----|
| <b>Abb. 1.1:</b>  | jährliche Anzahl an Publikationen zur Atomlagenabscheidung (ALD). [22] .....  | 2  |
| <b>Abb. 2.1:</b>  | Schematische Darstellung $\text{Al}_2\text{O}_3$ Abscheidung mit Trimethylaluminium (TMA) und $\text{H}_2\text{O}$ .....  | 5  |
| <b>Abb. 2.2:</b>  | Übersicht der Elemente und Verbindungen im Periodensystem, welche mittels ALD-Verfahren abgeschieden werden können. [23, S. 7] .....  | 9  |
| <b>Abb. 2.3:</b>  | Schema eines induktiv gekoppelten Plasmas.....  | 11 |
| <b>Abb. 2.4:</b>  | Schematische Darstellung eines (a) Flow-Type Reaktors und eines (b) Showerhead Reaktors. vgl. [80] .....  | 11 |
| <b>Abb. 2.5:</b>  | Schematische Darstellung von Flow-Type Reaktoren mit bewegtem Substrathalter.....   | 12 |
| <b>Abb. 2.6:</b>  | Showerhead Reaktoren mit (a) direkter Plasmaquelle und (b) indirekter (remote) Plasmaquelle. vgl. [81, S. 67] .....   | 13 |
| <b>Abb. 2.7:</b>  | Schematische Darstellung der Reaktorkammer.....   | 14 |
| <b>Abb. 2.8:</b>  | Oxford OpAl ALD-Anlage (links) mit geöffnetem Deckel, (rechts) Ansicht der Plasmakammer mit Spule.....  | 15 |
| <b>Abb. 2.9:</b>  | Temperaturabhängigkeit des ALD-Prozesses. vgl. [52, S. 141] .....   | 16 |
| <b>Abb. 2.10:</b> | Prinzip der ellipsometrischen Messung:.....   | 19 |
| <b>Abb. 2.11:</b> | Darstellung der charakteristischen Größen eines elliptischen Polarisationszustandes in der xy-Ebene vor (rot) und nach (grün) einer Reflexion an einer Grenzschicht. vgl. [105] ..... | 20 |
| <b>Abb. 2.12:</b> | Reflexion und Transmission an Grenzschicht (Ansicht senkrecht auf Einfallsebene). vgl. [104, S. 5] .....  | 21 |
| <b>Abb. 2.13:</b> | Bragg-Reflexion an einem periodischen Gitter.....   | 25 |
| <b>Abb. 2.14:</b> | XRD 2-Theta-Anordnung . vgl. [111, S. 131] .....  | 26 |
| <b>Abb. 2.15:</b> | Messanordnung der Kontakte der Vierpunktmethode.....  | 29 |
| <b>Abb. 3.1:</b>  | Schema Probenanordnung .....  | 32 |
| <b>Abb. 3.2:</b>  | Änderung der Abscheiderate zu Länge des Spülschrittes, (a) TMA Spülschritt (2. Schritt), (b) $\text{H}_2\text{O}$ Spülschritt (4. Schritt).....                                       | 34 |
| <b>Abb. 3.3:</b>  | Änderung der Abscheiderate zur Länge des Dosisschrittes, (a) TMA Dosisschritt (1. Schritt), (b) $\text{H}_2\text{O}$ Dosisschritt (3. Schritt).....                                   | 35 |
| <b>Abb. 3.4:</b>  | Abscheiderate in Abhängigkeit zur Temperatur (thermisch $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....  | 35 |
| <b>Abb. 3.5:</b>  | Änderung der Abscheiderate zur Länge des Spülschrittes, (a) DEZ Spülschritt (2. Schritt), (b) $\text{H}_2\text{O}$ Spülschritt (4. Schritt).....                                      | 36 |
| <b>Abb. 3.6:</b>  | Abscheiderate aus jeweiliger Schichtdicke und Zahl der Zyklen nach separater Abscheidung über steigende Zyklenanzahl (thermisch ZnO).....   | 37 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Abb. 3.7:</b> Schichtdicke nach 500 Zyklen mit unterschiedlichen Kombinationen von DEZ- und H <sub>2</sub> O-Spülzeitlängen.....  | 38 |
| <b>Abb. 3.8:</b> ZnO-Schichtdicke nach 100 Zyklen ohne und mit Wasserstoff-Plasma Vorbehandlung sowie errechneter Schichtdicke aus Regression.....   | 38 |
| <b>Abb. 3.9:</b> Änderung der mittels Regression ermittelten Abscheiderate über DEZ- und H <sub>2</sub> O-Spülzeit.. .....   | 39 |
| <b>Abb. 3.10:</b> Änderung der Abscheiderate zur Länge des Dosisschrittes, (a) DEZ Dosisschritt (1. Schritt), (b) H <sub>2</sub> O Dosisschritt (3. Schritt).....  | 40 |
| <b>Abb. 3.11:</b> Abscheiderate in Abhängigkeit zur Temperatur (thermisch ZnO).....  | 40 |
| <b>Abb. 3.12:</b> Änderung der Abscheiderate zu Länge des Spülschrittes, (a) TMA Spülschritt (2. Schritt), (b) O <sub>2</sub> -Plasma Spülschritt (5. Schritt).....  | 41 |
| <b>Abb. 3.13:</b> Änderung der Abscheiderate zur Länge des Dosis- bzw. Plasmaschrittes, (a) TMA Dosisschritt (1. Schritt), (b) O <sub>2</sub> -Plasmaschritt (3. Schritt).....   | 42 |
| <b>Abb. 3.14:</b> Abscheiderate in Abhängigkeit zur Temperatur (plasma-gestützt Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....  | 42 |
| <b>Abb. 3.15:</b> Änderung der Abscheiderate zu Länge des Spülschrittes, (a) DEZ Spülschritt (2. Schritt), (b) O <sub>2</sub> -Plasma Spülschritt (5. Schritt).....  | 43 |
| <b>Abb. 3.16:</b> Änderung der Abscheiderate zur Länge des Dosis- bzw. Plasmaschrittes, (a) DEZ Dosisschritt (1. Schritt), (b) O <sub>2</sub> -Plasmaschritt (3. Schritt).....   | 44 |
| <b>Abb. 3.17:</b> (a) Abscheiderate und Homogenität zum O <sub>2</sub> -Plasma-Gasfluss, (b) Abscheiderate in Abhängigkeit zur Temperatur.....   | 44 |
| <b>Abb. 3.18:</b> Winkelabhängige Zählrate der Röntgenbeugungsuntersuchung (XRD) mit 2 $\theta$ -Scans an Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schichten, (a) thermische Abscheidung, (b) plasma-gestützte Abscheidung, bei verschiedenen Temperaturen..... | 46 |
| <b>Abb. 3.19:</b> Transmission von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schichten, abgeschieden mit (a) dem thermischen und (b) dem plasma-gestützten ALD-Verfahren bei verschiedenen Temperaturen.....   | 47 |
| <b>Abb. 3.20:</b> Winkelabhängige Zählrate der Röntgenbeugungsuntersuchung (XRD) mit 2 $\theta$ -Scans an ZnO-Schichten, (a) thermische Abscheidung, (b) plasma-gestützte Abscheidung, bei verschiedenen Temperaturen.....                             | 49 |
| <b>Abb. 3.21:</b> Transmission von ZnO-Schichten, abgeschieden mit (a) dem thermischen und (b) dem plasma-gestützten ALD-Verfahren bei verschiedenen Temperaturen.....   | 51 |
| <b>Abb. 3.22:</b> spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit zur Abscheidetemperatur von ZnO-Schichten, hergestellt mit dem thermischen ALD-Verfahren.....   | 52 |
| <b>Abb. 3.23:</b> Transmission von aluminiumdotierten ZnO-Schichten, abgeschieden mit dem thermischen ALD-Verfahren bei 200°C und unterschiedlicher Höhe der Dotierung.....  | 54 |

## Abbildungsverzeichnis

---

|  |    |
|--|----|
| <b>Abb. 3.24:</b> spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit zur Abscheidetemperatur bei unterschiedlicher Höhe der Dotierung von aluminiumdotierten ZnO-Schichten, hergestellt mit dem thermischen ALD-Verfahren..... | 55 |
| <b>Abb. 4.1:</b> Schema hexagonales ZnO-Gitter. [132] .....  | 58 |
| <b>Abb. 5.1:</b> Bandstruktur eine n-ZnO/SiO <sub>2</sub> /n-Si Heteroüberganges, vgl. [152] .....   | 65 |
| <b>Abb. 5.2:</b> Querschnitt von geätzten Siliziumnanodrähten, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) [169] .....   | 67 |
| <b>Abb. 5.3:</b> Aufbau einer SISNW-Solarzelle.....  | 68 |
| <b>Abb. 5.4:</b> Verhalten der Solarzellenparameter zur Dicke der Tunnelbarriere (in Anzahl der Zyklen): .....   | 70 |
| <b>Abb. 5.5:</b> Reflexions- und Absorptionsverlauf einer SISNW Solarzelle.....  | 71 |
| <b>Abb. 5.6:</b> Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) Querschnitt einer SISNW (a) vor und (b) nach der Beschichtung mit Al dotiertem ZnO .....   | 71 |
| <b>Abb. 5.7:</b> Querschnitt einer SISNW aufgenommen mit (a) dem Sekundärelektronenrückstreudetektor (SEM-BSE) und (b) der elektronenstrahlinduziertem Strommessung (EBIC) eines Rasterelektronenmikroskops (REM) .....          | 72 |
| <b>Abb. 5.8:</b> Solarzellenkennlinien einer Zelle mit einer Fläche von 8 mm <sup>2</sup> .....  | 74 |
| <b>Abb. 7.1:</b> Reflexion und Transmission an einem Einschichtsystem. vgl. [106, S. 17] .....   | 79 |
| <b>Abb. 7.2:</b> AFM Profilmessung an Kanten von ALD-Schichten, Schichtdicke nach Ellipsometer 122 nm, $\Delta h \approx 121$ nm.....  | 81 |
| <b>Abb. 7.3:</b> Regressionsgeraden zur thermischen Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Abscheidung.....  | 82 |
| <b>Abb. 7.4:</b> Regressionsgeraden zur thermischen ZnO Abscheidung.....   | 83 |
| <b>Abb. 7.5:</b> Regressionsgeraden zur plasma-gestützten Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Abscheidung. ....   | 83 |
| <b>Abb. 7.6:</b> Regressionsgeraden zur plasma-gestützten ZnO Abscheidung. ....  | 84 |
| <b>Abb. 7.7:</b> Regressionsgeraden zur thermischen ZnO Abscheidung mit und ohne Plasmavorhandlung. ....   | 84 |
| <b>Abb. 7.8:</b> Regressionsgeraden zur thermischen ZnO Abscheidung bei verschiedenen DEZ Spülzeiten. ....   | 85 |
| <b>Abb. 7.9:</b> Regressionsgeraden zur thermischen ZnO Abscheidung bei verschiedenen H <sub>2</sub> O Spülzeiten. ....  | 85 |

---

# 1 Einleitung und Motivation

Dünne Schichten sind Schichten von kondensierter Materie, deren Dicken sich von einer Monolage ( $\sim 0,1$  nm) bis hin zu einigen Mikrometern erstrecken. [1, S. 32] Dabei zeigen Dünnschichten aufgrund der dimensional Beschränkung meist andere physikalische Eigenschaften als ein massiver Körper des gleichen Stoffes. [1, S. 30] Aus diesen Eigenschaften resultieren viele Anwendungsmöglichkeiten für Bereiche der Optik (z.B. Reflexions- und Antireflexionsschicht), Chemie (z.B. Diffusionsbarrieren), Elektronik, Mechanik (z.B. Härtung, Adhäsion) u.v.m. [2, S. 2]

Für die Herstellung dünner Schichten existieren eine Vielzahl von Verfahren, welche sich in zwei Grundkategorien gliedern, die physikalische und die chemische Beschichtung. Diese lassen sich wiederum in Untergruppen aufteilen. Die physikalischen Abscheidungsverfahren bilden dabei zum einen die Beschichtung durch thermisches und Elektronenstrahlverdampfung und zum anderen durch Sputtern. Die chemischen Verfahren werden in Methoden unterteilt, die entweder mit flüssigen oder gasförmigen Stoffen arbeiten. Zu den Verfahren mit Flüssigkeiten zählen insbesondere das elektrochemische, wie die Galvanisierung, und das mechanische, wie dem Aufsprühen oder der Sprühpyrolyse. Verfahren unter Verwendung von gasförmigen Stoffen sind einerseits die thermischen Prozesse der Oxidation oder Nitridation und zum anderen der Bereich der chemischen Gasphasenabscheidung (*engl.*: „Chemical Vapor Deposition“, CVD). [1, S. 14-15]

Zu diesem Bereich gehört auch die Atomlagenabscheidung (*engl.*: „Atomic Layer Deposition“, ALD), bei der durch wechselnde Zugabe bestimmter Stoffe, den Präkursoren, in gasförmiger Form, einzelne Atomlagen abgeschieden werden können. Bei jedem Zugabeschritt eines Präkursors in die Reaktorkammer bildet sich nach einer chemischen Reaktion mit der Oberfläche eine Monolage, wobei die bereits angelagerten Moleküle nicht mit den in der Gasphase befindlichen reagieren. Demzufolge handelt es sich um einen selbstlimitierenden Prozess. Das ALD-Verfahren ist ein Spezialfall der klassischen chemischen Gasphasenabscheidung und unterscheidet sich im wesentlichen durch die Selbstlimitierung des Prozesses und durch eine Trennung in Präkursor Schritte, während im CVD-Verfahren die Präkursoren gleichzeitig eingeleitet werden oder es zu einer beabsichtigten Zersetzung des Präkursor kommt.

Entwickelt wurde dieses Verfahren Ende der 70er Jahre unter der Bezeichnung „Atomic Layer Epitaxy“ (ALE). [3,4,5,6] Der Grundgedanke dabei war, ein Verfahren zu finden, welches ein chemisch kontrolliertes schichtweises Auftragen eines Materials ermöglicht. Ziel dabei war, dünne elektrolumineszenz-fähige Schichten

## 1 Einleitung und Motivation

---

(engl. „Thin Film Electroluminescent“, TFEL) für Flachbildschirme herzustellen. [6,7,8,9,10,11] Das Verfahren etablierte sich daraufhin Anfang der 80er Jahre in der Produktion. [12,13]

Im Verlauf dieser Entwicklung wurden auch Verfahren zur Abscheidung von Isolator- und Halbleitermaterialien [14,15,16,17] entwickelt, wodurch sich das Anwendungsgebiet auf die Mikroelektronik [18], Photovoltaik [19], Sensorik [20] und optische Bereiche [21] ausdehnte. Im Zuge der weiteren Miniaturisierung von integrierten Schaltkreisen wurde zu Beginn der 90er Jahre das ALD-Verfahren trotz seiner relativ langsamen Abscheiderate hierfür immer interessanter. Dabei wurden nicht ausschließlich epitaktisch, sondern auch polykristallin und amorph wachsende Beschichtungen entwickelt, sodass die Bezeichnung ab dem Jahr 2000 in eine allgemeinere Form, „Atomic Layer Deposition“, überging.

Mit dem ALD-Verfahren ist es möglich eine Vielzahl von Stoffen abzuscheiden. Dabei handelt es sich zum größten Teil um Metall- und Halbmetalloxide und Nitride, sowie Sulfide und Phosphide (siehe Abb. 2.2, S.9). [23, S. 6-13] Durch Einführung des plasma-gestützten ALD-Verfahrens (engl. „plasma-enhanced“, PE-ALD oder „plasma-assisted“, PA-ALD) im Jahr 2000 für die Abscheidung von elementarem Titan und Tantal [24] wurden die Möglichkeiten der ALD erheblich erweitert. Bis dahin war es z.B. möglich mit thermischen Prozessen einige Elemente wie Wolfram [25], Molybdän [26] Ruthenium [27] oder Platin [28] abzuscheiden. Mit der neuen Methode erweiterte sich die Zahl der Elemente u.a. auf Aluminium [29], Kupfer [30], Iridium [31] und Palladium [32]. Ein weiterer Vorteil war eine Verbesserung der Schichtqualität, insbesondere bei Metallnitriden, wie bspw. bei Tantalnitrid

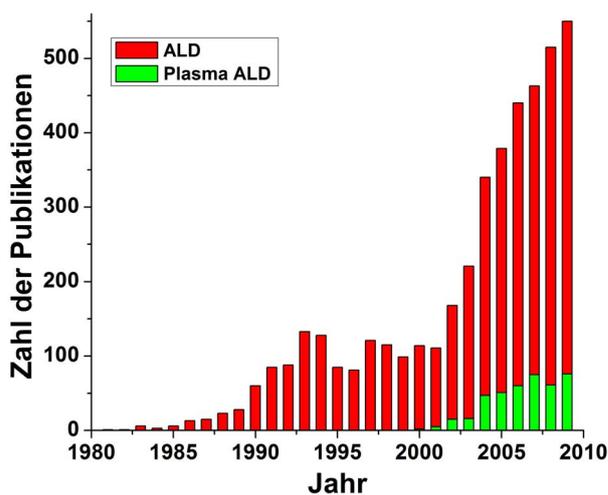


Abb. 1.1: jährliche Anzahl an Publikationen zur Atomlagenabscheidung (ALD). [22]

[33,34] oder Titanitrid [35,36]. Mit der plasma-gestützten Abscheidung wurde es ebenfalls zum Teil möglich, Beschichtungen bei geringen Temperaturen ( $\geq 25^\circ\text{C}$ ) durchzuführen. [24,37,38] Dies wiederum führte dazu, temperaturempfindliche Substrate wie Polymere [32,39] oder organische Materialien [40] mit vergleichbarer Struktur in gleicher Weise wie bei höheren Temperaturen [41] zu beschichten. Dabei sind viele metallischen Präkursoren sowohl für thermische als auch für plasma-gestützte ALD-

---

Prozesse geeignet.

Weitere Vorteile des ALD-Verfahrens sind eine gute Kontrolle der Schichtdicke einer Abscheidung auf Grund der Selbstlimitierung und der Möglichkeit nicht nur planare, sondern auch nanostrukturierte Oberflächen [42,43] verschiedenster Art bis hin zu pulverförmigen Stoffen [44,45,46,47,48,49,50,51] mit hoher Homogenität zu beschichten. [52, S. 104]

Die steigende Zahl an Publikationen (Abb. 1.1) zum Thema ALD zeigt das wachsende Interesse in den letzten zehn Jahren an dieser Technik. Ebenso stieg die Zahl der Veröffentlichungen bezüglich der plasma-gestützten Abscheidung seit ihrer Einführung kontinuierlich.

Das ALD-Verfahren ist eine Möglichkeit transparente leitfähige Oxidschichten herzustellen. Bislang ist mit Magnetronspütern abgeschiedenes zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO) das etablierte Material. [53] Da jedoch die weltweiten Vorkommen von Indium bei steigender Nachfrage begrenzt sind, steigen infolge dessen die Kosten. [54,55] Ein weiteres mögliches Material ist aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO). Dieses gilt zur Zeit als mögliche Alternative zu ITO und wurde bereits mit dem ALD-Verfahren hergestellt. [56,57]

Motiviert ist diese Arbeit durch die in den vorherigen Absätzen genannte Zahl an Anwendungsmöglichkeiten, welche das relativ neue Verfahren der Atomlagenabscheidung zur Herstellung dünner Schichten, hier insbesondere transparente leitfähige Oxidschichten, bietet. Für den Einsatz dieses Verfahrens ist es jedoch erforderlich, zum einen den Abscheidungsprozess zu kontrollieren und zum anderen die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit von den verwendeten Prozessparametern zu kennen.

Ziel dieser Arbeit ist es aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO) als transparent leitfähige Schicht herzustellen. Dem vorausgehend ist es erforderlich, die Abscheidungsprozesse für Aluminiumoxid- ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Zinkoxid- ( $\text{ZnO}$ ) Schichten durch Variation der Prozessparameter einzustellen und zu optimieren. Die nach erfolgter Einstellung abgeschiedenen Schichten sollen dann auf ihre physikalischen Eigenschaften, ihre chemische Zusammensetzung und ihre Struktur hin untersucht werden. Im Anschluss soll mit dem entwickelten Verfahren eine experimentelle Solarzelle mit nanostrukturierter Oberfläche hergestellt und untersucht werden.

Diese Arbeit gliedert sich dabei in die folgenden fünf Abschnitte: Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit den Grundlagen des ALD-Verfahrens und den Charakterisierungsmethoden dünner Schichten. Dabei wird neben der Funktionsweise u.a. auf Eigenschaften der Präkursoren, ALD-Reaktoren und den Einfluss der Prozessparameter eingegangen. Ein Abschnitt befasst sich mit transparenten leitfähigen Oxiden. Ebenso werden die verwendeten Messmethoden beschrieben.

## **1 Einleitung und Motivation**

---

Der dritte Teil stellt zum einen die Ergebnisse der Untersuchung der Prozessparameter dar und geht dabei auf einzelne Besonderheiten dieser ein. Die Ergebnisse der untersuchten Schichten wie Struktur und Stöchiometrie werden dargestellt.

Diese Ergebnisse werden im vierten Abschnitt diskutiert.

Im fünften Abschnitt werden Grundlagen, Aufbau und das Verfahren zur Herstellung einer experimentellen Solarzelle mit nanostrukturierter Oberfläche erläutert. Die Ergebnisse der Untersuchungen, die an den Solarzellen vorgenommen wurden, werden präsentiert.

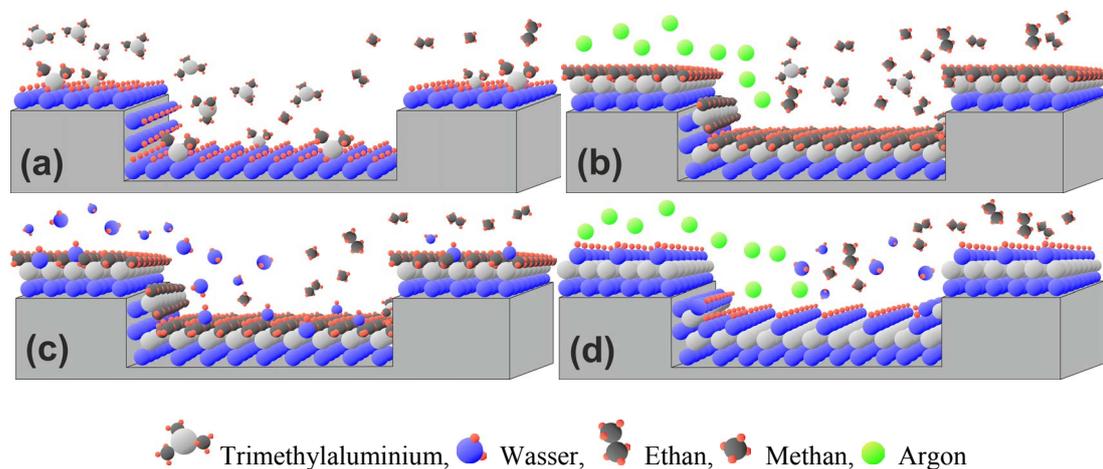
## 2 Grundlagen

### 2.1 Atomlagenabscheidung

#### 2.1.1 Grundprinzip

Die Atomlagenabscheidung (ALD) in einer Vakuumkammer bei Raumtemperatur bis zu einigen hundert Grad Celsius durchgeführt und verwendet in der Regel vier sich wiederholende Prozessschritte:

1. Dosis Präkursor 1: Einleitung des ersten Präkursors in die Reaktionskammer. Teile der funktionalen Gruppen des Präkursor reagieren mit der zu beschichtenden Oberfläche, wobei diese bereits andere funktionale Gruppen besitzen, und setzt Reaktions- bzw. Nebenprodukte frei, welche jedoch weder mit dem Präkursor noch mit der adsorbierenden Oberfläche reagieren, sodass sich lediglich eine Monolage bildet.
2. Spülen: Mit einem Inertgas (in der Regel Ar oder N<sub>2</sub>) wird die Reaktorkammer von verbliebenen Präkursormolekülen und deren Reaktionsprodukten gespült.
3. Dosis Präkursor 2: Einleitung des zweiten Präkursors. Dieser reagiert mit den verbliebenen funktionalen Gruppen des ersten Präkursors, meist als Oxidation, zum endgültigen Beschichtungsprodukt sowie Nebenprodukten, und bildet eine



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Abscheidung mit Trimethylaluminium (TMA) und H<sub>2</sub>O  
Materiefluss: links → rechts

- (a) 1. Schritt: TMA Dosis, (b) 2. Schritt: Spülen (Argon) (c) 3. Schritt: H<sub>2</sub>O Dosis,  
(d) 4. Schritt: Spülen (Argon).

## 2 Grundlagen

---

Monolage. Gleichzeitig sorgt er für eine Bildung von neuen funktionalen Gruppen auf der Oberfläche, welche später für eine Adsorption des ersten Präkursors sorgen. Dabei reagieren die Nebenprodukte und der Präkursor ebenfalls nicht mit der adsorbierenden Oberfläche.

4. Spülen: Erneut wird die Reaktorkammer von verbliebenen Präkursormolekülen und Molekülen der Nebenprodukte mit einem Inertgas gespült.

Diese vier Schritte bilden einen Zyklus. Dieser Prozess wird wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist.

Neben einer rein thermisch induzierten Reaktion besteht die Möglichkeit den zweiten Präkursor durch einen thermisch nicht reaktiven zu ersetzen. Dabei wird die Aktivierungsenergie für eine chemische Reaktion nicht durch die Temperatur, sondern durch Ionen bzw. Radikale, die mit einem Plasmaquelle erzeugt werden, zugeführt. Somit kann die Abscheidung bei vergleichsweise geringeren Temperaturen durchgeführt werden.

Für eine homogene Beschichtung ist es erforderlich, dass bei Schritt (1.) und (3.) eine ausreichende Menge an Präkursormaterial eingeleitet wird, bis es zu einer Sättigung der Oberfläche kommt. Ebenfalls müssen die Spülschritte ausreichend lang sein um eine Reaktion von verbliebenen Präkursormolekülen des vorherigen Präkursor-schrittes zu verhindern.

Im Idealfall sollte jede Teilreaktion vollständig ablaufen und jeder Spülschritt die Reaktorkammer auch vollständig von verbliebenen Molekülen reinigen. Jedoch kommt es bei einigen Präkursoren zu einer Dekomposition der Moleküle oder es tritt keine Sättigung ein. Beides führt zu einer Verringerung der Abscheiderate und zu einer nicht homogenen Beschichtung. Zwar lässt sich das Sättigungsverhalten durch längere Dosiszeiten verbessern und die Dekomposition durch niedrigere Temperaturen verhindern, aber dies wirkt sich meist negativ auf die Qualität der Schicht aus. [52, S. 106] In anderen Fällen blockieren räumlich große Moleküle eine vollständige Reaktion, in Folge dessen die Abscheiderate unter die einer Monolage fällt. [10,58]

Daneben können mit der Atomlagenabscheidung nicht immer vollständig ebene Atomlagen deponiert werden. Bei amorphen und epitaktisch wachsenden Schichten ist dieses zwar annähernd der Fall, bei polykristallinen Schichten führt das Wachstumsverhalten aber zu einer erheblichen Rauigkeit der Oberfläche. [59,60,61,62,63,64,52, S. 104-106]

### 2.1.2 Vor- und Nachteile

Neben der genauen Kontrollmöglichkeit der Dicke einer ALD-Schicht, sowie der guten Reproduzierbarkeit, verhindert die Selblimitierung jedes Prozessschrittes eine

mögliche Inhomogenität durch ungleichmäßige Verteilung des Präkursors. Es muss lediglich ausreichend Präkursormaterial verwendet werden, bis alle Bereiche gesättigt sind. [65] Bei anderen Abscheidungsverfahren, wie bei der CVD-Abscheidung, kommt es auf Grund der nicht vorhandenen Prozessschritttrennung zu Reaktionen der Präkursoren in der Gasphase, welches bei ungleichmäßiger Verteilung zu einer inhomogenen Beschichtung führt. [52, S. 107] Dementsprechend ist hier in flächenmäßiger Größenordnung der Substrate theoretisch keine Grenze gesetzt. Kommerzielle Reaktoren [66] bieten bereits die Möglichkeit Flächen von 0,6 x 1,2 m<sup>2</sup> zu beschichten. Liegt eine entsprechende technische Konfiguration des Reaktors vor und besteht die Möglichkeit, einen Präkursor über längere Zeit in der Reaktorkammer zu halten, können komplexeste, nicht in sich geschlossene, Strukturen beschichtet werden. Des Weiteren können, wegen der guten Kontrolle der Schichtdicke im Nanometerbereich, dünnste Multilayerschichten hergestellt werden, welche einen großen Bereich für optische Anwendungen erschließen. [67]

Der einzige Nachteil des ALD-Verfahrens besteht im Wesentlichen in der geringen Abscheiderate (100-300 nm/h). Neben der daraus resultierenden Frage der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, kommen noch teilweise sehr hohe Kosten für die Präkursoren dazu. Neue Reaktortypen mit schnell rotierendem Substratträger, einer gegenüberliegend angeordneten permanenten Präkursorzufuhr, getrennt durch permanent Inertgas gespülte Bereiche, führen durch einen kontinuierlichen Prozessablauf zu einer schnellen Beschichtung und einer effizienten Nutzung des Präkursormaterials. [68] (vgl. Abb. 2.5, S.11ff.) Zugleich nehmen die benötigten Schichtdicken in der Mikroelektronik fortlaufend weiter ab, sodass die Vorteile des ALD-Verfahrens gegenüber der geringen Abscheiderate immer weiter vernachlässigbar werden. [52, S. 108]

### 2.1.3 Präkursoren, Anforderungen und Eigenschaften

An die Präkursoren werden mehrere Anforderungen gestellt. In erster Linie sollen sie nicht mit sich selbst reagieren oder ätzend auf das Abscheidungsmaterial oder das Substrat wirken. Zum jeweils anderen Präkursor sollen sie sich aber reaktionsfreudig verhalten. Ebenso wird gefordert, dass ein Präkursor chemisch stabil ist und ein ausreichend flüchtiges Verhalten aufweist. [52, S. 113]

Unter dem Gesichtspunkt der Handhabung werden Präkursoren in flüssiger oder gasförmiger Form bevorzugt, da eine Einleitung und Verteilung von Feststoffen in eine Reaktorkammer technisch nur schwer zu realisieren ist. Ein Präkursor sollte bei Raum- oder etwas höheren Temperaturen einen ausreichend hohen Dampfdruck besitzen. Um einen guten Fluss des Präkursors zu erreichen, werden Abscheidungen

## 2 Grundlagen

---

meist unter geringem Druck durchgeführt, um einen möglichen geringen Dampfdruck zu kompensieren. Andernfalls wird ein Inertgas für den Transport durch den Präkursorbehälter und dann in die Reaktorkammer geleitet. [52, S. 113]

Eine chemische Zersetzung des Präkursormoleküls unter Prozessbedingungen ist nicht erwünscht. Die Produkte bei einer Zersetzung sind zwar die gleichen, die bei einer Abscheidung ohne Zersetzung auftreten, jedoch würde die Abscheiderate steigen, da Selbstlimitierung durch die Abwesenheit der funktionalen Gruppen des Präkursors aufgehoben ist. [69,70] Zwar kann ein geringer Anteil an Zersetzung toleriert werden, ein möglichst langer stabiler Zustand nach Adsorption auf der Oberfläche wird jedoch angestrebt. [52, S. 119]

Für eine gute Qualität der Beschichtung sind weiterhin ein reaktionsfreudiges Verhalten der Präkursoren-Paare zueinander und ein vollständig ablaufender Reaktionsmechanismus erforderlich. Im Falle einer nicht vollständigen Reaktion wäre die Schicht durch verbliebene angebundene Atome und Moleküle verunreinigt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der vollständige Ablauf der Reaktion mit sinkender Temperatur abnimmt. Somit wäre eine akzeptable Schichtqualität bei niedrigen Temperaturen nicht mehr zu erzielen. (vgl. Abschnitt 2.1.7) [52, S. 120]

Der Präkursor darf kein ätzendes Verhalten gegenüber dem Substrat, der Beschichtung oder sich selbst besitzen. Würde dies der Fall sein, so könnte er das Schichtwachstum stark verringern. Gleiches gilt für die Nebenprodukte des Abscheidungsprozesses. [71] Zudem müssen sie gasförmig vorliegen und sich leicht aus der Reaktorkammer spülen lassen. Als letzten Punkt sollte sich ein Präkursor nicht im Substrat oder der bereits abgeschiedenen Schicht lösen lassen sondern nur auf dessen Oberfläche adsorbiert werden. [52, S. 120,72]

### 2.1.4 Metallorganische Präkursoren

Es existiert eine große Anzahl verschiedenster Materialien, die mit dem ALD-Verfahren abschieden werden können (Abb. 2.2). Die hierfür notwendigen Präkursoren lassen sich in zwei Hauptgruppen aufteilen, die anorganischen und die metallorganischen Präkursoren. Letztere können weiter in diejenigen unterteilt werden, welche eine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung und eine indirekte Metall-Kohlenstoffbindung besitzen. Anorganische Präkursoren sind in der Regel Halogene oder reine Elemente. Metallorganische Präkursoren mit direkter Metall-Kohlenstoff-Bindung sind Alkyle und Cyclopentadienyle, mit indirekter Metall-Kohlenstoff-Bindung Alkoxide,  $\beta$ -Diketone, Amide und Amidate. [23, S. 13]

Reine Elemente können zur Reaktion mit elementaren Nichtmetallen und Wasserstoffverbindungen verwendet werden. Mit ihnen werden ebenfalls Oxide, Nitride,

**Abscheidung reiner Elemente**

|             |          |            |           |           |           |           |           |           |           |           |               |           |           |           |           |          |          |
|-------------|----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| 1<br>H      |          |            |           |           |           |           |           |           |           |           |               |           |           |           |           |          | 18<br>He |
| 3<br>Li     | 4<br>Be  |            |           |           |           |           |           |           |           |           |               | 13<br>B   | 14<br>C   | 15<br>N   | 16<br>O   | 17<br>F  | 18<br>Ne |
| 11<br>Na    | 12<br>Mg |            |           |           |           |           |           |           |           |           |               | 13<br>Al  | 14<br>Si  | 15<br>P   | 16<br>S   | 17<br>Cl | 18<br>Ar |
| 19<br>K     | 20<br>Ca | 21<br>Sc   | 22<br>Ti  | 23<br>V   | 24<br>Cr  | 25<br>Mn  | 26<br>Fe  | 27<br>Co  | 28<br>Ni  | 29<br>Cu  | 30<br>Zn      | 31<br>Ga  | 32<br>Ge  | 33<br>As  | 34<br>Se  | 35<br>Br | 36<br>Kr |
| 37<br>Rb    | 38<br>Sr | 39<br>Y    | 40<br>Zr  | 41<br>Nb  | 42<br>Mo  | 43<br>Tc  | 44<br>Ru  | 45<br>Rh  | 46<br>Pd  | 47<br>Ag  | 48<br>Cd      | 49<br>In  | 50<br>Sn  | 51<br>Sb  | 52<br>Te  | 53<br>I  | 54<br>Xe |
| 55<br>Cs    | 56<br>Ba | 57<br>La*  | 72<br>Hf  | 73<br>Ta  | 74<br>W   | 75<br>Re  | 76<br>Os  | 77<br>Ir  | 78<br>Pt  | 79<br>Au  | 80<br>Hg      | 81<br>Tl  | 82<br>Pb  | 83<br>Bi  | 84<br>Po  | 85<br>At | 86<br>Rn |
| 87<br>Fr    | 88<br>Ra | 89<br>Ac** | 104<br>Rf | 105<br>Db | 106<br>Sg | 107<br>Bh | 108<br>Hs | 109<br>Mt | 110<br>Ds | 111<br>Rg | February 2005 |           |           |           |           |          |          |
| Lanthanoide |          | 58<br>Ce   | 59<br>Pr  | 60<br>Nd  | 61<br>Pm  | 62<br>Sm  | 63<br>Eu  | 64<br>Gd  | 65<br>Tb  | 66<br>Dy  | 67<br>Ho      | 68<br>Er  | 69<br>Tm  | 70<br>Yb  | 71<br>Lu  |          |          |
| Actinoide   |          | 90<br>Th   | 91<br>Pa  | 92<br>U   | 93<br>Np  | 94<br>Pu  | 95<br>Am  | 96<br>Cm  | 97<br>Bk  | 98<br>Cf  | 99<br>Es      | 100<br>Fm | 101<br>Md | 102<br>No | 103<br>Lr |          |          |

**Abb. 2.2:** Übersicht der Elemente und Verbindungen im Periodensystem, welche mittels ALD-Verfahren abgeschieden werden können. [23, S. 7]

Sulfide, etc. abgeschieden. Da Elemente keine extra angebondenen Atome besitzen, können diese während des Abscheidungsprozesses nicht zurück bleiben und so auch keine Defekte in einer Beschichtung verursachen. Dagegen steht die Problematik, dass die Reaktionsmechanismen nicht selbstlimitierend sind und so ein Schichtwachstum nicht eindeutig kontrollierbar ist. [23, S. 14]

Da es sich bei den in dieser Arbeit verwendeten ALD-Schichten hauptsächlich um Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) handelt, beschränken sich die weiteren Ausführungen im Wesentlichen auf die hierbei verwendete Präkursorklasse der Alkyle und die für die Abscheidung notwendigen anorganischen Präkursoren.

Als Präkursoren fanden die Alkyle Mitte der 80er Jahre ihre erste Anwendung. [14,73,15,74,17] Meist finden sie Verwendung in der Abscheidung von Zink- und Aluminiumoxid. Hinzu kommen noch Verbindungen mit Indium, Gallium, und Cadmium. Diese können als Oxide, Nitride, Sulfide, etc. abgeschieden werden. [23, S. 15]

Neben einer hohen Reaktivität liegt die Aufschlusstemperaturen metallorganischer Präkursoren oft über  $300^\circ\text{C}$ , was einen großen Temperaturbereich für ihren Einsatz zulässt. Ihre Nebenprodukte bei Reaktion mit nichtmetallischen Präkursoren sind meist Kohlenwasserstoffe, welche sich gegenüber den übrigen Reaktanden inert verhalten. Als nichtmetallische Präkursoren kommen neben Ammoniak, Phosphan, etc. hauptsächlich Wasser, Sauerstoff und Stickstoff zur Herstellung von metallischen Oxiden und Nitriden zum Einsatz. Abhängig von der Temperatur während der

## 2 Grundlagen

---

Abscheidung können Reste von Kohlenstoff und Wasserstoff zurückbleiben. Ihre Konzentration ist aber mit meist unter einem Prozent vergleichsweise gering. [75]

| Material         | Präkursor 1 (ML <sub>n</sub> : Atom M–Ligand L)                      | Präkursor 2       |
|------------------|--|-------------------|
| MO <sub>x</sub>  | Al–(Me,Et), Zn–(Me,Et), In–Me  | H <sub>2</sub> O  |
| MO <sub>x</sub>  | Zn–Et  | O <sub>2</sub>    |
| MO <sub>x</sub>  | Al–Me  | O <sub>3</sub>    |
| MO <sub>x</sub>  | Al–Me  | ROH <sup>a</sup>  |
| MN <sub>x</sub>  | Al–(Me,Et), Ga–(Me,Et)   | NH <sub>3</sub>   |
| MS <sub>x</sub>  | Zn–(Me,Et), Cd–Me  | H <sub>2</sub> S  |
| MP <sub>x</sub>  | Ga–Me, In–(Me,Et)  | PH <sub>3</sub>   |
| MSe <sub>x</sub> | Zn–(Me,Et), Cd–Me  | H <sub>2</sub> Se |
| MAs <sub>x</sub> | Al–(Me,Et, <sup>i</sup> Bu), Ga–(Me,Et, <sup>i</sup> Bu), In–(Me,Et) | AsH <sub>3</sub>  |
| MO <sub>x</sub>  | Al–Me  | O <sup>b</sup>    |
| M                | Al–Me  | H <sup>c</sup>    |

Me: Methyl, Et: Ethyl

<sup>a</sup>: Alkohol mit unterschiedlichen organischen Ketten R

<sup>b</sup>: atomarer Sauerstoff (z.B. Plasma)

<sup>c</sup>: atomarer Wasserstoff (z.B. Plasma)

<sup>i</sup>: Isobutyl

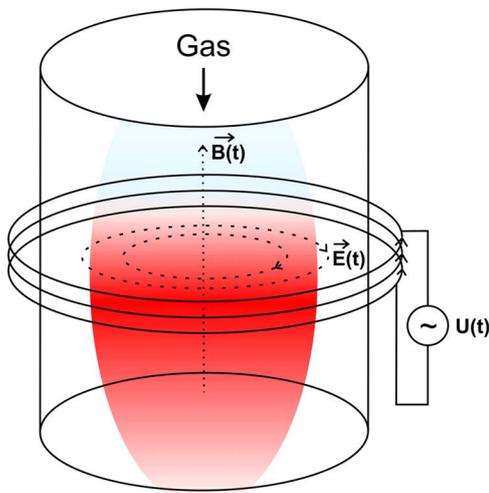
**Tab. 2.1:** Abscheidungsmöglichkeiten mittels Präkursoren der Alkyl-Gruppe, Reaktion: Präkursor 1 + Präkursor 2 → Material. [23]

Da die Alkylverbindungen relativ kurzkettig sind, ist die räumliche Behinderung für eine vollständige Reaktion gering, im Vergleich zu anderen Präkursorklassen. Trotz dieser guten Eigenschaften finden sie nur Anwendung in den Gruppen 12 bis 14 des Periodensystems. [23, S. 15]

### 2.1.5 Induktiv gekoppeltes Plasma

Das Erzeugen von Sauerstoffradikalen für eine plasma-gestützte Abscheidung erfolgt mit einem induktiv gekoppelten Plasma (*engl.* „inductive coupled plasma“, ICP). Ebenso werden durch die hier verwendete Anlage auch Plasmen mit Wasserstoff und Stickstoff zur Verfügung gestellt. Prinzipiell kann jedes Gas mit diesem Verfahren in ein Plasma überführt werden.

Um ein Gas in den Zustand eines Plasmas zu versetzen wird es durch eine Röhre eines nichtleitenden Materials (hier Keramik) geleitet, die außen von den Windungen einer Spule umschlossen ist. An die Spule wird eine Hochfrequenzspannung im Megahertzbereich angelegt. Innerhalb der Röhre wird so ein sich zeitlich ändernder



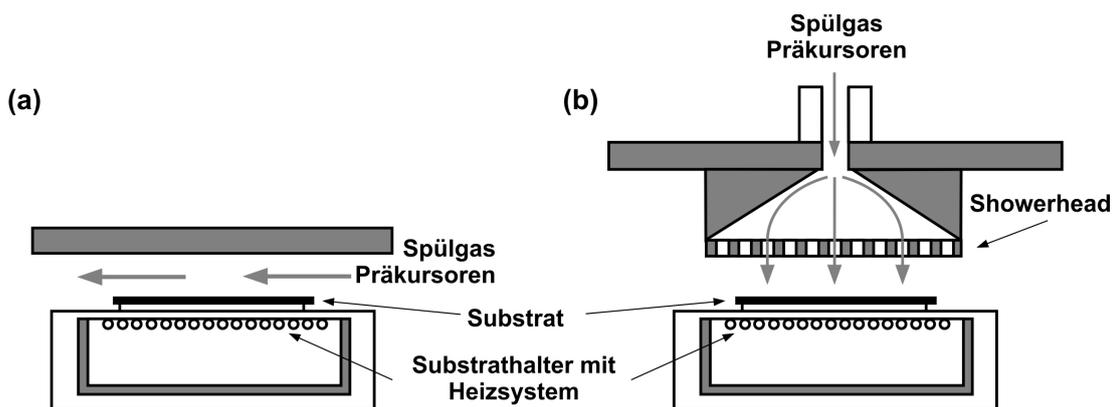
**Abb. 2.3:** Schema eines induktiv gekoppelten Plasmas.

magnetischer Fluss induziert, welcher wiederum ein rotierendes elektrisches Wechselfeld entgegen der Stromrichtung der Spule induziert. Befinden sich kurzzeitig ungebundene Elektronen z.B. durch thermische Anregung in dem Gas, so werden diese entlang der elektrischen Feldlinien beschleunigt. Durch unelastische Stöße (Stoßionisation) mit Atomen bzw. Molekülen des Gases werden weitere Elektronen freigesetzt und molekulare Bindungen getrennt. Der erzeugte Wechselstrom in der elektrodlosen Gasentladung wird durch Anpassung der Wechselspannung der Spule in Resonanz ge-

bracht. Zu diesem Zweck wird die Impedanz des Wechselspannungsgenerators so variiert, dass eine maximale Leistung in das Plasma eingekoppelt wird. Dabei muss die eingekoppelte Leistung ausreichend sein, um Rekombinationen entgegen zu wirken und die Gasentladung aufrecht zu erhalten. [76,77]

Die Verteilung von molekularem, atomarem, ionisiertem Sauerstoff sowie Sauerstoffradikalen ist dabei abhängig von der Plasmaleistung, dem vorherrschenden Druck und vom Abstand zur Plasmaquelle. [78,79]

## 2.1.6 ALD Reaktoren

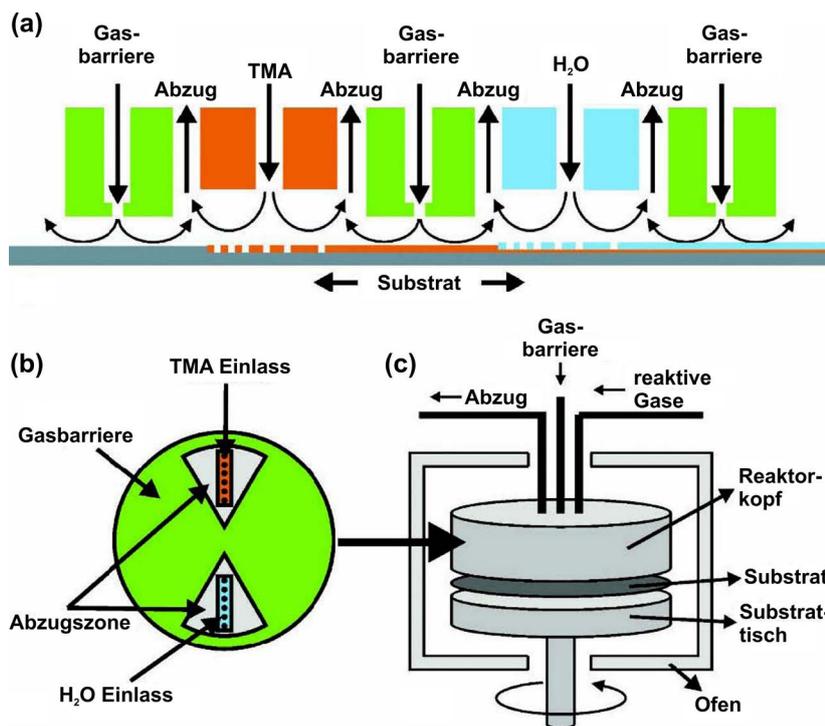


**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung eines (a) Flow-Type Reaktors und eines (b) Showerhead Reaktors. vgl. [80]

## 2 Grundlagen

ALD Reaktoren lassen sich in zwei Grundtypen einteilen. Der erste Typ arbeitet nach dem Prinzip eines vorbeiströmenden Flusses und wird daher „Flow-Type“ (Abb. 2.4a) genannt. Dabei werden Präkursoren, Spül- und Transportgase als laminare Strömung über das Substrat geleitet. Der zweite Typ wird „Showerhead-Type“ (Abb. 2.4b) genannt. Hier strömen Präkursoren und Gase senkrecht auf das Substrat und werden seitlich abgepumpt.

Beide Reaktortypen werden von Atmosphärendruck bis Hochvakuum betrieben. Je nach Anwendungsbereich sind diese mit verschiedenen Ladesystemen ausgestattet. Für eine gleichzeitige Beschichtung mehrerer Substrate in einen Flow-Type-Reaktor können diese zum Beispiel parallel im Strom angeordnet werden. Showerhead-Type-Reaktoren sind meist mit einem Openload- oder Loadlock- bzw. Kassettenladesystem ausgestattet. Beim Openload-System wird die Reaktorkammer geöffnet um das Substrat auszutauschen, während beim Loadlock- und Kassettenladesystem nur der Substrathalter aus der Reaktorkammer fährt.

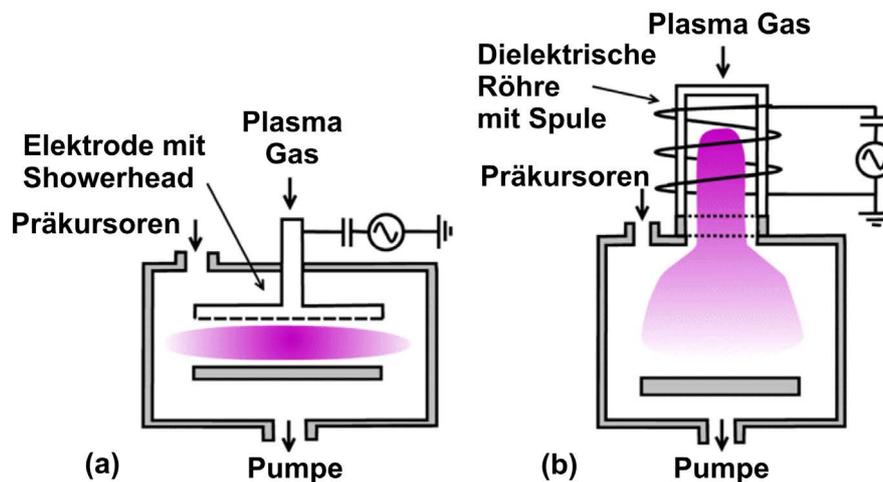


**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung von Flow-Type Reaktoren mit bewegtem Substrathalter. Die Präkursoren TMA und H<sub>2</sub>O sind durch Gasbarrieren getrennt (a) Seitenansicht mit Präkursoren- und Gasflussschema (hin- und herfahrendes Substrat), (b) Ansicht von unten auf den Reaktor Kopf (rotierendes Substrat), (c) gesamte Reaktoransicht (rotierendes Substrat). vgl. [68]

Als Spezialtyp des Flow-Type Reaktors gibt es Systeme mit bewegten Substratträgern (Abb. 2.5), die je nach Aufbau das Substrat zwischen den permanent strömenden Präkursoren, welche durch Spülgase getrennt werden, hin und her fahren. Dazu zählen auch die bereits erwähnten Reaktoren mit rotierenden Substraten.

Flow-Type Reaktoren haben den Vorteil, dass der Präkursor sehr effizient genutzt wird. Das geringe Volumen führt bei diesem System auch zu kurzen Prozessschritten, was die Beschichtungszeit erheblich verringert. Dagegen steht jedoch eine vergleichbar schlechte Homogenität der Schicht.

Im Gegensatz dazu weisen Beschichtungen mit Showerhead-Reaktoren eine gute Homogenität auf. Jedoch wird, wegen des großen Volumens, mehr Zeit für das Spülen der Reaktorkammer benötigt und der Präkursor kann demzufolge auch nicht so effizient genutzt werden. [52,80]



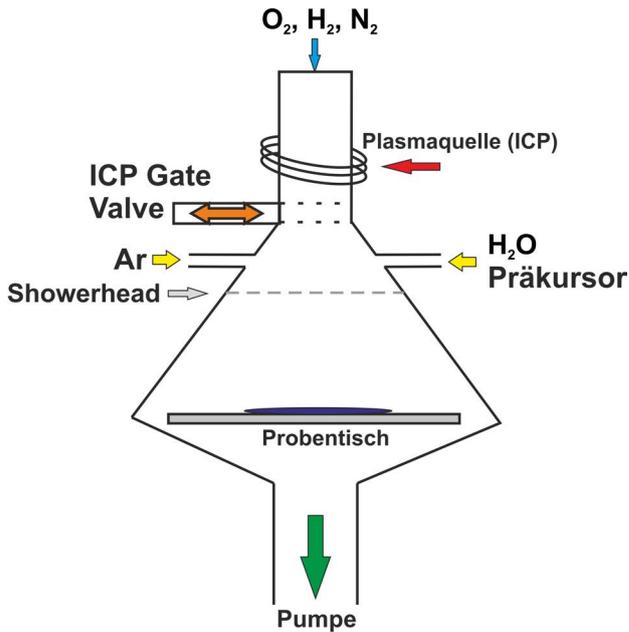
**Abb. 2.6:** Showerhead Reaktoren mit (a) direkter Plasmaquelle und (b) indirekter (remote) Plasmaquelle. vgl. [81, S. 67]

Neben der thermischen besitzen einige Reaktoren auch die Möglichkeit einer plasmagestützten Abscheidung. Das Plasma wird mit einem magnetischen Wechselfeld, welches mit einem Wechselstrom induziert wird, erzeugt. Dabei gibt es zwei Arten von Plasma. Zum einen das direkte Plasma (Abb. 2.6a), was zwischen Substrat bzw. Substrathalter und einer gegenüberliegenden Elektrode erzeugt wird, und zum anderen das indirekte oder „Remote Plasma“ (Abb. 2.6b), bei dem das Gas durch eine Spule strömt, dort Radikale erzeugt werden, und dann auf das Substrat strömt. Der Vorteil des indirekten Plasmas sind weniger erzeugte Defekte durch freie Elektronen, die auf der Oberfläche einschlagen. Nachteilig ist jedoch eine geringere Ionisations-

## 2 Grundlagen

energie im Vergleich zum direkten Plasma, was sich negativ auf eine Abscheidung mit Präkursoren auswirken kann, deren Bindungsenergien sehr hoch sind. [82]

In dieser Arbeit wurde ein kommerzieller Showerhead-Reaktor verwendet, der mit einer Remote-Plasmaquelle ausgestattet ist. Die Plasmaquelle kann bei einer thermischen Abscheidung von dem Rest der Reaktorkammer mit einem einschiebbaren Ventil (ICP Gate Valve) getrennt werden.



Oxford Instruments OpAL<sup>®</sup>

Technische Daten:

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| Temperatur :                | 25-400 °C  |
| Spülgas:                    | Argon  |
| Plasma Gase:                | O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> |
| Gasfluss (Ar):              | 1-500 sccm                                       |
| Gasfluss (O <sub>2</sub> ): | 1-100 sccm                                       |
| Gasfluss (H <sub>2</sub> ): | 1-100 sccm                                       |
| Gasfluss (N <sub>2</sub> ): | 1-50 sccm  |
| Plasmaleistung:             | 1-300W   |
| Dosiszeit min.:             | 10 ms  |
| Druck:                      | 1-1000 mTorr                                     |
| Probentisch:                | Ø 24 cm  |

Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Reaktorkammer.

Als Präkursoren stehen Trimethylaluminium (TMA) und Diethylzink (DEZ) sowie Wasser (H<sub>2</sub>O) zur Verfügung. Der Showerhead, welcher in der Grundkonfiguration eingebaut war, wurde im Verlauf der Prozessuntersuchung ausgebaut, da dieser sich negativ auf plasmagestützte Abscheidungen auswirkte. Bestandteil des Lieferumfanges der Anlage waren Prozessrezepte für die Abscheidung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO sowohl thermisch als auch plasmagestützt. Diese mussten zum Teil grundlegend verändert werden, da die vom Hersteller angegebenen Schichtparameter (Homogenität, Abscheiderate) nicht erreicht werden konnten.



**Abb. 2.8:** Oxford OpAL ALD-Anlage (links) mit geöffnetem Deckel, (rechts) Ansicht der Plasmakammer mit Spule.

## 2.1.7 Prozessparameter

Die Anforderungen an die Prozessparameter bzw. Rezepte sind, wie im Vorfeld schon zum Teil angesprochen, einen möglichst optimalen Ablauf aller Prozessschritte zu gewährleisten, um eine hohe Schichtqualität zu erzielen. Dafür ist es notwendig, die Menge jedes Präkursors während der Dosisschritte in die Reaktorkammer zu leiten, die notwendig ist, sodass eine Sättigung auf der Substratoberfläche eintritt. Um eine Reaktion beider Präkursoren in der Gasphase zu verhindern, müssen dem entsprechend die Spülschritte zwischen den Dosisschritten ausreichend lang sein.

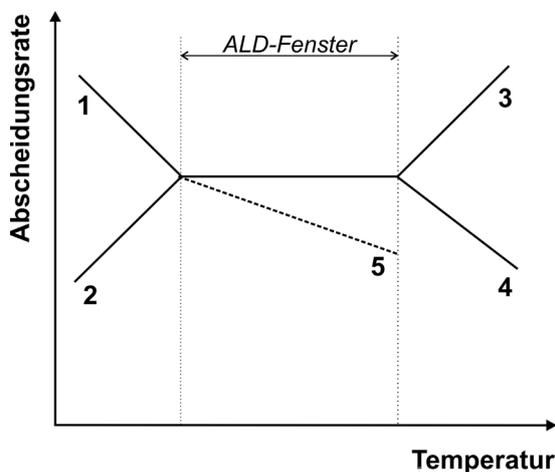
Neben diesen beiden grundlegenden Anforderungen kommt noch der etwas komplexere Punkt des Gasflusses hinzu. Da die Dosisschritte verhältnismäßig kurz (10-200 ms) im Gegensatz zu den Spülschritten (2-5 s) sind, muss der Gasfluss bei der Verteilung der Präkursoren in der Kammer berücksichtigt werden. Ebenso muss dieser ausreichend hoch sein, um die Kammer in annehmbarer Zeit zu spülen. Steigt aber die Höhe des Gasflusses während des Dosisschrittes, so verringert sich durch Verdünnung die Anzahl möglicher Kollisionen der Präkursormoleküle mit dem Substrat, falls eine Erhöhung der eingeleiteten Präkursormenge dieser nicht entgegen wirkt. Da ein möglichst geringer Verbrauch an Präkursormaterial anzustreben ist, muss folglich ein Mittelweg zwischen beiden Anforderungen gefunden werden. Wird

## 2 Grundlagen

der anorganische Präkursor durch ein Plasma ersetzt, so ist hier neben einer ausreichenden Plasmabrenndauer ebenfalls dessen Gasfluss von Bedeutung.

Im Idealfall sollte sich folglich bei einer Erhöhung der Präkursormenge unter Berücksichtigung einer ausreichenden Spülzeit ein Sättigungsverhalten einstellen. Dies trifft jedoch nicht auf alle Präkursoren zu. Steigt die Abscheiderate mit steigender Dosiszeit, so ist dies ein Indiz für eine thermische Zersetzung des Präkursors. Sinkt dagegen die Abscheiderate, so ist zu vermuten, dass der Präkursor ätzend auf die angelagerte Schicht wirkt. Ähnliches gilt für die Spülzeit. Ein Sinken der Abscheiderate bei steigender Spülzeit nach dem ersten Dosisschritt, kann ursächlich in einer Desorption des Präkursors liegen. Ist der zweite Präkursor Wasser und kombinieren die verbliebenen Hydroxylgruppen im Falle einer Dehydroxylation an der Oberfläche nur langsam miteinander, so würde bei langer Spülzeit die Abscheiderate ebenfalls sinken, da mit sinkender Zahl der Hydroxylgruppen auch die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass sich im nächsten Dosisschritt neue Präkursormoleküle anbinden können.

Letzter aber besonders bei der Wahl des Substrats entscheidender Parameter ist die Temperatur. Für jeden Präkursor gibt es ein sogenanntes ALD-Fenster (Abb. 2.9). Bei den meisten zeigt sich dieses durch eine konstante Abscheiderate innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches. Andernfalls steigt oder sinkt diese leicht. Außerhalb dieses Fensters kommt es je nach Präkursor zu unterschiedlichen Effekten, die entweder ein signifikantes Sinken oder Steigen der Abscheiderate bewirken.



**Abb. 2.9:** Temperaturabhängigkeit des ALD-Prozesses. vgl. [52, S. 141]

- 1) mehrere Lagen werden adsorbiert bzw. Kondensation
- 2) Reaktion zu langsam wegen geringer Temperatur → keine Sättigung
- 3) Zersetzung des Präkursors verhindert selbstlimitierendes Wachstum
- 4) Desorption des Präkursors vom Substrat
- 5) leichter Abfall der Abscheiderate innerhalb des ALD-Fensters

Neben unterschiedlichsten Reaktordesigns und Druckbereichen, sind die Pumpleistungen auf Grund verschiedener Zusatzapplikationen und weiteren Faktoren auch bei serienmäßig gefertigten Anlagen individuell verschieden. Dies erfordert eine entsprechende Anpassung der Prozessparameter für jeden neuen Reaktor. Daher müssen für alle Prozesse u.a. das Sättigungsverhalten der Präkursoren und angemessene

Spülzeiten zur Vermeidung von Präkursorreaktionen in der Gasphase bestimmt werden. [52, S. 139-141]

## 2.2 Transparente leitfähige Oxide

Transparente leitfähige Oxide (*engl.* „transparent conductive oxides“, TCO) werden in der Halbleitertechnik als transparente Elektrode u.a. für organische Leuchtdioden (OLEDs), Flüssigkristalldisplays (LCDs), Sensorfelder (Touch Panels) und Dünnschichtsolarzellen verwendet. [55]

Für die Anwendung als transparente Elektrode wird von TCOs eine Transmission im sichtbaren Bereich des Lichts von über 80% gefordert. Daher sollte die Energie der Bandlücke des verwendeten Halbleitermaterials etwa 3 eV betragen um dies zu gewährleisten. Der spezifische Widerstand sollte dabei maximal in der Größenordnung von  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  liegen und die Ladungsträgerkonzentration mehr als  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  betragen. [56]

Als Material für TCOs können sowohl p- als auch n-halbleitende Oxide verwendet werden. Zwar wurden einige p-halbleitende TCOs wie NiO entwickelt, in der Praxis finden sie jedoch keine Anwendung. [83,84,85,86,87] Dagegen gibt es eine Vielzahl von bislang entwickelten n-Halbleiter Materialien, von denen einige derzeit als transparente Elektroden verwendet werden. Es handelt sich dabei meist um binäre Verbindungen wie  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{InO}_3$ ,  $\text{CdO}$  und  $\text{ZnO}$ , da sie leicht herzustellen sind. Schwieriger ist dies bei ternären Verbindungen wie  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  oder  $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ . Daneben gibt es TCO Materialien, die sich aus Kombinationen von binären und ternären Verbindungen zusammensetzen. [88,89,90] Aufgrund der großen Zahl an Variationen können durch die Kontrolle der Stöchiometrie die optischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften entsprechend einem vorgesehenen Anwendungsbereich angepasst werden. [91,92] Viele der Materialien besitzen natürliche Donatoren, die durch Sauerstofffehlstellen sowie Zwischengitteratome generiert werden. Unter optimalen Bedingungen kann so eine freie Ladungsträgerdichte von annähernd  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  erreicht werden. Für die Nutzung als transparente Elektrode ist dies und die damit verbundene Leitfähigkeit jedoch nicht ausreichend [93,94], was eine Dotierung erforderlich macht, um diese weiter zu erhöhen. Von den dotierten halbleitenden Oxiden zeigen  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{ZnO}$  sowie Kombinationen dieser die besten Eigenschaften für die Verwendung als transparentes Elektrodenmaterial. Bislang ist zinndotiertes Indiumoxid (*engl.* „indium-tin-oxide“, ITO) das gebräuchlichste Material. Eine Alternative zu ITO bildet dotiertes Zinkoxid. Der Vergleich verschiedener Dotanden zeigt, dass bei einer Dotierung von Zinkoxid mit Aluminium der geringste spezifische Widerstand erreicht werden kann, der dem von

ITO in der Größenordnung von  $10^{-5} \Omega\text{cm}$  annähernd gleich ist. [56,95] Reines Zinkoxid besitzt bei Raumtemperatur eine Bandlücke von 3,3 eV [96], welche sich in Abhängigkeit zur Dotierung vergrößert. [97] Sowohl die Änderung der Bandlücke als auch die Leitfähigkeit sind dabei nicht ausschließlich von der Dotierung sondern auch von den Herstellungsbedingungen und dem Verfahren abhängig. Beide Faktoren haben Einfluss auf die Struktur und die Zahl der Zwischengitteratome und Sauerstofffehlstellen, die maßgeblich für die elektrischen Eigenschaften verantwortlich sind. [56]

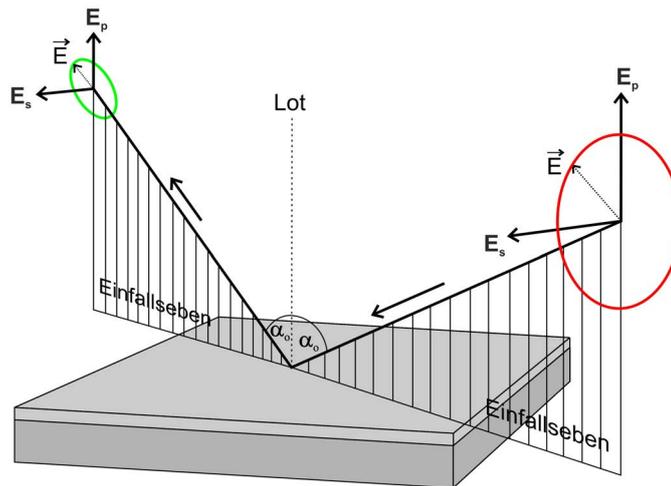
Schichten von aluminiumdotierten Zinkoxid (AZO) können neben dem häufig verwendeten Sputtern auch mit der Atomlagenabscheidung (ALD) hergestellt werden. Dabei besitzen Schichten aus undotiertem Zinkoxid, die mit dem plasma-gestützten ALD-Verfahren abgeschieden wurden, einen sehr hohen spezifischen Widerstand aufgrund einer geringen Zahl an Sauerstofffehlstellen. [41] Daher kommt in der Regel nur das thermische Abscheideverfahren für die Herstellung von AZO-Schichten zur Anwendung.

Diethylzink (DEZ), Trimethylaluminium (TMA) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) werden hier für die Herstellung verwendet. Dabei gibt es drei Möglichkeiten, wie die Reihenfolge der Prozessschritte für eine Dotierung festgelegt werden kann. Entweder kann ein TMA Dosisschritt vor oder nach einem DEZ Dosisschritt, getrennt durch einen Spülschritt, in den normalen Prozessschrittablauf (...DEZ/ $\text{H}_2\text{O}$ /DEZ/ $\text{H}_2\text{O}$ ...) oder ein vollständiger TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  Zyklus zwischen zwei DEZ/ $\text{H}_2\text{O}$  Zyklen eingefügt werden. Für die hier durchgeführten Abscheidungen wurde letztere Variante gewählt. Die Höhe der Dotierung kann dann als Verhältnis des dotierenden TMA bzw. TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  Schrittes bzw. Zyklus zur Anzahl der normalen DEZ/ $\text{H}_2\text{O}$  Zyklen angegeben werden (z.B. 20 Zyklen DEZ/ $\text{H}_2\text{O}$  zwischen einem Zyklus TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  ist eine Dotierung von 1/20). Die reale Dotierung in Mol-% entspricht dabei nicht dem genannten Verhältnis von TMA bzw. TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  zu DEZ/ $\text{H}_2\text{O}$  Zyklen, da dies abhängig von den Prozessbedingungen ist. [98]

Die Leitfähigkeit bzw. der spezifische Widerstand einer durch ALD hergestellten AZO-Schicht ist in erster Linie abhängig von der Höhe der Dotierung und der Temperatur, bei der die Abscheidung durchgeführt wurde. Die Temperatur ist dabei entscheidend für die Zahl der Sauerstofffehlstellen. [99] Die Dotierung beeinflusst neben dem spezifischen Widerstand ebenso die Ladungsträgermobilität. Beide Parameter, Temperatur und Dotierung, müssen für optimale elektrische Eigenschaften aufeinander abgestimmt werden. [100,101]

## 2.3 Mess- und Charakterisierungsmethoden

### 2.3.1 Ellipsometrie



**Abb. 2.10:** Prinzip der ellipsometrischen Messung:

Änderung des Polarisationszustandes einer elektromagnetischen Welle durch Reflexion an einer Oberfläche.  $E_s$  ist die senkrechte und  $E_p$  die parallele Komponente des E-Feldvektors zur Einfallsebene, Polarisationsellipsen (rot, grün) zeigen den Zustand vor und nach Reflexion. vgl. [102, S. 7]

Die Ellipsometrie ist ein optisches Verfahren, mit dessen Hilfe Brechungsindex und Dicke dünner Schichten durch Messung der Änderung des Polarisationszustandes einer elektromagnetischen Welle nach Reflexion an oder Transmission durch diese Schichten bestimmt werden kann.

Wird der Polarisationszustand einer elektromagnetischen Welle in kartesischen Koordinaten beschrieben (Gleichung (2.1)) und breitet diese sich in z-Richtung aus, dann kann sie in zwei sich überlagernde orthogonale Wellen (Gl. (2.2), (2.3)) zerlegt werden, deren E-Feldvektoren entlang der x- und y-Richtung liegen. Da die folgende Betrachtung ortsfest vorgenommen wird, ist die Ortsabhängigkeit der Zustandsvektoren hier nicht berücksichtigt worden.

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_x(t) + \vec{E}_y(t) \quad (2.1)$$

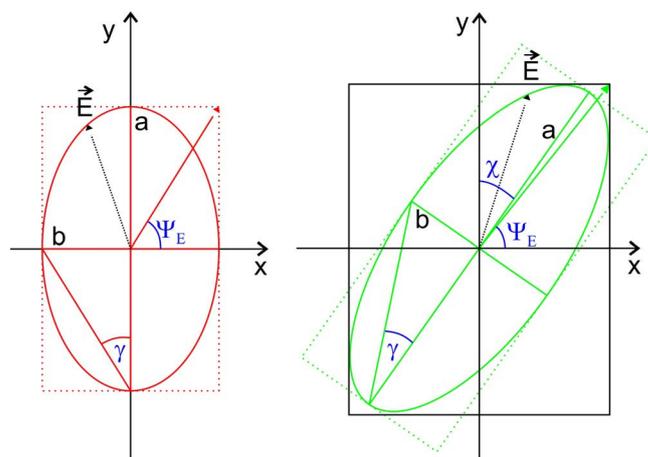
$$\vec{E}_x(t) = \vec{e}_x E_{x0} e^{i\omega t} \quad (2.2)$$

$$\vec{E}_y(t) = \vec{e}_y E_{y0} e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (2.3)$$

## 2 Grundlagen

$E_{x0}$  und  $E_{y0}$  sind die Amplituden der Schwingungen und  $\varphi$  die Phasenverschiebung. Für linear polarisierte Wellen ist  $\varphi = m \cdot \pi$  und für zirkular polarisierte gilt  $\varphi = (2m + 1)\pi/2$  und  $E_{x0} = E_{y0}$ . Ist eine Welle elliptisch polarisiert so darf  $\varphi$  weder die Bedingung der linearen noch der zirkularen Polarisation erfüllen und für die Amplituden gilt  $E_{x0}, E_{y0} \neq 0$ . [103,104, S. 12-13]

Die Änderung des Polarisationszustandes einer Welle durch Reflexion an einer Grenzschicht wird durch mehrere Größen charakterisiert. Ausgehend von einer elliptisch polarisierten eingestrahlten Welle kann es nach einer Reflexion neben einer Änderung der Größe der beiden Halbachsen auch zu einer Drehung gegenüber dem Koordinatensystem kommen (Abb. 2.11). Das Verhältnis der Halbachsen kann durch die Elliptizität  $\gamma$  mit  $\tan \gamma = b/a$  und die Drehung durch den Ellipsenazimut  $\chi$  beschrieben werden. Eine andere Möglichkeit ist die Beschreibung durch das Amplitudenverhältnis  $\tan \Psi_E = E_{y0}/E_{x0}$  und der Phasendifferenz  $\varphi$  der Schwingungskomponenten.



**Abb. 2.11:** Darstellung der charakteristischen Größen eines elliptischen Polarisationszustandes in der xy-Ebene vor (rot) und nach (grün) einer Reflexion an einer Grenzschicht. vgl. [105]

Der durch Sénarmont abgeleitete Zusammenhang der vier Parameter stellt sich wie folgt dar: [105]

$$\cos 2\Psi_E = \cos 2\chi \cdot \cos 2\gamma \quad (2.4)$$

$$\tan \varphi = \frac{\tan 2\gamma}{\tan 2\chi} \quad (2.5)$$

Der Polarisationszustand lässt sich dann durch den komplexen Quotienten der skalaren Teilwellen vollständig beschreiben.

$$\frac{E_y}{E_x} = \frac{E_{y0}}{E_{x0}} \frac{e^{i(\alpha t + \varphi)}}{e^{i\alpha t}} = \tan \Psi_E \cdot e^{i\varphi} \quad (2.6)$$

In der Ellipsometrie werden x- und y-Richtung so gewählt, dass eine parallel  $E_p$  und eine senkrecht  $E_s$  zur Einfallsebene stehen (Abb. 2.10). Für eine Messung der Änderung des Polarisationszustandes wird der Quotient der komplexen Reflexionskoeffizienten  $R_s$  und  $R_p$  verwendet. Diese beschreiben die durch Reflexion an einer Probe hervorgerufene Änderung des senkrechten und parallelen Polarisationszustandes der reflektierten  $E_r$  gegenüber der eingestrahnten  $E_e$  Welle. [106, S. 10-11]

$$E_{r(p,s)} = R_{(p,s)} \cdot E_{e(r,p)} \quad (2.7)$$

Trifft ein Lichtstrahl auf die Grenzfläche eines anderen Medium, teilt sich der Strahl in einen transmittierten und einen reflektierten Anteil.

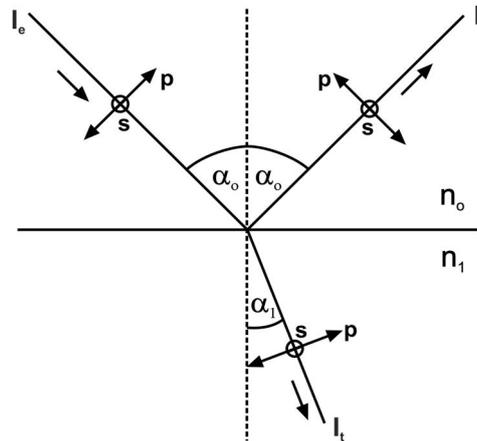


Abb. 2.12: Reflexion und Transmission an Grenzschicht (Ansicht senkrecht auf Einfallsebene). vgl. [104, S. 5]

$$n_0 \sin \alpha_0 = n_1 \sin \alpha_1 \quad (2.8)$$

$$\tilde{n} = n + ik \quad (2.9)$$

Das Brechungsgesetz (2.8) beschreibt dann, unter welchem Winkel der transmittierte Anteil des eintreffenden Strahles gebrochen wird. Dabei wird zur Beschreibung bestimmter Phänomene ein komplexer Brechungsindex (2.9) verwendet. Für absorbierende Medien ist  $k > 0$  und für Dielektrika ist  $k = 0$ . Ist der Brechungsindex  $n_1$  komplex, so ist auch  $\alpha_1$  komplex. [104, S. 4-6]

Bei der Beschreibung der Reflexion und Transmission wird zwischen senkrechter und paralleler Polarisation zur Einfallsebene unterschieden. Dies erfolgt durch die Reflexions-  $r_s$ ,  $r_p$  und Transmissionskoeffizienten  $t_s$ ,  $t_r$ , die gleich den Quotienten aus transmittierter bzw. reflektierter und eingestrahelter komplexer Amplitude  $E$  der glei-

## 2 Grundlagen

---

chen Polarisationsrichtung sind. Sie werden durch die Einfallswinkel- und Brechungswinkel, sowie den Brechungsindizes mit den Fresnel'schen Formeln ausgedrückt:

parallel zur Einfallsebene

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ep}} = \frac{n_1 \cos \alpha_0 - n_0 \cos \alpha_1}{n_1 \cos \alpha_0 + n_0 \cos \alpha_1} = |r_p| e^{i\delta_{rp}} \quad (2.10)$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ep}} = \frac{2n_0 \cos \alpha_0}{n_1 \cos \alpha_0 + n_0 \cos \alpha_1} = |t_p| e^{i\delta_{tp}} \quad (2.11)$$

senkrecht zur Einfallsebene

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{es}} = \frac{n_0 \cos \alpha_0 - n_1 \cos \alpha_1}{n_0 \cos \alpha_0 + n_1 \cos \alpha_1} = |r_s| e^{i\delta_{rs}} \quad (2.12)$$

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{es}} = \frac{2n_0 \cos \alpha_0}{n_0 \cos \alpha_0 + n_1 \cos \alpha_1} = |t_s| e^{i\delta_{ts}} \quad (2.13)$$

$\delta_{rp}$ ,  $\delta_{tp}$ ,  $\delta_{rs}$ ,  $\delta_{ts}$  sind die Phasenverschiebungen zwischen eingestrahelter und reflektierter bzw. transmittierter Amplitude,  $|r_p|$ ,  $|r_s|$ ,  $|t_p|$  und  $|t_s|$  die entsprechenden Amplitudenverhältnisse. Der Verlauf der Reflexionskoeffizienten  $r_s$  und  $r_p$  in Abhängigkeit zum Einfallswinkel zeigt, dass  $r_p$  für nicht absorbierende Stoffe eine Nullstelle bzw. für absorbierende Stoffe ein Minimum besitzt. Bei nicht absorbierenden Stoffen ist bei diesem Winkel der reflektierte Anteil vollständig senkrecht zur Einfallsebene polarisiert. Der Winkel heißt Brewster-Winkel. [104, S. 6-7]

$$\tan \alpha_B = \frac{n_1}{n_0} \quad (2.14)$$

Reflexions-  $\rho$  und Transmissionsgrad  $T$  der Polarisationsrichtungen sind:

$$\rho_p = |r_p|^2 \quad \text{und} \quad \rho_s = |r_s|^2 \quad (2.15)$$

$$T_p = \frac{n_1 \cos \alpha_1}{n_0 \cos \alpha_0} |t_p|^2 \quad \text{und} \quad T_s = \frac{n_1 \cos \alpha_1}{n_0 \cos \alpha_0} |t_s|^2 \quad (2.16)$$

Das komplexe Verhältnis der Fresnel'schen Reflexionskoeffizienten charakterisiert die Änderung des Polarisationszustandes, die durch die Reflexion an der Grenzfläche eines homogenen isotropen Stoffes hervorgerufen wird.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta_{rp} - \delta_{rs})} \quad (2.17)$$

Die Differenz der Phasenverschiebungen  $\Delta$  zwischen eingestrahelter und reflektierter Welle  $\delta_{rp}$ ,  $\delta_{rs}$  ist dann gleich der Differenz der Phasenverschiebungen zwischen p und s polarisierter Teilwelle vor und nach der Reflexion.  $\varphi_{1p}$ ,  $\varphi_{1s}$  sind die Phasen der eingestrahlenen und  $\varphi_{2p}$ ,  $\varphi_{2s}$  die Phasen der reflektierten Teilwellen.

$$\begin{aligned}\Delta &= \delta_{rp} - \delta_{rs} = (\varphi_{2p} - \varphi_{1p}) - (\varphi_{2s} - \varphi_{1p}) \\ &= (\varphi_{2p} - \varphi_{2s}) - (\varphi_{1p} - \varphi_{1s})\end{aligned}\quad (2.18)$$

Das Verhältnis der Änderung der Amplituden von senkrechter und paralleler Polarisationssebe wird durch  $\tan\Psi$  (2.19) angegeben.

$$\tan\Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} = \frac{\frac{|E_{rp}|}{|E_{ep}|}}{\frac{|E_{rs}|}{|E_{es}|}}\quad (2.19)$$

Gleichung (2.17), (2.18) und (2.19) bilden zusammen gefasst die Grundgleichung der Ellipsometrie (2.20). [104, S. 14,107]

$$\rho = \tan\Psi e^{i\Delta}\quad (2.20)$$

Sind Amplituden  $E$  und Phasen  $\varphi$  vor und nach der Reflexion (vgl. Abb. 2.11) bekannt, kann die Änderung des Polarisationszustandes durch die ellipsometrischen Parameter  $\Psi$  und  $\Delta$  beschrieben und durch die Reflexionskoeffizienten berechnet werden. Eine weiterführende Beschreibung zu Schichtmodellen befindet sich im Anhang (Abschn. 7.1).

Die Auswertung der Messung der ellipsometrischen Winkel  $\Delta$  und  $\Psi$  in Abhängigkeit zur Wellenlänge erfolgt durch Iteration der Reflexionskoeffizienten unter Verwendung der entsprechenden Schichtmodelle und Näherungsmodelle des dispersiven Brechungsindex.

Für die Schichtdickenmessungen in dieser Arbeit wurde ein Mikropack SpecEL-2000-VIS Ellipsometer [108] verwendet. Dieses misst in einem Wellenlängenbereich von 450-900 nm (hier 600-900 nm) bei einem Winkel von  $70^\circ$ . Für die Iteration wurde durch den Geräteverantwortlichen eine Sellmeier-Näherung unter Verwendung der mitgelieferten Schichtmodelle eingestellt. Die Messgenauigkeit des Ellipsometers ist mit  $\pm 0,1$  nm durch den Hersteller angegeben.

Ausgehend von Überprüfung der Messgenauigkeit (siehe Anhang, Abschn. 7.2) wird die Messabweichung des Ellipsometers zur realen Schichtdicke auf  $\pm 1$  nm abgeschätzt. Die relative Ungenauigkeit der Messergebnisse verschiedener Schichtdicken zueinander, deren Differenz unter 5 nm liegt, wird mit  $\pm 0,2$  nm angegeben.

### 2.3.2 Transmissions-Spektrometrie

Mit der Transmissions-Spektroskopie können Bandlücken und Elektronenübergängen sowie das Absorptionsverhalten dünner Schichten untersucht werden.

Das Licht einer Quelle mit dem entsprechenden Wellenlängenbereich durchläuft einen Monochromator, danach die Probe und wird von einem Detektor gemessen. In der Regel wird mit einem rotierenden Sektorspiegel nach Durchlaufen des Monochromators ein zweiter Referenzstrahl erzeugt und moduliert, der abwechselnd mit dem Messstrahl den Detektor trifft, um diesen zu kalibrieren. Durch den Vergleich der Intensitäten von Referenz-  $I_0$  und Messstrahl  $I$  wird die Transmission  $T$  der Probe bestimmt. [109, S. 130]

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.21)$$

Um das Transmissionsverhalten einer dünnen Schicht zu untersuchen, muss die Messung gegen das transparente Substrat durchgeführt werden.

Das eingestrahelte Licht teilt sich in drei Komponenten auf, den reflektierten  $R$ , den transmittierten  $T$  und den absorbierten Anteil  $A$  (mit  $R + A + T = 1$ ). Die Minderung der eingestrahelten Intensität  $I_0$  in Abhängigkeit zur Wellenlänge  $\lambda$  ist durch das Absorptionsgesetz gegeben.

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda) \cdot d} \quad (2.22)$$

Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  und die Schichtdicke  $d$  können zur Extinktion  $E(\lambda)$  zusammengefasst werden. [110, S. 61]

$$E(\lambda) = -\alpha(\lambda) \cdot d = -\ln \frac{I}{I_0} = \ln \frac{I_0}{I} = \ln \frac{1}{T} \quad (2.23)$$

Unter Vernachlässigung des reflektierten Anteils ist die Transmission der Schicht ohne das Substrat:

$$\begin{aligned} E_{Schicht} &= E_{Schicht+Substrat} - E_{Substrat} \\ &= \ln \frac{1}{T_{Schi+Sub}} - \ln \frac{1}{T_{Sub}} = \ln \frac{T_{Sub}}{T_{Schi+Sub}} \end{aligned} \quad (2.24)$$

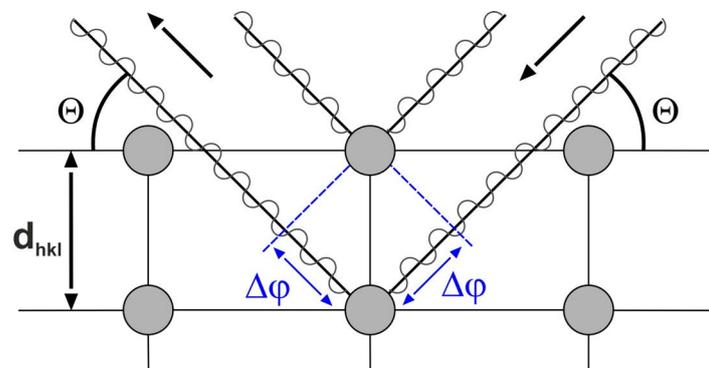
$$T_{Schicht} = e^{E_{Schicht}} = \frac{T_{Substrat}}{T_{Schicht+Substrat}} \quad (2.25)$$

Alle Messungen wurden hier unter Stickstoffatmosphäre auf einem Wellenlängenbereich von 350 bis 800 nm durchgeführt. Als Substrat dient Borosilikatglas.

### 2.3.3 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (*engl.* „X-Ray Diffraction“, XRD) nutzt das Beugungsverhalten elektromagnetischer Strahlung ausreichend kurzer Wellenlänge an Strukturen kondensierter Materie zu deren Charakterisierung.

Das Beugungsverhalten elektromagnetischer Strahlung an Netzebenen eines kristallinen Materials entspricht dem eines Gitters. Um Beugungseffekte beobachten zu können, muss die Wellenlänge  $\lambda$  kleiner als der Abstand der Netzebenen sein. Der Abstand liegt meist zwischen 0,2 und 0,4 nm, welcher dem Wellenlängenbereich der



**Abb. 2.13:** Bragg-Reflexion an einem periodischen Gitter.

Röntgenstrahlung entspricht. Die typische Eindringtiefe ist dabei im Bereich von 1-2  $\mu\text{m}$ . Durch Beobachtung der Beugungseffekte an einem Kristallgitter lässt sich auf dessen Struktur, den Netzebenenabstand bzw. die Gitterkonstanten und die Ausrichtung des Gitters schließen.

Wird monochromatische kohärente Röntgenstrahlung an verschiedenen Netzebenen reflektiert (Abb. 2.13), führt dies zu einer Phasendifferenz aufgrund des Gangunterschiedes  $2\Delta\varphi$ . Überlagern sich beide Wellen, kommt es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz. Welche Art Interferenz dabei auftritt ist abhängig von der eingestrahnten Wellenlänge  $\lambda$ , dem Einfallswinkel  $\Theta$  und dem Abstand  $d_{hkl}$  der Netzebenen. Die Bedingung für konstruktive Interferenz n-ter Ordnung wird durch das Gesetz von Bragg beschrieben. [111, S. 129-130]

$$n\lambda = 2\Delta\varphi = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (2.26)$$

Die Millerschen Indizes (h, k, l) des reziproken Gitters geben die Ausrichtung der Netzebenen an, an denen es zu einer Reflexion kommen kann. Der Netzebenenabstand

## 2 Grundlagen

$d_{hkl}$  mit den Millersche Indizes und den Gitterkonstanten  $a_m$  ist für ein Gitter mit senkrechten Achsen

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{k}{a_2}\right)^2 + \left(\frac{l}{a_3}\right)^2}} \quad (2.27)$$

Für ein kubisches Gitter lässt sich  $d_{hkl}$  vereinfacht ausdrücken und in die Bragg-Gleichung mit den Millerschen Indizes und der Gitterkonstanten  $a$  (mit  $a = b = c$ ) einsetzen.

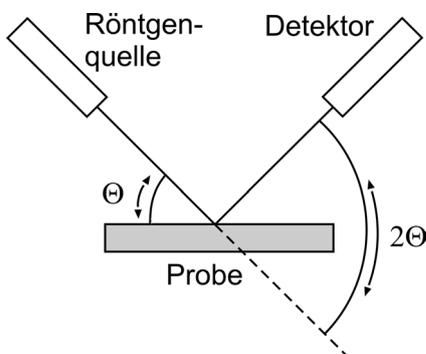
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta = 2 \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \Theta \quad (2.28)$$

$$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 2 \frac{a}{n\lambda} \sin \Theta = \kappa \sin \Theta \quad (2.29)$$

Aus dem Strukturfaktor, welcher ein Maß für das Streuvermögen eines Kristalls darstellt, lässt sich abhängig von dem jeweiligen Bravais-Gitter berechnen, bei welchen Winkeln  $\Theta$  Reflexionen an den durch die Millerschen Indizes gekennzeichneten Netzebenen erlaubt sind. Da die erlaubten Reflexionen nur für die Struktur eines Gitters, nicht aber für verschiedene Gitterkonstanten angegeben sind, müssen die gemessenen Reflexionen normiert werden. [111, S. 132]

$$\frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} = \frac{\kappa^2 \sin^2 \Theta_i}{\kappa^2 \sin^2 \Theta_1} = \frac{\sin^2 \Theta_i}{\sin^2 \Theta_1} \quad (2.30)$$

Durch Abgleichen der erlaubten mit den gemessenen Reflexionen können das Bravais-Gitter und die Millerschen Indizes zu jedem Winkel  $\Theta$  bestimmt werden. Mit Gleichung (2.29) ist es bei bekannter Wellenlänge  $\lambda$  möglich, die Gitterkonstante zu berechnen. [111, S. 133]



**Abb. 2.14:** XRD 2-Theta-Anordnung. vgl. [111, S. 131]

Für die meisten Untersuchungen wird ein  $\Theta$ - $2\Theta$ -Scan verwendet. Ist der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung  $\Theta$  zu Probenoberfläche (siehe Abb. 2.14), dann ist der Detektor in einem Winkel von  $2\Theta$  gegenüber der Einfallsrichtung angeordnet, so dass der Einfallswinkel gleich dem Reflexionswinkel gegenüber der Probenoberfläche entspricht. [111, S. 131]

Die Auswertung der gemessenen winkelabhängigen Reflexionen erfolgt in der Regel durch

Ableichen mit einer Datenbank, womit Struktur, Gitterkonstanten und die Ausrichtung des Kristalls bestimmt werden können. [111, S. 132]

### 2.3.4 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie

Die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (*engl.* Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) ist eine Methode zum Nachweis von oberflächennahen Atomen. Dazu werden Projektilen, meist Wasserstoff- oder Heliumionen, auf eine zu untersuchende Oberfläche geschossen. Durch Messung der Energie der Projektilen nach der Streuung kann daraufhin die Masse des Streuatoms sowie über die Intensität die Konzentration der Streuatome ermittelt werden. [112] Die hierbei verwendete Energie liegt im Bereich von ca. 1 MeV. [113,114]

Auf Grund dieser hohen Energie wirkt die Abschirmung der Kernladung durch die Elektronenhülle nicht mehr. Somit ist eine genaue Beschreibung des Streuprozesses ausschließlich durch die Coulomb-Abstoßung der Atomkerne gegeben. Ein rückgestreutes Projektilion mit der Masse  $M_1$  und der Ausgangsenergie  $E_0$  hat dann in Abhängigkeit zu Streuwinkel  $\Theta$  die Energie  $E_1$ , wobei  $K$  der kinematische Faktor ist. [112]

$$E_1 = E_0 K \left( \frac{M_2}{M_1}, \Theta \right) \quad (2.31)$$

$$K = \left( \frac{\cos \Theta + \sqrt{\left( \frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \Theta}}{1 + \frac{M_2}{M_1}} \right)^2 \quad (2.32)$$

Ist der Streuwinkel  $\Theta$  bekannt bzw. fest, so lässt sich hieraus die Masse  $M_2$  des Oberflächenatoms bestimmen. [112]

Die messbare Streuintensität  $I$  für einen Raumwinkel  $\Delta\Omega$  ist abhängig von dem differentiellen Wirkungsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$ , der Flächendichte  $N$  der in der Oberfläche vorhanden Atome und dem Primärstrom  $I_0$ .

$$I = N \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega I_0 \quad (2.33)$$

## 2 Grundlagen

---

Der differentielle Wirkungsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  ist unter Berücksichtigung der Kernladungszahlen von Projektilionen  $Z_1$  und Oberflächenatom  $Z_2$  sowie der Elementarladung  $e$  genau angegeben. [112]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2 \Theta} \right)^2 \frac{\left[ \left( 1 - \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^2 \sin^2 \Theta \right)^{\frac{1}{2}} + \cos \Theta \right]^2}{\left( 1 - \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^2 \sin^2 \Theta \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.34)$$

Die Massenauflösung ist dabei abhängig von dem Verhältnis der beiden Stoßpartner und umso besser, je näher die Masse des Projektilions bei der Masse des Oberflächenatoms liegt. [112]

$$\text{für } \Theta = 90^\circ \text{ gilt } \frac{M_2}{\Delta M_2} = \frac{E_1}{\Delta E_1} \frac{2 \frac{M_2}{M_1}}{\left( \frac{M_2}{M_1} \right)^2 - 1} \quad (2.35)$$

Eine Auflösung mit Heliumionen von Cu (63) und Ni(58) ist so noch möglich, die Unterscheidung zwischen Chrom, Eisen und Nickel wird jedoch schwierig. [112]

Neben elastischen treten bei der Rückstreuung auch unelastische Stöße auf, insbesondere, wenn Projektilionen tiefer in das Material eindringen und mit den Elektronen wechselwirken. Der so zu berücksichtigende Energieverlust pro Weg bewirkt eine Verringerung der Energie der rückgestreuten Ionen in Abhängigkeit zur Eindringtiefe. Damit ist eine geringe Tiefenauflösung der gemessenen Atome je nach Energieauflösungsvermögen des Detektors möglich. [112]

### 2.3.5 Elektrische Vierpunktmessung

Ein Verfahren zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes einer dünnen Schicht ist die Vierpunktmessung. Dafür werden vier Kontaktspitzen auf der Oberfläche in einer Reihe angeordnet (Abb. 2.15). Über die beiden äußeren wird ein definierter Strom durch die Schicht geleitet, während der Spannungsabfall über den beiden inneren Kontaktspitzen gemessen wird. Durch das Prinzip der Vierleitermessung wird ein Einfluss von Widerständen zwischen Kontaktspitzen und Schicht auf eine Messung verhindert. [115]

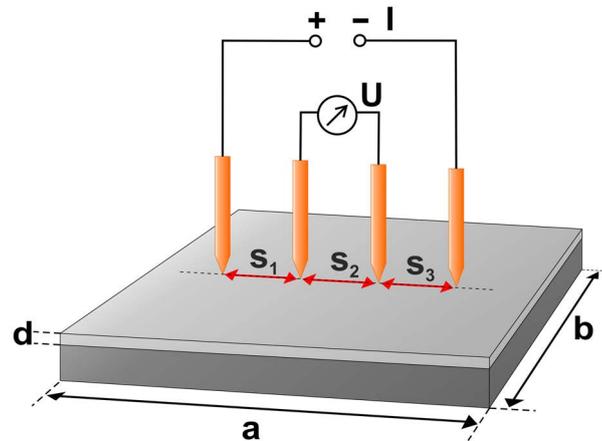


Abb. 2.15: Messanordnung der Kontakte der Vierpunktmethode.

Die Potentialdifferenz eines Dipols auf einer dünnen Schicht mit dem Abstand  $r_1$  ist zwischen zwei Punkten mit dem Abstand  $r_2$  und dem Flächenwiderstand  $\rho_{\square}$  mit dem Strom  $I$  gegeben durch

$$\varphi - \varphi_0 = U = \frac{I \rho_{\square}}{2\pi} \ln \frac{r_1}{r_2} \quad (2.36)$$

Ist der Abstand aller vier Kontakte gleich ( $s_1 = s_2 = s_3$ ), so ist  $r_1/r_2 = 2$  und für den Flächenwiderstand  $\rho_{\square}$  gilt

$$\rho_{\square} = \frac{U}{I} \frac{\pi}{\ln 2} = \frac{U}{I} \cdot 4,5324... \quad (2.37)$$

Abhängig von der Geometrie der Probe kann es zu einer Störung des Potentialfeldes kommen. Dementsprechend muss Gleichung (2.37) durch einen Korrekturfaktor erweitert werden. Für eine rechteckige Probe ist dann das Verhältnis der Kantenlänge ( $a/b$ ) und das Verhältnis der Kantenlänge zum Spitzenabstand ( $b/s$ ) zu beachten.

$$\rho_{\square} = \frac{U}{I} C_1 \quad (2.38)$$

Ist der Spitzenabstand ausreichend klein gegenüber der Kantenlänge ( $b/s > 40$ ), wird der Korrekturfaktor  $C_1 = \pi/\ln 2 \approx 4,5324$  und Gleichung (2.38) entspricht Gleichung (2.37). [116]

Der spezifische Widerstand einer dünnen Schicht ist das Produkt aus Flächenwiderstand und Schichtdicke.

$$\rho = \rho_{\square} \cdot d \cdot C_2 \quad (2.39)$$

## 2 Grundlagen

---

$C_2$  ist hier ein weiterer Korrekturfaktor, der das Verhältnis von Schichtdicke zu Spitzenabstand berücksichtigt und für  $d/s < 0,4$  eins wird. Tabellen zu den Korrekturfaktoren  $C_1$  und  $C_2$  befinden sich im Anhang (siehe Abschn. 7.3).

Sind Probengeometrie und Spitzenabstand so gewählt, dass der Spitzenabstand gegenüber der Kantenlänge klein und gegenüber der Schichtdicke groß ist, werden keine Korrekturfaktoren benötigt. [116]

$$\rho = \rho_{\square} \cdot d = \frac{U}{I} \frac{\pi}{\ln 2} \cdot d \quad (2.40)$$

Die Leitfähigkeit  $\sigma$  ist das Reziproke des spezifischen Widerstandes.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.41)$$

Um den Einfluss von systematischen Fehlern zu verringern erfolgt die Messung des Spannungsabfalls  $U$  bei verschiedenen Stromstärken  $I$ . Der Anstieg einer aufgetragenen Geraden  $U$  über  $I$  ist dann der Widerstand  $R$  ( $R = U/I$ ) und wird über lineare Regression bestimmt. Der relative Fehler des spezifischen Widerstandes ist dann gegeben durch den relativen Fehler der Regression und den relativen Fehler der Schichtdicke:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta d}{d} \quad (2.42)$$

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Anpassung der Prozessparameter

#### 3.1.1 Grundlegendes Vorgehen

Für einen annähernd idealen Prozessablauf und zur Herstellung qualitativ entsprechender ALD-Schichten wurden die Dicke und Homogenität der abgeschiedenen Schichten mittels Ellipsometrie in Abhängigkeit von verschiedenen Dosis-, Spül- und Plasmazeiten (entspricht Dosiszeiten) bestimmt. Aus der Schichtdicke und der Anzahl der Zyklen konnte dann die Abscheiderate (*engl.* „growth per cycle“, GPC) berechnet werden. Grundlage für die Anpassung waren die Prozessrezepte des Anlagenherstellers (siehe Tab. 3.1 und Tab. 3.2), sowie die Vorgaben zur Abscheiderate und Homogenität.

Im Gegensatz zum thermischen ist beim plasma-gestützten Prozess ein zusätzlicher Prozessschritt erforderlich, der für einen konstanten Gasfluss sorgt, bevor die Plasmaquelle eingeschaltet wird. Andernfalls würden Schwankungen im Gasfluss eine stabile Gasentladung verhindern und eine Anpassung der in das Plasma eingekoppelten Leistung stören (vgl. Abschn. 2.1.5).

Vor der genauen Untersuchung von Spül- und Dosiszeiten wurden Abscheidungen mit verschiedenen Kombinationen der Prozessparameter durchgeführt, um abschätzen zu können, in welchen Intervallen sich diese bewegen. Der Argon-Fluss wurde entgegen den Vorgaben des Anlagenherstellers im ersten Spülschritt auf 100 sccm und im zweiten auf 200 sccm eingestellt, da dies eine geringfügige Verbesserung der Homogenität im Laufe der Untersuchungen zeigte. Ebenso wurde für die plasma-gestützten Prozesse ein kontinuierlicher Stickstofffluss (außer bei Schritt 3 und 4) verwendet, um eine Beschichtung der Plasmakammer zu verhindern.

Alle Abscheidungen für die Überprüfung und Anpassung der Spül- und Dosiszeiten wurden bei einer Temperatur von 150°C durchgeführt. Dazu wurden zunächst bei Dosiszeiten im Sättigungsbereich, der nach den vorher durchgeführten Tests abgeschätzt wurde, die mindestens erforderlichen Spülzeiten bestimmt. Dabei zeigte sich eine zu geringe Spülzeit in der Regel durch eine signifikante Änderung der Abscheiderate und einer möglichen Verschlechterung der Homogenität (siehe S. 32). Daraufhin wurden die Dosiszeiten bestimmt, bei der sich ein Sättigungsverhalten einstellte.

Um einen genaueren Wert für die Abscheiderate (GPC) zu erzielen und den Einfluss systematischer Fehler zu verringern, wurden Beschichtungen mit mindestens

### 3 Ergebnisse

---

drei unterschiedlichen Anzahlen an Zyklen (meist 200, 400, 600) durchgeführt. Nach Bestimmung der Schichtdicken wurden diese über der Zyklenzahl aufgetragen. Der mittels linearer Regression bestimmte Anstieg der Geraden gibt dann die Abscheiderate an. Die Geraden sowie die Ergebnisse der Regression sind im Anhang (Abschn. 7.4.) dargestellt.

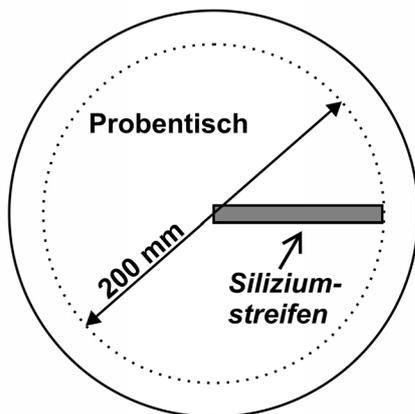


Abb. 3.1: Schema Probenanordnung.

Zur Überprüfung der Spül- und Dosiszeiten wurde bei jeder Abscheidung ein 10 mm breiter und ca. 90-100 mm langer Streifen aus einem Silizium-Wafer auf dem kreisförmigen Probentisch ( $d = 240$  mm) so platziert, dass dieser mit einem Abstand von 20 mm vom Rand bis zur Mitte reichte. Nach Abschluss der Abscheidung wurde ellipsometrisch die Schichtdicke auf den Siliziumstreifen gemessen. Dabei wurde an jedem Punkt im Abstand von einem Millimeter, über die gesamte Länge des Streifens, die Schichtdicke bestimmt.

Aus den etwa 90 Messpunkten wurden der Mittelwert, sowie das Minimum und das Maximum bestimmt. Damit ist es möglich eine Aussage über das radiale Beschichtungsverhalten für einen Wafer mit 200 mm Durchmesser zu treffen. Die Homogenität einer Beschichtung wird hier als Abweichung einer idealen Schichtdickenverteilung angegeben und sollte die durch den Anlagenhersteller angegebenen Werte (vgl. Tab. 3.1 und Tab. 3.2.) nicht überschreiten.

$$\text{Homogenität} = \frac{d_{\text{Max}} - d_{\text{Min}}}{2 \cdot d_{\text{Mittelwert}}} \quad (3.1)$$

Da die hergestellten Schichtdicken abhängig von der Zahl der Zyklen sind, wird hier als Ergebnis die Abscheiderate (GPC) angegeben. Die Zyklenzahl wurde so gewählt, dass etwa 30-35 nm abgeschieden wurden. Für die Untersuchung der Spül- und Dosiszeiten ist lediglich relevant, wie sich Abscheiderate bzw. die Schichtdicke bei konstanter Zyklenzahl ändert. Da die Änderung in der Regel unter 5 nm betrug, kann hier von einer relativen Messgenauigkeit von  $\pm 0,2$  nm ausgegangen werden (vgl. Abschn. 7.2). Die Abweichung der Messpunkte auf dem Siliziumstreifen ist wesentlich größer aufgrund der radialen Inhomogenität der Schichtdicke. Daher wird als Abweichung der Abscheiderate, die aus dem Mittelwert der Messpunkte und der Zyklenzahl bestimmt wurde, die Homogenität entsprechend Gleichung (3.1) angegeben. Eine Verwendung der Standardabweichung des Mittelwertes würde eine radial auftretende Inhomogenität nicht ausreichend berücksichtigen. Der Fehler der Homogenität, wird durch die Standardabweichung des Mittelwertes gegeben. Der für die

Homogenität resultierende Fehler ist jedoch so gering, dass er in den folgenden Diagrammen nicht mehr erkennbar ist. Die Abweichung der Abscheiderate, die mit einer Regressionsgeraden durch die aufgetragenen Schichtdicken über verschiedenen Zyklenzahlen bestimmt wurde, ist durch den Fehler der Regression gegeben, bei der die Messungenauigkeit der Schichtdicke von  $\pm 1$  nm berücksichtigt wurde.

Vor den Beschichtungen wurden die Siliziumstreifen mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. Die native Oxidschicht wurde belassen.

| Prozessschritte               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TMA) thermisch |           | ZnO (DEZ) thermisch |           |
|-------------------------------|--|-----------|---------------------|-----------|
|                               | Zeit [ms]                                      | Ar [sccm] | Zeit [ms]           | Ar [sccm] |
| 1. Dosis (TMA,DEZ)            | 20   | 150       | 50                  | 150       |
| 2. Spülen                     | 3500   | 150       | 2000                | 150       |
| 3. Dosis H <sub>2</sub> O     | 20   | 150       | 20                  | 150       |
| 4. Spülen                     | 4000   | 150       | 5000                | 150       |
| GPC [Å/Zyklus]                | 1,00 ± 0,01                                    |           | 1,80 ± 0,02         |           |
| Temperatur [°C]               | 200-300  |           | 125-200             |           |
| Homogenität                   | < 2% auf Ø 200 mm                              |           | < 3% auf Ø 200 mm   |           |
| <i>ICP Ventil geschlossen</i> |  |           |                     |           |

**Tab. 3.1:** ALD-Prozess- und Schichtparameter des Anlagenherstellers für thermische Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO Abscheidung.

| Prozessschritte         | plasma-gestützt Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TMA) |           |                       | plasma-gestützt ZnO (DEZ) |           |                       |
|-------------------------|--|-----------|-----------------------|---------------------------|-----------|-----------------------|
|                         | Zeit [ms]  | Ar [sccm] | O <sub>2</sub> [sccm] | Zeit [ms]                 | Ar [sccm] | O <sub>2</sub> [sccm] |
| 1. Dosis (TMA,DEZ)      | 20   | 100       | 60                    | 50                        | 100       | 0                     |
| 2. Spülen               | 3500   | 100       | 60                    | 3000                      | 100       | 0                     |
| 3. Gas-Stabilisierung   | 500  | 0         | 60                    | 1500                      | 0         | 60                    |
| 4. Plasma (300W)        | 2000   | 0         | 60                    | 2000                      | 0         | 60                    |
| 5. Spülen               | 800  | 100       | 60                    | 2000                      | 100       | 0                     |
| GPC [Å/Zyklus]          | 1,00 ± 0,01  |           |                       | 1,60 ± 0,02               |           |                       |
| Temperatur [°C]         | 300  |           |                       | 150                       |           |                       |
| Homogenität             | < 2% auf Ø 200 mm                                    |           |                       | < 3% auf Ø 100 mm         |           |                       |
| <i>ICP Ventil offen</i> |  |           |                       |                           |           |                       |

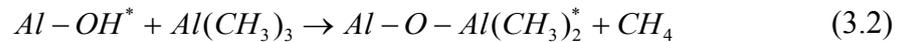
**Tab. 3.2:** ALD-Prozess- und Schichtparameter des Anlagenherstellers für die plasma-gestützte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO Abscheidung.

### 3.1.2 Thermischer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prozess

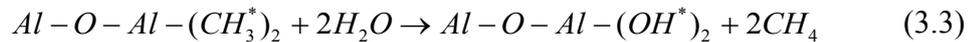
Die Abscheidung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Trimethylaluminium (TMA) und Wasser (H<sub>2</sub>O) mit ALD wurde in der Vergangenheit sehr ausführlich untersucht und gilt in der Literatur als einer der idealen ALD-Prozesse. [39,65,117] Die bei der Abscheidung ablaufenden chemischen Prozesse lassen sich in zwei Reaktionen unterteilen (vgl. Abb. 2.1). Die im ersten Prozessschritt in die Reaktorkammer eingeleiteten TMA-Moleküle reagieren mit den OH-Gruppen der Substratoberfläche und werden unter Abgabe von

### 3 Ergebnisse

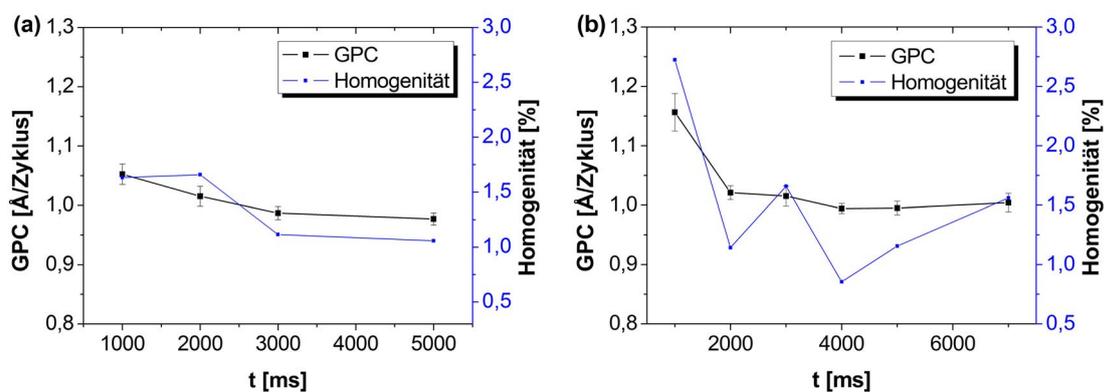
Methan adsorbiert. An der Oberfläche verbleibt Aluminium mit zwei Methylgruppen.



Nach dem Spülen der Kammer erfolgt die Einleitung von H<sub>2</sub>O.



Dieses reagiert mit den Methylgruppen unter erneuter Abgabe von Methan zu Aluminiumoxid, wobei ein OH-Gruppe an der Oberfläche verbleibt und im nächsten Zyklus mit dem TMA reagiert. [118]

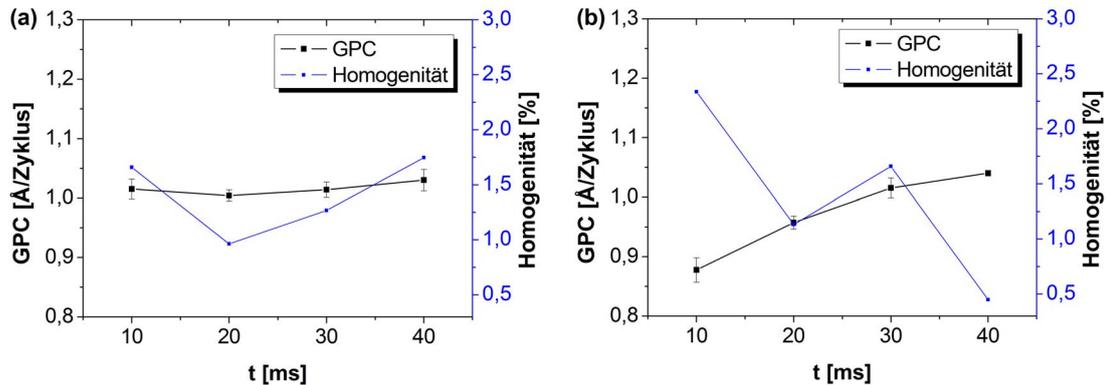


**Abb. 3.2:** Änderung der Abscheiderate zu Länge des Spülschrittes, (a) TMA Spülschritt (2. Schritt), (b) H<sub>2</sub>O Spülschritt (4. Schritt).

Für die Bestimmung der Spül- und Dosiszeiten wurden alle Abscheidungen mit 300 Zyklen durchgeführt und die gemessenen Schichtdicken durch die Anzahl der Zyklen auf die Abscheiderate (GPC) umgerechnet. Die Abscheiderate sowie die Homogenität wurden über der Dosis- bzw. Spülzeit aufgetragen.

Die Abscheiderate in Abhängigkeit zur Länge des H<sub>2</sub>O Spülschrittes (Abb. 3.2b) zeigt im Gegensatz zu der des TMA Spülschrittes (Abb. 3.2a) bei einer Dauer von 1 s einen signifikanten Anstieg und eine Verschlechterung der Homogenität über 2%. An dieser Stelle kommt es zu einer Reaktion von H<sub>2</sub>O Rückständen auf Grund der kurzen Spülzeit mit dem im nächsten Schritt eingeleiteten TMA in der Gasphase (CVD-Effekt). Einen nur leichten Anstieg in der Abscheiderate zeigt sich bei einer geringen Länge des TMA Spülschrittes von einer Sekunde (Abb. 3.2a). Daraus lässt sich schließen, dass 2 s TMA- und 2-4 s H<sub>2</sub>O-Spülzeit ausreichend sind.

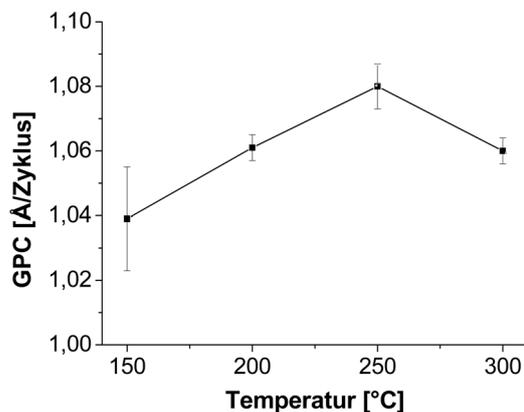
Die über der TMA Dosiszeit (Abb. 3.3a) aufgetragene Abscheiderate zeigt ein Sättigungsverhalten bereits bei 10 ms, da trotz einer weiteren Erhöhung der Dosiszeit, die Abscheiderate nahezu konstant bleibt. Dagegen stellt sich eine Sättigung erst bei einer H<sub>2</sub>O Dosiszeit (Abb. 3.3b) von mindestens 30 ms ein. Der weitere gering-



**Abb. 3.3:** Änderung der Abscheiderate zur Länge des Dosisschrittes, (a) TMA Dosisschritt (1. Schritt), (b) H<sub>2</sub>O Dosisschritt (3. Schritt).

füge Anstieg lässt sich mit dem Einsetzen von CVD-Effekten erklären, da die verwendete Spülzeit nicht mehr ausreichend ist, um die steigende Menge an H<sub>2</sub>O Rückständen zu entfernen.

Die über den Anstieg der Regressionsgeraden (siehe Anhang, Abb. 7.3) bestimmten Abscheideraten über einem Temperaturbereich von 150-300°C zeigen einen annähernd konstanten Wert (Abb. 3.4). Eine Varianz von 0,04 Å/Zyklus in der Abscheiderate bei unterschiedlichen Temperaturen fällt in einen Bereich minimaler üblicher Schwankungen, sodass die Abscheiderate zwischen 150 und 300°C als konstant angesehen werden kann. Die Werte des Y-Achsenabschnittes der Regressionsgeraden liegen im Bereich von -0,1 bis -0,7 nm. Dieser Wert gibt an, dass bis zu 0,7

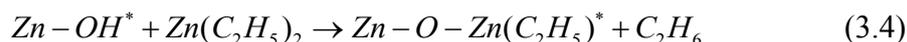


**Abb. 3.4:** Abscheiderate in Abhängigkeit zur Temperatur (thermisch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

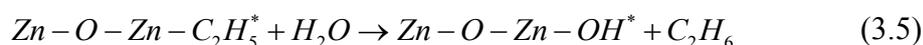
nm weniger abgeschieden wurden, als aus der Abscheiderate und der Zyklenzahl hervor geht. Dem zur Folge werden bis zu 7 Zyklen benötigt, bis ein Schichtwachstum einsetzt. Eine eindeutige Aussage ist hier jedoch nicht möglich, da diese Werte extrem fehlerbehaftet sind. Sie erklären jedoch die minimale Differenz zwischen den Abscheideraten der Dosis- (Abb. 3.2) und Spülzeitkurven (Abb. 3.3), da bei diesen die Abscheiderate lediglich aus einer Beschichtung errechnet wurde.

#### 3.1.3 Thermischer ZnO Prozess

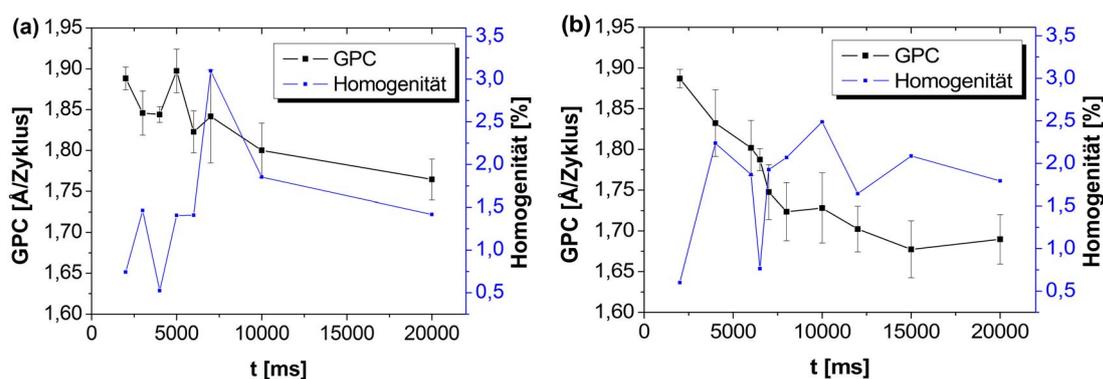
Ähnlich der thermischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Abscheidung reagiert im ersten Prozessschritt Diethylzink (DEZ) mit der OH-Gruppe der Substratoberfläche. Unter Abgabe von Ethan werden die Diethylzinkmoleküle adsorbiert. Dabei verbleibt eine Ethylgruppe auf der Oberfläche.



Nach dem Spülschritt folgt die Einleitung von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Unter erneuter Abgabe von Ethan reagiert dieses mit der aktiven Ethylgruppe zu Zinkoxid.



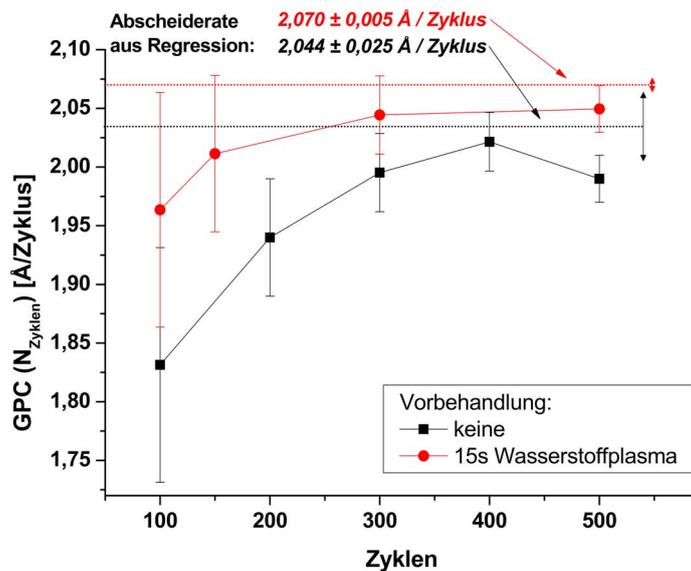
Die an das Zinkoxid angebundene OH-Gruppe sorgt im nächsten Zyklus für eine erneute Anbindung von Diethylzink. [119]



**Abb. 3.5:** Änderung der Abscheiderate zur Länge des Spülschrittes, (a) DEZ Spülschritt (2. Schritt), (b)  $\text{H}_2\text{O}$  Spülschritt (4. Schritt).

Die Spül- und Dosiszeiten wurden mittels Abscheidungen von 150 Zyklen und der Umrechnung der gemessenen Schichtdicken auf die Abscheiderate (GPC) bestimmt. Sowohl der DEZ als auch der  $\text{H}_2\text{O}$  Spülschritt (Abb. 3.5) zeigen mit zunehmender Länge eine stetige Abnahme der Abscheiderate. Ein annähernd konstantes Niveau wird beim  $\text{H}_2\text{O}$  Spülschritt erst bei Zeiten über 10 s erreicht, wobei die Abscheiderate zur DEZ Spülzeit ebenfalls über 10 s nur noch geringfügig sinkt. Die Homogenität bleibt dabei wie gefordert in allen Fällen unter 3%. Unter Berücksichtigung der Angabe der Abscheiderate (vgl. Tab. 3.1) mit  $1,8 \text{ \AA}/\text{Zyklus}$  wäre eine DEZ Spülzeit von mindestens 10 s und eine  $\text{H}_2\text{O}$  Spülzeit von mindestens 7 s erforderlich, um diese zu erreichen.

Für eine genaue Bestimmung der Abscheiderate wurden Schichten mit 100 bis 500 Zyklen deponiert. Aus den aufgetragenen Schichtdicken über die Anzahl der



**Abb. 3.6:** Abscheiderate aus jeweiliger Schichtdicke und Zahl der Zyklen nach separater Abscheidung über steigende Zyklenanzahl (thermisch ZnO).

Schichtdicken durch die Anzahl der Zyklen die jeweilige Abscheiderate berechnet. Wird diese über die Zyklenanzahl aufgetragen (Abb. 3.6), so ist zu erkennen, dass sich die Abscheiderate mit zunehmender Zyklenanzahl einem Grenzwert annähert, der im Vergleich zu den festgestellten Abscheideraten beim Ermitteln der Spülzeiten (Abb. 3.5) zum Teil wesentlich höher ist und geringfügig unter dem Ergebnis der Regression liegt.

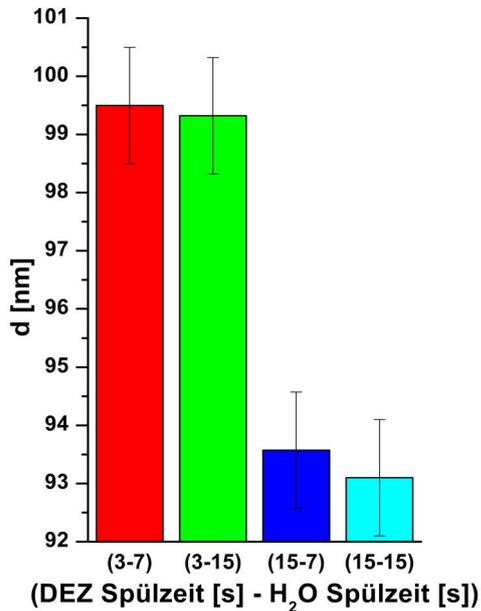
Da aus dem Ergebnis der Regression ebenfalls hervor geht, dass ca. 1,8 nm weniger abgeschieden wurden, als nach der Abscheiderate zu erwarten war, wurden so bei einer Rate von 0,2 nm/Zyklus etwa 9 Zyklen benötigt, bis ein Schichtwachstum einsetzte. Dieser Umstand in Kombination mit einer Anzahl von nur 150 Zyklen führt dazu, dass die Abscheideraten bei der Überprüfung der Spülzeiten im Vergleich zu der aus der Regression ermittelten diese große Differenz aufzeigen.

Zwar erklärt dies eine Verschiebung der Spülzeitkurven auf eine niedrigere Abscheiderate, jedoch nicht den stetigen Abfall der Raten bei steigenden Spülzeiten. Um den Einfluss der Zyklenzahl bis zum Beginn des Schichtwachstums zu minimieren, wurden für vier verschiedene Kombinationen aus DEZ- und H<sub>2</sub>O-Spülzeit 500 Zyklen abgeschieden (Abb. 3.7). Das Ergebnis zeigt einen signifikanten Abfall der Schichtdicke von ca. 6 nm, sobald eine lange DEZ-Spülzeit verwendet wird. Dagegen hat eine lange H<sub>2</sub>O-Spülzeit keinen merklichen Einfluss.

Zur Feststellung, ob der Grund für die Differenz in der Schichtdicke (Abb. 3.7) bei langer DEZ-Spülzeit in einer erhöhten Anzahl von Zyklen besteht, die notwendig

Zyklen wurde durch lineare Regression (siehe Anhang, Abb. 7.7) die Abscheiderate mit  $(2,044 \pm 0,025) \text{ \AA}/\text{Zyklus}$  aus dem Anstieg der Geraden bestimmt. Der Wert des Y-Achsenabschnittes ergab dabei  $(-18,6 \pm 8,4) \text{ \AA}$ . Für eine bessere Darstellung der Ursache der vergleichsweise hohen Differenz zwischen den Abscheideraten der Spülzeitkurven (Abb. 3.5) und denen der linearen Regression (Abb. 7.7), wurde aus jeder Abscheidung mit Division der gemessenen

### 3 Ergebnisse

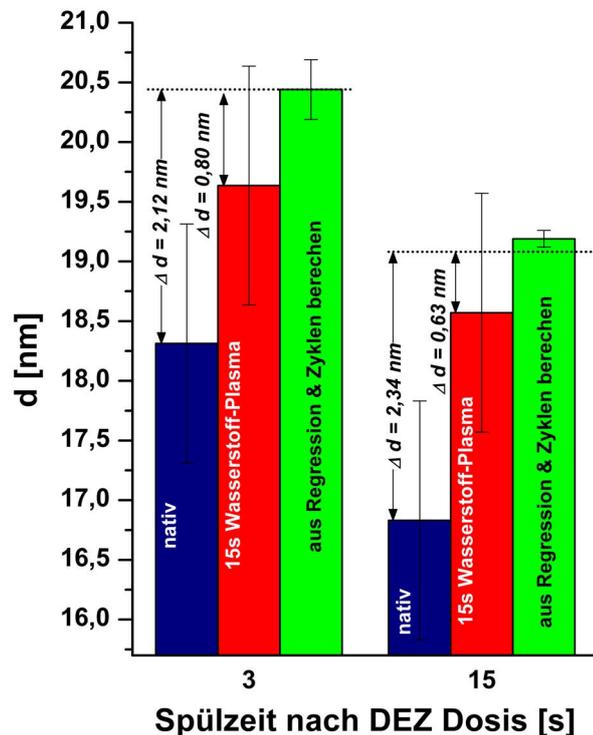


**Abb. 3.7:** Schichtdicke nach 500 Zyklen mit unterschiedlichen Kombinationen von DEZ- und H<sub>2</sub>O-Spülzeitlängen.

Eine mögliche Ursache für das Sinken der Abscheiderate bei langer DEZ-Spülzeit besteht darin, dass im Temperaturbereich von 127-277°C Zink-Atome von der Oberfläche desorbieren. Zwar bezieht sich dieses Verhalten auf von einem Siliziumsubstrat adsorbierte DEZ-Moleküle, jedoch ist ein ähnliches Verhalten auch bei auf einer Zinkoxidoberfläche adsorbierten DEZ-Molekülen anzunehmen. Durch eine lange Spülzeit können somit mehr DEZ-Moleküle desorbieren, was zu einem Sinken der Abscheiderate führt. [120,121]

Um die Zahl der Zyklen zu minimieren bis ein Schichtwachstum einsetzt, wurde das Substrat vor Be-

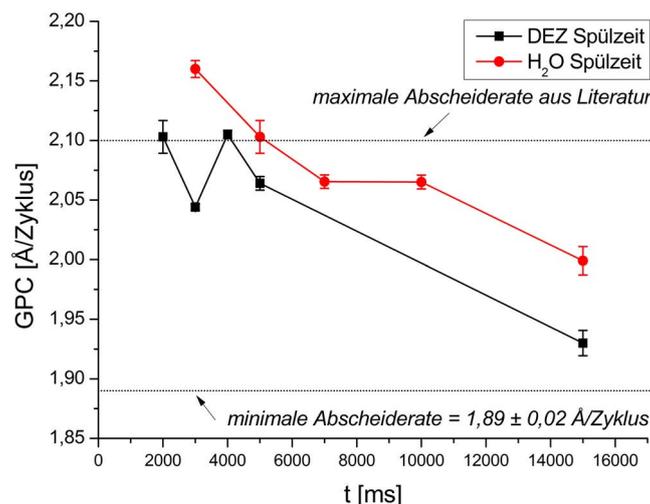
ist, bis ein Schichtwachstum einsetzt, oder die Abscheiderate dabei sinkt, wurden für 3 s und 15 s DEZ-Spülzeit bei unterschiedlichen Zyklenzahlen Abscheidungen durchgeführt und mittels linearer Regression deren Raten bestimmt. Da die Ergebnisse bezüglich des Y-Achsenabschnittes zum Teil extrem große Fehler aufwiesen, wurden Schichten mit nur 100 Zyklen für 3 s und 15 s DEZ-Spülzeit abgeschieden, weil sich hier ein möglicher Einfluss auf einen verzögerten Beginn des Schichtwachstums am deutlichsten zeigt (Abb. 3.8). Der Vergleich zwischen den gemessenen und den über Regression ermittelten Abscheideraten und der Zyklenzahl berechneten Schichtdicken zeigt in beiden Fällen eine Differenz von annähernd 2 nm.



**Abb. 3.8:** ZnO-Schichtdicke nach 100 Zyklen ohne und mit Wasserstoff-Plasma Vorbehandlung sowie errechneter Schichtdicke aus Regression.

ginn der Abscheidung 15 s einem Wasserstoff-Remoteplasma mit 300 W ausgesetzt. Dabei zeigte sich, dass die gemessene Schichtdicke nach 100 Zyklen sowohl bei kurzer als auch bei langer DEZ-Spülzeit im Vergleich zu Beschichtungen auf unbehandelten Substraten deutlich anstieg (Abb. 3.8). Werden die jeweils aus den Schichtdicken berechneten Abscheideraten für unterschiedliche Zyklenzahlen, welche vor der Beschichtung einem Wasserstoffplasma ausgesetzt waren, über diese aufgetragen, so ist eine deutliche Annäherung der Kurve an die aus der Regression ermittelte Abscheiderate festzustellen (Abb. 3.6). Der geringe Anstieg der Abscheiderate im Vergleich zu den Ergebnissen aus den unbehandelten Beschichtungen von 2,044 auf 2,070 Å/Zyklus liegt dabei im Bereich von regulären minimalen Schwankungen in der Abscheiderate und kann vernachlässigt werden. In den unterschiedlich großen Fehlerbereichen beider Regressionen zeigt sich dagegen, dass eine Wasserstoffplasma-Vorbehandlung zu wesentlich genaueren Ergebnissen führte.

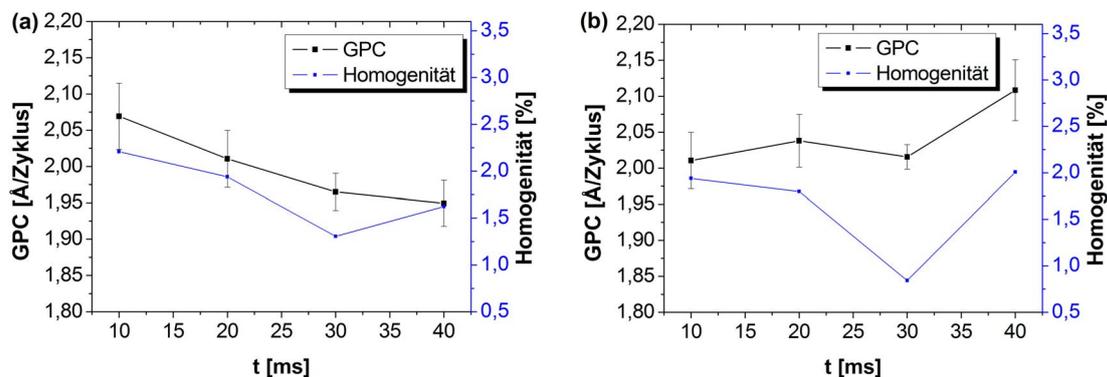
Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurde zur Überprüfung ausreichender DEZ- und H<sub>2</sub>O-Spülzeiten sowie den Dosiszeiten eine Wasserstoffplasma-Vorbehandlung verwendet. Des Weiteren wurden die Abscheideraten für unterschiedliche Spülzeiten durch Regression der Schichtdicken über verschiedenen Zyklenzahlen bestimmt (siehe Anhang, Abb. 7.8 und Abb. 7.9). Dabei zeigt der Verlauf der Abscheiderate zur H<sub>2</sub>O-Spülzeit (Abb. 3.9) im Bereich von 3 bis 7 s einen Abfall der Rate und bleibt dann bis 10 s konstant. Die Rate der DEZ-Spülzeit variiert im Bereich von 2 bis 5 s zwischen 2,05 und 2,10 Å/Zyklus und sinkt bei 15 s auf 1,93 Å/Zyklus. Die Rate bei 15 s H<sub>2</sub>O-Spülzeit sinkt dagegen nur auf 1,99 Å/Zyklus. Die geringste Abscheiderate wurde mit einer Spülzeit von jeweils 15 s mit 1,89 Å/Zyklus bestimmt. Ausgehend von einer zunehmenden Desorption von DEZ-Molekülen mit



**Abb. 3.9:** Änderung der mittels Regression ermittelten Abscheiderate über DEZ- und H<sub>2</sub>O-Spülzeit..

zunehmender DEZ-Spülzeit und der Variation der Abscheiderate im Bereich von 2-5s zwischen 2,05 und 2,10 Å/Zyklus sowie einer üblichen geringfügigen Variation der Rate, kann hier von einem stabilen Zustand ausgegangen werden, da kein signifikanter Abfall der Rate in diesem Bereich festzustellen ist und somit auch keine CVD-Effekte auf Grund zu geringer Spülzeit Einfluss auf die Abscheiderate nehmen. Dem zur Folge ist eine

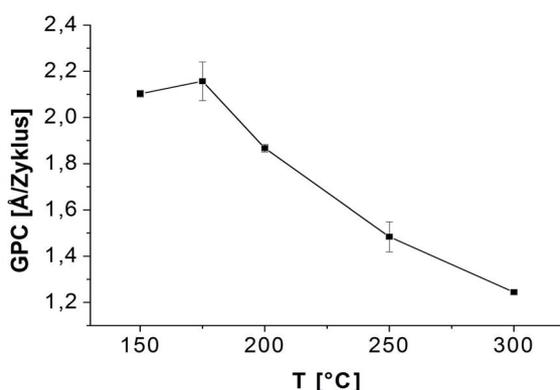
### 3 Ergebnisse



**Abb. 3.10:** Änderung der Abscheiderate zur Länge des Dosisschrittes, (a) DEZ Dosisschritt (1. Schritt), (b) H<sub>2</sub>O Dosisschritt (3. Schritt).

DEZ-Spülzeit von 2 s bereits ausreichend. Der Verlauf der Abscheiderate zur H<sub>2</sub>O-Spülzeit zeigt kein eindeutiges Verhalten (Abb. 3.9). Berücksichtigt man die Schwankungsbereiche der DEZ-Spülzeit-Kurve ist es möglich abzuschätzen, dass mindestens 5 s Spülzeit erforderlich sind. Die in der Literatur angegebenen Abscheideraten von 1,75-2,10 Å/Zyklus [119] bzw. 2,06 Å/Zyklus [122] bestätigen diese Abschätzung.

Zur Untersuchung des Sättigungsverhaltens wurden nach einer Wasserstoffplasma-Vorbehandlung 150 Zyklen abgeschieden und die Abscheiderate berechnet (Abb. 3.10). Diese ist geringfügig kleiner, als die durch Regression bestimmte, was aber in diesem Fall vernachlässigt werden kann. Die Abscheiderate bezüglich der DEZ-Dosiszeit sinkt mit zunehmender Dosiszeit. Von einem ätzenden Verhalten der Diethylzink-Moleküle ist jedoch nicht auszugehen, da in der Literatur hierzu keine Hinweise zu finden sind. Es ist eher anzunehmen, dass eine geringfügige räumliche Störung (siehe Abschnitt 2.1.1) bei der Adsorption einsetzt, die eine Verringerung der Abscheiderate bewirkt. Die H<sub>2</sub>O-Dosis-Kurve zeigt dagegen ein gesättigtes Verhalten zwischen 10 und 30 ms. Der Anstieg in der Abscheiderate bei 40 ms ist ein Indiz für eine nicht ausreichende Spülzeit und dem daraus folgenden Einsetzen von CVD-Effekten.



**Abb. 3.11:** Abscheiderate in Abhängigkeit zur Temperatur (thermisch ZnO).

Das Verhalten der mit Regressionsgeraden (siehe Anhang, Abb. 7.4) bestimmten Abscheideraten zur Temperatur zeigt einen linearen Verlauf bis 175°C und fällt dann stark ab (Abb. 3.11). Die aus der Regression erhaltenen Werte für den Y-Achsenabschnitt

weisen ein weites Spektrum von ca. 0,1 bis 5 nm mit großem Fehler auf, wobei ein temperaturabhängiges Verhalten nicht zu erkennen ist. Demzufolge kann der Abfall der Abscheiderate nicht in einer Erhöhung der Zyklenzahl bis zum Beginn des Schichtwachstums begründet werden, sondern ist wahrscheinlich auf einen Anstieg der Desorption von DEZ-Moleküle sowie einer thermischen Zersetzung des Präkursors zurückzuführen, die bei Temperaturen über 177°C einsetzt. [120,121]

### 3.1.4 Plasma-gestützter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prozess

Im Gegensatz zu den thermischen Prozessen wird der Sauerstoff-Donator Wasser im plasma-gestützten ALD-Prozess durch Sauerstoffradikale bzw. Ionen ersetzt. Diese werden durch ein indirektes induktiv gekoppeltes Plasma generiert. Im ersten Prozessschritt werden die TMA-Moleküle, wie beim thermischen Verfahren, von der Substratoberfläche unter Abgabe von Methan adsorbiert wie in der Reaktionsgleichung (3.2) angegeben. Nach dem Spülschritt folgt ein Gas-Stabilisierungsschritt, damit sich nach Einschalten der Plasmaquelle in möglichst kurzer Zeit ein stabiler Plasmafluss einstellen kann. Entgegen der Reaktion der Methylgruppen mit H<sub>2</sub>O werden bei der Reaktion mit Sauerstoffradikalen neben Methan auch Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser generiert. [123]

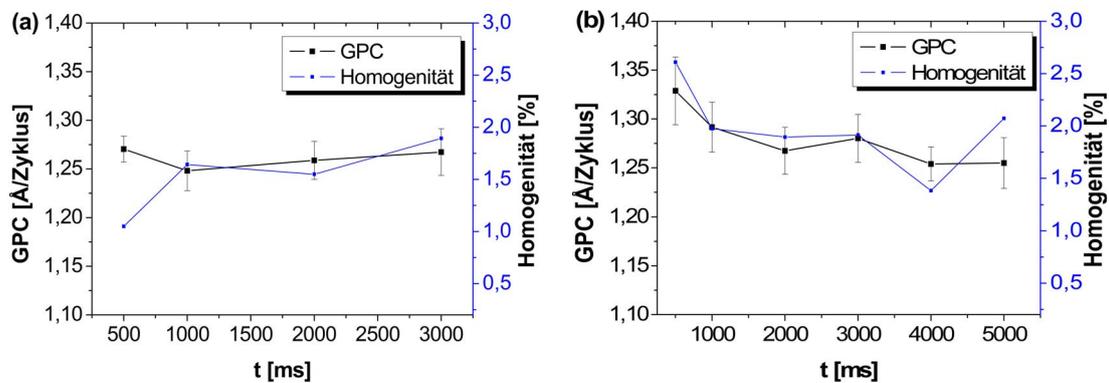
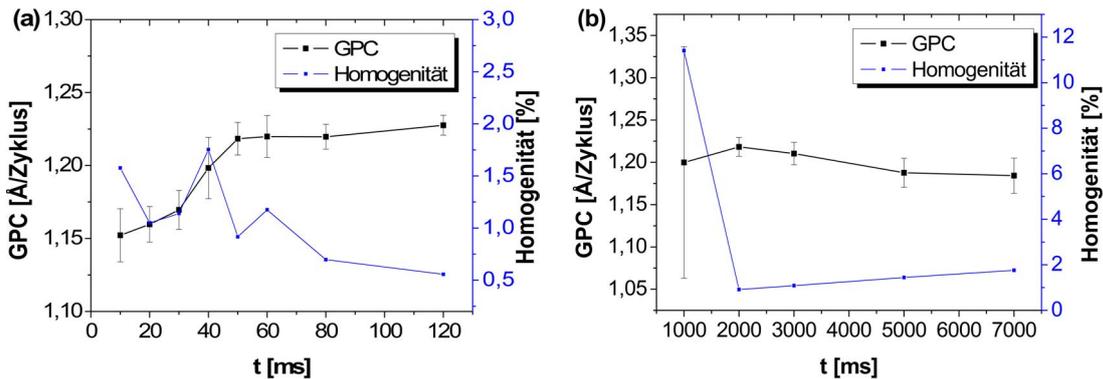


Abb. 3.12: Änderung der Abscheiderate zu Länge des Spülschrittes, (a) TMA Spülschritt (2. Schritt), (b) O<sub>2</sub>-Plasma Spülschritt (5. Schritt).

Da molekularer Sauerstoff in der Regel nicht mit TMA reagiert, wurde in den ursprünglichen Rezepten des Anlagenherstellers ein konstanter Sauerstofffluss durch die Plasmakammer eingestellt. [123] Dieser wurde, wie bereits erwähnt, durch einen Stickstofffluss ersetzt, ausgenommen vom Gasstabilisierungs- und Plasmaschritt, da eine geringfügige Verschlechterung der Homogenität in den Voruntersuchungen festgestellt wurde.

### 3 Ergebnisse

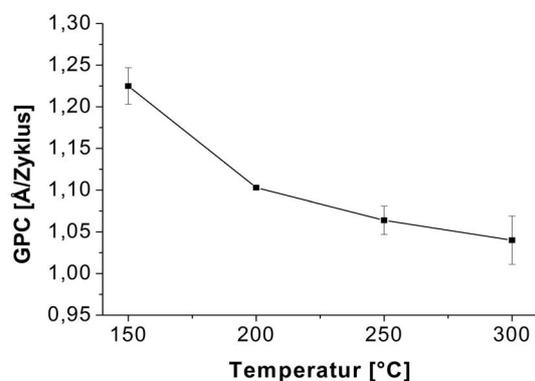
Für die Überprüfung einer ausreichenden Spülzeit wurden 300 Zyklen abgeschlossen. Der Verlauf der berechneten Abscheiderate über die Länge des TMA-Spülschrittes (Abb. 3.12a) zeigt mit zunehmender Zeit keine signifikante Änderung. Die Homogenität bleibt dabei unter 2%. Da im Vergleich zum thermischen Verfahren zwischen TMA-Spülschritt und O<sub>2</sub>-Plasmaschritt ein Gasstabilisierungsschritt (~1,5 s) eingesetzt wurde, wirkt dieser wie eine Verlängerung der Spülzeit.



**Abb. 3.13:** Änderung der Abscheiderate zur Länge des Dosis- bzw. Plasmaschrittes, (a) TMA Dosis-schritt (1. Schritt), (b) O<sub>2</sub>-Plasmaschritt (3. Schritt).

Da bei der Gasstabilisierung jedoch nicht die Präkursorleitung gespült wird, wurde der TMA-Spülschritt auf 2 s eingestellt. Neben einer deutlichen Verschlechterung der Homogenität auf etwa 2,5% ist ein geringer aber merklicher Anstieg der Abscheiderate bei einer O<sub>2</sub>-Plasma-Spülzeit (Abb. 3.12b) von 500 ms zu verzeichnen. Zwar geht aus dem zeitlichen Verlauf hervor, dass bereits bei 1 s Spülzeit ein stabiles Niveau erreicht ist, um Einflüsse etwaiger Schwankungen zu verhindern, wurden 2 s O<sub>2</sub>-Plasma-Spülzeit als vorteilhafter erachtet.

Die Auftragung der Abscheiderate über die TMA-Dosiszeit (Abb. 3.13a) zeigt ein eindeutiges Sättigungsverhalten ab 50 ms. Im Gegensatz zur O<sub>2</sub>-Plasma-Kurve (Abb. 3.13b) bleibt die Homogenität hier auch im ungesättigten Bereich unter 2%.



**Abb. 3.14:** Abscheiderate in Abhängigkeit zur Temperatur (plasma-gestützt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Auf die Abscheiderate hat ein zu kurzer Plasmaschritt keinen signifikanten Einfluss. Dagegen verschlechtert sich die Homogenität im Falle von nur 1 s O<sub>2</sub>-Plasmaszeit auf 11%, da sich erst ab 2 s eine Sättigung im äußeren Bereich eines 200 mm Wafers einstellt. Der O<sub>2</sub>-Fluss (10-100 sccm) während des Plasmaschrittes hat keinen

signifikanten Einfluss auf Abscheiderate und Homogenität.

Die aus der linearen Regression (siehe Anhang, Abb. 7.5) bestimmten Abscheideraten in Abhängigkeit zur Temperatur (Abb. 3.14) sinkt von 1,22 Å/Zyklus bei 150°C auf 1,05 Å/Zyklus bei 300°C kontinuierlich ab. Zum Vergleich stagniert die Abscheiderate des thermischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prozesse für den gleichen Temperaturbereich bei ca. 1,05 Å/Zyklus. Ein eindeutig verzögertes Einsetzen des Schichtwachstumes war hier nicht zu erkennen.

### 3.1.5 Plasma-gestützter ZnO Prozess

Im Vergleich zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD-Prozessen sind die ZnO Prozesse, insbesondere die plasma-gestützten, in der Literatur nicht sehr ausführlich behandelt. Dementsprechend wurden keine Dokumentationen gefunden, die eine Untersuchung der chemischen Abläufe während des plasma-gestützten ZnO Prozesses wie im Falle von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschreiben.

Ausgehend von dem ersten Prozessschritt, in dem sich Diethylzink (DEZ) unter Abgaben von Ethan an die Substratoberflächen bindet, können, nach Spülung der Reaktorkammer und einem Gasstabilisierungsschritt, die Vorgänge während des Plasma-Schrittes als äquivalent zum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prozess beschrieben werden. Dies bedeutet, dass die Sauerstoffradikale nach Reaktion mit Ethylgruppen der adsorbierten Diethylzinkmoleküle sich an die Zink-Atome binden und dabei Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser sowie Methan und Ethan freigesetzt werden. [123]

Da es bei DEZ im Gegensatz zum TMA zu einer Reaktion mit molekularem Sauerstoff kommt, kann dieser nicht unter konstantem O<sub>2</sub>-Gasfluss betrieben werden. Daher wurde, wie im plasma-gestützten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Prozess, abgesehen von Gasstabilisierungs- und Plasmaschritt, Stickstoff verwendet, um die Plasmakammer zu spülen.

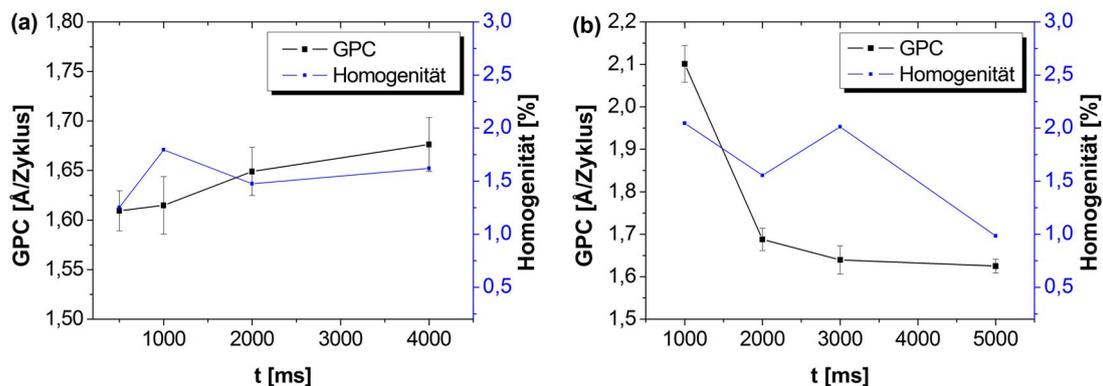


Abb. 3.15: Änderung der Abscheiderate zu Länge des Spülschrittes, (a) DEZ Spülschritt (2. Schritt), (b) O<sub>2</sub>-Plasma Spülschritt (5. Schritt).

### 3 Ergebnisse

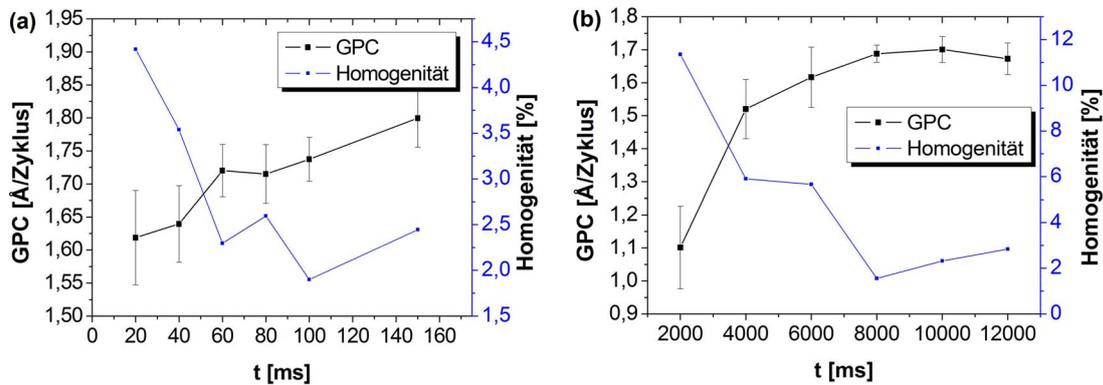


Abb. 3.16: Änderung der Abscheiderate zur Länge des Dosis- bzw. Plasmaschrittes, (a) DEZ Dosis-schritt (1. Schritt), (b) O<sub>2</sub>-Plasma-schritt (3. Schritt).

[124]

Die Kurve der Abscheiderate zur DEZ-Spülzeit (Abb. 3.15a) zeigt keine signifikante Änderung. Um jedoch eine ausreichende Spülung der Präkursorleitung zu gewährleisten, wurden wie im vorherigen Abschnitt, ebenfalls 2 s Spülzeit gewählt. Eine sehr hohe Abscheiderate weist dagegen die O<sub>2</sub>-Plasma-Spülzeitkurve (Abb. 3.15b) bei 1 s auf und sinkt ab 2 s auf ein konstantes Niveau. Für beide Kurven verbleibt die Homogenität bei unter 2% bzw. unter den geforderten 3%.

Für die DEZ-Dosiszeit (Abb. 3.16a) dagegen sinkt die Homogenität erst ab dem Sättigungsbereich von mindestens 60 ms unter 3 %. Die Abscheiderate steigt bei höheren Dosiszeiten dann nur noch geringfügig an. Um während des O<sub>2</sub>-Plasma-Schrittes eine Sättigung zu erreichen, muss dieser mindestens 8 s lang sein. Ebenfalls ab dieser Länge erst fällt die Homogenität unter 3 %.

Sowohl die Abscheiderate als auch die Homogenität (Abb. 3.17a) ist bei plasma-

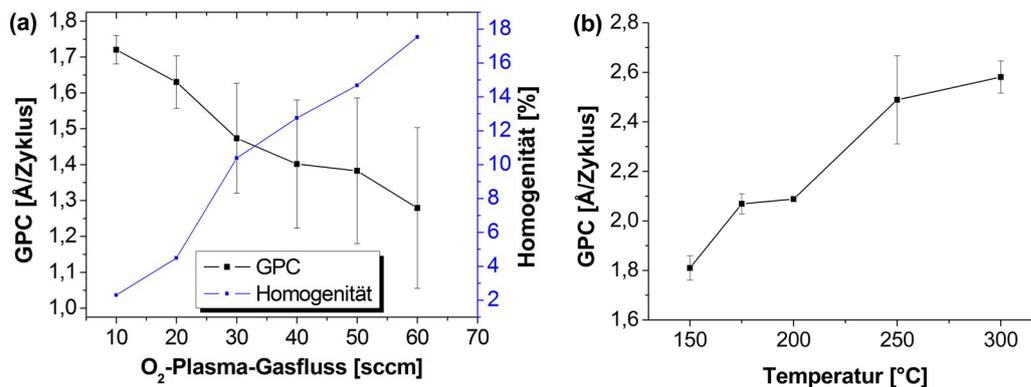


Abb. 3.17: (a) Abscheiderate und Homogenität zum O<sub>2</sub>-Plasma-Gasfluss, (b) Abscheiderate in Abhängigkeit zur Temperatur.

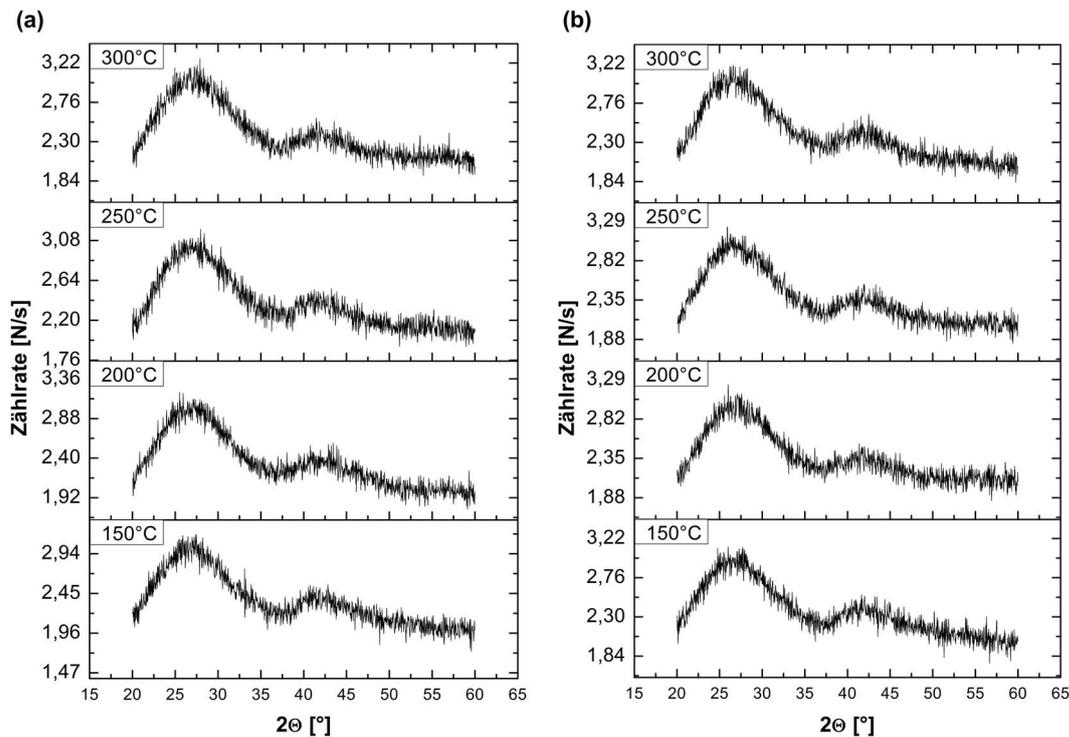
gestützter ZnO Abscheidung signifikant an den O<sub>2</sub>-Gasfluss während des Plasmaschrittes gekoppelt. Der annähernd lineare Verlauf zeigt, dass sich mit sinkendem Gasfluss sowohl die Homogenität verbessert, als auch die Abscheiderate merklich ansteigt. Neben der bereits festgestellten langen Plasmazeit zeigen sich hier vollkommen andere Prozessparameter, als die Vorgegebenen (Tab. 3.2).

Die Abscheiderate in Abhängigkeit zur Temperatur (Abb. 3.17b), bestimmt aus dem Anstieg der Regressionsgerade (siehe Anhang, Abb. 7.6), steigt näherungsweise linear von 1,8 Å/Zyklus bei 150°C auf 2,6 Å/Zyklus bei 300°C. Eine mögliche Ursache in dem Anstieg der Abscheiderate kann die Desorption und Zersetzung des Präkursors bei höheren Temperaturen sein. Ein Vergleich mit der thermischen Abscheidung, bei der die Abscheiderate über 175°C stark fällt, lässt den möglichen Schluss zu, dass die Zersetzung des Präkursors im plasma-gestützten Prozess stärker ist als im thermischen, die Desorption jedoch geringer ist. Dies hätte dann einen Anstieg von CVD-Effekten zur Folge und damit auch einen Anstieg in der Abscheiderate.

Mit steigender Temperatur steigen, unter Vorbehalt eines sehr großen Fehlers, auch die Werte des Y-Achsenabschnittes in der Art, dass eine steigende Zahl von Zyklen benötigt wird, bis ein Schichtwachstum einsetzt. Da Abscheidungen bei 150°C jedoch nicht zeigten, dass eine große Zahl an Zyklen erforderlich ist bzw. der Einfluss auf die berechnete Abscheiderate nicht in dem Maße signifikant ist, wie es der thermische ZnO Prozess aufwies (vgl. Abb. 3.6), wurde dieses nicht weiter untersucht. Eine Vorbehandlung mit Wasserstoffplasma wurde zwar getestet, der Vergleich zeigt jedoch keine Änderung zu einer Abscheidung ohne die Plasmavorbehandlung. Ein vergleichbares Verhalten bezüglich der Abscheiderate zu einer langen DEZ-Spülzeit konnte ebenfalls nicht festgestellt werden.

## 3.2 Charakterisierung von Aluminiumoxid

### 3.2.1 Gitterstruktur



**Abb. 3.18:** Winkelabhängige Zählrate der Röntgenbeugungsuntersuchung (XRD) mit  $2\Theta$ -Scans an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten, (a) thermische Abscheidung, (b) plasma-gestützte Abscheidung, bei verschiedenen Temperaturen.

Aluminiumoxidschichten wurden mit der Methode der Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Dabei wurde ein  $2\Theta$ -Scan verwendet. Die untersuchten Schichten wurden sowohl mit dem thermischen als auch mit dem plasma-gestützten ALD-Verfahren bei Temperaturen von 150-300°C abgeschieden. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.18 dargestellt. Sie zeigen für beide Abscheidungsverfahren auf dem gesamten Temperaturbereich im verwendeten Winkelintervall keinen signifikanten Anstieg in der Zählrate. Demzufolge kann weder eine kristalline noch eine polykristalline Struktur nachgewiesen werden. Die abgeschiedenen Aluminiumoxidschichten sind vollständig amorph.

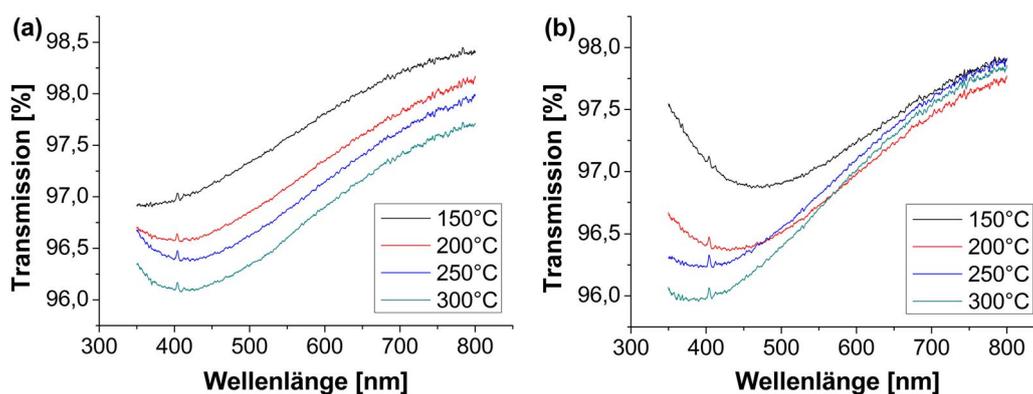
### 3.2.2 Stöchiometrie

Zwei Proben von Aluminiumoxidschichten wurden mit der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) untersucht. Beide Schichten wurden bei 200°C hergestellt. Die Abscheidung wurde mit dem thermischen und dem plasma-gestützten Verfahren durchgeführt. Das Ergebnis (Tab. 3.3) zeigt, dass die Stöchiometrie der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht, welche mit dem plasma-gestützten Verfahren hergestellt wurde, ein ideales Verhältnis von 2:3 von Aluminium- zu Sauerstoffatomen besitzt. Dagegen zeigt die Schicht, welche mit dem thermischen Verfahren abgeschieden wurde, eine Abweichung in dem Verhältnis hin zu einem geringfügig erhöhten Anteil an Aluminium, was im Ergebnis ein stöchiometrisches Verhältnis von 2:2,86 bedeutet. Beide Schichten weisen eine geringe Verunreinigung durch Kohlenstoff von etwa einem Prozent auf.

| Verfahren       | stöchiometrisches Verhältnis Al:O |            |                                | Anteil in Schicht |
|-----------------|-----------------------------------|------------|--------------------------------|-------------------|
|                 | Al [%]                            | O [%]      | Al <sub>2</sub> O <sub>x</sub> | C [%]             |
| plasma-gestützt | 40,0 ± 1,1                        | 60,0 ± 1,1 | 3,00 ± 0,14                    | 1,162 ± 0,016     |
| thermisch       | 41,1 ± 1,1                        | 58,9 ± 1,1 | 2,87 ± 0,14                    | 1,030 ± 0,015     |

**Tab. 3.3:** Stöchiometrie von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, abgeschieden mit dem thermischen und dem plasma-gestützten ALD-Verfahren bei 200°C.

### 3.2.3 Transmission



**Abb. 3.19:** Transmission von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, abgeschieden mit (a) dem thermischen und (b) dem plasma-gestützten ALD-Verfahren bei verschiedenen Temperaturen.

Aluminiumoxidschichten mit Dicken von etwa 60 nm wurden einer Transmissionsmessung unterzogen. Die Proben wurden mit dem thermischen und dem plasma-gestützten Verfahren bei Temperaturen von 150 bis 300°C abgeschieden. Die Fresnelreflexion wurde dabei vernachlässigt. Als Substrat wurde Borosilikatglas verwendet.

Die Ergebnisse in Abb. 3.19 zeigen für beide Abscheideverfahren auf dem gesamten Wellenlängenbereich eine Transmission zwischen 96 und 98 Prozent. Bandlücken oder einzelne Elektronenübergänge können für den gemessenen Wellenlängenbereich nicht festgestellt werden. Sowohl die thermisch als auch die plasma-gestützt hergestellten Schichten weisen mit steigender Temperatur eine geringfügige Verringerung der Transmission auf. Eine Ausnahme bildet die plasma-gestützte Abscheidung bei 200°C, deren Transmissionskurve geringfügig aber unwesentlich anders verläuft.

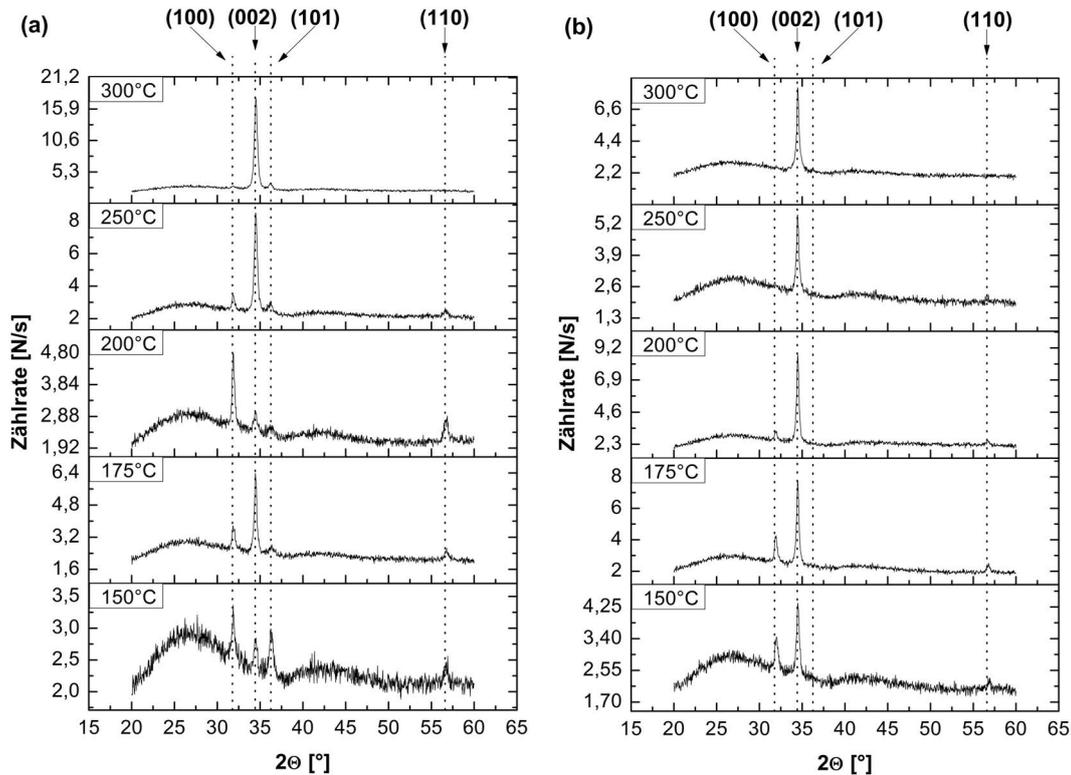
## 3.3 Charakterisierung von Zinkoxid

### 3.3.1 Gitterstruktur

Zinkoxidschichten, welche mit dem thermischen und plasma-gestützten ALD-Verfahren zwischen 150 bis 300°C hergestellt wurden, zeigen bei der Untersuchung mit Röntgenbeugungsverfahren (XRD) bei einem  $2\Theta$ -Scan charakteristische Beugungsreflexe (Abb. 3.20). Dabei ist eine Abhängigkeit sowohl zur Abscheidetemperatur als auch zum Abscheideverfahren festzustellen. Entsprechend einer Referenztafel (siehe Anhang, Tab. 7.2) konnten die Winkel  $2\Theta$ , bei denen Reflexionen auftraten, nach den Millerschen Indizes (hkl) den Netzebenen (100), (002), (101) und (110) des hexagonalen Gitters von Zinkoxid zugeordnet werden.

Die thermisch abgeschiedenen Schichten weisen von 150 bis 200°C alle vier festgestellten Orientierungen des Gitters auf und sind damit polykristallin. Bei 150°C zeigt sich keine dominierende Orientierungsrichtung, während bei 175°C die (002)- und bei 200°C die (100)-Orientierung dominieren. Die bei 250 und 300°C abgeschiedenen Schichten zeigen eine eindeutige (002)-Orientierung. Andere Ausrichtungen des Gitters sind in diesem Temperaturbereich kaum bzw. nicht mehr messbar.

Die mit dem plasma-gestützten Verfahren hergestellten Schichten zeigten bereits ab 150°C eine Dominanz der (002)-Orientierung. Bei 150 und 175°C ist die (100)-Orientierung noch eindeutig erkennbar, während (110)- nur gering und (101)-Orientierung bei keiner Probe auftraten. Ab 200°C Abscheidetemperatur sind die Schichten annähernd vollständig in (002)-Richtung orientiert.



**Abb. 3.20:** Winkelabhängige Zählrate der Röntgenbeugungsuntersuchung (XRD) mit  $2\theta$ -Scans an ZnO-Schichten, (a) thermische Abscheidung, (b) plasma-gestützte Abscheidung, bei verschiedenen Temperaturen.

Die fast ausschließliche Orientierung in (002)-Richtung und das damit verbundene annähernd kristalline Wachstum tritt bei thermisch hergestellten Schichten erst ab 300°C ein, bei Schichten, die mit dem plasma-gestützten Verfahren abgeschieden wurden, ist dies bereits bei 200°C der Fall. Beide Verfahren zeigen mit steigender Temperatur eine Tendenz hin zu einer (002)-Orientierung. Auffällig ist der hohe Peak der (100)-Orientierung der thermisch abgeschiedenen Probe bei 200°C. Die (101)-Orientierung ist ausschließlich bei thermischen abgeschiedenen Schichten festzustellen.

### 3.3.2 Stöchiometrie

Die Stöchiometrie der hergestellten Zinkoxidschichten wurde mit der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) an vier Proben, die mittels thermischen Verfahren zwischen 150 und 250°C (Tab. 3.4), und an zwei Proben, die mittels plasma-gestütztem Verfahren bei 175 und 250°C (Tab. 3.5) abgeschieden wurden, gemessen.

### 3 Ergebnisse

| T     | stöchiometrisches Verhältnis Zn:O |              |                  | Anteil in Schicht |
|-------|-----------------------------------|--------------|------------------|-------------------|
|       | Zn [%]                            | O [%]        | ZnO <sub>x</sub> | C [%]             |
| 150°C | 50,95 ± 1,31                      | 49,05 ± 1,31 | 0,963 ± 0,052    | 2,066 ± 0,030     |
| 175°C | 51,29 ± 1,06                      | 48,71 ± 1,06 | 0,950 ± 0,041    | 1,160 ± 0,017     |
| 200°C | 52,12 ± 0,70                      | 47,88 ± 0,70 | 0,919 ± 0,026    | 1,197 ± 0,015     |
| 250°C | 52,50 ± 0,92                      | 47,50 ± 0,92 | 0,905 ± 0,034    | 1,365 ± 0,019     |

**Tab. 3.4:** Stöchiometrie von ZnO-Schichten, hergestellt mit dem thermischen ALD-Verfahren bei verschiedenen Abscheidetemperaturen.

Die Stöchiometrie der thermisch abgeschiedenen Schichten weist mit steigender Temperatur einen steigenden Anteil an Zink und einen sinkenden Anteil an Sauerstoff auf. Beginnend mit einem Verhältnis von 1:0,96 von Zink zu Sauerstoff bei einer Abscheidetemperatur von 150°C, führt der sinkende Sauerstoffanteil bei 250°C zu einem Verhältnis von 1:0,91. Alle Schichten sind somit Zn-stöchiometrisch. Während der Kohlenstoffanteil bei 150°C bei 2,07% liegt, stagniert er annähernd bei 1,16 bzw. 1,37% von 175 bis 250°C.

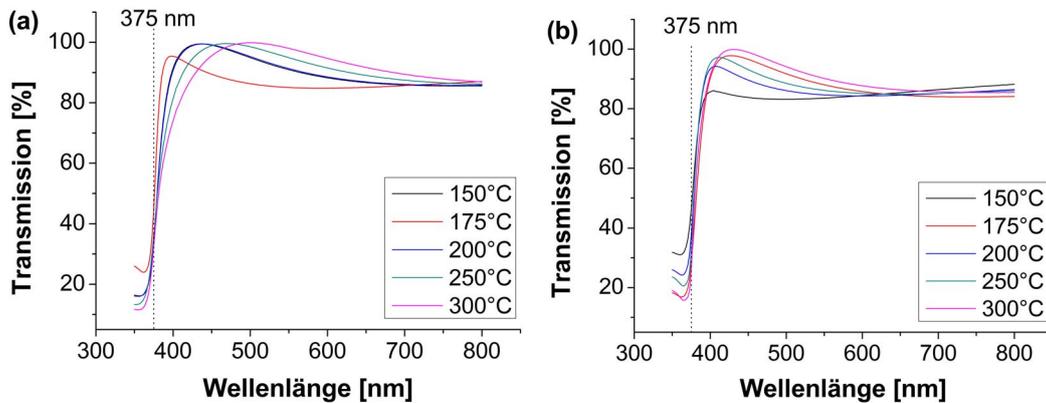
| T     | stöchiometrisches Verhältnis Zn:O |              |                  | Anteil in Schicht    |
|-------|-----------------------------------|--------------|------------------|----------------------|
|       | Zn [%]                            | O [%]        | ZnO <sub>x</sub> | C [%]                |
| 175°C | 51,84 ± 0,86                      | 48,16 ± 0,86 | 0,929 ± 0,033    | 1,163 ± 0,016        |
| 250°C | 53,87 ± 1,27                      | 46,13 ± 1,27 | 0,856 ± 0,045    | <i>keine Angaben</i> |

**Tab. 3.5:** Stöchiometrie von ZnO-Schichten, abgeschieden mit dem plasma-gestützten ALD-Verfahren bei 175 und 250°C.

Das stöchiometrische Verhalten der plasma-gestützt abgeschiedenen Schichten weist ein ähnliches Verhalten gegenüber der Temperatur auf. Bei einer Abscheidetemperatur von 175°C beträgt das Verhältnis von Zink zu Sauerstoff noch 1:0,93, bei 250°C nur noch 1:0,86. Der Kohlenstoffanteil der Probe, die bei 175°C abgeschieden wurde beträgt 1,16%, für 250°C konnte aufgrund von Verunreinigungen kein Kohlenstoffanteil bestimmt werden. Daher sind die Ergebnisse dieser Probe nur unter Vorbehalt als korrekt gemessen anzusehen.

Beide Abscheideverfahren zeigen bei 175°C im Rahmen der Messgenauigkeit die gleiche Stöchiometrie und weisen den gleichen Anteil an Kohlenstoff auf.

### 3.3.3 Transmission



**Abb. 3.21:** Transmission von ZnO-Schichten, abgeschieden mit (a) dem thermischen und (b) dem plasma-gestützten ALD-Verfahren bei verschiedenen Temperaturen.

Die Transmission von Zinkoxidschichten mit einer Schichtdicke von ca. 100 nm, hergestellt mit dem thermischen und plasma-gestützten ALD-Verfahren bei Abscheidetemperaturen von 150 bis 300°C, wurde unter Vernachlässigung der Fresnelreflexion bestimmt. Die bereits angegebene Bandlücke von 3,3 eV ist mit der entsprechenden Wellenlängen von 375 nm in den Ergebnissen (Abb. 3.21) markiert.

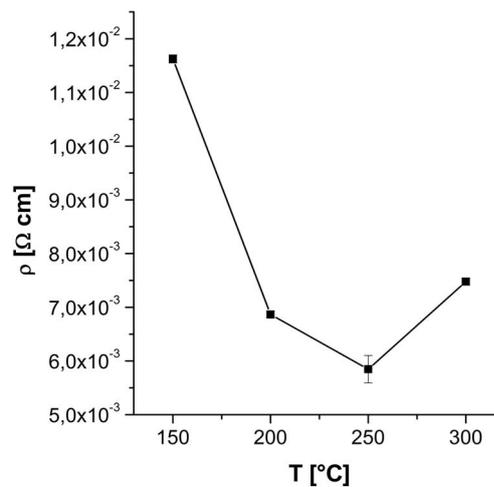
Die thermisch hergestellten Proben (Abb. 3.21a) zeigen eine Transmission von über 80% zwischen 420 und 800 nm. Bei Wellenlängen unter 420 nm fallen alle Transmissionskurven stark auf 10 bis 30% ab. Der Abfall der Transmission zeigt bei 175°C eine vergleichsweise scharfe Kante bei etwa 400 nm. Mit steigender Temperatur wird der Abfall fließender und setzt bei einer größeren Wellenlänge ein. In dessen Folge ist bei einer Abscheidetemperatur von 300°C der Scheitelpunkt auf 500 nm verschoben. Die Transmissionskurven von 150 und 200°C sind dabei annähernd identisch.

Die plasma-gestützt hergestellten Schichten (Abb. 3.21b) zeigen ein ähnliches Verhalten, jedoch ist die Verschiebung der Wellenlänge, bei welcher der Transmissionsabfall beginnt, geringer, so dass der Scheitelpunkt maximal auf 450 nm verschoben ist. Mit Ausnahme der 175°C Probe ist ein Anstieg der Transmission am Scheitelpunkt mit steigender Abscheidetemperatur festzustellen.

Alle Proben beider Abscheidungsverfahren weisen ab einer Wellenlänge kürzer 375 nm einen starken Abfall der Transmission und somit einen starken Anstieg in der Absorption auf. Dies entspricht der Bandlücke von Zinkoxid von 3,3 eV.

#### 3.3.4 Spezifischer elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand von thermisch abgeschiedenen Zinkoxid-schichten bei Temperaturen von 150 bis 300°C wurde mit der Vierpunktmethode bestimmt. Der Spitzenabstand betrug dabei  $s = 0,4 \text{ mm}$  und die Proben besitzen eine Kantenlänge von  $b = 25 \text{ mm}$ . Daraus ergibt sich ein Verhältnis  $b/s = 62,5$ . Die Schichtdicken der Proben betragen  $d = 150 \text{ nm}$ . Dies führt zu einem Verhältnis  $d/s = 3,75^{-4}$ . Somit kann Gleichung (2.40) ohne Korrekturfaktoren für die Berechnung des spezifischen Widerstandes verwendet werden. Aufgrund des geringen Fehlers der Widerstandsmessungen wurde dieser vernachlässigt. Ausschlaggebend für den Fehler des spezifischen Widerstandes ist die Messgenauigkeit der Schichtdicke. Der spezifische Widerstand wurde über der Abscheidetemperatur aufgetragen und ist in Abb. 3.22 dargestellt. Während bei 150°C der spezifische Widerstand in der Größenordnung von  $10^{-2} \text{ } \Omega\text{cm}$  liegt, verringert er sich ab 200°C auf 6 bis  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$  und erreicht ein Minimum bei 250°C.



**Abb. 3.22:** spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit zur Abscheidetemperatur von ZnO-Schichten, hergestellt mit dem thermischen ALD-Verfahren.

### 3.4 Charakterisierung von aluminiumdotierten Zinkoxid

#### 3.4.1 Stöchiometrie

Mit der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) wurde die Stöchiometrie sowie der Anteil an Aluminium von aluminiumdotierten Zinkoxidschichten gemessen. Die Schichten wurden mit dem thermischen ALD-Verfahren bei 200°C hergestellt. Die Dotierung erfolgt durch das Einfügen eines vollständigen thermischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zyklus (TMA/ $\text{H}_2\text{O}$ ) zwischen die ZnO-Zyklen (...DEZ/ $\text{H}_2\text{O}$ /DEZ/ $\text{H}_2\text{O}$ ...). Die Höhe der Dotierung wird als Anzahl der ZnO-Zyklen zwischen den Dotierzyklen angegeben ( $1/N_{\text{ZnO-Zyklen}}$ , siehe Abschn.2.2).

Die untersuchten Proben wurden mit einer Dotierung von 1/10, 1/20 und 1/30 hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.6 aufgelistet. Bei einer Dotierung von 1/10 beträgt der Aluminiumgehalt in der Schicht 6,6 %, sinkt bei 1/20 auf 2,9% und bei 1/30 auf 2,0% ab. Das stöchiometrische Verhältnis von Zink zu Sauerstoff ist bei einer Dotierung von 1/10 O-stöchiometrisch mit 1:1,125. Mit Verringerung der Dotierung steigt der stöchiometrische Anteil an Zink, während der Anteil an Sauerstoff abnimmt, sodass bei einer Dotierung von 1/20 ein annähernd ideales Verhältnis von Zink zu Sauerstoff von 1:1,009 vorliegt. Diese Relation geht bei einer Dotierung von 1/30 zu 1:0,960 über und wird damit Zn-stöchiometrisch.

Der Kohlenstoffanteil in den Schichten beträgt bei Dotierungen von 1/10 und 1/20 etwa 1,4% und sinkt auf 0,97% bei einer Dotierung von 1/30.

| Dotierung | stöchiometrisches Verhältnis Zn:O |            |                  | Anteil in Schicht |               |
|-----------|-----------------------------------|------------|------------------|-------------------|---------------|
|           | Zn [%]                            | O [%]      | ZnO <sub>x</sub> | Al [%]            | C [%]         |
| 1/10      | 47,1 ± 1,0                        | 52,9 ± 1,0 | 1,125 ± 0,046    | 6,6               | 1,433 ± 0,020 |
| 1/20      | 49,8 ± 1,0                        | 50,2 ± 1,0 | 1,009 ± 0,040    | 2,9               | 1,426 ± 0,020 |
| 1/30      | 51,0 ± 1,1                        | 49,0 ± 1,1 | 0,960 ± 0,042    | 2,0               | 0,968 ± 0,017 |
| keine     | 52,1 ± 0,7                        | 47,9 ± 0,7 | 0,919 ± 0,026    | -                 | 1,197 ± 0,015 |

**Tab. 3.6:** Stöchiometrie von aluminiumdotierten ZnO-Schichten, abgeschieden mit dem thermischen ALD-Verfahren bei 200°C und unterschiedlicher Höhe der Dotierung.

### 3.4.2 Transmission

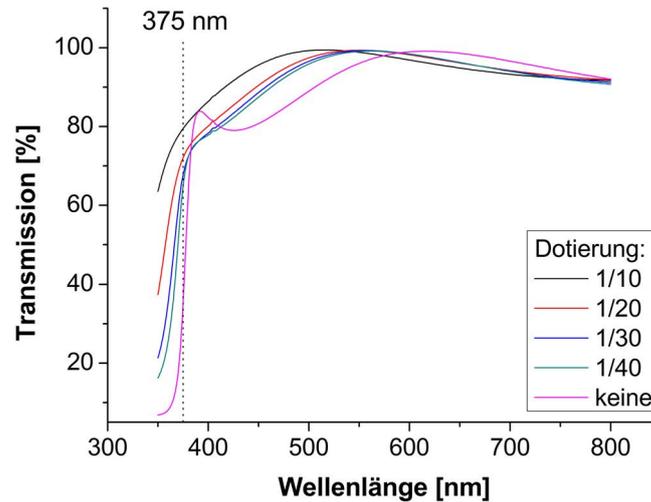
Die Transmission an aluminiumdotierten Zinkoxidschichten wurde unter Vernachlässigung der Fresnelreflexion gemessen. Diese wurden mit dem thermischen ALD-Verfahren mit einer Dotierung von 1/10, 1/20, 1/30 und 1/40 bei einer Temperatur von 200°C abgeschieden. Eine Probe wurde ohne Dotierung hergestellt. Alle Schichten besitzen eine Dicke von ca. 150 nm.

Die in Abb. 3.23 dargestellten Ergebnisse zeigen eine Transmission aller Proben von über 80% bei Wellenlängen zwischen 460 und 800 nm. Die Kurve der Schicht ohne Dotierung besitzt einen Scheitelpunkt bei etwa 600 nm und fällt dann von ca. 95% Transmission auf 80% ab. Bei 400 nm erfolgt ein kurzer Anstieg auf 85%, woraufhin die Transmission bei 375 nm auf unter 10% stark abfällt. Dagegen besitzen die Kurven der dotierten Zinkoxidproben nur einen Scheitelpunkt zwischen 500 und 550 nm, der mit steigender Dotierung geringfügig in Richtung einer kürzeren Wellenlänge verschoben wird. Bis zu einer Wellenlänge von 375 nm fällt die Transmission der dotierten Proben annähernd linear auf 70 bis 80% ab. Bei kürzeren Wellen-

### 3 Ergebnisse

---

längen ist der weitere Abfall umso stärker, je geringer die Dotierung ist. In dessen Folge beträgt die Transmission der 1/10 dotierten Probe bei 350 nm noch ca. 65% während die der 1/40 dotierte Probe bereits unter 20% gefallen ist. Lediglich die undotierte Probe besitzt hier eine geringere Transmission.



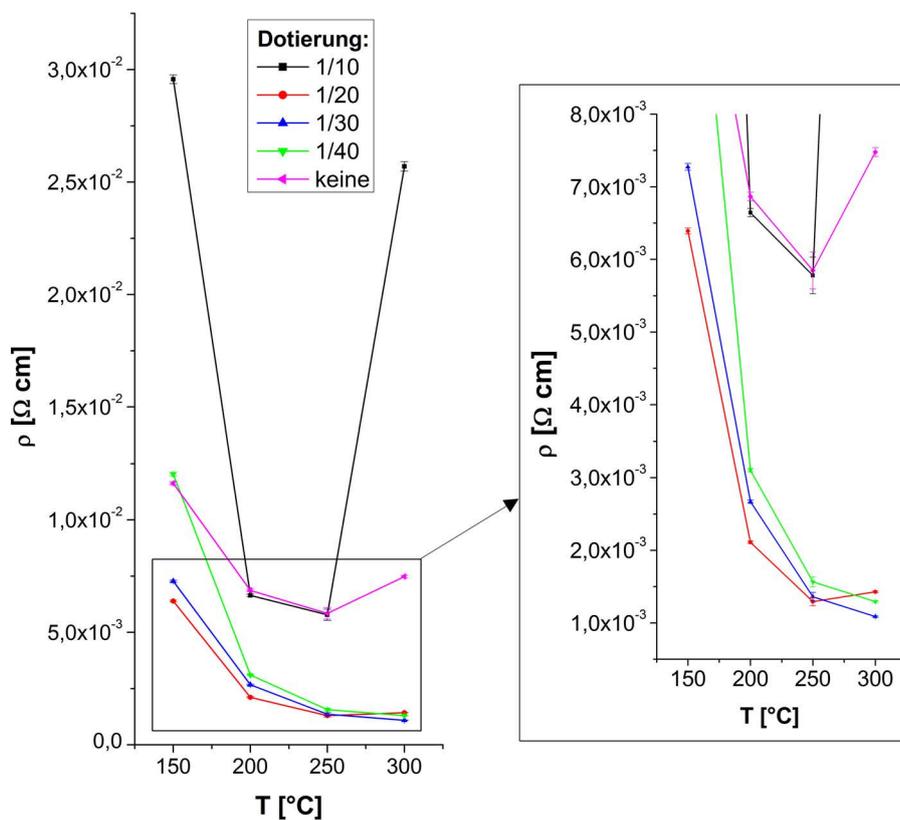
**Abb. 3.23:** Transmission von aluminiumdotierten ZnO-Schichten, abgeschieden mit dem thermischen ALD-Verfahren bei 200°C und unterschiedlicher Höhe der Dotierung.

#### 3.4.3 Spezifischer elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand aluminiumdotierter Zinkoxidschichten wurde mit der Vierpunktmethode bestimmt. Die Messungen wurden mit den gleichen, in Abschnitt 3.3.4 erläuterten, Parametern durchgeführt. Die Proben wurden mit dem thermischen ALD-Verfahren bei Abscheidetemperaturen von 150 bis 300°C hergestellt und mit einer Höhe von 1/10 bis 1/40 dotiert. Für einen Vergleich wurde die Kurve von undotiertem Zinkoxid (vgl. Abb. 3.22) in die Darstellung der Ergebnisse (Abb. 3.24) eingefügt.

Der temperaturabhängige Verlauf des spezifischen Widerstandes weist einen Abfall mit steigender Temperatur von 150 bis 250°C und steigender Dotierung von 1/40 bis 1/20 auf. Bei einer Abscheidetemperatur von 300°C ist der spezifische Widerstand der 1/20 dotierten Probe geringfügig höher als der der 1/30 und 1/40 dotierten. Zwischen 200 und 300°C liegt der spezifische Widerstand der 1/20, 1/30 und 1/40 dotierten Proben zwischen  $1 \cdot 10^{-3}$  und  $3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Der spezifische Widerstand der 1/10 dotierten Proben sinkt ebenfalls mit steigender Temperatur von 150 bis 250°C von  $3 \cdot 10^{-2}$  auf  $6 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  und steigt bei 300°C auf  $2,6 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$  an. Bei 200 und 250°C sind die Werte annähernd identisch zur undotierten Zinkoxidprobe, während diese bei 150°C nahe an dem Wert der 1/40 dotierte Probe liegt.

Die Proben mit einer Dotierung von 1/20 besitzen bei Abscheidetemperaturen von 150 bis 250°C den geringsten spezifischen Widerstand, was bei 300°C auf die 1/30 dotierte Probe zutrifft.



**Abb. 3.24:** spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit zur Abscheidetemperatur bei unterschiedlicher Höhe der Dotierung von aluminiumdotierten ZnO-Schichten, hergestellt mit dem thermischen ALD-Verfahren.

---

## 4 Diskussion

### 4.1 Prozessparameter

Die Überprüfung der Prozessparameter (vgl. Abschn. 3.1) für die Abscheidung von Aluminiumoxid mit dem thermischen und plasma-gestützten ALD-Verfahren wies keine Besonderheiten auf. Aufgrund der zum Teil geringen Auswirkungen einzelner Prozessparameter auf die Abscheiderate und die Homogenität, war es erforderlich, einige Parameter unter Berücksichtigung von Erfahrungswerten mit anderen Präkursoren festzulegen. Ähnliche Festlegungen waren zum Teil auch bei den Abscheidungsverfahren von Zinkoxid erforderlich. Hier wurden Abweichungen von einem idealen ALD-Prozess festgestellt, in Folge dessen sowohl das thermische als auch das plasma-gestützte Verfahren auf diese Abweichungen hin angepasst werden mussten.

Die Auffälligkeiten der thermischen Abscheidung von Zinkoxid waren zum einen, dass mehr Zyklen notwendig waren, bis ein Schichtwachstum einsetzte und zum anderen die weiter sinkende Abscheiderate mit steigender DEZ-Spülzeit. Die hohe Zahl an Zyklen bis zum Beginn des Schichtwachstums deutet darauf hin, dass DEZ gegenüber einer nativen Siliziumoxidoberfläche nicht so reaktiv ist wie TMA. Dies konnte durch eine Vorbehandlung mit einem 15 s langen Wasserstoffplasma zum Teil kompensiert werden. Eine mögliche Verbesserung des Schichtwachstumsbeginns durch eine Hydroxylation der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche wurde theoretisch durch Ren beschrieben. [125]

Die sinkende Abscheiderate bei langer DEZ-Spülzeit wird wahrscheinlich, wie bereits begründet, durch die Desorption von DEZ verursacht. Mit steigender DEZ-Spülzeit können mehr DEZ-Moleküle desorbieren. Da alle Untersuchungen zu den Prozessparametern bei einer Abscheidetemperatur von 150°C durchgeführt wurden und das Desorbieren von DEZ bereits bei 127°C einsetzt, ist hier von dieser Ursache auszugehen. [121,120]

Die plasma-gestützte Abscheidung von Zinkoxid zeigte in Bezug auf Abscheiderate und Homogenität eine signifikante Abhängigkeit zum Sauerstofffluss während des Plasmaschrittes. Je geringer der O<sub>2</sub>-Fluss war, desto höher stieg die Abscheiderate und desto besser wurde die Homogenität (vgl. Abb. 3.17). Mit Verringerung des O<sub>2</sub>-Flusses sank folglich auch der Druck auf ca. 40-50 mTorr bei 10 sccm.

Messungen von Saloum *et al.* [78] bei einem Abstand von 4 cm zur Plasmaquelle zeigen, dass das Verhältnis von atomarem zu molekularem Sauerstoff mit steigender Plasmaleistung (50-300W) eine Sättigung bei ca. 22% erreicht. Durch Absenken des Druckes von 20 auf 5 Pascal (von 150 auf 37 mTorr) steigt dieser Wert auf ca. 28%.

Messungen von Kregar *et al.* [79] zeigen ebenfalls einen erhöhten Anteil an atomarem Sauerstoff bei geringem Druck (10 Pa) und hoher Plasmaleistung (300W). Im Vergleich dazu erreicht die Rate der negativen Ionen nur einen Maximalwert von ca. 15%. Diese Messungen wurden nicht mit einer baugleichen Plasmaeinheit durchgeführt und können hier nicht direkt angewendet werden. Sie bilden jedoch einen Anhaltspunkt für die hier durchgeführten plasma-gestützten Abscheidungen, da die Parameter (Druck, Gasfluss, Plasmaleistung), welche bei den Messungen verwendet wurden, äquivalent sind.

Ausgehend von diesen Messungen lässt sich schließen, dass adsorbiertes DEZ einen wesentlich höheren Anteil an atomarem Sauerstoff bzw. Sauerstoffradikalen für eine vollständige Reaktion der Oberfläche benötigt, da, im Gegensatz hierzu, bei adsorbiertem TMA die Höhe des O<sub>2</sub>-Flusses keine signifikanten Einflüsse aufweist. Dies zeigt auch die vergleichsweise lange Plasmazeit bis eine Sättigung erreicht ist.

## 4.2 Charakterisierung von Aluminiumoxid

Die mit dem thermischen und dem plasma-gestützten ALD-Verfahren abgeschiedenen Aluminiumoxidschichten sind bei allen untersuchten Abscheidetemperaturen vollständig amorph (vgl. Abb. 3.18, Abschn. 3.2.1). In der Literatur konnten keine Hinweise darauf gefunden werden, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallin oder polykristallin mit der ALD-Technik abzuscheiden. Um eine Kristallisation zu erreichen, muss die Schicht nach erfolgter Abscheidung bei mindestens 900°C getempert werden. Damit kann auch eine Erhöhung der dielektrischen Konstanten erreicht werden. [126]

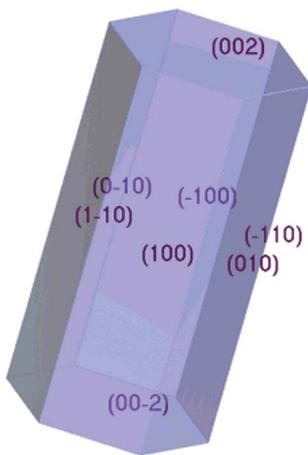
Der Vergleich der Stöchiometrie (vgl. Abschn. 3.2.2) von thermisch und plasma-gestützt abgeschiedener Schicht zeigt ein annähernd ideales Verhältnis von Al- zu O-Atomen beim plasma-gestützten Verfahren, während das thermische Verfahren zu einem verringerten Sauerstoffanteil führt (vgl. Tab. 3.3). Obwohl bei beiden Verfahren die Verunreinigung durch Kohlenstoff annähernd gleich ist, was auf einen geringen Anteil unvollständiger Reaktion der Präkursoren miteinander hindeutet, kommt es im Gegensatz zum thermischen beim plasma-gestützten Verfahren zu einem zusätzlichen Effekt. Bei der Reaktion von Sauerstoffradikalen mit den Methylgruppen wird auch H<sub>2</sub>O als Reaktionsprodukt gebildet. Dies kann zu einer parallel ablaufenden Reaktion entsprechend dem thermischen Abscheidungsverfahren führen. [123] Die vollständige Reaktion aller Methylgruppen der Oberfläche würde durch diesen Effekt möglicherweise verbessert und wäre somit eine mögliche Erklärung für die bessere Stöchiometrie der plasma-gestützt hergestellten Schicht.

Die Transmission (vgl. Abb. 3.19, Abschn. 3.2.3) der untersuchten Schichten zeigt kein signifikantes Absorptionsverhalten. Da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Raumtemperatur eine

Bandlücke von 8,8 eV ( $\hat{=}$  140 nm) besitzt, wurde diese nicht erfasst. [127] Die bei der verwendeten Skalierung erkennbaren geringfügigen Schwankungen der Transmission bezüglich der Wellenlänge können mit der nicht berücksichtigten Fresnelreflexion begründet werden. Aufgrund der Dispersion kommt es hier zu einer unterschiedlich starken Reflexion an den einzelnen Grenzschichten. Für die Feststellung von Absorptionslinien und Kanten ist eine Berücksichtigung jedoch nicht zwingend notwendig, da ihr Einfluss hier zu gering ist.

### 4.3 Charakterisierung von Zinkoxid

Die Struktur der untersuchten Zinkoxidschichten (vgl. Abschn. 3.3.1) weist sowohl eine Verfahrens- als auch eine Temperaturabhängigkeit auf. Dabei treten polykristalline und annähernd kristalline Strukturen auf. Dies ist die Folge verschiedener Wachstumsrichtungen, hauptsächlich in (100)- und (002)-Orientierung, des hexagonalen Gitters (Abb. 4.1), welches Zinkoxid ausbildet, zur Substratoberfläche.



**Abb. 4.1:** Schema hexagonales ZnO-Gitter. [132]

Detailiertere Untersuchungen der Wachstumsrichtung des thermischen Abscheidungsverfahrens durch Pung *et al.* [121] mit geringerer Temperaturstaffelung zeigen drei Zonen zwischen 130 und 300°C in denen unterschiedliche Wachstumsrichtungen dominieren. Demnach überwiegen von 130-155°C die (100)- und (002)-Richtung, zwischen 155 und 220°C die (100)- und von 220-300°C die (002)-Richtung. Die hier gewonnenen Ergebnisse (Abb. 3.20) zeigen jedoch eine (002)-Dominanz bei 175°C und eine (100)-Dominanz bei 200°C. Durch Pung *et al.*

werden nur für 175 und 220°C Ergebnisse einer XRD-Messung angegeben. Sie zeigen für 175°C eine (100) Dominanz, während bei 220°C die dargestellten Ergebnisse keine eindeutige Aussage zulassen. Guziewicz *et al.* [128] haben dagegen festgestellt, dass die Struktur der abgeschiedenen Schicht auch von weiteren Prozessparametern wie den Dosiszeiten abhängen kann.

Zinkoxid wächst vorzugsweise in (002)-Richtung, da dies die thermodynamisch günstigste Richtung mit der geringsten Oberflächenenergie ist. [129,130,131] Dabei ist die Oberfläche der (002)-Ebene polar und meist durch eine OH-Gruppe abgeschlossen. Die Oberseite besteht aus positiv geladenen Zinkionen, während die Unterseite, ebenfalls polar, durch negativ geladene Sauerstoffionen gebildet wird. Die

polare Oberfläche in (002)-Richtung ist dabei energetisch unvorteilhaft, solange ihre Oberflächenladung nicht passiviert ist. Die Oberfläche in (100)-Richtung ist dagegen unpolar. [132] Dieser Umstand begünstigt das Wachstum in eine (002) orientierte Richtung, wobei andere wie die (100)-Richtung durch Änderung der freien Oberflächenenergiedichte auch möglich sind. Dies kann z.B. durch eine andere Temperatur erreicht werden. [129,133]

Eine steigende Temperatur führt bei adsorbierten Diethylzink-Molekülen (DEZ) an einer Siliziumoberfläche zur Dissoziation. Diese setzt bei 177°C ein, und trennt die Bindung zwischen Zink und Kohlenstoff. Die Kohlenwasserstoffbindungen bleiben bestehen und sind an der Oberfläche gebunden. Ab 227°C kann es zu einer Desorption der Kohlenwasserstoffe von der Si-Oberfläche kommen. Dies ist Abhängig von der DEZ-Dosislänge. Andernfalls setzt die Desorption erst bei höheren Temperaturen ein. [120] Ähnliche Vorgänge finden auch bei adsorbierten DEZ-Molekülen auf einer Zinkoxidoberfläche statt. Dabei kommt es zu keiner Dissoziation unterhalb von 177°C. Adsorbierte und desorbierte DEZ-Moleküle bleiben unverändert. [134]

Dissoziieren die DEZ-Moleküle über 177°C kann es dabei zur Bildung von  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$ - und  $\text{CH}_3^-$ -Ionen führen. Diese können die positiv geladenen Zinkionen der polaren Oberfläche der (002)-Eben passivieren. Infolge dessen würde ein Wachstum in (002)-Richtung verhindert werden. [121]

Beginnen die Kohlenwasserstoffverbindungen bei Temperatur über 227°C von der Oberfläche zu desorbieren, wäre ein Wachstum in (002)-Richtung nicht mehr durch eine Passivierung unterdrückt, da die  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$ - und  $\text{CH}_3^-$ -Ionen entweder desorbieren oder weiter zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  dissoziieren. [121] Für ein genaueres Verständnis und zur Klärung dieser möglichen Zusammenhänge sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Die Wachstumsrichtung von Zinkoxid unterhalb von 177°C ist abhängig von der freien Oberflächenenergiedichte. Diese kann neben der Temperatur auch durch andere Faktoren beeinflusst werden. Änderungen der Dosiszeiten führen zu einer Änderung der Wachstumsrichtung. [128] Aus diesem Zusammenhang kann auch eine Änderung in der freien Oberflächenenergiedichte abgeleitet werden. Steigt die Temperatur über 177°C verhindern Methan- und Ethan-Ionen das Wachstum in (002)-Richtung. Diese Sperre wird bei Temperaturen über 227°C aufgehoben, da  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$ - und  $\text{CH}_3^-$ -Ionen weiter dissoziieren bzw. desorbieren.

Die durch Pung *et al.* [121] festgestellte Grenze von 155°C, bei der die dominierenden Wachstumsrichtungen von ZnO von (100)- und (002)- in eine reine (100)-Richtung übergeht, ist wahrscheinlich erst bei 177°C erreicht. Dies lässt sich durch die verschiedenen einflussnehmenden Faktoren auf die freie Oberflächenenergie be-

gründen. Zwischen 177 und 227°C kann zudem lediglich ein stark verringertes oder kein Wachstum in (002)-Richtung angenommen werden. Demnach kann bei 175°C Abscheidetemperatur auch die (002)-Richtung dominieren.

Die mit dem plasma-gestützten ALD-Verfahren abgeschiedenen Schichten besitzen von 150 bis 300°C ausschließlich eine (002)-Dominanz. Auffällig ist, dass dabei im Gegensatz zum thermischen Verfahren bei keiner Probe eine (101)-Orientierung festgestellt werden konnte. Nach Untersuchungen von Park *et al.* [41], deren Schichten zwischen 75 und 150°C abgeschieden wurden, dominiert unterhalb von 150°C die (100)-Orientierung. Hiervon ausgehend lässt sich annehmen, dass bei ca. 150°C ein Übergang von einer (100)- zu einer (002)-Dominanz existiert. Da die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktionen der Präkursoren während der plasma-gestützten Abscheidung weniger durch die Temperatur sondern durch das Plasma zugeführt wird, ist eine starke Temperaturabhängigkeit nicht zu erwarten. Dagegen wäre eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Plasmas anzunehmen. Dies konnte hier jedoch nicht untersucht werden.

Die Stöchiometrie der thermisch abgeschiedenen Schichten (siehe Abschn. 3.3.2) zeigt mit steigender Temperatur (150-250°C) eine Verringerung des Sauerstoffanteils. Dies weist auf einen Anstieg von Sauerstofffehlstellen im Zinkoxidgitter hin. Das gleiche Verhalten zeigen die plasma-gestützt abgeschiedenen Schichten, wenn auch nur im Ansatz, aufgrund von nur zwei vorhandenen Messpunkten, wobei das Ergebnis für 250°C u. U. stark fehlerbehaftet ist. Berücksichtigt man den Vergleich der stöchiometrischen Analyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zwischen thermischem und plasma-gestütztem Verfahren (siehe Abschn. 3.2.2) und weiterhin die ähnlich ablaufenden chemischen Prozesse, so kann infrage gestellt werden, ob es bei den plasma-gestützt hergestellten Zinkoxidschichten mit steigender Temperatur zu einer erhöhten Zahl an Sauerstofffehlstellen kommt. Da nur eine begrenzte Zahl an Substraten für eine RBS-Analyse zur Verfügung standen, konnte dies nicht näher untersucht werden. In der Literatur konnten keine Informationen gefunden werden, die diese Ergebnisse weder bestätigen noch widerlegen können.

Die mit beiden Abscheideverfahren hergestellten Zinkoxidschichten besitzen eine Transmission (vgl. Abschn. 3.3.3) von über 80% im sichtbaren Bereich des Lichtes. Signifikant ist ein starker Abfall der Transmission bei 375 nm. Hier ist die Bandlücke (3,3 eV) von Zinkoxid erreicht. [96] Die mit sinkender Wellenlänge stärker werdende Absorption zeigt dabei unterschiedliche Ausprägungen. Die plasma-gestützt hergestellten Schichten zeigen kaum eine Abhängigkeit zur Temperatur. Dagegen setzt die Absorption der thermisch abgeschiedenen Schicht mit steigender Temperatur bei größeren Wellenlängen ein. Eine Verschiebung der Absorptionskante ist nicht festzustellen. Da mit steigender Temperatur der spezifische elektrische Widerstand

(vgl. Abschn. 3.3.4, Abb. 3.24) sinkt, steigt auch die Zahl der freien Ladungsträger und die Zahl der Sauerstofffehlstellen. Dies ist eine Form der natürlichen Dotierung von Zinkoxid. Die Erhöhung der Dotierung führt zu einer Änderung der Exzitonen im Bereich von 360 bis 400 nm. [135,136] Bei Raumtemperatur können sich energetisch naheliegende Exzitonenniveaus verbreitern und überlagern. Hinzu kommt eine geringe Abhängigkeit von Absorption und Defekten im Gitter bei größeren Wellenlängen. [136] Infolge dessen flacht die Kurve an der Absorptionskante ab. Diese Abflachung ist bei den plasma-gestützt hergestellten Proben nur sehr gering ausgeprägt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass eine natürliche Dotierung nur in sehr geringem Maße erfolgt.

Der spezifische elektrische Widerstand (siehe Abschn. 3.3.4) der thermisch abgeschiedenen Schichten nimmt mit steigender Temperatur ab. Er steht dabei in direktem Zusammenhang mit der Zahl der Sauerstofffehlstellen. Während der Abscheidung wird diese Zahl durch die Reaktion von DEZ mit den OH-Gruppen kontrolliert und nimmt mit steigender Temperatur zu. [137,138,99] Bei niedrigen Temperaturen ( $< 110^{\circ}\text{C}$ ) verläuft die Reaktion von DEZ mit den OH-Gruppen zum Teil unvollständig. Dies hat zur Folge, dass OH-Bindungen, zum Teil mit einem Einschluss von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen, in der Schicht verbleiben. [137,99] Die OH-Bindungen erzeugen jedoch Defekte, die zum einen die Ladungsträgerbeweglichkeit einschränken und zum anderen die Bildung von Sauerstofffehlstellen im Zinkoxidgitter verhindern. Damit wirken sie sich negativ auf die Bildung freier Ladungsträger und deren Beweglichkeit aus. [41,137,139]

Der spezifische elektrische Widerstand von plasma-gestützt abgeschiedenen ZnO-Schichten wurde im Vorfeld versucht zu bestimmen. Der Widerstand war jedoch so hoch, dass er mit der verwendeten Apparatur nicht mehr messbar war. Aus den Untersuchungen von Park *et al.* [41] geht dieses ebenfalls hervor. Der daraufhin von Park *et al.* gemessene Anteil an Wasserstoff in der ZnO-Schicht zum Nachweis von OH-Bindungen ergab einen wesentlich höheren Anteil als in der thermisch abgeschiedenen Schicht bei  $150^{\circ}\text{C}$ . Aufgrund der Unsicherheit bezüglich der Messgenauigkeit der Stöchiometrie an der plasma-gestützt abgeschiedenen ZnO-Schicht bei  $250^{\circ}$  (vgl. Tab. 3.5) kann hier keine Aussage über mögliche Sauerstofffehlstellen in der Schicht getroffen werden. Ist möglicherweise eine ausreichende Zahl an Sauerstofffehlstellen vorhanden, kann eine hohe Zahl an OH-Bindungen die Ladungsträgermobilität u.U. soweit einschränken, dass der spezifische elektrische Widerstand nicht mehr messbar ist.

## 4.4 Charakterisierung von aluminiumdotierten Zinkoxid

Der reale Anteil an Aluminium in aluminiumdotierten Zinkoxid wurde mit der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) bestimmt. Die mit dem thermischen ALD-Verfahren hergestellten ZnO-Schichten wurden dabei während des Abscheidungsprozesses im Verhältnis von einem Aluminiumoxidzyklus zu den Zinkoxidzyklen mit 1/10, 1/20 und 1/30 dotiert. Die Ergebnisse der Untersuchung (vgl. Abschn.3.4.1) zeigen ein näherungsweise lineares Verhalten von Dotierungszahl zum erreichten realen Anteil des dotierenden Materials. Mit steigendem Aluminiumanteil ändert sich das stöchiometrische Verhältnis von Zink zu Sauerstoff. Der Anteil von Zink nimmt mit steigender Höhe des Anteils an Aluminium ab, während der Anteil von Sauerstoff zunimmt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass entweder die Zinkatome während der Dotierung durch Aluminiumatome ersetzt werden oder eine vollständige Lage  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pro Dotierungszyklus in die Schicht eingefügt wird. Möglich wäre auch, dass dies kombiniert stattfindet. Aus diesen Ergebnissen kann jedoch nicht geschlossen werden, wie hoch der Anteil an aktiv dotierendem Aluminium ist, da dies unter anderem von dessen Einbau in das Zinkoxidgitter abhängig ist. [140]

Die Transmissionskurven der aluminiumdotierten Zinkoxidschichten (vgl. Abschn. 3.4.2) ähneln im Verlauf der undotierten thermisch hergestellten ZnO-Schicht bei 300°C. Sie besitzen alle einen Scheitelpunkt bei etwa 500 nm und fallen mit kürzer werdender Wellenlänge Richtung Bandkante langsam ab. Während die Transmission der undotierten Schichten (Abb. 3.21a) an der Bandkante (375 nm) abfällt, verschiebt sich der Abfall mit steigender Dotierung in Richtung kürzer werdender Wellenlänge. Der Kurvenverlauf bleibe aber annähernd gleich. Die hier verwendete geringste Dotierung von 1/40 reicht bereits aus, um eine Änderung der Exzitonenniveaus herbeizuführen, in dessen Folge ein Abfall der Transmission bereits bei ca. 500 nm einsetzt. Dieses Verhalten ist bei den undotierten ZnO-Schichten erst bei höheren Temperaturen und dem daraus folgenden Anstieg der natürlichen Dotierung festgestellt worden. Durch eine weitere Erhöhung der Dotierung durch Aluminium, werden weitere freie Ladungsträger generiert. Diese besetzen die unteren Energieniveaus des Leitungsbandes und es kommt zu einer Anhebung des Fermi-Niveaus. Eine Absorption kann demnach nur stattfinden, wenn die Energie der Photonen ausreicht, um Elektronen aus dem Valenzband über die bereits besetzten Niveaus des Leitungsbandes zu heben. Diese Blauverschiebung der Absorptionskante aufgrund eines teilweise gefüllten Leitungsbandes durch eine ausreichend hohe Dotierung wird als Burnstein-Moss-Effekt bezeichnet. [141,142]

Der spezifische elektrische Widerstand der 1/20 bis 1/40 aluminiumdotierten Zinkoxidschichten (vgl. Abschn. 3.4.3) ist bei Temperaturen ab 200°C nur geringfügig

unterschiedlich. Die mit 1/10 dotierten Schichten weisen den größten spezifischen Widerstand insbesondere bei 150 und 300°C auf. Dies deutet auf einen Effekt hin, der nach überschreiten einer gewissen Höhe des Aluminiumgehaltes auftritt und der Generierung freier Ladungsträger sowie der Verbesserung ihrer Beweglichkeit entgegen wirkt. Dieser Effekt zeigt sich besonders bei Abscheidetemperaturen von 150 und 300°C. Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie (vgl. Tab. 3.6) ist der geringste spezifische Widerstand nach den hier vorgenommenen Messungen bei einem Gehalt an Aluminium von 2,9% für eine Abscheidetemperatur von 200°C erreicht.

Entscheidend für die elektrischen Eigenschaften von aluminiumdotiertem Zinkoxid ist, auf welche Weise Aluminium während des Abscheideprozesses in das Zinkoxidgitter eingebunden wird. Hierfür gibt es drei Möglichkeiten: 1. Die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen werden durch  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen im Gitter ersetzt. [100] 2. Es kommt zur Bildung von Zinkspinell ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) oder kristallinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [100,143] 3. Es bildet sich metastabiles  $(\text{ZnO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$  aus. [144]

Im ersten Fall würde eine stetige Erhöhung der Dotierung zu einem Anstieg der Ladungsträgerkonzentration und einer Verringerung des spezifischen Widerstandes führen. [101] Dies ist aber nur bedingt der Fall. Bei der zweiten Möglichkeit wären Zinkspinell oder kristallines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer XRD-Messung festzustellen, welche jedoch von Banerjee *et al.* [101] nicht nachzuweisen waren. Möglich wäre aber das Vorkommen von amorphem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Demnach ist die Bildung von metastabilem  $(\text{ZnO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$  ab einer bestimmten Höhe der Dotierung sehr wahrscheinlich.

Messungen der Massenänderungen während des Prozesses durch Na *et al.* zeigen, dass bei der hier verwendeten Prozessschrittabfolge eine annähernd vollständige Lage  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingefügt wird. Nach dem Dotierungsschritt kommt es für etwa 5 Zyklen zu einer kurzzeitig verringerten Abscheiderate, die sich in Form einer geringeren Massenzunahme zeigt. [98,145] Würde bei der Reaktion von TMA mit den an ZnO angebotenen OH-Gruppen ein vollständiger Austausch von Zink durch Aluminium stattfinden, wäre statt einem Anstieg eine Verringerung der Masse zu messen. Der Austausch von  $\text{Zn}^{2+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  ist jedoch aufgrund einer Änderung der Gitterkonstanten durch Dasgupta *et al.* [100] nachgewiesen worden. Aus dieser Tatsache und der kurzzeitigen verringerten Massenzunahme nach dem Dotierschritt und lässt sich die Annahme treffen, dass eine Lage  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf dem ZnO gebildet wird, das Gitter der darauf folgenden Lagen ZnO aber so ausgeprägt ist, als wären die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen durch  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ersetzt worden. Nach Luka *et al.* [146] ist die Verteilung von Aluminium in der Schicht homogen, wonach eine Diffusion der Aluminiumatome im Zinkoxidgitter zusätzlich anzunehmen ist.

Mit Überschreitung einer bestimmten Höhe der Dotierung wird es wahrscheinlich zu einer erhöhten Bildung von metastabilem  $(\text{ZnO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$  oder amorphem  $\text{Al}_2\text{O}_3$

kommen. Dies führt zu einer Verringerung der freien Ladungsträger und deren Beweglichkeit, sodass der spezifische elektrische Widerstand steigt. Dieser Punkt wurde durch detailliertere Messungen von Dasgupta *et al.* [100] und Banerjee *et al.* [101] bei einem Aluminiumgehalt von ca. 3% bestimmt. Die hier erzielten Ergebnisse der stöchiometrischen Messungen und der Messungen der spezifischen Widerstände bestätigen dies.

Der geringste spezifische elektrische Widerstand der hier hergestellten aluminiumdotierten Zinkoxidschichten (AZO) beträgt  $1,1 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Mit Magnetronspütern kommerziell hergestellte zinn-dotierte Indiumoxidschichten (ITO) besitzen einen spezifischen Widerstand von ca.  $1 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ . Dieser wurde mit anderen Herstellungsverfahren bei AZO bereits erreicht. [56] Die für die Transmission im sichtbaren Bereich des Lichts entscheidende Größe ist die Bandlücke. Bei Indiumoxid beträgt ihre Energie 3,7 eV [147] und kann durch eine Dotierung mit Zinn auf 4,5 eV [148,53] erhöht werden. Die Bandlücke von undotiertem Zinkoxid ist mit 3,3 eV [96] ist zwar geringfügig kleiner, für Anwendungen im sichtbaren Bereich des Lichts ist diese aber bereits ausreichend, wobei sie durch eine Dotierung mit Aluminium ebenfalls erhöht wird. Da ein vergleichbarer spezifischer Widerstand zu ITO durch AZO bereits realisiert wurde und die Größe der Bandlücke mit der von ITO vergleichbar ist, spricht im Prinzip nichts gegen eine Verwendung von AZO als transparente leitfähige Schicht. Für den kommerziellen Einsatz müssen jedoch noch weitere Untersuchungen hinsichtlich der Zusammenhänge von elektrischen und anderen charakteristischen Eigenschaften von ZnO bzw. AZO erfolgen.

## 5 Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Silizium-Nanodraht Solarzelle

### 5.1 Einführung in die Grundlagen

#### 5.1.1 Halbleiter-Isolator-Halbleiter Diode

Eine Halbleiter-Isolator-Halbleiter (*engl.* „Semiconductor-Insulator-Semiconductor“, SIS) Diode bzw. ihre Heteroübergänge besitzen die Eigenschaft, z.T. vergleichbar mit denen des klassischen p-n-Überganges, Ströme gleichrichten zu können und unter dem Einfluss von Licht durch eine Ladungstrennung einen Photostrom zu erzeugen. Das Prinzip beruht dabei auf einer gerichteten quantenmechanischen Tunnelwahrscheinlichkeit und wurde bereits Ende der 70er Jahre entwickelt. [149,150]

Bislang wurde für SIS-Solarzellen hauptsächlich ein Siliziumsubstrat verwendet, auf das ein 10-30 Å dickes Isolatormaterial (Tunnelbarriere) und darauf eine transparente leitfähige Schicht aufgetragen wurden. Als Tunnelbarriere wurde thermisch oxidiertes oder natives Silizium und als transparent leitfähige Schicht zinndotiertes Indiumoxid (ITO) verwendet. In einigen Untersuchungen wurde bereits ZnO statt ITO verwendet, wohingegen zu SiO<sub>2</sub> als Isolatormaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bislang nicht als eine mögliche Alternative in der Literatur für diese Anwendung genannt wird. [151,152,153] Daher sind die folgenden Ausführungen auf ein ZnO/SiO<sub>2</sub>/n-Si System bezogen.

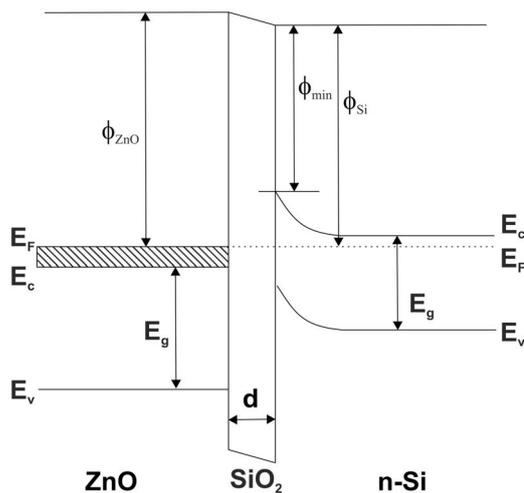


Abb. 5.1: Bandstruktur einer n-ZnO/SiO<sub>2</sub>/n-Si Heteroübergangsdiode, vgl. [152]

bezogen.

Die Vorgänge an diesen Heteroübergängen sind abhängig von der Dicke der Isolatorschicht und der Bandstruktur der beteiligten Halbleiter. Ist die Isolatorschicht dicker als 60 Å, sind beide Halbleiter soweit getrennt, dass sie sich, unabhängig voneinander, im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und sich kapazitiv verhalten. Unterhalb von 60 Å setzt mit abnehmender Dicke der quantenmechanische Tunneleffekt ein. Dieser wird jedoch erst bei einer Dicke von 30 Å relevant, was dann zu einem erhöhten Ladungs-

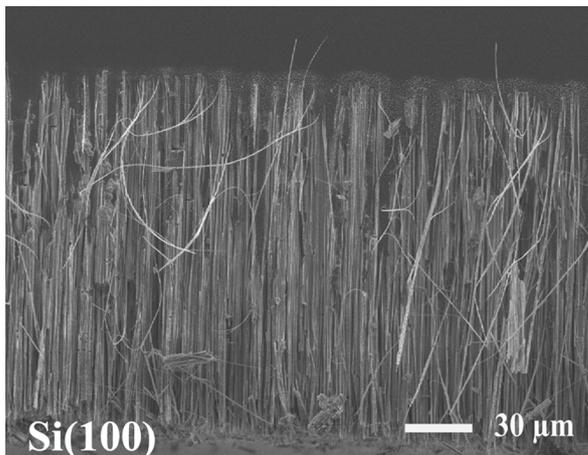
austausch und zu einer Abweichung des thermodynamischen Gleichgewichts beider Halbleiter führt. Unterhalb von 10 Å ist die Tunnelwahrscheinlichkeit und dementsprechend der Ladungsträgeraustausch so groß, dass sich der Heteroübergang wie eine Schottky-Diode verhält. [149]

Die auftretenden Tunneleffekte sind dabei verschieden und entsprechen denen einer Metal-Isolator-Halbleiter (MIS) Diode. [154] Es kann zu einem Austausch von Majoritäts- oder Minoritätsladungsträgern sowie von Ladungsträgern in Oberflächenzuständen der Halbleiter-Isolator-Übergänge kommen. Welche Form des Tunneleffektes dominiert ist dabei abhängig von der Bandstruktur der beiden Halbleiter. [149] Bei der in Abb. 5.1 dargestellten Bandstruktur von n-ZnO/SiO<sub>2</sub>/n-Si Heteroübergängen ist die Austrittsarbeit von Zinkoxid (4,35 eV) größer als die Elektronenaffinität von Silizium (3,5 eV). Dies führt zu einer Beugung der Bandstruktur an der SiO<sub>2</sub>/n-Si Grenze. Werden Photonen mit ausreichender Energie von im Valenzband gebundenen Elektronen des Siliziums absorbiert, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit die Potentialbarriere des Isolatormaterials zu durchtunneln. Es kommt zu einem Photostrom, der durch den Tunneleffekt der Minoritätsladungsträger von Silizium zu Zinkoxid dominiert wird. Die Potentialbarriere der Isolatorschicht verhindert neben der Bandlücke von Zinkoxid ein Tunneln der Majoritätsladungsträger und einen Dunkelstrom. [149,152,155]

### 5.1.2 Herstellung und Erzeugung von Nanodrähten

Die Herstellung von Nanodrähten, hier aus Silizium (*engl.* „silicon nanowires“, SiNWs), kann durch zwei Varianten im Grundsatz unterschieden werden. Die erste ist das Wachsen (bottom up). Dabei werden dünne Schichten oder Nanopartikel aus Metallen (z.B. Au) auf ein Substrat aufgebracht. Wird das Metall in der Gasphase befindlichem Silizium, wie z.B. bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) oder der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD), ausgesetzt, bildet Silizium mit dem Metall ein Eutektikum und es verflüssigt sich. Sind die Nanopartikel durch Silizium übersättigt, wird es an der Kontaktfläche von Metall und Substrat freigesetzt und ein Drahtwachstum setzt ein. [156,157,158,159,160] Dieses Verfahren nennt sich „vapor-liquid-solid growth“ (VLS). [161]

Die zweite Variante ist das Einätzen (top down) von SiNWs in ein Si-Substrat. Dies kann mit einem elektrochemischen oder einem elektrodenlosen nasschemischen Ätzverfahren erreicht werden. [162,163,164,165,166,167,168] Das durch Sivakov *et al.* [169] berichtete zweistufige nasschemische Ätzverfahren nutzt dabei eine Redoxreaktion von Silbernanopartikeln mit Silizium und wird bei Raumtemperatur durchgeführt.



**Abb. 5.2:** Querschnitt von geätzten Siliziumnanodrähten, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) [169]

Ein Siliziumsubstrat, von dem zuvor die native  $\text{SiO}_2$ -Schicht in einem Flusssäurebad (HF) entfernt wurde, wird im ersten Schritt in eine Lösung aus 0,02 molarer (M) Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) und 5 M HF (Volumenverhältnis 1:1) gebracht. Nach kurzer Zeit (5-60s) lagern sich Ag-Nanopartikel auf der Substratoberfläche ab. Ihre Größe und Dichte sind dabei von der Zeit abhängig, die das Substrat in der Lösung verbleibt. Im zweiten Schritt wird das Substrat in eine Lösung aus 30%igem Was-

serstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und 5 M HF (Volumenverhältnis 1:10) gebracht. Die auf dem Substrat befindlichen Ag-Nanopartikel dienen als Katalysator für eine stark exotherme Dissoziation von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . In Kombination mit HF ätzen sich dabei die Ag-Nanopartikel fortlaufend in das Substrat, bis der Prozess durch einen Mangel an  $\text{H}_2\text{O}_2$  unterbrochen wird. Mit Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) können die Ag-Nanopartikel nach Abschluss des Prozesses aus der geätzten Struktur herausgelöst werden. Zwischen dem zweiten Ätzbad und dem Salpetersäurebad wird das Substrat mit destilliertem Wasser gespült.

Die Ätzrichtung ist von der Orientierung des Si-Substrates abhängig. Ist es in (100)-Richtung orientiert, ist die Ätzrichtung senkrecht zur Oberfläche, während ein (111)-Si-Substrat zu Beginn in (111)- und später in (100)-Richtung geätzt wird. Aufgrund der stark exothermen Dissoziation von  $\text{H}_2\text{O}_2$  steigt die Temperatur im Ätzbad zu Beginn stark an und sinkt dann im Laufe des Prozesses. Nach unterschreiten einer bestimmten Temperatur ändert sich die Ätzrichtung von (111) in (100). Die Dicke der geätzten SiNWs kann, in Abhängigkeit zur Aufenthaltslänge im ersten Ätzbad, zwischen 50 bis 300 nm betragen. Ihre Länge ist abhängig von der Aufenthaltsdauer im zweiten Ätzbad und kann 100  $\mu\text{m}$  und mehr betragen.

Im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichtes besitzen die mit diesem Verfahren hergestellten SiNWs eine Absorption von über 80% und eine Reflexion von unter 15%. [169]

### 5.2 Herstellungsverfahren und Untersuchungsmethoden

#### 5.2.1 Aufbau und Verfahren zur Herstellung der Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Silizium-Nanodraht Solarzelle

Die Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Silizium-Nanodraht Solarzelle (SISNW) ist eine SIS-Diode (vgl. Abschn. 5.1.1), deren Absorption durch eine nanostrukturierte Oberfläche gesteigert wird. Die Oberseite (siehe Abb. 5.3) eines Siliziumsubstrates ist mit Nanodrähten versehen, auf die eine Tunnelbarriere (hier  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und ein transparente leitfähige Schicht (hier  $\text{Al}:\text{ZnO}$ ) als Frontkontakt aufgetragen ist. Die Unterseite des Substrates ist mit einem Rückkontakt versehen.

Für die Herstellung wurden hier einseitig polierte n-Siliziumwafer mit einer (100)- und (111)-Orientierung und einem spezifischen elektrischen Widerstand von 1-5  $\Omega\text{cm}$  verwendet. Die polierte Seite wurde unter Verwendung des in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Ätzverfahrens mit Nanodrähten versehen. Nach Entfernung der nativen  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit Flusssäure (HF) wurde eine ca. 1-3 nm dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf die Nanodrähte abgeschieden. Dabei wurde sowohl das thermische als auch das plasma-gestützte ALD-Verfahren verwendet. Direkt im Anschluss wurden mit dem thermischen ALD-Verfahren ca. 450 nm aluminiumdotiertes Zinkoxid über der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht deponiert. Die Abscheidungen wurden alle bei einer Temperatur von 200°C durchgeführt. Ein Dotierverhältnis von 1/20 wurde bei der Beschichtung mit aluminiumdotiertem Zinkoxid verwendet. Die unpolierte Seite der Siliziumwafer wurde mit einer Rückkontaktschicht aus 3 nm Titan und 500 nm Aluminium durch Sputtern versehen.

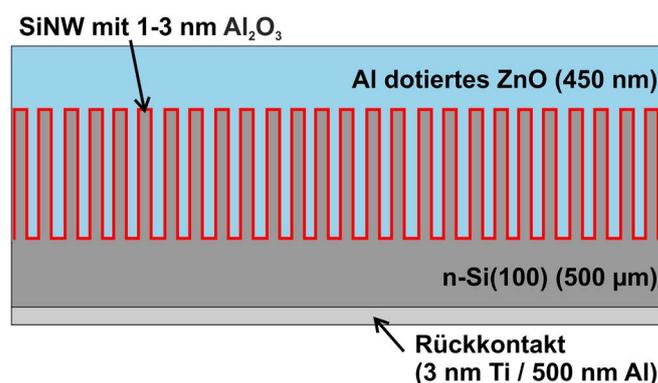


Abb. 5.3: Aufbau einer SISNW-Solarzelle

## 5.2.2 Methoden der Untersuchung

Die U-I-Kennlinien der hergestellten SISNWs wurden mit einem Solarsimulator (AM1.5, 1000 W/m<sup>2</sup>, SS-80 PET) aufgenommen und die Leerlaufspannung  $U_{oc}$ , der Kurzschlussstrom  $I_{sc}$ , der Füllfaktor FF sowie der Wirkungsgrad  $\eta$  bestimmt. Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften, wie dem Reflexions- und dem Absorptionsvermögen der Zellen wurde ein UV-VIS/NIR Spektrometer (Perkin Elmer Lambda 900) auf einem Wellenlängenbereich von 250 bis 1000 nm verwendet. Die Oberfläche der Zellen sowie die zuvor in das Siliziumsubstrat geätzten Nanodrähte wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM, Tescan Lyra XMU dual beam SEM/FIB) untersucht. Dieses ist mit einer elektronenstrahlinduzierten Strommessungseinheit (*engl.* „elektron beam induced current“, EBIC) ausgestattet, mit der das Verhalten der Zellen auf eine örtlich begrenzt induzierte Trennung von Ladungsträgerpaaren hin untersucht wurde.

## 5.3 Ergebnisse und Diskussion

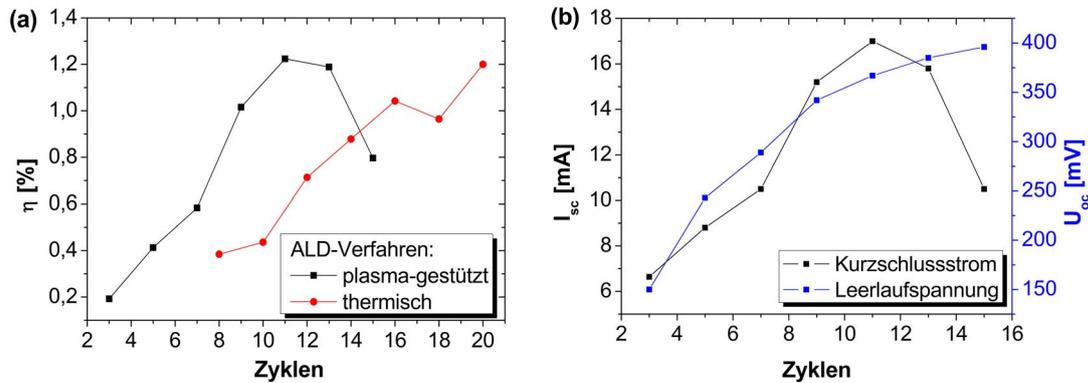
### 5.3.1 Auswirkungen der Schichtdicke der Tunnelbarriere

Die Abhängigkeit des Wirkungsgrades sowie der Leerlaufspannung und des Kurzschlussstromes der Solarzellen zur Dicke der Tunnelbarriere wurde durch Variation der Zyklenzahl bei der Abscheidung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersucht. Die Abscheidung erfolgte dabei mit dem thermischen und dem plasma-gestützten ALD-Verfahren. Änderungen bei der Abscheidung der 450 nm dicken aluminiumdotierten Zinkoxidschicht wurden nicht vorgenommen. Die hergestellten Solarzellen wurden auf eine Größe von 130 mm<sup>2</sup> geschnitten. Um vergleichbare Werte zu erzielen wurden bei beiden Abscheidungsverfahren die gleichen Ätzparameter (Zeit in den Ätzbädern) verwendet.

Die Kennlinien der mit unterschiedlich dicken Tunnelbarrieren ausgestatteten Zellen wurden mit einem Solarsimulator aufgenommen. Die daraus bestimmten Werte der Wirkungsgrade, der Leerlaufspannung und des Kurzschlussstromes der plasma-gestützt sowie der Wirkungsgrade der thermisch abgeschiedenen Tunnelbarrieren sind in Abhängigkeit zu ihrer Zyklenzahl in Abb. 5.4 dargestellt. Der Verlauf des Wirkungsgrades der plasma-gestützt hergestellten Tunnelbarriere (Abb. 5.4a) zeigt einen näherungsweise linearen Anstieg bis 11 Zyklen und sinkt darauf hin wieder. Dagegen ist der Verlauf der thermisch hergestellten Tunnelbarriere im Vergleich unregelmäßig. Die Kurve steigt zwar an, ein signifikantes Maximum wie im plasma-gestützten Fall ist jedoch nicht zu erkennen. Der Verlauf der Leerlaufspannung (Abb. 5.4b) ist bei steigender Zyklenzahl kontinuierlich ansteigend. Er scheint sich aber

## 5 Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Silizium-Nanodraht Solarzelle

einem Maximum oberhalb von 16 Zyklen zu nähern. Der Kurzschlussstrom steigt dagegen bis 11 Zyklen an und fällt daraufhin im gleichen Maße wieder ab.



**Abb. 5.4:** Verhalten der Solarzellenparameter zur Dicke der Tunnelbarriere (in Anzahl der Zyklen): (a) Verlauf des Wirkungsgrades zur Zyklenzahl der thermischen und plasma-gestützten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Abscheidung, (b) Verlauf von Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom zur Zyklenzahl nur mit plasma-gestützter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Abscheidung

Die Verschiebung des Wirkungsgradverlaufes (vgl. Abb. 5.4a) der thermisch hergestellten Tunnelbarriere hin zu einer höheren Zyklenzahl, lässt sich durch eine geringere Abscheiderate (thermisch  $1,0 \text{ \AA}/\text{Zyklus}$ , plasma-gestützt  $1,1 \text{ \AA}/\text{Zyklus}$  bei  $200^\circ\text{C}$ ) im Vergleich zur plasma-gestützten erklären. Eine Ursache für den ungleichmäßigen Anstieg beim thermischen Verfahren kann ein möglicher ungleichmäßiger Beginn des Schichtwachstums sein. Wenn die Zahl der Zyklen bis zum Einsetzen des Schichtwachstums um ein bis zwei Zyklen schwankt, kann dies bei der geringen Schichtdicke zu Abweichungen um 20% führen. Infolgedessen wäre die thermisch hergestellte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht bzw. ihrer Dicke nicht ausreichend reproduzierbar, was eine Bestimmung der optimalen Zyklenzahl für die Abscheidung der Tunnelbarriere stört. Dagegen zeigt der Kurzschlussstromverlauf (vgl. Abb. 5.4b) ebenso wie der Verlauf des Wirkungsgrades (vgl. Abb. 5.4a), der sich unter anderem aus dem Kurzschlussstrom berechnet, ein signifikantes Maximum bei 11 Zyklen, wenn  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit dem plasma-gestützten Verfahren abgeschieden wurde. Wird von einem unmittelbaren Einsetzen des Schichtwachstums ausgegangen, so beträgt die optimale Dicke der Tunnelbarriere bei plasma-gestützt abgeschiedenem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,2 nm.

### 5.3.2 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der SISNW-Solarzelle wurden auf einem Wellenlängenbereich von 250 bis 1000 nm durch Bestimmung ihres Reflexions- und Absorpti-

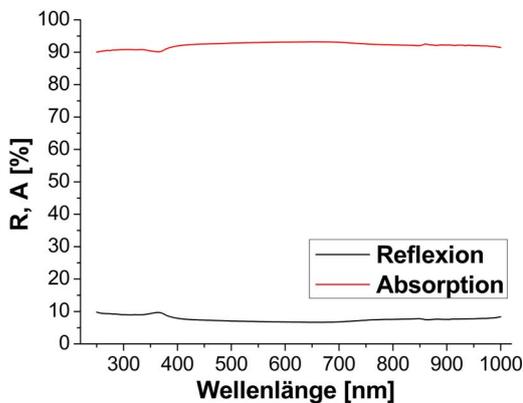


Abb. 5.5: Reflexions- und Absorptionsverlauf einer SISNW Solarzelle

aluminiumdotiertes Zinkoxid als Antireflexschicht. Nach den Fresnel'schen Formeln ist die Reflexion an der Grenze zweier Medien minimal, wenn diese von einer dünnen Schicht mit dem Brechungsindex  $n_1$  überzogen ist und es gilt:  $n_1 = \sqrt{n_0 n_s}$ . Dabei sind hier  $n_0$  und  $n_s$  die Brechungsindizes der Luft ( $n \approx 1$ ) und des Substrates. Für Silizium ( $n_s = 4,0$  bei  $\lambda \approx 550 \text{ nm}$  [170,171]) ist so der optimale Brechungsindex  $n_1 = 2,0$ . Mit einem Brechungsindex von 1,9 bis 2,1 [98,172] im sichtbaren Bereich des Lichts liegt Al dotiertes ZnO im Bereich des optimalen Wertes.

Der minimale Knick bei 375 nm beider Kurven ist auf die Absorptionskante von Zinkoxid zurückzuführen (vgl. Abschn. 3.3.3).

onsvermögen hin untersucht. Eine Transmission konnte aufgrund des Al-Rückkontaktes nicht festgestellt werden. Die Reflexion (Abb. 5.5) ist über den gesamten Wellenlängenbereich bei ca. 10% konstant. Ähnliches gilt für die Absorption. Sie ist ebenfalls annähernd konstant bei 90%.

Das hohe Absorptionsvermögen ist unter anderem auf die Oberflächenstruktur zurückzuführen, die durch die geätzten Nanodrähte geschaffen wurde (vgl. Abschn. 5.1.2). Daneben wirkt

### 5.3.3 Einflüsse der Beschichtung mit Aluminiumoxid und aluminiumdotierten Zinkoxid auf die Oberflächenbeschaffenheit

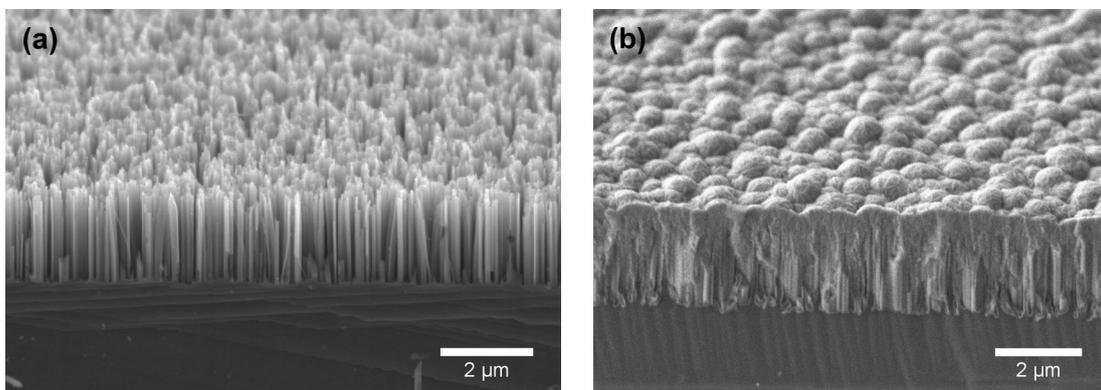
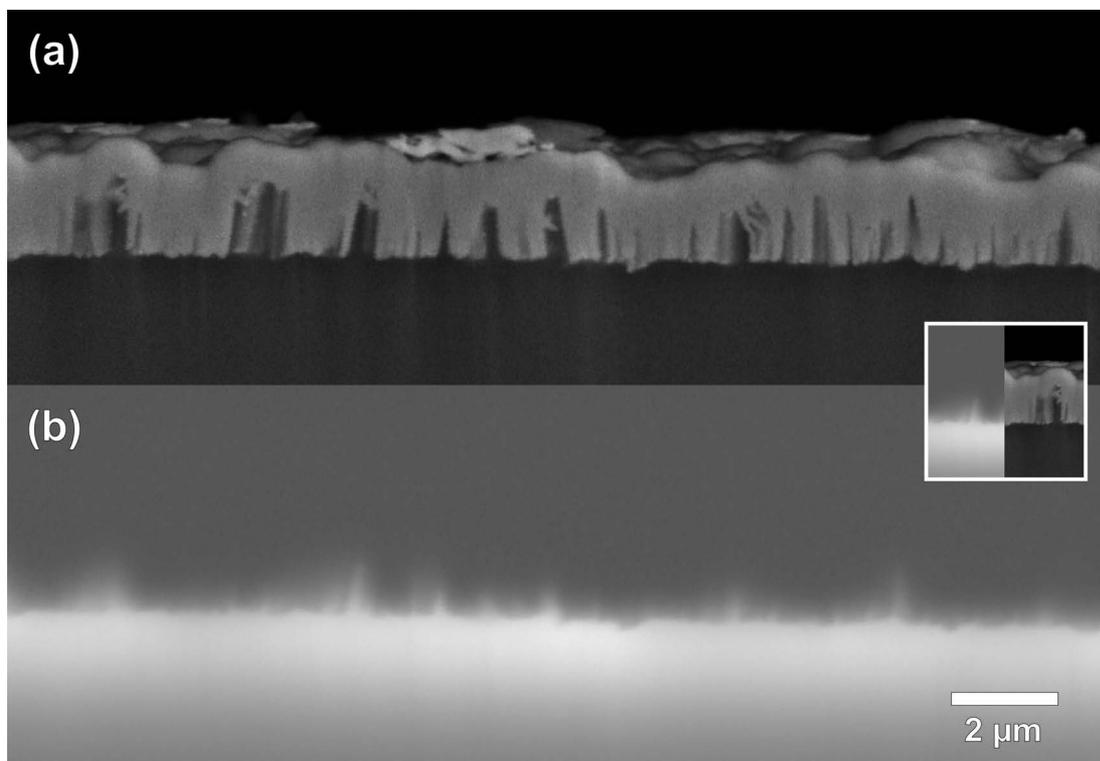


Abb. 5.6: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) Querschnitt einer SISNW (a) vor und (b) nach der Beschichtung mit Al dotiertem ZnO

Die auf die geätzten SiNWs aufgebrauchten Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Al dotiertem ZnO wurden mit einem REM untersucht. Abb. 5.6a zeigt den Querschnitt eines Siliziumsubstrates, das zuvor durch Ätzen mit SiNWs versehen wurde. Diese sind gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt und besitzen eine Länge von etwa  $2\ \mu\text{m}$ . In Abb. 5.6b ist der Querschnitt nach der Beschichtung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Al dotiertem ZnO dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die SiNWs vollständig von der Beschichtung umhüllt und die Zwischenräume ausgefüllt sind. Die Oberfläche weist eine kugelförmig gewölbte Struktur auf, wobei die Halbkugeln einen Durchmesser von einigen hundert Nanometern besitzen. Diese Art der Oberflächenbeschaffenheit kann zu einer Steigerung des Absorptionsvermögens der SISNW führen.

### 5.3.4 Ladungstrennung durch die Tunnelbarriere



**Abb. 5.7:** Querschnitt einer SISNW aufgenommen mit (a) dem Sekundärelektronenrückstreudetektor (SEM-BSE) und (b) der elektronenstrahlinduzierten Strommessung (EBIC) eines Rasterelektronenmikroskops (REM)

Die Ladungstrennung durch die Tunnelbarriere wurde mit der EBIC-Einheit des REMs untersucht. Damit ist es möglich freie Ladungsträger zu generieren und Bereiche sichtbar zu machen, in denen es zu einer Ladungsträgertrennung kommt. [173,174] Dafür wurde der Strom zwischen Frontkontakt (Al dotierte ZnO-Schicht)

und dem Rückkontakt (Al-Schicht) mit der Position des Elektronenstrahls korreliert, wodurch eine Ortsauflösung bezüglich des Ladungsträgerverhaltens möglich ist. Dabei wurde eine Beschleunigungsspannung von 10 kV verwendet, sodass es zu einer Eindringtiefe der Elektronen von ca. 500 nm kommt. Der in Abb. 5.7 dargestellte Querschnitt der SISNW zeigt daher kaum einzelne bzw. nur sehr dicke Nanodrähte. Die hellen Bereiche geben die Orte an, wo ein elektrischer Strom gemessen wurde, als der Elektronenstrahl auf diese gerichtet wurde (Abb. 5.7b). Der gemessene Strom ist dabei um einige Größenordnungen höher, als der des Elektronenstrahls.

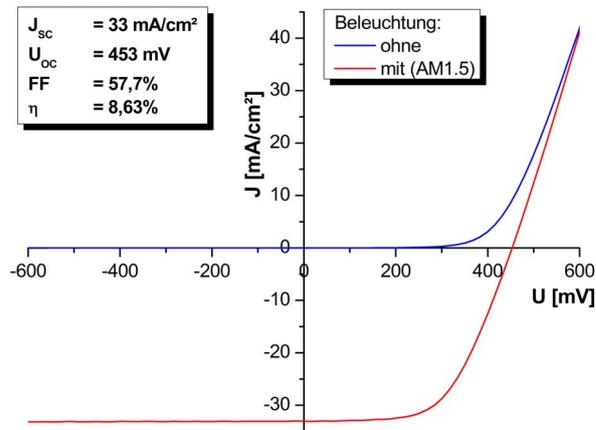
In Abb. 5.7a stellt der obere hellere Bereich die mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Al dotiertem ZnO beschichteten Nanodrähte und der untere Bereich das Siliziumsubstrat dar. In Abb. 5.7b sind die hellen Bereiche die Positionen des Elektronenstrahls, an denen ein Strom gemessen wurde und die dunklen, an denen kein Strom gemessen wurde. Vergleicht man beide Bilder, so ist deutlich erkennbar, dass nur ein Strom gemessen wird, wenn der Elektronenstrahl auf das Siliziumsubstrat trifft. Die in den oberen dunklen Bereich ragenden hellen Streifen (Abb. 5.7b) sind die geätzten Siliziumnanodrähte, die von der Al dotierten ZnO-Schicht umschlossen sind.

Die durch den gerichteten Elektronenstrahl generierten freien Ladungsträgerpaare werden nur durch die Tunnelbarriere getrennt, wenn diese im Silizium entstehen. Würde dies auch bei freien Ladungsträgerpaaren in der Al dotierten ZnO-Schicht stattfinden, wäre hier ein Strom messbar. Dieses Verhalten zeigt zum einen, dass die Tunnelbarriere für eine gerichtete Ladungsträgertrennung sorgt, und macht zum anderen sichtbar, wie der in Abschnitt 5.1.1 beschriebene Mechanismus zu einem Photostrom führt. Eine Ladungstrennung erfolgt, wie in Abb. 5.7b zu erkennen, nicht nur im Siliziumsubstrat sondern auch in den geätzten Nanodrähten, wenn durch den Elektronenstrahl freie Ladungsträgerpaare generiert werden. Damit tragen die Nanodrähte ebenfalls zum Photostrom bei.

### 5.3.5 Einfluss serieller Widerstände und Störungen in der Tunnelbarriere

Fehler in der Tunnelbarriere und der Einfluss eines, im Vergleich zu gut leitenden Metallen, hohen ohmschen Widerstandes des verwendeten aluminiumdotierten Zinkoxides können zu einer Verringerung des messbaren Photostromes führen. Ein zusätzlicher ohmscher Widerstand infolge einer schlechten Kontaktierung der Messelektroden kann ebenso einen negativen Einfluss auf den Wirkungsgrad haben. Daher wurde die in Abschn. 5.3.1 verwendete Größe der Solarzellen verringert und Rück- und Frontkontakt mit einem geeigneten Kontaktmittel versehen.

## 5 Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Silizium-Nanodraht Solarzelle



**Abb. 5.8:** Solarzellenkennlinien einer Zelle mit einer Fläche von 8 mm<sup>2</sup>.

Die erneute Aufnahme der Solarzellenkennlinien zeigte eine signifikante Steigerung des Wirkungsgrades und einen Anstieg des Füllfaktors, wobei die Leerlaufspannung annähernd konstant blieb. Dies kann auf eine Verringerung des seriellen Widerstandes zurückgeführt werden, der durch den ohmschen Widerstand von Al dotiertem ZnO verursacht wird. Von allen untersuchten Zellen wurden maximale Werte der Leerlaufspannung von 470 mV, des Füllfaktors von 61% und der Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$  von 33 mA/cm<sup>2</sup> gemessen. Die Kennlinie der Solarzelle mit dem höchsten Wirkungsgrad von 8,63 % ist in Abb. 5.8 dargestellt.

Die erneute Aufnahme der Solarzellenkennlinien zeigte eine signifikante Steigerung des Wirkungsgrades und einen Anstieg des Füllfaktors, wobei die Leerlaufspannung annähernd konstant blieb. Dies kann auf eine Verringerung des seriellen Widerstandes zurückgeführt werden, der durch den ohmschen Widerstand von Al dotiertem ZnO verursacht wird. Von allen untersuchten Zellen wurden maximale Werte der Leerlaufspannung von 470 mV, des Füllfaktors von 61% und der Kurzschlussstromdichte  $J_{sc}$  von 33 mA/cm<sup>2</sup> gemessen. Die Kennlinie der Solarzelle mit dem höchsten Wirkungsgrad von 8,63 % ist in Abb. 5.8 dargestellt.

---

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden, als Vorbereitung zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid (AZO) als transparente leitfähige Schicht (TCO), die Prozessparameter des thermischen und plasma-gestützten ALD-Verfahrens zur Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ZnO überprüft und angepasst. Die Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigte keine Besonderheiten und war ohne eine aufwendige Anpassung im Bereich der Schichtparameter, die durch den Anlagenhersteller gegeben waren, zu realisieren. Die Abscheidung von ZnO erforderte u.a. einige Anpassungen der Prozessparameter. Bei der Überprüfung der Prozessparameter wurde festgestellt, dass nur bei steigender DEZ-Spülzeit die Abscheiderate des thermischen ALD-Verfahrens aufgrund von teilweiser Desorption der DEZ-Moleküle sank. Es wurde festgestellt, dass erst nach ca. 10 Abscheidesyklen ein Schichtwachstum einsetzte. Diese Zahl konnte durch eine Wasserstoffplasmavorbehandlung minimiert werden. Eine großflächig homogene Abscheidung (200 mm Wafer) mit einer hohen Abscheiderate wurde bei der plasma-gestützten ZnO-Abscheidung nur durch einen geringen  $\text{O}_2$ -Fluss und einen langen  $\text{O}_2$ -Plasmaschritt erreicht.

Die abgeschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -, ZnO- und Al dotierten ZnO-Schichten wurden auf ihre Stöchiometrie (RBS), ihr Transmissionsverhalten (Transmissionspektrometrie) und ihre Leitfähigkeit (Vierpunktmethode) in Abhängigkeit zur Abscheidetemperatur (150-300°C) hin untersucht.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ZnO wurden zudem einer Strukturuntersuchung (XRD) unterzogen.

Die mit beiden Abscheidungsverfahren hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten waren vollständig amorph. Die plasma-gestützt abgeschiedenen Schichten zeigten im Gegensatz zu den thermisch hergestellten eine nahezu ideale Stöchiometrie. Auf dem untersuchten Wellenlängenbereich (350-800 nm) konnten keine Absorptionslinien festgestellt werden und die Transmission lag über 90 %.

Die Struktur der thermisch und plasma-gestützt abgeschiedenen ZnO-Schichten zeigte sowohl eine Temperatur- als auch eine Verfahrensabhängigkeit. Die thermisch abgeschiedenen Schichten wiesen eine temperaturabhängig sich ändernde Dominanz in der Wachstumsrichtung auf. Dies ist vermutlich auf einen chemischen Prozess zurückzuführen, der temperaturabhängig bestimmte Wachstumsrichtungen unterdrückt. Die plasma-gestützt hergestellten ZnO-Schichten zeigten dagegen nur eine dominante Wachstumsrichtung. Die Transmission der ZnO-Schichten zeigt eine Absorptionskante bei 375 nm, was auf die Bandlücke von 3.3 eV zurückzuführen ist. Mit steigender Temperatur kommt es anscheinend bei den thermisch abgeschiedenen

ZnO-Schichten zu einer Verschiebung von Exzitonenniveaus aufgrund einer ansteigenden nativen Dotierung, was in der Transmissionskurve zu erkennen war. Ein vergleichbares Verhalten zeigten die Transmissionskurven der plasma-gestützt abgeschiedenen Schichten nur in geringem Maße.

Die Bestimmung der Stöchiometrie ergab bei beiden Abscheidungsverfahren einen sinkenden Anteil an Sauerstoff mit steigender Temperatur. Die Aussage ist aufgrund einer verunreinigten Probe jedoch nur bedingt für die plasma-gestützte Abscheidung gültig.

Der spezifische elektrische Widerstand von Zinkoxid ist abhängig von der Zahl der Sauerstofffehlstellen. Dem entgegen wirken OH-Bindungen im Zinkoxidgitter. Es wird angenommen, dass eine sehr große Zahl an OH-Bindungen in den plasma-gestützt hergestellten ZnO-Schichten den spezifischen Widerstand soweit erhöht, dass er nicht mehr messbar war. Dagegen sinkt der spezifische Widerstand mit steigender Temperatur der thermisch abgeschiedenen Schichten. Diese geht einher mit einem sinkenden Anteil an Sauerstoff in der Stöchiometrie.

Die Transmissionskurve der thermisch abgeschiedenen Al dotierten ZnO-Schichten zeigte mit steigender Dotierung eine Verschiebung der Bandkante hin zu einer kürzeren Wellenlänge. Durch eine Anhebung des Fermi-niveaus in das Leitungsband und der damit einhergehenden Besetzung der dortigen unteren Niveaus benötigen Elektronen, um vom Valenz- in freie Niveaus des Leitungsbandes angehoben zu werden, mehr Energie. Der Burnstein-Moss-Effekt beschreibt diese Blauverschiebung der Bandkante.

Die Untersuchung der Stöchiometrie ergab einen sinkenden Anteil an Zink mit steigender Dotierung durch Al, wobei der gemessene Anteil an Al sich annähernd linear zu Zahl der dotierenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Abschleifzyklen verhält. Relevant für den spezifischen Widerstand ist, wie Al in das ZnO Gitter eingebaut wird. Mit steigender Dotierung verringerte sich der spezifische Widerstand, bis hier ein Maximum bei einem Al Anteil von 2,9 % (Dotierung 1/20) erreicht wurde. Wird die Dotierung weiter erhöht, steigt der spezifische Widerstand wieder an. Es wird angenommen, dass es dann zu einer Bildung von metastabilem  $(\text{ZnO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$  oder amorphem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kommt, während zuvor  $\text{Al}^{3+}$  den Platz von  $\text{Zn}^{2+}$  im Ionengitter einnimmt. Der spezifische Widerstand verringerte sich dabei mit steigender Abscheidetemperatur, wobei der stärkste Abfall von 150 auf 200°C zu verzeichnen war.

Der Aufbau und das Funktionsprinzip einer experimentellen Solarzelle wird erklärt. Es basiert auf einer Halbleiter-Isolator-Halbleiter (hier: Al dotiertes  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Si}$ ) Diode, die durch einen gerichteten quantenmechanischen Tunneleffekt eine Ladungstrennung und so einen Photostrom erzeugen kann. Für die Steigerung der Absorptionsfähigkeit der Zelle wurde ihre Oberfläche mit Siliziumnano-

---

drähten versehen. Als transparente leitfähige Schicht und Isolator wurden aluminiumdotiertes Zinkoxid und Aluminiumoxid verwendet.

Die hergestellten Zellen wurden neben der Aufnahme ihrer U-I-Kennlinien auch mit dem Rasterlektronenmikroskop (REM) und einem Spektrometer untersucht. Die optimale Dicke der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Isolatorschicht wurde mit 1,2 nm bestimmt. Die Zellen besitzen ein Absorptionsvermögen von ca. 90 % und eine Reflexion von ca. 10 % im sichtbaren Bereich des Lichts. Eine elektronenstrahlinduzierte Strommessung (EBIC) am REM zeigte, dass es nur zu einer Ladungstrennung kommt, wenn Ladungsträgerpaare im Silizium generiert werden. Dies geschieht sowohl im Si-Substrat als auch in den geätzten Si-Nanodrähten. Aufgrund des seriellen Widerstandes der Al dotierten ZnO-Schicht wurden die Zellen verkleinert. Im Ergebnis konnte ein maximaler Wirkungsgrad von 8,63 % erzielt werden.

Das ALD-Verfahren zur Herstellung dünner Schichten bietet eine Vielzahl an Möglichkeiten für die Zukunft. Die bei einer Abscheidung ablaufenden Prozesse sind aber bis heute noch nicht vollständig erfasst. Dieses Verständnis weiter zu vertiefen ist ein möglicher Bereich für weiterführende Experimente. Bezogen auf die plasma-gestützt abgeschiedenen ZnO-Schichten bleibt zu klären, warum es genau zu einem nicht mehr messbaren spezifischen elektrischen Widerstand kommt.

Aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) kann mit einem annähernden spezifischen elektrischen Widerstand wie dem von zinndotierten Indiumoxid (ITO) hergestellt werden. Um die elektrischen Eigenschaften von AZO weiter zu verbessern und so eine Alternative zu ITO als transparente leitfähige Schicht zu schaffen, sind weitere Untersuchungen erforderlich. Hier ist es notwendig, zum einen die Gründe für das Wachstumsverhalten von ZnO und zum anderen die Mechanismen bei der Dotierung mit Aluminium sowie deren Zusammenhänge genauer zu betrachten.

Die Halbleiter-Isolator-Halbleiter-Silizium-Nanodraht Solarzelle wurde hier auf kristallinem Silizium hergestellt. Dieses Konzept auf multikristallines Silizium auf einem Glassubstrat zu transferieren ist der nächste Schritt. Weiter können Verbesserungen im Herstellungsprozess und Untersuchungen der Abhängigkeiten zur Oberflächenstruktur zu einer Steigerung des Wirkungsgrades führen.

## 7 Anhang

### 7.1 Schichtmodelle der Ellipsometrie

Zur Charakterisierung von Systemen einer oder mehrerer Schichten auf einem Substrat müssen die Fresnelkoeffizienten für jede Reflexion und Transmission an jeder Phasengrenze berücksichtigt werden. Für ein Einschichtsystem (Luft/Schicht/Substrat) kommt es aufgrund der Geometrie zu einer fortlaufenden Teilreflexion (Abb. 7.1) und zu einer Phasenverschiebung und kann durch Summierung der Fresnelkoeffizienten mit einer unendlichen geometrischen Reihe (7.1) beschrieben und durch eine Grenzwertbetrachtung vereinfacht werden (7.2). [107, S. 285]

$$R = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-i6\beta} + \dots \quad (7.1)$$

$$R_p = \frac{r_{p,01} + r_{p,12} \cdot e^{-i2\beta}}{1 + r_{p,01} + r_{p,12} \cdot e^{-i2\beta}} \quad \text{und} \quad R_s = \frac{r_{s,01} + r_{s,12} \cdot e^{-i2\beta}}{1 + r_{s,01} + r_{s,12} \cdot e^{-i2\beta}} \quad (7.2)$$

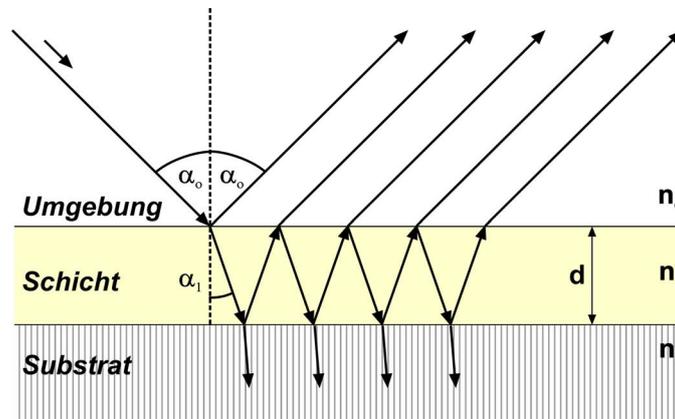
$\beta$  berücksichtigt die durch die Schichtdicke bedingte Phasenverschiebung der Teilstrahlen.

$$\text{mit} \quad \beta = \frac{2\pi}{\lambda} d \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \alpha_0} \quad (7.3)$$

Damit lässt sich  $\rho$  unter Berücksichtigung von (7.2) und (7.3) als Funktion von Wellenlänge  $\lambda$ , der Brechzahlen  $n_i$ , Schichtdicke  $d$  und Einfallswinkel  $\alpha_0$  ausdrücken. Ist  $n$  komplex, so muss (7.4) um die Variable  $k_i$  erweitert werden. [106, S. 17]

$$\rho = \rho(\lambda, n_i, d, \alpha_0) \quad (7.4)$$

Sind nur Wellenlänge, Einfallswinkel und Brechzahlen von Umgebung und Substrat in einem Einschichtsystem bekannt, so reduziert sich die Funktion (7.4) auf die unbekannt Parameter ( $n$ ,  $k$ ,  $d$ ) der Schicht. Durch Bestimmung von  $\Delta$  und  $\Psi$  bei einer Wellenlänge und einem Winkel können jedoch nur maximal zwei Parameter ermittelt werden. [104, S. 14]



**Abb. 7.1:** Reflexion und Transmission an einem einschichtigen System. vgl. [106, S. 17]

Werden  $\Delta$  und  $\Psi$  bei unterschiedlichen Wellenlängen bestimmt, so muss die Dispersion des Brechungsindex berücksichtigt werden. Der Brechungsindex kann durch verschiedene Modelle zum Teil unter Verwendung der dielektrischen Funktion  $\varepsilon$  ( $n^2 = \varepsilon\mu$ ,  $\mu$ : magnetische Permeabilität,  $\mu \approx 1$  für unmagnetische Materialien) genähert werden.

- Cauchy: für normale Dispersion  $\lambda > \lambda_0$ ,  $\lambda_0$ : Absorptionswellenlänge

$$n(\lambda) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{a_l}{\lambda^{2l}} = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (7.5)$$

$$k(\lambda) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{b_l}{\lambda^{2l}} = E + \frac{F}{\lambda^2} + \frac{G}{\lambda^4} + \dots \quad (7.6)$$

- Sellmeier: für nicht absorbierende Materialien,  $k(\lambda) = 0$

$$n(\lambda) = \sqrt{A_n + \frac{B_n \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - C_n}} \quad (7.7)$$

- Oszillatormodell nach Lorentz: für absorbierende Materialien

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left( 1 + \sum_{n=1}^m \frac{A_n^2}{(E_{center})_n^2 - E^2 + iE\nu_n} \right) \quad (7.8)$$

A: Amplitude,  $E_{center}$ : Energie des Oszillators,  $\varepsilon_{\infty}$ : dielektrische Konstante des Kristallverbandes bei höheren Frequenzen,  $\nu_n$ : Bandbreite des Oszillators

- Drude: für Metalle

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{E(E + i\nu)} \right), \text{ mit } \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi \cdot n_e \cdot e^2}{m_e}} \quad (7.9)$$

$\omega_p$ : Plasmafrequenz,  $\nu$ : Dämpfung,  $n_e$ ,  $e$ ,  $m_e$ : Dichte, Ladung, Masse der Elektronen

- Koch: für Gase und Luft (meist genähert  $n = 1$ )

$$n^2(\lambda) - 1 = n_0 + \frac{n_2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (7.10)$$

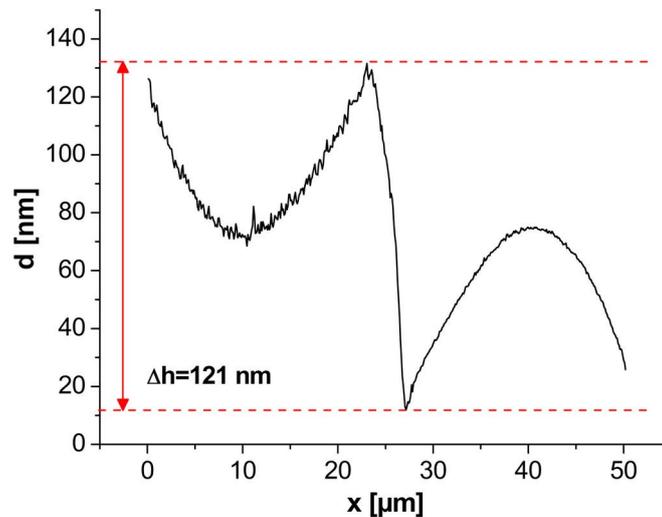
Erfolgt die Parametrisierung des Brechungsindex über einen großen Wellenlängenbereich, werden auch Kombinationen der einzelnen Modelle verwendet. [104, S. 9-11]

## 7.2 Fehlerabschätzung zum Ellipsometer

Die Messgenauigkeit eines Ellipsometers ist im Prinzip von zwei Faktoren abhängig. Zum einen ist relevant, mit welcher Genauigkeit die ellipsometrischen Parameter  $\Psi$  und  $\Delta$  durch die Apparatur gemessen werden und zum anderen ist die Wahl und Anpassung des verwendeten Schichtmodells entscheidend. Ersteres wurde durch 20 malige Wiederholung der Messung einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZnO}$ -Schicht am selben Messpunkt überprüft. Die Abweichung betrug in beiden Fällen  $\pm 0,05$  nm. Damit wurde die Reproduzierbarkeit einer Messung und der Einfluss der Messgenauigkeit der ellipsometrischen Parameter auf die Schichtdicke erfasst. Da dieser Wert unter den Angaben des Herstellers [108] von  $\pm 0,1$  nm liegt, kann er für die weitere Betrachtung vernachlässigt werden. Dementsprechend ist nur das Schichtmodell und dessen Anpassung für eine Fehlerabschätzung relevant.

Die Software für die Näherung des Schichtmodells an die Messwertkurve gibt keine Genauigkeit bezüglich der Schichtdicke, sondern nur einen Wert für die Güte der Anpassung aus. Aus der Güte ist jedoch kein eindeutiger Schluss auf die Genauigkeit der berechneten Schichtdicke möglich.

Für eine weitere Überprüfung wurde exemplarisch eine Vergleichsmessung an einer Kante einer ALD-Schicht mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) durchgeführt. Das in Abb. 7.2 dargestellte Profil wurde durch punktuell abätzen der ALD-Schichten von einem Siliziumsubstrat erzeugt und mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) gemessen.



**Abb. 7.2:** AFM Profilmessung an Kanten von ALD-Schichten, Schichtdicke nach Ellipsometer 122 nm,  $\Delta h \approx 121$  nm.

Dazu wurde die Probe stellenweise mit einem Schutzlack vor dem Ätzen beschichtet, der danach wieder entfernt wurde. Die auf der einen Seite durch den Lack und das Ätzen erzeugte Oberflächenrauigkeit und auf der anderen Seite die nicht erzeugte scharfe Kante verhindern einen eindeutigen Rückschluss auf die genaue Schichtdicke. Es ist lediglich eine ungefähre Abschätzung aus der maximalen Höhendifferenz  $\Delta h$  möglich. Die geringe Differenz von 1 nm zwischen den Messergebnissen von Ellipsometer (122 nm) und AFM (121 nm) kann nicht als eindeutige Messungsgenauigkeit des Ellipsometers gedeutet werden, da u.a. eine Messgenauigkeit des AFMs bei dieser Höhendifferenz größer als 1 nm möglich ist.

Der Messstrahl des Ellipsometers besitzt einen Durchmesser von etwa zwei Millimetern. Daher kann bei einer Messung die Oberflächenrauigkeit nicht erfasst werden und die Schichtdicke wird dementsprechend als Mittelwert gemessen. Aus diesem Grund wurde die Oberflächenrauigkeit an einer unbehandelten ALD-Schicht mit einer AFM-Messung untersucht. Die mittlere Rauigkeit  $R_a$  betrug etwa 0,2 nm.

Die Ergebnisse der AFM-Messungen lassen annehmen, dass aus der Differenz zwischen ellipsometrisch und mit AFM gemessenen Schichtdicke eine Messungsgenauigkeit des Ellipsometers zur realen Schichtdicke von  $\pm 1$  nm abgeschätzt werden kann. Aus der Reproduzierbarkeit auf  $\pm 0,05$  nm einer Schichtdickenmessung sowie unter Berücksichtigung der Rauigkeit einer Schicht lässt sich weiterhin abschätzen, dass auf einem geringen Dickenintervall von etwa 5 nm eine relative Auflösung von  $\pm 0,2$  nm erzielt werden kann.

### 7.3 Korrekturfaktoren Vierpunktmessung

| b/s   | C <sub>1</sub> |        |        |        |        | d/s    | C <sub>2</sub> |
|-------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|----------------|
|       | Kreis b/s      | a/b=1  | a/b=2  | a/b=3  | a/b=4  |        |                |
| 1.00  |                |        |        | 0.9988 | 0.9994 | < 0.4  | 1.0000         |
| 1.25  |                |        |        | 1.2467 | 1.2248 | 0.4000 | 0.9995         |
| 1.50  |                |        | 1.4788 | 1.2467 | 1.4893 | 0.5000 | 0.9974         |
| 1.75  |                |        | 1.7106 | 1.4893 | 1.7238 | 0.5555 | 0.9948         |
| 2.00  |                |        | 1.9454 | 1.9475 | 1.9475 | 0.6250 | 0.9898         |
| 2.50  |                |        | 2.3532 | 2.3541 | 2.3541 | 0.7143 | 0.9798         |
| 3.00  | 2.2662         | 2.4575 | 2.7000 | 2.7005 | 2.7005 | 0.8333 | 0.9600         |
| 4.00  | 2.9289         | 3.1137 | 3.2246 | 3.2248 | 3.2248 | 1.0000 | 0.9214         |
| 5.00  | 3.3625         | 3.5098 | 3.5749 | 3.5750 | 3.5750 | 1.1111 | 0.8907         |
| 7.50  | 3.9273         | 4.0095 | 4.0361 | 4.0362 | 4.0362 | 1.2500 | 0.8490         |
| 10.00 | 4.1716         | 4.2209 | 4.2357 | 4.2357 | 4.2357 | 1.4286 | 0.7938         |
| 15.00 | 4.3646         | 4.3882 | 4.3947 | 4.3947 | 4.3947 | 1.6666 | 0.7225         |
| 20.00 | 4.4364         | 4.4516 | 4.4553 | 4.4553 | 4.4553 | 2.0000 | 0.6336         |
| 40.00 | 4.5076         | 4.5120 | 4.5129 | 4.5129 | 4.4129 |        |                |
| ∞     | 4.5324         | 4.5324 | 4.5324 | 4.5324 | 4.5324 |        |                |

Tab. 7.1: Korrekturfaktoren für den Flächenwiderstand (C<sub>1</sub>) und den spezifischen Widerstand (C<sub>2</sub>).

### 7.4 Regressionsgeraden zur Abscheiderate

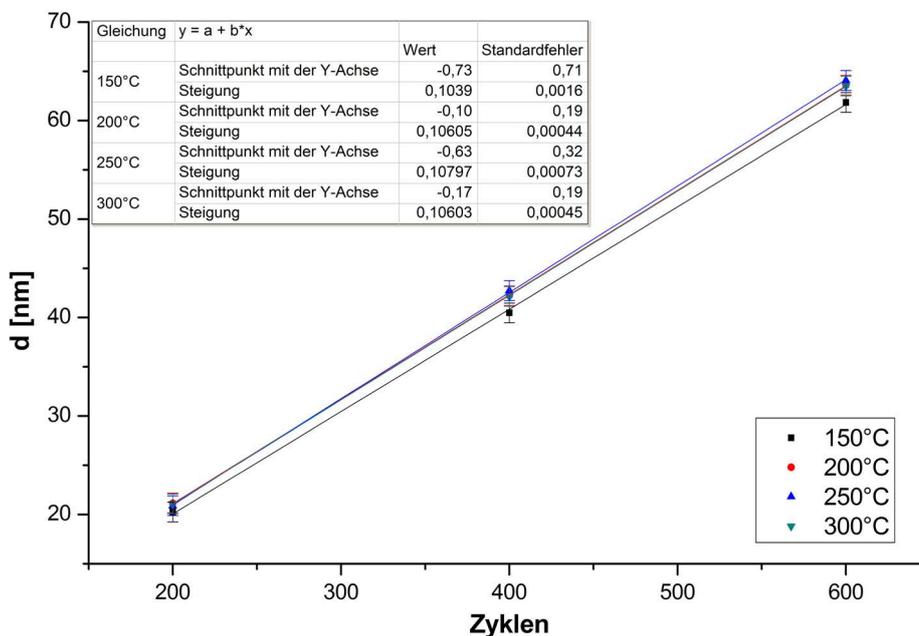


Abb. 7.3: Regressionsgeraden zur thermischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Abscheidung.

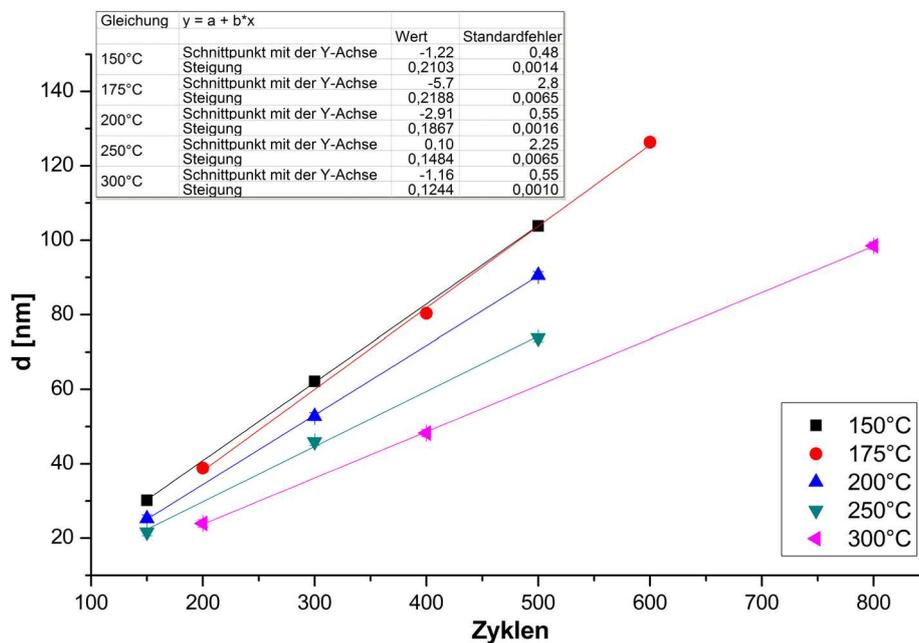
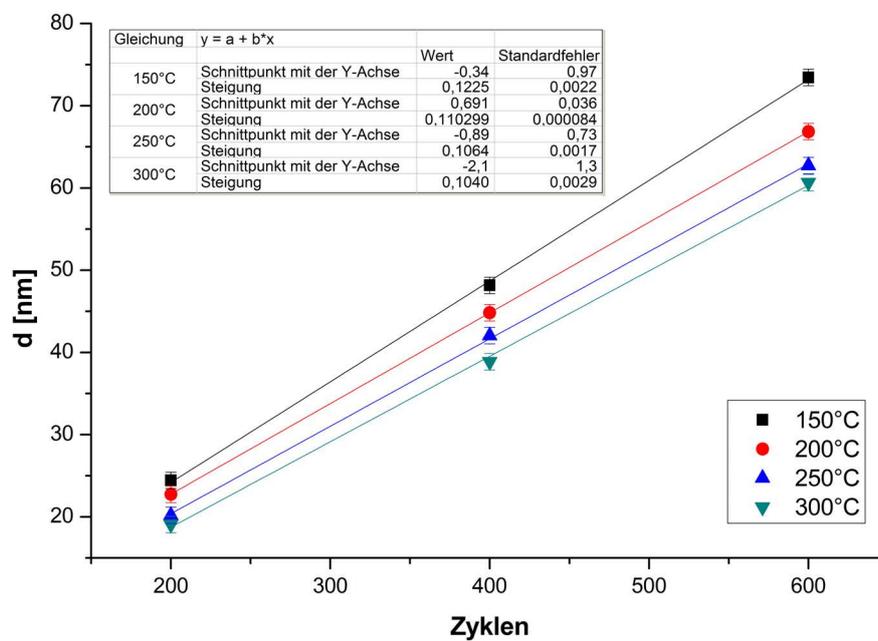


Abb. 7.4: Regressionsgeraden zur thermischen ZnO Abscheidung.

Abb. 7.5: Regressionsgeraden zur plasma-gestützten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Abscheidung.

## 7 Anhang

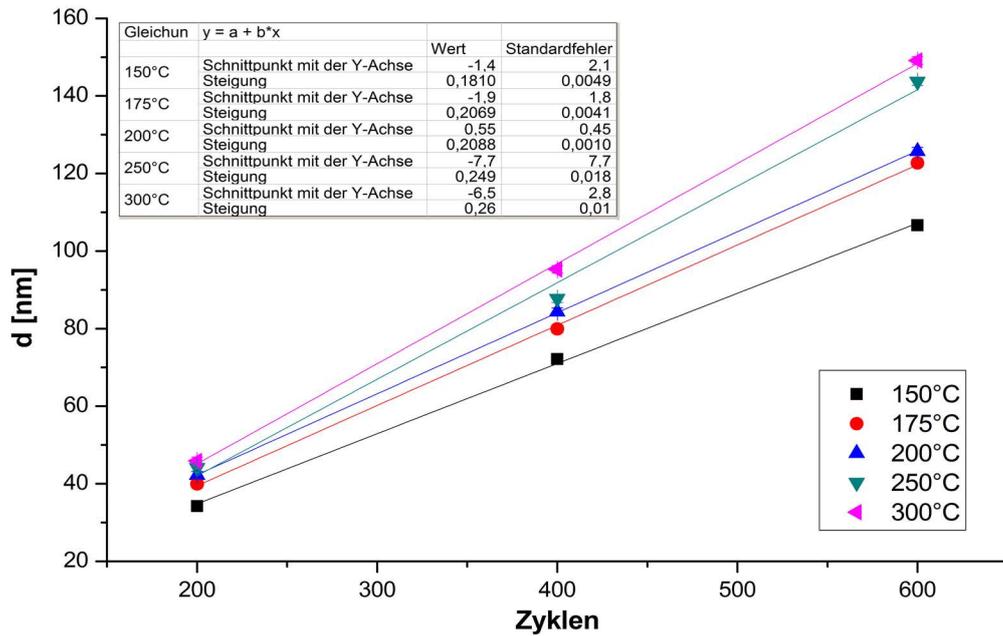


Abb. 7.6: Regressionsgeraden zur plasma-gestützten ZnO Abscheidung.

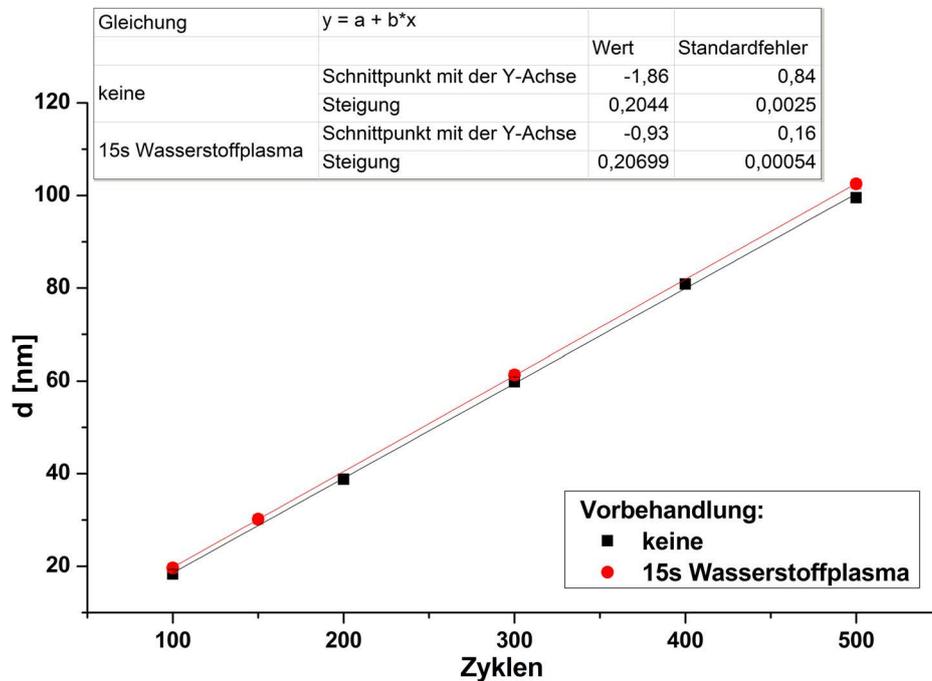


Abb. 7.7: Regressionsgeraden zur thermischen ZnO Abscheidung mit und ohne Plasmavorbehandlung.

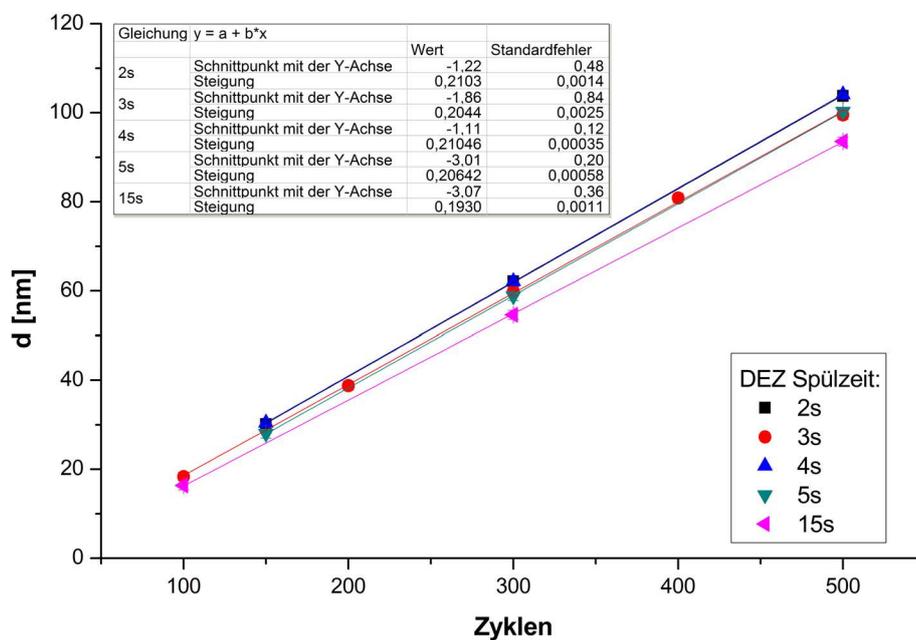


Abb. 7.8: Regressionsgeraden zur thermischen ZnO Abscheidung bei verschiedenen DEZ Spülzeiten.

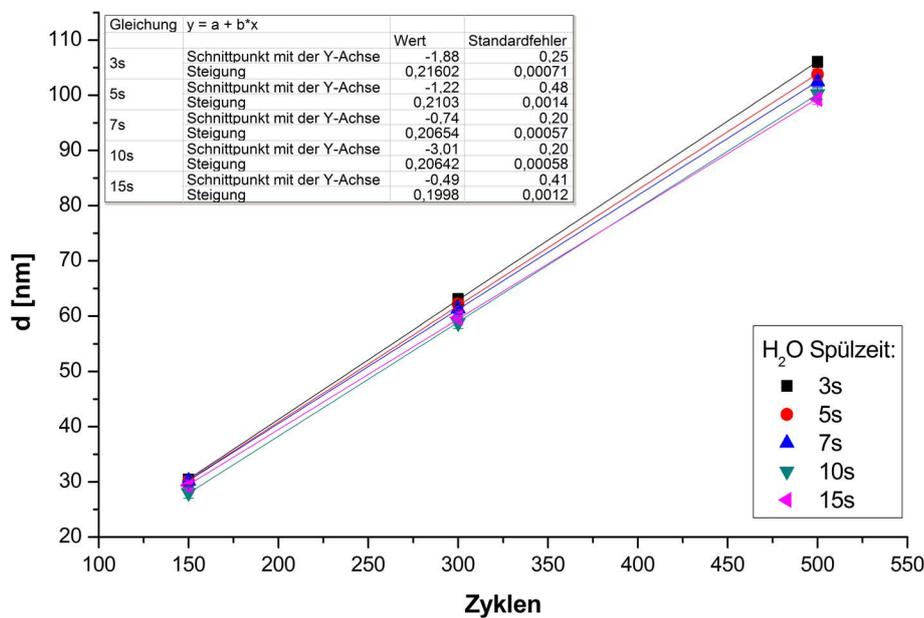


Abb. 7.9: Regressionsgeraden zur thermischen ZnO Abscheidung bei verschiedenen H<sub>2</sub>O Spülzeiten.

## 7.5 Referenzdaten Röntgenbeugung

| Nr. | h | k | l | d [Å]  | 2 $\Theta$ [deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|--------|------------------|-------|
| 1   | 1 | 0 | 0 | 2,8143 | 31,770           | 57    |
| 2   | 0 | 0 | 2 | 2,6033 | 34,422           | 44    |
| 3   | 1 | 0 | 1 | 2,4759 | 36,253           | 100   |
| 4   | 1 | 0 | 2 | 1,9111 | 47,540           | 23    |
| 5   | 1 | 1 | 0 | 1,6247 | 56,604           | 32    |
| 6   | 1 | 0 | 3 | 1,4771 | 62,865           | 29    |
| 7   | 2 | 0 | 0 | 1,4072 | 66,378           | 4     |
| 8   | 1 | 1 | 2 | 1,3782 | 67,962           | 23    |
| 9   | 2 | 0 | 1 | 1,3582 | 69,103           | 11    |
| 10  | 0 | 0 | 4 | 1,3017 | 72,565           | 2     |
| 11  | 2 | 0 | 2 | 1,2380 | 76,956           | 4     |
| 12  | 1 | 0 | 4 | 1,1816 | 81,372           | 1     |
| 13  | 2 | 0 | 3 | 1,0931 | 89,610           | 7     |
| 14  | 2 | 1 | 0 | 1,0638 | 92,788           | 3     |
| 15  | 2 | 1 | 1 | 1,0423 | 95,299           | 6     |
| 16  | 1 | 1 | 4 | 1,0160 | 98,606           | 4     |
| 17  | 2 | 1 | 2 | 0,9846 | 102,952          | 2     |
| 18  | 1 | 0 | 5 | 0,9766 | 104,139          | 5     |
| 19  | 2 | 0 | 4 | 0,9556 | 107,431          | 1     |
| 20  | 3 | 0 | 0 | 0,9381 | 110,396          | 3     |
| 21  | 2 | 1 | 3 | 0,9069 | 116,288          | 8     |
| 22  | 3 | 0 | 2 | 0,8826 | 121,562          | 4     |
| 23  | 0 | 0 | 6 | 0,8677 | 125,184          | 1     |
| 24  | 2 | 0 | 5 | 0,8370 | 133,943          | 3     |
| 25  | 1 | 0 | 6 | 0,8293 | 136,514          | 1     |
| 26  | 2 | 1 | 4 | 0,8237 | 138,511          | 2     |
| 27  | 2 | 2 | 0 | 0,8125 | 142,905          | 3     |

**Tab. 7.2:** Peak-Liste Röntgenbeugungsreflexe an Zinkoxid mit hexagonalem Gitter. [175]

---

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] K. Seshan, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications (2nd Edition)*, Norwich, NY: William Andrew Publishing/Noyes, **2002**
- [2] Donald Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*: McGraw-Hill Professional, **1995**, ISBN-10: 0070585024
- [3] T. Suntola and J. Antson, "Method for producing compound thin films", US Patent 4,058,430, 15. November, **1977**
- [4] T.S. Suntola, A.J. Pakkala and S.G. Lindfors, "Apparatus for performing growth of compound thin films", US Patent 4,389,973, 28. Juni, **1983**
- [5] T.S. Suntola, A.J. Pakkala and S.G. Lindfors, "Method for performing growth of compound thin films", US Patent 4,413,022, 1. November, **1983**
- [6] T. Suntola, J. Antson, A. Pakkala and S. Lindfors, "Society for Information Display International Symposium", *Digest of Technical Papers*, S. 108, **1980**
- [7] T. Suntola and J. Hyvarinen, "Atomic Layer Epitaxy", *Annual Review of Materials Science*, Bd. 15 (1), S. 177-195, **1985**
- [8] Colin H. L. Goodman and Markus V. Pessa, "Atomic layer epitaxy", *Journal of Applied Physics*, Bd. 60 (3), S. R65-R82, **1986**
- [9] Tuomo Suntola, "Atomic layer epitaxy", *Materials Science Reports*, Bd. 4 (5), S. 261-312, **1989**
- [10] M. Leskelä and L. Niinistö in *Atomic Layer Epitaxy*, T. Suntola and M. Simpson, Eds.: Blackie, **1990**, S. 1
- [11] Tuomo Suntola, "Atomic layer epitaxy", *Thin Solid Films*, Bd. 216 (1), S. 84-89, **1992**, Papers presented at the International Workshop on Science and Technology of Thin Films for the 21st Century, Evanston, IL, USA, July 28 - August 2, 1991
- [12] R. Törnqvist, "Thin-film electroluminescence: high performance without complexity", *Displays*, Bd. 13 (2), S. 81-88, **1992**
- [13] Y.A. Ono, *Electroluminescent displays*: World Scientific Pub Co Inc, **1995**
- [14] Jun ichi Nishizawa, Hitoshi Abe and Toru Kurabayashi, "Molecular Layer Epitaxy", *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 132 (5), S. 1197-1200, **1985**

## 8 Literaturverzeichnis

---

- [15] S. M. Bedair, M. A. Tischler, T. Katsuyama and N. A. El-Masry, "Atomic layer epitaxy of III-V binary compounds", *Applied Physics Letters*, Bd. 47 (1), S. 51-53, **1985**
- [16] Akira Usui and Haruo Sunakawa, "GaAs Atomic Layer Epitaxy by Hydride VPE", *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 25 (Part 2, No. 3), S. L212-L214, **1986**
- [17] Atsutoshi Doi, Yoshinobu Aoyagi and Susumu Namba, "Stepwise monolayer growth of GaAs by switched laser metalorganic vapor phase epitaxy", *Applied Physics Letters*, Bd. 49 (13), S. 785-787, **1986**
- [18] M. J. Biercuk, D. J. Monsma, C. M. Marcus, J. S. Becker and R. G. Gordon, "Low-temperature atomic-layer-deposition lift-off method for microelectronic and nanoelectronic applications", *Applied Physics Letters*, Bd. 83 (12), S. 2405-2407, **2003**
- [19] Akira Yamada, Baosheng Sang and Makoto Konagai, "Atomic layer deposition of ZnO transparent conducting oxides", *Applied Surface Science*, Bd. 112, S. 216-222, **1997**
- [20] Marc-Georg Willinger, Giovanni Neri, Erwan Rauwel, Anna Bonavita, Giuseppe Micali and Nicola Pinna, "Vanadium Oxide Sensing Layer Grown on Carbon Nanotubes by a New Atomic Layer Deposition Process", *Nano Letters*, Bd. 8 (12), S. 4201-4204, **2008**
- [21] Shin-ichi Zaitse, Takahisa Jitsuno, Masahiro Nakatsuka, Tatsuhiko Yamanaka and Shinji Motokoshi, "Optical thin films consisting of nanoscale laminated layers", *Applied Physics Letters*, Bd. 80 (14), S. 2442-2444, **2002**
- [22] Thomson Reuter, (Abgerufen: 2010, Oktober) ISI Web of Knowledge - Suchbegriffe: "Atomic Layer Deposition", "Atomic Layer Epitaxy", "Plasma" & "Atomic Layer Deposition" URL: <http://isiknowledge.com>
- [23] Riikka L. Puurunen, "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process", *Journal of Applied Physics*, Bd. 97 (12), S. 121301, **2005**
- [24] S. M. Rosnagel, A. Sherman and F. Turner, "Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ta and Ti for interconnect diffusion barriers", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, Bd. 18 (4), S. 2016-2020, **2000**
- [25] J. W. Klaus, S. J. Ferro and S. M. George, "Atomic layer deposition of tungsten using sequential surface chemistry with a sacrificial stripping reaction", *Thin Solid Films*, Bd. 360 (1-2), S. 145-153, **2000**

- 
- [26] Marika Juppo, Marko Vehkamäki, Mikko Ritala and Markku Leskelä, "Deposition of molybdenum thin films by an alternate supply of MoCl<sub>5</sub> and Zn", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Bd. 16 (5), S. 2845-2850, **1998**
- [27] T. Aaltonen, P. Alän, M. Ritala and M. Leskelä, "Ruthenium Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition", *Chem. Vap. Deposition*, Bd. 9 (1), S. 45-49, **2003**
- [28] Titta Aaltonen, Mikko Ritala, Timo Sajavaara, Juhani Keinonen and Markku Leskelä, "Atomic Layer Deposition of Platinum Thin Films", *Chemistry of Materials*, Bd. 15 (9), S. 1924-1928, **2003**
- [29] Yong Ju Lee and Sang-Won Kang, "Study on the characteristics of aluminum thin films prepared by atomic layer deposition", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Bd. 20 (6), S. 1983-1988, **2002**
- [30] Liqi Wu and Eric Eisenbraun, "Hydrogen plasma-enhanced atomic layer deposition of copper thin films", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, Bd. 25 (6), S. 2581-2585, **2007**
- [31] Yu-Ri Shin, Ji-Hwan Choi, Won-Sub Kwack and Se-Hun Kwon, "Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Ir Thin Films for Copper Adhesion Layer", *ECS Meeting Abstracts*, Bd. 1002 (20), S. 1447-1447, **2010**
- [32] G. Ten Eyck, S. Pimanpang, J. Juneja, H. Bakhru, T.-M. Lu and G.-C. Wang, "Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Palladium on a Polymer Substrate", *Chem. Vap. Deposition*, Bd. 13 (6-7), S. 307-311, **2007**
- [33] Mikko Ritala, Pia Kalsi, Diana Riihela, Kaupo Kukli, Markku Leskela and Janne Jokinen, "Controlled Growth of TaN, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, and TaOxNy Thin Films by Atomic Layer Deposition", *Chemistry of Materials*, Bd. 11 (7), S. 1712-1718, **1999**
- [34] Jin-Seong Park, Hyung-Sang Park and Sang-Won Kang, "Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Ta-N Thin Films", *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 149 (1), S. C28-C32, **2002**
- [35] J. W. Elam, M. Schuisky, J. D. Ferguson and S. M. George, "Surface chemistry and film growth during TiN atomic layer deposition using TDMAT and NH<sub>3</sub>", *Thin Solid Films*, Bd. 436 (2), S. 145-156, **2003**
- [36] J. Musschoot, Q. Xie, D. Deduytsche, S. Van den, R.L. Van Meirhaeghe and C. Detavernier, "Atomic layer deposition of titanium nitride from TDMAT precursor", *Microelectronic Engineering*, Bd. 86 (1), S. 72-77, **2009**
- [37] Antti Niskanen, Kai Arstila, Mikko Ritala and Markku Leskelä, "Low-

- Temperature Deposition of Aluminum Oxide by Radical Enhanced Atomic Layer Deposition", *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 152 (7), S. F90-F93, **2005**
- [38] S. E. Potts, W. Keuning, E. Langereis, G. Dingemans, M. C. M. and W. M. M., "Low Temperature Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Metal Oxide Thin Films", *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157 (7), S. P66-P74, **2010**
- [39] E. Langereis, M. Creatore, S. B. S. Heil, M. C. M. van de Sanden and W. M. M. Kessels, "Plasma-assisted atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> moisture permeation barriers on polymers", *Applied Physics Letters*, Bd. 89 (8), S. 081915, **2006**
- [40] Sun Jin Yun, Young-Wook Ko and Jung Wook Lim, "Passivation of organic light-emitting diodes with aluminum oxide thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition", *Applied Physics Letters*, Bd. 85 (21), S. 4896-4898, **2004**
- [41] Sang-Hee Ko Park, Chi-Sun Hwang, Ho-Sang Kwack, Jin-Hong Lee and Hye Yong Chu, "Characteristics of ZnO Thin Films by Means of Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 9 (10), S. G299-G301, **2006**
- [42] Csaba Dücsö, Nguyen Quoc Khanh, Zsolt Horváth, István Bársony, Mikko Utriainen, Sari Lehto, Minna Nieminen and Lauri Niinistö, "Deposition of Tin Oxide into Porous Silicon by Atomic Layer Epitaxy", *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 143 (2), S. 683-687, **1996**
- [43] M Utriainen, S Lehto, L Niinistö, Cs Dücsö;, N.Q Khanh, Z.E Horváth, I Bársony and B Pécz, "Porous silicon host matrix for deposition by atomic layer epitaxy", *Thin Solid Films*, Bd. 297 (1-2), S. 39-42, **1997**
- [44] E.-L. Lakomaa, S. Haukka and T. Suntola, "Atomic layer growth of TiO<sub>2</sub> on silica", *Applied Surface Science*, Bd. 60-61, S. 742-748, **1992**
- [45] Suvi Haukka, Eeva Liisa Lakomaa and Andrew Root, "An IR and NMR study of the chemisorption of titanium tetrachloride on silica", *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 97 (19), S. 5085-5094, **1993**
- [46] Suvi Haukka, Eeva Liisa Lakomaa, Olli Jylha, Juha Vilhunen and Seppo Hornytzkyj, "Dispersion and distribution of titanium species bound to silica from titanium tetrachloride", *Langmuir*, Bd. 9 (12), S. 3497-3506, **1993**
- [47] Arla Kytökivi, Eeva-Liisa Lakomaa, Andrew Root, Heidi Österholm, Jean-Paul Jacobs and Hidde H. Brongersma, "Sequential Saturating Reactions of

- 
- ZrCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O Vapors in the Modification of Silica and  $\gamma$ -Alumina with ZrO<sub>2</sub>", *Langmuir*, Bd. 13 (10), S. 2717-2725, **1997**
- [48] Eeva-Liisa Lakomaa, "Atomic layer epitaxy (ALE) on porous substrates", *Applied Surface Science*, Bd. 75 (1-4), S. 185-196, **1994**
- [49] Suvi Haukka and Tuomo Suntola, "Advanced Materials Processing by Adsorption Control", *Interface Science*, Bd. 5, S. 119-128, **1997**, 10.1023/A:1008601024870
- [50] Marina Lindblad, Suvi Haukka, Arla Kytökivi, Eeva-Liisa Lakomaa, Aimo Rautiainen and Tuomo Suntola, "Processing of catalysts by atomic layer epitaxy: modification of supports", *Applied Surface Science*, Bd. 121-122, S. 286-291, **1997**, Iketani-6
- [51] S. Haukka, E.-L. Lakomaa and T. Suntola, "Adsorption controlled preparation of heterogeneous catalysts" in *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection - Vol.I: Applications in Industry*, A. Dabrowski, Ed., Elsevier, **1999**, Bd. 120, Part 1, S. 715-750
- [52] Mikko Ritala and Markku Leskelä, "Atomic Layer Deposition" in *Handbook of Thin Film Materials, Volume 1: Deposition and Processing of Thin Films*, Academic Press, **2002**, S. 103-159
- [53] A.V. Mudryi, A.V. Ivaniukovich and A.G. Ulyashin, "Deposition by magnetron sputtering and characterization of indium tin oxide thin films", *Thin Solid Films*, Bd. 515 (16), S. 6489-6492, **2007**, Proceedings of Symposium J on Synthesis Processing and Characterization of Nanoscale Functional Oxide Films - EMRS 2006 - EMRS 2006 - Symposium J
- [54] Robert W. Miles, Guillaume Zoppi and Ian Forbes, "Inorganic photovoltaic cells", *Materials Today*, Bd. 10 (11), S. 20-27, **2007**
- [55] Tadatsugu Minami and Toshihiro Miyata, "Present status and future prospects for development of non- or reduced-indium transparent conducting oxide thin films", *Thin Solid Films*, Bd. 517 (4), S. 1474-1477, **2008**
- [56] Tadatsugu Minami, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes", *Semiconductor Science and Technology*, Bd. 20 (4), S. S35, **2005**
- [57] J. W. Elam and S. M. George, "Growth of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alloy Films Using Atomic Layer Deposition Techniques", *Chemistry of Materials*, Bd. 15 (4), S. 1020-1028, **2003**
- [58] Markku Ylilammi, "Monolayer thickness in atomic layer deposition", *Thin Solid Films*, Bd. 279 (1-2), S. 124-130, **1996**
-

## 8 Literaturverzeichnis

---

- [59] M. Leskelä and M. Ritala, "Atomic Layer Epitaxy in Deposition of Various Oxide and Nitride Thin Films", *J. Phys. IV France*, Bd. 05 (C5), S. C5-937-C5-951, **1995**
- [60] Mikko Ritala, Markku Leskelä, Leena-Sisko Johansson and Lauri Niinistö, "Atomic force microscopy study of titanium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy", *Thin Solid Films*, Bd. 228 (1-2), S. 32-35, **1993**
- [61] Mikko Ritala, Markku Leskelä, Lauri Niinistö, Thomas Prohaska, Gernot Friedbacher and Manfred Grasserbauer, "Development of crystallinity and morphology in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy", *Thin Solid Films*, Bd. 250 (1-2), S. 72-80, **1994**
- [62] Jarkko Ihanus, Mikko Ritala, Markku Leskelä, Thomas Prohaska, Roland Resch, Gernot Friedbacher and Manfred Grasserbauer, "AFM studies on ZnS thin films grown by atomic layer epitaxy", *Applied Surface Science*, Bd. 120 (1-2), S. 43-50, **1997**
- [63] Timo Asikainen, Mikko Ritala, Markku Leskelä, Thomas Prohaska, Gernot Friedbacher and Manfred Grasserbauer, "AFM and STM studies on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ITO thin films deposited by atomic layer epitaxy", *Applied Surface Science*, Bd. 99 (2), S. 91-98, **1996**
- [64] Srijata Dey and Sun Jin Yun, "AFM studies of polycrystalline calcium sulfide thin films grown by atomic layer deposition", *Applied Surface Science*, Bd. 143 (1-4), S. 191-200, **1999**
- [65] Mikko Ritala, Markku Leskelä, Jan-Pieter Dekker, Cees Mutsaers, Pekka J. Soininen and Jarmo Skarp, "Perfectly Conformal TiN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Deposited by Atomic Layer Deposition", *Chem. Vap. Deposition*, Bd. 5 (1), S. 7-9, **1999**
- [66] Beneq, (Abgerufen: 2010, Dezember) beneq.com URL: [http://beneq.com/sites/default/files/documents/P400A\\_P800\\_brochure.pdf](http://beneq.com/sites/default/files/documents/P400A_P800_brochure.pdf)
- [67] J.J. Wang, X. Deng, R. Varghese, A. Nikolov, P. Sciortino, F. Liu and L. Chen, "High-performance optical retarders based on all-dielectric immersion nanogratings", *Optics letters*, Bd. 30 (14), S. 1864, **2005**
- [68] P. Poodt, A. Lankhorst, F. Roozeboom, K. Spee, D. Maas and A. Vermeer, "High-Speed Spatial Atomic-Layer Deposition of Aluminum Oxide Layers for Solar Cell Passivation", *Adv. Mater.*, Bd. 22 (32), S. 3564-3567, **2010**
- [69] Mikko Ritala, Markku Leskela, Lauri Niinisto and Pekka Haussalo, "Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films", *Chemistry of Materials*, Bd. 5 (8), S. 1174-1181, **1993**

- 
- [70] L. Hiltunen, H. Kattelus, M. Leskelä, M. Mäkelä, L. Niinistö, E. Nykänen, P. Soininen and M. Tiittad, "Growth and characterization of aluminium oxide thin films deposited from various source materials by atomic layer epitaxy and chemical vapor deposition processes", *Materials Chemistry and Physics*, Bd. 28 (4), S. 379-388, **1991**
- [71] Kai-Erik Elers, Mikko Ritala, Markku Leskelä and Eero Rauhala, "NbCl<sub>5</sub> as a precursor in atomic layer epitaxy", *Applied Surface Science*, Bd. 82-83, S. 468-474, **1994**
- [72] Marika Juppo, Mikko Ritala and Markku Leskelä, "Deposition of copper films by an alternate supply of CuCl and Zn", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Bd. 15 (4), S. 2330-2333, **1997**
- [73] G. S. Higashi and L. J. Rothberg, "Surface photochemical phenomena in laser chemical vapor deposition", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, Bd. 3 (5), S. 1460-1463, **1985**
- [74] Adolph Hunter and Adrian H. Kitai, "A novel atmospheric pressure technique for the deposition of ZnS by atomic layer epitaxy using dimethylzinc", *Journal of Crystal Growth*, Bd. 91 (1-2), S. 111-118, **1988**
- [75] Raija Matero, "Atomic Layer Deposition of Oxide Films - Growth, Characterisation and Reaction Mechanism Studies", Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Helsinki, Dissertation, **2004**
- [76] Thomas B. Reed, "Induction Coupled Plasma Torch", *Journal of Applied Physics*, Bd. 32 (5), S. 821-824, **1961**
- [77] J Hopwood, "Review of inductively coupled plasmas for plasma processing", *Plasma Sources Science and Technology*, Bd. 1 (2), S. 109, **1992**
- [78] S. Saloum, M. Naddaf and B. Alkhaled, "Active species characterization in RF remote oxygen plasma using actinometry OES and electrical probes", *Vacuum*, Bd. 85 (3), S. 439-442, **2010**
- [79] Z. Kregar, N. Krstulovic, S. Milosevic, K. Kenda, U. Cvelbar and M. Mozetic, "Inductively Coupled RF Oxygen Plasma Studied by Spatially Resolved Optical Emission Spectroscopy", *Plasma Science, IEEE Transactions on*, Bd. 36 (4), S. 1368-1369, **2008**
- [80] Jaebum Kim, Kuntal Chakrabarti, Jinho Lee, Ki-Young Oh and Chongmu Lee, "Effects of ozone as an oxygen source on the properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by atomic layer deposition", *Materials Chemistry and Physics*, Bd. 78 (3), S. 733-738, **2003**
- [81] Stephan Bastiaan Simon Heil, "Plasma-assisted atomic layer deposition of

- metal oxides and nitrides", Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Dissertation, **2008**, ISBN 978-90-386-1198-3
- [82] Jinwoo Kim, Seokhoon Kim, Hyunseok Kang, Jihoon Choi, Hyeongtag Jeon, Mannho Cho, Kwunbum Chung, Sungkwun Back, Kyungdong Yoo and Choelhwiyi Bae, "Composition, structure, and electrical characteristics of HfO<sub>2</sub> gate dielectrics grown using the remote- and direct-plasma atomic layer deposition methods", *Journal of Applied Physics*, Bd. 98 (9), S. 094504, **2005**
- [83] H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada, "Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Bd. 236 (1-2), S. 27-31, **1993**
- [84] Hiroshi Kawazoe, Masahiro Yasukawa, Hiroyuki Hyodo, Masaaki Kurita, Hiroshi Yanagi and Hideo Hosono, "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO<sub>2</sub>", *Nature*, Bd. 389 (6654), S. 939-942, **1997**
- [85] J. Tate, M. K. Jayaraj, A. D. Draeseke, T. Ulbrich, A. W. Sleight, K. A. Vanaja, R. Nagarajan, J. F. Wager and R. L. Hoffman, "p-Type oxides for use in transparent diodes", *Thin Solid Films*, Bd. 411 (1), S. 119-124, **2002**
- [86] C. F. Windisch, G. J. Exarhos, K. F. Ferris, M. H. Engelhard and D. C. Stewart, "Infrared transparent spinel films with p-type conductivity", *Thin Solid Films*, Bd. 398-399, S. 45-52, **2001**
- [87] Shingo Suzuki, Toshihiro Miyata and Tadatsugu Minami, "p-type semiconducting Cu<sub>2</sub>O-CoO thin films prepared by magnetron sputtering", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Bd. 21 (4), S. 1336-1341, **2003**
- [88] Tadatsugu Minami, Hideo Sonohara, Shinzo Takata and Hirotoshi Sato, "Highly Transparent and Conductive Zinc-Stannate Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 33 (Part 2, No. 12A), S. L1693-L1696, **1994**
- [89] Tadatsugu Minami, Hideo Sonohara, Toshikazu Kakumu and Shinzo Takata, "Highly Transparent and Conductive Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 34 (Part 2, No. 8A), S. L971-L974, **1995**
- [90] T. Minami, S. Takata, T. Kakumu and H. Sonohara, "New transparent conducting MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>---Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films prepared by magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Bd. 270 (1-2), S. 22-26, **1995**, 22nd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films
- [91] T. Minami, "New n-type transparent conducting oxides", *MRS Bulletin*, Bd. 25 (8), S. 38-44, **2000**

- 
- [92] Tadatsugu Minami, "Transparent and conductive multicomponent oxide films prepared by magnetron sputtering", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Bd. 17 (4), S. 1765-1772, **1999**
- [93] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji and S. Takata, "The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by R.F. magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Bd. 111 (2), S. 167-174, **1984**
- [94] Tadatsugu Minami, Hidehito Nanto and Shinzo Takata, "Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 23 (Part 2, No. 1), S. L280-L282, **1984**
- [95] Hideaki Agura, Akio Suzuki, Tatsuhiko Matsushita, Takanori Aoki and Masahiro Okuda, "Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, Bd. 445 (2), S. 263-267, **2003**, Proceedings of the 3rd International Symposium on Transparent Oxide Thin films for Electronics and Optics
- [96] V. Srikant and D. R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide", *Journal of Applied Physics*, Bd. 83 (10), S. 5447-5451, **1998**
- [97] S. H. Jeong, S. Kho, D. Jung, S. B. Lee and J. H. Boo, "Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their surface characteristics", *Surface and Coatings Technology*, Bd. 174-175, S. 187-192, **2003**, Proceedings of the Eight International Conference on Plasma Surface Engineering
- [98] Jeong-Seok Na, Qing Peng, Giovanna Scarel and Gregory N. Parsons, "Role of Gas Doping Sequence in Surface Reactions and Dopant Incorporation during Atomic Layer Deposition of Al-Doped ZnO", *Chemistry of Materials*, Bd. 21 (23), S. 5585-5593, **2009**
- [99] Sunyeol Jeon, Seokhwan Bang, Seungjun Lee, Semyung Kwon, Wooho Jeong, Hyeongtag Jeon, Ho Jung Chang and Hyung-Ho Park, "Structural and Electrical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition at Low Temperatures", *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155 (10), S. H738-H743, **2008**
- [100] Neil P. Dasgupta, Sebastian Neubert, Wonyoung Lee, Orlando Trejo, Jung-Rok Lee and Fritz B. Prinz, "Atomic Layer Deposition of Al-doped ZnO Films: Effect of Grain Orientation on Conductivity", *Chemistry of Materials*, Bd. 22 (16), S. 4769-4775, **2010**
- [101] Parag Banerjee, Won-Jae Lee, Ki-Ryeol Bae, Sang Bok Lee and Gary W.

## 8 Literaturverzeichnis

---

- Rubloff, "Structural, electrical, and optical properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films", *Journal of Applied Physics*, Bd. 108 (4), S. 043504, **2010**
- [102] M. Schubert, *Infrared ellipsometry on semiconductor layer structures: phonons, plasmons, and polaritons*, Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, **2004**, ISBN 3-540-23249-4
- [103] Eugene Hecht, *Optik*, Bonn: Addison-Wesley, **1989**, ISBN 3-925118-86-1
- [104] Martin Herold, "Modifikation von Festkörperoberflächen und ihre Charakterisierung durch Ellipsometrie", Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Tübingen, Dissertation, **2001**
- [105] M. Frenzel, "Ellipsometrische Bestimmung der Dicke und Brechzahl dünner Schichten auf Silizium", *Krist. Techn.*, Bd. 4 (1), S. 149-160, **1969**
- [106] Ralf Rochotzki, "Ellipsometrische Untersuchungen an Plasmapolymere und plasmamodifizierten Polymeroberflächen", Technischen Universität Chemnitz-Zwickau, Chemnitz-Zwickau, Dissertation, **1996**
- [107] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, Amsterdam: North Holland Elsevier Science Publisher B.V., **1989**, ISBN 0-7204-87016-4
- [108] Mikropack, (Abgerufen: 2010, Oktober) SpecEl-2000-VIS URL: [http://www.mikropack.de/download/brochure\\_specel.pdf](http://www.mikropack.de/download/brochure_specel.pdf)
- [109] Gerhard Kienel, *Vakuumbeschichtung 3 - Anlagenautomatisierung - Mess- und Analysetechnik*, Düsseldorf: VDI, **1994**, ISBN 3-18-401313-8
- [110] Edgar Siegfried Zaus, "Entwicklung und Charakterisierung von organischen Photodetektoren", Naturwissenschaftlichen Fakultäten, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen-Nürnberg, Dissertation, **2007**
- [111] T.L. Alford, L.C. Feldman and J.W. Mayer, *Fundamentals of nanoscale film analysis*: Springer Verlag, **2007**, ISBN 0-387-29260-8
- [112] Hans Frieder Döbele, Wolfhard Möller and Edmund Taglauer, "Ionenrückstreuung" in *Vakuumbeschichtung 1*, Düsseldorf: VDI Verlag, **1995**, S. 289-294
- [113] Wei-Kan Chu, James W. Mayer and Marc A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, New York: Academic Press, **1978**
- [114] L.C. Feldman in *Applied Atomic Collision Physics*, New York: Academic Press, **1983**, Bd. 4, S. 261
- [115] L.B. Valdes, "Resistivity Measurements on Germanium for Transistors",

- 
- Proceedings of the IRE*, Bd. 42 (2), S. 420-427, **1954**
- [116] F. M. Smits, "Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe", *The Bell System Technical Journal*, Bd. 37 (3), S. 711-718, **1958**
- [117] J. L. van, S. B. S., J. H. Klootwijk, F. Roozeboom, C. J. Hodson, M. C. M. and W. M. M., "Plasma and Thermal ALD of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a Commercial 200 mm ALD Reactor", *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 154 (7), S. G165-G169, **2007**
- [118] S. M. George, A. W. Ott and J. W. Klaus, "Surface Chemistry for Atomic Layer Growth", *Journal of Physical Chemistry* (100), **1996**
- [119] El Bekkaye Yousfi, Jacques Fouache and Daniel Lincot, "Study of atomic layer epitaxy of zinc oxide by in-situ quartz crystal microgravimetry", *Applied Surface Science* (153), **2000**
- [120] M.A. Rueter and J.M. Vohs, "The surface reactions of ethyl groups on Si(100) formed via dissociation of adsorbed diethylzinc", *Surface Science*, Bd. 262 (1-2), S. 42-50, **1992**
- [121] Swee-Yong Pung, Kwang-Leong Choy, Xianghui Hou and Chongxin Shan, "Preferential growth of ZnO thin films by the atomic layer deposition technique", *Nanotechnology*, Bd. 19 (43), S. 435609, **2008**
- [122] Markku Ylilammi, "Monolayer thickness in atomic layer deposition", *Thin Solid Films*, Bd. 279 (1-2), S. 124-130, **1996**
- [123] S. S. B. Heil, P. Kudlacek, E. Langereis, R. Engeln, M. M. C. van de Sanden and M. W. M. Kessels, "In situ reaction mechanism studies of plasma-assisted atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Applied Physics Letters*, Bd. 89 (13), S. 131505, **2006**
- [124] James R. Shealy, B. Jayant Baliga, R. Jett Field and Sorab K. Gandhi, "Preparation and Properties of Zinc Oxide Films Grown by the Oxidation of Diethylzinc", *Journal of Electrochemical Society* (128), **1981**
- [125] Jie Ren, "Initial growth mechanism of atomic layer deposition of ZnO on the hydroxylated Si(1 0 0)-2×1: A density functional theory study", *Applied Surface Science*, Bd. 255 (11), S. 5742-5745, **2009**
- [126] Stefan Jakschik, Uwe Schroeder, Thomas Hecht, Martin Gutsche, Harald Seidl and Johann W. Bartha, "Crystallization behavior of thin ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films", *Thin Solid Films*, Bd. 425 (1-2), S. 216-220, **2003**
- [127] Roger H. French, "Electronic Band Structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with Comparison to Alon and AlN", *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 73 (3), S. 477-489, **1990**
-

- [128] E. Guziewicz, I. A. Kowalik, M. Godlewski, K. Kopalko, V. Osinniy, A. Wójcik, S. Yatsunenko, E. Lusakowska, W. Paszkowicz and M. Guziewicz, "Extremely low temperature growth of ZnO by atomic layer deposition", *Journal of Applied Physics*, Bd. 103 (3), S. 033515, **2008**
- [129] Norifumi Fujimura, Tokihiro Nishihara, Seiki Goto, Jifang Xu and Taichiro Ito, "Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture", *Journal of Crystal Growth*, Bd. 130 (1-2), S. 269-279, **1993**
- [130] Sang-Hee Ko Park and Yong Eui Lee, "Controlling preferred orientation of ZnO thin films by atomic layer deposition", *Journal of Materials Science*, Bd. 39, S. 2195-2197, **2004**, 10.1023/B:JMSC.0000017786.81842.ae
- [131] Yuya Kajikawa, "Texture development of non-epitaxial polycrystalline ZnO films", *Journal of Crystal Growth*, Bd. 289 (1), S. 387-394, **2006**
- [132] Yin Peng, An-Wu Xu, Bin Deng, Markus Antonietti and Helmut Cölfen, "Polymer-Controlled Crystallization of Zinc Oxide Hexagonal Nanorings and Disks", *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 110 (7), S. 2988-2993, **2006**
- [133] Yuya Kajikawa, "Texture development of non-epitaxial polycrystalline ZnO films", *Journal of Crystal Growth*, Bd. 289 (1), S. 387-394, **2006**
- [134] J. M. Vohs and M. A. Barteau, "Photoelectron spectroscopy of diethylzinc on the polar surfaces of zinc oxide", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Bd. 49 (1), S. 87-96, **1989**
- [135] V. M. Asnin and A. A. Rogachev, "Exciton Absorption in Doped Germanium", *physica status solidi (b)*, Bd. 20 (2), S. 755-757, **1967**
- [136] I.A. Kowalik, E. Guziewicz, K. Kopalko, S. Yatsunenko, A. Wójcik-Głodowska, M. Godlewski, P. Dłuzewski, E. Lusakowska and W. Paszkowicz, "Structural and optical properties of low-temperature ZnO films grown by atomic layer deposition with diethylzinc and water precursors", *Journal of Crystal Growth*, Bd. 311 (4), S. 1096-1101, **2009**
- [137] N. Huby, S. Ferrari, E. Guziewicz, M. Godlewski and V. Osinniy, "Electrical behavior of zinc oxide layers grown by low temperature atomic layer deposition", *Applied Physics Letters*, Bd. 92 (2), S. 023502, **2008**
- [138] Sang-Hee Ko Park, Chi-Sun Hwang, Hu Young Jeong, Hye Yong Chu and Kyoung Ik Cho, "Transparent ZnO-TFT Arrays Fabricated by Atomic Layer Deposition", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 11 (1), S. H10-H14, **2008**
- [139] Chris G. van de Walle, "Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide", *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 85 (5), S. 1012-1015, **2000**

- 
- [140] David Horwat, Maud Jullien, Fabien Capon, Jean-Francois Pierson, Joakim Andersson and Jose Luis Endrino, "On the deactivation of the dopant and electronic structure in reactively sputtered transparent Al-doped ZnO thin films", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 43 (13), S. 132003, **2010**
- [141] Elias Burstein, "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb", *Phys. Rev.*, Bd. 93 (3), S. 632-633, **1954**
- [142] T S Moss, "The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide", *Proceedings of the Physical Society. Section B*, Bd. 67 (10), S. 775, **1954**
- [143] M. H. Yoon, S. H. Lee, H. L. Park, H. K. Kim and M. S. Jang, "Solid solubility limits of Ga and Al in ZnO", *Journal of Materials Science Letters*, Bd. 21, S. 1703-1704, **2002**, 10.1023/A:1020841213266
- [144] Satoru Yoshioka, Fumiyasu Oba, Rong Huang, Isao Tanaka, Teruyasu Mizoguchi and Tomoyuki Yamamoto, "Atomic structures of supersaturated ZnO--Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions", *Journal of Applied Physics*, Bd. 103 (1), S. 014309, **2008**
- [145] J. W. Elam, Z. A. Sechrist and S. M. George, "ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminates fabricated by atomic layer deposition: growth and surface roughness measurements", *Thin Solid Films*, Bd. 414 (1), S. 43-55, **2002**
- [146] G. Luka, L. Wachnicki, B.S. Witkowski, T.A. Krajewski, R. Jakiela, E. Guziewicz and M. Godlewski, "The uniformity of Al distribution in aluminum-doped zinc oxide films grown by atomic layer deposition", *Materials Science and Engineering: B*, Bd. In Press, Corrected Proof, S. - , **2010**
- [147] C. Xirouchaki, G. Kiriakidis, T. F. Pedersen and H. Fritzsche, "Photoreduction and oxidation of as-deposited microcrystalline indium oxide", *Journal of Applied Physics*, Bd. 79 (12), S. 9349-9352, **1996**
- [148] I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows", *Journal of Applied Physics*, Bd. 60 (11), S. R123-R160, **1986**
- [149] J. Shewchun, J. Dubow, A. Myszkowski and R. Singh, "The operation of the semiconductor-insulator-semiconductor (SIS) solar cell: Theory", *Journal of Applied Physics*, Bd. 49 (2), S. 855-864, **1978**
- [150] J. Shewchun, J. Dubow, C. W. Wilmsen, R. Singh, D. Burk and J. F. Wager, "The operation of the semiconductor-insulator-semiconductor solar cell: Experiment", *Journal of Applied Physics*, Bd. 50 (4), S. 2832-2839, **1979**
- [151] H. Kobayashi, H. Mori, T. Ishida and Y. Nakato, "Zinc oxide/n-Si junction solar cells produced by spray-pyrolysis method", *Journal of Applied Physics*,

- Bd. 77 (3), S. 1301-1307, **1995**
- [152] Wilson W. Wenas and Syarif Riyadi, "Carrier transport in high-efficiency ZnO/SiO<sub>2</sub>/Si solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Bd. 90 (18-19), S. 3261-3267, **2006**, 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference
- [153] Dengyuan Song and Baozeng Guo, "Electrical properties and carrier transport mechanisms of n-ZnO/SiO<sub>x</sub>/n-Si isotype heterojunctions with native or thermal oxide interlayers", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 42 (2), S. 025103, **2009**
- [154] J. Shewchun, R. Singh and M. A. Green, "Theory of metal-insulator-semiconductor solar cells", *Journal of Applied Physics*, Bd. 48 (2), S. 765-770, **1977**
- [155] O. Lupan, S. Shishiyanu, V. Ursaki, H. Khallaf, L. Chow, T. Shishiyanu, V. Sontea, E. Monaico and S. Railean, "Synthesis of nanostructured Al-doped zinc oxide films on Si for solar cells applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Bd. 93 (8), S. 1417-1422, **2009**
- [156] Vladimir Sivakov, Frank Heyroth, Fritz Falk, Gudrun Andrä and Silke Christiansen, "Silicon nanowire growth by electron beam evaporation: Kinetic and energetic contributions to the growth morphology", *Journal of Crystal Growth*, Bd. 300 (2), S. 288-293, **2007**
- [157] V. Sivakov, G. Andrä, C. Himcinschi, U. Gösele, D.R.T. Zahn and S. Christiansen, "Growth peculiarities during vapor-liquid-solid growth of silicon nanowhiskers by electron-beam evaporation", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Bd. 85, S. 311-315, **2006**, 10.1007/s00339-006-3675-0
- [158] Bodo Fuhrmann, Hartmut S. Leipner, Hans-Reiner Höche, Luise Schubert, Peter Werner and Ulrich Gösele, "Ordered Arrays of Silicon Nanowires Produced by Nanosphere Lithography and Molecular Beam Epitaxy", *Nano Letters*, Bd. 5 (12), S. 2524-2527, **2005**
- [159] Sang Ho Oh, Klaus van Benthem, Sergio I. Molina, Albina Y. Borisevich, Weidong Luo, Peter Werner, Nikolai D. Zakharov, Dhananjay Kumar, Sokrates T. Pantelides and Stephen J. Pennycook, "Point Defect Configurations of Supersaturated Au Atoms Inside Si Nanowires", *Nano Letters*, Bd. 8 (4), S. 1016-1019, **2008**, PMID: 18336008
- [160] Takahiro Kawashima, Tatsunori Mizutani, Tohru Nakagawa, Hideo Torii, Tohru Saitoh, Kazunori Komori and Minoru Fujii, "Control of Surface

- 
- Migration of Gold Particles on Si Nanowires", *Nano Letters*, Bd. 8 (1), S. 362-368, **2008**, PMID: 18095731
- [161] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth", *Applied Physics Letters*, Bd. 4 (5), S. 89-90, **1964**
- [162] K.-Q. Peng, Y.-J. Yan, S.-P. Gao and J. Zhu, "Synthesis of Large-Area Silicon Nanowire Arrays via Self-Assembling Nanoelectrochemistry", *Adv. Mater.*, Bd. 14 (16), S. 1164-1167, **2002**
- [163] Zhipeng Huang, Xuanxiong Zhang, Manfred Reiche, Lifeng Liu, Woo Lee, Tomohiro Shimizu, Stephan Senz and Ulrich Gösele, "Extended Arrays of Vertically Aligned Sub-10 nm Diameter [100] Si Nanowires by Metal-Assisted Chemical Etching", *Nano Letters*, Bd. 8 (9), S. 3046-3051, **2008**, PMID: 18698834
- [164] Kuiqing Peng, Yin Wu, Hui Fang, Xiaoyan Zhong, Ying Xu and Jing Zhu, "Uniform, Axial-Orientation Alignment of One-Dimensional Single-Crystal Silicon Nanostructure Arrays", *Angewandte Chemie International Edition*, Bd. 44 (18), S. 2737-2742, **2005**
- [165] K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. Lee and J. Zhu, "Fabrication of Single-Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles", *Adv. Funct. Mater.*, Bd. 16 (3), S. 387-394, **2006**
- [166] Kuiqing Peng, Mingliang Zhang, Aijiang Lu, Ning-Bew Wong, Ruiqin Zhang and Shuit-Tong Lee, "Ordered silicon nanowire arrays via nanosphere lithography and metal-induced etching", *Applied Physics Letters*, Bd. 90 (16), S. 163123, **2007**
- [167] Hui Fang, Yin Wu, Jiahao Zhao and Jing Zhu, "Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays", *Nanotechnology*, Bd. 17 (15), S. 3768, **2006**
- [168] T. Qiu, X. L. Wu, X. Yang, G. S. Huang and Z. Y. Zhang, "Self-assembled growth and optical emission of silver-capped silicon nanowires", *Applied Physics Letters*, Bd. 84 (19), S. 3867-3869, **2004**
- [169] V. A. Sivakov, G. Brönstrup, B. Pecz, A. Berger, G. Z. Radnoczi, M. Krause and S. H. Christiansen, "Realization of Vertical and Zigzag Single Crystalline Silicon Nanowire Architectures", *The Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 114 (9), S. 3798-3803, **2010**
- [170] H. R. Philipp and E. A. Taft, "Optical Constants of Silicon in the Region 1 to 10 eV", *Phys. Rev.*, Bd. 120 (1), S. 37-38, **1960**
-

## 8 Literaturverzeichnis

---

- [171] G.E. Jellison, Jr. and F. A. Modine, "Optical constants for silicon at 300 and 10 K determined from 1.64 to 4.73 eV by ellipsometry", *Journal of Applied Physics*, Bd. 53 (5), S. 3745-3753, **1982**
- [172] F. K. Shan and Y. S. Yu, "Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films", *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 24 (6), S. 1869-1872, **2004**, Electroceramics VIII
- [173] C. Donolato, "Theory of beam induced current characterization of grain boundaries in polycrystalline solar cells", *Journal of Applied Physics*, Bd. 54 (3), S. 1314-1322, **1983**
- [174] S. Hoffmann, J. Bauer, C. Ronning, Th. Stelzner, J. Michler, C. Ballif, V. Sivakov and S. H. Christiansen, "Axial p-n Junctions Realized in Silicon Nanowires by Ion Implantation", *Nano Letters*, Bd. 9 (4), S. 1341-1344, **2009**, PMID: 19256535
- [175] H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, L. Ettlinger and C. Hubbard, *Powder Diffraction*, Bd. 1 (76), **1986**

## **Danksagung**

Mein erster Dank gilt PD Dr. Silke Christiansen, die mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit anzufertigen.

Für die Messungen möchte ich mich bei Lars Kröckel, Christa Schmidt und Martin bedanken, ebenso wie für das sehr seltene Wafersägen bei Ralf Zosel.

Für die Korrekturen, Hilfestellung und Ideen möchte ich mich insbesondere bei Björn, aber auch bei Vladimir, Gerald und Robert bedanken.

Für die schönen Bastelstunden gilt Ludwig mein Dank. Bei Katrin Pippardt möchte ich mich für die Hilfe beim Mischen und Lackieren bedanken.

Steffi danke ich, dass sie so schnell und professionell meine Rechtschreibung korrigiert hat.

Janet danke ich fürs Zuhören, Korrekturlesen und für die Zeit, die ich in Zukunft hoffentlich wieder für sie haben werde.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, ohne deren seelische, moralische und finanzielle Unterstützung ich all dies nicht geschafft hätte.

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Jena, 31.01.2011  
Ort, Abgabedatum

.....  
Unterschrift des Verfassers

Seitens des Verfassers/Verfasserin bestehen keine Einwände, die vorliegende Diplomarbeit für die öffentliche Nutzung in der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Jena, 31.01.2011

.....  
Unterschrift