

Funktionelle amorphe Dünnschichten: Bauelemente auf Basis von Zink-Zinn-Oxid

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften
der Universität Leipzig
genehmigte

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
Dr. rer. nat.

vorgelegt
von M. Sc. Peter Schlupp
geboren am 06.12.1987 in Leipzig

Gutachter Prof. Dr. Marius Grundmann (Universität Leipzig)
Prof. Dr. Hagen Klauk (MPI für Festkörperphysik
Stuttgart)

eingereicht am 24.08.2017
Tag der Verleihung 26.02.2017

Bibliographische Beschreibung

Schlupp, Peter

Funktionelle amorphe Dünnschichten: Bauelemente auf Basis von Zink-Zinn-Oxid

Universität Leipzig, Dissertation

171 Seiten, 207 Zitate, 84 Abbildungen, 6 Tabellen

Referat:

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zu amorphen Zink-Zinn-Oxid Dünnschichten beschrieben. Unter anderem wurde eine Methode zur Herstellung von Dünnschichten mit lateralem Kompositionsgradienten mittels gepulster Laserabscheidung genutzt. Die untersuchten elektrischen und optischen Eigenschaften der Dünnschichten in Abhängigkeit vom Zink-Zinn-Verhältnis werden hier dargelegt und mit den Eigenschaften von Filmen verglichen, welche keinen Kompositionsgradienten haben.

Des Weiteren werden gleichrichtende Schottky-Kontakte diskutiert. Zunächst wird auf den Kontaktaufbau und die Auswahl des geeigneten Schottky-Metalls eingegangen. Dann wird die Modellierung des Stromtransports durch die Dioden vorgestellt. Mittels Defektspektroskopie gefundene Störstellenniveaus werden anschließend diskutiert.

Untersuchungen an mittels gepulster Laserabscheidung ausschließlich bei Raumtemperatur gezüchteten pn -Dioden, welche die p -leitenden Materialien Zink-Kobalt-Oxid bzw. Nickeloxid beinhalten, werden dargelegt. Hierbei wird neben der Optimierung der Herstellungsparameter die Nutzung von flexiblem Polyimid als Substrat diskutiert. Die hergestellten Dioden wurden verschiedenen starken Verbiegungen ausgesetzt, um zu testen, ob sie grundlegend für die Anwendung in flexiblen Schaltungen geeignet sind.

Im letzten Teil der Arbeit werden Untersuchungen an Sperrschicht-Feldeffekttransistoren beschrieben. Deren Gate-Struktur wird durch die vorher beschriebenen pn -Dioden realisiert. Es wird hierbei der Einfluss des Gate-Materials auf die Transistorkennlinien beschrieben. Zusätzlich werden auf den Transistoren basierende Inverterstrukturen diskutiert. Sowohl die Sperrschicht-Feldeffekttransistoren als auch die Inverter wurden außerdem auch auf flexiblen Substraten abgeschieden. Die Eigenschaften der Proben, bevor und nachdem sie mechanischem Stress durch Verbiegen ausgesetzt wurden, werden in der Arbeit verglichen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Amorphe Halbleiter – eine kurze Einführung	5
2.1.1	Allgemeines	5
2.1.2	Ladungstransport	6
2.1.3	Hall-Effekt	7
2.1.4	Konzept der Bänder und der effektiven Masse	7
2.2	Bauelemente	8
2.2.1	Metall-Halbleiter Übergang – Schottky-Kontakt	8
2.2.2	<i>pn</i> -Dioden	16
2.2.3	Feldeffekttransistoren	19
2.2.4	Inverter	23
2.3	Besetzungsstatistik von Störstellen	25
2.4	Materialgrundlagen	27
2.4.1	Zink-Zinn-Oxid	27
2.4.2	Zink-Kobalt-Oxid	31
2.4.3	Nickel-Oxid	33
3	Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden	37
3.1	Gepulste Laserabscheidung	37
3.1.1	Konzept der gepulsten Laserabscheidung	37
3.1.2	Aufbau der Apparatur	37
3.1.3	Materialabtrag vom Target	38
3.1.4	Formation und Expansion des Plasmas	40
3.1.5	Kondensation und Filmwachstum auf dem Substrat	40
3.1.6	Herstellung von Dünnschichten mit lateral kontinuierlichem Kompositionsgredienten mittels PLD	42
3.2	Kathodenzerstäubung	42
3.3	Fotolithografie	44
3.4	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	45
3.5	Laser-Scanning-Mikroskopie	46

3.6	Profilometer	46
3.7	Elektrische Leitfähigkeit und Hall-Effekt	46
3.8	Strom-Spannungs-Messungen	47
3.9	Messung der Transmission und der Reflexion	47
3.10	Raumladungszonenspektroskopie	48
3.10.1	Kapazitäts-Spannungs Spektroskopie	48
3.10.2	Thermische Admittanz Spektroskopie	48
3.11	Röntgenbeugung und Röntgenreflektometrie	49
4	Herstellung von ZTO Dünnschichten mit lateraler kontinuierlicher Kompositionsgradienten	51
4.1	Nutzung eines konventionellen CCS Targets	51
4.2	Untersuchung eines ersten ZTO Dünnschichtes mit lateralem Kompositionsgradienten	53
4.3	Herstellung eines zusammenhängenden Targets	58
4.4	Targets zur genauen Untersuchung spezieller Kompositionsbereiche	62
4.5	Einordnung in die Literatur und Ausblick	67
5	Schottky-Dioden	69
5.1	Auswahl des Schottky-Metalls und des Aufbaus des Bauelements	69
5.2	Platin Schottky-Kontakte auf ZTO	74
5.2.1	Untersuchung des Stromtransports durch Platin Schottky-Kontakte	74
5.2.2	Raumladungszonenspektroskopie an Platin Schottky-Kontakten	80
5.3	Einordnung in die Literatur und Ausblick	86
6	<i>pn</i>-Dioden	89
6.1	Bei Raumtemperatur hergestellte <i>n</i> -ZTO/ <i>p</i> -ZCO, <i>n</i> -ZTO/ <i>i</i> -ZTO/ <i>p</i> -ZCO und <i>n</i> -ZTO/ <i>i</i> -ZTO/ <i>p</i> -NiO Dioden – ein Überblick	89
6.2	Amorphe Heterodioden aus ZTO und ZCO auf Glassubstraten	91
6.3	Amorphe Heterodioden aus ZTO und ZCO auf flexiblen Substraten	95
6.4	Alterungseffekt der <i>pn</i> -Dioden	101
6.5	Erholungseffekt nach hohen Rückwärtsspannungen	102
6.6	Einordnung in die Literatur und Ausblick	104
7	Feldeffekttransistoren mit ZTO Kanälen	107
7.1	Feldeffekttransistoren basierend auf ZTO Kanälen hergestellt mittels PLD	108
7.2	JFETs mit ZTO Kanälen hergestellt mittels Distanz-Kathodenzerstäubung	110
7.2.1	JFETs mit ZCO Gate-Kontakt	111
7.2.2	JFETs mit NiO Gate-Kontakt	113

7.3	JFETs mit NiO Gate-Kontakt sowie darauf basierende Inverter auf flexiblem Polyimid	117
7.3.1	JFETs mit NiO Gate-Kontakt auf flexiblem Polyimidsubstrat . . .	117
7.3.2	Inverter basierend auf JFETs mit NiO Gate auf flexiblem Polyimidsubstrat	119
7.4	Einordnung in die Literatur und Ausblick	123
8	Zusammenfassung und Ausblick	125
8.1	Zusammenfassung	125
8.2	Ausblick	127
	Literaturverzeichnis	129
	Eigene Publikationen	149
	Abkürzungsverzeichnis	151
	Symbolverzeichnis	152

1 Einleitung

Die weltweite wirtschaftliche, politische und gesellschaftliche Entwicklung der letzten Jahre wurde maßgeblich durch die Verbreitung des Smartphones beeinflusst. Es bietet sehr vielen Menschen, die bisher keinen Zugang zum Internet hatten, die Möglichkeit, sehr einfach und nahezu überall das *world wide web* zu nutzen. Der Wettbewerb der großen Mobiltelefonhersteller führt dabei zu immer weiteren Verbesserungen in der Technologie. Eine entscheidende Rolle spielt unter anderem das Display. Höhere Auflösungen, größere Betrachtungswinkel sowie niedrigerer Energieverbrauch und niedrigere Herstellungskosten verlangen Technologien jenseits der aktuell üblicherweise noch viel genutzten Flüssigkristallbildschirme. Vielversprechend ist die Anwendung von organischen Leuchtdioden (OLED). Im Gegensatz zu den auf Flüssigkristallen basierenden Displays, die eine Hintergrundbeleuchtung benötigen, sind die OLEDs selbstleuchtend. Dies macht größere Betrachtungswinkel möglich. Ihre Schaltzeit ist zudem kürzer als die von Flüssigkristallen. Auf Grund der nicht benötigten Hintergrundbeleuchtung und zugehörigen Filtersystemen können dünnere Displays hergestellt werden. Um all diese Vorteile nutzen zu können, werden allerdings große Anforderungen an die Ansteuerelektronik der einzelnen Pixel gestellt. Die Eigenschaften der genutzten Transistoren müssen sehr stabil und gleichartig sein. Zudem bestehen Anforderungen an Leitfähigkeit, Schaltzeit und Schaltleistung, welche jenseits der Möglichkeiten der aktuell genutzten Technologie auf Basis von amorphen Silizium liegen [1].

Amorphe oxidische Halbleiter (AOS) besitzen Elektronenbeweglichkeiten die 10 bis 50 mal so groß wie die von amorphem Silizium sind [1]. Die Ursache hierfür liegt in der Natur ihrer Bindungen. Ihre Leitungsbandminima werden überwiegend von kugelförmigen s-Orbitalen gebildet [2,3]. Deren Symmetrie macht die elektrischen Eigenschaften unempfindlich gegenüber kleinen Änderungen in Bindungswinkel und -länge, welche in amorphen Materialien auftreten. Die Herstellung bei niedrigen Temperaturen ermöglicht zudem die Nutzung von thermisch empfindlichen, aber flexiblen Kunststoffsubstraten, welche auch mit der OLED Fabrikation kompatibel sind [4]. Der Stand der Technik bei den AOS ist amorphes Gallium-Indium-Zink-Oxid [5]. Dieses wird bereits erfolgreich zur Ansteuerung von OLED Pixeln in Displays verwendet [6,7]. Der große Nachteil ist der hohe Anteil an seltenem und teurem Indium. Eine kostengünstigere und nachhaltigere Variante ist die Nutzung von amorphem Zink-Zinn-Oxid (ZTO). Dieses weist Elektronenbeweglichkeiten von mehr als $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf [8]. Erste Pixelansteuerelemente auf Basis von Feldef-

fekttransistoren (FET) mit ZTO Kanal wurden bereits demonstriert [9, 10]. Die genauen Eigenschaften der genutzten ZTO Dünnschichten hängen dabei unter anderem von der Komposition ab [11, 12]. Zudem zeigen die ZTO basierten FETs Instabilitäten gegenüber Umgebungsbedingungen und elektrischem Stress, welche nicht vollständig verstanden sind und welchen zumeist durch Ausheilen bei erhöhten Temperaturen vorgebeugt wird [13–15].

Ein Ziel der in der vorliegenden Arbeit zusammengefassten Untersuchungen war es, die Dünnschichteigenschaften von amorphem ZTO in Abhängigkeit vom Zink/Zinn Verhältnis vollständig darzustellen. In diesem Rahmen wurde ein Verfahren zu Herstellung kristalliner Dünnschichten mit lateralem Kompositionsgradienten mittels gepulster Laserabscheidung (PLD) auf seine Tauglichkeit in der Anwendung auf amorphe Dünnschichten bei Raumtemperatur untersucht [16]. Parallel dazu wurden für ein ausgewähltes Zink/Zinn Verhältnis von 1:2 (welches sehr gute Kanaleigenschaften in FETs aufwies [11]) sperrende Kontakte in Form von Schottky-Dioden und pn -Dioden hergestellt und analysiert, da zu Beginn der Untersuchungen keine Daten über sperrende Kontakte auf ZTO vorlagen. Die für die Dioden genutzten Halbleiterdünnschichten waren neben dem n -leitenden ZTO p -leitendes Zink-Kobalt-Oxid (ZCO) sowie p -leitendes Nickel-Oxid (NiO). Diese Schichten wurden ebenfalls mittels PLD bei Raumtemperatur hergestellt. Sowohl die Schottky- als auch die pn -Dioden wurden auf ihre Eignung für den potentiellen Einsatz als Gate-Kontakt in Sperrschicht-Feldeffekttransistoren (JFET) bzw. Metall-Halbleiter-Feldeffekttransistoren untersucht. Die Schottky-Kontakte wurden zusätzlich genutzt, um Raumladungszonenspektroskopie an Defektzuständen in den ZTO Dünnschichten vorzunehmen.

Da die gepulste Laserabscheidung für industrielle Herstellung ungeeignet ist, wurden die funktionellen ZTO Dünnschichten ebenfalls mittels Radiofrequenz-Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt. Unter Nutzung dieser Schichten wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Dünnschichttransistoren in Form von Sperrschicht-Feldeffekttransistoren hergestellt, in welchen die untersuchten pn -Dioden als Gate-Kontakt genutzt wurden. Zur Demonstration der Nutzbarkeit der JFETs in integrierten Schaltkreisen wurden Inverter hergestellt und untersucht.

Auf Grund der Herstellung aller Dünnschichten bei Raumtemperatur wurde die Nutzung flexibler Substrate untersucht. Dazu wurden pn -Dioden sowie JFETs auf flexiblen Polyimidsubstraten abgeschieden. Die Veränderung ihrer Eigenschaften nach verschieden starkem Verbiegen sollte einen ersten Einblick in die Möglichkeiten der Nutzung für flexible Elektronik geben.

Neben den Beiträgen zur Entwicklung flexibler Schaltungen wurden durch Erkenntnisse über Ladungstransport, Barrierenbildung und lokalisierte Defektniveaus grundlegende Fragen zum Verständnis amorpher Materialien untersucht.

In Kapitel 2 und 3 werden Grundlagen sowie die genutzten experimentellen Methoden

beschrieben. Kapitel 4 beinhaltet die Untersuchungen zur Komposition der ZTO Dünnschichten. In Kapitel 5 werden die Schottky-Dioden ausführlich diskutiert. Dabei wird auf die Modellierung des Stromtransports sowie die Untersuchungen an Defekten im amorphen ZTO eingegangen. Die mit den p -Leitern ZCO und NiO hergestellten pn -Dioden werden in Kapitel 6 beschrieben, während die Untersuchungen an den JFETs und Invertern in Kapitel 7 dargelegt sind.

2 Grundlagen

2.1 Amorphe Halbleiter – eine kurze Einführung

2.1.1 Allgemeines

Dieser Abschnitt orientiert sich an den Referenzen [17–19]. Festkörper, wie zum Beispiel Halbleiter, sind aus sehr vielen Teilchen zusammengesetzte Systeme. Wenn diese elektronisch beschrieben werden sollen, ist es nicht möglich, das Verhalten aller mikroskopischen Teilchen analytisch zu betrachten¹. Deswegen wird die Symmetrie des Systems genutzt. In einem Kristall sind die Elektronen einem gitterperiodischen Potential ausgesetzt. Diese Periodizität wurde von Felix Bloch genutzt, um die elektronischen Zustände zu beschreiben, was die Grundlage für die Entwicklung der Bändertheorie in Festkörpern, an der Bloch maßgeblich beteiligt war, legte [20]². Mit dem Bändermodell lassen sich Halbleiter sehr gut beschreiben. Wenn allerdings die Periodizität des Kristallgitters nicht mehr vorhanden ist, dann verlieren einige Konzepte der Festkörperphysik *per se* ihre Gültigkeit.

Dies ist der Fall in amorphen Halbleitern. Dort gibt es keine langreichweitige Ordnung. Bindungswinkel und -längen aber auch die Komposition variieren lokal. Das Bloch-Theorem kann nicht mehr angewendet werden. Ebenso ist das Konzept der Brillouin-Zone nicht anwendbar. Der Wellenvektor k ist nicht erhalten und stellt deswegen keine gute Quantenzahl dar. Da die Nahordnung in amorphen Materialien sehr ähnlich der der zugehörigen Kristalle ist, weisen beide trotzdem zum Teil ähnliche Eigenschaften auf. Eine wichtige Rolle spielen dabei der Grad der Unordnung und die Natur der Bindungen. Um Informationen über die energetischen Zustände der Elektronen zu erhalten, gibt es verschiedene Methoden, die an Stelle der Bloch'schen Theorie angewendet werden können. Mit Hilfe des *Tight Binding Verfahrens* konnten Weaire und Thorpe schon 1971 zeigen, dass auch ungeordnete Festkörper eine Bandlücke zwischen den besetzten Valenz- und den unbesetzten Leitungszuständen besitzen [21]. Die Unordnung erzeugt an den Rändern der Bänder exponentielle Ausläufer aus lokalisierten Zuständen [22]. Bei sehr starker Unordnung können die gesamten Bänder lokalisiert sein. Ladungsträger in den lokalisierten Zuständen haben deutlich kleinere Beweglichkeiten als Ladungsträger in delokalisierten

¹Schon ein Drei-Teilchen System ist analytisch nicht mehr zu beschreiben.

²Die Dissertation zum Thema „Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern“ wurde von Bloch an der Universität Leipzig angefertigt. Zu seinen Ehren wurde das Institut für experimentelle Physik II Anfang 2017 in Felix-Bloch-Institut für Festkörperphysik umbenannt.

Zuständen.

Die Eigenschaften ungeordneter Halbleiter werden stark vom Bindungstyp im Festkörper bestimmt. Kovalente Bindungen, gebildet von p-Orbitalen, sind stark richtungsabhängig, während ionische Bindungen dagegen unabhängig von der Richtung sind. Sind die Bindungen im Festkörper stark ionischer Natur, wie zum Beispiel in Natriumchlorid, so ist es nicht möglich, dass sich eine amorphe Phase ausbildet. Jedes Natrium-Ion ist auf Grund von Coulomb Kräften nur von Chlor-Ionen umgeben. Eine Ordnung stellt sich von selbst ein. Im kovalent gebundenen Silizium dagegen hat jedes Atom vier nächste Nachbarn. Die Bindung wird durch eine sp^3 Hybridisierung realisiert. Die Bindungen sind stark richtungsabhängig. Unordnung entsteht durch Variationen in Bindungswinkel und -länge und erzeugt lokalisierte Elektronenzustände [23–25].

In amorphen oxidischen Halbleitern wird das Leitungsbandminimum vorwiegend aus den unbesetzten s-Orbitalen der Kationen gebildet. Diese sind kugelsymmetrisch, was deren Überlappung unabhängig vom Bindungswinkel macht [26]. Nur Abstandsvariationen liefern einen Anteil an der Unordnung. Der vergleichsweise große Radius der s-Orbitale limitiert typischerweise die Packungsdichte der Atome, weswegen ihr Abstand, und damit die Überlappung der s-Orbitale, nur wenig variiert. Dies ermöglicht die verhältnismäßig großen Elektronenbeweglichkeiten in amorphen oxidischen Halbleitern, welche aus Kationen mit der Elektronenkonfigurationen $(n - 1)d^{10}ns^0$, $n > 3$ bestehen [2, 3]. Typische Werte liegen hier zwischen 10 und $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für oxidische Halbleiter aus Zink, Zinn, Gallium bzw. Indium [8, 27–29].

2.1.2 Ladungstransport

In amorphen Halbleitern dominieren je nach Grad der Unordnung verschiedene Ladungstransportmechanismen. Diese sollen in diesem Abschnitt kurz erwähnt werden. Einen Überblick findet man in Referenz [30].

Der Transport von Ladungen in den delokalisierten Zuständen unterscheidet sich nicht vom Ladungstransport in kristallinen Halbleitern und kann zum Beispiel auch hier nachgelesen werden [31, 32].

In den lokalisierten Zuständen der Bandausläufer findet der Ladungstransport durch Hüpfleitfähigkeit (engl. *hopping conduction*) statt. Dabei wechselwirken die Ladungsträger bei jedem Sprung³ mit einem Phonon. Die Leitfähigkeit ist thermisch aktiviert und hängt zusätzlich von der genauen Form der Bandausläufer ab [30].

Liegt die Fermi-Energie in der Mitte eines Bandes lokalisierter Zustände, so findet der Ladungstransport über *variable-range hopping* (VRH) statt. Dort springen die Elektronen nicht zwangsweise zum nächstgelegenen Zustand. Ist die Energiedifferenz benachbarter

³Der Sprung entspricht einem quantenmechanischen Tunnelvorgang.

Zustände zu groß, so springen die Ladungsträger auch zu entfernteren Zuständen, die energetisch geeigneter sind. Dabei wechselwirken sie ebenfalls mit einem Phonon. Der Mechanismus wurde erstmals von Mott beschrieben [33]. Die Leitfähigkeit ist nicht mehr thermisch aktiviert, sondern es gilt:

$$\sigma \propto \sigma_0(T) \exp\left(\frac{-A}{T^{1/4}}\right), \quad (2.1)$$

wobei A in erster Näherung eine temperaturunabhängige Konstante ist, während $\sigma_0(T)$ von einer Potenz von T anhängt. Das VRH kommt also bei Halbleitern mit sehr großer Unordnung vor, welche sehr kleine Mobilitäten haben.

Diese Temperaturabhängigkeit besitzt die Leitfähigkeit auch im Perkolationspfadmodell (engl. *percolation conduction*) [34, 35]. Mit diesem lässt sich der Übergang des Ladungstransports in den Bandausläufern zum Ladungstransport in den delokalisierten Zuständen beschreiben. Dies wurde zum Beispiel für amorphes Indium-Gallium-Zink-Oxid simuliert und gemessen [36–38]. Auch amorphe ZTO Schichten weisen diesen Transportmechanismus auf [39].

2.1.3 Hall-Effekt

Das ein Hall-Effekt auch auftritt, wenn Ladungsträger sich nicht frei im Festkörper fortbewegen, sondern von Zustand zu Zustand tunneln, wurde bereits 1963 von Friedman und Holstein gezeigt [40]. Eine wichtige Voraussetzung hierfür ist, dass mindestens drei Plätze in den Tunnelprozess eingebunden sind. Für manche amorphe Materialien wurde eine Anomalie im Vorzeichen des Hall-Koeffizienten gefunden [41, 42]. Dies bedeutet, dass Elektronen einen positiven und/oder Löcher einen negativen Hall-Koeffizient aufweisen. Emin *et al.* zeigten, dass dies bei s-artigen Zuständen nicht auftritt [43]. Damit spielt es für die amorphen oxidischen Halbleiter keine Rolle. Alle im Rahmen dieser Arbeit mittels Hall-Effekt vermessenen Proben wurden aus diesen Gründen wie kristalline Halbleiter behandelt.

2.1.4 Konzept der Bänder und der effektiven Masse

Das Konzept der effektiven Masse benötigt eigentlich Bänder im Halbleiter, da folgende Definition für eine quadratische Form der Bänder⁴ gilt:

$$m_{ij}^* = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j} \right]^{-1}, \quad (2.2)$$

⁴Dies gilt in erster Näherung nur in der Umgebung der Maxima und Minima, welche durch Parabeln approximiert werden können.

wobei $k_{i/j}$ Komponenten des Wellenvektors sind und $E(k)$ die Dispersionsrelation der Bänder ist. Da die Bänder in amorphen Halbleitern allerdings Ausläufer haben und der Wellenvektor k nicht erhalten ist, kann diese Definition nicht verwendet werden. Kivelson *et al.* zeigten, dass die effektive Masse für kristalline Halbleiter auch im Ortsraum bestimmt werden kann [44]. Diese Methode erweiterte Singh, um die effektiven Massen in amorphen Materialien bestimmen zu können [45]. Es zeigte sich, dass die effektiven Massen der Ladungsträger in den Bandausläufern deutlich größer sind, als die der Ladungsträger in den delokalisierten Zuständen. Das Konzept der effektiven Masse kann demnach verwendet werden, um amorphe Halbleiter zu beschreiben. Allerdings müssen ggf. veränderte Werte genutzt werden, wenn die Leitfähigkeit überwiegend in den Bandausläufern stattfindet.

2.2 Bauelemente

2.2.1 Metall-Halbleiter Übergang – Schottky-Kontakt

Ausbildung der Raumladungszone

In diesem Abschnitt werden gleichrichtende Metall-Halbleiter Kontakte behandelt. Eine umfassende Einführung dazu findet man unter anderem in den Referenzen [31, 46, 47]. Ein erstes Modell legten Ende der 30er Jahre Walter Schottky und Nevill Francis Mott vor, weswegen diese gleichrichtenden Kontakte als Schottky-Mott Dioden oder nur Schottky-Dioden bzw. Schottky-Kontakte bezeichnet werden [48–50]. Als Modellhalbleiter wird ein n -Typ Halbleiter angenommen, da alle in dieser Arbeit beschriebenen Schottky-Kontakte auf n -Halbleitern realisiert sind. Eine analoge Argumentation ist für p -Typ Halbleiter möglich. Sofern nicht anders beschrieben, werden Grenzflächenzustände hier vorerst nicht betrachtet. Bringt man ein Metall mit einer Austrittsarbeit ϕ_m in Kontakt mit einem n -Halbleiter mit Elektronenaffinität χ_n so gleichen sich die Ferminiveaus beider Materialien an. Die Bänder des Halbleiters verbiegen sich in Grenzflächennähe. Ist die Austrittsarbeit des Metalls größer als die Elektronenaffinität des Halbleiters, so bewegen sich Elektronen vom Leitungsband des Halbleiters in die energetisch günstigeren Zustände im Metall. Das Ferminiveau wird nach unten verschoben. Auf der Metallseite bildet sich deswegen eine negative Ladung aus. Im Halbleiter bilden die ionisierten Donatoren eine positive Ladung. Diese Bereiche werden als Raumladungszone (RLZ) bezeichnet⁵. Das entstehende elektrische Feld wirkt dem weiteren Ladungsfluss entgegen, im Gleichgewicht fließt netto keine Ladung mehr. Eine schematische Darstellung vor und nach dem Kontakt beider

⁵Auf Grund der hohen Konzentration an freien Elektronen im Metall ist die Raumladungszone dort nur von sehr geringer Ausdehnung und wird hier vernachlässigt.

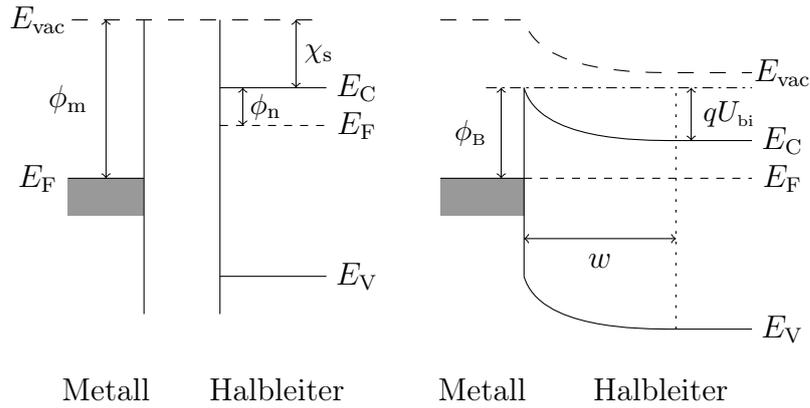


Abbildung 2.1 Schematische Abbildung eines Metalls und eines n -Typ Halbleiters bevor und nach dem Kontakt. Die Darstellung ist entnommen aus [51].

Materialien ist in Abbildung 2.1 zu finden. Die sich ausbildende Barriere hat die Höhe

$$\phi_B = \phi_M - \chi_n. \quad (2.3)$$

Um den Potentialverlauf und die Weite der RLZ zu berechnen, wird die abrupte Näherung genutzt. Sie besagt, dass die Ladungsträgerdichte innerhalb der RLZ gegeben ist durch die ionisierten Donatoren $\rho = eN_D$. Außerhalb der RLZ ist der Halbleiter neutral. Die Potentialverteilung erhält man durch Lösen der Poissongleichung

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_s}\rho(x), \quad (2.4)$$

wobei $\epsilon_s = \epsilon_r \epsilon_0$ die dielektrische Konstante des Halbleiters ist. Geht man davon aus, dass an den Rändern der RLZ $\phi(x=0) = -U_{bi}$ bzw. $\phi(x=w) = 0$ gilt, wobei w die Weite der RLZ ist, sowie das $d\phi/dx(w) = 0$ so erhält man durch zweifache Integration

$$\phi(x) = -U_{bi} + \frac{eN_D}{\epsilon_s}\left(wx - \frac{1}{2}x^2\right). \quad (2.5)$$

Aus der Bedingung $\phi(w_0) = 0$ sowie einer Korrektur für eine reale Ladungsverteilung und dem Einbeziehen einer extern angelegten Spannung U_{ext} erhält man die Weite der RLZ [31]

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{eN_D}\left(U_{bi} - \frac{k_B T}{e} - U_{ext}\right)} \quad (2.6)$$

sowie die (maximale) Feldstärke bei $x = 0$

$$\mathcal{E}_{max} = -\sqrt{\frac{2eN_D}{\epsilon_s}\left(U_{bi} - U_{ext} - \frac{k_B T}{e}\right)} \quad (2.7)$$

Mit der Kenntnis der Raumladungszonenweite kann man mit Hilfe der abrupten Näherung die Ladung der RLZ berechnen

$$Q(U_{\text{ext}}) = eN_{\text{D}}w = \sqrt{2eN_{\text{D}}\epsilon_{\text{s}}(U_{\text{bi}} - U_{\text{ext}} - \frac{k_{\text{B}}T}{e})} \quad (2.8)$$

und daraus dann die Kapazität⁶

$$C = \left| \frac{dQ}{dU} \right| = \sqrt{\frac{eN_{\text{D}}\epsilon_{\text{s}}}{2(U_{\text{bi}} - U_{\text{ext}} - k_{\text{B}}T/e)}} = \frac{\epsilon_{\text{s}}}{w}. \quad (2.9)$$

Dieses einfache Schottky-Mott Modell der Barrierenhöhe lässt sich allerdings nicht auf alle Halbleiter anwenden. Es vernachlässigt jegliche Oberflächen- bzw. Grenzflächenzustände. Gerade in kovalent gebundenen Halbleiter wie Silizium oder Germanium beobachtet man keine oder nur eine kleine Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Austrittsarbeit der verwendeten Metalle. Eine Theorie dazu wurde erstmals von Bardeen aufgestellt [53]. Diese Oberflächenzustände können auch im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Vakuum die Ausbildung einer Raumladungszone hervorrufen. Ist ihre Anzahl sehr groß, so kommen die zum Fermivertausgleich fließenden Elektronen aus den Oberflächenzuständen. Die Austrittsarbeit des Metalls beeinflusst die Barriere dann nur noch wenig bis gar nicht. Um die Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Austrittsarbeit zu beschreiben, wird der Oberflächenindex

$$S = \frac{\partial\phi_{\text{B}}}{\partial\phi_{\text{m}}} \quad (2.10)$$

genutzt. Ist dieser Null⁷, so ist die Barriere unabhängig vom Metall. Mit zunehmender Ionizität der Bindung eines Halbleiters erhöht sich die Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Austrittsarbeit der Metalle [55].

Eine Reduktion der Barrierenhöhe wird durch den Bildladungseffekt (oder Schottky-Effekt) hervorgerufen. Durch das als Äquipotentialfläche wirkende Metall induzieren die Elektronen an Position x im Halbleiter eine positive Bildladung an Position $-x$ im Metall. Es wirkt eine anziehende Kraft

$$F_{\text{if}} = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_{\text{s}}x^2} \quad (2.11)$$

auf das Elektron. Dadurch wird die Barrierenhöhe um [31]

$$\Delta\phi_{\text{B}}^{\text{if}} = e \left[\frac{e^3 N_{\text{D}}}{8\pi^2 \epsilon_{\text{s}}^3} (U_{\text{bi}} - U_{\text{ext}} - k_{\text{B}}T/e) \right]^{1/4} \quad (2.12)$$

⁶Ein analytisches Modell zur Berechnung der Kapazität ohne Kenntnis der Potentialverteilung (und damit ohne die abrupte Näherung) findet sich in [52]

⁷In der Realität wird der Oberflächenindex niemals den Wert Null annehmen sondern immer Werte >0 [54].

verringert. Insbesondere ist die Barrierenverringerng abhängig von der angelegten Spannung U_{ext} .

Stromtransport

Der Stromtransport durch eine Schottky-Diode kann durch verschiedene Mechanismen erfolgen [46]. Obwohl diese parallel laufen, ist meist ein Mechanismus dominierend. Elektronen mit genügend Energie können die Barriere überwinden. Dieser Prozess wird thermionische Emission genannt. Ist die Barriere dünn, können Elektronen quantenmechanisch durch sie tunneln. Das wird als Feldemission bezeichnet. Da die Barrierenbreite mit zunehmender Energie abnimmt, gibt es auch die Möglichkeit, dass nur Elektronen mit genügend hoher thermischer Energie tunneln. Dieser Prozess wird als thermionische Feldemission bezeichnet. Die Elektronen können in der Raumladungszone oder im neutralen Gebiet auch mit einem Loch rekombinieren. Geschieht dies in der neutralen Zone des Halbleiters, so wird dies durch Lochdiffusion in den Halbleiter beschrieben. Auch die Elektronendiffusion auf Grund eines Elektronenkonzentrationsgradienten kann den Stromfluss begrenzen. Hat man zusätzlich noch Störstellen an der Grenzfläche, so wird der Stromfluss noch zusätzlich durch Rekombination beeinflusst.

Im Rahmen dieser Arbeit werden nur Schottky Kontakte auf n -Typ Halbleitern untersucht, welche eine relativ große Energielücke haben, weswegen die Anzahl freier Löcher sehr klein ist. Rekombination in der RLZ oder im neutralen Gebiet spielt deswegen keine Rolle. Der dominierende Stromtransportmechanismus ist thermionische Emission, was in Kapitel 5 diskutiert wird. Aus diesem Grund wird darauf im Folgenden genauer eingegangen. Der Prozess wurde erstmals von Bethe 1942 beschrieben [56]. Unter der Voraussetzung, dass die Barrierenhöhe größer als $k_{\text{B}}T$ ist, dass der Halbleiter im thermischen Gleichgewicht ist und dass der Stromfluss dieses nicht beeinflusst (d.h. das Quasiferminiveau ist konstant), wird über alle Elektronen die genügend Energie haben, die Barriere zu überwinden, integriert [46]. Die Mobilität der Elektronen darf dabei nicht zu klein sein, in dem Sinne, dass die freie Weglänge groß sein muss gegenüber der Raumladungszonenweite. Dann erhält man die Stromdichte als Differenz der Strombeiträge von Metall in den Halbleiter bzw. vom Halbleiter ins Metall [57]

$$j = A^* T^2 \exp\left(\frac{-\phi_{\text{B}}}{k_{\text{B}}T}\right) \left[\exp\left(\frac{eU}{k_{\text{B}}T}\right) - 1 \right], \quad (2.13)$$

wobei $A^* = 4\pi em^* k_{\text{B}}^2 h^{-3}$ die Richardson-Konstante ist. Die Barrierenhöhe ist hier unabhängig von der Spannung. Unter der Annahme, dass die Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe linear ist, also

$$\frac{\partial \phi_{\text{B}}}{\partial U} = e \rho_1 = \text{konst.}, \quad (2.14)$$

wird deren Änderung durch den Idealitätsfaktor beschrieben

$$\eta = \left(1 - \frac{1}{e} \frac{\partial \phi_B}{\partial U}\right)^{-1} \approx 1 + \frac{1}{e} \frac{\partial \phi_B}{\partial U}. \quad (2.15)$$

Dieser ist dimensionslos und kann Werte ≥ 1 annehmen. Damit wird Gleichung 2.13 zu

$$j = A^* T^2 \exp\left(\frac{-\phi_B}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{eU}{\eta k_B T}\right)\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{eU}{k_B T}\right)\right] \quad (2.16)$$

Für Spannungen $U > 3k_B T$ vereinfacht sich dies zu

$$j = j_s \left[\exp\left(\frac{eU}{\eta k_B T}\right) - 1\right] \quad (2.17)$$

mit der Sättigungsstromdichte

$$j_s = A^* T^2 \exp\left(\frac{-\phi_B}{k_B T}\right). \quad (2.18)$$

Eine Ursache der Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe ist der oben diskutierte Bildladungseffekt (Gleichung 2.12). Dieser weist allerdings eine nichtlineare Spannungsabhängigkeit auf. Damit erhöht sich der minimale Idealitätsfaktor (bei kleinen Spannungen) leicht (auf 1,02 für Schottky-Dioden auf GaAs bei $N_D = 10^{17} \text{cm}^{-3}$ [31]). Des Weiteren erzeugen sowohl Störstellen als auch eine dünne isolierende Schicht an der Grenzfläche eine Abhängigkeit der Barriere von der Spannung [57, 58] und damit Idealitätsfaktoren größer als eins. Auch ein signifikanter Anteil von anderen Stromtransportmechanismen kann den Idealitätsfaktor erhöhen [57].

In realen Schottky-Dioden ist die Barrierenhöhe nicht überall konstant. Es gibt laterale Schwankungen, welche unter anderem durch Fluktuationen in der Ladungsträgerdichte, Korngrenzen oder lokale Kompositionsvariationen verursacht werden (siehe Abbildung 2.2 (a)). Schon Bethe wies auf solche Barriernfluktuationen als Ursache für Abweichungen der Strom-Spannungs-Charakteristik vom Modell der thermionischen Emission hin [56]. Sachs beschrieb in den *Proceedings of the American Physical Society* 1946 eine „multi-contact theory“ [59]. Eine kontinuierliche Barrierenverteilung wurde von Johnson *et al.* 1950 beschrieben [60]. Nachdem Ohdomari *et al.* den Unterschied in der durch Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungs-Charakteristiken bestimmten Barriere erklären konnten [61] und Song *et al.* ein Modell zur Temperaturabhängigkeit einer Gaußverteilung entsprechenden Barrierenhöhe vorstellten [62], waren es Werner und Güttler, welche 1991 ein umfassendes Modell vorstellten [63]. Die Verteilung der Barrierenhöhen entspricht in ih-

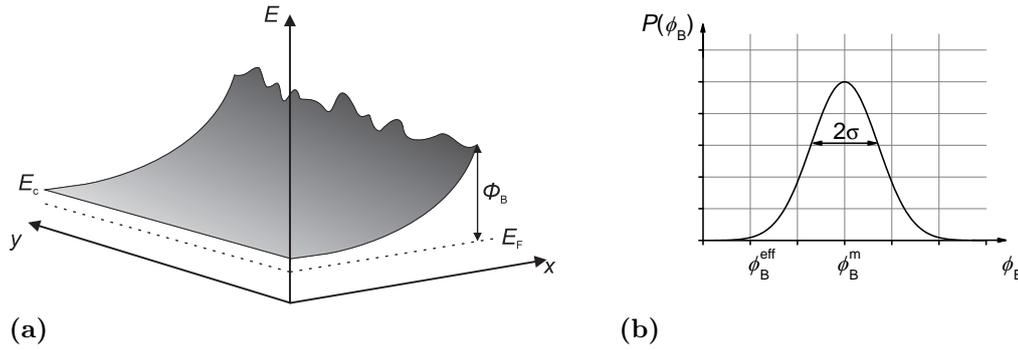


Abbildung 2.2 Skizze einer lateralen Barrierenverteilung (a) sowie Darstellung der Gaußverteilung der Barrierenhöhe um eine mittlere Barrierenhöhe ϕ_B^m mit einer Standardabweichung σ und der effektiven Barrierenhöhe ϕ_B^{eff} . Die genaue Lage der effektiven Barrierenhöhe hängt von der Temperatur ab (Vgl. Gleichung 2.21).

rem Modell einer Gaußverteilung (Abbildung 2.2 (b))

$$P(\phi_B) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\phi_B^m - \phi_B)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.19)$$

wobei ϕ_B^m die mittlere Barrierenhöhe und σ die Standardabweichung der Verteilung ist. Der Gesamtstrom kann nun errechnet werden, indem der Strom über jede Barrierenhöhe errechnet, mit dem Anteil ihres Auftretens in der Gaußverteilung gewichtet und anschließend über alle Barrierenhöhen integriert wird:

$$j_{\text{ges}} = \int_{-\infty}^{\infty} j_{\phi}(\phi_B) P(\phi_B) d\phi_B. \quad (2.20)$$

Da der Strom exponentiell von der Barrierenhöhe abhängt, fließt über kleinere Barrieren deutlich mehr Strom als über größere. Dies kann nach Werner und Güttler mit dem Stromfluss über eine effektive Barriere ϕ_B^{eff} beschrieben werden [63]:

$$\phi_B^{\text{eff}} = \phi_B^m - \frac{e\sigma^2}{2k_B T}. \quad (2.21)$$

Dieser Zusammenhang wird genutzt, um die mittlere Barrierenhöhe und die Standardabweichung zu bestimmen. Da die Kapazität der Raumladungszone $C \propto \sqrt{U_{bi}} \approx \phi_B^m$ ist, wird durch Kapazitäts-Spannungs-Messungen die mittlere Barrierenhöhe bestimmt, welche immer größer ist als die mittels Strom-Spannungs-Messungen bestimmte effektive Barrierenhöhe.

Sowohl die mittlere Barrierenhöhe als auch die Standardabweichung können von der Spannung abhängen. Deswegen muss auch der Idealitätsfaktor angepasst werden. Für

diesen gilt nach [63]:

$$\eta = \left(1 - \frac{1}{e} \frac{\partial \phi_B}{\partial U}\right)^{-1} = (1 - \rho_1(T))^{-1} = \left(1 - \rho_2 + \frac{\rho_3}{2k_B T/e}\right)^{-1}, \quad (2.22)$$

wobei ρ_2 und ρ_3 die Spannungsabhängigkeiten der mittleren Barrierenhöhe sowie der Standardabweichung der Barrierenhöhe beschreiben:

$$\rho_2 = \frac{1}{e} \frac{\partial \phi_B^m}{\partial U} \quad \text{und} \quad \rho_3 = \frac{1}{e} \frac{\partial \sigma^2}{\partial U}. \quad (2.23)$$

Auch Tung beschrieb den Stromtransport in Schottky-Dioden durch thermionische Emission über eine Diodenfläche mit kreis- oder streifenförmigen Bereichen mit kleinerer Barrierenhöhe. Da Bereiche mit größeren Barrierenhöhen den Gesamtstromfluss nahezu nicht beeinflussen, betrachtete er nur die Bereiche der Gaußverteilung, welche eine kleinere als die mittlere Barrierenhöhe haben [64]. Auf diesem Modell aufbauend konnten Schmitsdorf *et al.* zeigen, dass es einen Zusammenhang zwischen Idealitätsfaktor und effektiver Barrierenhöhe gibt [65, 66]. Für Idealitätsfaktoren nur wenig größer als 1 besteht ein linearer Zusammenhang zwischen effektiver Barrierenhöhe und Idealitätsfaktor. Dieser gilt nicht mehr, wenn die Idealitätsfaktoren größer werden⁸. Diesen Zusammenhang nutzend kann die Barrierenhöhe eines homogenen Kontaktes (nachfolgend zur Unterscheidung von der aus der Temperaturabhängigkeit gewonnenen mittleren Barrierenhöhe homogene Barrierenhöhe ϕ_B^{hom} genannt) bestimmt werden, indem die effektive Barrierenhöhe zum nur durch den Bildladungseffekt erhöhten Idealitätsfaktor extrapoliert wird. Nutzt man dazu Daten von zu großen Idealitätsfaktoren, so unterschätzt die bestimmte homogene Barrierenhöhe die reale Barrierenhöhe.

Eine Erweiterung des Modells der lateral inhomogenen Barriere erfolge durch Oswald [67]. Hierbei wurde den einzelnen Bereichen zusätzlich zu den verschiedenen Barrierenhöhen noch ein separater Serienwiderstand zugeordnet. Dies begrenzt den Stromfluss durch Bereiche mit kleineren Barrierenhöhen, da auf Grund des höheren Stroms mehr Spannung am in Reihe liegenden lokalen Widerstand abfällt. Eine ausführliche Diskussion mit vielen Simulationen findet man in Referenz [68].

Wenn der Stromfluss über die Barriere durch thermionische Emission beschrieben werden kann, so wird hier davon ausgegangen, dass dies der den Stromfluss begrenzende Transportmechanismus ist. Um in die Nähe der Barriere zu kommen, müssen die Elektronen auch die Raumladungszone überwinden. Ist ihre Beweglichkeit klein, so dominiert

⁸Ab welchem Wert der Zusammenhang nicht mehr gilt, ist von der homogenen Barrierenhöhe abhängig. Schmitsdorf *et al.* geben geben als Übergangswert für Silizium Schottky-Kontakte $\eta \approx 1,2$ an [65].

die Diffusion den Stromtransport. Letzter kann dann beschrieben werden durch [31, 57]:

$$j = e\mu N_C \mathcal{E}_{\max} \exp\left(-\frac{\phi_B}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1 \right] = j_s \left[\exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1 \right]. \quad (2.24)$$

Die Form der Kennlinie entspricht der der thermionischen Emission, nur der Sättigungsstrom ist verschieden. Crowell and Sze stellten 1966 ein Modell vor, indem der Stromtransport durch beide Mechanismen in Reihe beschrieben wird [69]:

$$j = A^{**} T^2 \left[\exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.25)$$

mit der effektiven Richardson-Konstante

$$A^{**} = \frac{e N_C v_r}{1 + v_r/v_D} \exp\left(-\frac{\phi_B}{k_B T}\right). \quad (2.26)$$

Hier sind v_r und v_D eine Rekombinationsgeschwindigkeit bzw. eine effektive Diffusionsgeschwindigkeit⁹. Lajn *et al.* nutzten dies, um die Anwendbarkeit der thermionischen Emission für verschiedene Dotierungen zu überprüfen [70]. Dazu wurde für eine gegebene Barrierenhöhe der Sättigungsstrom des kombinierten thermionische Emissions und Diffusions Modell berechnet, aus dem dann eine Barriere bestimmt wurde, welche nur auf den Annahmen der thermionischen Emission beruht. Die Differenz der beiden Barrierenhöhen ist dann [70]:

$$\Delta\phi = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{A^{**}}{A^*}\right). \quad (2.27)$$

Reale Dioden

Die im vorherigen Abschnitt diskutierten Stromtransportmechanismen beschreiben nur den Transport der Ladungsträger durch die Raumladungszone und die Metall-Halbleiter Grenzfläche. Um die Strom-Spannungs-Kennlinie einer realen Diode modellieren zu können, wird diese modellhaft mit weiteren Bauelementen verknüpft. Das Ersatzschaltbild ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Neben der idealen Diode, gekennzeichnet durch den Buchstaben D, wird ein Parallelwiderstand R_p benötigt. Dieser fasst alle parasitären Strompfade zusammen, die aus verschiedenen Gründen nicht verarmt werden und damit nicht durch Diodeneigenschaften gekennzeichnet sind, sondern sich wie ein ohmscher Widerstand verhalten. Typische Parallelwiderstände haben eine Größe von 10^6 bis $> 10^{14} \Omega$, weswegen sie vor allem im Bereich kleiner Ströme eine wichtige Rolle spielen. Im gleichen Strombereich ist auch die parallele Kapazität von Bedeutung. Sie fasst alle parallelen Kapazitäten der

⁹Näheres dazu siehe [69]. Streuung an optischen Phononen und quantenmechanische Reflexion an der Barriere, welche in [69] noch beachtet wurden, werden hier vernachlässigt.

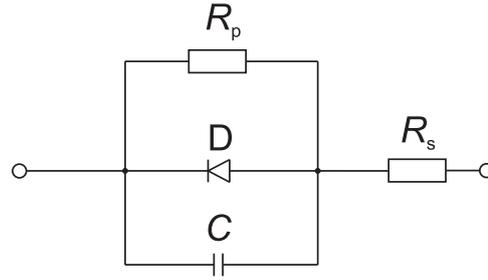


Abbildung 2.3 Ersatzschaltbild einer realen Diode bestehend aus der idealen Diode (D), einem Parallelwiderstand R_p , einem Serienwiderstand R_s sowie einer parallelen Kapazität C .

Diode zusammen, insbesondere die der Raumladungszone aber auch die von Oberflächen- oder Volumendefekten, die während einer Messung des Stroms umgeladen werden. Der kapazitive Strom verursacht eine Verschiebung des Nulldurchgangs im Strom, welcher abhängig von der Messrichtung ist. Da die Kapazitäten verhältnismäßig klein sind, ist der Strom im Bereich von 10^{-11} A. In dem in dieser Arbeit genutztem Modell wird der kapazitive Strom als konstant angenommen. Dies ist möglich, da für einen Kondensator bei Umladen gilt:

$$I_C = C \frac{dU_C}{dt} \quad (2.28)$$

Bei einer Messung der Strom-Spannungskennlinie wird nun die Spannung in erster Näherung in gleichen Zeiten um gleiche Werte geändert, weswegen

$$\frac{dU_C}{dt} = \text{konst.} \quad (2.29)$$

und damit auch I_C in erster Näherung konstant ist. Als letztes wird noch ein Serienwiderstand in die Ersatzschaltung integriert, welcher alle in Reihe zur Diode liegenden Widerstände zusammenfasst. Dies sind insbesondere der Widerstand des Halbleiters und der Kontaktwiderstand. Damit ergibt sich für den Stromfluss folgende implizite Gleichung:

$$j = \frac{I_s}{A} \left[\exp \left(e \frac{U - R_s I}{\eta k_B T} \right) - 1 \right] + \frac{U - R_s I}{A R_p} + \frac{I_C}{A}. \quad (2.30)$$

I_s ist hier der vom Modell abhängige Sättigungsstrom.

2.2.2 *pn*-Dioden

In diesem Kapitel wird auf die Grundlagen von *pn*-Übergängen eingegangen. Die Theorie für Homoübergänge, also Übergänge bei denen *p*- und *n*-Halbleiter aus demselben Material bestehen und nur verschieden dotiert sind, findet man in vielen Lehrbüchern der Halbleiterphysik [31, 46]. Durch das Zusammenbringen von *n*- und *p*-Halbleiter gleichen sich die Fermi-niveaus aus, wobei ein Ausgleichsstrom fließt und eine Raumladungszone

gebildet wird. Diese ist in beiden Halbleitern nahe der Grenzfläche lokalisiert, wobei die Ausdehnung von den jeweiligen Ladungsträgerkonzentrationen abhängt. Man findet [31]:

$$w = \sqrt{\left(\frac{2\epsilon_s}{e} \frac{N_A + N_D}{N_A N_D} U_{\text{bi}}\right)}, \quad (2.31)$$

wobei N_D bzw. N_A die Donatordichte im n -Halbleiter bzw. die Akzeptordichte im p -Halbleiter ist. Gibt es deutlich mehr freie Löcher im p -Leiter als freie Elektronen im n -Leiter so spricht man von einem p^+n -Übergang¹⁰. Dort ist die Raumladungszone überwiegend auf der Seite des Übergangs mit kleinerer Dotierkonzentration lokalisiert:

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{eN_D} U_{\text{bi}}}. \quad (2.32)$$

Etwas komplexer wird die Physik, wenn n - und p -Halbleiter aus verschiedenen Materialien bestehen. Anhand der Lage der Bänder zueinander werden drei Arten von Heteroübergängen unterschieden. Diese werden Typ I, Typ II und Typ III genannt. Die schematische Lage der Bänder zueinander ist in Abbildung 2.4 skizziert. Dabei ist die Größe der Bandlücken für beide Seiten willkürlich gewählt. Das bedeutet, dass auch der p -Halbleiter die größere Bandlücke haben könnte. Charakteristisch für den Typ I Übergang ist, dass sowohl Valenz- als auch Leitungsbandniveau eines Halbleiters zwischen Valenz- und Leitungsbandniveau des anderen Halbleiters liegen. Bei Typ II Übergängen liegt nur das Leitungsbandniveau eines Halbleiters zwischen Valenz- und Leitungsbandniveau des anderen Halbleiters. Typ III Übergänge zeichnen sich dadurch aus, dass weder Valenz- noch Leitungsbandniveau eines Halbleiters zwischen Valenz- und Leitungsbandniveau des anderen Halbleiters liegen.

Der Stromfluss durch eine pn -Diode, welcher durch Diffusion dominiert wird, wurde von Shockley beschrieben [71]:

$$j = j_s \left[\exp\left(\frac{eU}{\eta k_B T}\right) \right]. \quad (2.33)$$

In einem Homoübergang ist die Sättigungsstromdichte gegeben durch

$$j_s^{\text{D}} = \frac{eD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{eD_n n_{p0}}{L_n}, \quad (2.34)$$

wobei $D_{p/n}$ die Diffusionskonstanten, $L_{p/n}$ die Diffusionslängen und n_{p0} bzw. p_{n0} die Minoritätsladungsträgerdichten weit weg von der Raumladungszone sind. Neben dem Diffusionsstrom können in den Dioden auch noch Generations-Rekombinations-Ströme auf-

¹⁰Analoges gilt für einen n^+p -Übergang

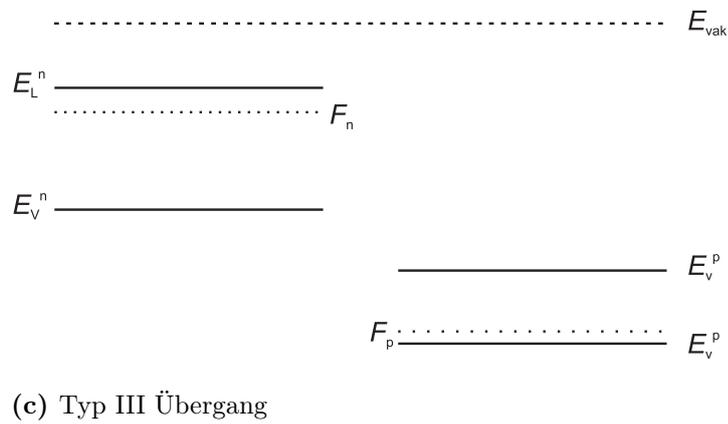
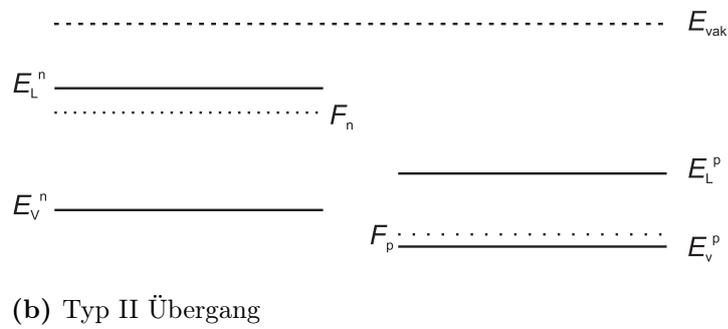
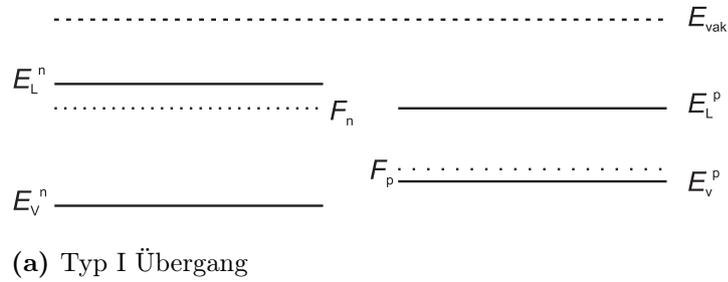


Abbildung 2.4 Schematische Darstellung der Lage der Bänder in *pn*-Heteroübergängen: (a) Typ I Übergang, (b) Typ II Übergang und (c) Typ III Übergang. Die Größen der Bandlücken beider Halbleitertypen sind willkürlich gewählt.

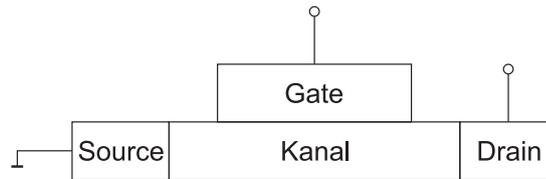


Abbildung 2.5 Schematischer Aufbau eines Feldeffekttransistors.

treten. Diese erzeugen üblicherweise einen Idealitätsfaktor $\eta \approx 2$, während bei reinem Diffusionsstrom $\eta = 1$ gilt. Da über die hier genutzten Materialien ZTO, ZCO und NiO keine Informationen zu Diffusionskonstante und -länge vorliegen, und auch die Lage der Bänder zueinander nicht bekannt ist, wird sich in dieser Arbeit darauf beschränkt, die Strom-Spannungs-Kennlinien mit Gleichung 2.33 zu beschreiben und dabei nicht näher auf j_s einzugehen.

2.2.3 Feldeffekttransistoren

Transistoren¹¹ sind elektrische Bauelemente mit drei Anschlüssen. Der Stromfluss zwischen zwei Kontakten kann dabei durch den dritten Kontakt gesteuert werden. Dies ist entweder durch Spannung (Feldeffekttransistoren) oder durch Stromfluss (Bipolartransistoren) möglich. Das Funktionsprinzip des Feldeffekttransistors (FET) wurde von Julius Edgar Lilienfeld¹² bereits 1926 zum Patent angemeldet und 1930 genehmigt [74]. Je nach Funktionsweise des Steuerkontaktes werden drei Arten von Feldeffekttransistoren unterschieden: Metall-Isolator-Halbleiter-Feldeffekttransistor (MISFET, abgeleitet vom englischen *metal-insulator-semiconductor field-effect transistor*), Metall-Halbleiter-Feldeffekttransistor (MESFET, abgeleitet vom englischen *metal-semiconductor field-effect transistor*) sowie Sperrschicht-Feldeffekttransistor (JFET, abgeleitet vom englischen *junction field-effect transistor*). Die zugehörigen Steuerkontakte sind eine Metall-Isolator-Halbleiter-Diode, eine Schottky-Diode bzw. eine *pn*-Diode. Sie kontrollieren spannungsgesteuert den Stromfluss durch einen Kanal. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.5 skizziert. Die drei Kontakte heißen Source (Quelle), Drain (Senke) sowie Gate (Tor). Das Gate dient hierbei als Steuerkontakt. Der Kanal ist entweder *n*- oder *p*-dotiert. Da dort also nur Ladungsträger einer Polarität vorhanden sind, zählen FETs zu den unipolaren Bauelementen. Die verschiedenen Gate-Kontakte haben verschiedene Vor- und Nachteile. Auf Grund der isolierenden Schicht besitzt der MISFET nur sehr geringe Gate-Leckströme. Allerdings ist die benötigte Schaltspannung höher, da ein Teil der Spannung über dem Isolator abfällt. Der am meisten genutzte MISFET ist der Silizium MISFET, welcher SiO_2 als Gate-Isolator besitzt. Da Silizium sowohl *n*- als auch *p*-dotierbar ist, sind

¹¹Der Name setzt sich aus den Wörtern *transconductance* oder *transfer* sowie *varistor* zusammen [72].

¹²J. E. Lilienfeld war von 1910 bis 1925 erst als Privatdozent, ab 1916 als nichtplanmäßiger außerordentlicher Professor an der Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig tätig [73].

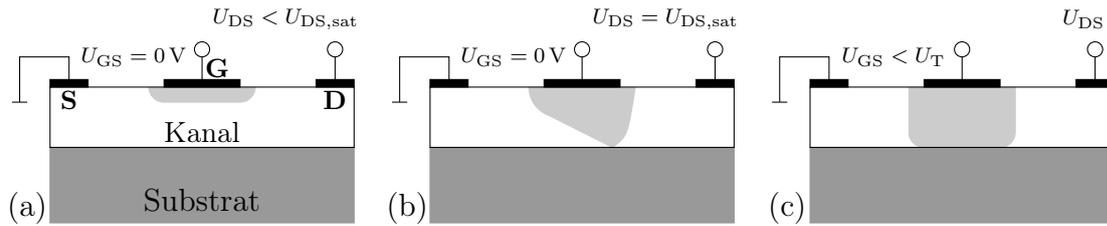


Abbildung 2.6 Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines Feldeffekttransistors. Der hellgrau unterlegte Bereich stellt die Ausdehnung der Raumladungszone dar.

komplementäre MISFETs auf einem Substrat möglich. Dies wird als CMOS-Technologie bezeichnet. Dort wird die Leitfähigkeit des Kanals meist durch eine dünne Inversionsschicht an der Grenzfläche realisiert. Das bedeutet, nur der grenzflächennahe Teil des Kanals trägt zur Leitfähigkeit bei. An der Grenzfläche vorhandene Störstellen können die Ladungsträger streuen oder einfangen. Dies verringert ihre Mobilität. Da in MESFETs und JFETs der gesamte Kanal für den Stromtransport genutzt wird, besitzen die Ladungsträger dort typischerweise eine höhere Mobilität.

Auf Grund fehlender Dünnschichttechnologie wurden die ersten Feldeffekttransistoren erst nach mehr als 20 Jahren nach der Patentierung realisiert. 1953 wurde der erste JFET hergestellt, nachdem dieser ein Jahr zuvor von Shockley vorgeschlagen wurde [75, 76]. Der erste MISFET wurde 1960 realisiert und zum Patent angemeldet¹³, während der erste MESFET im Jahr 1966 hergestellt wurde [77, 78].

Funktionsweise der Feldeffekttransistoren

Das Funktionsprinzip wird anhand eines JFETs erklärt. Dieser soll einen n -leitenden, homogen dotierten Kanal besitzen. Source- und Drain-Kontakt sind ohmsche Kontakte. Der Gate-Kontakt ist durch ein p -leitendes Material realisiert, welches einen p^+n -Übergang mit dem Kanal bildet. D. h. im Kanal bildet sich eine Raumladungszone heraus, in der sich keine freien Elektronen befinden. Eine schematische Darstellung ist in 2.6 (a) skizziert. Legt man an den Drain-Kontakt eine positive Spannung an, so bewegen sich Elektronen vom Source durch den nicht von der RLZ vereinnahmten Teil des Kanals zum Drain. Der Stromfluss folgt bei ansteigender Spannung zunächst dem Ohmschen Gesetz. Zusätzlich dehnt sich die Raumladungszone allerdings in Richtung Drain aus, da die Gate-Drain Diode in Rückwärtsrichtung gespannt wird. Dies verringert die Dicke des zur Leitung beitragenden Teils des Kanals an der Drainseite. Bei weiterer Erhöhung der Spannung am Drain-Kontakt wird die Raumladungszone irgendwann an das Substrat anstoßen. Der Kanal wird abgeschnürt. Dies ist in Abbildung 2.6 (b) gezeigt. Die Drain-Spannung, bei welcher dies geschieht, wird als Sättigungsspannung $U_{DS,sat}$ bezeichnet. Diese erhält man,

¹³und 1963 erteilt

wenn man die Raumladungszonenweite, gegeben durch Gleichung 2.32, mit der Kanaldicke gleichsetzt¹⁴:

$$d_K = w = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{eN_D} (U_{bi} + U_{DS,sat})} \quad (2.35)$$

Bei weiterer Erhöhung der Spannung wird der Abschnürpunkt weiter in Richtung des Source-Kontaktes verschoben. Die zusätzliche Spannung fällt über dem wachsenden Teil der Raumladungszone ab. Der Stromfluss durch den Kanal sättigt. Eine Spannung am Gate-Kontakt beeinflusst den Stromfluss zusätzlich, da sie ebenfalls Einfluss auf die Ausdehnung der Raumladungszone hat. Gleichung 2.35 wird damit zu

$$d_K = w = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{eN_D} (U_{bi} - U_{GS} + U_{DS,sat})}. \quad (2.36)$$

Die Spannungsdifferenz über der Kanaldicke, welche zur Abschnürung (engl. *pinch-off*) führt ist, dann $U_P = U_{bi} - U_{GS} + U_{DS,sat}$. Es gilt [31, 46]:

$$U_P = \frac{eN_D d_K^2}{2\epsilon_s}. \quad (2.37)$$

Die Gate-Spannung, bei welcher der gesamte Kanal geschlossen ist, wird als Schwellenspannung U_T (engl. *threshold voltage*) bezeichnet. D. h. unabhängig von U_{DS} ist für $U_{GS} > U_T$ kein Stromfluss durch den Kanal möglich. Dies ist in Abbildung 2.6 (b) skizziert. Ist die Schwellenspannung kleiner als Null, so bezeichnet man den FET als *normally-on*, sonst als *normally-off*. Hohe positive Gate-Spannungen sind bei JFETs (genauso wie bei MESFETs) nicht möglich, da die Gate-Diode dann in Durchlassrichtung geschaltet ist und der Stromfluss zwischen Gate und Drain dann den Gesamtstrom dominiert.

Strom-Spannungs-Kennlinien sowie charakteristische Größen

Aus der Poisson Gleichung kann unter verschiedenen Annahmen¹⁵ der Drain-Strom für $U_P > U_{bi} - U_{GS} + U_{DS}$ berechnet werden. Er ist [31]

$$I_D = I_P \left[\frac{3U_D}{U_P} - 2 \frac{(U_{bi} - U_{GS} + U_{DS})^{3/2} - (U_{bi} - U_{GS})^{3/2}}{U_P^{3/2}} \right], \quad (2.38)$$

mit

$$I_P = \frac{e^2 \mu N_D^2 W d_K^3}{6\epsilon_s L}. \quad (2.39)$$

¹⁴Hier wird der Temperaturbeitrag zur RLZ-Weite vernachlässigt

¹⁵Der Kanal ist homogen dotiert und lang gegenüber seiner Dicke, es gilt die abrupte Näherung für die RLZ, die RLZ-Ausdehnung ändert sich nur langsam über der Kanallänge, die Ladungsträgermobilität ist konstant. Zusätzlich werden Gate-Ströme vernachlässigt.

W ist hierbei die Gate-Weite (Gate-Ausdehnung senkrecht zum Kanal) und L die Gate-Länge (Gate-Ausdehnung entlang des Kanals). Ist $U_P < U_{bi} - U_{GS} + U_{DS}$ und der Kanal abgeschnürt so gilt

$$I_{D,sat} = I_P \left[1 - 3 \left(\frac{U_{bi} - U_{GS}}{U_P} \right) + 2 \left(\frac{U_{bi} - U_{GS}}{U_P} \right)^{3/2} \right]. \quad (2.40)$$

Transistoren als Bauelemente mit drei Anschlüssen werden durch verschiedene Kennlinien charakterisiert. Von allen im Rahmen dieser Arbeit vermessenen FETs wurden drei Kennlinien aufgenommen. Als erstes wurde die Strom-Spannungs-Kennlinie der Gate-Diode aufgenommen. Dazu wurden Source und Gate mit Wolframnadeln kontaktiert, am Gate die Spannung variiert und der Stromfluss gemessen. Die gemessene Kennlinie kann analog zu den Diodenkennlinien, welche vorherigen Abschnitten in diesem Kapitel diskutiert wurden, behandelt werden. Weist die Gate-Source-Kennlinien keine Diodeneigenschaften auf, so ist der Transistor nicht funktionstüchtig, da die Raumladungszonenweite am Gate nicht variiert werden kann.

Bei der Transferkennlinie wird eine konstante positive Spannung am Drain angelegt. Dann wird der Drain-Strom in Abhängigkeit von der Gate-Spannung gemessen. Letztere sollte derart variiert werden, dass der Kanal bei kleinen Werten geschlossen und bei großen Werten geöffnet ist. Das Verhältnis der Drain-Ströme von geöffnetem und geschlossenem Kanal wird als *on/off*-Verhältnis bezeichnet. Zur Berechnung werden der Minimal- und der Maximalwert des Drain-Stroms herangezogen:

$$\frac{\max(I_D)}{\min(I_D)}. \quad (2.41)$$

Die Spannungsdifferenz am Gate, die benötigt wird um den Drain-Strom um eine Größenordnung (einen Faktor 10, also eine Dekade) zu ändern, wird als *subthreshold swing* S_{min} bezeichnet:

$$S_{min} = \left[\frac{d \log_{10}(I_D)}{d U_{GS}} \right]^{-1}. \quad (2.42)$$

Er wird in der Dimension V/dek (Volt pro Dekade) angegeben. Zusätzlich kann aus der Transferkennlinie noch die Schwellenspannung bestimmt werden. Für Gate-Spannungen nahe der Schwellenspannung kann Gleichung 2.38 entwickelt werden zu

$$I_D \approx \frac{3I_P}{4U_P} (U_{GS} - U_T)^2. \quad (2.43)$$

Damit kann aus der Darstellung von $\sqrt{I_D}$ in Abhängigkeit von U_{GS} mittels linearer Regression die Schwellenspannung bestimmt werden. Um die Feldeffektmobilität der La-

Träger abschätzen zu können, wird die maximale Transkonduktanz g_{\max} aus der Transferkennlinie bestimmt. Sie ist das Maximum der Ableitung dI_D/dU_{GS} und gegeben durch:

$$g_{\max} = \frac{eN_D\mu d_K W}{L}. \quad (2.44)$$

Die dritte Kennlinie, die im Rahmen dieser Arbeit an den Transistoren aufgenommen wurde, ist die Ausgangskennlinie. Hier wird bei konstanter Gate-Spannung die Drain-Spannung im positiven Bereich variiert und der Drain-Strom gemessen. Dieser zeigt bei kleinen Drain-Spannungen eine lineare Spannungsabhängigkeit und sättigt wenn der Kanal abgeschnürt wird. Wird dies für verschiedene Gate-Spannungen durchgeführt, so erhält man das Ausgangskennlinienfeld.

2.2.4 Inverter

Inverter (auch Invertierer oder Nicht-Gatter) sind logische Bauelemente, welche die Negation physikalisch realisieren. Sie sind die Grundbausteine von Ringoszillatoren und Teil des NOR-Gatters, welches ein vollständiges Operatorensystem der Booleschen Algebra darstellt [79]. Im einfachsten Fall bestehen sie aus einem Widerstand in Reihe mit einem Schalter¹⁶. Dies ist in Abbildung 2.7 (a) dargestellt. Wird eine Versorgungsspannung $U_{DD} > 0\text{ V}$ angelegt, so fällt diese bei geschlossenem Schalter am Widerstand ab, bei offenem Schalter am Schalter. Wenn die Eingangsspannung U_{in} den Schalter öffnet, wird als Ausgangsspannung U_{out} die Versorgungsspannung abgegriffen. Schließt U_{in} den Schalter, so ist $U_{out} = 0\text{ V}$. Wird der Schalter derart durch U_{in} gesteuert, dass eine kleine positive (Umschalt-)Spannung ihn vom offenen in den geschlossenen Zustand bringt, so wandelt er die positive Spannung in $U_{out} = 0\text{ V}$ um während er $U_{out} = U_{DD}$ ausgibt, wenn eine Spannung kleiner als die Umschaltspannung anliegt. Auch mit zwei entgegengesetzten Schaltern kann ein Inverter realisiert werden. Der obere ist bis zu einer festen Spannung $U_{in} > 0\text{ V}$ offen, während der untere geschlossen ist. Dies ist in Abbildung 2.7 (b) dargestellt. Überschreitet man diese Eingangsspannung, so werden beide Schalter betätigt, die Ausgangsspannung geht von U_{DD} auf Null. Derartige spannungsgesteuerte Schalter können durch Transistoren realisiert werden. In der CMOS¹⁷-Technologie findet die Bauweise mit zwei komplementären Transistoren Anwendung. Das hat den Vorteil, dass nur während des Schaltvorgangs Strom fließt. Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Halbleiter unipolar sind und typischerweise im *normally on* Zustand vorliegen, ist es nicht möglich CMOS-Inverter herzustellen. Deswegen wird eine Abwandlung der in Abbildung 2.7 (a)

¹⁶Ein Schalter hat hier im offenen Zustand einen unendlich hohen Widerstand und im geschlossenen Zustand keinen Widerstand.

¹⁷Die komplementäre Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren Technologie (engl. *complementary metal oxide semiconductor field-effect transistor*) erlaubt FETs sowohl mit *n*- als auch mit *p*-leitenden Kanälen.

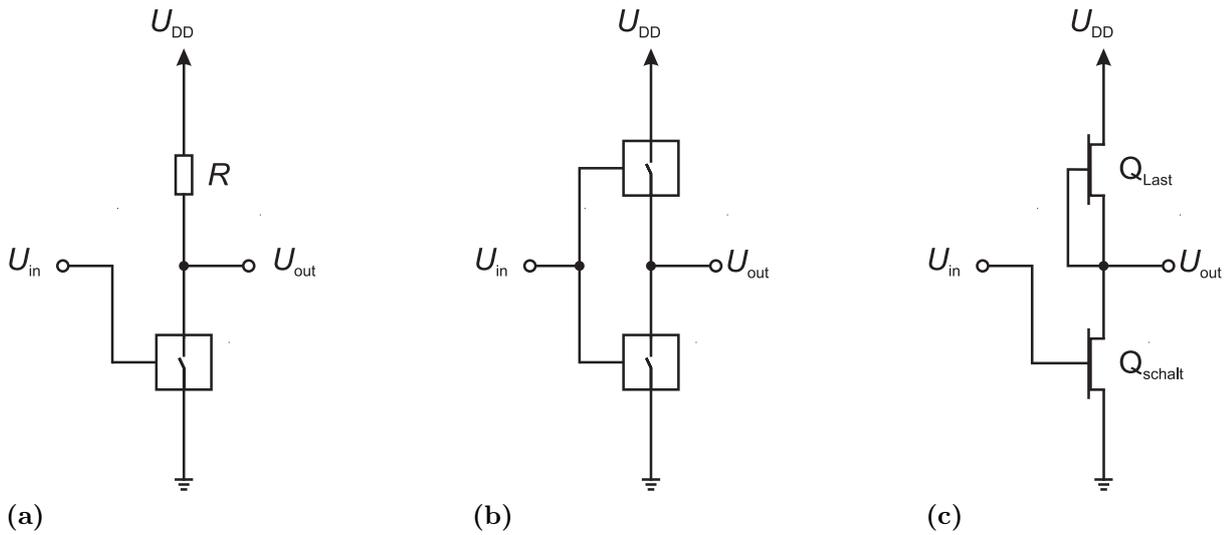


Abbildung 2.7 Realisierungen einer Inverterschaltung durch einen Schalter und einen Widerstand (a), zwei komplementäre Schalter (b) sowie durch zwei Dünnschichttransistoren (c).

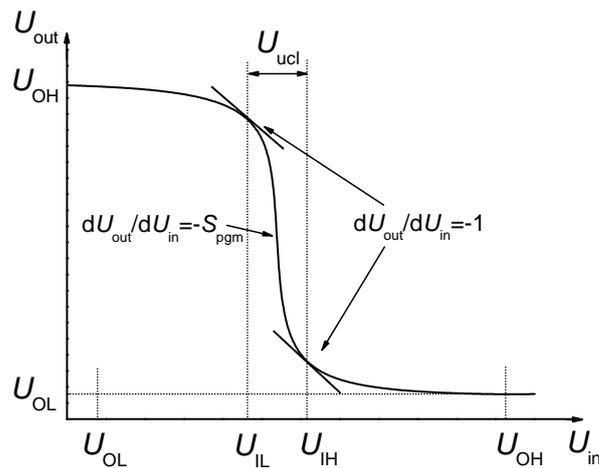


Abbildung 2.8 Transferkennlinie eines Inverters beschriftet mit typischen Kenngrößen.

gezeigten Schaltung genutzt. Der Grund für die Abwandlung ist, dass Widerstände in der Dünnschichttechnologie sehr viel Platz wegnehmen. Deswegen werden dort meist Transistoren als Widerstände genutzt. Dadurch kann man die in Abbildung 2.7 (c) gezeigte Inverterschaltung realisieren. Der untere Transistor Q_{Schalt} stellt den Schalttransistor dar, während Q_{Last} den Widerstand erzeugt. Weitere Informationen findet man zum Beispiel hier [80].

Wichtige Kenngrößen sollen anhand der in Abbildung 2.8 dargestellten Kennlinie kurz erläutert werden. Das maximale und das minimale Spannungsniveau wird als U_{OH} bzw. U_{OL} bezeichnet. Die Spannungspunkte an denen der Anstieg $-dU_{out}/dU_{in} = 1$ ist, werden U_{IL} und U_{IH} genannt. Die Spannungen zwischen U_{OL} und U_{IL} repräsentieren die logische

„0“ während die Spannungen zwischen U_{IH} und U_{OH} die logische „1“ repräsentieren. Die Spannung $U_{IH} - U_{IL} = U_{ucl}$, in dem der Übergang stattfindet, wird als *uncertainty level* bezeichnet. Der maximale Anstieg $-dU_{out}/dU_{in} = S_{pgm}$ wird *peak gain magnitude* genannt.

2.3 Besetzungsstatistik von Störstellen

Betrachtet man ein System aus Valenzband (E_V), Leitungsband (E_C) und einer Störstelle (E_t) mit einer Dichte von N_t Zuständen von denen n_t besetzt sind, in einem n -Halbleiter, so hat die Störstelle vier Möglichkeiten mit den Bändern zu wechselwirken. Sie kann aus dem Valenzband Löcher mit der Rate c_p einfangen, sie kann thermisch Löcher mit der Rate e_p in das Valenzband emittieren. Zudem kann sie Elektronen aus dem Leitungsband mit der Rate c_n einfangen bzw. Elektronen thermisch in das Leitungsband mit der Rate e_n emittieren. Optische Emission von Ladungsträgern wird an dieser Stelle nicht betrachtet. Nachfolgend soll die thermische Emissionsrate e_n bestimmt werden. Analog kann man auch e_p bestimmen. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die zeitliche Nettoänderung der Besetzung Null.

$$\frac{dn_t}{dt} = (c_n + e_p)(N_t - n_t) - (e_n + c_p)n_t = 0. \quad (2.45)$$

Außerdem gilt:

$$e_n n_t = c_n (N_t - n_t). \quad (2.46)$$

Würde dies nicht gelten, gäbe es einen Nettostromfluss vom Valenzband in das Leitungsband. Aus diesem Grund gilt auch:

$$e_p (N_t - n_t) = c_p n_t. \quad (2.47)$$

Aus Gleichung 2.46 erhält man

$$\frac{e_n}{c_n} = \frac{N_t - n_t}{n_t} \quad (2.48)$$

bzw.

$$\frac{n_t}{N_t} = \frac{c_n}{c_n + e_n} \quad (2.49)$$

Da Elektronen Fermionen sind, gilt zudem im thermodynamischen Gleichgewicht für die Elektronen die Fermi-Dirac Verteilung:

$$\frac{n_t}{N_t} = \left[1 + g \exp \left(\frac{E_t - E_F}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (2.50)$$

Setzt man Gleichung 2.49 und Gleichung 2.50 gleich, erhält man

$$\frac{e_n}{c_n} = g \exp \left(\frac{E_t - E_F}{k_B T} \right). \quad (2.51)$$

Wenn $E_F < E_t$, dann ist $e_n > c_n$ und die Störstelle ist unbesetzt, wenn $E_F > E_t$ ist, dann ist $e_n < c_n$ und die Störstelle ist gefüllt. Um die Emissionsrate zu berechnen, wird die Einfangrate genauer betrachtet. Bei einer Dichte von freien Elektronen n im Halbleiter, die bei der Temperatur T eine mittlere thermische Geschwindigkeit $\langle v_{th} \rangle$ haben, sind die Defekte einer Ladungsträgerflussdichte von $n \langle v_{th} \rangle$ ausgesetzt. Mit dem Einfangquerschnitt σ_n erhält man für die Einfangrate $c_n = n \sigma_n \langle v_{th} \rangle$. Setzt man dies in Gleichung 2.51 ein, erhält man

$$e_n = n \sigma_n \langle v_{th} \rangle g \exp \left(\frac{E_t - E_F}{k_B T} \right). \quad (2.52)$$

In Boltzmann-Näherung gilt:

$$n = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T} \right) = N_C \exp \left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T} \right), \quad (2.53)$$

womit Gleichung 2.52 zu

$$e_n = \sigma_n \langle v_{th} \rangle g N_C \exp \left(-\frac{E_C - E_t}{k_B T} \right) \quad (2.54)$$

wird. Dabei ist m_e die Masse des freien Elektrons und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Mit den gleichen Argumenten kann die thermische Emissionsrate der Löcher bestimmt werden. Die Temperaturabhängigkeit des Einfangquerschnitts ist hierbei gegeben durch [81]:

$$\sigma_n(T) = \sigma_n^\infty \exp \left(-\frac{E_n^B}{k_B T} \right), \quad (2.55)$$

wobei E_n^B die Barriere ist, welche die Ladungsträger überwinden müssen, um in den gebundenen Defektzustand überzugehen. Mit $N_C \propto T^{3/2}$ sowie $\langle v_{th} \rangle \propto T^{1/2}$ ergibt sich

folgende Temperaturabhängigkeit der Emissionsrate:

$$e_n \propto T^2 \exp\left(-\frac{E_C - E_t - E_n^B}{k_B T}\right) \quad (2.56)$$

Misst man die Temperaturabhängigkeit der Einfangrate, so kann man daraus den Einfangquerschnitt und die Lage des Störstellenniveaus bestimmen. Dazu wird die zu vermessende Diode einer Wechsellspannung (welche ggf. mit einer Gleichspannung überlagert ist) ausgesetzt:

$$n(t) = n_{dc} + n_{ac} \sin(\omega t). \quad (2.57)$$

Wird dies in die Zeitentwicklung der Störstellenbesetzung aus Gleichung 2.45 eingesetzt, so kann gezeigt werden, dass die gemessene Kapazität einen Wendepunkt und der gemessene Leitwert ein Maximum aufweist, wenn die Anregungsfrequenz des Defekts (mit Dichte $N_t \ll N_C$ bei einer Temperatur T) einen Wert von $\omega_0 = 2e_n$ aufweist [82, 83]. Die daraus bestimmten Wertepaare von Temperatur und Einfangrate führen mit Gleichung 2.56 zu Einfangquerschnitt und Lage des Störstellenniveaus.

2.4 Materialgrundlagen

2.4.1 Zink-Zinn-Oxid

Dieses Kapitel soll dem Leser eine Übersicht geben, was in der Literatur schon über amorphes ZTO und darauf basierenden Bauelementen bekannt ist. Ebenfalls werden wichtige Ergebnisse der Masterarbeit des Autors, welche für das Verständnis und die Einordnung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit notwendig sind, zusammengefasst [51].

ZTO gehört zur Materialklasse der amorphen oxidischen Halbleiter (AOS, vom englischen *Amorphous Oxide Semiconductors*), deren Metallkationen die Elektronenkonfiguration $(n-1)d^{10}ns^0$, $n > 3$ aufweisen. Dies sind typischerweise Zink, Zinn, Gallium und Indium. Sie haben gemeinsam, dass ihre Leitungsbandminima überwiegend aus den Zuständen der in der Bindung unbesetzten s-Orbitale gebildet werden. Die s-Orbitale sind kugelförmig und relativ groß, was sie unempfindlich gegenüber Bindungswinkelvariationen macht, welche zusammen mit Variationen der Bindungslänge auf Grund der Unordnung sehr häufig in amorphen Materialien auftreten. Da auch die Überlappung der Orbitale meist groß ist, führen auch kleine Abstandsfluktuationen zu keinen großen Veränderungen im Leitungsbandminimum. Aus diesen Gründen besitzen diese Oxide auch in der amorphen Phase relativ große Elektronenbeweglichkeiten [2, 3]. Der am intensivsten untersuchte AOS ist Indium-Gallium-Zink-Oxid (IGZO) [26, 36, 84–88].

Über amorphes ZTO gibt in der Literatur diverse Berichte. Dieses wurden mit verschiedenen Züchtungsmethoden hergestellt zumeist mit dem Ziel, sie als Kanalmaterial in

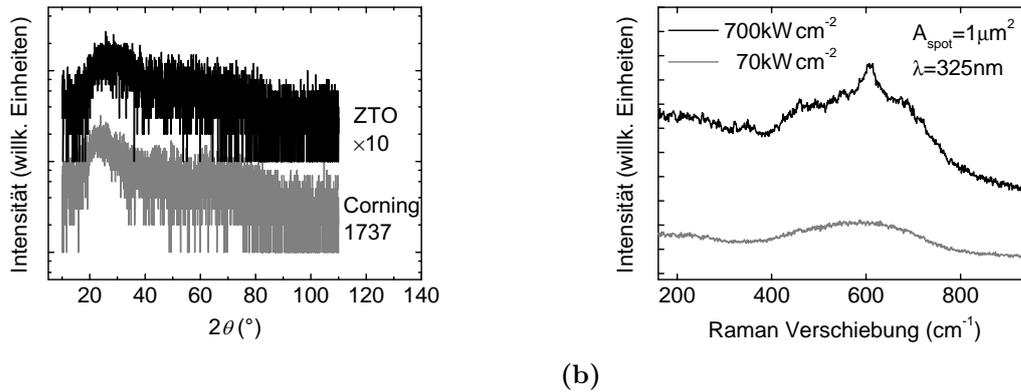


Abbildung 2.9 Röntgendiffraktogramm (a) sowie Raman-Spektrogramm (b) zwei verschiedener ZTO Dünnschichten. Bei der Raman-Spektroskopie wurden zwei Anregungslaserenergiedichten genutzt.

Metall-Isolator-Halbleiter-Feldeffekttransistoren zu verwenden [8, 29, 39, 89–94]. Die Motivation ist hierbei, wie auch für diese Arbeit, dass ZTO ähnlich gute Mobilitäten wie IGZO aufweist, aber kein teures und seltenes Indium enthält.

Alle ZTO Dünnschichten, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, wurden entweder mittels gepulster Laserabscheidung oder mittels Kathodenzerstäubung ausschließlich bei Raumtemperatur gezüchtet. Um zu verifizieren, dass die Filme wirklich amorph sind, wurden bei Stichproben Röntgenbeugung sowie Raman-Spektroskopie gemessen. Ein Röntgendiffraktogramm¹⁸ einer 2θ - ω Messung eines ZTO Films sowie eines Corning 1737 Glassubstrats ist in Abbildung 2.9 (a) dargestellt. Beide weisen keine charakteristischen Signale auf, sondern nur ein breites Maximum bei ca. 25° . Die Filme haben also keine Kristallstruktur. Um dieses Ergebnis zu verifizieren, wurde von Christian Kranert¹⁹ Raman-Spektroskopie an einem Dünnschicht gemessen. Der Anregungslaser hatte eine Wellenlänge von 325 nm, die Laserfleckfläche betrug ca. $1 \mu\text{m}^2$. Es wurden zwei verschiedene Anregungslaserenergiedichten genutzt. Bei der kleineren Energiedichte von 70 kW cm^{-2} zeigte sich keine Ramanverschiebung. Nach der Erhöhung der Energiedichte auf das zehnfache ist eine Verschiebung zu erkennen. Dies liegt daran, dass die hohe Energiedichte den Dünnschicht lokal aufheizt und dieser kristallisiert. Dies ist ein schöner Nachweis der nicht vorhandenen Kristallstruktur vor dem Eintrag der hohen Energie in den Dünnschicht.

Die elektrische Charakterisierung der ZTO Dünnschichten wurde mittels Hall-Effekt Messungen realisiert. Dabei wurden durch Kathodenzerstäubung Goldfilme auf die Ecken der auf den Corning 1737 Glassubstraten der Fläche $10 \times 10 \text{ mm}^2$ gezüchteten Dünnschichten gebracht. Die ohmsche Charakteristik der Gold-Kontakte wurde durch Strom-Spannungsmessungen verifiziert. Die Abhängigkeit des Widerstands vom Sauerstoffdruck in der PLD

¹⁸aufgenommen von Friedrich Leonhardt Schein, ehemals Universität Leipzig

¹⁹ehemals Universität Leipzig

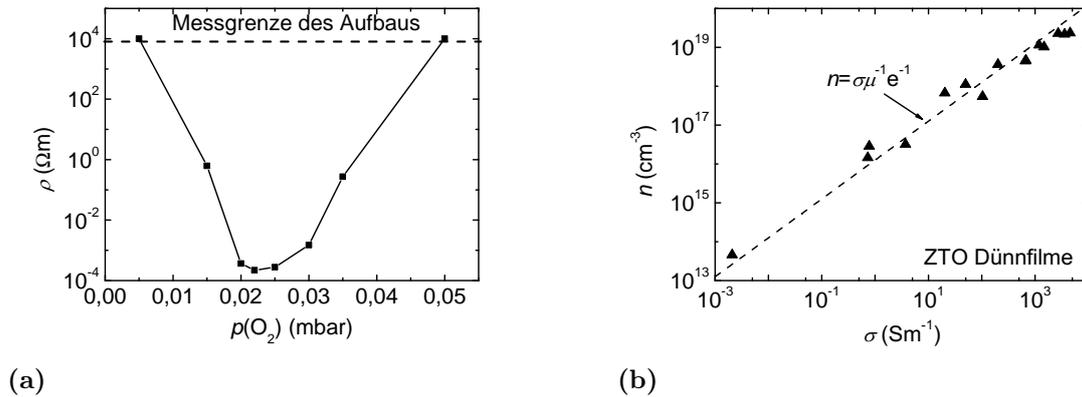


Abbildung 2.10 Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit vom PLD Züchtungsdruck (a) sowie eine Darstellung der Elektronendichte in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit die zur Abschätzung der Elektronendichte genutzt wurde. Die Daten wurden entnommen aus [51]

Kammer ist in Abbildung 2.10 (a) dargestellt [51]. Es ist zu sehen, dass der spezifische Widerstand ein Minimum zwischen 0,02 und 0,03 mbar zeigt. Dort ist der spezifische Widerstand zwischen 10^{-4} und $3 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$. Dies bedeutet, die Filme sind halbleitend. Sie weisen Elektronendichten zwischen 10^{16} und 10^{19}cm^{-3} sowie Elektronenbeweglichkeiten zwischen 4 und $12 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ auf. Züchtungsdrücke kleiner als 0,01 mbar bzw. größer als 0,045 mbar erzeugen derart hohe Widerstände, dass der genutzte Messaufbau dies nicht mehr auflösen kann ($\rho > 10^4 \Omega\text{m}$). Manche Filme weisen unterschiedliche Vorzeichen beim Hallkoeffizienten innerhalb einer Messung auf. Für diese wurde die Elektronendichte abgeschätzt durch die Beziehung $\sigma = n\mu e$ (s. Abbildung 2.10 (b)). Die Elektronenbeweglichkeit wurde dafür auf den Wert $\mu = 6 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ festgelegt. Dadurch war es möglich, die Größenordnung der Elektronendichte abzuschätzen. Zu bemerken ist, dass der Druckbereich, in welchem die Filme leitfähig sind, relativ klein ist. Kleine Änderungen im Druck können große Änderungen in der Leitfähigkeit verursachen. Auch ein gebrauchtes Target verschiebt den Druckbereich leicht zu kleineren Drücken. Deswegen ist es schwer, Filme mit genau den gleichen Eigenschaften herzustellen. Dies ist ein Grund, warum die ZTO Schichten für die Feldeffekttransistoren mittels Distanz-Kathodenzerstäubung hergestellt wurden (s. Kapitel 7).

Temperaturabhängige Hall-Effekt Messungen wurden durchgeführt, um Aussagen über den Stromtransportmechanismus durch den Halbleiter zu treffen. Die Leitfähigkeit ist einmal in Abhängigkeit von der inversen Temperatur (a) und einmal von $T^{-0,25}$ (b) logarithmisch in Abbildung 2.11 dargestellt. In einem klassischen Halbleiter würde man zumeist eine Gerade in Abbildung 2.11 (a) erwarten, aus deren Anstieg man die Aktivierungsenergie des Donatorniveaus, welches die Elektronen bereitstellt, berechnen kann. Für ZTO erhält man allerdings eine Gerade, wenn man die Leitfähigkeit logarithmisch über $T^{-0,25}$ darstellt, wie in 2.11 (b) gezeigt. In der Literatur wird ein solches Verhalten

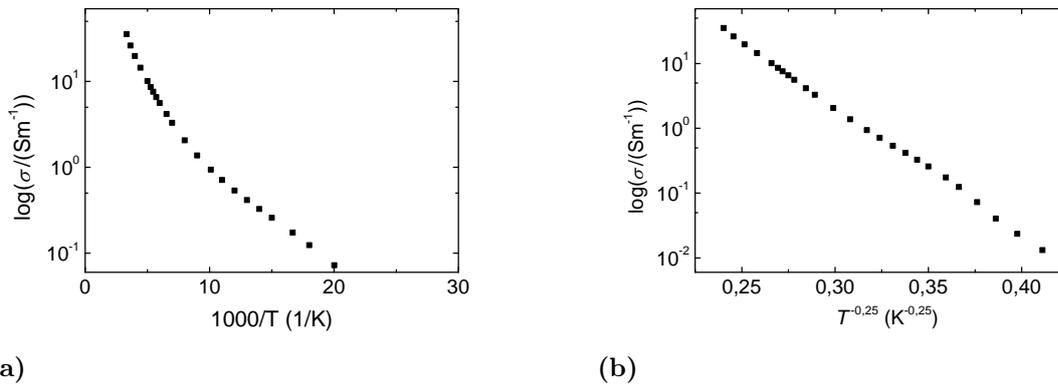


Abbildung 2.11 Logarithmische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der inversen Temperatur (a) sowie von $T^{-0.25}$ (b) eines ZTO Dünnsfilms. Die Daten wurden entnommen aus [51]

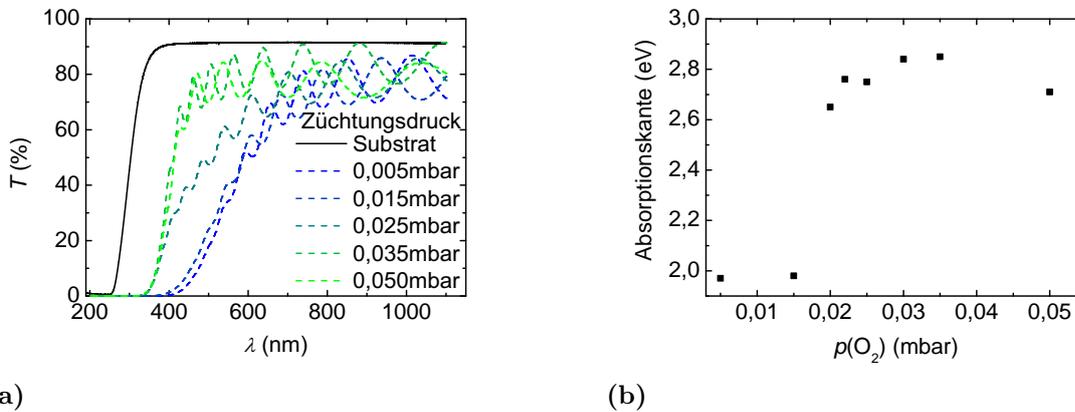


Abbildung 2.12 Transmission des Substrat/ZTO Systems für Wellenlängen zwischen 200 und 1100 nm (a) Dargestellt sind die Kennlinien für ZTO Filme hergestellt bei verschiedenen Sauerstoffdrücken. Teilabbildung (b) zeigt die aus der Transmission bestimmten Absorptionskanten.

entweder der Hüpfleitfähigkeit über variable Distanzen oder dem Perkolationspfadmodell zugeschrieben [23,33,35]. Für die hier genutzten Filme ist das Perkolationspfadmodell das zutreffende [51].

Die Transmission der Schichtsysteme aus Glassubstrat sowie den mittels PLD hergestellten ZTO Dünnsfilmen weisen ebenfalls eine Abhängigkeit vom Züchtungsdruck auf [51]. Diese ist in Abbildung 2.12 (a) dargestellt. Dabei wird die Transmission von den ZTO Filmen dominiert. Mit zunehmenden Züchtungsdruck schiebt die Absorption zu kleineren Wellenlängen. Die Maxima und Minima entstehen durch Interferenz der transmittierten mit den an den Grenzflächen reflektierten Strahlen. Ab einem Züchtungsdruck von ca. 0,035 mbar besitzen die Filme eine mittlere Transmission von ca. 80% im sichtbaren Spektralbereich zwischen 400 und 800 nm. Die Transmissionsdaten wurden genutzt, um die optische Absorptionskante abzuschätzen (s. Abschnitt 3.9). Diese ist in Abbildung 2.12 (b) in Abhängigkeit vom Züchtungsdruck dargestellt. Zu sehen sind zwei Regime:

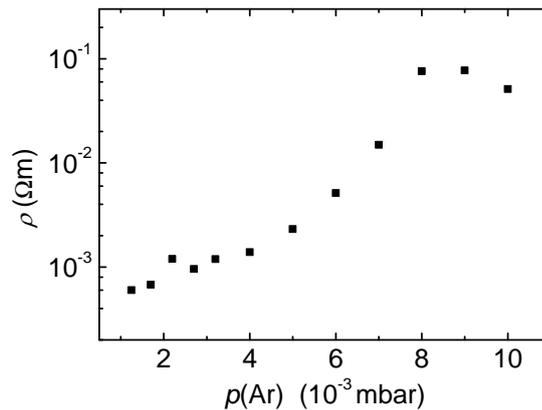


Abbildung 2.13 Abhängigkeit des spezifischen Widerstands vom Argondruck während der Abscheidung mittels Kathodenzerstäubung.

bei kleinen Züchtungsdrücken ($<0,02$ mbar) ist die abgeschätzte Absorptionskante bei ca. 2 eV. Bei Züchtungsdrücken größer als 0,02 mbar liegt sie zwischen 2,6 und 2,9 eV.

Abbildung 2.13 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands vom Züchtungsdruck für die durch RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung abgeschiedenen ZTO Dünnschichten, welche von Heiko Frenzel bestimmt wurde²⁰. Für den Kathodenzerstäubungsprozess ist es notwendig, Argon in der Kammer zu haben, da sonst das Plasma nicht zündet bzw. zusammenbricht. Der Bereich, in dem der Druck verändert werden kann, ist hier deutlich kleiner. Zu sehen ist, dass der spezifische Widerstand mit zunehmendem Druck steigt, von unter $10^{-3} \Omega\text{m}$ bei 10^{-3} mbar auf $10^{-1} \Omega\text{m}$ bei 10^{-2} mbar. Die Ladungsträgerdichten konnten nur für die Filme, hergestellt bei 5×10^{-3} mbar, gemessen werden und sind alle zwischen 7×10^{18} und 10^{19}cm^{-3} . Gibt man zusätzlich Sauerstoff in die Kammer, so steigt der spezifische Widerstand der abgeschiedenen Filme derart an, dass er im genutzten Hall-Effekt Messaufbau nicht mehr gemessen werden kann, also größer als $10^4 \Omega\text{m}$ ist.

2.4.2 Zink-Kobalt-Oxid

Zink-Kobalt-Oxid (ZCO) hat die Stöchiometrie ZnCo_2O_4 und liegt in einer Spinellstruktur vor. Es bildet zusammen mit Zink-Rhodium-Oxid sowie mit Zink-Iridium-Oxid eine Gruppe von p -leitenden Spinellen [95, 96]. Da Kobalt, Rhodium und Iridium ähnliche Elektronenkonfigurationen haben, sind die Eigenschaften sehr ähnlich. Oftmals können Erkenntnisse über eines der drei Spinelle genutzt werden, um Eigenschaften der anderen zu erklären. Da Rhodium und Iridium sehr teuer sind, wird auf die Nutzung der zugehörigen Spinelle in dieser Arbeit verzichtet. Ausführlich wird dies in der Einleitung dieser Arbeit diskutiert. Die freien Löcher entstehen durch einen Substitutionsdefekt (engl. *antisite defect*) [97]. Im normalen Spinell sitzen die (II)-wertigen Metallionen (Zn^{2+}) auf tetraedrisch koordinierten Gitterplätzen, während die (III)-wertigen Kationen (Co^{3+}) auf

²⁰Universität Leipzig

oktaedrisch koordinierten Gitterplätzen sitzen [98]. Ist dies umgekehrt, d. h. ein Zn^{2+} sitzt auf einem oktaedrisch koordinierten und ein Co^{3+} auf einem tetraedrisch koordinierten Gitterplatz, so ist das (II)-wertige Kation ein Elektronenakzeptor, während das (III)-wertige ein Elektronendonator ist. Im Zink-Kobalt-Oxid liegt nun das Energieniveau des durch das Kobaltion erzeugten Donators 220 meV unterhalb der Valenzbandkante und ist deswegen elektrisch nicht aktiv [99]. Bei geringem Sauerstoffangebot während der Züchtung ist die Formationsenthalpie dieses Defekts kleiner als die der Metallionvakanz, welche üblicherweise auch Akzeptoren bilden. Deswegen ist der Substitutionsdefekt der dominierende Loch-erzeugende Defekt [96]. Kim *et al.* konnten zeigen, dass die Lochdichte von ZCO Dünnschichten, hergestellt mittels PLD, systematisch zwischen $2,60 \times 10^{16}$ und $1,49 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ variiert [100]. Der Kontrollparameter war hierbei der Sauerstoffdruck in der PLD-Kammer während der Abscheidung. Die Beweglichkeit zeigte keine systematische Abhängigkeit, sie schwankte zwischen 0,12 und $1,6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Bewegung der Löcher durch das Gitter findet vermutlich über die Oktaeder in der Struktur statt. Dies wurde von Kamiya *et al.* für Zink-Rhodium-Oxid vorgeschlagen [101]. Benachbarte Oktaeder können entweder Ecken oder Kanten gemeinsam haben. Wenn letzteres der Fall ist, dann ist die Leitfähigkeit deutlich besser. Diese Eigenschaft der sich Kanten teilenden Oktaeder bleibt auch in der amorphen Struktur erhalten, weswegen auch die Leitfähigkeit erhalten bleibt.

Für die im Rahmen dieser Arbeit mittels PLD bei Raumtemperatur hergestellten ZCO Dünnschichten wurden Züchtungsparameter genutzt, welche von Friedrich-Leonhardt Schein optimiert wurden [102]²¹. Die genutzten Targets wurden aus 3,9067 g ZnO sowie 5,819 g Co_3O_4 Pulver²² gemischt. Dadurch ergibt sich im Target ein Kationenverhältnis $\text{Zn}/\text{Co}=0,66$. Das ist deutlich über dem stöchiometrischen Verhältnis von 0,5. Dieser Zinküberschuss sollte die Anzahl der Zinkionen auf oktaedrisch koordinierten Kobaltplätzen im Dünnschicht derart erhöhen, dass die Lochdichte möglichst hoch ist. Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands (gemessen in der van-der-Pauw Geometrie von Friedrich-Leonhardt Schein) vom Sauerstoffdruck in der PLD-Kammer während der Züchtung ist in Abbildung 2.14 (a) dargestellt. Ein Minimum wird für $p(\text{O}_2)=0,03 \text{ mbar}$ erreicht. Auf Grund eines alternierenden Vorzeichens des Hall-Koeffizienten konnte leider keine Information über die Lochdichte und die Lochmobilität erhalten werden. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die geringe Beweglichkeit der Löcher. Deswegen wurde der p -Typ mit qualitativen Seebeck-Effekt Messungen verifiziert. Aus der Literatur kann man Lochdichten von $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ entnehmen [99]. Alle ZCO Filme, welche in dieser Arbeit beschrieben werden, sind bei $p(\text{O}_2)=0,03 \text{ mbar}$ gewachsen. Die Transmission der ZCO Filme, eben-

²¹Dort findet sich auch eine ausführliche Zusammenfassung über amorphe ZCO Filme.

²²beide Pulver wurden von der Firma *Alpha Aesar* gekauft

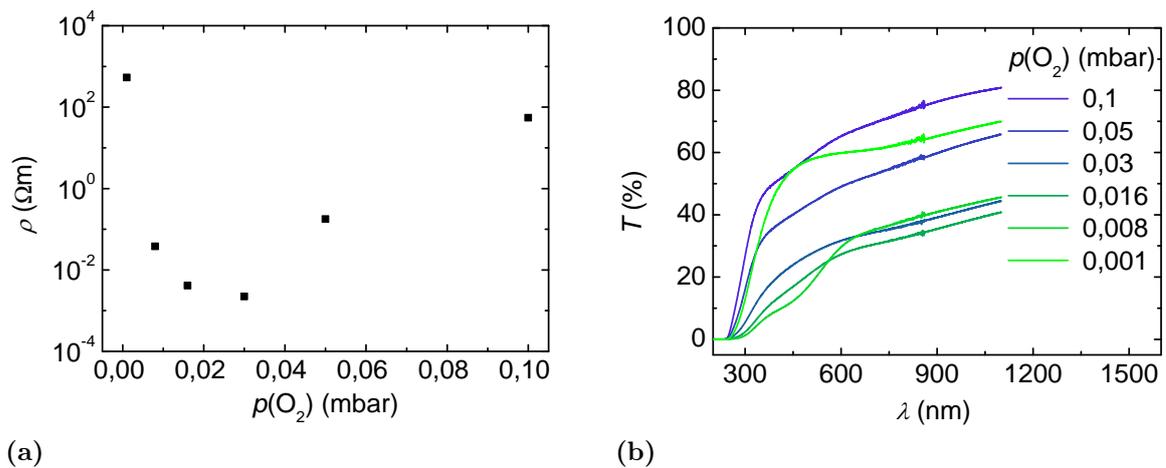


Abbildung 2.14 Spezifischer Widerstand (a) und Transmission (b) der ZCO Dünnschichten in Abhängigkeit vom gewählten Sauerstoffdruck in der PLD-Kammer während der Züchtung. Die Daten wurden entnommen aus [102]

falls von Friedrich-Leonhardt Schein gemessen, ist in Abhängigkeit vom Züchtungsdruck in Abbildung 2.14 (b) dargestellt. Mit abnehmendem Sauerstoffdruck sinkt die durchschnittliche Transmission im untersuchten Wellenlängenbereich von 200 bis 1100 nm. Bei $p(\text{O}_2)=0,016$ mbar ist sie minimal und nimmt dann bei weiter sinkendem Züchtungsdruck wieder zu. Diese Abhängigkeit ist nahezu analog zu der des spezifischen Widerstands. Eine hoher Widerstand scheint mit höherer Transmission einher zu gehen. Allerdings sind selbst die Transmissionen der leitfähigen Filme von maximal ca. 60% zu klein, um sie als transparente Halbleiter nutzen zu können.

Um nachzuprüfen, ob die ZCO Filme amorph wachsen, wurden an Stichproben Röntgen-diffraktometrie gemessen. Ein typisches Diffraktogramm eines bei 0,03 mbar gezüchteten ZCO Dünnschicht auf Corning 1737 Glas, aufgenommen von Friedrich-Leonhardt Schein, ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Zum Vergleich ist das Diffraktogramm eines Corning Glases dargestellt. Zu sehen ist, dass es keine charakteristischen Maxima gibt. Der Film ist also röntgen-amorph.

ZCO Dünnschichten wurden in der Vergangenheit schon genutzt, um pn -Dioden herzustellen. Kim *et al.* berichteten über eine n -GIZO/ p -ZCO Heterodiode [100]. Schein *et al.* stellten unter Nutzung von n -Typ Zinkoxid sowohl Dioden mit sehr hohem Sperrverhältnis als auch Feldeffekttransistoren mit ZCO Gatekontakt her [103, 104].

2.4.3 Nickel-Oxid

Nickel(II)-Oxid bildet eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur aus. Es wurden je nach Herstellungsmethode Bandlückenenergien zwischen 3,4 und 4,3 eV gefunden [105, 106]. Das bedeutet, dass NiO für das sichtbare Licht transparent ist. Die Löcher werden

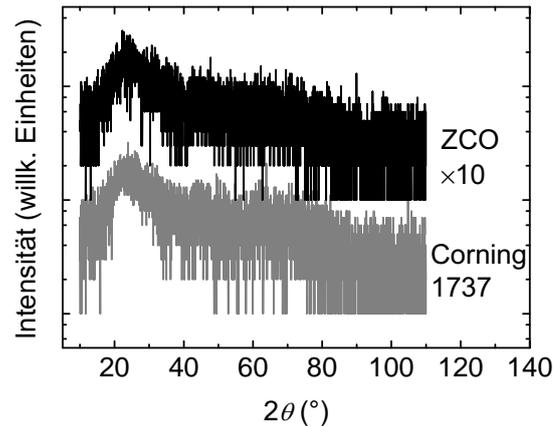


Abbildung 2.15 Röntgenbeugungsmuster eines ZCO Dünnsfilms auf einem Glassubstrat. Zum Vergleich das Beugungsmuster eines Substrates ohne Film aufgenommen von Friedrich-Leonhardt Schein.

durch einen intrinsischen Defekt, die Nickelvakanz, verursacht [107, 108]. Insbesondere bei einem erhöhten Sauerstoffangebot während der Herstellung ist die Formationsenthalpie nahezu Null [109]. Diese Bedingung ist durch Kathodenzerstäubung oder PLD leicht zu erzeugen. Wenn ein Nickelatom im System fehlt, so fehlen zwei Elektronen. Diese werden von benachbarten Nickelionen zur Verfügung gestellt, welche dann zu Ni^{3+} werden. Dieser Prozess sorgt für eine Störung der lokalen Struktur um die Löcher herum, was als kleines Polaron (engl. *small polaron*) bezeichnet wird. Diese bewegen sich durch quantenmechanisches Tunneln durch das Material und besitzen eine sehr kleine Beweglichkeit.

Alle NiO Filme die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, wurden bei Raumtemperatur mittels PLD gezüchtet. Ausführlich hat sich Robert Karsthof²³ im Rahmen seiner Dissertation mit der Optimierung der Schichten beschäftigt. Alle in diesem Abschnitt gezeigten Messergebnisse wurden von ihm ermittelt. Es stellte sich heraus, dass ein Sauerstoffdruck von 0,1 mbar den kleinsten spezifischen Widerstand (bzw. die höchste elektrische Leitfähigkeit) in den Dünnschichten erzeugte. Höhere Drücke sorgen dafür, dass die Filme nicht mehr ordentlich an den Substraten haften bleiben. Kleinere Drücke erhöhen den Widerstand stark. Zur Überprüfung der Kristallstruktur wurde an ausgewählten Filmen Röntgenbeugung gemessen. Das Diffraktogramm eines Filmes ist in Abbildung 2.16 (a) dargestellt. Zusätzlich wurden hier noch typische Maxima beschriftet. Insbesondere das Maximum bei ca. 37° ist beim Substrat nicht zu sehen und kann dem (111) Maximum der NiO Kristallstruktur zugeordnet werden. Allerdings ist die Intensität mit wenigen Zählern nicht sehr hoch. Trotzdem wird in diesem Fall nicht von röntgen-amorphen Filmen sondern von nanokristallinen Filmen gesprochen.

Die Transmission verschiedener NiO Filme, hergestellt bei unterschiedlichen Sauerstoffdrücken, ist in Abbildung 2.16 (b) dargestellt. Die Filme sind alle ca. 100 nm dick. Im sichtbaren Bereich zwischen 400 und 800 nm weist insbesondere der Film, welcher bei 0,01 mbar

²³Universität Leipzig

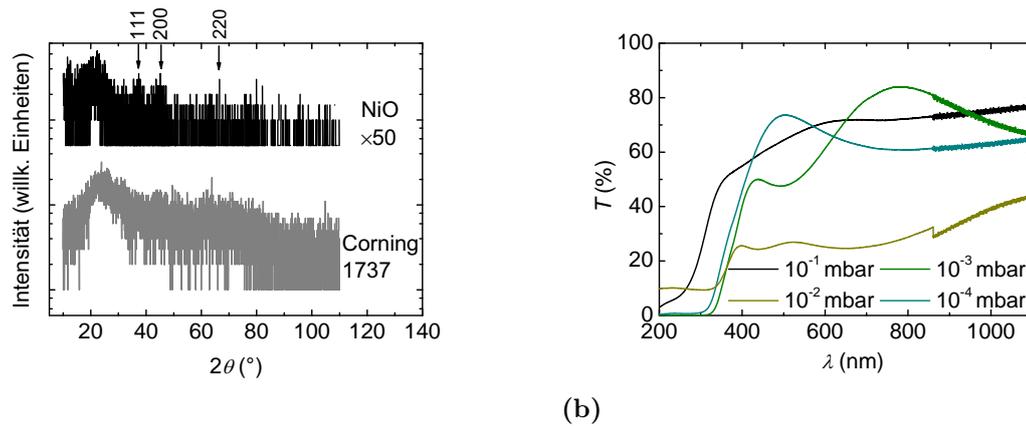


Abbildung 2.16 Röntgenbeugungsmuster eines NiO Dünnsfilms auf einem Glassubstrat (a) sowie Transmission von NiO Filmen hergestellt bei verschiedenen Drücken aufgenommen von Robert Karsthof.

gezüchtet wurde, eine sehr niedrige Transmission auf. Aber auch der bei 0,1 mbar gezüchtete Film weist einen grauen Schimmer auf und hat im sichtbaren Bereich lediglich wenig mehr als 60% Transmission. Ein Grund dafür ist, dass die Ni^{3+} -Ionen Farbzentren bilden und Licht absorbieren [110].

Die NiO Dünnsfilme, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden, wurden erfolgreich zur Herstellung von Feldeffekttransistoren und Solarzellen genutzt [111–113].

3 Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden

3.1 Gepulste Laserabscheidung

3.1.1 Konzept der gepulsten Laserabscheidung

Bei der gepulsten Laserabscheidung (PLD) handelt es sich um ein Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung zur Herstellung dünner Filme. Ein hochenergetischer Laserstrahl wird auf einen flachen Materialzylinder (Target) gelenkt. Durch Absorption des Laserlichts vom Target wird Material verdampft. Die Wechselwirkung des Laserlichts mit dem verdampften Material erzeugt das charakteristische Plasma. Dieses expandiert in der evakuierten Kammer und Atome und Moleküle kondensieren auf einem Substrat. Das Verfahren wurde 1965 von Smith und Turner vorgestellt, welche einen Rubinlaser verwendeten [114]. Breite Anwendung fand es aber erst nach der Entwicklung hochenergetischer Laser. Es wird überwiegend in der Forschung eingesetzt, da die Größe der beschichteten Substrate nicht beliebig skalierbar ist (typischerweise sind die Substratdurchmesser kleiner als 4 Zoll, was ca. 10 cm entspricht), sowie der Betrieb relativ hohe Kosten verursacht. Der große Vorteil ist allerdings, dass Dünnschichten nahezu aller Materialkombinationen in vorgegebener Stöchiometrie hergestellt werden können. Deren Eigenschaften lassen sich durch viele Prozessparameter beeinflussen (Gas, Druck, Temperatur, Energiedichte, Kammergeometrie, etc.). In diesem Kapitel wird nachfolgend die genutzte Apparatur vorgestellt. Anschließend wird auf die drei Teilprozesse der PLD näher eingegangen.

3.1.2 Aufbau der Apparatur

Der schematische Aufbau der PLD Apparatur ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die aus Edelstahl bestehende Vakuumkammer hat diverse Fenster. Durch eines wird der Laserstrahl eingekoppelt. Er trifft auf das Target, welches im Targethalter drehbar gelagert ist. Es können bis zu vier Targets gleichzeitig an den Targethalter angebracht werden, zwischen denen gewechselt werden kann, ohne die Kammer zu öffnen. Zusätzlich zur Drehung kann das Target während der Abscheidung nach oben und unten angesteuert werden. Beides dient der gleichmäßigen Abnutzung des Targets. Der Substrathalter kann ebenfalls durch einen Motor gedreht werden. Zudem kann er noch horizontal zum Target verschoben werden. Dies ist notwendig, um Kompositionsgradienten im abgeschiedenen Film zu erzeugen und wird später in diesem Abschnitt näher erklärt. Bei Substraten der

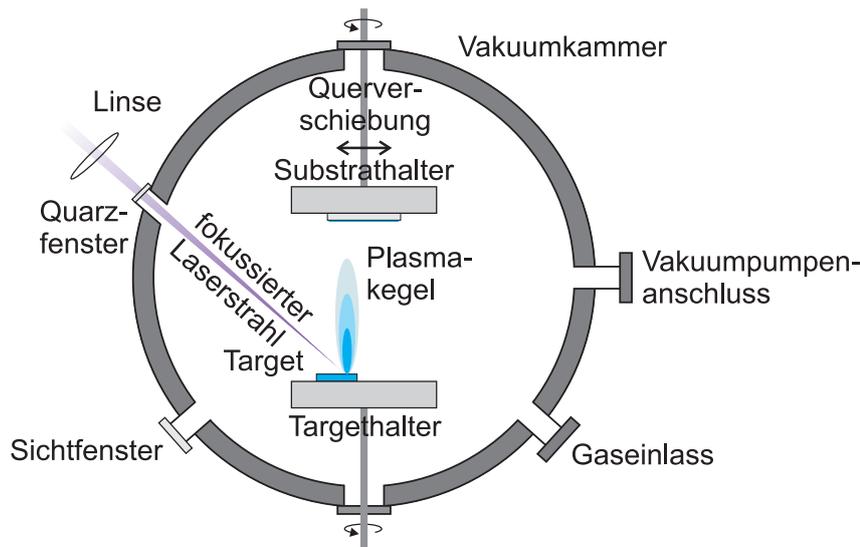


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung einer PLD Kammer.

Größe $10 \times 10 \text{ mm}^2$ wurde eine Querverschiebung von ca. 9 mm genutzt um eine homogene Filmdicke auf dem Substrat zu gewährleisten. Bei den Filmen mit Kompositionsgradient wurde dieser Wert auf 24 mm erhöht. Als Prozessgase können in den PLD Kammern der Abteilung Halbleiterphysik der Universität Leipzig Argon, Stickstoff und Sauerstoff verwendet werden. Bei der Herstellung von oxidischen Materialien wird meist Sauerstoff verwendet, was auch bei allen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Dünnschichten der Fall war. Der Druck kann von 3×10^{-4} bis ca. 0,1 mbar variiert werden. Am Substrathalter befindet sich ein Heizer, welcher durch einen Draht realisiert ist. Er kann Temperaturen von ca. 700°C auf dem Substrat erzeugen. Alle im Rahmen dieser Arbeit gezüchteten Filme wurden allerdings bei Raumtemperatur hergestellt. Der Abstand zwischen Target und Substrat beträgt 10 cm. Die Energiedichte des Laserstrahls auf dem Target beträgt 2 Jcm^{-2} . Diese kann durch eine Veränderung der Linsenposition und der Blende variiert werden. Der Laser ist ein *Coherent Lambda Physik LPX305* Kryptonfluorid Excimer Laser. Er hat eine Wellenlänge von 248 nm und eine Pulsdauer von ca. 25 ns. Die Pulsenergie beträgt 600 mJ. Die herkömmlichen Targets wurden von Gabriele Ramm¹ aus gekauften Pulvern der Firma *Alpha Aesar* hergestellt. Die Targets für die Filme mit Kompositionsgradient wurden in Zusammenarbeit mit Gabriele Ramm und Sofie Bitter hergestellt und optimiert.

3.1.3 Materialabtrag vom Target

Bei der Wechselwirkung des Laserlichts mit dem Target wird Material aus demselben herausgelöst. Dies geschieht durch verschiedene Mechanismen:

¹Universität Leipzig

Thermischer Materialabtrag

Beim Auftreffen des Laserlichts auf das Target wechselwirken die Photonen mit dem Phononensystem des Targetmaterials. Die Targetoberfläche erhitzt sich stark. Die eingetragene Leistung ist derart hoch, dass die entstehende Wärme nicht vollständig an das Target abgegeben werden kann. An der Oberfläche schmilzt und verdampft das Targetmaterial. Dieser Vorgang kann gut mit der Wärmeleitungsgleichung beschrieben werden.

Fotolytischer Materialabtrag

Die auftreffenden Photonen wechselwirken ebenfalls mit dem elektronischen System des Targetmaterials. Dies löst verschiedene Prozesse aus, die Material vom Target abtragen [115]. Durch ihre hohe Energie können die Photonen Bindungen aufbrechen und damit zur Desorption von Atomen führen. Zusätzlich werden Elektronen aus dem Material herausgeschlagen. Diese lassen positiv geladene Ionen zurück. Durch Coulomb Wechselwirkung können so Ionen aus dem Target herausgelöst werden [116]. Auch interatomare Auger Prozesse können geladene Ionen erzeugen, welche dann aus dem Target beschleunigt werden [117]. Ebenso können erzeugte Elektronen-Loch Paare zur Desorption von Atomen beitragen [118]. In Metallen haben auch Oberflächenplasmonen Einfluss auf die Desorption von Atomen [119]. In Halbleitern mit Bandlücken größer als die Photonenenergie findet die Absorption typischerweise in der Nähe von Defektzuständen statt. Dort kann es auch zu lokaler starker Erhitzung kommen, was Atome thermisch aus dem Target herauslösen kann und als fotolytisch induzierter thermischer Materialabtrag bezeichnet wird.

Materialabtrag durch Exfoliation

Hat das Targetmaterial einen relativ hohen Schmelzpunkt und einen starken linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten so ist es möglich, dass oberflächennahe Bereiche durch thermisch induzierte mechanische Verspannung vom Target abplatzen. Dieser Vorgang wird als Exfoliation bezeichnet. Dabei werden typischerweise größere Stücke (Cluster oder Flocken) aus dem Target herausgelöst.

Hydrodynamischer Materialabtrag

Wenn Material während des Laserpulses an der Targetoberfläche nicht verdampft, sondern schmilzt und wieder erstarrt, wird die obere Schicht sehr rau. Es werden kleine Tropfen (engl. *Droplets*) gebildet. Diese können sich vom Target lösen und in das Plasma übergehen. Auf den Dünnschichten sind diese Droplets, welche meist eine Größe im Mikrometerbereich haben, unerwünscht.

Materialabtrag durch energiereiche Plasmapartikel

Durch Energieübertrag vom Laserlicht auf das Plasma können energiereiche Partikel entstehen, die sich auch Richtung Target bewegen und dort Teilchen herausschlagen können.

3.1.4 Formation und Expansion des Plasmas

Die aus dem Target herausgelösten Elektronen, Ionen, Atome, Moleküle, Cluster etc. wechselwirken ebenfalls mit dem Laserlicht. Hauptsächlich handelt es sich hierbei, je nach Wellenlänge des Laserlichts, um Fotoabsorption und inverse Bremsstrahlung. Die Partikel werden dadurch erhitzt und es bildet sich nahe der Targetoberfläche ein Plasma aus, welches charakteristisch leuchtet. Auf Grund der großen Gradienten in Druck und Dichte expandiert das Plasma senkrecht zur Targetoberfläche. Dabei werden hohe Teilchengeschwindigkeiten erreicht. Die Plasmadichte nimmt mit zunehmendem Abstand zum Target stark ab. Um die Ausbreitung des Plasmas zu beschreiben, gibt es verschiedene Modelle, welche verschiedene Druckbereiche gut beschreiben [120–122]. Die analytischen Modelle beschreiben die Ausbreitung der Partikel als die eines idealen Gases und können für niedrige Kammerdrücke genutzt werden [123]. Die Ausbreitung bei hohen Drücken (>1 mbar) lässt sich durch Hydrodynamik beschreiben [124]. Bei typischen PLD Züchtungen sind die Drücke allerdings z. T. deutlich kleiner. Deswegen lässt sich dieses Modell dort nur auf den Beginn der Plasmaausbreitung anwenden, da dort ein höherer Druck herrscht. Bei sehr kleinen Drücken können Monte-Carlo Simulationen genutzt werden, um die Ausbreitung zu beschreiben [125]. Da die Zahl der Stöße mit steigendem Druck stark wächst, begrenzt die Rechenleistung den simulierbaren Bereich nach oben. Gerade im Bereich der mittleren Drücke von 0,01 bis 0,5 mbar, in welchen auch die im Rahmen dieser Arbeit gezüchteten Filme hergestellt wurden, gibt es allerdings nur empirische Modelle welche verschiedene der o. g. Modelle vereinen [122]. Wie groß der Einfluss des Gases und des Drucks während der Abscheidung auf die Filmeigenschaften ist, ist gut in Abschnitt 2.4.1 zu sehen.

3.1.5 Kondensation und Filmwachstum auf dem Substrat

Beim Auftreffen der Partikel auf das Substrat kondensieren diese. Das Filmwachstum ist durch die gleichen Modelle beschreibbar, welche auch für das Filmwachstum in anderen Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung angewendet werden können². Dabei spielt insbesondere die Natur der chemischen Bindungen und die Energie der Teilchen eine Rolle. Die kinetische Energie der auftreffenden Partikel kann über den Druck in der Kammer und über den Abstand zwischen Target und Substrat geregelt werden. Teilchen

²Zum Beispiel Molekularstrahlepitaxie, Kathodenzerstäubung etc.

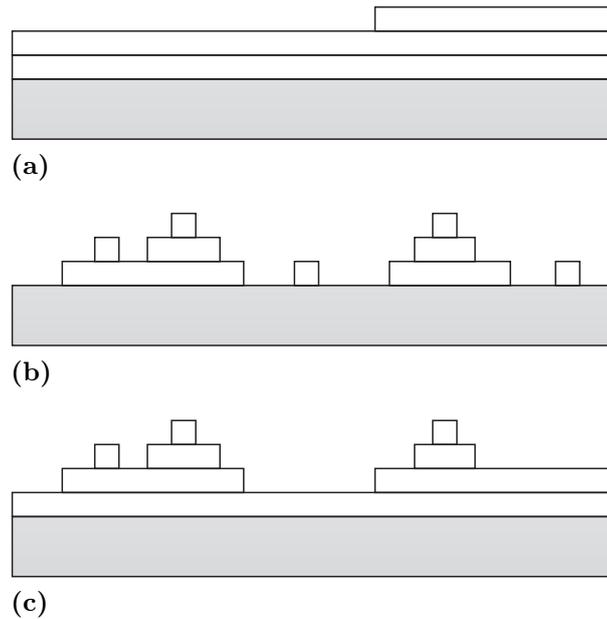


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung der verschiedenen Filmwachstumsmodelle. Teilabbildung (a) skizziert das Schicht- oder Frank-van-der-Merve-Wachstum, Teilabbildung (b) das Insel- oder Volmer-Weber-Wachstum und Teilabbildung (c) die Kombination von den beiden eben genannten Mechanismen, welche als Stranski-Kastranov-Wachstum bezeichnet wird.

mit kleiner kinetischer Energie sind meist verbunden mit einer kleinen Wachstumsrate, da hohe Drücke bzw. weite Distanzen neben der Verlangsamung der Teilchen auch für ein Ablenken sorgen. Dafür richten die Teilchen weniger Schäden beim Auftreffen auf das Substrat an. Teilchen höherer Energie können Defekte induzieren oder sogar Filmmaterial wieder abtragen. Die Energie der Teilchen auf der Oberfläche wird zusätzlich von der Substrattemperatur bestimmt. Eine hohe Temperatur ermöglicht es den Teilchen, sich durch Diffusion an bevorzugte Plätze zu bewegen. Allerdings kann auch die Desorption dadurch erhöht werden. Im Allgemeinen werden dann drei Arten des Wachstums unterschieden [122, 126]. Diese sind schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Ist es für die Teilchen energetisch günstiger, sich an das Substrat zu binden als an gleichartige Teilchen so findet ein Schichtwachstum (engl. *layer-by-layer* Wachstum) statt. Dieses wird als Frank-van-der-Merve-Wachstum bezeichnet (Abbildung 3.2 (a)). Ist es für sie hingegen energetisch günstiger, sich an andere bereits kondensierte Teilchen zu binden, so bilden sich Inseln welche im Verlauf des Filmwachstums zusammenwachsen (Abbildung 3.2 (b)). Dies wird als Volmer-Weber-Wachstum bezeichnet. Auch eine Kombination ist möglich (Abbildung 3.2c). Hier wachsen zunächst mehrere Monolagen auf dem Substrat bevor das Wachstum zum Inselwachstum übergeht. Dieser Prozess heißt Stranski-Kastranov-Wachstum und kann zum Beispiel durch entstehende Verspannungen, induziert durch Unterschiede in der Gitterkonstante zwischen Substrat und Film, hervorgerufen werden.

Ist die Substrattemperatur zu klein, so ist eine Ausrichtung der Partikel an der Kris-

tallstruktur zum Teil nicht mehr möglich. Die Filme werden amorph. Dies sorgt meist für sehr glatte Oberflächen der Filme, da sich keine Inseln bilden können, sondern alle Teilchen nahezu dort verbleiben, wo sie auftreffen.

3.1.6 Herstellung von Dünnschichten mit lateralem Kompositionsgradienten mittels PLD

Wie oben erwähnt hat die PLD den Vorteil, dass sehr viele Materialkompositionen in einem Target realisiert werden können. Möchte man Filmeigenschaften in Abhängigkeit von der Komposition untersuchen, so müsste man in der konventionellen PLD für jede Komposition ein eigenes Target herstellen. Das ist zeitlich aufwendig und teuer. Eine einfache Methode zur Herstellung von Dünnschichten mit lateralem Kompositionsgradienten mittels PLD wurde 2013 in dieser Arbeitsgruppe entwickelt [16]. Dazu wird ein Target hergestellt, welches im einfachsten Falle zwei verschiedene Segmente hat. Bei der Rotation des Targets während des Abscheidungsprozesses pulst der Laser dann eine gewisse Anzahl Pulse auf die eine Hälfte, danach auf die andere. Um dadurch einen Gradienten in der Komposition zu erzeugen, muss die Querverschiebung des Substrats größer als Null sein. D. h. dem Laserspot ist nicht die Substratmitte gegenüber, sondern letztere ist horizontal verschoben. Wenn die Drehung von Target und Substrat synchron erfolgt, steht jeder Targethälfte immer die gleiche Substrathälfte gegenüber. Das jeweilige Material wächst dort bevorzugt. Aus der Teilchenverteilung in Abhängigkeit vom Abstand des Punktes, welcher dem Laserspot gegenüber liegt, lässt sich die Kompositionsverteilung auf dem Substrat simulieren. Die Teilchenverteilung folgt einer $\cos^n(\theta)$ Abhängigkeit vom Winkel θ [127]. Der Exponent hängt dabei stark von der kinetischen Energie der auftreffenden Teilchen ab. Sowohl Simulation als auch Experiment zeigten die Funktionalität der Methode. Dazu wurden bisher immer zwei Einzeltargets hergestellt, zersägt und gemeinsam nebeneinander in den Targethalter eingebaut [16, 128–130]. Allerdings wurden bisher keine amorphen gradierten Filme mit dieser Methode hergestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wird in Abschnitt 4 die Züchtung sowie die Eigenschaften von amorphen Dünnschichten mit lateralem Kompositionsgradienten diskutiert. Die Targetherstellung wurde zur Filmoptimierung weiterentwickelt.

3.2 Kathodenzerstäubung

Bei der Kathodenzerstäubung handelt es sich, genau wie bei der gepulsten Laserabscheidung, um ein Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung. Einen Überblick dazu findet man unter anderem in Referenz [131]. In einer evakuierten Kammer befindet sich ein Inertgas, zumeist Argon. Durch eine hohe angelegte Spannung zwischen einem Targetma-

terial, welches die Kathode bildet, und einem gegenüberliegenden Substratteller werden immer vorhandene ionisierte Argonatome zum Target beschleunigt. Durch Stoßionisation erhöht sich ihre Anzahl. Die energiereichen Ionen treffen auf das Targetmaterial und schlagen dort Partikel heraus. Am Target bildet sich ein Plasma aus Argonionen, Elektronen und Targetmaterialmolekülen bzw. -ionen. Die herausgeschlagenen Targetpartikel lagern sich u. a. auf dem Substrat ab. Im einfachsten Fall ist das Target leitfähig (i.a. Metalle). Dann fließt ein Gleichstrom zwischen Kathode und Anode. Dieses Verfahren wird Gleichstrom-Kathodenzerstäubung genannt. Es wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die Herstellung der Metallkontakte genutzt. Befindet sich neben dem Inertgas noch ein reaktives Gas in der Kammer, so wird das Filmwachstum davon beeinflusst. Man nennt das Verfahren dann reaktive Kathodenzerstäubung. Da im Rahmen dieser Arbeit oxidische Halbleiter untersucht wurden, wurde als reaktives Gas ausschließlich Sauerstoff verwendet. Dieser liegt zum Teil in Form von negativ geladenen Ionen vor, welche zum Film hin beschleunigt werden und dort zum einen für eine Reinigung der Oberfläche sorgen, aber auch in den Film eingebaut werden. Dies kann bei oxidischen Halbleitern zu einer Absättigung von sauerstoffassoziierten Defekten (insbesondere Sauerstoffvakanz) führen und die Qualität der Kontakte deutlich verbessern. Dies ist vor allem bei Schottky-Kontakten erwünscht, weswegen alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schottky-Kontakte derart abgeschieden wurden³.

Die Nutzung von nichtleitenden Materialien als Target ist mit der Methode der Gleichstrom-Kathodenzerstäubung nicht zu realisieren, da sich auf Grund der zu geringen elektrischen Leitfähigkeit des Targetmaterials Aufladungen am Target bilden würden, die den Stromfluss verhindern würden. Das Plasma würde zusammenbrechen. Deswegen wird eine hochfrequente Wechselspannung (13,56 MHz, im Radiofrequenzbereich, weswegen die Methode dann RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung⁴ genannt wird) an die Kathode angelegt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein keramisches ZTO Target der Firma *Evochem* genutzt, um ZTO Dünnschichten herzustellen. Dieses bestand zu 33 Gewichtsprozent aus ZnO und zu 67 Gewichtsprozent aus SnO₂. Um hochqualitative Filme herzustellen, wurde die Distanz zwischen Target und Substrat auf 25 cm eingestellt. Die Teilchen erfahren auf dem Weg vom Target zum Substrat viele Stöße, was ihre Energie verringert. Dadurch wird der am Film angerichtete Schaden minimiert. Diese Methode wird in dieser Arbeit als Distanz-Kathodenzerstäubung bezeichnet. Die damit hergestellten ZTO Dünnschichten wurden ausschließlich als Kanäle für die Feldeffekttransistoren, beschrieben in Abschnitt

³Die ohmschen Kontakte basieren typischerweise auf einer hohen Anzahl an Störstellen, welche einen Tunnelkontakt erzeugen, der eine lineare Spannungsabhängigkeit des Stroms aufweist [46]. Deswegen wird bei deren Herstellung auf ein reaktives Gas verzichtet.

⁴Das Magnetron beschreibt den Einsatz eines Magneten in der Kathode, welcher die Elektronen im Plasma auf eine Spiralbahn ablenkt und damit ihre Anzahl an Stößen erhöht.

7, genutzt.

3.3 Fotolithografie

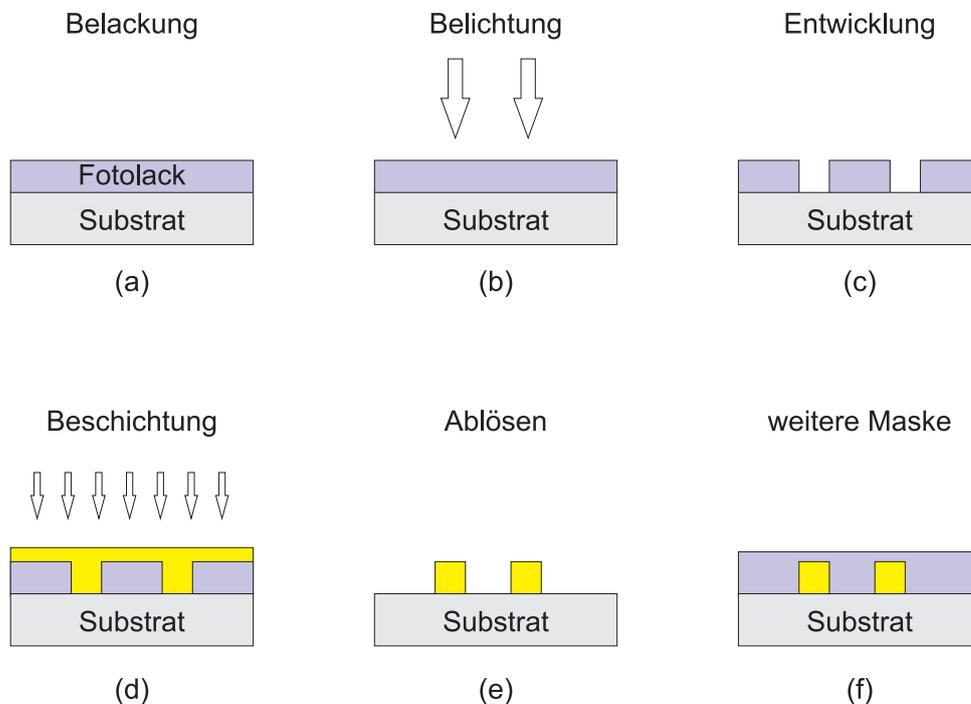


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung der Arbeitsschritte eines Fotolithografieprozesses: Auftragen des Fotolacks durch Rotationsbeschichtung (a), Belichtung mit UV-Licht (b), Entwicklung (c), Beschichtung mit dem Wunschmaterial (d), Ablösen im organischen Lösungsmittel (e) sowie das Aufbringen weiterer Schichten (f).

Zur Strukturierung der Proben wurde Fotolithografie genutzt. Dazu wurden die Proben zunächst mit Aceton und dann mit 2-Propanol (Isopropanol) jeweils eine Minute im Ultraschallbad gereinigt. Nach dem Trocknen mit Stickstoff wurden sie eine Minute auf einer Heizplatte bei 90°C gebacken um die Reste der sehr flüchtigen Lösungsmittel zu verdampfen. Die weiteren Schritte werden Anhand von Figur 3.3 nachfolgend ausgeführt: **(a) Belackung:** Auf die gereinigte Probe wurde durch Rotationsbeschichtung (spin coating) ein Fotolack aufgebracht. Zumeist wurde der Positivlack *AZ1514H* verwendet. Die Schichtdicke betrug nach dem Rotieren bei 6000 Umdrehung pro Minute für 25 s ca. 1,2 µm. Zum Aushärten wurde die Lackschicht auf einer Heizplatte 90 s bei 90°C gebacken.

(b) Belichtung: Der lichtempfindliche Positiv-Fotolack verändert unter dem Einfluss von UV-Strahlung seine Struktur derart, dass er in basischen Flüssigkeiten zersetzt wird. Um UV-Strahlung in definierten Gebieten einzubringen, wurde die Probe in einem Maskenpositionierer unter eine Maske (mit Chromabsorberschicht) ausgerichtet und für 10 s bei

Maskenkontakt mit einer Quecksilberdampfampe belichtet.

(c) **Entwicklung:** Der durch die UV-Strahlung veränderte Lack wurde in dem Entwickler *AZ351B* (1:4 verdünnt mit destilliertem Wasser) für 40 s unter Schwenken abgelöst. Anschließend wurde die Probe in zwei Bädern mit destilliertem Wasser für insgesamt 20 s gereinigt und nach dem Trockenschleudern für 90 s bei 90°C auf einer Heizplatte gebacken.

(d) **Beschichtung:** Die Probe mit dem temperaturempfindlichen Fotolack wurde nun mit einem Dünnfilm beschichtet, üblicherweise durch Kathodenzerstäubung (s. Kapitel 3.2) oder gepulste Laserabscheidung (s. Kapitel 3.1). Wichtig hierbei war, dass die Prozesstemperatur nicht signifikant über 90°C liegt, da sich der Fotolack sonst zersetzt.

(e) **Ablösen:** Zum Ablösen der Lackreste inklusive der darauf liegenden Schichtteile wird N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel genutzt. Abhängig von Dicke der Dünn-schicht reichen wenige Sekunden bis wenige Minuten zum ablösen. Abschließend wird die Probe wieder mit Aceton und Isopropanol gereinigt.

(f) **Weitere Schritte:** Für die meisten Bauelemente sind mehrere Fotolithografieschritte notwendig, um die gesamte Geometrie zu realisieren.

Diese sehr leicht skalierbare Technologie ist in der Halbleiterbranche ein Standardverfahren und weit verbreitet.

3.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde genutzt, um die Komposition der Dünnfilme zu bestimmen. Dazu werden die Proben mit Elektronen bestrahlt. Diese haben Energien von 5 bis 15 keV und können Elektronen aus den tieferen Schalen der Atome herausschlagen. Springen nun Elektronen von höher liegenden Energieniveaus in die tieferen Schalen, so emittieren sie ein Photon charakteristischer Energie (typischerweise im Röntgenbereich). Mit einem *Ametek EDAX Detektor* wird das Röntgenspektrum aufgenommen, welches neben der Bremsstrahlung auch die charakteristischen Linien der vorhandenen Elemente enthält. Neben dem qualitativen Nachweis ist auch eine quantitative Analyse möglich. Dazu werden die Signalstärken verglichen. Die Genauigkeit der für diese Arbeit bestimmten Kationenverhältnisse ist >99%. Die dazu nötigen Filmdicken werden von allen Filmen erreicht. Alle EDX Messungen sowie ein Großteil der Auswertungen wurden von Jörg Lenzner⁵ durchgeführt. Das verwendete Gerät ist ein *Nova NanoLab 200* von *FEI Company*.

Alle Dünnfilme mit Flächen <1 cm² wurden an 2-3 Punkten vermessen. Die Filme mit Kompositionsgradient wurden an 81 Punkten vermessen. Diese liegen im mittleren

⁵Universität Leipzig

$4 \times 4 \text{ cm}^2$ Quadrat, da dies der maximal möglichen Aussteuerung des Probenisches entspricht. Die Komposition zwischen den Punkten wurde mit *OriginPro 2015* interpoliert.

3.5 Laser-Scanning-Mikroskopie

Mittels Laser-Scanning-Mikroskopie (LSM) wurden Informationen über die Oberflächenmorphologie von Dünnschichten gewonnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein *Keyence VK-X200K* Mikroskop verwendet. Dieses kann mit einer Weißlichtquelle und einer CCD klassische optische Mikroskopbilder aufnehmen. Zusätzlich gibt es eine Laserlichtquelle, welche durch eine Linse fokussiert wird. Ihr Licht wird auf der Probenoberfläche reflektiert. Dabei sorgt die Optik dafür, dass im Fokus reflektiertes Licht maximale Intensität im Detektor erzeugt. Bei einer Messung wird nun für eine Fokusebene jeder Pixel abgerastert und die Laserintensität sowie die Lichtmikroskopdaten (RGB-Werte) gespeichert. Danach wird der Vorgang für die nächste Fokusebene wiederholt. Bei Pixeln, welche nun eine höhere Laserlichtintensität aufweisen, werden die Daten durch die der aktuell gemessenen Fokusebene ersetzt. Schritt für Schritt erhält man damit scharfes optisches Bild, ein Bild mit der Intensitätsverteilung des Laserlichts und ein Höhenprofil. Die Unterschiede in der Laserlichtintensität entstehen durch die verschiedenen Winkel der Oberflächenteilstücke, welche unterschiedlich viel Laserlicht zurück in Richtung des Detektors reflektieren.

3.6 Profilometer

Um in wenig Zeit erste Informationen über die Dicke der gezüchteten Dünnschichten zu erhalten, wurde ein Profilometer genutzt. Hierbei handelte es sich um ein *Bruker DektakXT*. Dieses ist mit einer Tastspitze aus Diamant ausgestattet, welche taktil über die Probenoberfläche geführt wird. Vermessen wurden jeweils die Höhendifferenzen der vier Ecken der Proben zur Mitte. Die Ecken waren während der Züchtung der Filme bedeckt, sodass hier kein Filmwachstum stattfand.

3.7 Elektrische Leitfähigkeit und Hall-Effekt

Der Messaufbau für die Hall-Effekt Messungen besteht aus einer *Keithley 220* programmierbaren Stromquelle, einem *Keithley 7001* Switch ausgerüstet mit einer 7065 Hall-Karte, einem *Keithley 2000* Multimeter und einem *HP 6030A* Netzteil für die Magnetfeld-erzeugenden Spulen. Für temperaturabhängige Messungen zwischen 30 und 300 K wurde ein Kryostat gekoppelt an einen *CTI Cryogenics 8200 Compressor* genutzt, welcher einen geschlossenen Heliumkreislauf besitzt. Die Temperatur wurde dabei von einem Lakeshore 330 Temperaturkontroller eingestellt.

Für die Messungen wurde eine magnetische Flussdichte von 430 mT genutzt. Die elektrische Leitfähigkeit und der Hall-Koeffizient wurden mit der van-der-Pauw Methode bestimmt [132, 133].

3.8 Strom-Spannungs-Messungen

Die Strom-Spannungs-Charakteristiken der Bauelemente wurde mit Hilfe eines *SÜSS Wafer Prober PA200 PS* aufgenommen. Dazu wurden die Proben mit Wolfram Nadeln elektrisch kontaktiert. Diese haben an der Spitze einen Radius von 7 μm . Aufgenommen wurden die Kennlinien mit einem *Agilent 4155 C Semiconductor Parameter Analyzer*. Für den üblicherweise genutzten Spannungsbereich $< 20\text{ V}$ kann eine maximale Stromstärke von 0,1 A aufgezeichnet werden. Zur Durchführung wurde meist das von Fabian Klüpfel geschriebene Programm *AutoWP* genutzt. Die Integrationszeit war für die meisten Messungen (wenn nicht extra erwähnt) 20 μs . Einstellbar ist dieselbe zwischen 0,08 und 320 μs . Mit dem Wafer Prober ist es möglich, in einem Temperaturbereich von 5°C bis 150°C zu messen. Dazu wurde ein *HUBER Unichiller* in Kombination mit einem *att systems* Temperaturkontroller genutzt. Als Kühlmittel kam Ethanol zum Einsatz. Für die Messungen in dem Temperaturbereich zwischen 25 K und 300 K wurde ein Kryostat genutzt. Dieser wurde mit einem *CTI Cryogenics 8300 Compressor* zusammen mit einem *CTI Cryogenics 8001 Controller* durch einen geschlossenen Heliumkreislauf gekühlt. Zum Einstellen der Temperatur diente ein *LakeShore 330 Temperature Controller*.

Die Kennlinien wurden mit Hilfe eines von Daniel Splith⁶ in *Matlab* geschriebenen Programms angepasst. Dieses nutzt die Methode der kleinsten Quadrate um die Modellparameter an die gemessenen Kennlinien anzupassen und bietet eine praktische graphische Oberfläche.

3.9 Messung der Transmission und der Reflexion

Transmissions- und Reflexionsmessungen wurden von Ulrike Teschner⁷ durchgeführt. Dazu wurde ein *Lambda 19 Spektrometer* der Firma *Perkin Elmer* verwendet. Es wurde ein Spektralbereich von 200 bis 1200 nm vermessen. Dazu wurde eine Blende verwendet, welche einen Kreis mit einem Durchmesser von 4 mm besitzt. Um eine erste Abschätzung der Absorptionskante zu bekommen, wurde das Lambert-Beer'sche Gesetz genutzt

$$I(d) = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (3.1)$$

⁶Universität Leipzig

⁷Universität Leipzig

wobei I die Intensität, d die Dicke des Dünnsfilms und α der Absorptionskoeffizient ist. Da die Transmissison der Dünnsfilme immer kleiner als die der genutzten Corning 1737 Glassubstrate ist und die Reflexionswerte im Bereich von 10 bis 20% liegen, wurde zum Abschätzen der Absorptionskoeffizienten folgende Formel genutzt:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{I(d)}{I_0} \right) = -\frac{1}{d} \ln (T). \quad (3.2)$$

Die Absorptionskanten wurden dann mittels linearer Extrapolation der Kennlinie von $\sqrt{\alpha h\nu}$, dargestellt in Abhängigkeit von $h\nu$, zu $\sqrt{\alpha h\nu} = 0$ bestimmt [134]. Dabei wurde die Wurzel genutzt, weil amorphe Halbleiter bei der Absorption wie indirekte Halbleiter behandelt werden. An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass diese Methode nur eine Abschätzung darstellt und damit keinesfalls optische Bandlücken bestimmt werden können. Trotzdem wurde sie genutzt, um Trends zu identifizieren.

3.10 Raumladungszonenspektroskopie

Um die Kapazität und den Leitwert frequenzabhängig zu messen wurde ein *Agilent 4294A Precision Impedanz Analyzer* verwendet. Für die Messung der Temperaturabhängigkeit wurde ein Kryostat genutzt. Zur Kühlung kam flüssiges Helium zum Einsatz. Die Temperatur wurde durch einen *LakeShore 331 Temperature Controller* eingestellt.

3.10.1 Kapazitäts-Spannungs Spektroskopie

Bei der Kapazitäts-Spannungs Spektroskopie (engl. *capacitance voltage spectroscopy* – CV) wird die Kapazität der Raumladungszone (eines Schottky-Kontakts) in Abhängigkeit von einer angelegten Spannung bestimmt. Daraus lässt sich mit Gleichung 2.9 die Raumladungszonenweite, die Nettodotierung sowie die eingebaute Spannung eines Schottky-Kontakts bestimmen.

3.10.2 Thermische Admittanz Spektroskopie

Die thermische Admittanz Spektroskopie (TAS) beruht auf der Messung von Leitwert und Kapazität einer Diode. Wie in Abschnitt 2.3 gezeigt, lässt sich über die Lage der Leitwertmaxima bzw. der Wendepunkte in der Kapazität mit Gleichung 2.56 die energetische Lage sowie der Einfangquerschnitt von Störstellen bestimmen.

3.11 Röntgenbeugung und Röntgenreflektometrie

Die Röntgenbeugung wurde mit einem *Philips Analytical Materials Research Diffraktometer* vom Typ *X'Pert* gemessen. Dazu wurde eine Kupfer-Röntgenquelle mit der Wellenlänge der Kupfer $K_{\alpha 1}$ -Linie von 1,5406 Å genutzt. Für die Röntgenreflektometrie wurde ein *Panalytical Pro MRD Diffraktometer* verwendet.

4 Herstellung von ZTO Dünnschichten mit lateral kontinuierlichem Kompositionsgradienten

In diesem Kapitel wird die Anwendung der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Methode zur Herstellung von ZTO-Dünnschichten mit lateral kontinuierlichem Kompositionsgradienten (CCS¹) beschrieben. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals auf amorphe Halbleiterschichten angewendet. Insbesondere wird hier auf die Targetherstellung und auf die davon abhängigen morphologischen, elektrischen und optischen Eigenschaften der zugehörigen Dünnschichten eingegangen. Die beschriebenen Arbeiten sind in Zusammenarbeit mit Sofie Bitter² im Rahmen ihrer Masterarbeit entstanden [135]. Teile wurden bereits publiziert [E1].

4.1 Nutzung eines konventionellen CCS Targets

In Kapitel 3.1 wurde eine Methode vorgestellt, die genutzt werden kann, um Dünnschichten mit lateralem Kompositionsgradienten mit Hilfe von gepulster Laserabscheidung zu züchten. Bisher wurde diese Methode jedoch nur genutzt, um kristalline Halbleiterschichten herzustellen [16, 136–138]. Typische Züchtungstemperaturen waren dabei 500°C–700°C um den am Substrat ankommenden Teilchen hinreichend Energie zu geben, sich an einer energetisch günstigen Stelle zu positionieren. Letzteres ist Voraussetzung für eine gute Qualität der Kristallstruktur. Wenn allerdings amorphe Halbleiter hergestellt werden sollen, sind derartige Züchtungstemperaturen zu hoch. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden bei Raumtemperatur abgeschieden, was im Zusammenhang mit der genutzten CCS-Methode zu dem Problem führen könnte, dass statt einer gemischten Phase ein Schichtwachstum stattfindet, sich also ZnO und SnO₂ Schichten abwechseln. Im Laufe der Arbeit ergab sich zudem das Ziel, anstatt jeweils zwei konventionelle Targets mit einer festen Komposition herzustellen, zu zerschneiden und zusammen in einen Halter einzubauen, beide verschiedenen Targethälften in einem Stück vorliegen zu haben. Dies bedeutet, man bräuhete einen Sintervorgang weniger und hat keine raue Grenzfläche zwischen den Targethälften vorliegen. Dazu mussten die Pulver zusammen gepresst und gesintert werden. Insgesamt wurden zehn Targets hergestellt um die Eigenschaften der erzeugten Dünnschichten zu optimieren. Einen Überblick gibt Tabelle 4.1. Der Einfluss der Laserpulsfrequenz wäh-

¹vom englischen *continuous composition spread*

²Universität Leipzig

Tabelle 4.1 Übersicht über alle hergestellten Targets. Die Presskraft wird an der Presse in Kilopond (1 kp=9,80665 N) angegeben. Der Einfachheit halber werden die in N cm^{-1} angegebenen Dicken derart gerundet, dass $1 \text{ kp} \approx 10 \text{ N}$ entspricht.

Targetnr.	Datum	Hälfte 1: Material, Pressdruck (N cm^{-2})	Hälfte 2: Material, Pressdruck (N cm^{-2})	Sinter-temperatur, -zeit	Kommentar
1	15.05.13	ZnO, 700	SnO_2 , 700	1150°C, 12h bzw. 1200°C, 18h	beide Targets wurden einzeln hergestellt, zersägt und dann im Targethalter zusammengelegt
2	19.05.14	ZnO, 500	SnO_2 , 600	1400°C, 12h	nach dem Pressen wurde je eine Hälfte mit dem Skalpellen entfernt, die verbleibenden Hälften zusammengedrückt und gemeinsam gesintert
3	03.06.14	ZnO, 400	SnO_2 , 750	1180°C, 12h	nach dem Pressen wurde je eine Hälfte mit dem Skalpellen entfernt, die Hälften zusammen bei 600 N cm^{-2} erneut gepresst und gemeinsam gesintert
4	11.06.14	ZnO, 600	SnO_2 , 600	1150°C, 12h	Targetform mit Papierstreifen in zwei Kammern unterteilt, Pulver eingefüllt, an der Grenzfläche leicht vermischt und gemeinsam gepresst und gesintert
5	11.06.14	ZnO, 500	SnO_2 , 500	1150°C, 12h	wie 4 nur Pulver aus bereits gesinterten Targets durch aufmahlen wieder gewonnen
6	17.06.14	ZnO, 600	SnO_2 , 600	1150°C, 24h	Pulver aus den Hälften von Target 4 gewonnen
7	17.06.14	ZnO, 600	SnO_2 , 600	1400°C, 12h	Pulver aus den Hälften von Target 2 gewonnen
8	15.09.14	33% ZnO + 67% SnO_2 , 650	67% ZnO + 33% SnO_2 , 650	1150°C, 12h	beide Einzeltargets vorher hergestellt und wieder aufmahlen, dann wie Target 4 hergestellt, allerdings ohne ein Mischen an der Grenzfläche
9	13.10.14	33% ZnO + 67% SnO_2 , 600	67% ZnO + 33% SnO_2 , 600	1150°C, 12h	ohne vorgesintertes Pulver
10	17.10.14	33% ZnO + 67% SnO_2 , 600	67% ZnO + 33% SnO_2 , 600	1150°C, 12h	Target 9 am 17.10.14 nochmal nachgesintert (1450°C, 10h)

rend der Züchtung soll an dieser Stelle kurz diskutiert werden. Um in einer angemessenen Zeit einen Dünnsfilm herzustellen, liegt die Laserpulsfrequenz im allgemeinen zwischen 10 und 20 Hz. Typische Wachstumsraten von ZTO Dünnsfilmen in der E-Kammer bei einer Querverschiebung von 24 mm sind 1/100 bis 1/50 nm pro Puls. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben dreht sich der Motor, welcher den Substrathalter ansteuert, mit 60 min^{-1} und hat eine Übersetzung 29:4 auf den Substrathalter. Dieser dreht sich also $240/29$ mal pro Minute, was etwas weniger als 8 Umdrehungen pro Minute entspricht. Die beschlossene Targethälfte wechselt 16 mal pro Minute, also pulst der Laser 3,75 s hintereinander auf eine Hälfte. Bei einer Wachstumsrate von 1/50 nm pro Puls und einer Einheitszellendimension von $a \approx 0,33 \text{ nm}$ und $c \approx 0,52 \text{ nm}$ von ZnO [139] sollten maximal 16,5 Pulse in den 3,75 s auf die Targethälften treffen um auch in der kleineren Dimension maximal eine Einheitszelle zu erstellen. Bei SnO_2 sind $a \approx 0,47 \text{ nm}$ und $c \approx 0,32 \text{ nm}$ [140], welche zu einem ähnlichen Wert führen. Die daraus bestimmte maximale Laserpulsfrequenz ist demnach 4-5 Hz. Wählt man höhere Werte, so erhält man möglicherweise Filme, die nicht homogen vermischt, sondern Schichtstapel aus sehr dünnen ZnO bzw. SnO_2 sind. Die für diese Arbeit hergestellten Filme wurden bei verschiedenen Frequenzen von 5 bis 15 Hz gezüchtet. Bei 15 Hz würde man demnach Schichten mit einer Dicke von ca. 1-1,5 nm erzeugen. Nutzt man keine binären Targethälften, so ist dieser Effekt kleiner. Der Einfluss der Frequenz auf die Filmeigenschaften wurde hier nicht im Detail untersucht. Die jeweilig genutzten Werte der Frequenz werden in diesem Kapitel immer mit genannt.

4.2 Untersuchung eines ersten ZTO Dünnsfilmes mit lateralem Kompositionsgradienten

Im ersten Versuch, ZTO Dünnsfilme mit lateralem Gradienten zu realisieren, wurde das Target wie in [16] beschrieben hergestellt: zwei einzelne binäre Targets (ZnO , SnO_2) wurden hergestellt und durch Sägen halbiert. Je eine Hälfte der beiden Targets wurde in den gemeinsamen Targethalter eingebaut. Mit diesem zweikomponentigen Target (Target 1) wurde mittels PLD ein Dünnsfilm auf ein $50 \times 50 \text{ mm}^2$ Glassubstrat³ bei 0,025 mbar in Sauerstoffatmosphäre mit 15 Hz Laserpulsfrequenz⁴ abgeschieden. Die laterale Verteilung des Kationenverhältnisses wurde durch EDX bestimmt. Dabei konnte nicht die ganze Probe abgerastert werden, da die Mechanik nur einen Bereich von $40 \times 40 \text{ mm}^2$ abfahren kann. Deswegen ist ein Rand von 5 mm entlang der Probenaußenseiten nicht mit gemessen worden. Die Verteilung des Zinkanteils an den Kationen ist in Falschfarbendarstellung in Abbildung 4.1 zu sehen. Dabei sind die schwarzen Punkte die Punkte, an denen die

³Corning 1737

⁴Die Frequenz beträgt hier noch 15 Hz, weil das dem Standardprozess entspricht. Sie wurde für die weiteren Filme aus den oben genannten Gründen reduziert.

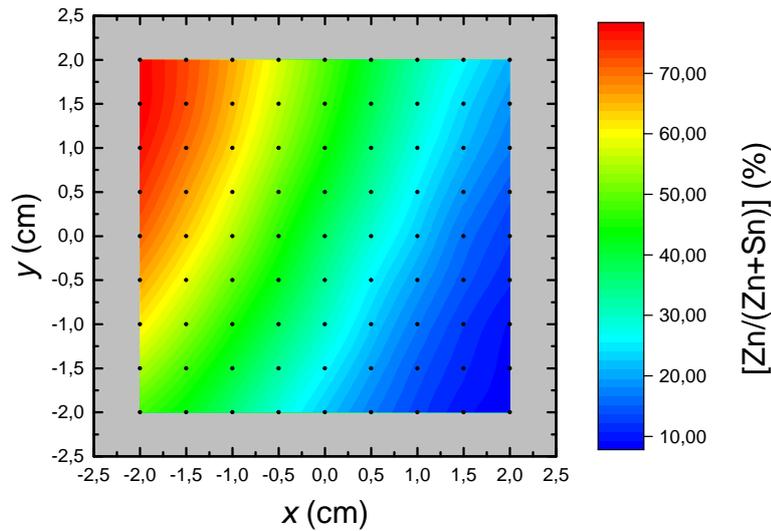


Abbildung 4.1 $[Zn/(Zn+Sn)]$ gemessen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie. Die schwarzen Punkte kennzeichnen die Messpunkte.

Komposition gemessen wurde. Mit Hilfe von *OriginPro 2015* wurden die Bereiche zwischen den Punkten interpoliert. Klar zu erkennen ist der weite Kompositionsbereich von 7,8% bis 78% Zinkanteil an den Kationen, der entlang der Diagonalen erzeugt wurde. In Abbildung 4.2 (a) sieht man die Komposition aufgetragen über der Strecke entlang der Diagonalen. In der Mitte erkennt man eine lineare Abhängigkeit von der Position, während die Kurve zu den Rändern hin abknickt. Der Grad des Abknickens hängt von der räumlichen Energieverteilung der verdampften Teilchen ab und wurde auch in Simulationen vorhergesagt [16].

Der maximale Kationenanteil von Zinn im Dünnsfilm ist höher als der von Zink. Der Übertrag aus dem symmetrischen Target ist also unterschiedlich für beide Materialien. Gleiches wurde auch für die Herstellung von ZTO Dünnsfilmen mittels konventioneller PLD beobachtet. Mit einem Target, bei dem Zinn 67 Atomprozent und Zink 33 Atomprozent der Kationen ausmacht, werden Filme gezüchtet, deren Kationen zu ca. 72 Atomprozent Zinn (und entsprechend zu 28 Atomprozent aus Zink) bestehen. Grund für den besseren Übertrag ist vermutlich die größere Masse der Zinnatome. Diese werden in der PLD Kammer auf dem Weg zum Substrat weniger stark am Hintergrundgas gestreut.

Anschließend wurde die Probe in ca. 5 mm breite Streifen zersägt (Abbildung 4.3). Um Schäden am Dünnsfilm vorzubeugen wurde dieser vorher mit Fotolack (AZ1514H) beschichtet. Diese Streifen wurden danach in Stücke gebrochen, deren Maße ca. $5 \times 5 \text{ mm}^2$ waren. Ein solches, mittleres Stück weist einen Kompositionsunterschied von <8 Prozentpunkten auf. Am Probenrand ist es weniger, was durch den charakteristischen Kompositionsverlauf (Abbildung 4.2 (a)) zu erklären ist. Im Folgenden wird immer die gemittelte Kompositi-

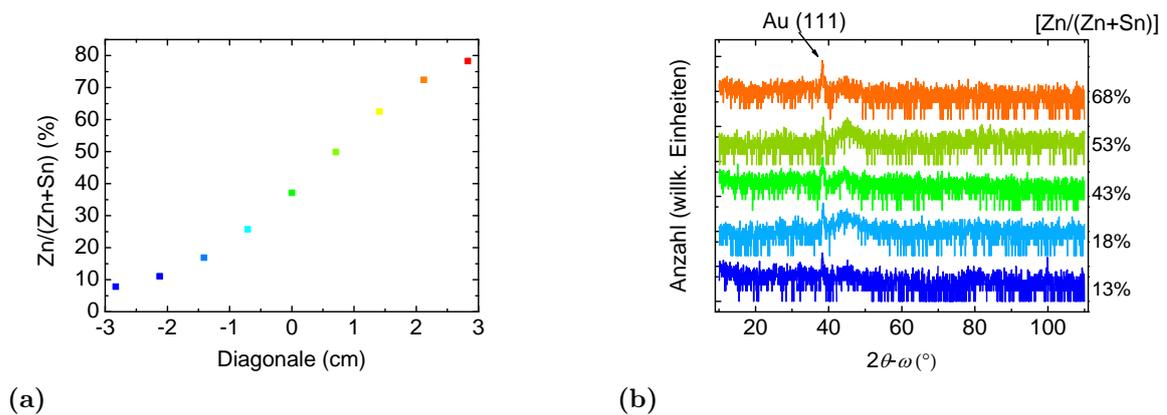


Abbildung 4.2 Teilabbildung (a) zeigt die Kationenkomposition entlang der Diagonalen der CCS Probe. In (b) sind die Röntgenbeugungsmuster des Diagonalstreifens an Stellen mit verschiedenen Kompositionen dargestellt.

on der Bruchstücke genutzt, um die Abhängigkeiten zu erklären. Dies ist eine sinnvolle Herangehensweise, da mit Hilfe der CCS-Methode in diesem Fall keine sehr feine Kompositionsauflösung der Eigenschaften erreicht werden soll, sondern ein grober Überblick über die Abhängigkeiten das Ziel ist. In Bereichen, die wissenschaftlich interessant sind, ist es dann möglich, kleinere Kompositionsbereiche zu untersuchen, indem man die Targethälften entsprechend präpariert. Die Teilstücke des Mittelstreifens wurden nun näher untersucht. Es wurden ohmsche Goldkontakte durch Kathodenerstäubung aufgebracht und Hall-Effekt gemessen. Röntgenbeugung wurde zum Bestätigen der amorphen Struktur gemessen. Transmissions- und Reflexionsdaten wurden aufgenommen, um Informationen über die Absorptionskante zu erhalten.

Die Röntgenbeugungsmuster von fünf Teilstücken des Diagonalstreifens sind in Abbildung 4.2 (b) dargestellt. Bei allen Proben verschiedener Kompositionen sieht man deutlich ein Signal bei ca. $38,3^\circ$. Dies ist der (111) Reflex von Gold, welches auf die Ecken der Probenstücke aufgebracht wurde. Weiterhin sieht man einen breiten und sehr schwachen Reflex zwischen 41° und 48° . Auf Grund der Breite und der geringen Intensität ist es nicht möglich, diesen Reflex zuzuordnen. Hier sei angemerkt, dass der ZTO Dünnsfilm im Durchschnitt über einen Mikrometer dick ist, was eine ausreichende Dicke für eine hohe Reflexintensität bei kristallinen Halbleiterdünnsfilmen darstellt. Deswegen werden die Filme in folgenden weiterhin *röntgen-amorph* bzw. der Einfachheit halber nur *amorph* genannt. An den Teilstücken des Mittelstreifens wurde Transmission und Reflexion im Spektralbereich von 200 bis 1200 nm gemessen. Die Transmissionskennlinien des Substrat/ZTO-Dünnsfilms Stapels sind für jedes zweite Teilstück in Abbildung 4.4 (a) dargestellt. Zusätzlich ist die Transmissionskennlinie eines unbeschichteten Corning 1737 Glassubstrats gezeigt. Deutlich zu sehen sind die Schichtdickeninterferenzen der Filmkennlinien, aus denen die Schichtdicke bestimmt wurde. Auch erkennt man hier schon,

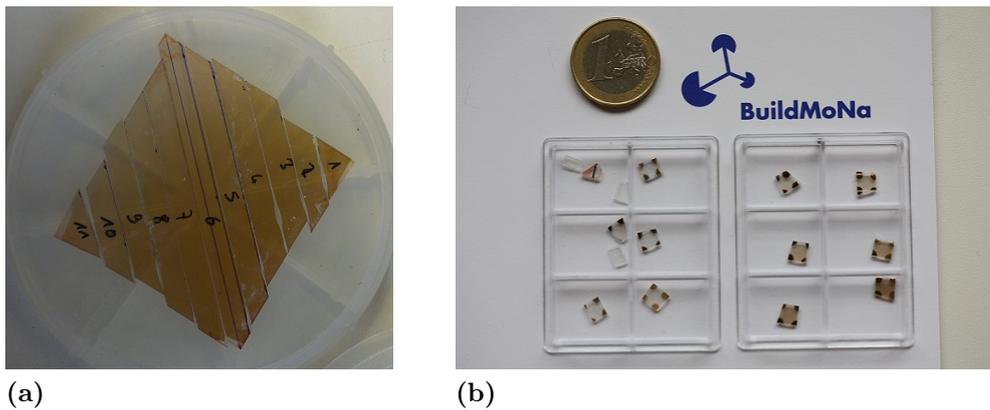


Abbildung 4.3 (a) ist eine Fotografie (aufgenommen von Sofie Bitter, Universität Leipzig) der Probe E3532 nach dem zersägen in ca. 5 mm breite Streifen. Die durchgängig braune Farbe der Probe wird durch die Fotolackbeschichtung erzeugt. (b) zeigt die Bruchstücke des Diagonalstreifens entlang des größten Kompositionsgradienten. Die Bruchstücke haben Goldschichten für die Hall-Effekt Messung an den Ecken.

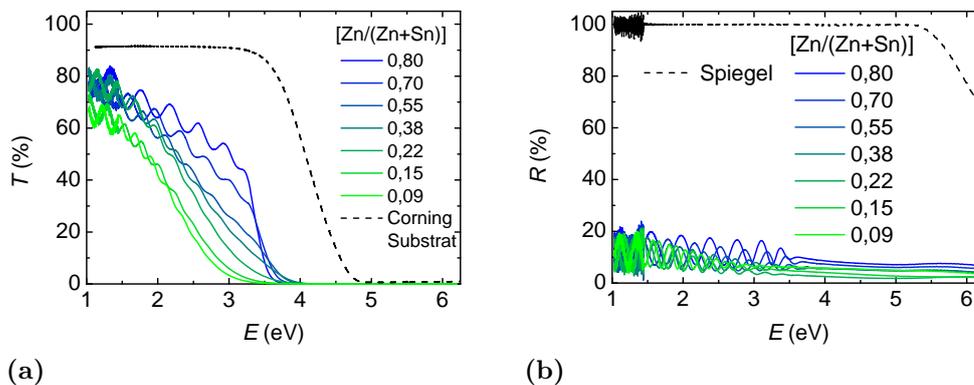


Abbildung 4.4 Teil (a) zeigt die Transmission, Teil (b) die Reflexion des ZTO Dünnsfilms für ausgewählte Zinkanteile.

dass der Absorptionsbereich bei höherem Zinkanteil später einsetzt. Die Reflexionsdaten sind in Abbildung 4.4 (b) gezeigt. Die gestrichelte schwarze Linie beschreibt die Reflexion eines Spiegels als Referenz. Das Rauschen bei Werten $< 1,5$ eV ist vom Detektor bedingt. Aus den bestimmten Absorptionskoeffizienten wurden die Absorptionskanten ermittelt (s. Abschnitt 3.9). Diese Werte spiegeln keineswegs eine optische Bandlücke wieder. Sie dienen lediglich dazu, einen möglichen Trend zu erkennen. Ein solcher ist in Abbildung 4.5 (a) auch zu sehen. Die Fehler wurden hier auf Grund der Ungenauigkeit der Methode auf ca. 0,1 eV abgeschätzt. Bis zu einem Zinkanteil von ca. 40% steigt die Absorptionskante kontinuierlich an, danach sättigt sie bei Werten zwischen 2,9 und 3,1 eV.

Mit Hilfe der van-der-Pauw Methode (siehe Kapitel 3.7) wurden an den Probenstücken des Mittelstreifens der spezifische Widerstand sowie der Hall-Koeffizient gemessen. Die dazu benötigte Dicke der Schichten wurde mit Hilfe der Schichtdickeninterferenzen in den Transmissionsdaten bestimmt. Der dafür benötigte Brechungsindex wurde für einen an-

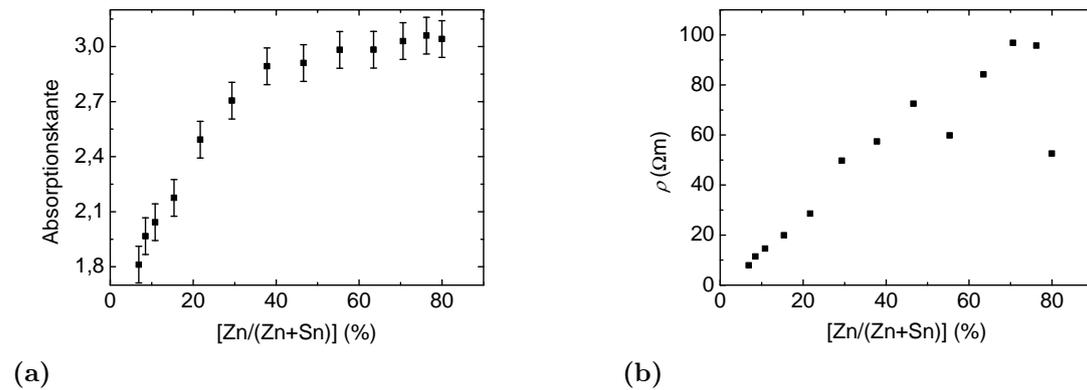


Abbildung 4.5 In (a) sind die aus den Absorptionskoeffizienten bestimmten Absorptionskanten für verschiedene Zinkanteile dargestellt. Diese sind allerdings nur eine Abschätzung, weswegen hier ein großer Fehler von ca. 100 meV angenommen wird. Teilabbildung (b) zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands vom Zinkanteil im Dünnsfilm.

deren ZTO Dünnsfilm (welcher ebenfalls einen Kompositionsgradienten aufweist) mittels Ellipsometrie bestimmt und den zugehörigen Kompositionen zugeordnet (s.u.). Abbildung 4.5 (b) zeigt den spezifischen Widerstand in Abhängigkeit von der mittleren Komposition. Eine Abhängigkeit vom Zinkanteil ist deutlich zu erkennen. Bei Zinkanteilen über 50% streuen die Werte etwas. Nicht klar ist, ob die Verringerung des spezifischen Widerstands bei ca. 80% der Start einer systematischen Verkleinerung ist. Die absoluten Werte des spezifischen Widerstandes sind insbesondere bei ca. 35% Zinkanteil deutlich höher (bei gleichen Abscheidedruck) als die von Dünnsfilmen, welche ohne Kompositionsgradienten hergestellt wurden ($10^{-3} - 10^{-2} \Omega\text{m}$ [E2]). Allerdings sind die Wachstumsbedingungen auch nicht exakt gleich, da die Querverschiebung der Filme mit fester Komposition bei einem festen Wert von 9 mm gehalten wurde. Der Hall-Koeffizient der einzelnen Stücke zeigte innerhalb einer Messung verschiedene Vorzeichen. Damit ist es nicht möglich, daraus die Konzentration der freien Ladungsträger sowie deren Mobilität verlässlich zu bestimmen. Insgesamt zeigen die Probenstücke also deutlich schlechtere elektrische Eigenschaften als erwartet. Ein Grund dafür könnte zum Beispiel eine schlechte Morphologie des Films bzw. seiner Oberfläche sein. Deswegen wurde mit Hilfe eines Laser-Scanning-Mikroskops die Oberfläche untersucht. Von der Benutzung eines Rasterkraftmikroskops wurde abgesehen, da die erwartete Rauigkeit sehr groß war und insbesondere auch nach großen Materialtropfen (nachfolgend Droplet genannt) gesucht werden sollte. In Abbildung 4.6 sind die an drei Punkten der Probe beobachteten Oberflächen dargestellt: auf der zinnreichen Seite (a), in der Mitte (b) und auf der zinkreichen Seite (c). Die Größe des gemessenen Bereichs ist $97 \times 72,75 \mu\text{m}^2$. Es ist deutlich zu sehen, dass auf allen drei Teilen des Dünnsfilms sehr viele große Droplets sind. Diese haben Höhen im Bereich von einem Mikrometer. Daneben sind auch auf allen Ausschnitten Löcher zu sehen, deren

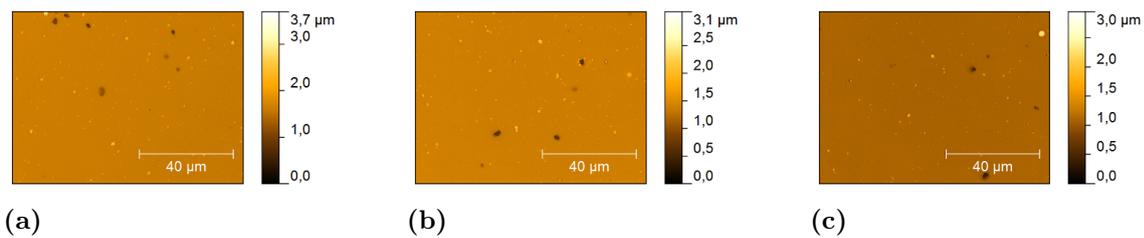


Abbildung 4.6 Oberflächenmorphologie des Dünnschichtes (hergestellt mit Target 1) auf der zinnreichen Seite (a), in der Mitte (b), und auf der zinkreichen Seite (c) mit einem LSM bei 150-facher Vergrößerung aufgenommen. Die Ausschnitte sind jeweils $97 \times 72,75 \mu\text{m}^2$ groß.

Tiefe ungefähr der Filmdicke entspricht. Diese wurden vermutlich von großen Partikeln mit viel kinetischer Energie oder von Droplets, die nach dem Filmwachstum abgefallen sind, erzeugt. Die Höhenprofile eines Droplets und eines Lochs sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Ausdehnung des Droplets ist parallel zur Oberfläche ca. $1,5 \mu\text{m}$ während die Höhe ca. 700 nm ist. Das Loch hat einen Durchmesser von ca. $2 \mu\text{m}$. Seine Tiefe ist ca. 700 nm . Die mittlere quadratische Rauigkeit des Films beträgt auf der zinnreichen Seite ca. 37 nm , in der Mitte ca. 43 nm und auf der zinkreichen Seite ca. 38 nm . Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sowohl Löcher als auch Droplets auf eine inhomogene Morphologie des gesamten Filmes schließen lassen. Dies erklärt, warum die gemessenen spezifischen Widerstände um einen Faktor 1000 größer sind als die der mittels konventioneller PLD vergleichbar hergestellten ZTO Dünnschichten. Letztere zeigen unter dem LSM eine mittlere quadratische Rauigkeit von kleiner als 4 nm . Dies ist an der Messgrenze des Geräts und deswegen nur eine obere Grenze. Die Ursache für die schlechte Morphologie der Filme ist vermutlich die Tatsache, dass das Target aus zwei verschiedenen Hälften zusammengesetzt ist. Das Zersägen der einzeln hergestellten Targets hinterlässt eine raue Sägefläche. Nach dem Abscheiden des Dünnschichtes wiesen die Grenzflächen an beiden Targethälften eine erhöhte Abnutzung auf (vgl. Abbildung 4.8). Dies wurde als potentielle Ursache erkannt und sollte beim Herstellen zukünftiger Targets vermieden werden.

4.3 Herstellung eines zusammenhängenden Targets

Es sollte also ein Target hergestellt werden, welches „in einem Stück“ vorliegt und dadurch keine klare Grenzfläche besitzt. Der erste Versuch dies zu realisieren bestand darin, die Pulver für die benötigten beiden Einzeltargets abzuwiegen und zu zwei Zylindern zu pressen. Nach dem Pressen wurde von beiden Targets mit einem Skalpell jeweils die Hälfte abgeschabt. Die beiden verbliebenen Hälften wurden zusammen gedrückt und dann bei 1400°C für 12 Stunden gesintert (Target 2). Nach dem Sintern zeigte das Target einen Riss an der Grenzfläche und machte einen sehr instabilen Eindruck, weswegen von einer Probenzüchtung abgesehen wurde. Im nächsten Schritt wurden wieder zwei vorgepress-

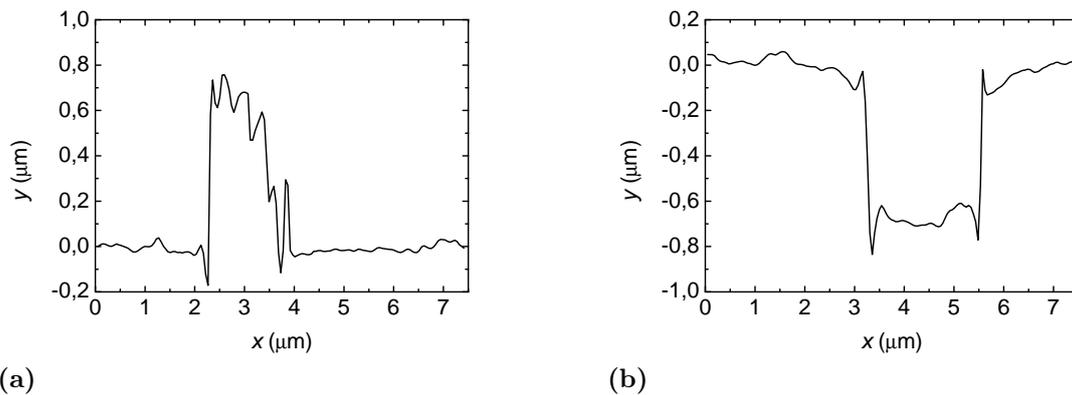


Abbildung 4.7 Höhenprofil eines Droplets (a) und eines Lochs (b) aus dem Oberflächenprofil aus Abbildung 4.6 (b).



Abbildung 4.8 Fotografie eines in den Targethalter eingebauten Targets bestehend aus einer Hälfte Zinkoxid (grau) und einer Hälfte Zinnoxid (weiß-bräunlich) nach einer Abscheidung. An Kante zwischen den beiden Hälften ist die erhöhte Abnutzung deutlich zu erkennen.

te Targets mit dem Skalpell zu Hälften geschnitten. Diese beiden Hälften wurden dann noch einmal gemeinsam gepresst und anschließend gesintert (Target 3). Das Ergebnis war ein bröseliges Target an dem schon kleine Stückchen fehlten. Dies lag vermutlich daran, dass nicht beide Hälften gleich verdichtet wurden, weil die Mengen der einzelnen Hälften möglicherweise nicht exakt aufeinander abgestimmt waren. Zudem erzeugen auch die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Materialien Verspannungen im Target. Eine exakte Abstimmung zu verwirklichen ist sehr schwer, da sich die Pulver beim Pressen unterschiedlich verdichten und bei vorgepressten Hälften eine Pulverbewegung zum Ausgleich nur noch in geringen Maße stattfinden kann. Deswegen sollten die Pulver gemeinsam gepresst werden. In die Form wurde ein Papierstreifen eingebracht und dann die Pulver direkt dort hinein geschüttet. Der Streifen wurde anschließend vorsichtig entfernt, was zu einer sehr leichten Vermischung an der Grenzfläche führte (Target 4). Diese wurde mit einem Spatel noch erhöht um in der Mitte einen mittleren Ausdehnungskoeffizienten vorliegen zu haben. Nach dem Pressen und Sintern war dieses Target in der Mitte zerbrochen. Der Grund hierfür ist ein Schrumpfen des Materials während des Sinterns, welches hauptsächlich auf ein Ausdampfen von aus der Luft aufgenommenem Wasser zurückzuführen ist. Um dies zu verringern, wurden zwei schon einmal gesinterte

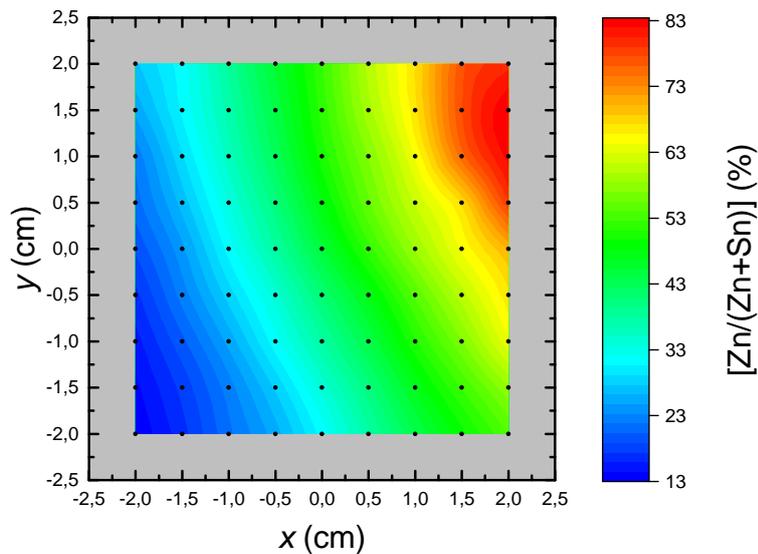


Abbildung 4.9 $[Zn/(Zn+Sn)]$ gemessen mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie. Die schwarzen Punkte kennzeichnen die Messpunkte.

Hälften wieder gemahlen, erneut zusammen gepresst und gesintert. Das Ergebnis war ein stabiles Target mit einer Hälfte aus ZnO und einer aus SnO_2 (Target 5). Es wurde in die PLD Kammer eingebaut und mit 40.000 Pulsen eingesputtert. Dabei entstand auf dem Target eine sehr raue Oberfläche ähnlich der, die zuvor an der Grenzfläche entstanden war, weswegen auch hier von einer Filmzucht abgesehen wurde. Um die Stabilität zu erhöhen wurde der Sinterprozess verändert. Es wurden zum Vergleich zwei Targets hergestellt. Eins wurde bei gleicher Temperatur aber doppelt solange (24 h statt 12 h) und eins bei höherer Temperatur als zuvor ($1400^\circ C$ statt der zuvor meist genutzten $1200^\circ C$) gesintert (Target 6 bzw. 7). Beide Targets wurden eingesputtert und es wurden Dünnschichten auf Corning 1737 Glassubstraten ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) hergestellt⁵. Die Targets zeigten nach den Prozessen keine Auffälligkeiten. Der Film des Targets 6, welches bei gleicher Temperatur aber dafür für 24 Stunden gesintert wurde, hatte eine mittlere quadratische Rauigkeit von 2,8 nm, der von Target 7 zeigte eine mittlere quadratische Rauigkeit von 7,7 nm. Beide Werte sind deutlich kleiner als die des ersten Films von 37 bis 43 nm. Der Film von Target 7 wies zusätzlich zur größeren Rauigkeit eine größere Anzahl von Droplets auf. Deswegen wurde von Target 6 ein Dünnschicht mit Kompositionsgradient auf ein $50 \times 50 \text{ mm}^2$ Corning 1737 Substrat bei einem Sauerstoffdruck von 0,025 mbar hergestellt. Dazu wurden 50.000 Pulse bei einer Frequenz von 8 Hz abgeschieden.

⁵Da diese Filme der Untersuchung der Oberfläche dienten, wurden hier nur 10.000 Pulse bei einer Frequenz von 10 Hz abgeschieden.

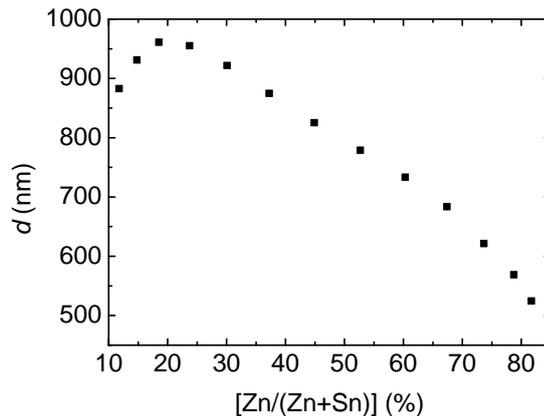


Abbildung 4.10 Die Dicke des Diagonalstreifens bestimmt mittels spektroskopischer Ellipsometrie aufgetragen über der Kationenkomposition.

Die Kationenkomposition, aufgetragen über der Position, ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Im zentralen $4 \times 4 \text{ cm}^2$ Teil der Probe variiert der Zinkanteil zwischen 13 und 83%. Die Oberfläche des Dünnsfilms war deutlich glatter. Insbesondere konnten mit Hilfe des LSM keine Löcher sowie eine drastisch verringerte Anzahl an großen (Höhe $\approx 1 \mu\text{m}$) Droplets gefunden werden. Der zentrale Diagonalstreifen entlang des Kompositionsgradienten wurde wieder herausgesägt und dann in $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Stücke gebrochen.

Mittels spektroskopischer Ellipsometrie wurde von Steffen Richter⁶ und Sofie Bitter die Dicke des Dünnsfilms entlang des Mittelstreifens bestimmt (Abbildung 4.10). Die Dicke nimmt ab einem Zinkanteil von ca. 30% linear mit steigendem Zinkanteil ab. Der derart bestimmte Brechungsindex wurde genutzt, um die Dicke des ersten hergestellten Filmes aus den Schichtdickeninterferenzen in der Transmissionsmessung zu bestimmen. Dazu wurde der hier bestimmte Brechungsindex den zugehörigen Kompositionen zugeordnet (s.o.).

Der spezifische Widerstand wurde analog zur ersten Probe mittels Hall-Effekt in der van-der-Pauw Geometrie bestimmt. Die Abhängigkeit von der Komposition ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Deutlich zu sehen ist, dass der spezifische Widerstand der zinkarmen Seite um mehr als drei Größenordnungen kleiner ist, als bei der ersten Probe. Er nimmt mit zunehmenden Zinkgehalt im Dünnsfilm stetig zu. Die gestrichelte Linie zeigt die Messgrenze des Aufbaus und stellt damit eine untere Grenze der spezifischen Widerstände für Zinkgehalte von über 60% dar. Mit roten Sternen sind drei Werte von Dünnsfilmen dargestellt, welche mit konventioneller PLD bei gleichem Druck aber fester Komposition hergestellt wurden. Der spezifische Widerstand des Films mit mittlerem Zinkanteil (ca. 41%) passt sehr gut zu den gemessenen Werten der CCS Probe, die anderen beiden zeigen einen etwas niedrigeren spezifischen Widerstand. Der Trend ist allerdings deutlich zu erkennen. Für die Teilstücke mit einem spezifischen Widerstand kleiner als $10 \Omega \text{ m}$ konnte

⁶Universität Leipzig

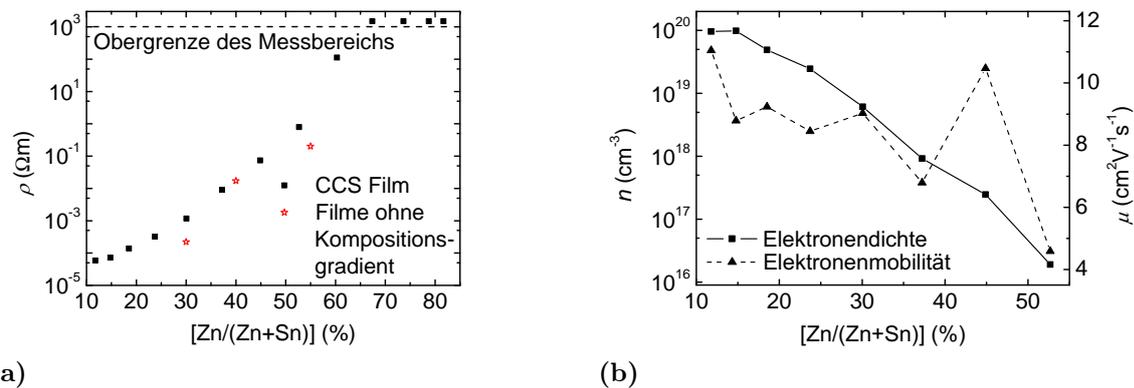


Abbildung 4.11 In (a) ist die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom Zinkanteil dargestellt. Teil (b) zeigt die Elektronendichte n und die Beweglichkeit μ für den Zinkbereich, in denen sie mittels Hall-Effekt bestimmt werden konnten.

der Hall-Koeffizient bestimmt werden. Die daraus berechneten Elektronendichten bzw. -mobilitäten sind in Abbildung 4.11 (b) dargestellt. Die Elektronendichte sinkt systematisch von ca. 10^{20} cm^{-3} auf ca. $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ mit steigendem Zinkanteil. Sie lässt sich also gut über das Kationenverhältnis einstellen. Die Mobilität weist im Gegensatz dazu keinen klaren Trend auf. Die Werte liegen zwischen 4 und $12 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

4.4 Targets zur genauen Untersuchung spezieller Kompositionsbereiche

Ein Kompositionsunterschied von fast acht Prozentpunkten auf einem Probenstück ist für eine erste Untersuchung unproblematisch. So kann man schnell und einfach Informationen über die Oberfläche, den spezifisch elektrischen Widerstand und die Transparenz der Dünnsfilme gewinnen. Dabei ist der Fehler durch Mittelung allerdings beachtlich. Einen kleineren Kompositionsunterschied pro Fläche auf dem Substrat kann man erreichen, indem man entweder den Target-Substrat Abstand erhöht (und ggf. die Substratfläche vergrößert, da sonst nicht mehr der ganze Bereich abgegriffen werden kann), oder indem man die Targethälften derart präpariert, dass sie nicht mehr nur eines der beiden Kationen enthalten, sondern beide in verschiedenen Verhältnissen. Allerdings ist auch hier der Kompositionsbereich, den man mit einer Probe untersuchen kann, kleiner. Ein Vorteil ist, dass die Targets nicht mehr vorgesintert und eingemahlen werden müssen, da sich der Unterschied des geschrumpften Volumens verringert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Target hergestellt, dessen eine Hälfte ein Zink:Zinn Verhältnis von 1:2 besaß, während die andere Hälfte eines von 2:1 hatte. Dies wurde einmal mit vorgesinterten Pulvern (Target 8) und einmal mit nicht vorgesinterten Pulvern realisiert (Target 9). Tatsächlich ist es bei

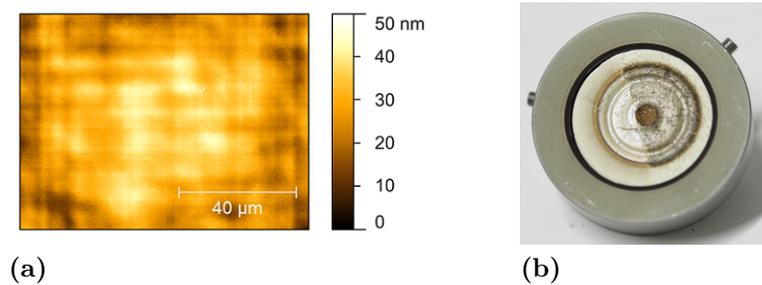


Abbildung 4.12 (a) zeigt die Oberflächenmorphologie des Dünnsfilms E3806 hergestellt von einem Target bestehend aus einer Hälfte ZnO/SnO₂ mit Kationenverhältnis 1:2 und einer Hälfte mit Kationenverhältnis 2:1. Eine Fotografie des zugehörigen Targets nach der Ablation ist in (b) gezeigt.

diesen Kompositionen nicht mehr nötig, schon gesinterte und wieder gemahlene Targets zu verwenden, was einen deutlich geringeren zeitlichen und energetischen Aufwand bedeutet. Target 9 wurde noch einmal bei 1450°C für 10 Stunden gesintert (Target 10), da es noch nicht die für weitere Ablationen notwendige Festigkeit aufwies. Anschließend wurde damit ein Dünnsfilm bei 0,03 mbar Sauerstoff hergestellt. Hierbei wurden 50.000 Pulse bei einer Frequenz von 5 Hz abgeschossen.

Die Oberfläche dieses Dünnsfilms ist deutlich glatter als die des Dünnsfilms hergestellt mit dem Target 6, bestehend aus den binären Hälften. Abbildung 4.12 (a) zeigt eine LSM Aufnahme des Films. Die mittlere quadratische Rauigkeit ist weniger als 5 nm. Man sieht auch deutlich eine Struktur aus Wellen und Tälern. Diese entstehen durch Schwingungen des Gebäudes, die trotz des Antivibrationstischs in das Gerät einkoppeln. Diese geringe Rauigkeit ermöglicht es, die Dünnsfilme für Bauelemente wie Dioden oder Feldeffekttransistoren zu nutzen. Eine Fotografie des zugehörigen Targets nach der Abscheidung ist in Abbildung 4.12 (b) gezeigt.

Die Kationenkomposition des Dünnsfilms, hergestellt mit (dem oben beschriebenen) Target 10, wurde mit EDX gemessen. Sie ist als Falschfarbenbild in Abbildung 4.13 dargestellt. Es ist zu sehen, dass der abgedeckte Kompositionsbereich deutlich kleiner ist als bei den Dünnsfilmen hergestellt von Target 1 und 6. Er reicht von ca. 33% Zink bis ca. 55% Zinkanteil an den Kationen. Es findet auch hier, aus den bereits in diesem Kapitel erläuterten Gründen, kein stöchiometrischer Übertrag vom Target zum Substrat statt.

Der Dünnsfilm wurde wieder in Streifen gesägt und anschließend in ca. 5 × 5 mm² große Stücke gebrochen. Die Komposition auf einem Bruchstück variiert bei diesen Filmen nur noch zwischen ca. einem und drei Prozentpunkten, je nach Position auf dem Dünnsfilm. Das bedeutet, man erhält eine detaillierte Kompositionskarte des Halbleitermaterials. Zur Dickenbestimmung wurden hier wieder die Transmissionsdaten herangezogen. Die Transmissionen der Substrat/Dünnsfilm Stapel ist in Abbildung 4.14 (a) dargestellt. Auch hier ist die Transmission der nicht ganz einen Mikrometer dicken Filme in weiten Teilen des

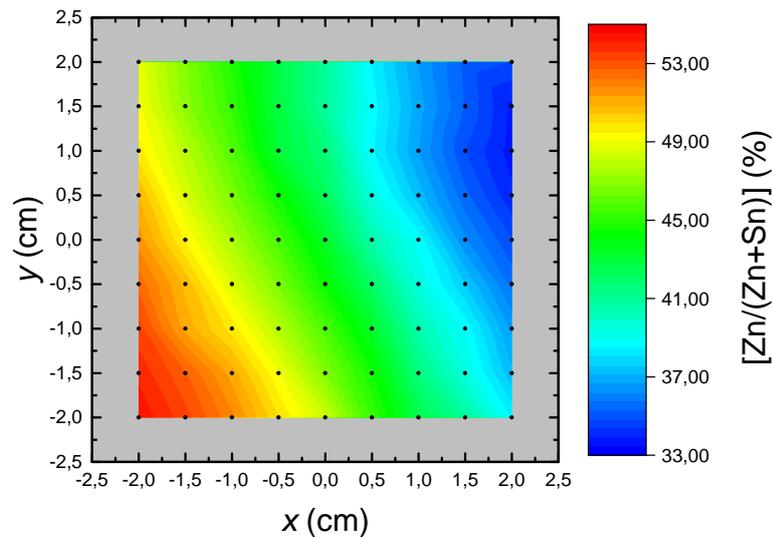


Abbildung 4.13 Falschfarbendarstellung des Zinkanteils an den Kationen im Dünnsfilm hergestellt mit einem Target bestehend aus einer Hälfte mit $[Zn]:[Sn]=1:2$ und der anderen Hälfte $[Zn]:[Sn]=2:1$.

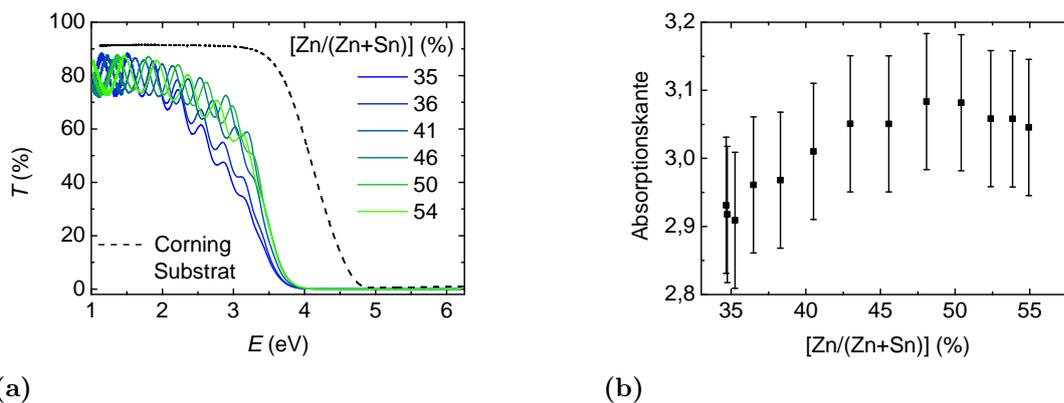


Abbildung 4.14 Darstellung der Transmission (a) und der aus der Absorption berechneten Absorptionskanten (b) in Abhängigkeit vom Zinkanteil an den Kationen.

sichtbaren Bereichs zwischen 70 und 80%. Das Einsetzen der Absorption ist nur sehr schwach abhängig vom genauen Kationenverhältnis in diesem Kompositionsbereich. Die aus den Absorptionskoeffizienten bestimmten Absorptionskanten sind in Abbildung 4.14 (b) gezeigt. Die großen Fehler von ca. 100 meV sollen hier wieder darauf hinweisen, dass diese Methode zur Bestimmung der Absorptionskante sehr ungenau ist und nur einen ersten Eindruck geben soll. Alle Werte liegen zwischen 2,9 und 3,1 eV. In Abbildung 4.15 (a) sind diese Werte im Vergleich mit denen dargestellt, welche für den Dünnsfilm, hergestellt mit Target 1, bestimmt wurden. Die Übereinstimmung für diesen mittleren Kompositionsbereich ist sehr gut.

Hall-Effekt Messungen wurden wieder in der van-der-Pauw Geometrie an den Teil-

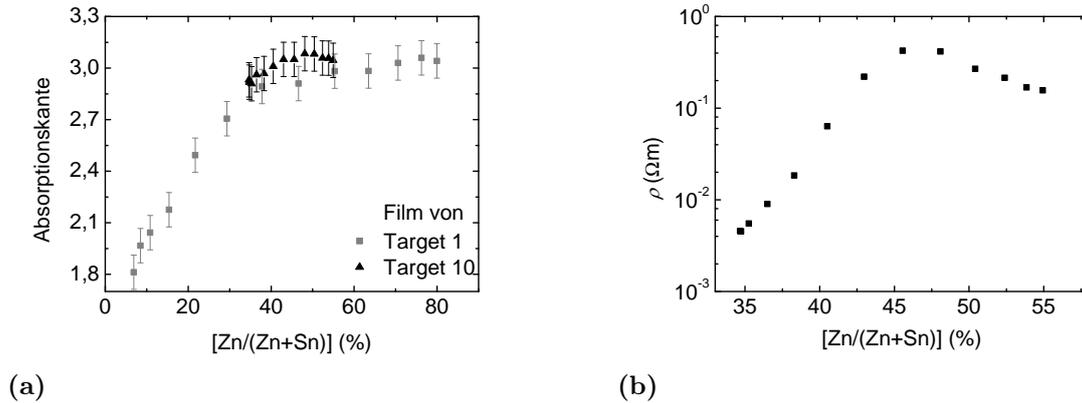


Abbildung 4.15 Vergleich der bestimmten Absorptionskanten für die Dünnsfilme hergestellt mit Hilfe von Target 1 und Target 10. Teilabbildung (b) zeigt den spezifischen Widerstand in Abhängigkeit von der Komposition des Dünnsfilms hergestellt mit Target 10.

stücken vorgenommen. Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands vom Zinkgehalt ist in Abbildung 4.15 (b) abgebildet. Interessant ist, dass dieser nicht mehr monoton mit steigendem Zinkgehalt zunimmt. Er weist stattdessen ein lokales Maximum bei ca. 47% Zinkanteil an den Kationen auf. Der relative Unterschied im spezifischen Widerstand zwischen Teilen mit 35% bzw. 45% Zinkanteil beträgt ca. zwei Größenordnungen und ist damit deutlich größer als der relative Unterschied zwischen Teilen des Films mit 45% bzw. 55% Zinkanteil. Dort beträgt er nur einen Faktor von ca. zwei. Hier spielen also vermutlich zwei Effekte eine Rolle: die Komposition und die Position auf der Probe. Zusätzlich weisen die gemessenen Hall-Koeffizienten im Bereich des Widerstandsmaximums bei 48% bzw. bei 50,5% Zinkanteil an den Kationen Schwankungen in den Vorzeichen innerhalb einer Messung auf und können deswegen nicht genutzt werden um Elektronendichte und -mobilität zu bestimmen. Für die anderen Kompositionen sind beide Größen in Abbildung 4.16 (a) dargestellt. Die Ladungsträgerdichte nimmt mit zunehmenden Zinkanteil von 2×10^{18} auf $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ab. Die Hallmobilität weist auch hier keinen klaren Trend auf, sondern liegt immer zwischen 4 und $8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Abbildung 4.16 (b) ist eine Übersicht der spezifischen Widerstände in Abhängigkeit vom Zinkanteil von allen drei hier beschriebenen Dünnsfilmen. Die spezifischen Widerstände der Filme von Target 6 und Target 10 sind im gleichen Kompositionsbereich gleich (minimale Unterschiede können durch die minimal verschiedenen Sauerstoffdrücke während der Herstellung erklärt werden: 0,025 bzw. 0,03 mbar). Im Gegensatz dazu ist der spezifischen Widerstand des Films von Target 1 deutlich größer und zeigt eine nur sehr geringe Abhängigkeit von der Komposition. Auch stimmen die gemessenen Werte gut mit den spezifischen Widerständen von Dünnsfilmen ohne Kompositionsgradient überein.

Um das Maximum im Widerstand im Dünnsfilm, hergestellt mit Target 10, zu verstehen,

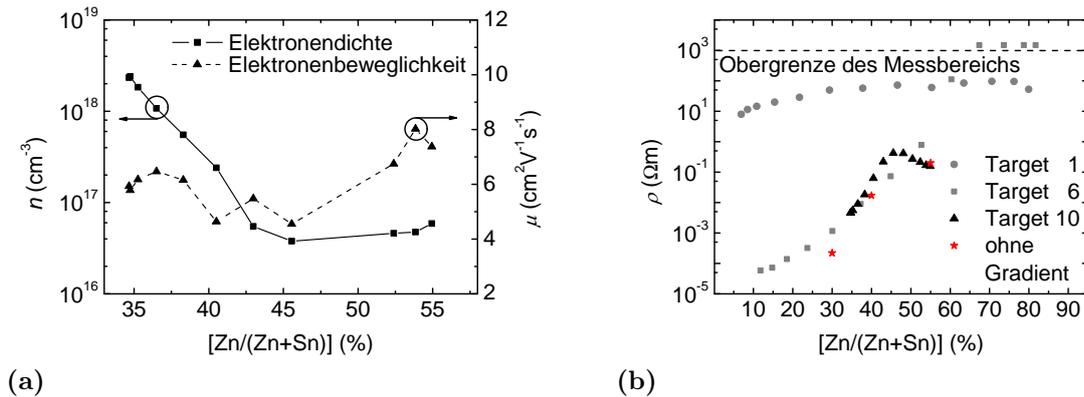


Abbildung 4.16 In (a) sind die Elektronendichte sowie die Elektronenmobilität in Abhängigkeit vom Zinkanteil des Dünnschicht hergestellt mit Target 10 gezeigt. Teilabbildung (b) ist eine Übersicht der spezifischen Widerstände aller hergestellten Dünnschichten mit Gradient sowie drei Werten von Filmen hergestellt mit konventioneller PLD.

wurde eine ZTO Probe ohne Kompositionsgradient unter sonst gleichen Wachstumsbedingungen mit einem konventionellem Target gezüchtet. Diese wurde auf laterale Variationen im spezifischen Widerstand untersucht um herauszufinden, ob die Position auf der Probe einen Einfluss auf die Filmeigenschaften hat. Dies ist nicht ausgeschlossen, da die Teilchen bei der gepulsten Laserabscheidung nicht überall mit der gleichen Energie auf dem Substrat auftreffen. Letztere hängt vom Abstand zu dem Punkt ab, der auf dem Substrat dem Laserauftreffpunkt auf dem Target gegenüber liegt. Auch die Teilchenanzahl, die am Substrat ankommt, hängt stark davon ab (siehe auch Abschnitt 3.1). Mittels EDX wurde festgestellt, dass es tatsächlich keinen Gradienten in der Komposition gibt. Der Zinkanteil an den Kationen beträgt in der gesamten Probe 24%. Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Position auf dem Dünnschicht entlang der Diagonale ist in Abbildung 4.17 (a) dargestellt. Eine deutliche Abhängigkeit ist erkennbar. In der Mitte des Dünnschicht ist der spezifische Widerstand ca. eine Größenordnung größer, als am Rand. Auch die aus den Transmissionspektren bestimmte Filmdicke ist in der Mitte größer als am Rand. Dies ist in Abbildung 4.17 (b) gezeigt. Dort ist die Dicke in Abhängigkeit von der Position entlang der Diagonalen des Films gezeigt. Diese Positionsabhängigkeit erklärt das Widerstandsmaximum des Dünnschicht, gezüchtet mit Target 10. Dieses befindet sich nicht in der Mitte, weil der Effekt der Positionsabhängigkeit dort überlagert ist mit der Kompositionsabhängigkeit. Eine solche Abhängigkeit ist allerdings für die Filme, hergestellt mit Target 1 und 6, nicht erkennbar. Dies liegt wahrscheinlich an den höheren Werten des spezifischen Widerstands (insbesondere bei dem Film, gezüchtet mit Target 1). Der Film, hergestellt mit Target 6, lässt dies nur schwer bzw. gar nicht erkennen, weil der gesamte spezifische Widerstand auf der einen Probeseite derart hoch ist, dass die Verringerung zum Rand hin keine Rolle spielt. Um den genauen verantwortlichen Mechanismus herauszufinden,

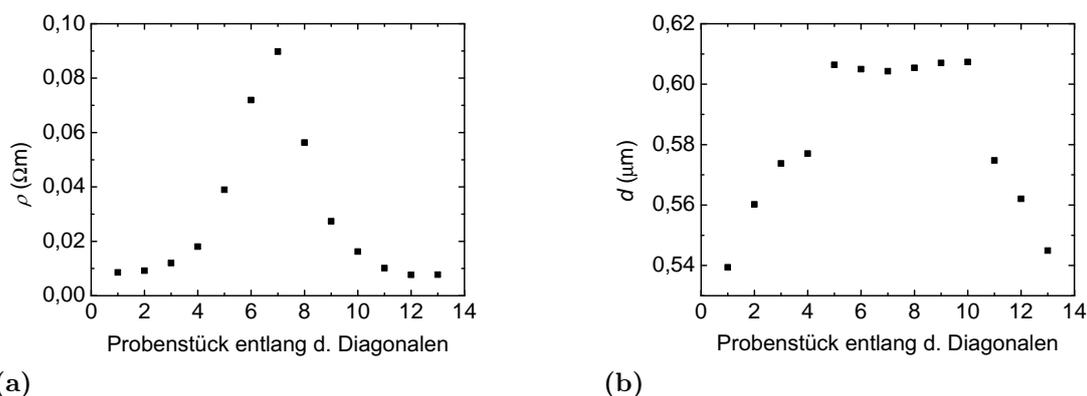


Abbildung 4.17 Spezifischer Widerstand (a) und Filmdicke (b) der Teilstücke des Diagonalstreifens eines Dünnsfilms hergestellt mit einem konventionellem Target in einem CCS Prozess.

sind an dieser Stelle weitere Messungen notwendig, welche in zukünftigen Untersuchungen stattfinden sollen. Eine Variation des Drucks, des Target-Substrat Abstands und der Querverschiebung würden hier ein tieferes Verständnis ermöglichen. Angemerkt sei nur, dass dieser Effekt reproduzierbar bei Filmen mit nicht zu großem spezifischen Widerstand ($\rho \lesssim 1 \Omega\text{m}$) auftritt.

4.5 Einordnung in die Literatur und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Abhängigkeit der Filmeigenschaften (spezifischer Widerstand, Elektronendichte, Elektronenmobilität, Transmission und eine Abschätzung der Absorptionskante) von der Kationenkomposition dargelegt. Dazu wurde die Methode der gepulsten Laserabscheidung zur Erzeugung eines lateralen, kontinuierlichen Kompositionsgradienten genutzt. Es konnte gezeigt werden, dass diese Methode, welche bisher nur zur Untersuchung kristalliner Halbleiterdünnsfilme genutzt wurde, auch für die Untersuchung von amorphen Halbleiterdünnsfilmen genutzt werden kann. Dies macht die Herstellung vieler Einzeltargets für die Kompositionsuntersuchung obsolet. So wurden Kationenabhängigkeiten der Eigenschaften von ZTO Dünnsfilmen in der Literatur bisher immer nur durch wenige diskrete Verhältnisse realisiert [11, 12, 29, 39, 89, 94, 141–143]. Neben einem eindimensionalen Gradienten ist es auch möglich, mehrdimensionale Kompositionsgradienten in Dünnsfilmen zu erzeugen. Dazu werden an Stelle von zwei Targethälften mehrere Targetsegmente benötigt.

Die Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit gezüchteten Filme erweitert die Möglichkeit der Einstellung der Filmeigenschaften durch den Herstellungsdruck in der PLD Kammer um die Möglichkeit der Einstellung der Filmeigenschaften durch die Komposition. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn es nicht möglich ist, große Änderun-

gen an den Züchtungsbedingungen vorzunehmen. Nicht alle Züchtungsmethoden erlauben derart viele freie Parameter wie die gepulste Laserabscheidung. Dies gilt insbesondere bei chemischen Methoden. Dies sind allerdings im Gegensatz zur PLD Züchtungsmethoden, welche auch großflächig angewendet werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur eine Abscheidemethode genutzt, welche auch für großflächige Anwendungen geeignet ist. Hierbei handelt es sich um die Kathodenzerstäubung. Die damit hergestellten Bauelemente werden in Abschnitt 7 behandelt.

Da die Züchtung bei Raumtemperatur eine starke Diffusion der Teilchen auf dem Substrat während der Abscheidung verhindert, entspricht die Kationenverteilung im Film sehr gut der Verteilung der ankommenden Teilchen. Damit ergibt sich eine einfache Möglichkeit für die experimentelle Überprüfung der Teilchenverteilung während der Abscheidung im PLD Prozess [16, 127].

5 Schottky-Dioden

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung von Schottky-Dioden auf ZTO. An den sperrenden Metall-Halbleiter Kontakten wurde außerdem Raumladungszonenspektroskopie durchgeführt, um Defektzustände im Halbleiter zu untersuchen. Ein Großteil der Ergebnisse ist zusammengefasst in [E3] zu finden. Die Strom-Spannungs-Messungen des Vergleichs der verschiedenen Schottky-Metalle wurden von Clemens Petersen im Rahmen seiner *Besonderen Lernleistung* vorgenommen.

5.1 Auswahl des Schottky-Metalls und des Aufbaus des Bauelements

Um einen gut sperrenden Kontakt auf einem n -Typ Halbleiter herzustellen, benötigt man nach der Schottky-Mott Theorie Metalle mit einer möglichst hohen Austrittsarbeit (s. Kap. 2.2.1). Typische Vertreter und die zugehörigen Austrittsarbeiten sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Allerdings werden die Diodeneigenschaften auch noch durch andere Größen beeinflusst. Insbesondere die Grenzfläche spielt eine wichtige Rolle, da dort immer Defektzustände vorhanden sind. Diese entstehen durch ungesättigte Bindungen an der Halbleiteroberfläche, organische Moleküle, welche sich aus der Umgebungsluft angelagert haben, aber auch durch Zustandsausläufer der Metallzustände in die Bandlücke des Halbleiters [144, 145]. Ist die Anzahl der Grenzflächenzustände sehr hoch, so beeinflussen sie die Schottky-Barrierenbildung signifikant. Bei nicht zu hohen Dichten kann das Quasiferminiveau durch eine äußere Spannung an der Oberfläche bewegt werden, bei zu großen Defektdichten wird das Fermi-niveau an die Oberflächenzustände angeheftet [145, 146].

Tabelle 5.1 Austrittsarbeiten für verschiedene Metalle entnommen aus [31].

Metall	Austrittsarbeit W_m (eV)
Magnesium	3,66
Aluminium	4,2
Zink	4,3
Niob	4,3
Quecksilber	4,49
Silber	4,7
Gold	4,8
Nickel	4,9
Palladium	5,0
Platin	5,3

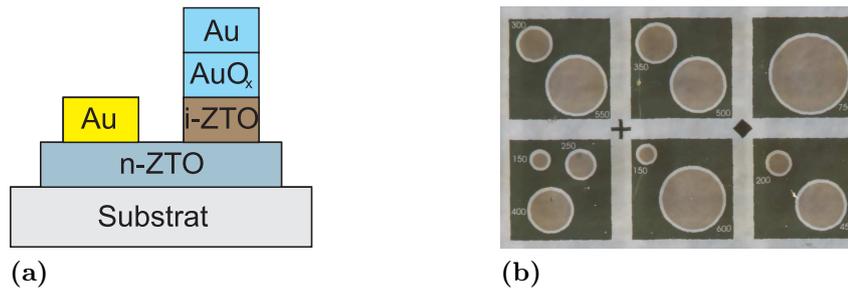


Abbildung 5.1 Schematische Darstellung des Aufbaus der Schottky-Dioden (a). Der linke Goldkontakt stellt den ohmschen Kontakt dar, während der Schichtstapel rechts den Schottky-Kontakt erzeugt. Der Abstand zwischen beiden Kontakten beträgt $30\ \mu\text{m}$. Teilabbildung (b) ist eine Fotografie einer Probe. Zu sehen sind zwölf Dioden (Kreise) mit Durchmessern zwischen 150 und $750\ \mu\text{m}$. Die dunklen Quadrate sind die ohmschen Kontakte.

Deswegen ist es notwendig, dass die Dioden eine möglichst defektarme Grenzfläche besitzen. Bei oxidischen Halbleitern spielt die Sauerstoffsättigung der Halbleiteroberfläche eine wichtige Rolle. Insbesondere unterkoordinierte Metallionen können Defektzustände erzeugen und zum Beispiel für eine Elektronenanreicherung an der Oberfläche sorgen [147–155]. Es existieren verschiedene Ansätze, um die Elektronenakkumulation an der Grenzfläche zu verhindern und ein beeinflussbar sperrendes Verhalten zu erzeugen. Eine ist das Einbringen einer nichtleitenden Schicht an der Halbleiteroberfläche, andere sind die Vorbehandlung der Grenzfläche oder die Nutzung spezieller Abscheidebedingungen beim Aufbringen des Schottky-Kontakt-Metalls. Letzteres bedeutet zumeist, dass die Schottky-Kontakte in einer reaktiven Sauerstoffumgebung aufgebracht werden. Eine Oberflächenvorbehandlung ist mit einem Sauerstoffplasma möglich. Als isolierende Schichten bieten sich undotierte, nichtleitende Schichten aus demselben Halbleitermaterial an. Alle im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Schottky-Kontakte wurden mittels reaktiver Kathodenzerstäubung hergestellt. Um die Leckströme weiter zu verringern, wurden zwei verschiedene isolierende Schichten an der Grenzfläche getestet. Beide bestehen ebenfalls aus ZTO und sind wenige Nanometer dick. Eine schematische Darstellung der Probengeometrie ist in Abbildung 5.1 (a) skizziert. Auf die auf Glas abgeschiedenen n-leitenden ZTO Dünnschichten wurden nebeneinander sowohl die ohmschen Kontakte als auch die Schottky-Kontakte platziert. Die Strukturierung wurde durch Fotolithografie erzeugt. Die ohmschen Kontakte wurden durch Gold realisiert. Sie wurden in reiner Argonatmosphäre durch Kathodenzerstäubung hergestellt. Auf sie wird später in diesem Kapitel eingegangen. Die Schottky-Dioden bestanden insgesamt aus drei Schichten. Die erste ist die semi-isolierende Schicht, dann die Metallschicht in die bei der Züchtung noch Sauerstoff eingebaut wurde (dazu wurde ein Gasgemisch aus 50% Sauerstoff und 50% Argon genutzt, s. Abschnitt 3.2) und dann eine reine Metallschicht als Äquipotentialfläche [51]. In 5.1(b) ist eine Fotografie eines Probenteils mit zwölf Dioden verschiedener Durchmesser zu sehen. In Abbildung 5.2 ist

die typische Kennlinie einer Platin Schottky-Diode ohne semi-isolierende Schicht verglichen mit den Kennlinien zweier Platin Schottky-Dioden mit semi-isolierender Schicht. Das Potential U wurde bei den Messungen an den Schottky-Kontakt angelegt¹. Die beiden *i*-Schichten, hergestellt bei 0,005 und 0,05 mbar O_2 , haben einen hohen spezifischen Widerstand ($\rho > 10^4 \Omega m$, siehe Abschnitt 2.4.1). Der Einfluss des Sauerstoffdrucks während der Züchtung der intrinsischen ZTO Schicht auf die Kennlinie ist deutlich zu sehen. Im Rückwärtsbereich ($U < 0 V$) sollte die Stromdichte möglichst gering sein, sie wird auch als Leckstromdichte (bzw. der zugehörige Strom als Leckstrom) bezeichnet. Der Bereich der positiven Spannungen wird als Vorwärtsrichtung bezeichnet. Die durchgezogene Linie zeigt die Stromdichte bei der Messrichtung von positiven zu negativen Spannungen, die gestrichelte Linie die Messrichtung von negativen zu positiven Spannungen.

Die bei höheren Druck (0,05 mbar O_2) gezüchtete *i*-Schicht führt zu einer deutlichen Verringerung der Leckstromdichte und damit zu einem erhöhten Sperrverhältnis. Im Vergleich dazu führt die bei 0,005 mbar O_2 gezüchtete *i*-Schicht zu einer Erhöhung des Leckstroms. Da die *n*-leitenden Schichten bei Drücken zwischen diesen beiden Werten gezüchtet werden (0,03 – 0,04 mbar O_2), sind die *i*-Schichten also unter sauerstoffarmen bzw. sauerstoffreichen Bedingungen gezüchtet worden. Die sauerstoffarmen Bedingungen erzeugen also vermutlich mehr Störstellen an der Oberfläche, während die sauerstoffreichen ihre Anzahl verringert. Hier kann allerdings auch noch die Teilchenenergie eine Rolle spielen, welche bei den höheren Drücken etwas geringer ist, wodurch die am Film ankommenden Teilchen weniger Schaden anrichten können. Um dies zu prüfen, könnte man die *i*-Schicht in anderen Prozessgasen abscheiden, was im Rahmen dieser Arbeit aber nicht gemacht wurde. Der Unterschied der aus Transmissionsmessungen bestimmten Absorptionskanten von ca. 2 bzw. 2,8 eV für 0,005 bzw. 0,05 mbar O_2 lässt ebenfalls auf einen höheren Leckstrom schließen: die kleinere Absorptionskante der bei 0,005 mbar O_2 hergestellten *i*-Schicht indiziert einen größeren Valenzbandausläufer in der verbotenen Zone. Möglicherweise können Elektronen über diese Zustände in den Halbleiter fließen, ohne die Barriere überwinden zu müssen. Sowohl die *i*-Schicht, welche bei einem höheren Sauerstoffdruck als die *n*-leitenden Schichten abgeschieden wurde, als auch der durch die reaktive Kathodenzerstäubung eingebrachte Sauerstoff sorgen vermutlich für eine Verbesserung der Grenzfläche in Hinsicht auf die Defektdichte. Weitere Informationen zum Einfluss des Sauerstoffgehalts während der Kathodenzerstäubung auf die Schottky-Kontakt Eigenschaften finden sich in Referenz [E4]. Die in Abbildung 5.3 (a) dargestellten Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken sind die arithmetischen Mittel über jeweils k Schottky-Dioden (mit *i*-Schicht, hergestellt bei 0,05 mbar O_2) auf Dünnschichten mit verschiedenen freien Elektronendichten zwischen $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die Abtastrichtung der Spannung der dargestellten Kenn-

¹Dies wurde bei allen im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Dioden derart gehandhabt.

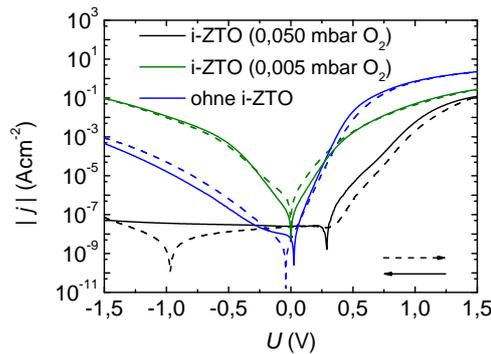


Abbildung 5.2 Vergleich der Kennlinien von Platin Schottky-Kontakten auf einer Probe. Eine Diode hat keine semi-isolierende ZTO Schicht. Die anderen beiden besitzen eine derartige Schicht, hergestellt bei 0,05 bzw. 0,005 mbar O_2 . Beide i-Schichten weisen einen spezifischen Widerstand $\rho > 10^4 \Omega\text{m}$ auf.

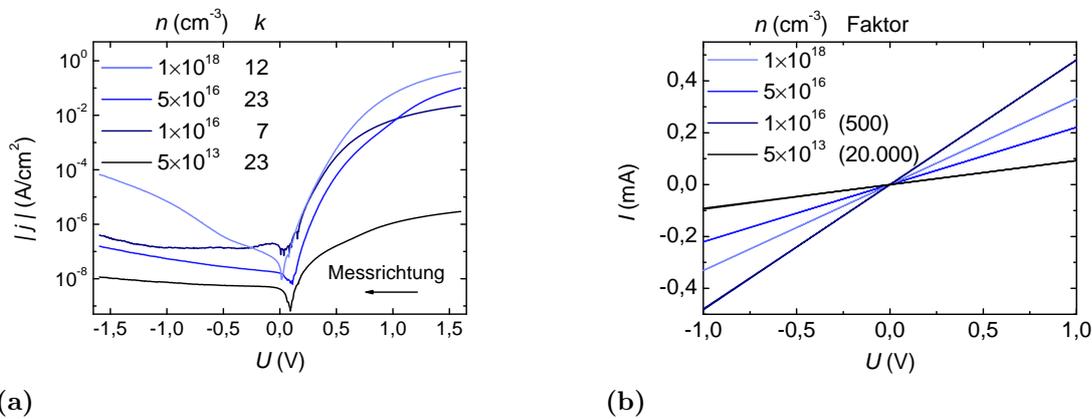


Abbildung 5.3 (a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von Gold Schottky-Dioden auf ZTO Dünnschichten mit verschiedenen Elektronendichten. Die gezeigten Charakteristiken sind logarithmisch arithmetisch gemittelt über k Einzeldioden auf einer Probe. Teilabbildung (b) zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien zwischen zwei ohmschen Goldkontakten aufgebracht durch Kathodenzerstäubung in Argonatmosphäre. Zur besseren Erkennbarkeit wurden die Kennlinien zum Teil mit einem Faktor multipliziert.

linien ist von positiven zu negativen Spannungen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Serienwiderstand der Dioden, welcher den Stromtransport bei großen Vorwärtsstromdichten dominiert, durch den Filmwiderstand bestimmt wird, da alle Dünnschichten eine nahezu identische Elektronenbeweglichkeit aufweisen und die verschiedenen Elektronendichten deswegen die verschiedenen spezifischen Widerstände der Filme repräsentieren. Die Leckströme sind bis zu einer Elektronendichte von $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ nahezu spannungsunabhängig. Bei $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ zeigen sie einen klaren exponentiellen Anstieg mit steigender Rückwärts-Spannung, was für einen durch Tunneln dominierten Strom spricht. Herauszustellen ist an dieser Stelle, dass es die intrinsische undotierte ZTO Schicht in Kombination mit der reaktiven Kathodenzerstäubung ermöglicht, für einen weiten Bereich an Elektronendichten, sperrende Schottky-Kontakte auf ZTO Dünnschichten herzustellen. In Abbildung 5.3 (b) sind die Kennlinien, gemessen zwischen zwei Goldkontakten, für alle zugehörigen Dünnschichten

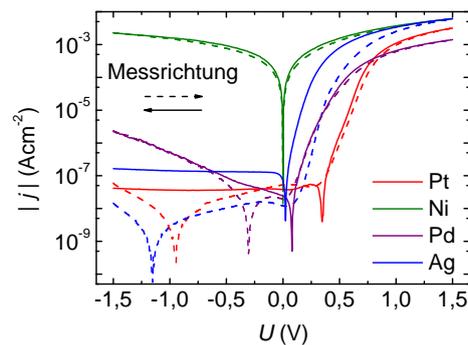


Abbildung 5.4 Schottky-Dioden bestehend aus verschiedenen Schottky Metallen hergestellt auf Bruchstücken ein und desselben Dünnsfilms. Der Dünnsfilm hat eine Elektronendichte von ca. 10^{16} cm^{-3} .

me dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass der Strom linear von der Spannung abhängt. Die durch nicht-reaktive Kathodenzerstäubung hergestellten Goldkontakte erzeugen also ohmsche Kontakte auf den ZTO Filmen im gezeigten Elektronendichtebereich.

Da die Austrittsarbeit, wie oben schon erwähnt, nicht das einzige Kriterium für gute Schottky Kontakte ist, sondern Grenzflächenzustände eine sehr wichtige Rolle spielen, wurden neben Gold noch verschiedene andere Metalle mit verhältnismäßig großer Austrittsarbeit genutzt, um Schottky-Kontakte herzustellen: Silber, Nickel, Palladium und Platin. Weisen die Schottky-Barrierenhöhen einen Trend in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit auf, so spielen Grenzflächendefekte für diese Dioden nur eine untergeordnete Rolle. Ist dies nicht der Fall, so soll aus den erhobenen Daten das Metall, welches die „besten“ Schottky-Dioden erzeugt, ausgewählt werden. Alle für den Vergleich genutzten Dioden haben denselben Aufbau (siehe Abbildung 5.1) und sind auf je einem Viertel eines Dünnsfilmes hergestellt worden, der eine Elektronendichte von $n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ aufweist. Typische Stromdichte-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Hier ist deutlich zu sehen, dass die Austrittsarbeit nicht das einzige Kriterium für eine große Barrierenhöhe ist. Trotz ähnlicher Austrittsarbeit weichen zum Beispiel die Kennlinien der Ni- und Pd-Kontakte deutlich voneinander ab. Nickel erzeugt trotz einer höheren Austrittsarbeit als Gold auch in reaktiver Atmosphäre während des Abscheidungsprozesses keine sperrenden Kontakte. Silberkontakte weisen eine sehr große Hysterese auf, was sie ebenso ungeeignet für potentielle Anwendungen macht². Die Palladiumkontakte zeigen keinen exponentiellen Anstieg im positiven Spannungsbereich. Dies weist darauf hin, dass viele Nichtidealitäten den Stromtransport beeinflussen. Die Schottky-Kontakte aus Platin hingegen zeigen sowohl eine nur marginale Hysterese, als auch einen exponentiellen Anstieg über mehrere Größenordnungen des Stromes im positiven Spannungsbereich. Aus diesem

²Hier ist insbesondere die Anwendung als Gate-Elektrode in Feldeffekttransistoren gemeint. Da die Anschaltspannung derselben bei großer Hysterese stark von der Schaltrichtung abhängen würde, sind Schottky-Dioden mit großer Hysterese ungeeignet.

Grund wird Platin in dieser Arbeit das Metall der Wahl sein, um sperrende Schottky-Kontakte auf ZTO herzustellen und zu untersuchen.

5.2 Platin Schottky-Kontakte auf ZTO

In diesem Kapitel werden Platin Kontakte auf ZTO eingehend diskutiert. Schwerpunkte bilden der Stromtransportmechanismus durch den Schottky-Kontakt sowie die Untersuchung von Defektniveaus im Halbleitermaterial. Dabei werden vergleichend immer Platin Schottky-Kontakte mit einer intrinsischen, undotierten Schicht an der Grenzfläche und solche ohne eine derartige Schicht betrachtet. Ziel ist es hierbei unter anderem herauszufinden, ob eine derartige Schicht in potentiellen Anwendungen Probleme verursachen könnte. Dies wäre zum Beispiel das Erzeugen tief liegender Defektniveaus, welche die Beweglichkeit der Ladungsträger verringern können. Um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden beide Diodentypen auf Bruchstücken von ein und demselben ZTO Dünnschicht hergestellt. Mittels Hall-Effekt-Messungen wurde die Elektronendichte und die Elektronenbeweglichkeit ermittelt ($n \approx 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $\mu \approx 6 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Auf den Teilstücken befanden sich jeweils 15-20 Einzeldioden mit unterschiedlichen Flächen (vgl. Abbildung 5.1 (b)).

5.2.1 Untersuchung des Stromtransports durch Platin Schottky-Kontakte

Wie in Abschnitt 2.2.1 dargelegt, gibt es verschiedene Mechanismen für den Stromtransport durch einen Schottky-Kontakt. Mittels Messung der Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungs-Charakteristiken (welche später in diesem Abschnitt ausführlich diskutiert werden), erhält man Informationen über den potentiellen Transportmechanismus. Da der Sättigungsstrom für beide Strukturen, mit und ohne undotierte ZTO Schicht, eine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, wurde auf thermionische Emission als wahrscheinlichster Stromtransportmechanismus geschlossen. Alle Kennlinien wurden im positiven Spannungsbereich angepasst. Dies erfolgte numerisch, da sich das Modell nur mit einer impliziten Gleichung beschreiben lässt:

$$j = A^* T^2 \exp\left(\frac{-\phi_B}{k_B T}\right) \left[\exp\left(e \frac{U - R_s I}{\eta k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{U - R_s I}{A R_p} + \frac{I_C}{A}. \quad (5.1)$$

Hierbei wurde das in Kapitel 2.2.1 diskutierte Ersatzschaltbild zu Grunde gelegt. Die effektive Masse m^* (enthalten in der Richardson-Konstante A^*) ist für die genutzten Filme nicht bekannt und wurde deswegen mit Hilfe von Literaturdaten abgeschätzt. Young *et al.* ermittelten mit Hilfe einer ballistischen Transporttheorie für den kristallinen Halbleiter Zn_2SnO_4 Werte zwischen $0.16 m_e$ und $0.26 m_e$ [156]. Typischerweise ist die effektive

Masse in amorphen oxidischen Halbleitern etwas größer als in den zugehörigen kristallinen Halbleitern. So ist sie zum Beispiel im amorphen Indium-Gallium-Zink-Oxid $0.34 m_e$ während sie im zugehörigen kristallinen Film $m^*=0,28 m_e$ ist. Diese, nur leichte Vergrößerung in der amorphen Phase, liegt in der Natur des Leitungsbandminimums, welches aus den Zuständen der sphärischen s-Orbitale der Kationen gebildet wird. Durch ihre Kugelsymmetrie sind sie unempfindlich gegenüber Bindungswinkeländerungen, welche in amorphen Materialien häufig auftreten³. Die effektive Masse wurde aus diesen Gründen für die hier genutzten Filme auf $0,3 m_e$ abgeschätzt. Für die Bestimmung der effektiven Barrierenhöhe und des Idealitätsfaktors ist diese Abschätzung prinzipiell hinreichend, da die effektive Masse nur ein linearer Faktor im Modell der thermionischen Emission ist. Die Barrierenhöhe ϕ_B sowie η beeinflussen den Stromfluss hingegen exponentiell.

Insbesondere die Schottky-Dioden ohne undotierte Grenzflächenschicht zeigen eine signifikante Abweichung vom Modell der thermionischen Emission bei negativen Spannungen am Schottky-Kontakt. Dies bedeutet, dass neben der thermionischen Emission mindestens ein weiterer Transportmechanismus den Stromtransport beeinflusst. Zum Anpassen wurde die von Daniel Splith⁴ in Matlab geschriebene Software *Auswertung* genutzt. Eine kurze Beschreibung des Programmes befindet sich in Abschnitt 3.8. Eine typische, mit dem Modell der thermionischen Emission angepasste Kennlinie ist für beide hier betrachteten Kontaktgeometrien in Abbildung 5.5 dargestellt. Deutlich zu sehen ist der Unterschied zwischen gemessener und angepasster Kennlinie im negativen Spannungsbereich. Nach dem Modell müsste der Strom im negativen Spannungsbereich um bis zu drei Größenordnungen kleiner sein. Hier wird deutlich, welchen Einfluss die undotierte ZTO Schicht an der Grenzfläche hat. Auch im positiven Spannungsbereich überschätzt die angepasste Kennlinie den gemessenen Strom im Bereich zwischen dem exponentiellen Anstieg und dem Einsetzen des Serienwiderstandes. Dies ist ein Phänomen, was für nichtideale Schottky-Dioden beobachtet wird. Dies kann mit dem Modell von Osvald *et al.* erklärt werden, welches im Grundlagenteil beschrieben ist [67]. Da der exponentielle Teil der Kennlinie die Barriere und den Idealitätsfaktor beschreibt, wurde auf das Anpassen der Kennlinien mit dem sehr rechenaufwendigen Modell von Osvald verzichtet. Die Schottky-Diode mit intrinsischer, undotierter ZTO Schicht lässt sich dagegen sehr gut mit dem Modell der thermionischen Emission (Abbildung 5.5 (b)) anpassen. Die Verteilung der Sperrverhältnisse bei $\pm 1,5 \text{ V}$ ist für beide Diodentypen in Abbildung 5.6 (a) in einem Histogramm dargestellt. Die Dioden ohne undotierte, intrinsische ZTO Schicht weisen eine breite Verteilung der Sperrverhältnisse zwischen 2 und 4,5 Größenordnungen auf. Ein Maximalwert von 30.000 wurde gemessen. Die Verteilung ist deutlich schmaler für die

³In kovalent gebundenen Materialien wie Silizium führen kleine Änderung in den Bindungswinkeln zu großen Unordnungen und damit großen Veränderungen der effektiven Masse.

⁴Universität Leipzig

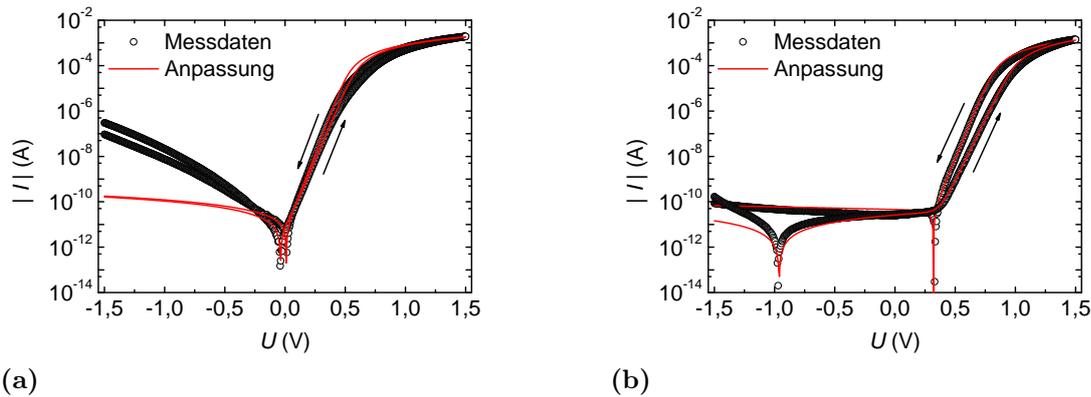


Abbildung 5.5 Darstellung einer typischen Strom-Spannungs-Kennlinie für die Schottky-Dioden ohne (a) und mit (b) intrinsischer, undotierter ZTO Schicht. Beide wurden im positiven Spannungsbereich mit dem Modell der thermionischen Emission angepasst (rote Linie). Deutlich zu sehen ist, dass die Anpassung (insbesondere auch im negativen Spannungsbereich) der Kennlinie der Diode mit intrinsischer ZTO Schicht viel besser mit der gemessenen Kennlinie übereinstimmt.

Dioden mit intrinsischer, undotierter ZTO Schicht. Zudem ist sie um den Wert von ca. sieben Größenordnungen arrangiert. Hier wurde ein maximales Sperrverhältnis von $2,9 \times 10^7$ gefunden. Diese drei Größenordnungen Unterschied lassen sich durch die Verringerung des Leckstromes bei negativen Spannungen erklären. Wie auch in Abbildung 5.5 gut zu sehen ist, wird der Strom in Vorwärtsrichtung vom Widerstand des ZTO Films dominiert und ist daher für beide Diodentypen ungefähr gleich groß, da sie auf demselben Film hergestellt wurden. Aus der Anpassung der Kennlinien mit dem Modell der thermionischen Emission wurden die effektiven Barrierenhöhen und die Idealitätsfaktoren ermittelt. Typischerweise werden die Barrierenhöhen in Abhängigkeit von den Idealitätsfaktoren dargestellt. Diese Darstellung ist in Abbildung 5.6 (b) zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die effektiven Barrierenhöhen nicht signifikant von der Abtastrichtung der Strom-Spannungs-Charakteristik abhängen. Die Dioden ohne intrinsische Schicht weisen effektive Barrierenhöhen zwischen 0,8 und 0,9 eV auf, während die Dioden mit undotierter ZTO Schicht effektive Barrierenhöhen zwischen 1 und 1,2 eV zeigen. Deutlich zu sehen ist, dass die Idealitätsfaktoren stark von der Abtastrichtung abhängen. Die Kontakte mit intrinsischer ZTO Schicht zeigen einen deutlichen Unterschied von ca. 0,3 bis 0,4. Ohne undotierte Schicht ist der Unterschied mit 0,1 bis 0,15 kleiner. Um dieses Phänomen zu verstehen, wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Integrationszeiten durchgeführt. In Abbildung 5.7 (a) ist der positive Spannungsbereich der Diodencharakteristiken für verschiedene Integrationszeiten dargestellt. Die Abtastrichtung von positiven zu negativen Spannungen ist nahezu unabhängig von der Integrationszeit. Wird die Spannung allerdings von negativen zu positiven Werten durchgeföhren, dann nähert sich der Anstieg der Kennlinie mit steigender Integrationszeit dem der entgegengesetzten Messrichtung an. Eine kleine Hysterese

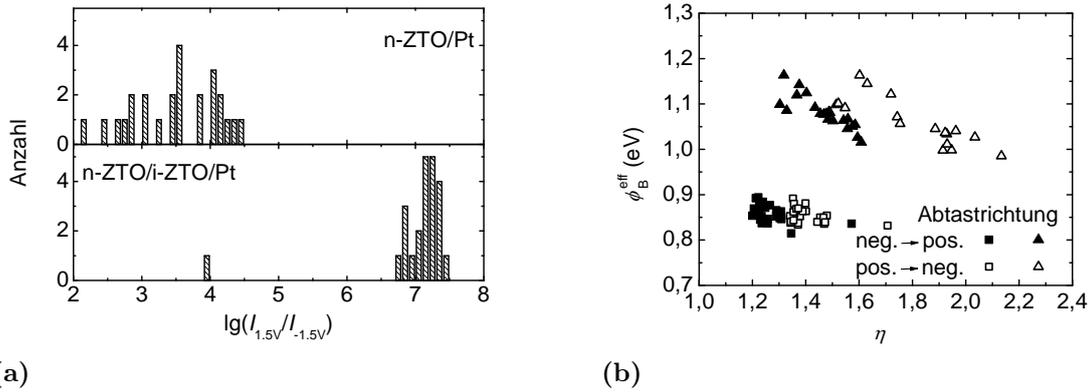


Abbildung 5.6 Histogramm der Sperrverhältnisse bei $\pm 1,5$ V (a) und die Verteilung der effektiven Barrierenhöhen in Abhängigkeit von den Idealitätsfaktoren (b) für beide Diodentypen.

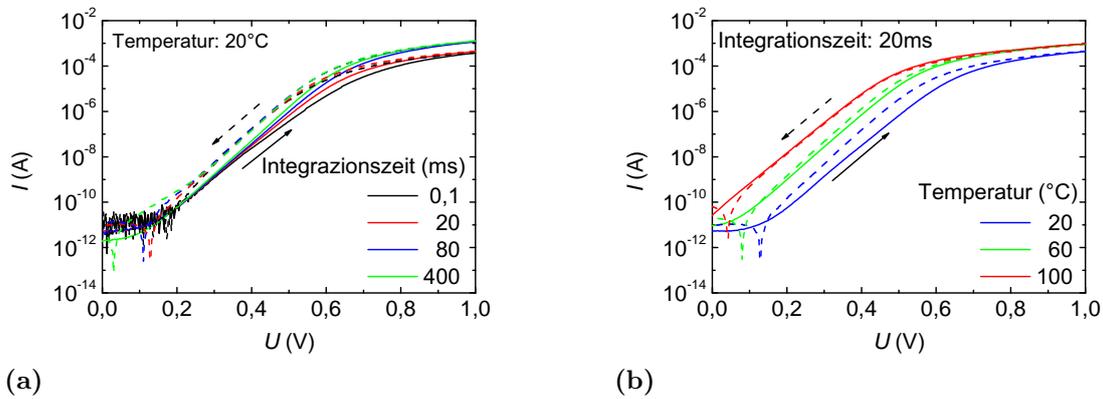


Abbildung 5.7 Teil (a) zeigt die Integrationszeitabhängigkeit der Strom-Spannungs-Charakteristik im Bereich positiver Spannungen bei einer Temperatur von 20°C . In (b) ist die Temperaturabhängigkeit der Kennlinie bei einer Integrationszeit von 20 ms dargestellt.

bleibt allerdings auch bei langer Integrationszeit bestehen. Erhöht man die Temperatur bei der gemessen wird, so ist auch hier ein Trend zu erkennen: je größer die Temperatur, desto kleiner ist die Hysterese und damit die Differenz in den Idealitätsfaktoren.

Wenn man in Abbildung 5.6 (b) für jeden Diodentypen für jede Abtastrichtung eine lineare Regression durchführt und eine Extrapolation zu $\eta=1$ vornimmt, erhält man die homogene Barrierenhöhe [65]. Näheres dazu kann in Abschnitt 2.2.1 nachgelesen werden. Die Dioden ohne intrinsische Schicht weisen nahezu keine Abhängigkeit der effektiven Barrierenhöhe vom Idealitätsfaktor auf. Der durch Extrapolation bestimmte Wert beträgt hier $0,91 \pm 0,15$ eV für die Abtastrichtung von negativen zu positiven Spannungen und $0,89 \pm 0,06$ eV für die Abtastrichtung von positiven zu negativen Spannungen. Bei dem Fehler handelt es sich hierbei um den statistischen Fehler aus der Regression. Dieser ist verhältnismäßig hoch, weil die Verteilung der Barrierenhöhen nicht sehr breit ist. Die Schottky-Dioden mit intrinsischer ZTO Schicht weisen für die Abtastrichtung von

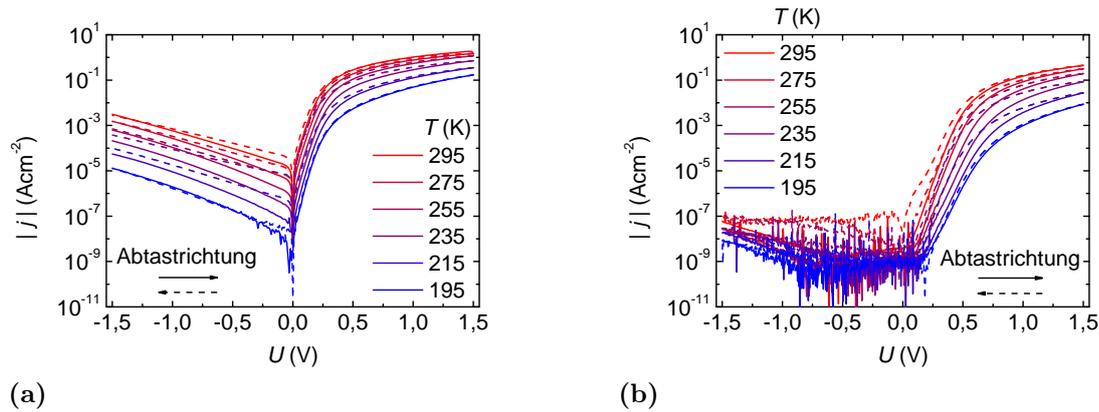


Abbildung 5.8 Temperaturabhängigkeit der Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken einer Schottky-Diode ohne (a) und einer mit intrinsischer ZTO Schicht (b) in einem Temperaturbereich von 195 bis 295 K. Die gestrichelten Linien markieren die Messrichtung von positiven zu negativen Spannungen, die durchgezogenen die umgekehrte Messrichtung.

negativen (positiven) zu positiven (negativen) Spannungen eine homogene Barrierenhöhe von $1,23 \pm 0,07$ eV ($1,27 \pm 0,07$ eV) auf. Beide homogenen Barrierenhöhen überschätzen den eigentlichen Wert vermutlich minimal, da hier der Bildladungseffekt nicht mit betrachtet wurde. Dieser erhöht den Idealitätsfaktor von 1 auf etwas über eins (für Kupfer Schottky-Dioden auf Galliumoxid Dünnschichten zum Beispiel 1,02 [157]). Die Überschätzung wäre für diesen Wert allerdings kleiner als 10 meV und ist hier deswegen vernachlässigbar.

Für temperaturabhängige Messungen wurde von beiden verwendeten Diodengeometrien je eine Diode ausgewählt, auf einen Sockel transferiert und mit Golddrähten (mit einem Durchmesser von $40 \mu\text{m}$) kontaktiert. Dazu wurde ein Zweikomponenten Silber-Epoxidharz⁵ verwendet. Um die Aushärtung bei erhöhter Temperatur (üblicherweise 90 min bei 90°C , was die Abscheidetemperatur um über 60 K übersteigt und damit irreversible Veränderungen in den amorphen Dünnschichten hervorrufen kann) zu umgehen, wurden die aufgesockelten Proben zwei Wochen lang unter Umgebungsbedingungen gelagert um das Epoxidharz aushärten zu lassen. Trotzdem zeigten sich insbesondere bei den Dioden ohne intrinsische ZTO Schicht kleine Veränderungen in der Kennlinie welche auf eine chemische Reaktion des Epoxids mit der Diode hinweisen. Die Temperaturabhängigkeit der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien ist für beide Dioden in Abbildung 5.8 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass bei kleineren Temperaturen weniger Strom fließt. Die Leckstromdichte sinkt beim Verringern der Messtemperatur von 295 K auf 195 K bei der Diode ohne intrinsische Schicht um ca. drei Größenordnung. Eine wesentlich kleinere Abhängigkeit von der Temperatur weist der Leckstrom der Diode mit intrinsischer ZTO Schicht auf. Zudem ist letzterer auch deutlich kleiner (maximal $10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ bei -1.5 V). Bei einem reinen Tunnelstrom würde man nur eine schwache Temperaturabhän-

⁵EPO-TEC H20E

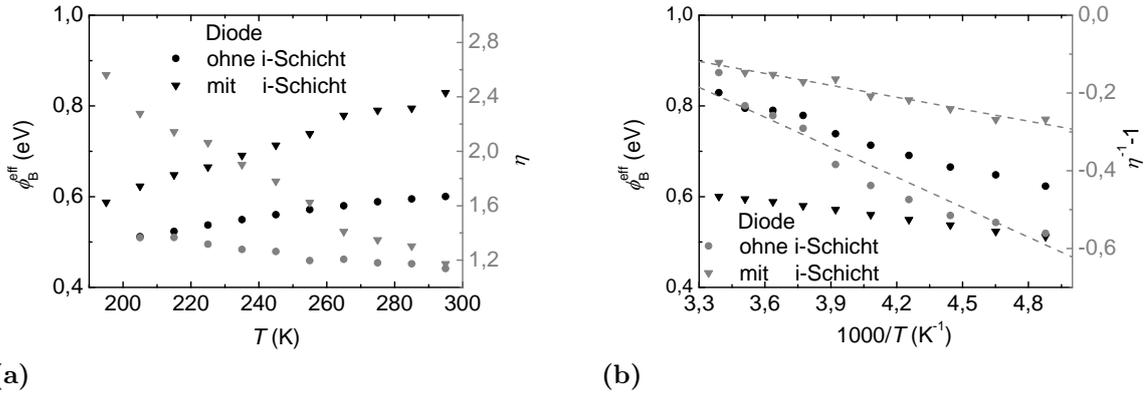


Abbildung 5.9 Die effektive Barrierenhöhe ermittelt aus dem Modell der thermionischen Emission in Abhängigkeit von der Temperatur (schwarz) und die Abhängigkeit des Idealitätsfaktors von der Temperatur (grau) dargestellt über der Temperatur (a) und über der inversen Temperatur (b).

gigkeit des Stromes (bzw. der Stromdichte) von der Spannung der gesamten Kennlinie erwarten (s. Abschnitt 2.2.1). Der durch den Serienwiderstand dominierte Teil des Stroms (im Spannungsbereich ab ca. 0.8 V) ist bei beiden Dioden ebenfalls unterschiedlich stark von der Temperatur abhängig. Hier ist die Abhängigkeit der Dioden mit intrinsischer Schicht größer. Die Temperaturabhängigkeit der aus den Kennlinien bestimmten effektiven Barrierenhöhe bzw. der Idealitätsfaktoren aus der Rückwärtsrichtung ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Die bei tieferen Temperaturen als 195 K gemessenen Kennlinien lassen sich mit dem Modell nur noch schlecht anpassen. Dort dominiert die thermionische Emission den Stromtransport durch die Dioden demnach nicht mehr. Im hier dargestellten Temperaturverlauf kann die Temperaturabhängigkeit der Barriere mit Hilfe des Modells einer lateral inhomogenen Barrierenhöhe erklärt werden. Geht man von einer Gauß-Verteilung der Barrierenhöhen aus, so gilt (s. Abschnitt 2.2.1) $\phi_B^{\text{eff}} = \phi_B^{\text{m}} - \frac{\sigma^2}{2k_B T}$ sowie $\eta = (1 - \rho_2 + \rho_3 / (2k_B T))^{-1}$. Durch lineare Regression wurden die mittlere Barrierenhöhe ϕ_B^{m} , die Verbreiterung der Barriere σ sowie deren Spannungskoeffizienten ρ_2 und ρ_3 bestimmt. Tabelle 5.2 fasst diese Parameter sowie die oben bestimmten homogenen Barrierenhöhen zusammen. Die Fehlerangaben beziehen sich hier auf die statistischen Fehler aus den linearen Regressionen. Die homogene und die mittleren Barrierenhöhen stimmen für beide Diodentypen gut überein. Möglicherweise ist der Sockelprozess die Ursache für den etwas größeren Unterschied bei der Diode ohne intrinsische ZTO Schicht (insbesondere, da der Wert der mittleren Barrierenhöhe, bestimmt mit der gesockelten Diode, kleiner ist als die homogene Barrierenhöhe). Diese Übereinstimmung ergibt sich aus dem Modell der thermionischen Emission über eine lateral inhomogene Barrierenhöhe (deren Verbreiterung einer Gaußverteilung entspricht).

Die Werte wurden zudem genutzt um abzuschätzen, wie groß der Einfluss der Diffusion auf den Stromtransport durch die Dioden ist. Dazu wurde die effektive Barrierenhöhe aus

Tabelle 5.2 Spannungsabhängigkeit der mittleren Barrierenhöhe ρ_2 und der Barrierenverbreiterung ρ_3 der Schottky Kontakte ohne und mit intrinsischer ZTO Schicht sowie die homogene Barrierenhöhe, die mittlere Barrierenhöhe und die Barrierenverbreiterung. Alle Fehlerangaben sind die statistischen Fehler aus der Regression.

Diodengeometrie	ρ_2	ρ_3 (meV)	ϕ_B^{hom} (eV)	ϕ_B^{m} (eV)	σ (eV)
n-ZTO/Pt	-0,22±0,03	-18,0±1,2	0,90±0,15	0,8±0,01	0,10±0,01
n-ZTO/i-ZTO/Pt	-0,66±0,09	-44,0±4,0	1,25±0,09	1,30±0,02	0,15±0,01

dem Sättigungsstrom bzw. die mittlere Barrierenhöhe genutzt und mit einem Programm, geschrieben von Alexander Lajn⁶, die Differenz zwischen den Barrierenhöhen aus dem Modell der thermionischen Emission und der kombinierten Theorie aus thermionischer Emission und Diffusion bestimmt [70]. Die Differenz ist für beide Dioden kleiner als 5 meV, was unterhalb des Fehlers der ermittelten Barrierenhöhen liegt. Dies zeigt, dass Diffusion keine dominante Rolle beim Stromtransport durch die Dioden spielt. Zusammenfassend kann man sagen, dass das Modell der thermionischen Emission den Stromtransport durch die Dioden in Vorwärtsrichtung gut beschreibt. Die eingebrachte intrinsische ZTO Schicht erhöht die effektive und mittlere Barrierenhöhe und verringert den Leckstrom der Dioden deutlich. Die größeren Idealitätsfaktoren (bei Raumtemperatur) sowie die größere Barrierenverbreiterung legen die Vermutung nahe, dass auch die Fluktuation der Barrierenhöhen hier stärker ist.

5.2.2 Raumladungszonenspektroskopie an Platin Schottky-Kontakten

Um Informationen über die Nettodotierung des ZTO Dünnsfilms zu erhalten, wurden an den aufgesockelten Platin Schottky-Dioden Kapazitäts-Spannungs-Messungen durchgeführt. Da die im Ersatzschaltbild parallele Kapazität mit der Diode gemeinsam einen Tiefpass bildet, eignen sich nicht alle Oszillatorfrequenzen zum Messen der Kapazität. Um festzustellen, welcher Bereich geeignet ist, wurde die Kapazität als erstes in Abhängigkeit von der Frequenz (üblicherweise als Admittanzspektroskopie bezeichnet) gemessen. Die Charakteristiken sind für die Schottky-Dioden ohne bzw. mit intrinsischer ZTO Schicht in Abbildung 5.10 (a) bzw. (b) für verschiedene Vorspannungen U_{DC} am Schottky-Kontakt dargestellt. Die angelegte Gleichspannung bestimmt die Raumladungszonenweite und wurde mit der angegebenen Frequenz um ± 50 meV moduliert. Bei verschiedenen Vorspannungen werden verschiedene Bereiche im Halbleiterdünnsfilm umgeladen. In beiden Abbildungen erkennt man eine leichte Änderung der Kapazität für verschiedene Vorspannungen. Die Änderung ist größer, wenn die Spannung zu positiven Werten verschoben wird. Da bei den positiven Spannungen auch der Leitwert größer ist, sind diese Werte mit einem größeren Fehler behaftet. Alle Kennlinien weisen im Frequenz-

⁶ehemals Universität Leipzig

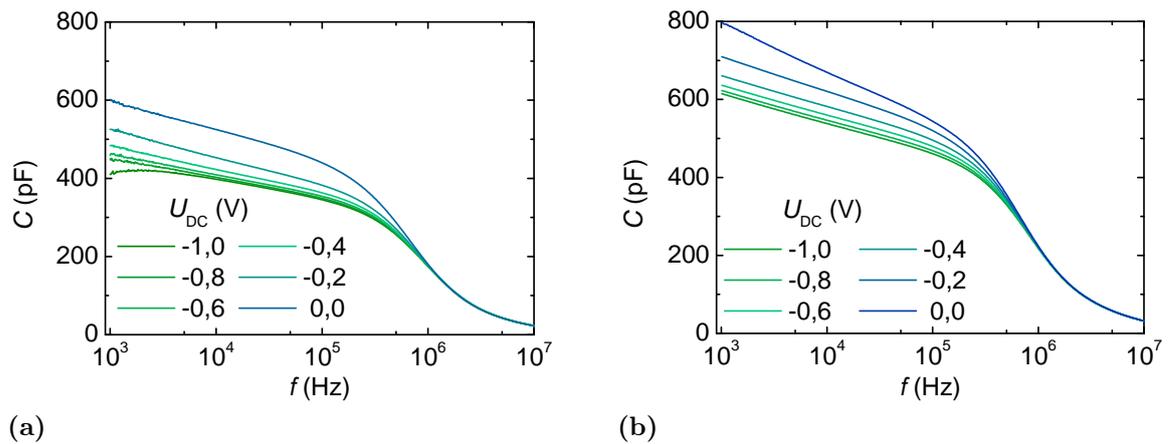


Abbildung 5.10 Das Admittanzspektrum zeigt die Abhängigkeit der Kapazität der Diode von der Messfrequenz für die Diode ohne (a) und mit (b) intrinsischer ZTO Schicht bei verschiedenen angelegten Gleichspannungen. Die stetige Verringerung des Messsignals mit zunehmender Frequenz deutet auf eine energetisch breite Verteilung von Störstellenzuständen hin, welche dem Messsignal nach und nach nicht mehr folgen können.

bereich von 1 kHz bis ca. 500 kHz eine kontinuierliche Verringerung der Kapazität mit zunehmender Oszillatorfrequenz auf. Dies ist ein Indiz dafür, dass Störstellenzustände mit zunehmender Frequenz nicht mehr umgeladen werden können. Die kontinuierliche Verringerung spricht für eine energetisch breite Verteilung der Störstellen in der Bandlücke da die Emissionsrate exponentiell von der Aktivierungsenergie $E_c - E_t$ abhängt. Ab ca. 500 kHz liegen alle Kennlinien übereinander. Dies ist auf das Tiefpassverhalten der Diode zurückzuführen. Kapazitäts-Spannungs-Messungen sollten also bei Oszillatorfrequenzen von maximal ca. 300 kHz durchgeführt werden. Zudem ist es von Vorteil, eine möglichst kleine Frequenz zu nutzen, weil die Zustände, die der Frequenz nicht mehr folgen können, nicht mit gemessen werden. Dadurch wird die Gesamtanzahl an Defektzuständen unterschätzt. Da allerdings das Rauschen bei kleinen Frequenzen deutlich zunimmt, wurde für die Kapazitäts-Spannungs-Messung eine mittlere Oszillatorfrequenz von 10 kHz gewählt. In Abbildung 5.11 sind die Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien so wie die berechneten inversen quadratischen Kapazitäten für beide Diodentypen abgebildet. Bei einer homogenen Dotierung des Dünnschichtes würde man eine Gerade in der Darstellung von C^{-2} in Abhängigkeit von der Spannung erwarten (siehe Abschnitt 2.2.1). Dies ist nicht der Fall. Stattdessen steigt die Kapazität mit zunehmender Spannung immer stärker an, bis sie bei ca. 0,1 V ein Maximum erreicht und wieder abfällt. Das Abknicken der Kapazität der Diode ohne intrinsische Schicht ist auf den einsetzenden Stromfluss zurückzuführen und wird in der Auswertung nicht berücksichtigt. Dieses Abknicken würde man ebenfalls für die andere Diode erwarten, dort setzt es scheinbar aber erst bei höheren Spannungen ein. Ebenso wird der kleine Knick in den Kennlinien der Diode mit intrinsischer Schicht bei ca. -0,05 V nicht berücksichtigt, da es sich hier um ein Messartefakt handelt. Aus den

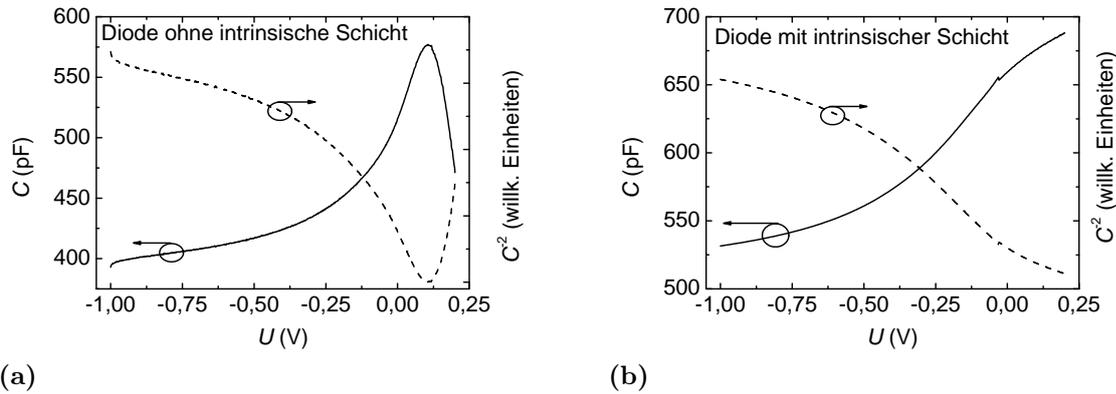


Abbildung 5.11 Kapazitäts-Spannungs-Charakteristiken der Diode (a) mit und (b) ohne intrinsischer ZTO Schicht. Die gestrichelten Linien stellen jeweils die inversen quadratischen Kapazitäten dar. Die Oszillatorfrequenz betrug 10 kHz.

Kapazitäts-Spannungs-Charakteristiken wurden die Nettodotierungen bestimmt. Da die statische Dielektrizitätskonstante für die hergestellten Dünnschichten nicht bekannt ist, wurde sie aus Literaturdaten über kristalline Zinkoxid und Zinnoxid Filme abgeschätzt. Für Zinkoxid wurde von Ashkenov *et al.* ein Wert von 8.2 bestimmt [158] während Batzill *et al.* für Zinnoxid Werte zwischen 9,6 und 13,5 in Abhängigkeit von der Kristallorientierung fanden [159]. Um die Nettodotierung abzuschätzen, wurde als mittlerer Wert $\epsilon_s \approx 10$ gewählt⁷. Die errechneten Dotierungen sind in Abbildung 5.12 in Abhängigkeit von der Spannung dargestellt. Beide Dioden zeigen einen leichten Abfall hin zur Dünnschichtoberfläche. Die absoluten Werte sind zwischen 10^{17} und 10^{18} cm^{-3} . Sie bilden möglicherweise aber nur eine untere Grenze der realen Nettodotierung, da alle Störstellen die einer Messfrequenz von 10 kHz nicht mehr folgen können, hier nicht mit beitragen. Sofern dies nicht überwiegend akzeptorartige Störstellen sind, ist die eigentliche Nettodotierung wohl höher. Der Einfluss der intrinsischen ZTO Schicht ist auch hier marginal. Zum Vergleich sei hier nochmal die Dichte der freien Elektronen, bestimmt mittels Hall-Effekt auf ca. $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, genannt, die wie zu erwarten kleiner als die Nettodotierung ist.

Die gesockelten Dioden wurden genutzt, um erste Informationen über diskrete Defektniveaus in den ZTO Dünnschichten zu erhalten. Dazu wurde die thermische Admittanzspektroskopie im Temperaturbereich zwischen 14 und 330 K genutzt. Die Admittanz wird in Abhängigkeit der Temperatur gemessen und der Leitwert bzw. die Kapazität daraus bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit von Leitwert⁸ und Kapazität ist für die Diode

⁷An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass Son *et al.* einen Wert von $\epsilon_s = 19$ fanden. Dies würde zu einer Verdoppelung der bestimmten Nettodotierung führen. Für eine Abschätzung der Nettodotierung reicht der angenommene Wert allerdings aus, da es hier eher um die Größenordnung als den exakten Wert geht.

⁸Üblicherweise stellt man Leitwert geteilt durch die Kreisfrequenz dar, um in gleichen Einheiten wie die Kapazität zu sein. Die Positionen der lokalen Maxima bleiben dabei unverändert.

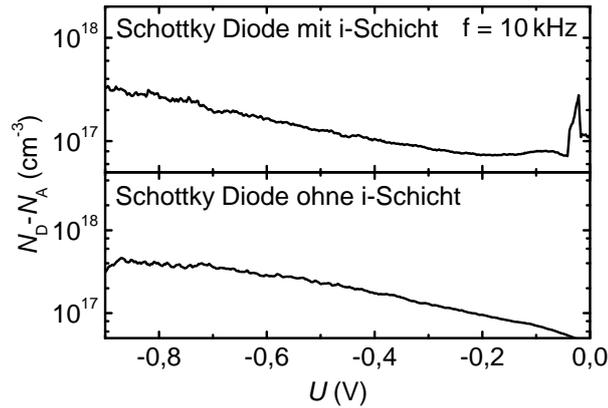


Abbildung 5.12 Nettodotierung bestimmt aus der Kapazitäts-Spannungs-Messung für verschiedene Messfrequenzen für die Diode mit (oben) und ohne (unten) intrinsische ZTO Schicht.

ohne intrinsische ZTO Schicht in Abbildung 5.13 für Messfrequenzen von 3 bis 300 kHz dargestellt. Ein lokales Maximum im Leitwert bzw. eine Stufe in der Kapazität weist darauf hin, dass ein diskretes Störstellenniveau existiert und bei der jeweiligen Frequenz ab dieser Temperatur nicht mehr umgeladen werden kann. Im Kapazitätsspektrum ist auch ein kontinuierlicher Rückgang der gemessenen Kapazität mit sinkender Temperatur zu sehen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass kontinuierlich Defekte nicht mehr zur Diodenkapazität beitragen. Neben den diskreten Störstellenniveaus existiert auch noch eine in der Aktivierungsenergie kontinuierliche Verteilung an Störstellen. Die Emissionsraten der Störstellen hängen exponentiell von der Temperatur ab, was dazu führt, dass diese bei kleineren Temperaturen nach und nach nicht mehr zum Signal beitragen. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit Frequenzabhängigkeit der Kapazität der Dioden (s.o.). Es gibt also zwei Möglichkeiten, warum das Signal der im Energiespektrum kontinuierlich verteilten Störstellen in der Messung nicht mehr detektiert werden kann. Sowohl eine Erhöhung der Messfrequenz als auch eine Verringerung der Temperatur (bei gleichbleibender Frequenz) schließt Störstellen mit kleinen Emissionsraten aus dem Messsignal aus. Dieses Verhalten zeigt auch die Diode mit i-Schicht (Abbildung 5.14). Eine Stufe in der Kapazität (bzw. ein lokales Maximum im Leitwert) ist im Temperaturbereich zwischen 200 und 250 K zu sehen und kann dem Ausfrieren einer tiefen Störstelle zugeordnet werden. Unterhalb von 50 K frieren die freien Ladungsträger aus. In ähnlichen Temperaturbereichen finden sich zwei Störstellenniveaus in der Diode mit intrinsischer ZTO Schicht. Bei letzterer sind die Messfrequenzen etwas anders, was auch eine kleine Verschiebung der Stufen bzw. der lokalen Maxima in der Temperatur zur Folge hat. Die tiefen Störstellen wurden mit normaler TAS Theorie ausgewertet (Abbildung 5.15 (a)). Diese ist in Abschnitt 2.3 beschrieben. Diese Auswertung ist für die Störstellen im Bereich des Ausfrierens der freien Ladungsträger nicht möglich. Hierfür wurde die Theorie von Pautrat *et al.* angewendet [83]. Dazu wird die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgermobilität in diesem

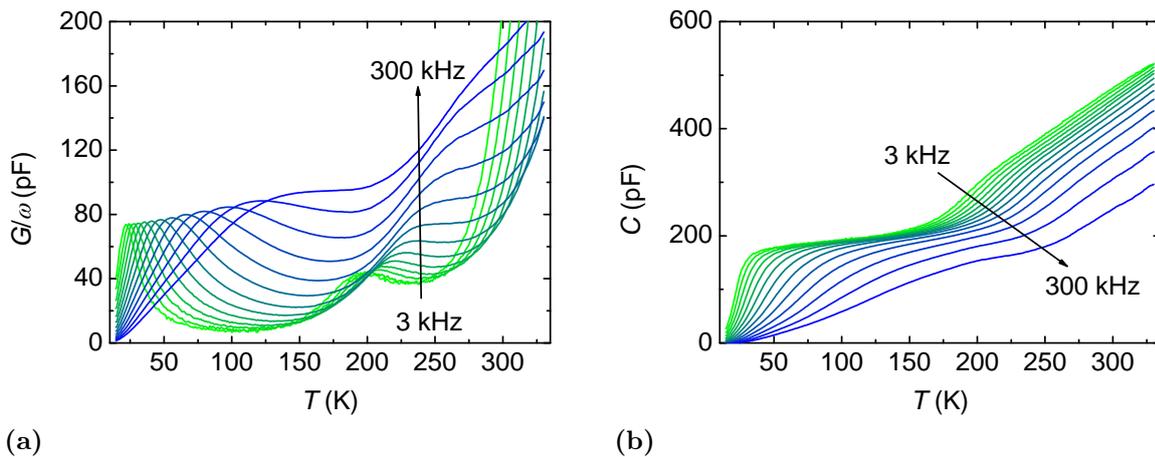


Abbildung 5.13 (a) zeigt den Leitwert der Schottky-Diode ohne intrinsische ZTO Schicht geteilt durch die Kreisfrequenz in Abhängigkeit von der Temperatur. Die mit steigender Messfrequenz zu positiven Temperaturen verschiebenden Hochpunkte repräsentieren jeweils ein Störstellenniveau. In (b) ist die zugehörige, gemessene Kapazität dargestellt. Hier indizieren die Stufen die Störstellenniveaus.

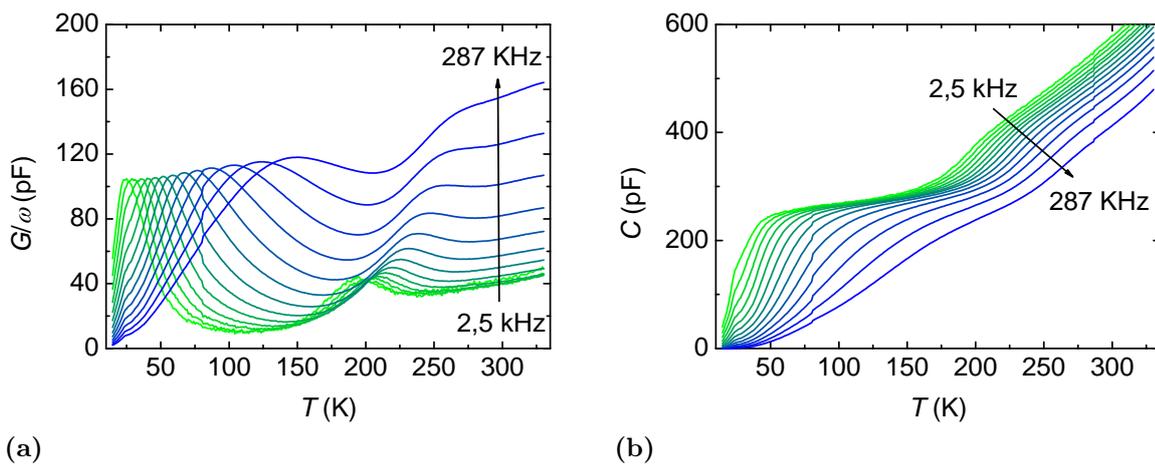


Abbildung 5.14 Teilabbildung (a) zeigt den Leitwert der Schottky-Diode mit intrinsischer ZTO Schicht geteilt durch die Kreisfrequenz in Abhängigkeit von der Temperatur. Die mit steigender Messfrequenz zu positiven Temperaturen verschiebenden Hochpunkte repräsentieren jeweils ein Störstellenniveau. In (b) ist die zugehörige, gemessene Kapazität dargestellt. Hier indizieren die Stufen die Störstellenniveaus.

Temperaturbereich benötigt. Da die Mobilitäten dort sehr klein sind, kann man sie nicht mit Hall-Effekt messen. Deswegen wurde als dominierender Streumechanismus ein Mechanismus angenommen, der für AOS typisch ist. Wie in Abschnitt 2.4.1 schon erwähnt, wird das Leitungsbandminimum vorwiegend aus den Zuständen der s-Orbitale der Kationen gebildet. Im ZTO handelt es sich dabei sowohl um Zn^{2+} als auch um Sn^{4+} . Diese beiden verschiedenen Zustände sorgen dafür, dass sich am Leitungsbandminimum lokal kleine Potentialbarrieren ausbilden können, an welchen die Elektronen gestreut werden [36]. Es wird hier angenommen, dass diese Streuung die Mobilität der Elektronen begrenzt, weswegen Multi-Anionen Materialien wie zum Beispiel Zink-Oxinitrid eine deutlich hö-

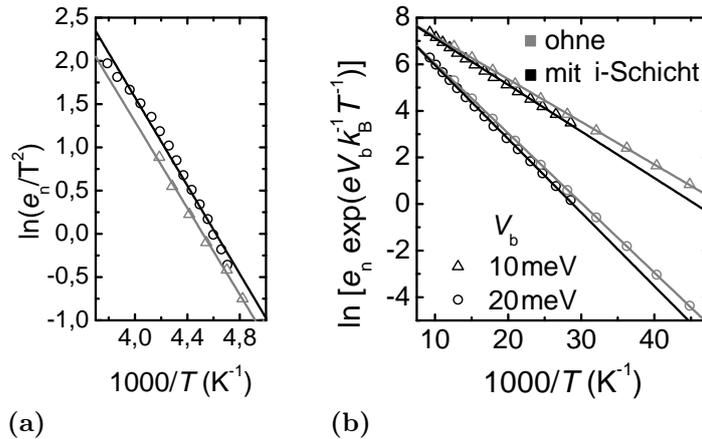


Abbildung 5.15 Auswertung des tiefen Störstellenniveaus in den Schottky-Dioden ohne (grau) und mit (schwarz) intrinsischer ZTO Schicht (a) mit Standard TAS Theorie bzw. Auswertung der flachen Störstelle (b) mit dem Modell von Pautrat *et al.* für zwei verschiedene angenommene Höhen der Fluktuationen am Leitungsbandminimum.

here Elektronenmobilität besitzen (>30 bzw. $>40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [160, 161]). Die Streuung von Elektronen an Potentialbarrieren hat eine bekannte Temperaturabhängigkeit, welche hier genutzt wurde [162]. Da die Höhe der Potentialfluktuationen nicht bekannt ist, wurden hier verschiedene Werte genutzt um die Größenordnung der Aktivierungsenergie zu bestimmen. Die Arrhenius Darstellungen der beiden Störstellen für beide Diodenarten sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Teilabbildung (a) ist dabei die Darstellung der jeweils tieferen Störstelle während (b) die Darstellung der jeweils flacheren Störstelle für zwei Potentialbarrieren von 10 bzw. 20 meV ist. Damit ergibt sich für die flache Störstelle eine Aktivierungsenergie zwischen 15 und 25 meV (bzw. 17-27 meV) für die Diode ohne (mit) intrinsischer ZTO Schicht. Aufgrund der vielen Annahmen, welche zur quantitativen Auswertung notwendig waren, sind die bestimmten Werte nur als grobe Abschätzung zu verstehen.

Alle bestimmten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Deutlich zu sehen ist, dass bei beiden Diodentypen die jeweiligen Störstellen im gleichen Energiebereich liegen. Da beide auf ein und demselben ZTO Dünnsfilm hergestellt wurden, ist dies auch zu erwarten gewesen, sofern bei der Messung nur Störstellen im Dünnsfilm umgeladen werden. Keine der beiden Störstellen ist also mit der eingefügten intrinsischen semi-isolierenden ZTO Schicht zu assoziieren.

Über die mikroskopische Ursache der Defekte ist bisher nichts bekannt. Erslev *et al.* haben ZTO Filme mit einem Kationenverhältnis von 1:1 untersucht [91]. Diese wurden allerdings, im Gegensatz zu den hier verwendeten Filmen, nach der Herstellung (mittels Magnetron Kathodenzerstäubung) bei 400, 500 oder 600°C ausgeheilt. Mittels Admittanz Spektroskopie wurde eine flache Störstelle mit einer Aktivierungsenergie von ca. 20 meV

Tabelle 5.3 Bestimmte Aktivierungsenergien der flachen und tiefen Störstellen der beiden Diodentypen. Für die tiefen Störstellen sind zusätzlich noch die Einfangquerschnitte angegeben.

Störstellentyp	Metall/n-ZTO		Metall/i-ZTO/HL	
	flach	tief	flach	tief
E_{act} (meV)	15-25	215±6	17-27	220±7
σ_n^∞ (10^{-15} cm ²)	–	10,4	–	16,8

gefunden. Diese war bei den bei 500 und 600°C ausgeheilten Proben nicht mehr zu sehen. Letzteres spricht für einen strukturellen Defekt. Dass die dort gefundene Aktivierungsenergie im gleichen Bereich ist, wie die der flachen Störstelle in den hier untersuchten Filmen, kann ein Hinweis sein, dass auch die im Rahmen dieser Arbeit gefundene flache Störstelle ihre Ursache in struktureller Unordnung hat⁹. Bei den hier genutzten ZTO Dünnschichten führt allerdings eine Erwärmung auf über 300°C zu einer deutlichen Verringerung der Leitfähigkeit und zur Kristallisation der ZTO Dünnschichten [163]. Es ist dann nicht mehr möglich, für Raumladungszonenspektroskopie geeignete Dioden herzustellen. Die tiefe Störstelle weist einen verhältnismäßig großen Einfangquerschnitt σ_n^∞ von 10,4 bzw. $16,8 \times 10^{-15}$ cm² auf. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich hier möglicherweise nicht um einen Punktdefekt handelt, sondern um einen ausgedehnteren Defekt. Aus Simulationen ist bekannt, dass unterkoordinierte Kationenpaare tiefe Störstellen im ZTO verursachen können [93, 164]. Allerdings sind die berechneten Aktivierungsenergien für diese deutlich höher als die hier bestimmten Aktivierungsenergien. Unterkoordinierte Kationen weisen eine Aktivierungsenergie in diesem Bereich auf. Allerdings sind die aus der Simulation bestimmten Werte stark abhängig von der genutzten Theorie und deshalb nur schwer mit den experimentellen Ergebnissen vergleichbar.

5.3 Einordnung in die Literatur und Ausblick

Neben den hier gezeigten Schottky-Kontakten gibt es in der Fachliteratur eine weitere Veröffentlichung, die sich mit Schottky-Dioden auf ZTO beschäftigt [165]. Die zugehörigen ZTO Filme wurden dort mittels chemischer Lösungsabscheidung hergestellt und dann bei 500°C ausgeheizt. Das Kationenverhältnis betrug [Zn]:[Sn] 7:3. Als Schottky Metall wurde Palladium genutzt, welches mit Elektronenstrahlverdampfen auf die Glassubstrate (und auf eine dünne Titanschicht) aufgebracht wurde. Einige Metallschichten wurden mit einem Sauerstoffplasma behandelt, bevor die ZTO Filme darauf abgeschieden wurden. Dies erzeugt, ähnlich wie bei der reaktiven Kathodenzerstäubung, eine teilweise oxidierte Metallschicht PdO_x. Mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurden die chemischen

⁹Strukturelle Defekte können zum Beispiel unter- oder überkoordinierte Atome oder Atomkomplexe sein.

Bindungen an der Grenzfläche untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Sauerstoffatome vom Palladium in die ZTO Schicht wandern um dort vermutlich oberflächennahe Sauerstofffehlstellen zu besetzen, was die Qualität der Schottky-Kontakte signifikant erhöht. Die gemessenen Vorwärtsstromdichten sind über 10^3 Acm^{-2} . Allerdings ist das Sperrverhältnis dieser Dioden mit ca. drei Größenordnungen bei $\pm 1 \text{ V}$ recht klein. Die hohen Leckströme machen diese Dioden ungeeignet für die Anwendung als Gate-Diode in MESFETs. Mit dem Modell der thermionischen Emission wurden effektive Barrierenhöhen zwischen 0,39 und 0,47 eV sowie Idealitätsfaktoren zwischen 1,82 und 2,15 bestimmt. Diese weisen auf eine deutlich größere Anzahl an Defekten an der Grenzfläche hin.

Ebenso wurden schon MESFETs auf ZTO Basis in der Literatur beschrieben [15]. Dort wurden die ZTO Filme mit Hilfe von chemischer Gasphasenabscheidung hergestellt. Die Gate Schottky-Dioden bestanden aus AgO_x . Die Abscheidetemperatur betrug 400°C und die Kanäle wurden anschließend noch bei $450\text{-}525^\circ\text{C}$ ausgeheilt. Die Gate Dioden weisen bei $\pm 1 \text{ V}$ Sperrverhältnisse von ca. sieben Größenordnungen auf. Eine Modellierung der Diodenkennlinien wurde dort nicht vorgenommen.

Damit sind die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Dioden in dem Sinne einzigartig, dass die Herstellung bei Raumtemperatur stattfand und es keine Ausheilsschritte bei erhöhten Temperaturen gab. Die höchste Temperatur, welcher die Filme ausgesetzt waren, ist 90°C während der Fotolithografie zur Aushärtung des Fotolacks für jeweils weniger als zwei Minuten.

Schottky-Dioden aus Platin wurden von Sofie Bitter auch auf einem ZTO Dünnsfilm mit lateralem Kompositionsgradienten hergestellt. Hier wurde ein Alterungseffekt gefunden, der die Leckströme verringert. Erste MESFETs wurden auch im Rahmen der Dissertation von Sofie Bitter untersucht. Diese Daten sind allerdings noch nicht veröffentlicht und ein Teil einer anderen Dissertation.

6 pn -Dioden

In diesem Kapitel wird auf die Herstellung und Charakterisierung von pn -Dioden eingegangen. Alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten pn -Dioden besitzen amorphes ZTO als n -Halbleiter. Als p -Halbleiter wurden amorphes Zink-Kobalt-Oxid (ZCO) sowie nanokristallines Nickeloxid verwendet. Im ersten Teil werden Dioden auf Glassubstraten diskutiert, anschließend solche auf flexiblen Substraten. Teile der Ergebnisse sind veröffentlicht [E5–E7].

6.1 Bei Raumtemperatur hergestellte n -ZTO/ p -ZCO, n -ZTO/ i -ZTO/ p -ZCO und n -ZTO/ i -ZTO/ p -NiO Dioden – ein Überblick

Neben Schottky-Dioden sind pn -Dioden eine Alternative um Gate-Kontakte in Feldeffekttransistoren zu realisieren. Da ZTO, wie viele andere oxidische Halbleiter, nur unipolar ist, es sich also nicht p -leitend herstellen lässt, musste nach einem anderen p -Material gesucht werden. Analog zu den ZTO Schichten sollen auch die im Rahmen dieser Arbeit genutzten p -leitenden Schichten bei Raumtemperatur herzustellen sein. Zudem sollte es sich ebenfalls um Oxide mit stabilen Eigenschaften handeln, da die Dioden dann potenziell in einem Prozess in zwei aufeinanderfolgenden Schritten ohne Vakuumunterbrechung hergestellt werden könnten. Der dritte beachtete Punkt sind die Kosten. Es sollten keine seltenen und teuren Metalloxide verwendet werden. Die Auswahl fiel auf Nickeloxid sowie

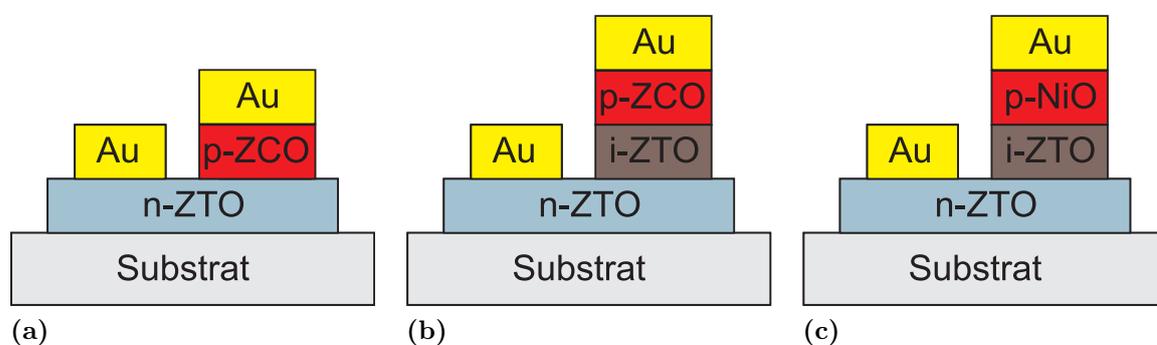


Abbildung 6.1 Schematischer Aufbau der in diesem Abschnitt untersuchten Dioden: (a) n -ZTO/ p -ZCO, (b) n -ZTO/ i -ZTO/ p -ZCO und (c) n -ZTO/ i -ZTO/ p -NiO. Als Substrat diente jeweils Corning 1737 Glas. Der Abstand zwischen dem ohmschen Goldkontakt und dem Diodenkontakt beträgt $30\ \mu\text{m}$

auf Zink-Kobalt-Oxid. Beide Materialsysteme sind im Grundlagenteil dieser Arbeit genauer beschrieben (s. Abschnitt 2.4.3 für Nickeloxid bzw. 2.4.2 für ZCO). Der Aufbau der nachfolgend diskutierten Heterodioden ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Verglichen wird eine n -ZTO/ p -ZCO Heterodiode (Abbildung 6.1 (a)) mit einer n -ZTO/ i -ZTO/ p -ZCO Heterodiode (Abbildung 6.1 (b)). Die (semi-)isolierende Schicht ist auch in diesem Fall (analog zu den Schottky-Dioden) eine ZTO Schicht, hergestellt mittels PLD bei 0,05 mbar in Sauerstoffatmosphäre. Sie dient der Absättigung möglicher Sauerstoffvakanzan und soll potenziell vorhandene Volumenhalbleiterzustände im ZTO und im p -Halbleiter, die auf Grund ihrer Lage den Leckstrom erhöhen könnten, örtlich voneinander trennen. Dies führt bei Schottky-Dioden auf ZTO, wie in Kapitel 5 beschrieben, zu einer erheblichen Verringerung des Leckstroms. Dieser Aufbau wurde auch bei den Dioden, welche Nickeloxid als p -Halbleiter besitzen, genutzt. Der ohmsche Kontakt zum ZTO wurde wieder durch ca. 50 nm dicke Goldschichten erzeugt (s. Abbildung 5.3 (b)). Diese Goldschichten bilden zudem sowohl zum ZCO als auch zum NiO ohmsche Kontakte. Alle Goldschichten wurden durch Kathodenzerstäubung in Argonatmosphäre hergestellt. Um die Diodenarten zu vergleichen, wurde ein Dünnschicht mit einer Elektronendichte von $n=4\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ mittels PLD gezüchtet. Die Probe wurde gebrochen und auf den Teilstücken die verschiedenen Dioden hergestellt. Da sich die Lochdichte im ZCO mit den Züchtungsparametern der PLD nur bedingt einstellen lässt (sie ist immer in der Größenordnung von 10^{20} cm^{-3} , vgl. Abschnitt 2.4.2) und die Lochbeweglichkeit sehr gering ist, wurden diese Schichten derart gezüchtet, dass sie die größtmögliche Leitfähigkeit besitzen. Auch beim NiO ist es nicht möglich, die Lochdichte durch die Herstellungsbedingungen kontrolliert zu beeinflussen, weswegen auch diese Schichten derart gezüchtet wurden, dass die Leitfähigkeit maximal ist. Durch die asymmetrische Ladungsträgerverteilung handelt es sich bei allen Dioden um p^+n -Dioden. Das bedeutet, die Raumladungszone befindet sich größtenteils im n -Halbleiter, hier also im ZTO. Typische Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken, gemessen bei Raumtemperatur, sind in Abbildung 6.2 gezeigt. Die Messrichtung von negativen zu positiven Spannungen ist mit gestrichelten Linien, die Messrichtung von positiven zu negativen Spannungen mit durchgezogenen Linien dargestellt. Es ist zu sehen, dass das Einbringen der semi-isolierenden ZTO Schicht zu einer deutlichen Verringerung (ca. zwei Größenordnungen) der Leckstromdichte der Heterodiode mit p -ZCO führt. Im Vorwärtsbereich verhalten sich die Kennlinien der Dioden mit p -ZCO dagegen sehr ähnlich. Die bestimmten Sperrverhältnisse bei $\pm 1,5 \text{ V}$ betragen hier mehr als drei bzw. mehr als fünf Größenordnungen für die Dioden ohne bzw. mit i -ZTO Schicht. Die n -ZTO/ i -ZTO/ p -NiO Diode weist neben einer Leckstromdichte von $>1 \text{ mA cm}^{-2}$ eine sehr große Hysterese im Bereich der positiven Spannungen auf. Ihr Sperrverhältnis ist bei $\pm 1,5 \text{ V}$ kleiner als zwei Größenordnungen. Die höchsten bestimmten Sperrverhältnisse dieser Dioden betra-

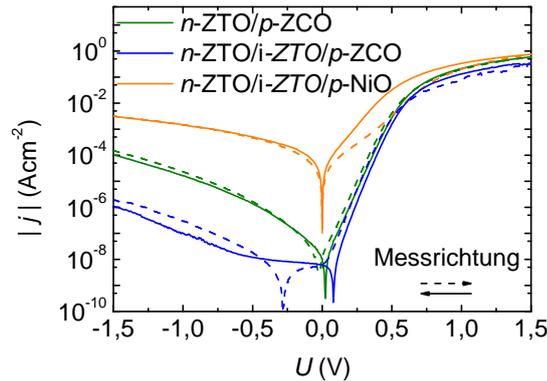


Abbildung 6.2 Typische Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken der n -ZTO/ p -ZCO, n -ZTO/ i -ZTO/ p -ZCO und n -ZTO/ i -ZTO/ p -NiO Dioden auf Bruchstücken ein und derselben ZTO Schicht mit einer Elektronendichte von $n = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

gen zwar auch ca. drei Größenordnungen. Allerdings weisen die zugehörigen Kennlinien eine sehr starke Abhängigkeit von der Messrichtung auf (nicht gezeigt). Dies macht sie ungeeignet für Anwendungen, weshalb in diesem Kapitel der Schwerpunkt auf den Dioden mit ZCO als p -Halbleiter liegt.

6.2 Amorphe Heterodioden aus ZTO und ZCO auf Glassubstraten

Da sich die Lochdichten im ZCO nicht gut einstellen lassen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Serie von Dioden hergestellt, bei denen die Elektronendichte im ZTO variiert wurde. Diese wurden zur Herstellung der Heterodioden sowohl mit, als auch ohne i -ZTO Schicht genutzt. Die Logarithmen der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien wurden über k Einzeldioden auf den ZTO Dünnschichten arithmetisch gemittelt. Die gemittelten Charakteristiken sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Messrichtung ist immer von positiven zu negativen Spannungen. Teilabbildung (a) zeigt die Kennlinien der n -ZTO/ p -ZCO Heterodioden während in (b) die der n -ZTO/ i -ZTO/ p -ZCO Dioden dargestellt sind. Die Elektronendichten der ZTO Schichten wurden zwischen 10^{16} und 10^{19} cm^{-3} variiert. Die Elektronenbeweglichkeiten lagen jeweils zwischen 4 und $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Im Falle der Heterodioden ohne i -Schicht hängt die Leckstromdichte stark von der Dichte der freien Elektronen im ZTO ab. Bei $n = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ist der Rückwärtsstrom nahezu genauso groß wie der Strom in Vorwärtsrichtung. Die Stromdichte im positiven Spannungsbereich hängt über den Serienwiderstand auch von der Dichte der freien Elektronen ab, jedoch geringfügiger. Im Vergleich dazu hängt die Leckstromdichte der in Abbildung 6.3 (b) gezeigten Charakteristiken der Dioden mit i -ZTO Schicht weniger deutlich von der Dichte der freien Elektronen ab. Selbst bei $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ist ihr Absolutwert bei $U = -1,5 \text{ V}$ nur wenig größer als $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$. Die Stromdichte im Vorwärtsbereich ist zwar auch kleiner als bei den Dioden ohne i -Schicht, allerdings ist dieser Effekt des erhöhten Serienwiderstandes

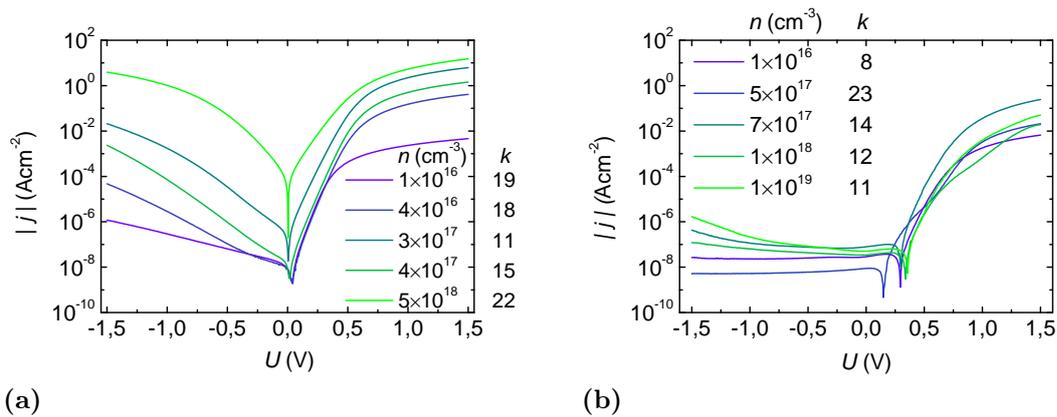


Abbildung 6.3 Arithmetische Mittel der logarithmischen Stromdichten in Abhängigkeit von der Spannung für k (a) *n*-ZTO/*p*-ZCO und (b) *n*-ZTO/*i*-ZTO/*p*-ZCO Dioden für verschiedene Elektronendichten der *n*-ZTO Schichten.

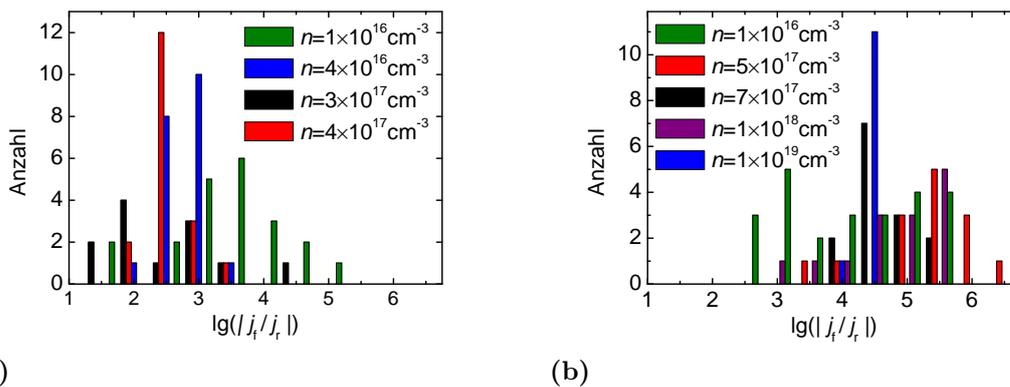


Abbildung 6.4 Sperrverhältnisse der Dioden für verschiedene Dichten der freien Elektronen. Teil (a) zeigt die Verteilung für die *n*-ZTO/*p*-ZCO Dioden, Teil (b) die Verteilung für die *n*-ZTO/*i*-ZTO/*p*-ZCO Dioden.

verhältnismäßig weniger stark als die Leckstromverringerung. Dies spiegelt sich auch in den Sperrverhältnissen der Dioden wieder, welche in Abbildung 6.4 in Form von Histogrammen gezeigt sind. In Teilabbildung 6.4 (a) ist die Verteilung für die *n*-ZTO/*p*-ZCO Dioden dargestellt. Die Dioden auf dem ZTO Film mit einer Dichte der freien Elektronen von $n = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sind nicht mit dargestellt, da diese bis auf wenige Ausnahmen ein Sperrverhältnis von weniger als einer Größenordnung aufwiesen. Es ist deutlich zu sehen, dass die Verteilung der Sperrverhältnisse mit zunehmender Elektronendichte zu kleineren Werten schiebt. Dies liegt an der schon erwähnten starken Erhöhung der Leckstromdichten. Die Gesamtverteilung ist um Werte von ca. drei Größenordnungen angeordnet. Die Sperrverhältnisse der *n*-ZTO/*i*-ZTO/*p*-ZCO Heterodioden sind im Schnitt ein bis zwei Größenordnungen größer. Gerade bei großen Dichten der freien Elektronen im ZTO ist dies deutlich zu sehen. Bei $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ haben die meisten Dioden noch ein Sperrverhält-

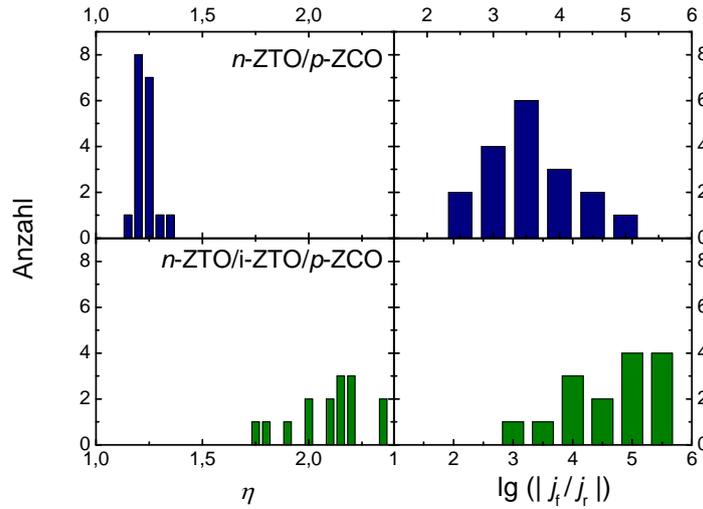


Abbildung 6.5 Histogramme der Idealitätsfaktoren und Sperrverhältnisse für 18 n -ZTO/ p -ZCO Dioden (oben) und 15 n -ZTO/ i -ZTO/ p -ZCO Dioden (unten). Beide Diodyentypen wurden auf einem Dünnsfilm mit der Elektronendichte $n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ hergestellt.

nis von ca. vier Größenordnungen, während die Dioden ohne i -Schicht bei $n = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ schon ein Sperrverhältnis von weniger als einer Größenordnung aufweisen. Die maximalen Werte, welche hier bestimmt wurden, lagen für die Dioden ohne i -Schicht bei ca. fünf Größenordnungen, für die Dioden mit i -Schicht bei deutlich über sechs Größenordnungen.

Für einen genaueren Vergleich der Dioden mit und ohne semi-isolierende Schicht wurden die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der Dioden, hergestellt auf dem Dünnsfilm mit der Dichte der freien Elektronen $n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, modelliert. Da über die Lage der Energieniveaus in beiden amorphen Halbleitern sowie über die Diffusionslängen keine Daten vorliegen, wurde hierfür die Shockley Gleichung genutzt [71]. Zusammen mit dem in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Ersatzschaltbild der Diode ergibt sich folgende Gleichung:

$$j = \frac{I_0}{A} \left[\exp \left(e \frac{U - R_s I}{\eta k_B T} \right) - 1 \right] + \frac{U - R_s I}{A R_p} + \frac{I_C}{A}, \quad (6.1)$$

wobei I_0 der modellabhängige Sättigungsstrom ist. Die Verteilungen der sich ergebenden Idealitätsfaktoren η sind zusammen mit den Verteilungen der Sperrverhältnisse in Abbildung 6.5 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Idealitätsfaktoren der n -ZTO/ p -ZCO Dioden eine schmale Verteilung um $\eta = 1,25$ zeigen. Alle bestimmten Werte liegen zwischen 1,15 und 1,35. Das Einbringen der semi-isolierenden Schicht sorgt dafür, dass die Verteilung deutlich breiter und zu höheren Werten verschoben wird. Sie reicht von 1,75 bis 2,35, was drei mal so breit ist wie die Verteilung der Idealitätsfaktoren der Dioden ohne i -Schicht. Neben einer erhöhten Anzahl an Nichtidealitäten an der Grenzfläche, welche bekanntermaßen zu einer Erhöhung des Idealitätsfaktors führen, kann der Stromfluss hier

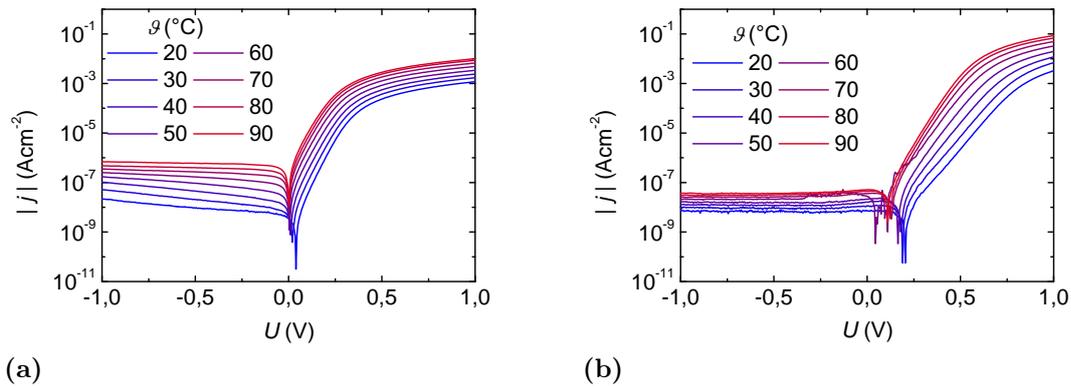


Abbildung 6.6 Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken bei Messtemperaturen zwischen 20 und 90°C. Teilabbildung (a) zeigt eine *n*-ZTO/*p*-ZCO Diode, Teilabbildung (b) eine *n*-ZTO/*i*-ZTO/*p*-ZCO Diode.

auch durch zwei verschiedene Transportmechanismen begrenzt sein. Idealitätsfaktoren um den Wert eins weisen auf einen durch Diffusion begrenzten Stromfluss hin. Dominieren Generation und Rekombination an der Grenzfläche den Stromfluss, so sind die Idealitätsfaktoren typischerweise zwei (siehe auch Abschnitt 2.2.2). Die Sperrverhältnisse sind ebenfalls in Abbildung 6.5 (rechts) dargestellt. Hier ist zu sehen, dass die *i*-Schicht zu einer Erhöhung derselben führt. Diese ist allerdings nicht sehr groß. Der Grund dafür ist, dass die Rückwärtsströme der Dioden auf dem ZTO Dünnsfilm mit $n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ schon verhältnismäßig klein sind und die *i*-ZTO Schicht diese nur wenig verringert.

Um mehr Informationen über den Transportmechanismus zu erlangen, wurden an einer *n*-ZTO/*p*-ZCO- sowie an einer *n*-ZTO/*i*-ZTO/*p*-ZCO Diode die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Die Charakteristiken sind in Abbildung 6.6 für die Dioden ohne (a) und mit (b) semi-isolierender ZTO Schicht dargestellt. Die Messrichtung ist hier von positiven zu negativen Spannungen. Die Temperatur wurde jeweils von 20 bis 90°C in Schritten von 10 K variiert. Die *n*-ZTO Schicht der Diode ohne *i*-Schicht hat eine freie Elektronendichte von 10^{16} cm^{-3} , während die der Diode mit *i*-Schicht $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ aufweist. Mit Erhöhung der Temperatur auf 90°C erhöht sich auch der fließende Strom. Bei -1 V ist dieser um einen Faktor 31 erhöht, bei +1 V dagegen nur um einen Faktor 8. Das bedeutet, dass sich das Sperrverhältnis bei 90°C geviertelt hat. Die Dioden mit semi-isolierender ZTO Schicht weisen einen gegensätzlichen Trend auf. Auch hier hängt die Stromdichte deutlich von der Messtemperatur ab. Allerdings erhöht sich der Strom im Vorwärtsbereich um einen Faktor 25, während er sich bei -1 V nur um einen Faktor 5 erhöht. Damit verfünffacht sich das Sperrverhältnis beim Erhöhen der Temperatur von 20 auf 90°C. Die gemessenen Kennlinien beider Dioden wurden wieder mit Gleichung 6.1 angepasst. Wie auch schon in Abbildung 6.6 zu erkennen ist, ändert sich der Anstieg im Vorwärtsbereich, welcher durch den Idealitätsfaktor beschrieben wird,

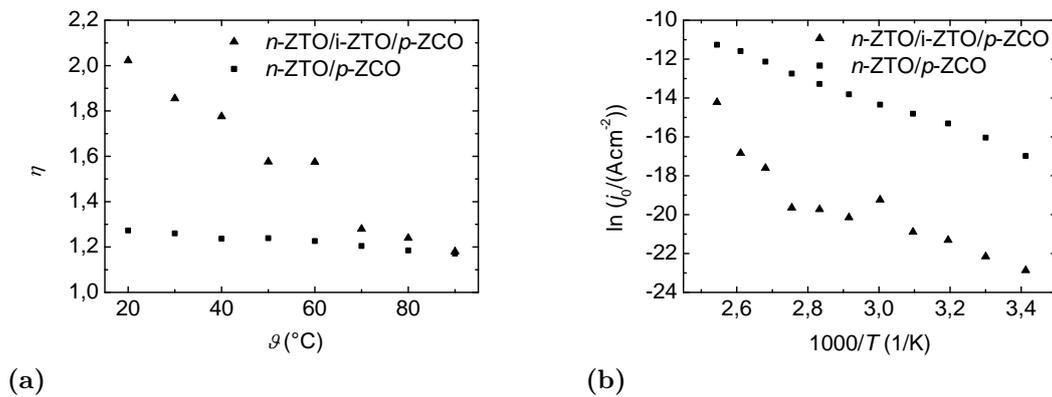


Abbildung 6.7 Temperaturabhängigkeit der Idealitätsfaktoren (a) sowie die logarithmischen Sättigungsstromdichten (b) der Dioden mit und ohne i-ZTO Schicht.

bei der Diode mit i-ZTO Schicht deutlich stärker als bei der ohne. Die Temperaturabhängigkeit der Idealitätsfaktoren ist in Abbildung 6.7 (a) gezeigt. Die $n\text{-ZTO}/p\text{-ZCO}$ Diode weist im vermessenen Temperaturbereich einen nahezu konstanten Idealitätsfaktor von ca. 1,2 auf. Dagegen verringert sich dieser bei der $n\text{-ZTO}/i\text{-ZTO}/p\text{-ZCO}$ Diode im gleichen Temperaturintervall von 2 auf 1,2 [E6]. Dies könnte bedeuten, dass der Einfluss der Rekombination auf den Stromtransport abnimmt. Ein Grund dafür könnte sein, dass die beteiligten Defektzustände an der Grenzfläche die eingefangenen Ladungsträger durch die erhöhte Temperatur schneller wieder emittieren können.

Abbildung 6.7 (b) zeigt die Temperaturabhängigkeit des logarithmischen Sättigungsstroms für die Messrichtung von positiven zu negativen Spannungen. Geht man davon aus, dass der Ladungstransportmechanismus durch die Diode thermisch aktiviert ist, dass also der Logarithmus des Sättigungsstroms linear von der inversen Temperatur abhängt, so kann man mit der bestimmten Abhängigkeit die Aktivierungsenergie abschätzen. Für die Diode ohne i-ZTO Schicht ergibt sich ein Wert von 550 meV, für die Diode mit i-ZTO Schicht erhält man 690 meV. Auf Grund der vielen getätigten Annahmen stellen diese Werte allerdings nur eine grobe Abschätzung dar.

6.3 Amorphe Heterodioden aus ZTO und ZCO auf flexiblen Substraten

Die Herstellung der Halbleiter bei Raumtemperatur ermöglicht die Nutzung von thermisch instabilen aber flexiblen Substraten aus organischem Material. Dies macht sie für eine preisgünstige Rolle-zu-Rolle Herstellung attraktiv. Für die Auswahl des geeigneten organischen Substrats spielen verschiedene Faktoren eine Rolle. Insbesondere die thermische Stabilität, die Transparenz sowie der thermische Ausdehnungskoeffizient sind von

hoher Bedeutung. Diese sind für verschiedene Substratmaterialien in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Daten sind aus [1] entnommen. Die thermische Stabilität sollte möglichst hoch sein, da dann auch Herstellungs- oder Ausheilprozesse bei erhöhten Temperaturen möglich sind. Dabei sollte die thermische Ausdehnung möglichst klein sein, um Verspannungen zwischen Substrat und Film beim Abkühlen vorzubeugen. Im Vergleich zu rigiden Substraten wie zum Beispiel Glas besitzen die flexiblen Substrate meist verhältnismäßig hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten. Für transparente Anwendungen sollte auch die Transparenz der Substrate möglichst hoch sein. Allen organischen Substratmaterialien ist gemein, dass ihr Preis deutlich geringer ist als der von Glas oder anderen rigiden Substraten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Dioden auf Polyimid (PI) hergestellt. Da das halbleitende ZTO amorph ist, spielt das Substrat für das Wachstum eine untergeordnete Rolle. Die ZTO Filme auf PI weisen gleiche Leitfähigkeiten und Elektronendichten bzw. -beweglichkeiten wie die Filme auf Glassubstraten auf. Um zu prüfen, ob sich die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der *n*-ZTO/*p*-ZCO Dioden in den Trend der Kennlinien der Dioden auf Glas einfügen lassen, wurden auf einem ZTO Film auf PI, welcher eine Elektronendichte von $n = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ aufwies, ebenfalls Dioden hergestellt. Wie in Abbildung 6.8 (a) dargestellt, passt die gezeigte typische Kennlinie (schwarz) gut zum Trend der anderen Kennlinien für *n*-ZTO/*p*-ZCO Dioden mit verschiedenen Dichten der freien Elektronen im *n*-ZTO. Allein die eingebaute Spannung scheint etwas geringer zu sein. In Abbildung 6.8 ist die Verteilung der aus der Anpassung mit Gleichung 6.1 bestimmten Idealitätsfaktoren dargestellt. Diese liegen bis auf drei Ausnahmen um den Wert 1,25, was den Werten der Idealitätsfaktoren der *n*-ZTO/*p*-ZCO Dioden auf Glas entspricht (s. Abbildung 6.5). Das PI-Substrat beeinflusst demnach tatsächlich weder Sperrverhältnis noch Idealitätsfaktoren der *pn*-Dioden signifikant.

Nachfolgend wurde der Einfluss mechanischer Verspannungen auf die Beständigkeit der Diodeneigenschaften untersucht. Als Kenngrößen der Qualität wurden hierbei der Idealitätsfaktor und das Sperrverhältnis der Dioden genutzt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur jeweils für 10 s auf einem Zylinder mit Radius r_K gebogen. Nach jedem Biegevorgang wurden die Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken erneut aufgenommen. In

Tabelle 6.1 Übersicht über die Eigenschaften verschiedener organischer Substratmaterialien. Zum Vergleich sind die Werte von Glas dargestellt. Alle Werte sind entnommen aus [1].

Substratmaterial	Thermisch stabil bis	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	mittlere Transparenz im sichtbaren Bereich
Polyimid (PI)	350°C	17 ppm/K	30-60%
Polyethylenterephthalat (PET)	100°C	15 ppm/K	85%
Polyestersulfone (PES)	220°C	54 ppm/K	90%
Polyethyennaphthalat (PEN)	150°C	13 ppm/K	85%
Glas	500°C	3,2 ppm/K	90%

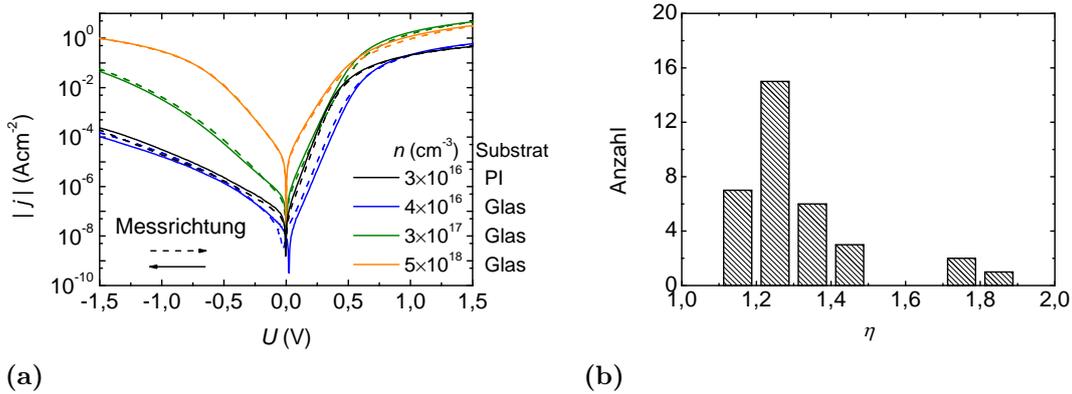


Abbildung 6.8 In Teilabbildung (a) sind die Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken der pn -Dioden, hergestellt auf flexiblem PI und auf Glas, dargestellt. Die Elektronendichten aller ZTO Filme sind in der Legende angegeben. Teilabbildung (b) zeigt die Verteilung der Idealitätsfaktoren der Dioden auf PI.

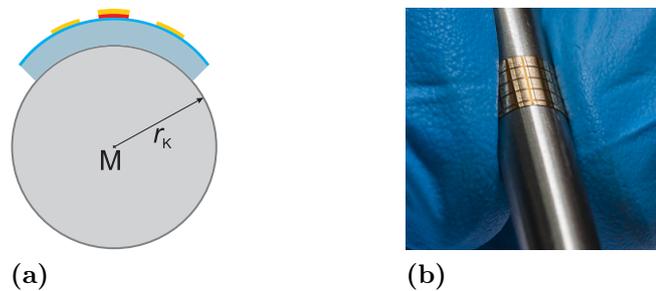


Abbildung 6.9 Skizze des Biegevorgangs bei tensiler Verspannung (a) sowie Fotografie einer Probe welche mit zwei Fingern auf einem Zylinder mit Radius 3 mm gebogen wird (b).

Abbildung 6.9 (a) ist der Biegevorgang skizziert, in (b) ist ein Foto der Probe, gebogen mit zwei Fingern auf einem Zylinder mit einem Radius von 3 mm, dargestellt. Die Probe wurde hierfür in zwei Hälften geteilt. Eine wurde tensilen, die andere kompressiven Verspannungen ausgesetzt. Die genutzten Biegeradien liegen zwischen $r_K = \infty$ (ungebogen) und $r_K = 2$ mm. Die Abhängigkeit der Idealitätsfaktoren und der Sperrverhältnisse der n -ZTO/ p -ZCO Dioden vom Biegeradius bei tensiler Verspannung ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Hierbei wurden jeweils 30 einzelne Diodenkennlinien aufgenommen. Bis zu einem Biegeradius von 5 mm zeigen sowohl das Sperrverhältnis als auch die Idealitätsfaktoren nahezu keine Veränderung in ihrer Verteilung. Verkleinert man den Biegeradius aber weiter, so sind Veränderungen zu sehen. Einige Dioden weisen höhere Idealitätsfaktoren (von ca. 2,4 bis 2,8) sowie kleinere Sperrverhältnisse auf. Dieser Trend setzt sich weiter fort, wenn man noch kleinere Biegeradien nutzt. Bei $r_K = 2$ mm sind schon einige Dioden nicht mehr funktionstüchtig. Typischerweise bleiben die Kenngrößen einzelner Dioden immer gleich bzw. ähnlich, bis diese durch das Verspannen degradieren. Dann verkleinert sich das Sperrverhältnis und es vergrößert sich der Idealitätsfaktor. Es gibt allerdings Ausnahmen von diesem Trend. Dies ist gut zu erkennen, wenn man die Sperr-

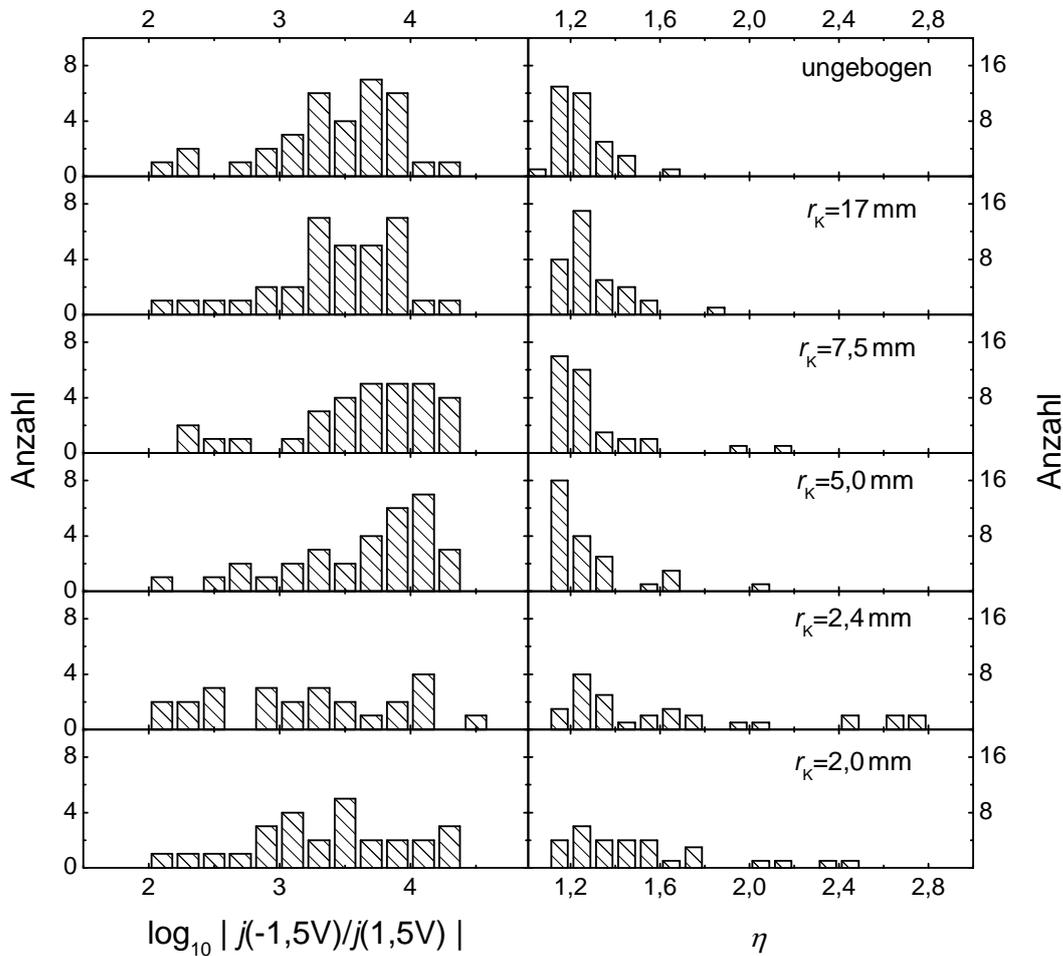


Abbildung 6.10 Verteilungen der Sperrverhältnisse und Idealitätsfaktoren der Dioden gemessen im ungebogenen Zustand nach dem tensilen Verspannen um den Radius r_K .

verhältnisse nach dem Verspannen um $r_K = 2,4$ bzw. um $r_K = 2,0$ mm betrachtet. Einige Dioden verzeichnen ein leicht steigendes Sperrverhältnis trotz kleineren Biegeradius'. Der Grund hierfür ist nicht geklärt. Eine Vermutung ist, dass entstandene Risse, welche in Abbildung 6.12 zu sehen sind, nach dem erneuten Verbiegen derart besser zusammengefügt werden, dass sich der Leckstrom verringert. Zusammenfassend kann man sagen, dass bis $r_K = 5$ mm keine Veränderung der Dioden auftritt. Dies entspricht ungefähr dem Aufwickeln der Probe um einen handelsüblichen Kugelschreiber.

Die kompressive Verspannung wirkt sich bei großen Biegeradien ähnlich aus. Die aus der Anpassung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien ermittelten Daten sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Es fällt auf, dass die Sperrverhältnisse der Dioden signifikant größer sind, als die der Dioden der anderen Probenhälfte, welche für die Untersuchung der tensilen Verspannung genutzt wurden. Der Grund hierfür ist ein verringerter Leckstrom dieser Dioden. Dies war nicht von Anfang an der Fall, sondern ist auf einen Alterungseffekt

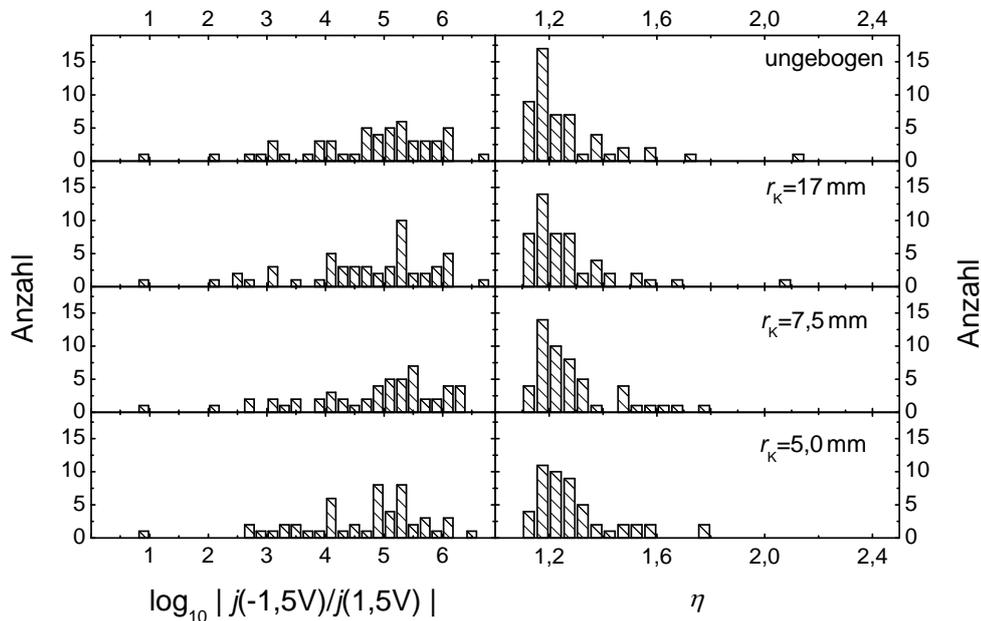


Abbildung 6.11 Verteilungen der Sperrverhältnisse und Idealitätsfaktoren der Dioden gemessen in ungebogenem Zustand nach dem kompressiven Verspannen um den Radius r_K .

zurückzuführen (die Messreihe zur kompressiven Verspannung wurde ca. 5 Wochen nach Beginn der Messreihe zur tensilen Verspannung begonnen), auf den am Ende dieses Kapitels eingegangen wird.

Bis zu einer kompressiven Verspannung um $r_K = 5\text{ mm}$ finden sich in den Verteilungen der Idealitätsfaktoren sowie der Sperrverhältnisse keine auffallenden Änderungen. Verspannt man die Probe allerdings bei einem Biegeradius von weniger als 5 mm (in dem Fall bei $r_K = 3\text{ mm}$), so platzen Teile des ZTO Films vom PI Substrat ab. Abbildung 6.12 zeigt Fotografien der Proben mit den n -ZTO/ p -ZCO Dioden auf PI nach der Verspannung. In Teilabbildung (a) ist die Fotografie der tensil verspannten Probenhälfte zu sehen. Man sieht kleine Risse die horizontal durch das Bild laufen. Diese verursachen vermutlich die Verschlechterung der Diodeneigenschaften indem sie den Ladungstransport verhindern oder durch inkorrekte Positionen nach dem entspannen der Proben lokale Kurzschlüsse bilden. In Abbildung 6.11 (b) ist die Fotografie der kompressiv verspannten Probe nach dem Biegen um den Radius von 3 mm zu sehen. Die dunkleren Bereiche sind Teile des Dünnsfilms, die sich von der Oberfläche des Substrats gelöst haben. Sie sind nicht mehr parallel zur Unterlage und reflektieren das Mikroskoplicht nicht in das Objektiv, weswegen sie dunkler erscheinen. Die Adhäsion zwischen Film und Substrat ist demnach zu klein, um die Verspannung auszuhalten.

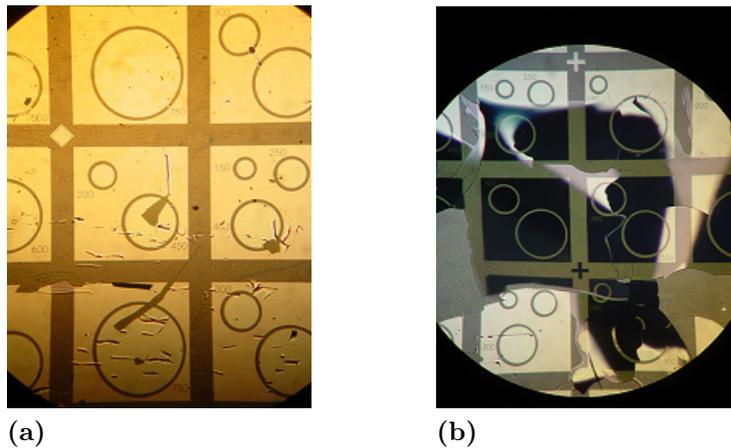


Abbildung 6.12 Fotografien der beiden Probenhälften durch ein Mikroskop nach dem Biegen bei (a) tensiler Verspannung um $r_K = 2$ mm sowie (b) kompressiver Verspannung um $r_K = 3$ mm.

Eine Möglichkeit die Adhäsion zu vergrößern ist die Nutzung einer Schicht, die besser am PI haftet. Während den Studien am ZTO war eine Erkenntnis, dass die Haftung von ZTO an Glas kleiner ist als die von ZnO an Glas¹. Deswegen wurde eine weitere Probe mit 600 Pulsen ZnO bei 0,016 mbar Sauerstoff mittels PLD als „Haftschicht“ zwischen PI-Substrat und ZTO Dünnsfilm abgeschieden. Diese erhöht die Adhäsion zwischen Film und Substrat. Die Entwicklung der Verteilungen von Idealitätsfaktoren und Sperrverhältnissen der Dioden mit ZnO Haftschicht nach tensiler Verspannung ist in Abbildung 6.13 gezeigt. Bis zu $r_K = 5$ mm zeigen sich keine Veränderungen. Auch nach der tensilen Verspannung bei 2 mm sehen die Verteilungen ähnlich aus. Einen kleineren Biegeradius zu nehmen erwies sich als nicht praktikabel, da dies schwer zu handhaben ist. Zudem ist ein Verbiegen in potentiellen Anwendungen üblicherweise geringer, der Biegeradius dort dann also größer. Deswegen wurde der Biegevorgang bei $r_K = 2$ mm wiederholt. Die Idealitätsfaktoren und die Sperrverhältnisse nach 10, 30 und 70 Biegevorgängen sind ebenfalls in Abbildung 6.13 dargestellt. Die Wiederholungen erzeugen ebenfalls eine Verschlechterung der Diodeneigenschaften. Nach 100 Biegevorgängen war ca. die Hälfte der 40 Dioden nicht mehr funktionstüchtig. Der Grund hierfür waren wieder kleine Risse im Dünnsfilm. Trotzdem erwies sich das Konzept des Einbringens einer Schicht, die eine höhere Adhäsion zum Substrat aufweist, als wirksam. Die erhöhte Adhäsion zwischen Film und Substrat macht die Proben wahrscheinlich auch widerstandsfähiger gegen kompressive Verspannung. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht mehr genauer untersucht.

¹Bestimmte Materialien konnten während eines PLD Prozess zuvor abgeschiedenes ZTO von Glassubstrat abtragen.

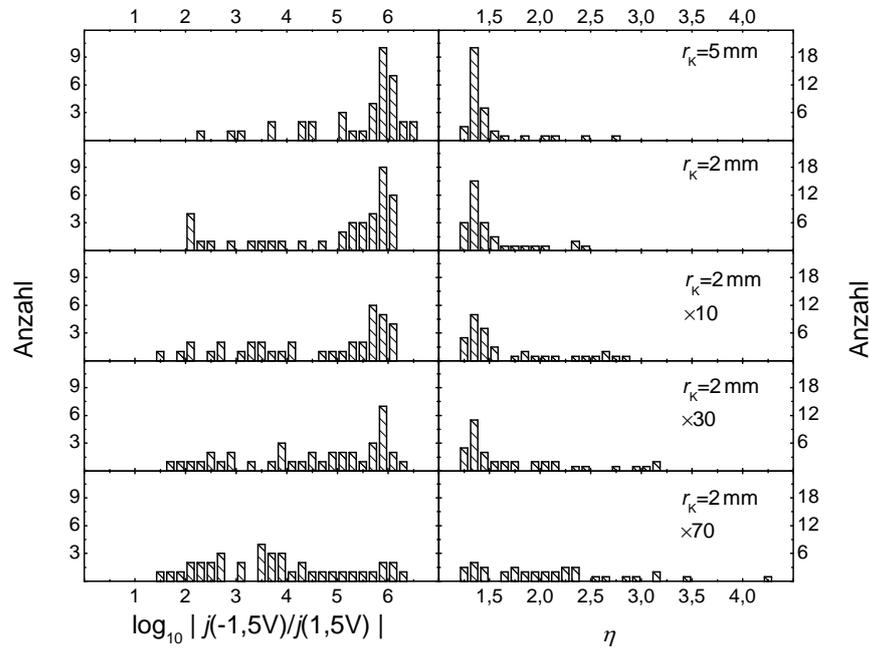


Abbildung 6.13 Verteilungen der Sperrverhältnisse und Idealitätsfaktoren der Dioden gemessen im ungebogenen Zustand nach dem tensilen Verspannen um den Radius r_K . Mehrfachbiegungen sind durch einen Faktor dargestellt.

6.4 Alterungseffekt der *pn*-Dioden

Wie oben schon erwähnt, lies sich bei den Dioden ein Alterungseffekt feststellen. Um genauere Informationen darüber zu erhalten, wurde eine Probe mit *n*-ZTO/*p*-ZCO Dioden auf Glas hergestellt und die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Herstellung vermessen. Dies ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Schon nach einer Woche ist der Leckstrom ca. eine Größenordnung geringer als einen Tag nach der Abscheidung. Nach der zweiten Woche hat er sich nochmals halbiert. Nach fünf Wochen ist der Leckstrom dann ca. zwei Größenordnungen kleiner als einen Tag nach der Herstellung. Die Verringerung verlangsamt sich also und wird vermutlich sättigen. Tendenziell passiert dies bei allen ZTO/ZCO Dioden, auch bei denen mit *i*-ZTO Schicht. Allerdings ist die Verringerung des Leckstroms meist größer, wenn der Leckstrom anfangs größer war. Ähnliches wurde auch bei den Schottky-Kontakten auf ZTO beobachtet. Einer systematischen Untersuchung dieser Phänomene widmet sich Sofie Bitter im Rahmen ihrer Doktorarbeit. Teile dieser Untersuchung sind bereits veröffentlicht [E4].

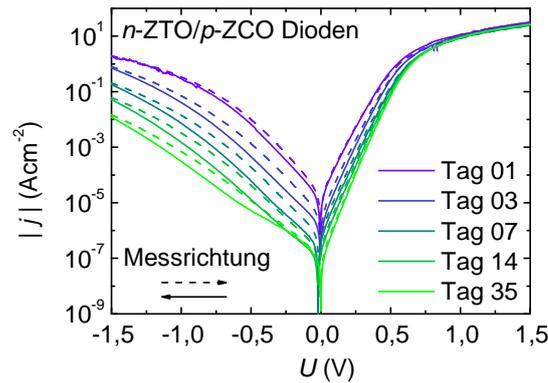


Abbildung 6.14 Stromdichte-Spannungs-Kennlinien einer *n*-ZTO/*p*-ZCO Diode aufgenommen zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Herstellung von Sofie Bitter. Ein Alterungseffekt ist deutlich zu erkennen.

6.5 Erholungseffekt nach hohen Rückwärtsspannungen

Zur Untersuchung der Spannungsfestigkeit wurden ausgewählte Dioden höheren Rückwärtsspannungen ausgesetzt. Der Abstand zwischen den Kontakten betrug hier, wie auch bei allen vorherigen Proben, 30 μm . In Abbildung 6.15 sind die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien einer *n*-ZTO/*i*-ZTO/*p*-ZCO Diode für verschiedene maximale Rückwärtsspannungen zwischen 1 und 24 V dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht hierbei der Spannungsrichtung von positiven zu negativen Spannungen, die gestrichelte Linie kennzeichnet die andere Messrichtung. Die Dichte der freien Elektronen der ZTO Schicht betrug hier 10^{16} cm^{-3} . In allen Fällen wurden beide Spannungsrichtungen vermessen. Nach jeder höheren Rückwärtsspannung wurde eine Kennlinie zwischen -1 und +1 V aufgenommen. Dies diente zur Prüfung, ob die Diode dauerhafte Schäden davonträgt. In Abbildung 6.15 (a)-(e) ist zu sehen, dass keine der untersuchten Spannungen ausreicht, um einen abrupten Durchbruch des Stroms zu erzeugen. Die Stromdichte ist allerdings, wie in Teilabbildung (d) und (e) zu sehen, bei höheren Rückwärtsspannungen im gleichen Bereich wie bei einem Volt Vorwärtsspannung. In Abbildung 6.15 (f) sind Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken zwischen -1 und +1 V, aufgenommen nach jeder Spannungsbelastung der Diode, zu sehen. Auch nach der Belastung mit 9 V in Rückwärtsrichtung zeigt sich keine signifikante Änderung der Kennlinie im Bereich von ± 1 V. Erst nach der Belastung mit 15 V in Rückwärtsrichtung erhöht sich der Serienwiderstand der Diode. Zudem ist der Anstieg im Bereich positiver Spannungen nicht mehr exponentiell. Dieser Trend setzt sich bei der Belastung mit 24 V weiter fort. Ein interessanter Effekt tritt auf, wenn man die Dioden noch größeren negativen Spannungen aussetzt. Dies wurde mit einer anderen *n*-ZTO/*i*-ZTO/*p*-ZCO Diode getan. Abbildung 6.16 (a) zeigt die Belastung mit 39 V in Rückwärtsrichtung. Die Stromdichte zeigt neben einem kontinuierlichen Anstieg zwei Stufen. Diese sind in der Messrichtung von negativen zu positiven Spannungen nicht mehr

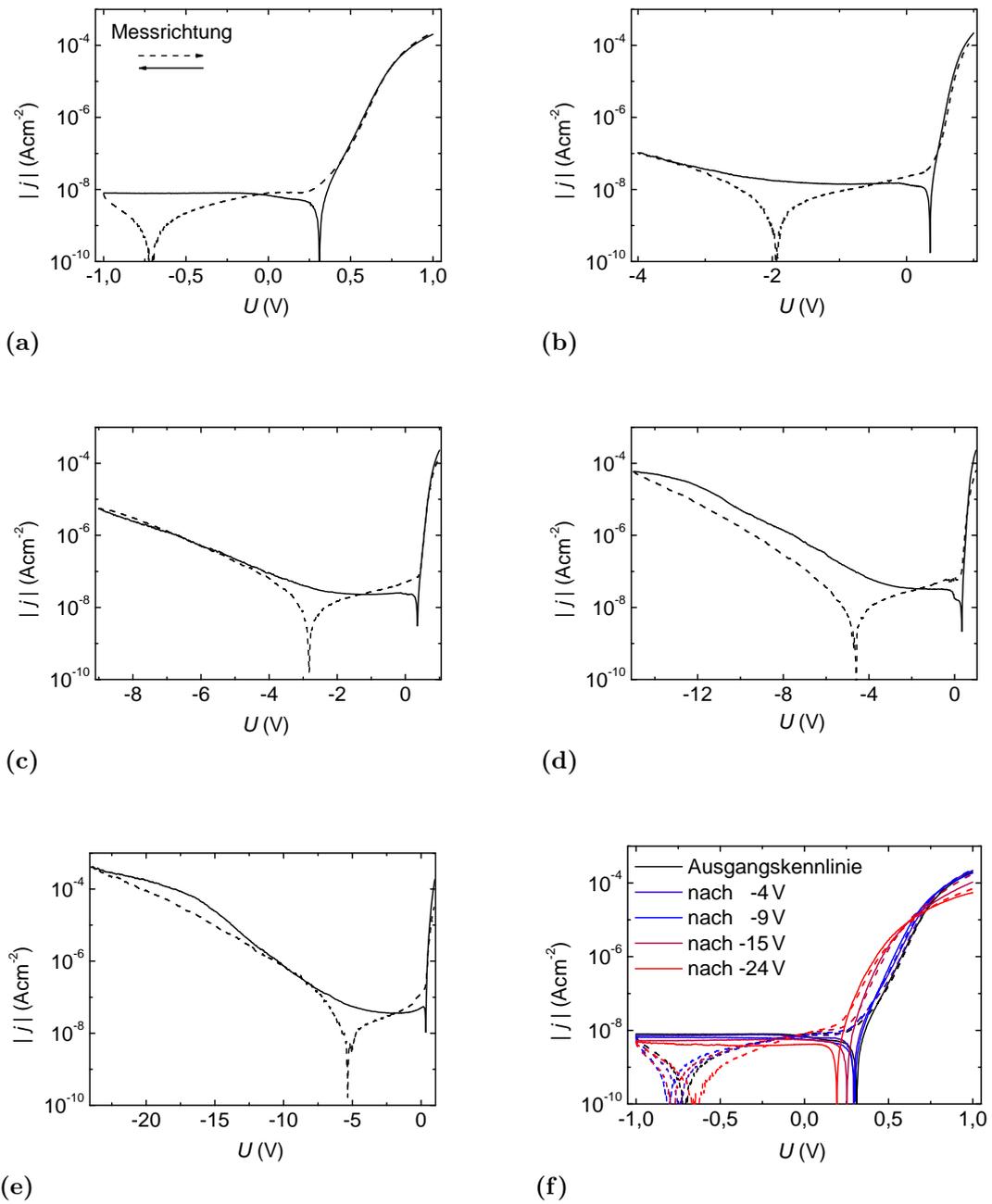


Abbildung 6.15 Stromdichte-Spannungs-Kennlinien für verschieden hohe Rückwärtsspannung (a)-(e) sowie die Stromdichte im Bereich ± 1 V vor der ersten und nach jeder weiteren Messung (f).

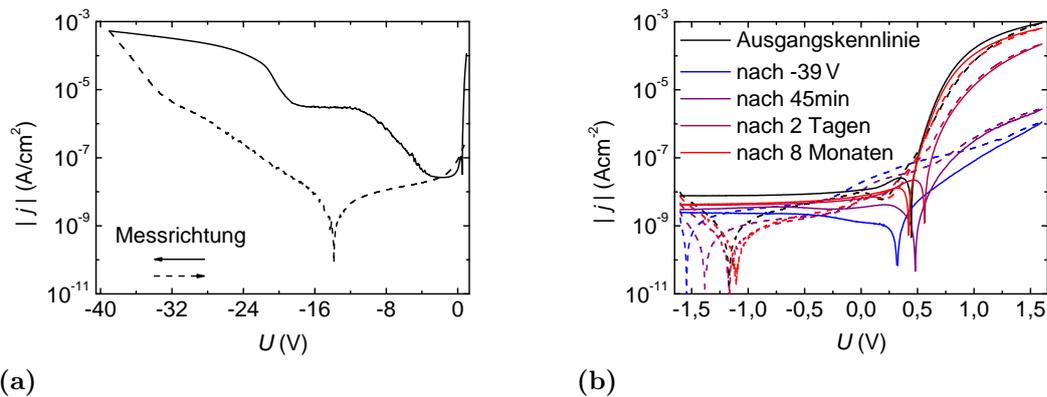


Abbildung 6.16 Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer *n*-ZTO/*i*-ZTO/*p*-ZCO Diode bei hoher Rückwärtsspannung (a). Die erste Messrichtung war in diesem Fall von positiven zu negativen Spannungen. Teilabbildung (b) zeigt die zeitliche Entwicklung der Kennlinie im Spannungsbereich von ± 1 V.

zu sehen. Dafür ist der Serienwiderstand um ca. drei Größenordnungen höher als bei der Ausgangskennlinie.

Abbildung 6.16 (b) zeigt die Entwicklung der Kennlinie im Spannungsbereich von $\pm 1,5$ V. Direkt nach der Belastung mit 39 V beträgt die Stromdichte bei 1,5 V ungefähr 10^{-6} A cm $^{-2}$. Nach 45 Minuten ist diese bereits mehr als doppelt so groß. Nach zwei Tagen ist der Serienwiderstand nur noch ca. einen Faktor drei größer als vor der Belastung. Nach 8 Monaten ist der Vorwärtsstrom nur noch minimal geringer. Hier ist also ein Erholungseffekt zu sehen. Da dieses Phänomen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr intensiv untersucht werden konnte, kann an dieser Stelle über die Ursache nur spekuliert werden. Eine potentielle Ursache könnte eine Verschiebung von Ionen sein. Diese könnten durch die Spannung zum Drift angeregt werden. Ihre Mobilitäten sind allerdings sehr gering, so dass es eine deutlich längere Zeit braucht, bis sie wieder in ihre Ausgangsposition diffundiert sind. Diesbezüglich sind weitere Untersuchungen notwendig.

6.6 Einordnung in die Literatur und Ausblick

Neben den hier beschriebenen Dioden gibt es auch in der Literatur Berichte über *pn*-Heterodioden bestehend aus amorphen bzw. nanokristallinen oxidischen Halbleitern. Eine Übersicht über alle bei Raumtemperatur hergestellten oxidischen *pn*-Dioden liefert Tabelle 6.2. Auffallend ist, dass alle bisherigen Dioden immer nur Indium-Gallium-Zink-Oxid als *n*-Halbleiter besitzen. Die *p*-Typ Halbleiter sind neben ZCO und NiO noch Zink-Rhodium-Oxid und Kupfer(I)-Oxid. Die bisher höchsten erzeugten Sperrverhältnisse liegen bei $3,4 \times 10^4$. Die in dieser Arbeit beschriebenen Dioden übertreffen dies zum Teil um mehr als zwei Größenordnungen. Neben rigiden Glas- bzw. Saphirsubstraten wurden die Dioden zum Teil auch auf flexiblen organischen Substraten hergestellt. Die Autoren

der Veröffentlichung über die IGZO/Zn-Rh-O Dioden beschreiben allerdings keine Verbiegungen oder Ähnliches [101, 167]. Münzenrieder *et al.* zeigten, dass die Strom-Spannungskennlinien der n -IGZO/ p -NiO Dioden nur kleine Änderungen aufweisen, wenn man sie tensil oder kompressiv verspannt misst [168]. Der Biegeradius betrug dabei 10 mm. Die kompressive Verspannung erzeugte eine leichte Verringerung des Serienwiderstands der Diode. Bei $r_K = 6$ mm degradierten die Dioden allerdings sehr stark. Risse in den Filmen waren zu erkennen. Sie sind also deutlich empfindlicher gegen Verspannung als die hier diskutierten pn -Dioden². Zusammenfassend zeigt dieses Kapitel, dass die hier diskutierten Dioden eine deutliche Verbesserung zu anderen amorphen pn -Dioden darstellen. Dies betrifft insbesondere das Sperrverhältnis, aber auch die Resistenz gegen Verspannungen.

In diesem Abschnitt tauchten mehrere Phänomene auf, die im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden konnten. Dazu gehört neben der Alterung der Dioden, welche Teil der Untersuchungen einer anderen Arbeit ist, auch die bessere Modellierung des Stromtransports durch die Dioden. Dies erfordert die Kenntnis der freien Weglängen der Ladungsträger in den amorphen Halbleitern sowie die genaue Lage der Energieniveaus zueinander. Erste Versuche, letztere mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie zu bestimmen, führten leider zu keinen sinnvollen Ergebnissen. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig

Die sehr starke Erhöhung des Serienwiderstands der Dioden nach dem Anlegen großer Rückwärtsspannungen ist auch eine genauere Untersuchung wert. Insbesondere der Erholungseffekt sollte dabei näher angeschaut werden. Möglicherweise spielen hier ähnliche Effekte wie bei der Alterung eine Rolle.

Um den Einfluss der Verspannung auf die flexiblen Proben weiter zu verringern, gibt es verschiedene Möglichkeiten. So könnte man eine noch besser haftende Zwischenschicht zwischen Film und Substrat zu bringen. Eine andere Möglichkeit ist das Aufbringen einer Schutzfolie auf den Bauelementen. Diese müsste genauso dick sein wie das Substrat. Dann liegt das Bauelement bei der Verspannung in der neutralen Ebene in der kein, bzw. nur wenig mechanischer Stress wirkt. Allerdings birgt das die Schwierigkeit, dass man die Bauelemente nach oben kontaktieren muss. Zudem muss der Kontakt der Schutzfolie sehr stark sein damit sich diese beim Biegen nicht wieder ablöst.

Obwohl noch nicht alle Phänomene, die die Dioden zeigen, verstanden sind und an manchen Stellen Verbesserungen möglich sind, zeigen die pn -Dioden gute Charakteristiken und können als Gate-Kontakt in Feldeffekttransistoren genutzt werden. Die ersten Versuche dazu sind im folgenden Kapitel beschrieben.

²Vorausgesetzt, die Substratdicken sind ähnlich.

Tabelle 6.2 Übersicht über alle *pn*-Dioden bestehend aus amorphen (bzw. nanokristallinen), bei Raumtemperatur hergestellten Halbleitern (HL). Die Herstellungsmethoden sind gepulste Laserabscheidung (PLD) sowie Kathodenzerstäubung (KaZe). Die freien Lochdichten von ZCO markiert mit ^a sind abgeschätzt aus Literaturangaben der Lochmobilität und den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Leitfähigkeiten [99, 100, 104, 166]. Die Dichte der freien Löcher des verwendeten NiO konnte ebenfalls nicht bestimmt werden.

n -HL/ n (cm ⁻³)	p -HL/ p (cm ⁻³)	Züchtungsmethode	Sperrverhältnis bei U	Substrat	Referenz	Jahr
IGZO/4,2 × 10 ¹⁶	ZnO · Rh ₂ O ₃ /k.A.	KaZe	10 ³ bei ±5 V	Glas/Polyester	[101, 167]	2003/05
IGZO/1,8 × 10 ¹⁷	ZCO / 2 × 10 ¹⁷	KaZe/PLD	10 ² bei ±7 V	Saphir	[100]	2010
IGZO/2,2 × 10 ¹⁹	NiO/1,6 × 10 ¹⁷	KaZe	10 ⁴ bei ±2,5 V	PI	[168]	2013
IGZO/1,93 × 10 ¹⁸	Cu ₂ O/1,02 × 10 ¹⁷	KaZe	3,4 × 10 ⁴ bei ±1,2 V	Glas/PEN	[169]	2014
ZTO/5 × 10 ¹⁷ +i-ZTO	ZCO/>10 ^{20a}	PLD	4 × 10 ⁶ bei ±1,6 V	Glas	[E6] (diese Arbeit)	2015
ZTO/1 × 10 ¹⁶	ZCO/>10 ^{20a}	PLD	5 × 10 ⁴ bei ±1,6 V	Glas	[E6] (diese Arbeit)	2015
ZTO/3 × 10 ¹⁶	ZCO/>10 ^{20a}	PLD	10 ⁶ bei ±1,5 V	flexibles PI	diese Arbeit	2017
ZTO/4 × 10 ¹⁶	NiO	PLD	10 ³ bei ±1,5 V	Glas	diese Arbeit	2017

7 Feldeffekttransistoren mit ZTO Kanälen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden sowohl Schottky- als auch pn -Dioden mit n -Typ ZTO diskutiert. Motiviert wurden diese Studien mit der Nutzung der Dioden als Gate-Kontakt für Feldefekttransistoren (FETs). Dieses Kapitel gibt einen Überblick über erste Sperrschicht-FETs (engl. *junction* FET – JFET). Anschließend wird ihre Anwendungen in Invertern demonstriert. Die für die FETs hergestellten ZTO Kanäle wurden hierfür mittels Distanz-Kathodenzerstäubung¹ hergestellt. Dies hatte verschiedene Gründe. Zum einen stellt die PLD zwar eine gute Möglichkeit dar, neue Materialien abzuscheiden, da man nahezu alle Materialkombinationen verwenden kann (siehe auch Abschnitt 3.1). Des Weiteren ist die Wachstumsrate der gezüchteten Dünnschichten relativ hoch (beim hier verwendeten ZTO können 1 μm dicke Filme in ca. 30 Minuten hergestellt werden). Der große Nachteil ist allerdings die geringe Skalierbarkeit, was die PLD für großflächige Anwendungen und die Massenproduktion ungeeignet macht. Hierfür ist neben chemischen Verfahren insbesondere die Kathodenzerstäubung besser geeignet. Zu Beginn der experimentellen Untersuchungen für diese Arbeit stand allerdings noch keine geeignete Anlage für die Kathodenzerstäubung zur Verfügung. Aus diesen Gründen war PLD die Methode der Wahl um das Material ZTO zu untersuchen und erste Bauelemente herzustellen. Die mittels PLD gezüchteten ZTO Filme besitzen allerdings überproportional große spezifische Widerstände wenn sie nur sehr dünn abgeschieden werden [51]. Zudem zeigten die Gate-Dioden bei dünnen ZTO Schichten² schlechtere Eigenschaften als bei den ca. 1 μm dicken PLD ZTO Schichten. Darauf wird kurz zu Beginn dieses Kapitels eingegangen. Mit der Verfügbarkeit der neuen Kathodenzerstäubungsanlage in der Arbeitsgruppe wurde der Fokus deshalb auf die damit hergestellten ZTO Dünnschichten gelegt, weswegen ein Großteil dieses Kapitels sich mit FETs basierend auf ZTO Kanälen beschäftigt, welche mittels Kathodenzerstäubung hergestellt wurden. Dabei liegt der Fokus im Rahmen dieser Arbeit auf JFETs. Die Untersuchung von Metall-Halbleiter-Feldeffekttransistoren findet im Rahmen anderer Qualifikationsarbeiten statt (Oliver Lahr, Sofie Bitter, beide Universität Leipzig).

¹Eine Beschreibung dazu findet sich in Abschnitt 3.2

²Typische Kanaldicken für FETs liegen im Bereich von 10–20 nm

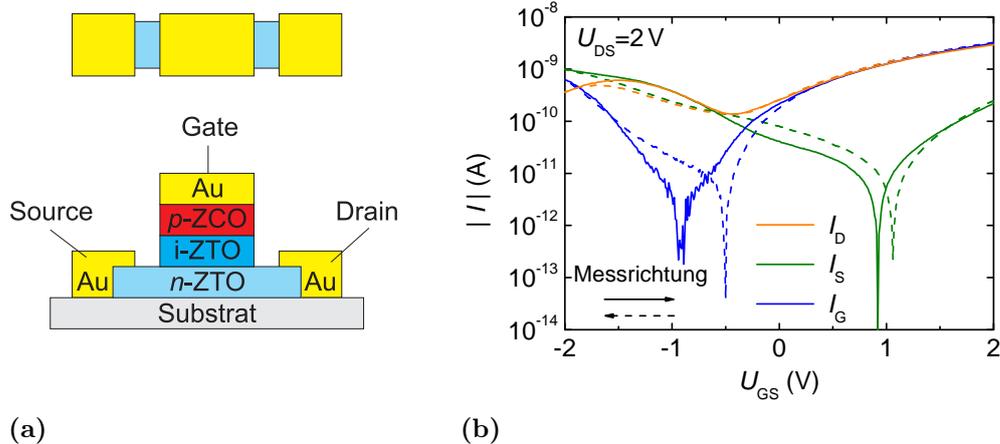


Abbildung 7.1 Schematische Darstellung der MESA-Struktur der FETs (a) mit der Draufsicht (oben) und dem Querschnitt (unten). Teilabbildung (b) zeigt eine typische Transfercharakteristik eines JFETs mit einem ZTO Kanal hergestellt mittels PLD.

7.1 Feldeffekttransistoren basierend auf ZTO Kanälen hergestellt mittels PLD

Wie in der Einleitung erwähnt, ergaben sich bei der Nutzung der in Kapitel 6 beschriebenen Dioden als Gate-Kontakt Schwierigkeiten. Diese sollen hier kurz angedeutet werden. Es wurden zwei verschiedene FET-Strukturen verwendet. Die üblicherweise genutzte Struktur ist in Abbildung 7.1 (a) dargestellt. Sie wird als MESA-Struktur bezeichnet³. Dafür wird in drei Fotolithografieschritten mittels *lift-off* als erstes der Kanal, dann die Source- und Drain-Kontakte und abschließend der Gate-Kontakt aufgebracht. Der Gate-Kontakt bestand hier aus einem Stapel aus i-ZTO/*p*-ZCO sowie einer Golddeckschicht als Äquipotentialfläche. Abbildung 7.1 (b) zeigt die Transfercharakteristik eines JFETs mit einem ZTO Kanal abgeschieden bei 0,022 mbar O₂. 1500 Laserpulse erzeugten eine Schicht, die ca. 20 bis 30 nm dick ist. Die während der Messung angelegte Drain-Source-Spannung betrug 2 V. Zu sehen ist, dass der Drain-Strom mit der angelegten Gate-Source-Spannung variiert. Ein Feldeffekt ist zu erkennen. Allerdings ist der Strom bei positiven Spannungen, also bei offenem Kanal, mit ca. 10⁻⁹ A sehr klein. Er fließt auch nicht durch den Kanal, sondern über den Gate- zum Drain-Kontakt. Auch bei negativen Gate-Source-Spannungen hat der Leckstrom durch das Gate im Bereich von -2 V einen sehr großen Einfluss auf den Drain-Strom. Der Gate-Kontakt lässt also einen zu hohen Leckstrom durch. Sowohl dieser große Leckstrom, als auch der hohe Widerstand des Kanals konnten durch Variation des Abscheidedrucks während der Züchtung des ZTO Kanals, durch Variation der Kanaldicke oder durch das Einbringen einer isolierenden ZTO Schicht zwischen Substrat und Kanal nicht verhindert werden. Ebenso führte eine Verringerung der Teil-

³vom spanischen *mesa*, was in diesem Zusammenhang *Tafel* oder *Hochebene* bedeutet.

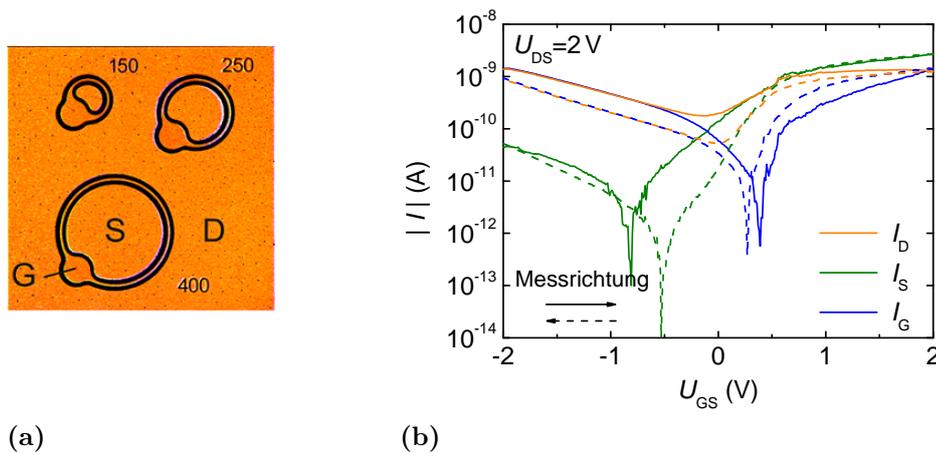


Abbildung 7.2 LSM Aufnahme einer JFET-Probe in Ring-FET Geometrie (a) sowie eine typische Transfercharakteristik dieser Probe (b).

chenenergie während des PLD Prozesses durch eine Querverschiebung von 24 mm anstelle der sonst üblichen 9 mm zu keiner signifikanten Verbesserung der Eigenschaften.

Um auszuschließen, dass die MESA-Struktur der FETs die Ursache des Problems darstellt, wurde eine weitere Geometrie getestet. Diese wird im Folgenden als Ring-FET Geometrie bezeichnet. Eine LSM Aufnahme der Probe mit Ring-FET Geometrie ist in Abbildung 7.2 (a) gezeigt. Der Querschnitt ist der gleiche wie bei der MESA-Struktur, nur dass die Probe rotationssymmetrisch ist. Der Source-Kontakt ist kreisförmig und wird vom ringförmigen Gate-Kontakt umschlossen, welcher wiederum vom Drain-Kontakt umschlossen wird. Der Abstand zwischen Source und Drain beträgt $30\ \mu\text{m}$, die Gate-Länge beträgt $10\ \mu\text{m}$. Um diese Struktur zu realisieren waren nur zwei Fotolithografieschritte notwendig. Dies liegt daran, dass der Kanal nicht mehr strukturiert wird, sondern seine Maße durch die anderen Kontakte festgelegt werden. Hierfür werden auf einen flächigen ZTO Dünnsfilm Source- und Drain-Kontakt mit einer Fotolithografiemaske aufgebracht. Anschließend wird in einem zweiten Lithografieschritt der Gate-Kontakt strukturiert. Der Vorteil ist, dass man die Schichten vorher sehr gut charakterisieren kann (z.B. mit Hall-Effekt Messungen), während bei den kleinen MESA Strukturen die Eigenschaften nur durch eine Referenzprobe bestimmt werden können. Der innere Teil der Struktur, hier mit einem großen S gekennzeichnet, dient dabei als Source-Kontakt, der Ring bildet den Gate-Kontakt (G) und die Goldschicht außerhalb des Ringes realisiert den Drain-Kontakt (D). Abbildung 7.2 (b) zeigt eine typische Transfercharakteristik eines FETs mit diesem Aufbau. Der ZTO Film, auf dem die JFETs in Ring-FET Geometrie realisiert wurden, wurde bei $0,03\ \text{mbar}$ in Sauerstoffatmosphäre gezüchtet. Er besitzt eine Ladungsträgerdichte von $2 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$. Auch hier sieht man deutlich, dass der Strom durch den Gate-Kontakt die Kennlinie dominiert. Insbesondere bei negativen Gate-Source-Spannungen hat er einen großen Einfluss. Auch der Kanalwiderstand ist auf Grund der kleinen fließenden Ströme

von ca. 10^{-9} A wieder sehr groß. Das Phänomen, dass der spezifische Widerstand bei dünneren ZTO Schichten, welche mittels PLD hergestellt wurden, steigt, wurde schon beobachtet [51]. Allerdings wurde noch keine Erklärung für das Phänomen gefunden.

Da in der Arbeitsgruppe zu diesem Zeitpunkt eine neue Anlage zur Herstellung von Dünnschichten mittels Distanz-Kathodenzerstäubung angeschafft wurde, wurde aus oben genannten Gründen untersucht, ob sich die damit hergestellten ZTO Kanäle sowie die i-ZTO Schicht besser zur Realisierung von FETs eignen.

7.2 JFETs mit ZTO Kanälen hergestellt mittels Distanz-Kathodenzerstäubung

Die ZTO Kanalschichten sowie die i-ZTO Schichten der in diesem Abschnitt diskutierten FETs wurden mittels RF-Distanz-Kathodenzerstäubung von Sofie Bitter hergestellt. Als Substrat wurde Corning 1737 Glas genutzt. Erste Untersuchungen ergaben, dass der Widerstand der ZTO Filme geringer ist als der, der mittels PLD hergestellten Dünnschichten. Zudem ergaben Kapazitäts-Spannungs-Messungen von Heiko Frenzel (ehemals Universität Leipzig), dass sich an der Substrat/Dünnschicht Grenzfläche eine Ladungsträgeranreicherungsschicht bildet. Um dies zu verhindern, wurden die halbleitenden Schichten derart abgeschieden, dass der Substrat-nahe Bereich einen größeren Widerstand hat. Dieser Ansatz wurde auch schon bei den mittels PLD gezüchteten Filmen angewendet, führte dort aber nicht zum Erfolg. Bei den hier gezüchteten Kanälen wurde der Abscheidungsprozess, welcher bei Raumtemperatur stattfand, mit einem Gasfluss von 25 sccm Sauerstoff und 30 sccm Argon gestartet. Dieser hohe Sauerstoffanteil führt zu isolierenden ZTO Filmen. Die hierbei verwendete Leistung betrug 70 W. Der Sauerstofffluss wurde nun kontinuierlich innerhalb von 720 s auf 0 sccm verringert während der Argonfluss konstant gehalten wurde. Dabei verringerte sich der Kammerdruck von 2×10^{-3} mbar auf 9×10^{-4} mbar. Anschließend wurde bei reinem Argonfluss für 300 s ZTO abgeschieden. Dies führt zu einer Gesamtschichtdicke von ca. 21 nm^4 , wobei die Schicht, gezüchtet in reinem Argon, ca. 9 nm dick ist.

Unter den Gate-Kontakt wurde eine i-ZTO Schicht aufgebracht. Diese wurde ebenfalls bei 70 W und 25/5 sccm O_2/Ar abgeschieden. Der Druck in der Kammer wurde hier auf 1×10^{-2} mbar eingeregelt. Der Prozess dauerte 21 Minuten und erzeugte eine etwa 10 nm dicke Schicht. Anschließend wurde im gleichen Fotolithographieschritt sowohl das *p*-Typ Material (ZCO oder NiO) mittels PLD als auch eine Goldschicht mittels Kathodenzerstäubung aufgebracht.

⁴Diese Dicke wurde aus einer Röntgenreflektometriemessung, durchgeführt von Stefan Hohenberger, Universität Leipzig, bestimmt.

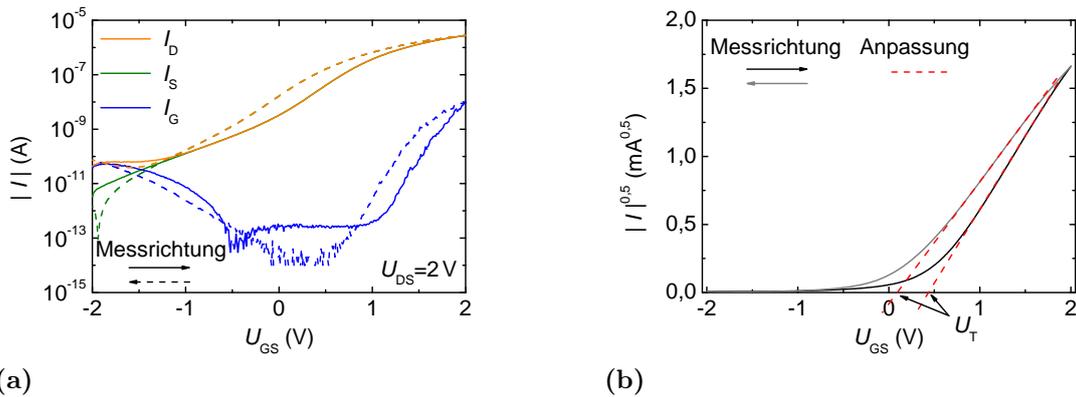


Abbildung 7.3 Typische Transferkennlinie eines JFETs mit ZCO Gate (a). Dargestellt sind die Beträge der Ströme, welche durch die jeweiligen Kontakte fließen. Teilabbildung (b) zeigt die Wurzel des Drain-Stroms der Transferkennlinienmessung und die durch lineare Regression bestimmte Schwellenspannung. Die rote, gestrichelte Linie deutet die Anpassung an.

7.2.1 JFETs mit ZCO Gate-Kontakt

Die in diesem Abschnitt diskutierten FETs haben die MESA Struktur. Die Gate-Länge L beträgt $10\ \mu\text{m}$, die Gate-Weite W $100\ \mu\text{m}$. Eine schematische Skizze ist in Abbildung 7.1 (a) im letzten Abschnitt zu sehen. Eine typische Transfercharakteristik ist in Abbildung 7.3 (a) gezeigt. Die durchgezogenen Linien stellen die Messrichtung von negativen zu positiven Spannungen dar, die gestrichelten Kennlinien die umgekehrte Richtung. Zwischen Source und Drain liegt eine Spannung von $2\ \text{V}$ an. Eine deutliche Abhängigkeit des Drain-Stroms (orange Kennlinie) von der Gate-Source-Spannung ist zu erkennen. Zwischen -2 und $+2\ \text{V}$ steigt der Drain-Strom um mehr als vier Größenordnungen. Strom durch den Gate-Kontakt spielt für $U_{\text{GS}} > -1\ \text{V}$ nur eine untergeordnete Rolle, weswegen der Betrag des Stroms durch den Source-Kontakt in diesem Spannungsbereich dem Drain-Strom entspricht. Bei $U_{\text{GS}} = 2\ \text{V}$ ist der Gate-Strom mit ca. $10^{-9}\ \text{A}$ in einer ähnlichen Größenordnung wie bei den JFETs, deren Kanäle mittels PLD abgeschieden wurden (s.o.). Allerdings ist die Leitfähigkeit der mit Kathodenzerstäubung hergestellten ZTO Kanäle deutlich größer, was sich am Drain-Strom von ca. $3 \times 10^{-6}\ \text{A}$ zeigt. Im Bereich von $U_{\text{GS}} < -1\ \text{V}$ dominiert der Leckstrom durch das Gate die Kennlinie. Aus dem Drain-Strom wurde die Schwellenspannung bestimmt. Dazu wurde die Wurzel des Drain-Stroms über der Gate-Source-Spannung dargestellt und eine lineare Anpassung des Bereichs $U_{\text{GS}} > 1\ \text{V}$ vorgenommen. Der Schnittpunkt der entstehenden Gerade mit der Spannungsachse entspricht der Schwellenspannung. Dies ist in Abbildung 7.3 (b) dargestellt. Die gestrichelte rote Linie deutet die Extrapolation des angepassten Bereichs an. Es ist klar ersichtlich, dass die Schwellenspannung von der Messrichtung abhängt. Für den hier vermessenen FET erhält man $420\ \text{mV}$ für die Messrichtung von negativen zu positiven Spannungen

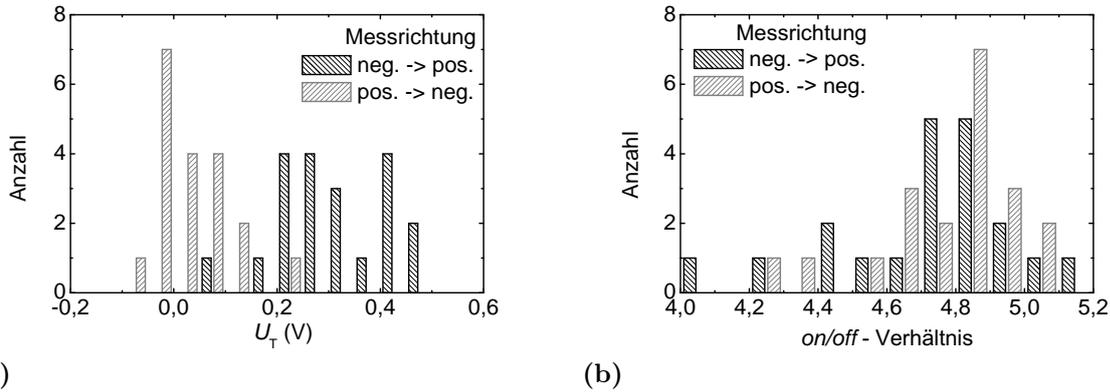


Abbildung 7.4 Histogramme der Schwellenspannungen (a) und der *on/off*-Verhältnisse (b) von 20 gemessenen JFETs auf der Probe.

bzw. 80 mV für die umgekehrte Messrichtung. Ein Histogramm der bestimmten Schwellenspannungen aller 20 vermessenen JFETs auf dieser Probe ist für beide Messrichtungen in Abbildung 7.4 (a) dargestellt. Hier zeigt sich deutlich, dass alle vermessenen JFETs eine Hysterese aufweisen. Für die Messrichtung von negativen zu positiven Spannungen liegen alle bestimmten Schwellenspannungen bis auf zwei zwischen 200 und 400 mV. Für die entgegengesetzte Messrichtung liegen alle Werte bis auf eine zwischen -100 und 200 mV. Über die Ursache der Hysterese kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Vermutlich spielt die Umladung von Defekten im Halbleiter sowie an den Grenzflächen hierfür eine wichtige Rolle. In Abbildung 7.4 (b) sind die *on/off*-Verhältnisse der 20 vermessenen JFETs für beide Messrichtungen in einem Histogramm dargestellt. Diese liegen alle zwischen 4 und 5,2 Größenordnungen, wobei es eine Häufung um einen Wert von 4,8 Größenordnungen gibt. Eine Abhängigkeit von der Messrichtung ist nicht ersichtlich. Aus der in Abbildung 7.3 (a) dargestellten Kennlinie wurde für beide Messrichtungen ein *on/off*-Verhältnisse von ca. 63.000 bestimmt, was 4,8 Größenordnungen entspricht. Ebenfalls aus den Transferkennlinien wurde der minimale *subthreshold swing* bestimmt. Für die in Abbildung 7.3 (a) dargestellte Kennlinie ergeben sich hier Werte von 400 bzw. 420 mV/dek für die Messrichtungen von negativen zu positiven bzw. von positiven zu negativen Spannungen. Ein Histogramm mit allen Werten der 20 vermessenen JFETs ist in Abbildung 7.5 (a) dargestellt. Nahezu alle Werte liegen zwischen 400 und 460 mV/dek. Es ist zu erkennen, dass die Werte, welche aus der Messrichtung von negativen zu positiven Spannungen bestimmt wurden, um ca. 20 bis 50 mV/dek kleiner sind, als die aus der anderen Messrichtung bestimmten.

Die maximalen Transkonduktanzen wurden aus den Transfer-Kennlinien extrahiert. Sie sind in Abbildung 7.5 (b) dargestellt. Die Werte bewegen sich zwischen 1,5 und 4 μS . Um daraus nach Formel 2.44 die Feldeffektmobilität der Transistoren zu bestimmen, wird die

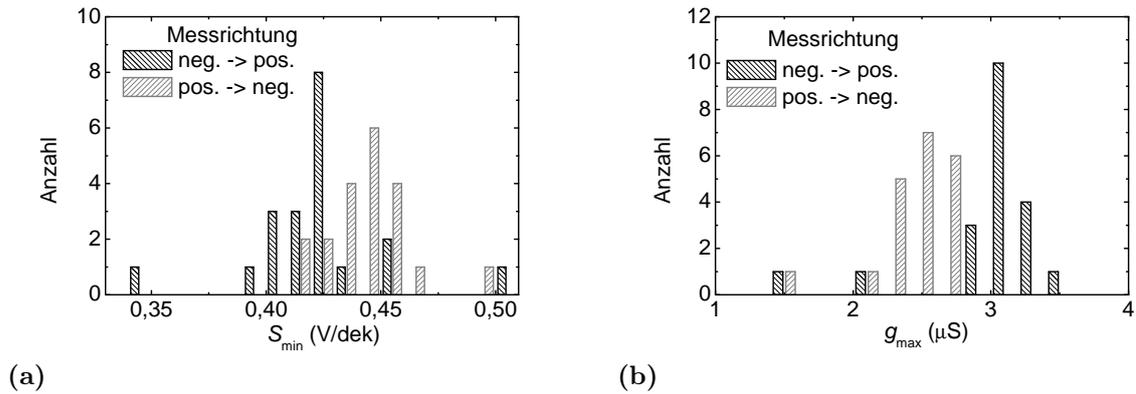


Abbildung 7.5 Histogramme der Werte des *subthreshold swing* (a) sowie der maximalen Transkonduktanz (b).

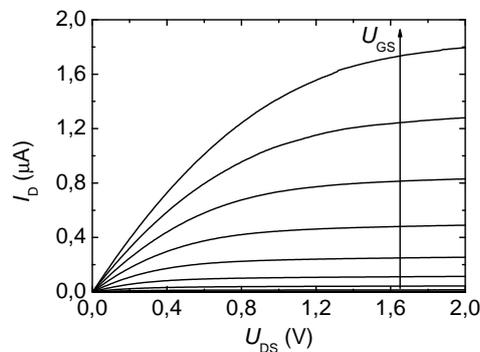


Abbildung 7.6 Ausgangskennlinie des vermessenen JFETs für Gate-Spannungen zwischen $-1,2$ und $+1,6$ V in Schritten von $0,2$ V.

Nettodotierung der Filme benötigt. Da die Schichtstruktur in Wachstumsrichtung nicht homogen ist und sich vermutlich auch die Nettodotierung innerhalb der Schichtdicke ändert (zumindest ändert sich die Leitfähigkeit) ist es nicht möglich, die genaue Nettodotierung zu bestimmen. Nimmt man Werte zwischen 10^{18} und 10^{19} cm^{-3} an, so ergeben sich Werte für die Mobilität welche, zwischen $0,05$ und $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegen.

Das Ausgangskennlinienfeld des oben beschriebenen JFETs ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Hierbei wurde die Gate-Source-Spannung auf Werten zwischen $-1,2$ und $1,6$ V jeweils konstant gehalten und dabei die Drain-Source-Kennlinie für Drain-Source-Spannungen von 0 bis 2 V aufgenommen. Gut zu erkennen ist im Bereich kleiner Drain-Source-Spannungen der lineare Anstieg des Drain-Stroms sowie die Sättigung des Stroms bei großen Drain-Source-Spannungen.

7.2.2 JFETs mit NiO Gate-Kontakt

Auch wenn die *pn*-Dioden mit *p*-Typ NiO auf den mittels PLD gezüchteten ZTO Dünnschichten weniger vielversprechend waren als die Dioden mit *p*-ZCO, wurden auch sie als

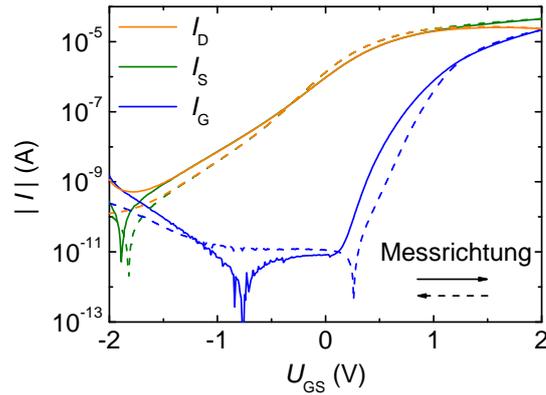


Abbildung 7.7 Transfercharakteristik eines ausgewählten JFETs mit NiO Gate (Gate-Länge $L = 10 \mu\text{m}$). Dargestellt sind die Beträge der Ströme aufgenommen an allen drei Kontakten beim durchfahren der Gate-Source-Spannung.

Gate-Kontakt für JFETs untersucht. Der Grund hierfür ist, dass sich die Eigenschaften der mittels PLD hergestellten ZTO Dünnschichten nicht eins zu eins auf die mittels Kathodenzerstäubung hergestellten ZTO Dünnschichten übertragen lassen. Auch hier wurde die MESA Struktur für die JFETs verwendet. Allerdings wurden hier verschiedene Gate-Längen ($10 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ sowie $40 \mu\text{m}$) verwendet. Die Gate-Weite betrug immer $430 \mu\text{m}$. Als Substrat wurde wieder Corning 1737 Glas verwendet, die n -ZTO und die i -ZTO Schichten wurden genauso gezüchtet wie die der oben beschriebenen JFETs. Das NiO wurde mittels PLD abgeschieden. Eine typische Transfercharakteristik ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Ein deutlicher Feldeffekt ist zu sehen. Der Drain-Strom lässt sich über die Gate-Source-Spannung über mehr als vier Größenordnungen kontrollieren. Der Stromfluss durch den Gate-Kontakt beeinflusst den Drain-Strom im Spannungsbereich von $-1,5$ bis $+1 \text{ V}$ nicht. Bei $U_{\text{GS}} > 1 \text{ V}$ ist die Gate-Diode in Vorwärtsrichtung geschaltet und lässt einen Stromfluss zu. Bei $U_{\text{GS}} < -1,5 \text{ V}$ ist der Leckstrom durch die Gate-Diode größer als der Leckstrom durch den geschlossenen Kanal. Er dominiert damit die Transferkennlinie. Im Vergleich zum JFET mit ZCO-Gate hat der Stromfluss über den NiO Gate-Kontakt bei positiven Gate-Source-Spannungen größer als 1 V einen deutlich größeren Einfluss auf die Transferkennlinie.

Die Verteilung der Schwellenspannungen für beide Messrichtungen ist in Abbildung 7.8 (a) dargestellt. Im Gegensatz zu den JFETs mit ZCO-Gate ist die Schwellenspannung nicht erkennbar von der Messrichtung abhängig. Alle Werte liegen zwischen -300 und 0 mV . Für die in Abbildung 7.7 dargestellte Kennlinie wurden Werte von -190 sowie -250 mV für die beiden Messrichtungen bestimmt. Die *on/off*-Verhältnisse der JFETs weisen allerdings eine Abhängigkeit von der Messrichtung auf. Ihre Verteilung ist in Abbildung 7.8 (b) in Form eines Histogramms dargestellt. Die Werte liegen zwischen $1,8$ und $5,3$ Größenordnungen. Tendenziell weisen die Kennlinien, welche von positiven zu negativen Spannungen aufgenommen wurden, ein um ungefähr eine Größenordnung höheres Sperr-

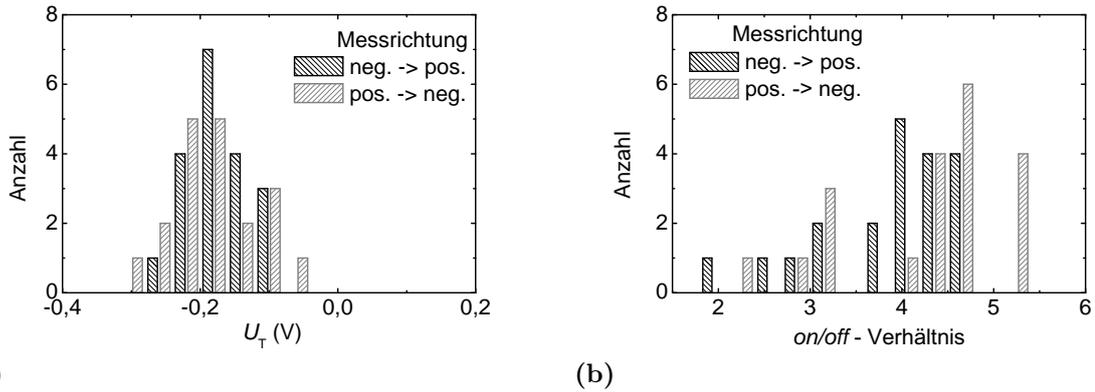


Abbildung 7.8 Histogramme der Schwellenspannungen (a) sowie der *on/off*-Verhältnisse (b) der JFETs mit NiO-Gate.

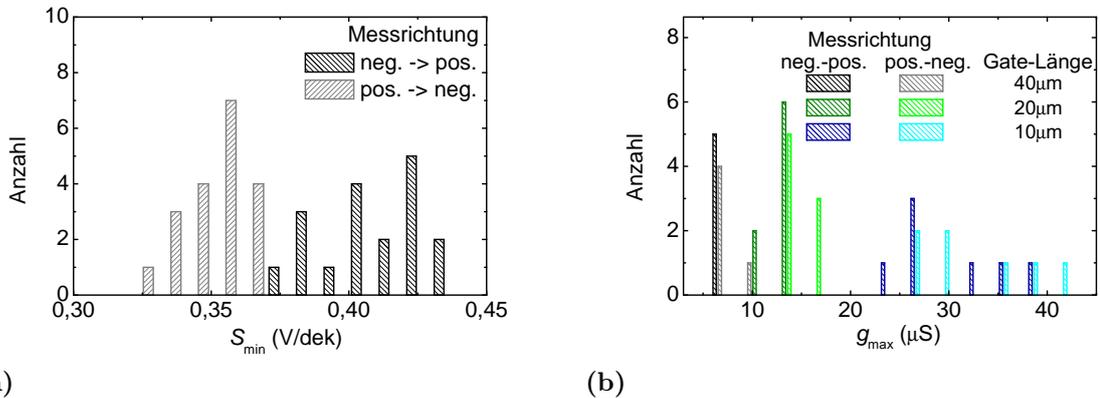


Abbildung 7.9 Histogramme des *subthreshold swings* (a) sowie der maximalen Transkonduktanz (b) der JFETs mit NiO-Gate.

verhältnis auf. Aus der in Abbildung 7.7 gezeigten Kennlinie wurden *on/off*-Verhältnisse von 4,7 bzw. 5,3 Größenordnungen bestimmt. Dort erkennt man auch die Ursache für die Messrichtungsabhängigkeit des *on/off*-Verhältnisses. Der Strom durch die Gate-Diode ist bei $U_{GS} = -2\text{ V}$ stark von der Messrichtung abhängig. Der *subthreshold swing* weist im Gegensatz zu dem der JFETs mit ZCO Gate ebenfalls eine Abhängigkeit von der Messrichtung auf. Das zugehörige Histogramm ist in Abbildung 7.9 (a) dargestellt. Die minimalen Spannungen, die ausreichen um den Strom eine Dekade zu verändern, liegen für die Messrichtung von positiven zu negativen Spannungen zwischen 330 und 370 mV/dek während sie für die umgekehrte Messrichtung zwischen 370 und 440 mV/dek liegen. Für die in Abbildung 7.7 dargestellte Kennlinie ermittelt man 340 bzw. 400 mV/dek. Diese Werte sind etwas geringer als die der FETs mit ZCO Gate, welche zwischen 400 und 460 mV/dek liegen. Dafür ist der Unterschied zwischen den Messrichtungen etwas größer. In Abbildung 7.9 (b) ist die maximale Transkonduktanz dargestellt. Dies ist die einzige hier diskutierte

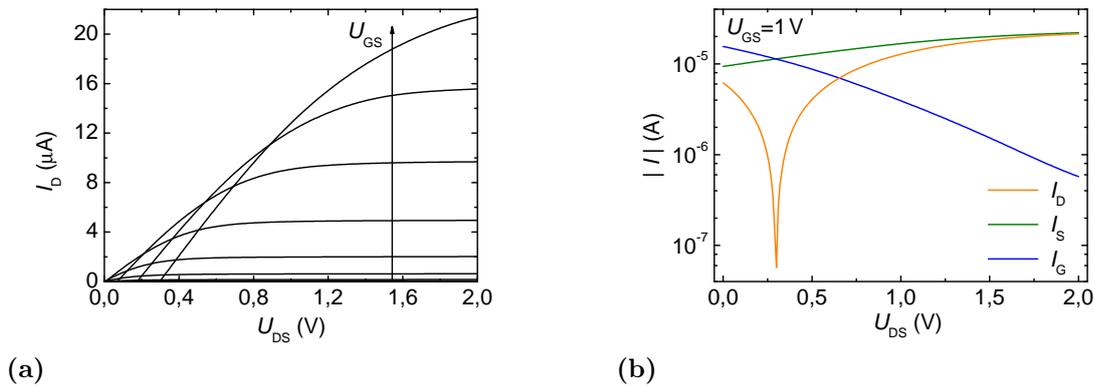


Abbildung 7.10 Ausgangskennlinienfeld des vermessenen JFETs (a) für Gate-Source-Spannungen von -1 bis $+1$ V in Schritten von $0,2$ V sowie Darstellung der Beträge aller Ströme einer ausgewählten Ausgangskennlinie bei $U_{GS} = 1$ V (b).

Größe, die erwartungsgemäß von der Gate-Länge abhängt. Kleinere Gate-Längen bedeuten eine größere Transkonduktanz. Theoretisch sollte der Zusammenhang linear sein (vgl. Formel 2.44). Dies ist hier nahezu der Fall, nur die Transkonduktanzen der JFETs mit den kleinsten Gate-Längen von $10 \mu\text{m}$ sind zum Teil etwas größer. Um die Feldeffektmobilitäten zu bestimmen, wird wieder die Nettodotierung benötigt, welche auf Grund der Inhomogenität des Kanals nicht bestimmt werden kann. Nimmt man wieder Werte von $N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ an so bestimmt man Mobilitäten von zwischen $1,5$ und $2,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, bei Werten von $N_D = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ sind diese um einen Faktor 10 kleiner.

Das Ausgangskennlinienfeld des diskutierten JFETs mit NiO Gate ist in Abbildung 7.10 (a) dargestellt. Die Gate-Spannungen wurden jeweils bei Werten zwischen -1 bis $+1$ V konstant gehalten, während die Drain-Source-Spannung zwischen 0 und 2 V variiert wurde. Bei Spannungen U_{DS} größer als die Abschnürspannung U_P ist die Sättigung des Stroms zu sehen, welche durch die Ausdehnung der Raumladungszone bis an das Substrat verursacht wird. Auch der lineare Bereich bei kleinen Spannungen ist zu sehen. Allerdings starten Kennlinien ab einer Gate-Source-Spannung von $0,6$ V nicht mehr im Nullpunkt. Um dies zu erklären, muss man bei einer Ausgangskennlinie alle fließenden Ströme betrachten. Diese sind für $U_{GS} = 1$ V in Abbildung 7.10 (b) gezeigt. Der Drain-Strom (orange) hat sein Nulldurchgang (Minimum des Betrags) bei einer Spannung größer als 0 V. Die Ursache dafür ist der fließende Gate-Strom. Die Gate-Source-Diode ist für $U_{GS} = 1$ V in Durchlassrichtung geschaltet und lässt einen Stromfluss zu. Dieser wird unterdrückt, solange die Raumladungszonenweite durch die Drain-Source-Spannung vergrößert wird. Ist diese aber derart klein, dass auch die Gate-Drain-Diode in Durchlassrichtung geschaltet ist, so steigt der Gate-Strom an, bis er den gesamten Stromfluss bei $U_{DS} \approx 0$ V dominiert.

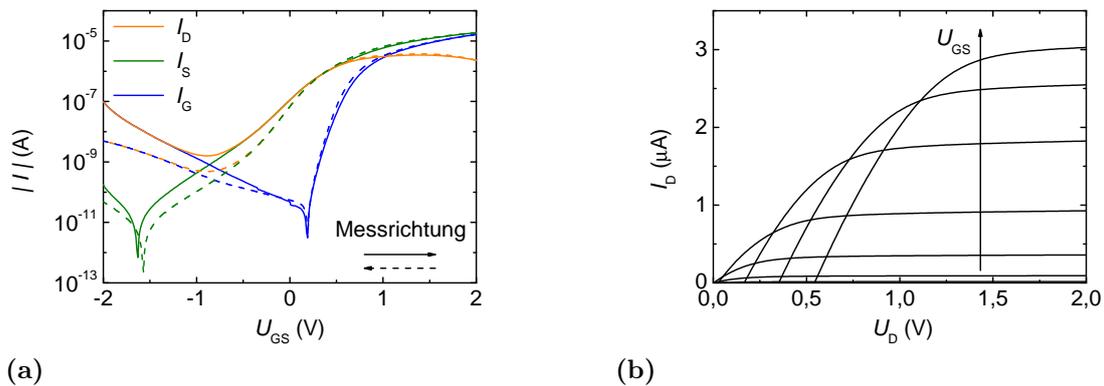


Abbildung 7.11 Transfercharakteristik mit den Beträgen der Ströme durch alle Kontakte (a) sowie Ausgangskennlinienfeld für verschiedene Gate-Source-Spannungen zwischen -1 und $+1$ V eines JFETs mit NiO Gate auf flexiblem PI Substrat.

7.3 JFETs mit NiO Gate-Kontakt sowie darauf basierende Inverter auf flexiblem Polyimid

Abschließend soll in dieser Arbeit eine Probe auf flexiblem Polyimid-Substrat diskutiert werden. Auf dieser wurden JFETs sowie daraus bestehende Inverter realisiert. Die hierfür genutzte Inverterstruktur basiert, wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, auf JFETs, die bei $U_{GS} = 0$ V nicht komplett geschlossen sind. Deswegen wurden hier die JFETs mit NiO Gate ausgewählt. Ihre Schwellenspannungen sind alle kleiner als Null und auch weniger abhängig von der Messrichtung. Weiterhin wurde die Geometrie gewählt, welche eine Gate-Länge von $10 \mu\text{m}$ und eine Gate-Weite von $100 \mu\text{m}$ realisiert. Die ZTO Kanäle sind analog zu den bisher in diesem Kapitel beschriebenen Kanälen hergestellt. Die Eigenschaften der hergestellten Bauelemente wurde hier direkt nach der Abscheidung sowie nach tensiler Verspannung um Radien r_K zwischen 5 und 2 mm untersucht. Die Verspannungsdauer betrug 10 s. Alle Messungen fanden im unverspannten Zustand statt.

7.3.1 JFETs mit NiO Gate-Kontakt auf flexiblem Polyimidsubstrat

Die Transfercharakteristik der JFETs mit NiO Gate auf flexiblem PI, dargestellt in Abbildung 7.11 (a), unterscheidet sich etwas von denen der JFETs auf Glassubstrat. Insbesondere ist der Leckstrom durch den Gate-Kontakt größer. Dies erhöht den Drain-Strom im geschlossenen Zustand des Kanals und verringert ihn im offenen Zustand. Dadurch sind die *on/off*-Verhältnisse kleiner. Das Ausgangskennlinienfeld ist in Abbildung 7.11 (b) gezeigt. Die Gate-Source-Spannung wurde hier zwischen -1 und $+1$ V variiert. Man sieht, dass der Drain-Strom einen Faktor 10 kleiner ist als bei den JFETs auf Glassubstrat. Bei $U_{GS} > 0,6$ V tritt auch hier die Verschiebung des Nulldurchgangs des Drain-Stroms auf,

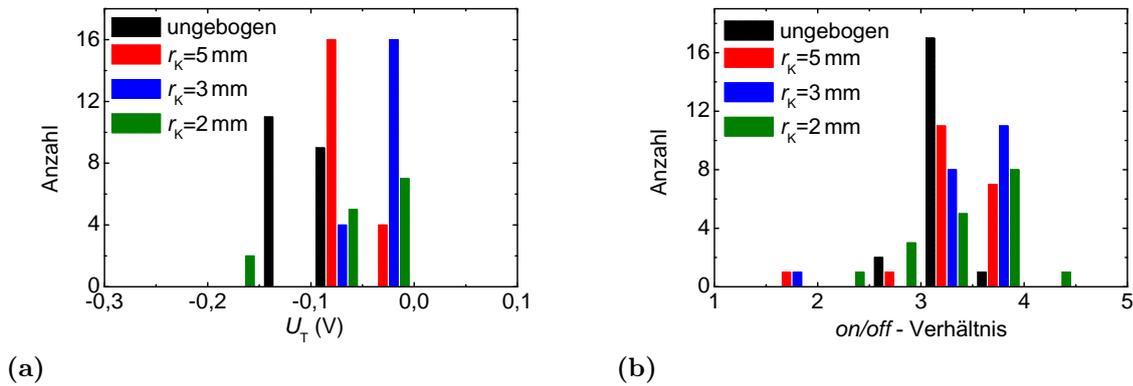


Abbildung 7.12 Veränderung der Schwellenspannungen (a) sowie der on/off -Verhältnisse (b) der 20 JFETs nach dem tensilen Verspannen.

welche zuvor schon diskutiert wurde. Trotzdem wurde hiermit gezeigt, dass es möglich ist, die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten JFETs mit NiO Gate auch auf flexiblem PI herzustellen. Nachfolgend werden die Eigenschaften von 20 JFETs vor und nach dem tensilen Verspannen untersucht. Der Übersicht halber werden hier nur die Kenngrößen einer Messrichtung dargestellt. Es handelt sich dabei um die von negativen zu positiven Spannungen. Die andere Richtung weist bis auf die oben diskutierten Unterschiede ein ähnliches Verhalten auf. In Abbildung 7.12 (a) ist die Veränderung der Schwellenspannung dargestellt. Die mittlere Schwellenspannung erhöht sich nach jedem Biegevorgang. Liegen die Werte vor dem Verspannen noch zwischen -150 und -80 mV, so sind sie nach dem Verspannen um $r_K = 5$ mm zwischen -80 und -20 mV. Nach dem Verbiegen um $r_K = 2$ mm funktionieren einige der 20 JFETs nicht mehr richtig, was zu nicht sinnvollen Werten führt, die deswegen nicht mehr in der Abbildung dargestellt sind. Die Entwicklung der on/off -Verhältnisse ist in Abbildung 7.12 (b) dargestellt. Sie zeigen keine große Veränderung nach dem Verbiegen. Die Ursache dafür ist, dass für die Berechnung der maximale und der minimale Strom herangezogen wird. Diese liegen oft nicht bei ± 2 V. Erhöht sich der Gate-Strom durch verspannungsinduzierte Schäden, so beeinflusst das insbesondere den Drainstrom bei kleinen (großen negativen) und großen Gate-Source-Spannungen. Enthält der mittlere Bereich die Extremwerte des Stroms, so werden diese durch den Gate-Strom nicht oder nur wenig beeinflusst.

Der *subthreshold swing* weist dagegen eine Verschlechterung nach dem Verspannen auf. Vor dem Verbiegen liegen alle Werte in einem sehr kleinen Bereich zwischen 310 und 325 mV/dek. Danach erhöht sich ein Großteil der Werte um 10 bis 20 mV/dek. Nach dem Verbiegen um $r_K = 2$ mm weisen 6 der 20 JFETs deutliche Vergrößerungen auf, weswegen die Werte nicht mehr dargestellt sind.

Die Entwicklung der maximalen Transkonduktanzen ist in Abbildung 7.13 (b) gezeigt.

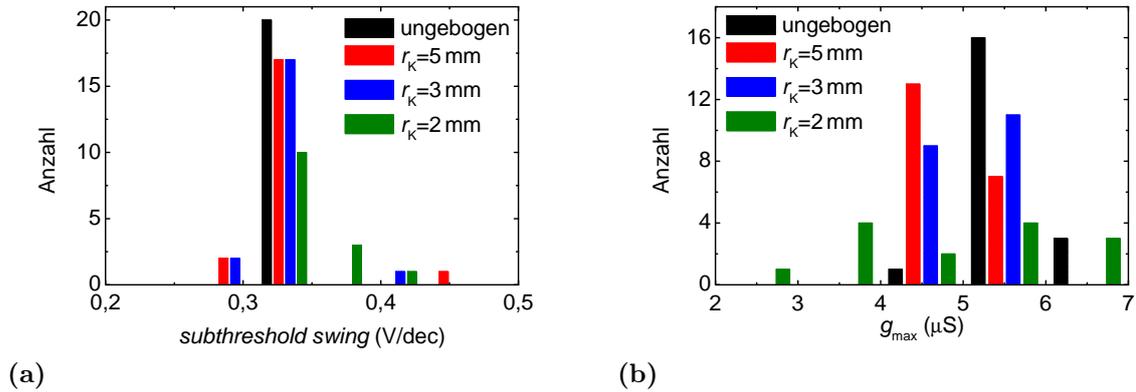


Abbildung 7.13 Histogramme des *subthreshold swings* (a) und der maximalen Transkonduktanz (b) vor und nach dem tensilen Verspannen auf Zylindern mit verschiedenen Radien.

Mit jeder stärkeren Verspannung verbreitert sich die Verteilung. Nach dem Verbiegen um $r_K = 2$ mm weisen auch hier 6 JFETs keine sinnvollen Werte mehr auf. Das bis zu $r_K = 3$ mm lediglich eine Verbreiterung der Verteilung und keine Verschiebung zu deutlich kleineren Werten auftritt, weist darauf hin, dass die ZTO Kanäle und die ohmschen Kontakte keinen bzw. nur einen leichten Schaden durch das Verspannen davon tragen. Die Grenzfläche zwischen Gate-Kontakt und Kanal scheint also am empfindlichsten auf die Verspannung zu reagieren. Der Grund ist vermutlich, dass die Verspannung parallel zur Gate-Weite vorgenommen wurde, um einen größtmöglichen Einfluss des Verbiegens zu garantieren.

Eine Verspannung senkrecht zur Gate-Weite sowie eine kompressive Verspannung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, sollte aber Inhalt weitere Studien sein.

7.3.2 Inverter basierend auf JFETs mit NiO Gate auf flexiblem Polyimidsubstrat

Die im vorherigen Abschnitt diskutierte Probe enthält neben den JFETs auch zu Invertern verschaltete JFETs. Deren Eigenschaften werden in diesem Abschnitt diskutiert. Eine mit dem LSM gemachte Aufnahme der Struktur ist in Abbildung 7.14 gezeigt. In das Bild ist der Schaltplan eingezeichnet, um die Positionen der FETs zu verdeutlichen. Die hier untersuchten Inverter bestehen aus zwei gleichartigen JFETs, welche die Eigenschaften besitzen, die im vorherigen Abschnitt diskutiert wurden. Der untere Transistor ist der Schalttransistor, der obere der Lasttransistor, welcher als Widerstand genutzt wird und bei dem deshalb der Gate- und der Source-Kontakt kurzgeschlossen sind.

Abbildung 7.15 zeigt die Transferkennlinie eines Inverters. Dabei wird die Ausgangsspannung U_{out} in Abhängigkeit von der Eingangsspannung am Gate des Schalttransistors U_{in} dargestellt. Für die Versorgungsspannung U_{DD} wurden die Werte 1 V, 2 V sowie 3 V genutzt. Alle drei Kennlinien zeigen ein invertierendes Verhalten: für den geschlossenen

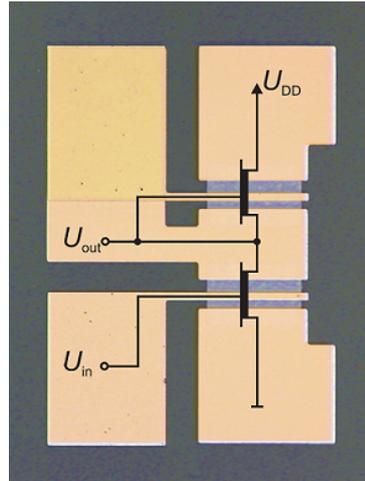


Abbildung 7.14 LSM Aufnahme eines genutzten Inverters bestehend aus zwei gleichartigen JFETs. Zur Verdeutlichung der Lage der FETs wurde der Schaltplan eingezeichnet.

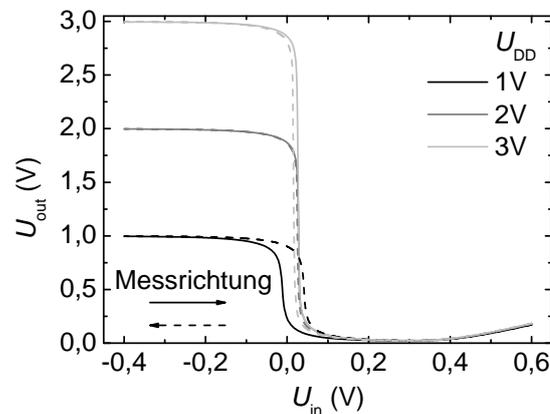


Abbildung 7.15 Transfercharakteristik eines auf JFETs mit NiO Gate basierenden Inverters für verschiedene Versorgungsspannungen.

Kanal des Schalttransistors bei $U_{in} \lesssim 0\text{ V}$ entspricht die Ausgangsspannung der Versorgungsspannung. Erhöht man die Eingangsspannung zu positiven Werten, so wird der Kanal des Schalttransistors geöffnet und die gesamte Spannung fällt am Lasttransistor ab. Die Ausgangsspannung wird Null. Vergrößert man die Spannung weiter, so steigt die Ausgangsspannung ab einer Eingangsspannung von ca. $0,4\text{ V}$ wieder leicht an. Dies bedeutet, dass sich der Widerstand am Schalttransistor erhöht. Der Grund hierfür ist das Einsetzen eines Stromflusses durch den Gate-Kontakt, da sowohl die Gate-Source-Diode als auch die Gate-Drain-Diode in Durchlassrichtung geschaltet ist. Über die Gate-Drain-Diode fällt nicht mehr die gesamte Gate-Spannung ab, weswegen am Drain-Kontakt, an welchem U_{out} abgegriffen wird, ebenfalls eine Spannung anliegt. Die Transferkennlinien weisen zum Teil eine Abhängigkeit von der Messrichtung auf. Interessant ist, dass zwischen $U_{DD} = 1\text{ V}$ und $U_{DD} = 3\text{ V}$ eine Umkehr des hysteretischen Verhaltens auftritt. Der Übergangsbereich beginnt bei $U_{DD} = 1\text{ V}$ bei der Messrichtung von negativen zu positiven Spannungen bei

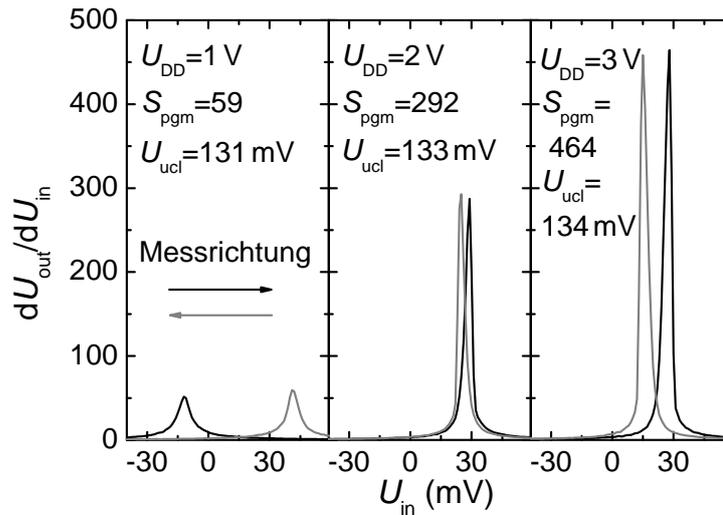


Abbildung 7.16 Ableitungen der Transferkennlinie für alle drei Versorgungsspannungen und jeweils beide Messrichtungen. Die bestimmten S_{pgm} und U_{ucl} Werte sind in der Abbildung eingefügt.

einer kleineren Spannung als bei der umgekehrten Messrichtung. Bei $U_{DD} = 3\text{ V}$ beginnt dieser Übergangsbereich bei der Messrichtung von negativen zu positiven Spannungen bei einer größeren Spannung, als bei der umgekehrten Messrichtung. Bei der mittleren Versorgungsspannung von $U_{DD} = 2\text{ V}$ zeigt sich nahezu keine Hysterese. Es ist also möglich, die Versorgungsspannung derart einzustellen, dass die Hystereseeffekte minimal sind. Aus den Transferkennlinien wurden für alle drei Versorgungsspannungen die *uncertainty level* U_{ucl} und die *peak gain magnitude* S_{pgm} bestimmt (s. Abschnitt 2.2.4). Die Ableitungen der Transferkennlinien aus Abbildung 7.15 sind in Abbildung 7.16 dargestellt. Die zugehörigen Werte von S_{pgm} sowie auch die U_{ucl} Werte sind in der Abbildung angegeben. Es ist zu sehen, dass die Transferkennlinie mit zunehmender Versorgungsspannung deutlich steiler wird. Wird U_{DD} von 1 V auf 3 V erhöht, so wird der steilste Anstieg fast verachtfacht. Der maximale Wert von $S_{\text{pgm}} = 464$ ist der höchste Wert, der auf der Probe bestimmt wurde.

Trotz der verschieden starken Anstiege im Übergangsbereich ist die Weite des Übergangsbereichs unabhängig von der Versorgungsspannung. Der hier gezeigte Inverter weist U_{ucl} Werte von etwas über 130 mV auf. Für 10 Inverter wurden ebenfalls vor und nach dem tensilen Verspannen um die oben genannten Radien die Transferkennlinien aufgenommen und jeweils S_{pgm} und U_{ucl} bestimmt. Die zugehörigen Histogramme sind in Abbildung 7.17 dargestellt. Die Teilbilder (a), (c) und (e) zeigen die Werte von S_{pgm} für die drei Versorgungsspannungen, während die Teilbilder (b), (d) und (f) die Werte von U_{ucl} zeigen. Zur besseren Übersicht sind nur die Werte einer Messrichtung (von positiven zu negativen Spannungen) dargestellt. Hier sieht man noch einmal deutlich, dass mit steigender Versorgungsspannung die maximalen Anstiege deutlich steigen. Ebenfalls ist zu erkennen, dass schon das Verspannen um einen Radius von 5 mm die Werte deutlich verkleinert.

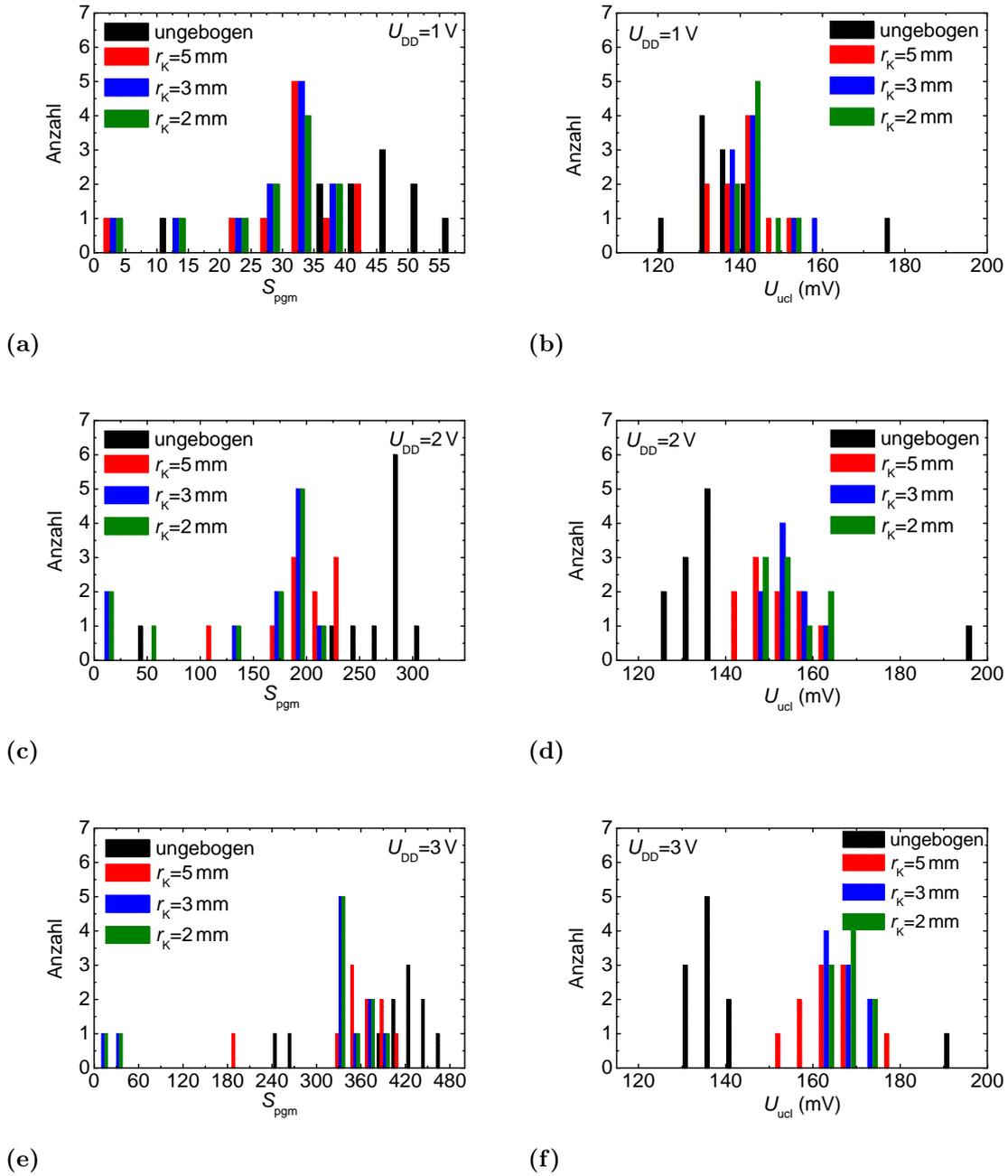


Abbildung 7.17 Histogramme von S_{pgm} (a), (c), (e) und der U_{ucl} Werte (b), (d), (f) vor und nach dem Biegen um verschiedene Radien. Die genutzten Versorgungsspannungen sind in die jeweiligen Histogramme eingetragen.

Stärkere Verspannung führt zu keiner Verschiebung der gesamten Verteilung sondern nur noch zum Degradieren von einzelnen Invertern, die dann nicht mehr funktionstüchtig sind. Ein etwas anderes Verhalten weist U_{uc1} auf. Für alle Versorgungsspannungen liegen die Werte vor dem Verspannen zwischen 130 und 140 mV. Bei einer Versorgungsspannung von 1 V steigen die Werte nur wenig an, nachdem die Probe verspannt wurde. Bei $U_{\text{DD}} = 2 \text{ V}$ verschiebt sich die Verteilung der Werte um ca. 20 mV zu höheren Werten. Dabei hat die erste Verbiegung einen deutlichen Einfluss. Kleinere Biegeradien verändern die Werte nur noch wenig. Die Verschiebung zu größeren Werten ist bei $U_{\text{DD}} = 3 \text{ V}$ noch stärker ausgeprägt. Hier erhöhen sich die Werte nach dem Verspannen um $r = 5 \text{ mm}$ um ca. 30 bis 40 mV. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Verspannungen die Invertereigenschaften leicht verschlechtern. Wenn ein zugehöriger Schalttransistor kaputt geht, wird auch der Inverter funktionsunfähig. Auf das Einbringen der ZnO Schicht zur Adhäsionserhöhung wurde verzichtet, da diese selbstverständlich die Kanaleigenschaften deutlich verändern würde.

7.4 Einordnung in die Literatur und Ausblick

In diesem Kapitel wurden Sperrschicht-Feldeffekttransistoren basierend auf ZTO Kanälen beschrieben. Alle Abscheidungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Lediglich für den Ausheizschritt zum Ausbacken des Fotolackes mussten die Proben auf 90°C erwärmt werden. Die verwendeten ZTO Kanäle wurden mittels PLD und mittels Distanz-Kathodenzerstäubung hergestellt. Die für das Gate verwendeten p -Halbleiter ZCO und NiO wurden ausschließlich durch PLD abgeschieden. Es stellte sich heraus, dass die durch PLD gezüchteten ZTO Dünnschichten auf Grund ihres hohen elektrischen Widerstands wenig geeignet sind, um als Kanäle für Feldeffekttransistoren zu dienen. Im Gegensatz dazu konnte durch Distanz-Kathodenzerstäubung eine Kanalstruktur realisiert werden, welche reproduzierbar die Fabrikation hochwertiger Sperrschicht-Feldeffekttransistoren ermöglicht. Für ZTO Kanäle auf Glassubstraten gelang dies sowohl mit ZCO als auch mit NiO als Gate-Material. Die JFETs mit NiO Gate wurden zusätzlich auch auf flexiblem Polyimid hergestellt und innerhalb flexibler Inverter betrieben. In der Literatur gibt es zum jetzigen Zeitpunkt keine Berichte über JFETs mit Kanälen aus amorphen Oxiden. Über MESFETs mit Kanälen aus amorphen ZTO gibt es ein Bericht aus dem Jahr 2017 von Dang *et al.* [15]. Die dort beschriebenen FET Kanäle werden mit chemischer Gasphasenabscheidung bei 400°C hergestellt und anschließend bei 550°C ausgeheilt. Sie zeigen im Vergleich zu den hier beschriebenen JFETs ein etwas größeres *on/off*-Verhältnis von $1,1 \times 10^5$, einen ähnlichen *subthreshold swing* $S_{\text{min}} = 310 \text{ mV/dek}$, sowie eine Schwellenspannung $U_{\text{T}} = -1,73 \text{ V}$. MESFETs mit amorphen GIZO und AgO_x Gate-Kontakt

zeigen *on/off*-Verhältnisse größer 10^7 , $S_{\min} = 112 \text{ mV/dek}$ sowie $U_T = -1,9 \text{ V}$ [170]. Unter Nutzung eines Ru-Si-O Gate-Kontakts wird ein *on/off*-Verhältniss von ca. 10^3 erreicht während $S_{\min} = 420 \text{ mV/dek}$ und $U_T = -0,52$ bis $-0,25 \text{ V}$ betragen [171, 172].

Über MISFETs mit ZTO Kanälen gibt es diverse Berichte, eine Auswahl ist [8–12, 14, 39, 89, 90, 94, 142, 173–195]. Viele dieser Arbeiten beschreiben allerdings amorphe Kanäle, die entweder bei erhöhten Temperaturen hergestellt, oder nachträglich ausgeheilt wurden. An dieser Stelle sollen nur die MISFETs mit ZTO Kanal, hergestellt auf flexiblen Polyimid, genauer beschrieben werden [173, 174]. Die ZTO Kanäle wurden dort bei 300°C durch Kathodenzerstäubung hergestellt. Es wurde ein *on/off*-Verhältnis von $1,4 \times 10^6$ bestimmt. Zudem wurden $S_{\min} = 1,65 \text{ V/dek}$ sowie $U_T = -8,8 \text{ V}$ gefunden. Die kleine Schwellenspannung ist typisch für MISFETs, da am Isolator immer ein Teil der Gate-Spannung abfällt.

Über Inverter, die Transistoren mit amorphen ZTO Kanälen enthalten, wurde in der Literatur berichtet [181, 191, 196, 197]. Alle weisen $S_{\text{pgm}} < 20$ sowie Werte von U_{ucl} z. T. deutlich größer als 1 V auf. Letzteres liegt daran, dass hier MISFETs genutzt wurden. Damit stellen die in diesem Kapitel gezeigten JFET-basierten Inverter eine deutliche Verbesserung dar.

Die Ergebnisse, welche in diesem Kapitel dargelegt wurden, zeigen das Potential des amorphen ZTO. Allerdings wurde hier an einigen Stellen nur phänomenologisch berichtet, da nicht alle Probleme abschließend verstanden sind. Es ist nicht klar, warum die mittels PLD gezüchteten Filme bei kleinen Schichtdicken derart große Widerstände aufweisen. Der Einfluss von Züchtungstemperaturen größer als Raumtemperatur und die Nutzung anderer Substrate bzw. Pufferschichten könnte zusammen mit Raumladungszonenspektroskopischen Methoden zu weiteren Erkenntnissen führen. Für Anwendungen der JFETs ist wichtig, dass die Leitfähigkeit der Kanäle weiter erhöht wird, da die hier fließenden Ströme von 10^{-6} A zum Beispiel für das Betreiben von Leuchtdioden zu gering sind. Ebenfalls muss untersucht werden, ob es auch hier Alterungseffekte gibt bzw. wie sich die Bauelemente unter Spannungs- und Temperaturstress verhalten. Die Auswirkungen kompressiver Verspannung bzw. tensiler Verspannung senkrecht zur Gate-Weite sind weitere Eigenschaften die untersucht und durch geeignete Maßnahmen optimiert werden müssen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit getätigten Untersuchungen dienten der Erforschung von amorphen Zink-Zinn-Oxid Dünnschichten. Diese wurden bei Raumtemperatur mittels gepulster Laserabscheidung bzw. mittels Distanz-Kathodenzerstäubung abgeschieden. Es wurde der Einfluss des Kationenverhältnisses auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der ZTO Filme untersucht. Dazu wurde ein Verfahren genutzt, welches mittels PLD Dünnschichten mit lateral kontinuierlichem Kompositionsgradienten erzeugt. Dieses wurde bisher nur für das Wachstum kristalliner Halbleiter bei erhöhten Temperaturen genutzt. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die damit hergestellten amorphen ZTO Dünnschichten Eigenschaften aufweisen, die in guter Übereinstimmung mit den Eigenschaften von amorphen ZTO Dünnschichten sind, welche mit konventioneller PLD hergestellt wurden. Da die Grenzfläche der ursprünglich genutzten segmentierten Targets zu einer erhöhten Ablation von Droplets führte, musste das Herstellungsverfahren der Targets modifiziert werden. Hierfür wurden die Ausgangspulver der beiden Segmente gemeinsam gepresst und anschließend gesintert, so dass ein zusammenhängendes segmentiertes Target entstand. Um Unterschiede in der thermisch bedingten Volumenänderung der Pulver während des Sinterns zu minimieren, ist ein vorheriges Tempern der Ausgangspulver hilfreich. Die mit diesem optimierten Target hergestellten Dünnschichten waren nahezu dropletfrei und ihre Eigenschaften (elektrischer Widerstand, Elektronendichte, Elektronenbeweglichkeit, Transmission sowie Absorptionskante) wiesen eine kontinuierliche Abhängigkeit von der Komposition auf. Es ist möglich, über das Zink/Zinn Verhältnis ausgesuchte Filme mit bestimmten Eigenschaften gezielt herzustellen. Parallel zu dieser Untersuchung wurden mittels PLD von einem Target mit 67 Atomprozent SnO_2 und 33 Atomprozent ZnO homogene ZTO Dünnschichten gezüchtet und auf diesen Schottky-Kontakte realisiert.

Die Schottky-Dioden wiesen auf Grund von relativ großen Leckströmen nur ca. drei bis vier Größenordnungen Sperrverhältnis auf. Deswegen wurde eine semi-isolierende ZTO Schicht an der Grenzfläche eingebracht, welche bei einem höheren Sauerstoffdruck gezüchtet wurde. Dies führte zu einer deutlichen Verringerung des Leckstroms und ermöglichte Schottky-Dioden mit mehr als sechs Größenordnungen Sperrverhältnis. Es wurde gezeigt, dass es diese i-Schicht ermöglicht, auch auf ZTO Filmen mit hohen Elektronenkonzentrationen gleichrichtende Kontakte herzustellen. In einem Vergleich verschiedener

Metalle erwies sich Platin am besten geeignet für die Herstellung der Schottky-Kontakte. Es wurde ein Vergleich zwischen Schottky-Dioden ohne und mit i-Schicht angestellt. Die Strom-Spannungs-Kennlinien konnten für die Platin-Schottky-Kontakte mit dem Modell der thermionischen Emission über eine lateral inhomogene Barriere erklärt werden. Es zeigte sich, dass die ermittelte mittlere Schottky-Barrierrhöhe der Diode ohne i-Schicht ca. 0,8 eV, während die des Kontakts mit i-Schicht ca. 1,3 eV betrug. Mittels thermischer Admittanz-Spektroskopie wurden neben einer kontinuierlichen Verteilung an Defektzuständen auch zwei energetisch lokalisierte Defektniveaus nachgewiesen.

Unter Nutzung von Zink-Kobalt-Oxid und Nickeloxid wurden *pn*-Heterodioden auf ZTO hergestellt. Auf Grund des höheren Sperrverhältnisses und der kleineren Hysterese erwiesen sich die *n*-ZTO/*p*-ZCO Dioden als vielversprechender. Deswegen wurde auch bei ihnen der Einfluss der semi-isolierenden ZTO Schicht an der Grenzfläche untersucht. Es wurde gezeigt, dass Sperrverhältnisse von mehr als sechs Größenordnungen realisiert werden können. Zudem wurden *pn*-Dioden auf flexiblem Polyimid hergestellt. Diese zeigten ähnliche Eigenschaften wie die auf Glas gezüchteten Dioden. Bei der Untersuchung der Auswirkung des Verbiegens auf die Dioden zeigte sich, dass tensiles Verbiegen bis hin zu einem Biegeradius von ca. 5 mm das Sperrverhältnis und den Idealitätsfaktor der Dioden nahezu nicht beeinflusst. Bringt man eine Schicht mit höherer Adhäsion aus Zinkoxid zwischen Substrat und ZTO Film, so bleiben auch tensile Verbiegungen um einen Radius von 2 mm ohne große Auswirkung. Erst bei wiederholtem Biegen bilden sich Risse im Film. Die durch Verbiegen erzeugte kompressive Verspannung der Dioden führt bei Radien kleiner 5 mm zur Ablösung großer Teile des Dünnsfilms vom Substrat. Zusammenfassend konnte hier gezeigt werden, dass die bei Raumtemperatur hergestellten oxidischen Materialien vielversprechend für flexible Anwendungen sind.

Mit der auch für industrielle Anwendungen geeigneten Herstellungsmethode der RF-Kathodenzerstäubung wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals Sperrschicht-Feldeffekttransistoren mit ZTO Kanälen hergestellt. Dabei wurde sowohl bei JFETs mit ZCO- als auch mit NiO Gate-Kontakt ein Feldeffekt beobachtet. Die *on/off*-Verhältnisse lagen für beide Gate-Materialien bei ca. vier Größenordnungen. Die JFETs mit NiO Gate-Kontakt zeigten eine kleinere Hysterese, was insbesondere in der schmaleren Verteilung der Schwellenspannung zu sehen war. Die Werte des *subthreshold swing* waren bei den ZCO-basierten JFETs ca. 30 bis 50 mV höher als bei den NiO-basierten. Aus diesem Grund wurden die JFETs mit NiO Gate zusätzlich auf flexiblem Polyimid hergestellt. Es wurde gezeigt, dass bis zum Verbiegen um Zylinder mit einem Radius von 3 mm nur kleine Änderung in den Eigenschaften auftreten. Auf flexiblem Polyimid wurden ebenso zu Invertern verschaltene JFETs mit NiO Gate untersucht. Dabei wurde eine Abhängigkeit der *peak gain magnitude* von der Versorgungsspannung beobachtet. Der größte Wert von 464 wurde bei $U_{DD} = 3V$

gemessen. Er übersteigt die bisher für Inverter auf Basis von FETs mit amorphen oxidischen Halbleitern publizierten Werte um einen Faktor von mehr als 20. Die Auswirkungen der Verbiegung der Proben auf die Inverterkennlinien wurden ebenfalls untersucht. Schon beim tensilen Verbiegen um Zylinder mit einem Radius von 5 mm tritt eine leichte Verschlechterung der Qualität auf. Allerdings erzeugen Verbiegungen um einen Radius von 2 mm nur eine kleine weitere Degradierung der Proben.

8.2 Ausblick

Die Methode zur Herstellung von Dünnschichten mit lateralem Konzentrationsgradienten bei Raumtemperatur erwies sich in den im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen als geeignet, um die Konzentrationsabhängigkeit der Dünnschichteigenschaften zu untersuchen. Neben einem eindimensionalen Gradienten ist es ebenso möglich, weitere Gradienten zu erzeugen. Dazu muss lediglich das Target entsprechend angepasst werden: statt zwei werden mehr Segmente genutzt. Auf diese Art ist es schnell und kostengünstig möglich, eine Dotierung der Filme oder eine Legierung mit einem weiteren Metalloxid zu untersuchen. Anbieten würde sich zum Beispiel Aluminiumoxid, welches die Absorptionskanten vermutlich vergrößern würde. Ebenso wären Gallium und Indium denkbar, allerdings würde letzteres nicht mehr dem Ziel der Arbeit entsprechen, indiumfreie und kostengünstige Kanalmaterialien für FETs zu finden.

Die Züchtung bei Raumtemperatur verhindert eine starke Diffusion der Teilchen auf dem Substrat während der Abscheidung. Deswegen entspricht die Kationenverteilung im Film sehr gut der Verteilung der ankommenden Teilchen. Damit ergibt sich eine einfache Möglichkeit für die experimentelle Überprüfung der Teilchenverteilung während der Abscheidung im PLD Prozess [16, 127].

Um die mikroskopische Ursache der beiden gefundenen Defektniveaus zu bestimmen, ist es notwendig, verschiedene weitere ZTO Filme mittels Raumladungszonenspektroskopie zu untersuchen. Neben TAS ist auch *Deep Level Transient Spectroscopy* eine Möglichkeit. Ebenso können die Defektniveaus zusätzlich noch optisch stimuliert werden. Variiert man die Filmeigenschaften zum Beispiel durch Dotierung oder Ändern der Komposition, so können möglicherweise Hinweise auf die mikroskopische Ursache gefunden werden. Ebenso wäre es interessant zu verstehen, warum sehr dünne, mittels PLD gezüchtete Filme, überproportional hohe spezifische elektrische Widerstände haben. Hier können zum Beispiel *spreading resistance analysis* Messungen vorgenommen werden. Damit ist es möglich, in einem Film die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Filmdicke messen.

Eine große Herausforderung für die zukünftige Optimierung der JFETs ist es, den maximalen Strom, der durch die FETs fließt, zu erhöhen. Dieser ist mit ca. 10^{-5} A für An-

wendungen meist zu gering. Außerdem muss die Stabilität gegen elektrischen Stress, Licht und Umgebungsbedingungen untersucht werden.

Auch wenn sowohl pn -Dioden als auch JFETs und Inverter auf flexiblen Substraten demonstriert wurden, so ist es doch nötig, die Stabilität gegen das Verbiegen weiter zu erhöhen. Dies kann zum Beispiel durch Einkapseln in eine Folie realisiert werden. Wenn die Bauelemente in der neutralen Ebene sitzen, erfahren sie minimale Verspannung. Um quantitative Studien durchzuführen, ist es notwendig, die Elastizitätsmodule der genutzten Materialien zu bestimmen.

Literaturverzeichnis

- [1] S. D. BROTHERTON: *Introduction to Thin Film Transistors*, Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht London (2013)
- [2] H. HOSONO, N. KIKUCHI, N. UEDA UND H. KAWAZOE: *Working hypothesis to explore novel wide band gap electrically conducting amorphous oxides and examples*, Journal of Non-Crystalline Solids, Band 198-200: Seiten 165–169 (1996)
- [3] H. HOSONO, M. YASUKAWA UND H. KAWAZOE: *Novel oxide amorphous semiconductors: transparent conducting amorphous oxides*, Journal of Non-Crystalline Solids, Band 203: Seiten 334–344 (1996)
- [4] A. SUGIMOTO, H. OCHI, S. FUJIMURA, A. YOSHIDA, T. MIYADERA UND M. TSUCHIDA: *Flexible OLED Displays Using Plastic Substrates*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Band 10: Seiten 107–114 (2004)
- [5] P. BARQUINHA, R. MARTINS, L. PEREIRA UND E. FORTUNATO: *Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices*, John Wiley & Sons, Ltd (2012)
- [6] Y. G. MO, M. KIM, C. K. KANG, J. H. JEONG, Y. S. PARK, C. G. CHOI, H. D. KIM UND S. S. KIM: *Amorphous Oxide TFT Backplane for Large Size AMOLED TVs*, SID Symposium Digest of Technical Papers, Band 41, Nr. 1: Seiten 1037–1040 (2010)
- [7] C. L. LIN, W. Y. CHANG UND C. C. HUNG: *Compensating Pixel Circuit Driving AMOLED Display With a-IGZO TFTs*, IEEE Electron Device Letters, Band 34, Nr. 9: Seiten 1166–1168 (2013)
- [8] H. Q. CHIANG, J. F. WAGER, R. L. HOFFMAN, J. JEONG UND D. A. KESZLER: *High mobility transparent thin-film transistors with amorphous zinc tin oxide channel layer*, Applied Physics Letters, Band 86, Nr. 1: Seite 013503 (2005)
- [9] B. P. GÖRRN, M. SANDER, J. MEYER, M. KRÖGER, E. BECKER, H.-H. JOHANNES, W. KOWALSKY UND T. RIEDL: *Towards See-Through Displays: Fully Transparent Thin-Film Transistors Driving Transparent Organic Light-Emitting Diodes*, Advanced Materials, Band 18: Seiten 738–741 (2006)

- [10] P. GÖRRN, F. GHAFARI, T. RIEDL UND W. KOWALSKY: *Zinc tin oxide based driver for highly transparent active matrix OLED displays*, Solid State Electronics, Band 53: Seiten 329–331 (2009)
- [11] P. GÖRRN, P. HÖLZER, T. RIEDL, W. KOWALSKY, J. WANG, T. WEIMANN, P. HINZE UND S. KIPP: *Stability of transparent zinc tin oxide transistors under bias stress*, Applied Physics Letters, Band 90, Nr. 6: Seite 063502 (2007)
- [12] Y. H. KIM, J. I. HAN UND S. K. PARK: *Effect of Zinc/Tin composition ratio on the operational stability of solution-processed Zinc-Tin-Oxide Thin-Film transistors*, IEEE Electron Device Letters, Band 33, Nr. 1: Seiten 50–52 (2012)
- [13] M. FAKHRI, H. JOHANN, P. GÖRRN UND T. RIEDL: *Water as origin of hysteresis in zinc tin oxide thin-film transistors.*, ACS Applied Materials & Interfaces, Band 4, Nr. 9: Seite 4453 (2012)
- [14] M. S. RAJACHIDAMBARAM, A. PANDEY, S. VILAYURGANAPATHY, P. NACHIMUTHU, S. THEVUTHASAN UND G. S. HERMAN: *Improved stability of amorphous zinc tin oxide thin film transistors using molecular passivation*, Applied Physics Letters, Band 103: Seite 171602 (2013)
- [15] G. T. DANG, T. KAWAHARAMURA, M. FURUTA UND M. W. ALLEN: *Zinc tin oxide metal semiconductor field effect transistors and their improvement under negative bias (illumination) temperature stress*, Applied Physics Letters, Band 110: Seite 073502 (2017)
- [16] H. VON WENCKSTERN, Z. ZHANG, F. SCHMIDT, J. LENZNER, H. HOCHMUTH UND M. GRUNDMANN: *Continuous composition spread using pulsed-laser deposition with a single segmented target*, CrystEngComm, Band 15, Nr. 46: Seite 10020 (2013)
- [17] H. OVERHOF: *Fundamental concepts in the physics of amorphous semiconductors*, Journal of Non-Crystalline Solids, Band 227-230: Seiten 15–22 (1998)
- [18] J. ROBERTSON: *Disorder and instability processes in amorphous conducting oxides*, Physica Status Solidi (B), Band 245, Nr. 6: Seiten 1026–1032 (2008)
- [19] J. ROBERTSON: *Physics of amorphous conducting oxides*, Journal of Non-Crystalline Solids, Band 354: Seiten 2791–2795 (2008)
- [20] F. BLOCH: *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, Zeitschrift für Physik, Band 52: Seite 555 (1929)

-
- [21] D. WEAIRE UND M. F. THORPE: *Electronic Properties of an Amorphous Solid I. A Simple Tight-Binding Theory*, Physical Review B, Band 4, Nr. 8: Seiten 2508–2520 (1970)
- [22] I. M. LIFSHITZ: *The energy spectrum of disordered systems*, Advances in Physics, Band 13: Seite 483 (1964)
- [23] P. W. ANDERSON: *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*, Physical Review, Band 109, Nr. 5: Seite 1492 (1956)
- [24] J. D. JOANNOPOULOS: *Theory of fluctuations and localized states in amorphous tetrahedrally bonded solids*, Physical Review B, Band 16: Seite 2764 (1977)
- [25] J. SINGH: *Influence of disorder on the electronic structure of amorphous silicon*, Physical Review B, Band 23, Nr. 8: Seite 4156 (1981)
- [26] H. HOSONO: *Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application*, Journal of Non-Crystalline Solids, Band 352, Nr. 9-20: Seiten 851–858 (2006)
- [27] K. NOMURA, A. TAKAGI, T. KAMIYA, H. OHTA, M. HIRANO UND H. HOSONO: *Amorphous Oxide Semiconductors for High-Performance Flexible Thin-Film Transistors*, Japanese Journal of Applied Physics, Band 45, Nr. 5B: Seiten 4303–4308 (2006)
- [28] D. BUCHHOLZ, D. PROFFIT, M. WISSER, T. MASON UND R. CHANG: *Electrical and band-gap properties of amorphous zinc-indium-tin oxide thin films*, Progress in Natural Science: Materials International, Band 22, Nr. 1: Seiten 1–6 (2012)
- [29] M. K. JAYARAJ, K. J. SAJI, K. NOMURA, T. KAMIYA UND H. HOSONO: *Optical and electrical properties of amorphous zinc tin oxide thin films examined for thin film transistor application*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, Band 26, Nr. 2: Seite 495 (2008)
- [30] M. H. BRODSKY, (Herausgeber): *Amorphous Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1979)
- [31] M. GRUNDMANN: *The Physics of Semiconductors*, Band 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010)
- [32] A. JÜNGEL: *Transport Equations for Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009)

- [33] N. F. MOTT: *Conduction in non-crystalline materials*, Philosophical Magazine, Band 19: Seite 835 (1969)
- [34] D. ADLER, L. P. FLORA UND S. D. SENTUNA: *Electronic Conductivity in disordered Systems*, Solide State Communications, Band 12: Seiten 9–12 (1973)
- [35] S. KIRKPATRICK: *Percolation and Conduction*, Reviews of Modern Physics, Band 45: Seite 574 (1973)
- [36] K. NOMURA, T. KAMIYA, H. OHTA, K. UEDA, M. HIRANO UND H. HOSONO: *Carrier transport in transparent oxide semiconductor with intrinsic structural randomness probed using single-crystalline $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ films*, Applied Physics Letters, Band 85, Nr. 11: Seiten 1993–1995 (2004)
- [37] T. KAMIYA, K. NOMURA UND H. HOSONO: *Electronic structures above mobility edges in crystalline and amorphous In-Ga-Zn-O: Percolation conduction examined by analytical model*, IEEE/OSA Journal of Display Technology, Band 5, Nr. 12: Seiten 462–467 (2009)
- [38] S. LEE, K. GHAFFARZADEH, A. NATHAN, J. ROBERTSON, S. JEON, C. KIM, I.-H. SONG UND U.-I. CHUNG: *Trap-limited and percolation conduction mechanisms in amorphous oxide semiconductor thin film transistors*, Applied Physics Letters, Band 98, Nr. 20: Seite 203508 (2011)
- [39] W. HU UND R. L. PETERSON: *Charge transport in solution-processed zinc tin oxide thin film transistors*, Journal of Materials Research, Band 27, Nr. 17: Seiten 2286–2292 (2012)
- [40] L. FRIEDMAN UND T. HOLSTEIN: *Studies of polaron motion Part III: The Hall Mobility of the Small Polaron*, Annals of Physics, Band 21, Nr. 3: Seiten 494–549 (1963)
- [41] P. G. LE COMBER, D. I. JONES UND W. E. SPEAR: *Hall effect and impurity conduction in substitutionally doped amorphous silicon*, Philosophical Magazine, Band 35: Seite 1173 (1977)
- [42] C. SELLMER, T. BRONGER, W. BEYER UND R. CARIUS: *Anomalous Hall effect in microcrystalline Si:H films*, Journal of Non-Crystalline Solids, Band 358: Seiten 2044–2047 (2012)
- [43] D. EMIN: *The sign of the Hall effect in hopping conduction*, Philosophical Magazine, Band 35, Nr. 5: Seiten 1189–1198 (1977)

-
- [44] S. KIVELSON UND C. D. GELATT JR.: *Effective-mass theory in noncrystalline solids*, Physical Review B, Band 19, Nr. 10: Seiten 5160–5177 (1979)
- [45] J. SINGH: *Effective mass of charge carriers in amorphous semiconductors and its applications*, Journal of Non-Crystalline Solids, Band 299-302: Seiten 444–448 (2002)
- [46] S. M. SZE UND K. N. KWOK: *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons (2007)
- [47] B. L. SHARMA, (Herausgeber): *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications*, Plenum Press New York (1984)
- [48] W. SCHOTTKY: *Halbleitertheorie der Sperrschicht*, Naturwissenschaften, Band 26: Seite 843 (1938)
- [49] W. SCHOTTKY: *Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter*, Die Naturwissenschaften, Band 26, Nr. 843: Seiten 367–414 (1939)
- [50] N. F. MOTT: *The Theory of Crystal Rectifiers*, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, Band 171, Nr. 944: Seiten 27–38 (1939)
- [51] P. SCHLUPP: *Züchtung und elektrische Charakterisierung amorpher Zink-Zinn-Oxid Dünnschichten*, Masterarbeit, Universität Leipzig (2013)
- [52] M. SCHMIDT, R. PICKENHAIN UND M. GRUNDMANN: *Exact solutions for the capacitance of space charge regions at semiconductor interfaces*, Solid-State Electronics, Band 51: Seite 1002 (2007)
- [53] J. BARDEEN: *Surface States and Rectification at a Semiconductor Contact*, Physical Review, Band 71, Nr. 10: Seiten 717–727 (1947)
- [54] M. L. COHEN: *Schottky and Bardeen limits for Schottky barriers*, Journal of Vacuum Science & Technology, Band 16: Seite 1135 (1979)
- [55] S. KURTIN, T. C. MCGILL UND C. A. MEAD: *Fundamental Transition in the Electronic Nature of Solids*, Physical Review Letters, Band 22, Nr. 26: Seiten 1433–1436 (1969)
- [56] H. A. BETHE: *Theory of the boundary layer of crystal rectifiers*, MIT Radiation Laboratory Technical Report, Band 43-12 (1942)
- [57] E. H. RHODERICK UND R. H. WILLIAMS: *Metal-Semiconductor Contacts*, Oxford Science (1988)

- [58] H. C. CARD UND E. H. RHODERICK: *Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes*, Journal of Applied Physics D, Band 4: Seite 1589 (1971)
- [59] R. G. SACHS: *Theory of Crystal Rectifiers*, Physical Review, Band 69: Seite 682 (1946)
- [60] V. A. JOHNSON, R. N. SMITH UND H. J. YEARIAN: *D.C. Characteristics of Silicon and Germanium Point Contact Crystal Rectifiers. Part II. The Multicontact Theory*, Journal of Applied Physics, Band 21: Seite 283 (1950)
- [61] I. OHDOMARI UND K. N. TU: *Parallel silicide contacts*, Journal of Applied Physics, Band 51: Seite 3735 (1980)
- [62] Y. P. SONG, R. L. VAN MEIRHAEGHE, W. H. LAFLERE UND F. CARDON: *On the difference in apparent barrier height as obtained from capacitance voltage and current voltage temperature measurements on Al p-InP Schottky barriers*, Solid State Electronics, Band 29, Nr. 6: Seiten 633–638 (1986)
- [63] J. H. WERNER UND H. H. GÜTTLER: *Barrier inhomogeneities at Schottky contacts*, Journal of Applied Physics, Band 69, Nr. 3: Seiten 1522–1533 (1991)
- [64] R. T. TUNG: *Electron transport at metal semiconductor interfaces: General Theory*, Physical Review B, Band 45, Nr. 23: Seite 13509 (1992)
- [65] R. F. SCHMITSDORF, T. U. KAMPEN UND W. MÖNCH: *Explanation of the linear correlation between barrier heights and ideality factors of real metal-semiconductor contacts by laterally nonuniform Schottky barriers*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, Band 15: Seite 1221 (1997)
- [66] R. F. SCHMITSDORF UND W. MÖNCH: *Influence of the interface structure on the barrier height of homogeneous Pb/n-Si(111) Schottky contacts*, The European Physical Journal B, Band 7: Seiten 457–466 (1999)
- [67] J. OSVALD: *Influence of lateral current spreading on the apparent barrier parameters of inhomogeneous Schottky diodes*, Journal of Applied Physics, Band 99, Nr. 3: Seite 033708 (2006)
- [68] D. SPLITH: *Schottky-Kontakte auf β -Galliumoxid- und Indiumoxid-Dünnschichten: Optimierung der Probenstruktur und Modellierung der Diodenkennlinien*, Dissertation, Universität Leipzig (2017)

- [69] C. R. CROWELL UND S. M. SZE: *Current transport in metal-semiconductor barriers*, Solid State Electronics, Band 9: Seiten 1035–1048 (1966)
- [70] A. LAJN, H. VON WENCKSTERN, M. GRUNDMANN, G. WAGNER, P. BARQUINHA, E. FORTUNATO UND R. MARTINS: *Comparative study of transparent rectifying contacts on semiconducting oxide single crystals and amorphous thin films*, Journal of Applied Physics, Band 113, Nr. 4: Seite 044511 (2013)
- [71] W. SHOCKLEY: *The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors*, Bell System Technical Journal, Band 28: Seite 435 (1949)
- [72] J. R. PIERCE: *The Naming of the Transistor*, Proceedings of the IEEE, Band 86: Seiten 37–45 (1998)
- [73] Professorenkatalog der Universität Leipzig herausgegeben vom Lehrstuhl für Neuere und Neueste Geschichte
- [74] J. E. LILIENFELD: *Method and Aparatus for Controlling Electric Currents*, US Patent 1745175 (1930)
- [75] G. C. DACEY UND I. M. ROSS: *Unipolar “Field-Effect“ Transistor*, Proceedings of the IRE, Band 41, Nr. 8: Seiten 970–979 (1953)
- [76] W. SHOCKLEY: *A Unipolar “Field-Effect“ Transistor*, Proceedings of the I.R.E., Band 40: Seite 1365 (1952)
- [77] D. KAHNG: *Electric Field Controlled Semiconductor Device*, US Patent 3102230 (1963)
- [78] C. A. MEAD: *Schottky barrier gate field effect transistor*, Proceedings of the IEEE, Band 54, Nr. 2: Seiten 307–308 (1966)
- [79] F. STAAB: *Logik und Algebra*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH (2012)
- [80] A. S. SEDRA UND K. C. SMITH: *Microelectronic Circuits*, Oxford University Press (2004)
- [81] C. H. HENRY UND D. V. LANG: *Nonradiative capture and recombination by multiphonon emission in GaAs and GaP*, Physical Review B, Band 15: Seiten 989–1016 (1977)
- [82] P. BLOOD UND J. W. ORTON: *The electrical characterisation of semiconductors*, Reports on Progress in Physics, Band 41, Nr. 2: Seiten 157–257 (1978)

- [83] J. PAUTRAT, B. KATIRCIOGLU, N. MAGNEA, D. BENSAHEL, J. PFISTER UND L. REVOIL: *Admittance spectroscopy: A powerful characterization technique for semiconductor crystals - Application to ZnTe*, Solid-State Electronics, Band 23, Nr. 11: Seiten 1159–1169 (1980)
- [84] T. KAMIYA, K. NOMURA, M. HIRANO UND H. HOSONO: *Electronic structure of oxygen deficient amorphous oxide semiconductor $a\text{-InGaZnO}_{4-x}$: Optical analyses and first-principle calculations*, Physica Status Solidi (C), Band 5, Nr. 9: Seiten 3098–3100 (2008)
- [85] T. KAMIYA, K. NOMURA UND H. HOSONO: *Electronic structure of the amorphous oxide semiconductor $a\text{-InGaZnO}_{4-x}$: Tauc-Lorentz optical model and origins of subgap states*, Physica Status Solidi (A), Band 206, Nr. 5: Seiten 860–867 (2009)
- [86] T. KAMIYA, K. NOMURA UND H. HOSONO: *Present status of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors*, Science and Technology of Advanced Materials, Band 11, Nr. 4: Seite 044305 (2010)
- [87] K. NOMURA, T. KAMIYA, E. IKENAGA, H. YANAGI, K. KOBAYASHI UND H. HOSONO: *Depth analysis of subgap electronic states in amorphous oxide semiconductor, $a\text{-In-Ga-Zn-O}$, studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of Applied Physics, Band 109, Nr. 7: Seite 073726 (2011)
- [88] M. J. BEDZYK, M. C. HERSAM UND T. J. MARKS: *Printed Indium Gallium Zinc Oxide Transistors. Self-Assembled Nanodielectric Effects on Low-Temperature Combustion Growth and Carrier Mobility*, ACS Applied Materials and Interfaces, Band 5: Seiten 11884–11893 (2013)
- [89] R. HOFFMAN: *Effects of channel stoichiometry and processing temperature on the electrical characteristics of zinc tin oxide thin-film transistors*, Solid-State Electronics, Band 50, Nr. 5: Seiten 784–787 (2006)
- [90] S.-J. SEO, C. G. CHOI, Y. H. HWANG UND B.-S. BAE: *High performance solution-processed amorphous zinc tin oxide thin film transistor*, Journal of Physics D: Applied Physics, Band 42, Nr. 3: Seite 035106 (2008)
- [91] P. T. ERSLEV, E. S. SUNDHOLM, R. E. PRESLEY, D. HONG, J. F. WAGER UND J. D. COHEN: *Mapping out the distribution of electronic states in the mobility gap of amorphous zinc tin oxide*, Applied Physics Letters, Band 95, Nr. 19: Seite 192115 (2009)

- [92] P. T. ERSLEV: *The Electronic structure within the mobility gap of transparent amorphous oxide semiconductors*, Technischer Bericht March (2010)
- [93] W. KÖRNER, P. GUMBSCH UND C. ELSÄSSER: *Analysis of electronic subgap states in amorphous semiconductor oxides based on the example of Zn-Sn-O systems*, Physical Review B, Band 86, Nr. 16: Seite 165210 (2012)
- [94] S. HEO, J. AND BOK KIM UND R. G. GORDON: *Atomic layer deposited zinc tin oxide channel for amorphous oxide thin film transistors*, Applied Physics Letters, Band 101, Nr. 11: Seite 113507 (2012)
- [95] M. DEKKERSI, G. RIJNDERS UND D. H. A. BLANK: *ZnIr₂O₄, a p-type transparent oxide semiconductor in the class of spinel zinc-d⁶-transition metal oxide*, Applied Physics Letters, Band 90: Seite 021903 (2007)
- [96] M. N. AMINI, H. DIXIT, R. SANIZ, D. LAMOEN UND B. PARTOENS: *The origin of p-type conductivity in ZnM₂O₄ (M = Co, Rh, Ir) spinels*, Physical Chemistry Chemical Physics, Band 16: Seite 2588 (2014)
- [97] T. R. PAUDEL, A. ZAKUTAYEV, S. LANY, M. D'AVEZAC UND A. ZUNGER: *Doping Rules and Doping Prototypes in A₂BO₄ Spinel Oxides*, Advanced Functional Materials, Band 21, Nr. 23: Seiten 4493–4501 (2011)
- [98] K. E. SICKAFUS, J. M. WILLS UND N. W. GRIMES: *Structure of Spinel*, Journal of American Ceramic Society, Band 82: Seite 3279 (1999)
- [99] J. D. PERKINS, T. R. PAUDEL, A. ZAKUTAYEV, P. F. NDIONE, P. A. PARILLA, D. L. YOUNG, S. LANY, D. S. GINLEY, A. ZUNGER, N. H. PERRY, Y. TANG, M. GRAYSON, T. O. MASON, J. S. BETTINGER, Y. SHI UND M. F. TONEY: *Inverse design approach to hole doping in ternary oxides: Enhancing p-type conductivity in cobalt oxide spinels*, Physical Review B, Band 84, Nr. 20: Seite 205207 (2011)
- [100] S. KIM, J. A. CIANFRONE, P. SADIK, K.-W. KIM, M. IVILL UND D. P. NORTON: *Room temperature deposited oxide p-n junction using p-type zinc-cobalt-oxide*, Journal of Applied Physics, Band 107, Nr. 10: Seite 103538 (2010)
- [101] T. KAMIYA, S. NARUSHIMA, H. MIZOGUCHI, K. SHIMIZU, K. UEDA, H. OHTA, M. HIRANO UND H. HOSONO: *Electrical Properties and Structure of p-Type Amorphous Oxide Semiconductor ZnO·Rh₂O₃*, Advanced Functional Materials, Band 15, Nr. 6: Seiten 968–974 (2005)
- [102] F.-L. SCHEIN: *Herstellung und Charakterisierung von bipolaren Heterostrukturen mit oxidischen Halbleitern*, Dissertation, Universität Leipzig (2015)

- [103] F.-L. SCHEIN, H. VON WENCKSTERN, H. FRENZEL UND M. GRUNDMANN: *ZnO-Based n-Channel Junction Field-Effect Transistor With Room-Temperature-Fabricated Amorphous p-Type ZnCo₂O₄ Gate*, IEEE Electron Device Letters, Band 33, Nr. 5: Seiten 676–678 (2012)
- [104] F.-L. SCHEIN, M. WINTER, T. BÖNTGEN, H. VON WENCKSTERN UND M. GRUNDMANN: *Highly rectifying p-ZnCo₂O₄/n-ZnO heterojunction diodes*, Applied Physics Letters, Band 104: Seite 022104 (2014)
- [105] G. A. SAWATZKY UND J. W. ALLEN: *Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO*, Physical Review Letters, Band 53: Seite 2339 (1984)
- [106] P. S. PATIL UND L. D. KADAM: *Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films*, Applied Surface Science, Band 199: Seite 211 (2002)
- [107] D. ADLER UND J. FEINLEIB: *Electrical and Optical Properties of Narrow-Band Materials*, Physical Review B, Band 2: Seite 3112 (1970)
- [108] Y. M. LU, W. S. HWANG UND J. S. YANG: *Effects of substrate temperature on the resistivity of non-stoichiometric sputtered NiO_x films*, Surface and Coatings Technology, Band 155: Seiten 231–235 (2002)
- [109] S. LANY, J. OSORIO-GUILLÉN UND A. ZUNGER: *Origins of the doping asymmetry in oxides: Hole doping in NiO versus electron doping in ZnO*, Physical Review B, Band 75: Seite 241203 (2007)
- [110] S. YAMADA, T. YOSHIOKA, M. MIYASHITA, K. URABE, M. KITAO, S. YA, T. YOSHIOKA, M. MIYASHITA UND K. URABE: *Electrochromic properties of sputtered nickel-oxide films*, Journal of Applied Physics, Band 63: Seite 2116 (1988)
- [111] R. KARSTHOF, H. VON WENCKSTERN UND M. GRUNDMANN: *Transparent JFETs Based on p-NiO/ n-ZnO Heterojunctions*, IEEE Transactions on Electron Devices, Band 62, Nr. 12: Seiten 3999–4003 (2015)
- [112] R. KARSTHOF, P. RÄCKE, H. VON WENCKSTERN UND M. GRUNDMANN: *Semitransparent NiO/ZnO UV photovoltaic cells*, Physica Status Solidi (A), Band 213, Nr. 1: Seiten 30–37 (2016)
- [113] R. KARSTHOF, H. VON WENCKSTERN UND M. GRUNDMANN: *Semitransparent ZnO-based UV-active solar cells: Analysis of electrical loss mechanisms*, Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, Band 34, Nr. 4: Seite 04J107 (2016)

- [114] H. M. SMITH UND A. F. TURNER: *Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser*, Appl. Opt., Band 4, Nr. 1: Seiten 147–148 (1965)
- [115] J. E. ROTHENBERG UND R. KELLY: *Laser Sputtering Part II. The mechanism of the sputtering of Al_2O_3* , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Band 1: Seiten 291–300 (1984)
- [116] R. L. FLEISCHER, P. B. PRICE UND R. M. WALKER: *Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged-Particle Tracks in Solids*, Journal of Applied Physics, Band 36: Seite 3645 (1965)
- [117] P. J. FEIBELMANN UND M. L. KNOTEK: *Reinterpretation of electron stimulated desorption data from chemisorption systems*, Physical Review B, Band 18: Seite 6531 (1978)
- [118] J. KANASAKI, A. OKANO, K. ISHIKAWA, Y. NAKAI UND N. ITOH: *Dynamical Interaction of Surface Electron Hole Pairs with Surface Defects: Surface Spectroscopy Monitored by Particle Emission*, Physical Review Letters, Band 70: Seiten 2495–2498 (1993)
- [119] D. P. TAYLOR UND H. HELVAJIAN: *Volume plasmon ejection of ions in pulsed ultraviolet laser induced desorption from several metals*, Physical Review B, Band 79: Seite 075411 (2009)
- [120] R. K. SINGH UND J. NARAYAN: *Pulsed Laser Evaporation Technique for Deposition of Thin Films: Physics and Theoretical Model*, Physical Review B, Band 41, Nr. 13: Seiten 8843–8860 (1990)
- [121] M. CAPITELLI, A. CASAVOLA, G. COLONNA UND A. DE GIACOMO: *Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects*, Spectrochimica Acta Part B, Band 59: Seiten 271–289 (2004)
- [122] K. ELLMER, A. KLEIN UND B. RECH, (Herausgeber): *Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008)
- [123] S. I. ANISIMOV, D. BÄUERLE UND B. S. LUK'YANCHUK: *Gas dynamics and film properties in pulsed laser deposition of materials*, Physical Review B, Band 48: Seite 12076 (1993)
- [124] M. ADEN, E. W. KREUTZ UND A. VOSS: *Laser-induced plasma formation during pulsed laser deposition*, Journal of Applied Physics D, Band 26: Seite 1545 (1993)

- [125] I. NOORBATCHA UND R. R. LUCHESE: *Monte Carlo simulations of gas-phase collisions in rapid desorption of molecules from surfaces*, The Journal of Chemical Physics, Band 86: Seite 5816 (1987)
- [126] E. BAUER: *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen.*, Zeitschrift für Kristallographie, Band 110: Seite 372 (1958)
- [127] T. VENKATESAN, X. D. WU, A. INAM UND J. B. WACHTMAN: *Observation of two distinct components during pulsed laser deposition of high T_c superconducting films*, Applied Physics Letters, Band 52: Seite 1193 (1988)
- [128] A. MAVLONOV, S. RICHTER, H. VON WENCKSTERN, R. SCHMIDT-GRUND, J. LENZNER, M. LORENZ UND M. GRUNDMANN: *Doping efficiency and limits in $(Mg,Zn)O:Al,Ga$ thin films with two-dimensional lateral composition spread*, Physica Status Solidi (A), Band 212: Seiten 2850–2855 (2015)
- [129] H. VON WENCKSTERN, D. SPLITH, M. PURFÜRST, Z. ZHANG, C. KRANERT, S. MÜLLER, M. LORENZ UND M. GRUNDMANN: *Structural and optical properties of $(In,Ga)_2O_3$ thin films and characteristics of Schottky contacts thereon*, Semiconductor Science and Technology, Band 30: Seite 024005 (2015)
- [130] Z. ZHANG, H. VON WENCKSTERN, J. LENZNER, M. LORENZ UND M. GRUNDMANN: *Visible-blind and solar-blind ultraviolet photodiodes based on $(In_xGa_{1-x})_2O_3$* , Applied Physics Letters, Band 108: Seite 123503 (2016)
- [131] P. J. KELLY UND R. D. ARNELL: *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*, Vacuum, Band 56: Seiten 159–172 (2000)
- [132] L. J. VAN DER PAUW: *A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape*, Philips Research Reports, Band 13, Nr. 1: Seiten 1–9 (1958)
- [133] L. J. VAN DER PAUW: *A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape*, Philips Research Reports, Band 26, Nr. 8: Seiten 220–224 (1958)
- [134] J. TAUC, R. GRIGOROVICI UND A. VANCU: *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, Physica Status Solidi (B), Band 15: Seite 627 (1966)
- [135] S. BITTER: *Electrical and Optical Characterization of Amorphous Zinc-Tin-Oxide Thin Films Having a Continuous Composition Spread*, Masterarbeit, Universität Leipzig (2015)

- [136] Z. ZHANG, H. VON WENCKSTERN UND M. GRUNDMANN: *Monolithic Multichannel Ultraviolet Photodiodes Based on (Mg,Zn)O Thin Films With Continuous Composition Spreads*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Band 20, Nr. 6: Seiten 106–111 (2014)
- [137] H. VON WENCKSTERN, D. SPLITH, A. WERNER, S. MÜLLER, M. LORENZ UND M. GRUNDMANN: *Properties of Schottky barrier diodes on $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ for $0.01 \leq x \leq 0.85$ determined by using a combinatorial approach*, ACS Combinatorial Science, Band 17: Seite 710 (2016)
- [138] A. MAVLONOV, S. RICHTER, H. VON WENCKSTERN, R. SCHMIDT-GRUND, M. LORENZ UND M. GRUNDMANN: *Temperature dependent self-compensation in Al- and Ga-doped $\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ thin films grown by pulsed laser deposition*, Journal of Applied Physics, Band 120, Nr. 20: Seite 205703 (2016)
- [139] Ü. ÖZGÜR, Y. I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M. A. RESHCHIKOV, S. DO UND V. AVRUTIN: *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Applied Physics Reviews, Band 98: Seite 041301 (2005)
- [140] J. HAINES UND J. M. LE: *X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: Relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides*, Physical Review B, Band 55, Nr. 17: Seite 11144 (1997)
- [141] S. C. SIAH, S. W. LEE, Y. S. LEE, J. HEO, T. SHIBATA, C. U. SEGRE, G. ROY, T. BUONASSISI, S. C. SIAH, W. LEE, S. LEE UND J. HEO: *X-ray absorption spectroscopy elucidates the impact of structural disorder on electron mobility in amorphous zinc-tin-oxide thin films*, Applied Physics Letters, Band 104: Seite 242113 (2014)
- [142] Y. J. KIM, S. OH, B. S. YANG, S. J. HAN, H. W. LEE, H. J. KIM, J. K. JEONG, C. S. HWANG UND H. J. KIM: *Impact of the Cation Composition on the Electrical Performance of Solution-Processed Zinc Tin Oxide Thin-Film Transistors*, ACS Applied Materials & Interfaces, Band 6, Nr. 16: Seiten 14026–14036 (2014)
- [143] Y. NAKANISHI, K. KATO, M. HORIKAWA UND M. YONEKURA: *Influence of Zn-Sn ratio on optical property and microstructure of Zn-Sn-O films deposited by magnetron sputtering*, Thin Solid Films, Band 612: Seiten 231–236 (2016)
- [144] V. HEINE: *Theory of Surface States*, Physical Review, Band 138: Seite A1689 (1965)
- [145] W. MÖNCH: *Role of Virtual Gap States and Defects in Metal-Semiconductor Contacts*, Physical Review Letters, Band 58: Seite 1260 (1987)

- [146] S. M. SZE UND A. M. COWLEY: *Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems*, Journal of Applied Physics, Band 36: Seite 3212 (1965)
- [147] E. DE FRÉSART, J. DARVILLE UND J. GILLES: *Surface Properties of Tin Dioxide Single Crystals*, Surface Science, Band 126: Seiten 518–522 (1982)
- [148] J. SZUBER, G. CZEMPIK, R. LARCIPRETE, D. KOZIEJ UND B. ADAMOWICZ: *XPS study of the L-CVD deposited SnO₂ thin films exposed to oxygen and hydrogen*, Thin Solid Films, Band 391: Seiten 198–203 (2001)
- [149] M. W. ALLEN UND S. M. DURBIN: *Influence of oxygen vacancies on Schottky contacts to ZnO*, Applied Physics Letters, Band 92: Seite 122110 (2008)
- [150] P. D. C. KING, T. D. VEAL, D. J. PAYNE, A. BOURLANGE, R. G. EGDELL UND C. F. MCCONVILLE: *Surface Electron Accumulation and the Charge Neutrality Level in In₂O₃*, Physical Review Letters, Band 101: Seite 116808 (2008)
- [151] P. D. C. KING, T. D. VEAL, F. FUCHS, C. Y. WANG, D. J. PAYNE, A. BOURLANGE, H. ZHANG, G. R. BELL, V. CIMALLA, O. AMBACHER, R. G. EGDELL, F. BECHSTEDT UND C. F. MCCONVILLE: *Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In₂O₃*, Physical Review B, Band 79: Seite 205211 (2009)
- [152] O. BIERWAGEN, J. S. SPECK, T. NAGATA, T. CHIKYOW, Y. YAMASHITA, H. YOSHIKAWA UND K. KOBAYASHI: *Depletion of the In₂O₃ (001) and (111) surface electron accumulation by an oxygen plasma surface treatment*, Applied Physics Letters, Band 98: Seite 172101 (2011)
- [153] A. WALSH: *Surface oxygen vacancy origin of electron accumulation in indium oxide*, Applied Physics Letters, Band 98: Seite 261910 (2011)
- [154] A. CHASIN, S. STEUDEL, K. MYNY, M. NAG, T.-H. KE, S. SCHOLS, J. GENOE, G. GIELEN UND P. HEREMANS: *High-performance a-In-Ga-Zn-O Schottky diode with oxygen-treated metal contacts*, Applied Physics Letters, Band 101, Nr. 11: Seite 113505 (2012)
- [155] R. HEINHOLD, S. P. COOIL, D. A. EVANS UND M. W. ALLEN: *Stability of the Surface Electron Accumulation Layers on the Nonpolar (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) Faces of ZnO*, The Journal of Physical Chemistry C, Band 118: Seite 24575 (2014)
- [156] D. L. YOUNG, H. MOUTINHO, Y. YAN UND T. J. COUTTS: *Growth and characterization of radio frequency magnetron sputter-deposited zinc stannate Zn₂SnO₄ thin films*, Journal of Applied Physics, Band 92, Nr. 1: Seite 310 (2002)

- [157] D. SPLITH, S. MÜLLER, F. SCHMIDT, H. VON WENCKSTERN, J. J. VAN RENSBURG, W. E. MEYER UND M. GRUNDMANN: *Determination of the mean and the homogeneous barrier height of Cu Schottky contacts on heteroepitaxial β -Ga₂O₃ thin films grown by pulsed laser deposition.*, Physica Status Solidi (A), Band 211, Nr. 1: Seiten 40–47 (2014)
- [158] N. ASHKENOV, B. N. MBENKUM, C. BUNDESMANN, V. RIEDE, M. LORENZ, D. SPEMANN, E. M. KAIKASHEV, A. KASIC, M. SCHUBERT, G. WAGNER, M. GRUNDMANN, V. DARAKCHIEVA, H. NEUMANN, H. ARWIN UND B. MONEMAR: *Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films*, Journal of Applied Physics, Band 93, Nr. 1: Seite 126 (2003)
- [159] M. BATZILL UND U. DIEBOLD: *The surface and materials science of tin oxide*, Progress in Surface Science, Band 79: Seiten 47–154 (2005)
- [160] A. REINHARDT, H. FRENZEL, H. VON WENCKSTERN, D. SPEMANN UND M. GRUNDMANN: *Electron transport mechanism in rf-sputtered amorphous zinc oxynitride thin films*, Physica Status Solidi (A), Band 213, Nr. 7: Seiten 1767–1773 (2016)
- [161] Y. YE, R. LIM, J. M. WHITE, Y. YE, R. LIM UND J. M. WHITE: *High mobility amorphous zinc oxynitride semiconductor material for thin film transistors*, Journal of Applied Physics, Band 106, Nr. 2009: Seite 074512 (2009)
- [162] F. SCHMIDT, D. SPLITH, S. MÜLLER, H. VON WENCKSTERN UND M. GRUNDMANN: *Electronic defects in In₂O₃ and In₂O₃:Mg thin films on r-plane sapphire*, Physica Status Solidi (B)a, Band 252, Nr. 10: Seiten 2304–2308 (2015)
- [163] S. BITTER: *Influence of Thermal Annealing on the Electrical and Optical Properties of Amorphous Zinc-Tin-Oxide*, Bachelorarbeit, Universität Leipzig (2013)
- [164] W. H. HAN UND K. J. CHANG: *Subgap States near the Conduction-Band Edge Due to Undercoordinated Cations in Amorphous In-Ga-Zn-O and Zn-Sn-O Semiconductors*, Physical Review Applied, Band 6: Seite 044011 (2016)
- [165] Y. SON, J. LI UND R. L. PETERSON: *In Situ Chemical Modification of Schottky Barrier in Solution-Processed Zinc Tin Oxide Diode*, ACS Applied Materials and Interfaces (2016)
- [166] J. H. KIM, I. C. SONG, J. H. SIM, H. KIM, D. KIM, Y. E. IHM UND W. K. CHOO: *Electrical and magnetic properties of spinel-type magnetic semiconductor ZnCo₂O₄ grown by reactive magnetron sputtering*, Journal of Applied Physics, Band 95: Seite 7387 (2014)

- [167] S. NARUSHIMA, H. MIZOGUCHI, K. SHIMIZU, K. UEDA, H. OHTA, M. HIRANO, T. KAMIYA UND H. HOSONO: *A p-Type Amorphous Oxide Semiconductor and Room Temperature Fabrication of Amorphous Oxide p-n Heterojunction Diodes*, *Advanced Materials*, Band 15, Nr. 17: Seiten 1409–1413 (2003)
- [168] N. MÜNZENRIEDER, C. ZYSSET, L. PETTI, T. KINKELDEI, G. A. SALVATORE UND G. TRÖSTER: *Room temperature fabricated flexible NiO/IGZO pn diode under mechanical strain*, *Solid-State Electronics*, Band 87: Seiten 17–20 (2013)
- [169] W.-C. CHEN, P.-C. HSU, C.-W. CHIEN, K.-M. CHANG, C.-J. HSU, C.-H. CHANG, W.-K. LEE, W.-F. CHOU, H.-H. HSIEH UND C.-C. WU: *Room-temperature-processed flexible n-InGaZnO/p-Cu₂O heterojunction diodes and high-frequency diode rectifiers*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Band 47, Nr. 36: Seite 365101 (2014)
- [170] M. LORENZ, A. LAJN, H. FRENZEL, H. VON WENCKSTERN, M. GRUNDMANN, P. BARQUINHA, R. MARTINS UND E. FORTUNATO: *Low-temperature processed Schottky-gated field-effect transistors based on amorphous gallium-indium-zinc-oxide thin films*, *Applied Physics Letters*, Band 97, Nr. 24: Seite 243506 (2010)
- [171] J. KACZMARSKI, J. GROCHOWSKI, E. KAMINSKA, A. TAUBE, W. JUNG UND A. PIOTROWSKA: *In-Ga-Zn-O MESFET with transparent amorphous Ru-Si-O Schottky barrier*, *Physica Status Solidi RRL*, Band 8: Seite 625 (2014)
- [172] J. KACZMARSKI, J. GROCHOWSKI, E. KAMINSKA, A. TAUBE, M. A. BORYSIEWICZ, K. PAGOWSK, W. JUNG UND A. PIOTROWSKA: *Enhancement of Ru-Si-O In-Ga-Zn-O MESFET Performance by Reducing Depletion Region Trap Density*, *IEEE Electron Device Letters*, Band 36: Seiten 469–471 (2015)
- [173] W. B. JACKSON, R. L. HOFFMAN UND G. S. HERMAN: *High-performance flexible zinc tin oxide field-effect transistors*, *Applied Physics Letters*, Band 87, Nr. 19: Seite 193503 (2005)
- [174] W. B. JACKSON, G. S. HERMAN, L. R. HOFFMAN, C. TAUSSIG, S. BRAYMEN, F. JEFFERY UND J. HAUSCHILDT: *Zinc tin oxide transistors on flexible substrates*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Band 352: Seiten 1753–1755 (2006)
- [175] S. JEONG, Y. JEONG UND J. MOON: *Solution-Processed Zinc Tin Oxide Semiconductor for Thin-Film Transistors*, *Journal of Physical Chemistry C*, Band 112, Nr. 30: Seiten 11082–11085 (2008)

- [176] S. DUTTA UND A. DODABALAPUR: *Zinc tin oxide thin film transistor sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical, Band 143: Seiten 50–55 (2009)
- [177] D. KIM, Y. JEONG, K. SONG, S.-K. PARK UND G. CAO: *Inkjet-Printed Zinc Tin Oxide Thin-Film Transistor*, Langmuir, Band 25: Seiten 11149–11154 (2009)
- [178] S.-J. SEO, Y. H. HWANG UND B.-S. BAE: *Postannealing Process for Low Temperature Processed Sol-Gel Zinc Tin Oxide Thin Film Transistors*, Electrochemical and Solid-State Letters, Band 13, Nr. 10: Seite H357 (2010)
- [179] C.-G. LEE, B. COBB UND A. DODABALAPUR: *Band transport and mobility edge in amorphous solution-processed zinc tin oxide thin-film transistors*, Applied Physics Letters, Band 97, Nr. 20: Seite 203505 (2010)
- [180] C.-G. LEE UND A. DODABALAPUR: *Solution-processed zinc-tin oxide thin-film transistors with low interfacial trap density and improved performance*, Applied Physics Letters, Band 96: Seite 243501 (2010)
- [181] Y.-H. KIM, K.-H. KIM, M. S. OH, H. J. KIM, J. I. HAN, M.-K. HAN UND S. K. PARK: *Ink-Jet-Printed Zinc-Tin-Oxide Thin-Film Transistors and Circuits With Rapid Thermal Annealing Process*, IEEE Electron Device Letters, Band 31: Seiten 836–838 (2010)
- [182] Y.-C. CHEN, T.-C. CHANG, H.-W. LI, W.-F. CHUNG, C.-P. WU, S.-C. CHEN, J. LU, Y.-H. CHEN UND Y.-H. TAI: *High-stability oxygen sensor based on amorphous zinc tin oxide thin film transistor*, Applied Physics Letters, Band 100, Nr. 26: Seite 262908 (2012)
- [183] T. Z. OO, R. D. CHANDRA, N. YANTARA, R. RAMANUJAM, L. H. WONG, N. MATHEWS UND S. G. MHAISALKAR: *Zinc Tin Oxide (ZTO) electron transporting buffer layer in inverted organic solar cell*, Organic Electronics, Band 13: Seiten 870–874 (2012)
- [184] Y. ZHAO, G. DONG, L. DUAN, J. QIAO, D. ZHANG, L. WANG UND Y. QIU: *Impacts of Sn precursors on solution-processed amorphous zinc-tin oxide films and their transistors*, RSC Advances, Band 2, Nr. 12: Seite 5307 (2012)
- [185] K.-H. LIM, K. KIM, S. KIM, S. Y. PARK, H. KIM UND Y. S. KIM: *UV-Visible Spectroscopic Analysis of Electrical Properties in Alkali Metal-Doped Amorphous Zinc Tin Oxide Thin-Film Transistors*, Advanced Materials, Band 25: Seite 2994 (2013)

- [186] M. G. YUN, S. H. KIM, C. H. AHN, S. W. CHO UND H. K. CHO: *Effects of channel thickness on electrical properties and stability of zinc tin oxide thin-film transistors*, Journal of Physics D: Applied Physics, Band 46: Seite 475106 (2013)
- [187] C. H. KIM, Y. S. RIM UND H. J. KIM: *Chemical Stability and Electrical Performance of Dual-Active-Layered Zinc-Tin-Oxide/Indium-Gallium-Zinc-Oxide Thin-Film Transistors Using a Solution Process*, ACS Applied Materials and Interfaces, Band 5: Seiten 6108–6112 (2013)
- [188] H.-J. JEON, W. MAENG UND J.-S. PARK: *Effect of Al concentration on the electrical characteristics of solution-processed Al doped ZnSnO thin film transistors*, Ceramics International, Band 40, Nr. 6: Seiten 8769–8774 (2014)
- [189] W. HU UND R. L. PETERSON: *Molybdenum as a contact material in zinc tin oxide thin film transistors*, Applied Physics Letters, Band 104: Seite 192105 (2014)
- [190] R. D. CHANDRA, M. RAO, K. ZHANG, R. R. PRABHAKAR, C. SHI, J. ZHANG, S. G. MHAISALKAR UND N. MATHEWS: *Tuning Electrical Properties in Amorphous Zinc Tin Oxide Thin Films for Solution Processed Electronics*, ACS Applied Materials & Interfaces, Band 6: Seite 773 (2014)
- [191] S. HAN UND S. Y. LEE: *High performance of full swing logic inverter using all n-types amorphous ZnSnO and SiZnSnO thin film transistors*, Applied Physics Letters, Band 106: Seite 212104 (2015)
- [192] B. SYKORA, D. WANG UND H. VON SEGGERN: *Multiple ink-jet printed zinc tin oxide layers with improved TFT performance*, Applied Physics Letters, Band 109: Seite 033501 (2016)
- [193] M. G. YUN, C. H. AHN, Y. K. KIM, S. W. CHO, H. K. CHO UND H. KIM: *Effects of top-layer thickness on electrical performance and stability in VZTO/ZTO bi-layer thin-film transistors*, Journal of Alloys and Compounds, Band 672: Seiten 449–456 (2016)
- [194] K. M. NIANG, J. CHO, S. HEFFERNAN, W. I. MILNE UND A. J. FLEWITT: *Optimisation of amorphous zinc tin oxide thin film transistors by remote-plasma reactive sputtering*, Journal of Applied Physics, Band 120: Seite 085312 (2016)
- [195] Y. SON, A. LIAO UND R. L. PETERSON: *Effect on relative humidity and pre-annealing temperature on spin-coated zinc tin oxide films made via the metal-organic decomposition route*, Journal of Materials Chemistry C, Band 5: Seiten 8071–8081 (2017)

- [196] D. P. HEINECK, B. R. MCFARLANE UND J. F. WAGER: *Zinc Tin Oxide Thin-Film-Transistor Enhancement/Depletion Inverter*, IEEE Electron Device Letters, Band 30: Seiten 514–516 (2009)
- [197] K. H. KIM, Y.-H. KIM, H. J. KIM, J.-I. HAN UND S. K. PARK: *Fast and Stable Solution-Processed Transparent Oxide Thin-Film Transistor Circuits*, IEEE Electron Device Letters, Band 32: Seiten 524–526 (2011)

Eigene Publikationen

- [E1] S. BITTER, P. SCHLUPP, M. BONHOLZER, H. VON WENCKSTERN UND M. GRUNDMANN: *Influence of the Cation Ratio on Optical and Electrical Properties of Amorphous Zinc-Tin-Oxide Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition*, ACS Combinatorial Science, Band 18: Seiten 188–194 (2016)
- [E2] P. SCHLUPP, H. VON WENCKSTERN UND M. GRUNDMANN: *Amorphous zinc-tin oxide thin films fabricated by pulsed laser deposition at room temperature*, MRS Proceedings, Band 1633: Seiten 101–104 (2014)
- [E3] P. SCHLUPP, H. VON WENCKSTERN UND M. GRUNDMANN: *Schottky barrier diodes based on room temperature fabricated amorphous zinc tin oxide thin films*, Physica Status Solidi (A), Band 214: Seite 170210 (2017)
- [E4] S. BITTER, P. SCHLUPP, H. VON WENCKSTERN UND M. GRUNDMANN: *Vital Role of Oxygen for the Formation of Highly Rectifying Schottky Barrier Diodes on Amorphous Zinc-Tin-Oxide with Various Cation Compositions*, ACS Applied Materials & Interfaces, Band 9, Nr. 31: Seiten 26574–26581 (2017)
- [E5] M. GRUNDMANN, F.-L. SCHEIN, R. KARSTHOF, P. SCHLUPP UND H. VON WENCKSTERN: *Several Approaches to Bipolar Oxide Diodes with High Rectification*, Advances in Science and Technology, Band 93: Seiten 252–259 (2014)
- [E6] P. SCHLUPP, F.-L. SCHEIN, H. VON WENCKSTERN UND M. GRUNDMANN: *All Amorphous Oxide Bipolar Heterojunction Diodes from Abundant Metals*, Advanced Electronic Materials, Band 1, Nr. 1-2: Seite 1400023 (2015)
- [E7] M. GRUNDMANN, F. KLÜPFEL, R. KARSTHOF, P. SCHLUPP, F.-L. SCHEIN, D. SPLITH, C. YANG UND S. BITTER: *Oxide bipolar electronics: materials, devices and circuits*, Journal of Physics D: Applied Physics, Band 49: Seite 213001 (2016)
- [E8] H. FRENZEL, T. DÖRFLER, P. SCHLUPP, H. VON WENCKSTERN UND M. GRUNDMANN: *Long throw magnetron sputtering of amorphous Zn-Sn-O films at room temperature*, Physica Status Solidi (A), Band 212, Nr. 7: Seiten 1482–1486 (2015)

- [E9] F. SCHMIDT, P. SCHLUPP, S. MÜLLER, C. P. DIETRICH, H. VON WENCKSTERN, M. GRUNDMANN, R. HEINHOLD, H.-S. KIN UND M. W. ALLEN: *A DLTS study of a ZnO microwire, a thin film and bulk material*, MRS Proceedings, Band 1633: Seite 51 (2014)
- [E10] H. VON WENCKSTERN, D. SPLITH, S. LANZINGER, F. SCHMIDT, S. MÜLLER, P. SCHLUPP, R. KARSTHOF UND M. GRUNDMANN: *pn-Heterojunction Diodes with n-Type In₂O₃*, Advanced Electronic Materials, Band 1: Seite 1400026 (2015)

Abkürzungsverzeichnis

AOS	Amorphe oxidische Halbleiter
CCS	lateral kontinuierlicher Kompositionsgradient
CV-(Messung)	Kapazitäts-Spannungs-Messung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FET	Feldeffekttransistor
IGZO	Indium-Gallium-Zink-Oxid
JFET	Sperrschicht-Feldeffekttransistor
LSM	Laser-Scanning-Mikroskop
KaZe	Kathodenzerstäubung
MESFET	Metall-Halbleiter-Feldeffekttransistor
MISFET	Metall-Isolator-Halbleiter-Feldeffekttransistor
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidion
OLED	organische Leuchtdiode
PEN	Polyethylenaphthalat
PES	Polyestersulfone
PET	Polyethylenterephthalat
PLD	gepulste Laserabscheidung
PI	Polyimid
RLZ	Raumladungszone
TAS	Thermische Admittanz Spektroskopie
VRH	<i>variable-range hopping</i>
XRD	Röntgenbeugung
XRR	Röntgenreflektometrie
ZCO	Zink-Kobalt-Oxid
ZTO	Zink-Zinn-Oxid

Symbolverzeichnis

U_P	Abschnürspannung
I_P	Abschnürstromstärke
T	absolute Temperatur
E_t	Aktivierungsenergie einer Störstelle
ϕ_m	Austrittsarbeit eines Metalls
ϕ_B	Barrierrhöhe
k_B	Boltzmann-Konstante
d	Dicke
ϵ_s	Dielektrizitätskonstante des Halbleiter
$D_{n,p}$	Diffusionskonstante der Elektronen bzw. der Löcher
$L_{n,p}$	Diffusionslänge der Elektronen bzw. der Löcher
$N_{D,A}$	Donator- bzw. Akzeptordichte
$U_{D,S,G}$	Drain-, Source- bzw. Gate-Spannung
ϕ_B^{eff}	effektive Barrierrhöhe
m^*	effektive Masse
A^{**}	effektive Richardson-Konstante
U_{bi}	eingebaute Spannung
e	Elementarladung
ϕ	elektrisches Potential
R	elektrischer Widerstand
$c_{n,p}$	Elektronen- bzw. Lochereinfangrate
n,p	Elektronen- bzw. Lochdichte
χ_n	Elektronenaffinität
E	Energie
E_n^B	Energiebarrier einer Störstelle
ϕ_n	Energiedifferenz zwischen E_C und E_F
$F_{n,p}$	Ferminiveau der Elektronen bzw. der Löcher
E_F	Ferminiveau
η	Idealitätsfaktor
C	Kapazität

A	Konstante im VRH
F_{if}	Kraft auf Grund des Bildladungseffekts
r_K	Krümmungsradius
Q	Ladung
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
σ	Leitfähigkeit
E_C	Leitungsbandniveau
m	Masse
m_e	Masse des freien Elektrons
\mathcal{E}_{\max}	maximale elektrische Feldstärke
g_{\max}	maximale Transkonduktanz
p_{n0}, n_{p0}	Minoritätsladungsträgerdichten weit weg von der RLZ
ϕ_B^m	mittlere Barrierenhöhe
$\langle v_{th} \rangle$	mittlere thermische Geschwindigkeit
S	Oberflächenindex
S_{pgm}	<i>peak gain magnitude</i>
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
\hbar	Planck-Konstante
x, y, z	Raumkoordinaten
w	Raumladungszonenweite
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante
A^*	Richardson-Konstante
j_0	Sättigungsstromdichte
U_T	Schwellenspannung
U	Spannung
$\rho_{1,2,3}$	Spannungskoeffizienten des Idealitätsfaktors
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand
N_t	Störstellendichte
$\sigma_{n,p}$	Streuquerschnitt von Elektronen bzw. Löchern
j	Stromdichte
I	Stromstärke
S_{\min}	<i>subthreshold swing</i>
$e_{n,p}$	thermische Elektronen- bzw. Lochemissionsrate
U_{ucl}	<i>uncertainty level</i> des Inverters
E_V	Valenzbandniveau
U_{DD}	Versorgungsspannung
P	Wahrscheinlichkeit
λ	Wellenlänge
t	Zeit

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Abbildung eines Metall-Halbleiterkontakts	9
2.2	Skizze einer lateral inhomogenen Barriere sowie die Darstellung der Gauß- verteilung der Barriere	13
2.3	Ersatzschaltbild einer realen Diode	16
2.4	Schematische Darstellung der Lage der Bänder in <i>pn</i> -Heteroübergängen . .	18
2.5	Schematischer Aufbau eines Feldeffekttransistors	19
2.6	Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines Feldeffekttransistors . .	20
2.7	Realisierungen einer Inverterschaltung	24
2.8	Transferkennlinie eines Inverters beschriftet mit typischen Kenngrößen . . .	24
2.9	Röntgendiffraktogramm sowie Raman-Spektrogramm zweier ZTO Dünnsfilme	28
2.10	Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit vom PLD Züchtungsdruck sowie Elektronendichte in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit	29
2.11	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit eines ZTO Films	30
2.12	Transmission und daraus bestimmte Absorptionskanten von ZTO Filmen hergestellt bei verschiedenen Sauerstoffdrücken	30
2.13	Abhängigkeit des spezifischen Widerstands vom Argondruck während der Abscheidung mittels Kathodenzerstäubung	31
2.14	Spezifischer Widerstand und Transmission der ZCO Dünnsfilme in Abhän- gigkeit vom Sauerstoffdruck	33
2.15	Röntgenbeugungsmuster eines ZCO Dünnsfilms auf einem Glassubstrat . . .	34
2.16	Röntgenbeugungsmuster und Transmission von NiO Dünnsfilmen	35
3.1	Schematische Darstellung einer PLD Kammer	38
3.2	Schematische Darstellung der verschiedenen Filmwachstumsmodelle	41
3.3	Schematische Darstellung der Arbeitsschritte eines Fotolithografieprozesses	44
4.1	Darstellung der lateralen Kompositionsverteilung des Dünnsfilms E3532 . .	54
4.2	Kationenkomposition entlang der Diagonale des Dünnsfilms E3532	55
4.3	Fotografien der in Streifen gesägten und in Stücke gebrochenen Dünnsfilm- probe	56
4.4	Transmission und Reflexion des Dünnsfilms E3532 für ausgewählte Kompo- sitionen	56

4.5	Absorptionskoeffizienten und daraus bestimmte Bandkanten in Abhängigkeit von der Kationenkomposition	57
4.6	Oberflächenmorphologie des Dünnsfilms aufgenommen mit einem LSM . . .	58
4.7	Höhenprofil eines Droplets und eines Lochs des Dünnsfilms E3532	59
4.8	Fotografie des Targets 1 im Halter nach der Filmabscheidung	59
4.9	Darstellung der lateralen Kompositionsverteilung des Dünnsfilms E3766 . .	60
4.10	Dickenverteilung des Diagonalstreifens der Probe E3766	61
4.11	Kationenkompositionsabhängigkeit des spezifischen Widerstands, der Elektronendichte und der Elektronenmobilität	62
4.12	Oberflächenmorphologie des Films E3806 sowie eine Fotografie des (zugehörigen) Targets 10	63
4.13	Darstellung der lateralen Kompositionsverteilung des Dünnsfilms E3806 . .	64
4.14	Kationenkompositionsabhängigkeit der Transmission sowie die bestimmten Absorptionskoeffizienten des Dünnsfilms E3806	64
4.15	Vergleich der Transmissionsabhängigkeit von der Komposition für Dünnsfilm E3532 und E3806 sowie der spezifische Widerstand von Film E3806 in abhängig von der Kationenkomposition	65
4.16	Elektronendichte sowie Elektronenmobilität in Abhängigkeit vom Zinkanteil sowie eine Übersicht der spezifischen Widerstände aller hergestellten CCS Filme	66
4.17	Spezifischer Widerstand und Filmdicke in Abhängigkeit von der Position auf einem Film hergestellt mit konventionellen Target in einem CCS Prozess	67
5.1	Schematischer Aufbau sowie eine Fotografie der Schottky-Dioden	70
5.2	Vergleich von Platin Schottky-Kontakten ohne bzw. mit semi-isolierender ZTO Grenzflächenschicht	72
5.3	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von Gold Schottky-Kontakten sowie von ohmschen Kontakten auf ZTO Filmen mit verschiedener Elektronendichte .	72
5.4	Vergleich verschiedener Schottky Metalle auf einer Probe	73
5.5	Vergleich der Stromdichte-Spannungs-Charakteristik sowie deren Anpassung von Schottky-Kontakten mit und ohne intrinsische Schicht	76
5.6	Sperrverhältnisse der Schottky-Dioden mit und ohne i-Schicht	77
5.7	Integrationszeitabhängigkeit sowie Temperaturabhängigkeit der Hysterese .	77
5.8	Temperaturabhängigkeit der Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken der Schottky-Dioden mit und ohne i-Schicht	78
5.9	Effektive Barrierenhöhen in Abhängigkeit vom Idealitätsfaktor	79
5.10	Admittanzspektren der Dioden mit und ohne i-Schicht	81
5.11	Kapazitäts-Spannungs-Charakteristiken der Dioden mit und ohne i-Schicht	82

5.12	Nettodotierung beider Diodentypen	83
5.13	Temperaturabhängigkeit von Leitwert und Kapazität der Schottky-Dioden ohne i-Schicht	84
5.14	Temperaturabhängigkeit von Leitwert und Kapazität der Schottky-Dioden mit i-Schicht	84
5.15	Arrhenius Darstellung der Störstellen beider Diodentypen	85
6.1	Schematischer Aufbau der untersuchten <i>pn</i> -Dioden	89
6.2	Typische Stromdichte-Spannungs-Kennlinien verschiedener <i>pn</i> -Dioden . . .	91
6.3	Gemittelte Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken von <i>pn</i> - bzw. <i>pin</i> -Dioden.	92
6.4	Sperrverhältnisse der Dioden mit <i>p-ZCO</i> mit und ohne i-Schicht	92
6.5	Histogramme der Idealitätsfaktoren und Sperrverhältnisse der Dioden mit <i>p-ZCO</i>	93
6.6	Temperaturabhängigkeit der Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken der Dioden mit und ohne i-Schicht	94
6.7	Temperaturabhängigkeit der Idealitätsfaktoren für die Dioden mit und oh- ne i-ZTO Schicht	95
6.8	Vergleich <i>pn</i> -Dioden auf Glas und flexiblem PI Substraten sowie Verteilung der Idealitätsfaktoren der Dioden auf PI	97
6.9	Skizze und Fotografie des Biegevorgangs	97
6.10	Verteilungen der Sperrverhältnisse und Idealitätsfaktoren der Dioden nach tensiler Verspannung	98
6.11	Verteilungen der Sperrverhältnisse und Idealitätsfaktoren der Dioden nach kompressiver Verspannung	99
6.12	Fotografien der beiden Probenhälften nach tensilen bzw. kompressiven Ver- spannung	100
6.13	Verteilungen der Sperrverhältnisse und Idealitätsfaktoren der Dioden mit ZnO Haftschrift nach tensiler Verspannung	101
6.14	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien einer <i>n-ZTO/p-ZCO</i> Diode aufgenom- men zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Herstellung	102
6.15	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien für verschieden hohe Rückwärtsspan- nungen sowie Vergleich mit der Ausgangskennlinie	103
6.16	Diodencharakteristik bei hoher Rückwärtsspannung sowie Zeitentwicklung der Kennlinie Spannungsbereich von ± 1 V	104
7.1	MESA-Struktur und Transfercharakteristik eines JFETs mit PLD-ZTO Kanal	108

7.2	LSM Aufnahme einer JFET-Probe in Ring-FET Geometrie sowie deren Transfercharakteristik	109
7.3	Transferkennlinie in semilogarithmischer Darstellung sowie eine Darstellung der Wurzel des Drain-Stroms zum Bestimmen der Schwellenspannungen	111
7.4	Histogramme der Schwellenspannungen und der <i>on/off</i> -Verhältnisse	112
7.5	Histogramme der Werte des <i>subthreshold swing</i> sowie der maximalen Transkonduktanz	113
7.6	Ausgangskennlinie des vermessenen JFETs	113
7.7	Transfercharakteristik eines ausgewählten JFETs mit NiO Gate.	114
7.8	Histogramme der Schwellenspannungen sowie der <i>on/off</i> -Verhältnisse der JFETs mit NiO Gate	115
7.9	Histogramme des <i>subthreshold swings</i> sowie der maximalen Transkonduktanz der JFETs mit NiO Gate	115
7.10	Ausgangskennlinienfeld des vermessenen JFETs sowie Darstellung der Beiträge aller Ströme einer speziellen Ausgangskennlinie	116
7.11	Transfercharakteristik sowie Ausgangskennlinienfeld eines JFETs mit NiO Gate auf flexiblen PI Substrat	117
7.12	Veränderung der Schwellenspannungen sowie der <i>on/off</i> -Verhältnisse nach dem tensilen Verspannen	118
7.13	Histogramme des <i>subthreshold swings</i> und der maximalen Transkonduktanz vor und nach tensiler Verspannung	119
7.14	LSM Aufnahme eines genutzten Inverters mit eingezeichnetem Schaltplan .	120
7.15	Transfercharakteristik eines auf JFETs mit NiO Gate basierenden Inverters	120
7.16	Ableitungen der Transferkennlinien und daraus bestimmte S_{pgm} und U_{ucl} Werte	121
7.17	Histogramme von S_{pgm} und U_{ucl} vor und nach dem Verspannen um verschiedene Radien	122

Tabellenverzeichnis

4.1	Übersicht über alle hergestellten Targets	52
5.1	Austrittsarbeiten verschiedener Metalle	69
5.2	Übersicht von Diodenparametern für die Schottky-Dioden mit und ohne i-Schicht	80
5.3	Übersicht über Parameter der Störstellen der Schottky-Dioden mit und ohne i-Schicht	86
6.1	Übersicht über verschiedene Substratmaterialien	96
6.2	Übersicht über alle <i>pn</i> -Dioden bestehend aus amorphen (bzw. nanokristal- linen), bei Raumtemperatur hergestellten Halbleitern	106

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank geht insbesondere an Prof. Dr. Marius Grundmann für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe der Halbleiterphysik an der Universität Leipzig. Zudem möchte ich mich für die wissenschaftliche Betreuung sowie die Ermöglichung des wissenschaftlichen Austauschs auf vielen internationalen Konferenzen bedanken.

Besonderer Dank gilt auch Dr. Holger von Wenckstern. Ohne die sehr vielen wissenschaftlichen Diskussionen und Hilfestellungen sowie seine stets motivierenden Worte wäre die Arbeit so nicht entstanden.

Sehr viel beigetragen zum Gelingen der Arbeit haben zahlreiche Kollegen und Freunde:

- Daniel Splith möchte ich an dieser Stelle danken für unzählige Diskussionen über Schottky-Kontakte. Zudem sei ihm sehr gedankt für sein Programm *Auswertung*, was viele Anpassungen von Kennlinien deutlich zeitsparender und einfacher gemacht hat. Nicht zuletzt danke ich ihm für die Hilfe bei jedwedem Problem mit beliebiger Software.
- Bei Sofie Bitter möchte ich mich für die tolle Zusammenarbeit auf dem Gebiet des ZTO bedanken. Die Betreuung ihrer Bachelor und Masterarbeit brachte uns beiden viele neue Erkenntnisse über amorphes ZTO.
- Neben den beiden genannten danke ich auch allen anderen Mitgliedern „WBGMPG“, insbesondere Friedrich-Leonhardt Schein, Fabian Klüpfel, Stefan Müller, Anna Reinhardt, Robert Karsthof, Zhipeng Zhang, Florian Schmidt, Heiko Frenzel, Max Kneiß und Michael Lorenz jr. für viele interessante Diskussionen.
- Holger Hochmuth und Prof. Dr. Michael Lorenz möchte ich ganz herzlich Danken für ihre Unterstützung und vielen Hinweise bei der Nutzung der PLD.
- Michael Bonholzer möchte ich sehr für die Hilfe bei vielen Messgeräten danken. Insbesondere für die Hilfestellung bei XRD, XRR und SEM.
- Steffen Richter möchte ich danken für die Hilfe bei Themen optischer Natur.
- Monika Hahn danke ich sehr für die Einführung in die Fotolithografie und das Strukturieren zahlreicher Proben für mich.

- Gabriele Ramm möchte ich danken für die Zusammenarbeit bei der Targetherstellung und für DEKTAK Messungen.
- Ulrike Teschner gilt mein Dank für Transmissions- und Reflexionsmessungen.
- Jörg Lenzner danke ich für die EDX Messungen an zahlreichen Dünnschichten.
- Clemens Petersen danke ich für diverse Messungen von IU-Kennlinien der Schottky-Kontakte.

Besonders Danken möchte ich auch Anja Heck und Birgit Wendisch für die Unterstützung bei allen organisatorischen Angelegenheiten von der Post bis zur Dienstreise. Allen meinen Bürokollegen möchte ich danken für eine immer lockere aber auch arbeitsame Atmosphäre. Danke Daniel Splith, Sofie Bitter, Christian Kranert, Laurenz Thyen, Michael Bonholzer, Zhipeng Zhang, Maß Kneiß, Stefan Hohenberger, Haoming Wei, Rafael Deichsel und Lennart Fricke. Vielen Dank an alle aus der Arbeitsgruppe für die schönen gemeinsamen Arbeitsausflüge, Kubb-Abende, Pokerrunden und die Teilnahme an diversen sportlichen Aktivitäten. Danke an Kerstin Brachwitz, Anna Reinhardt und Daniel Splith für die Organisation der regelmäßigen Pokerrunden. Gabriele Benndorf sei für ihre ständige gute Laune gedankt. Holger von Wenckstern und Stefan Müller danke ich für die eine oder andere Runde Tischtennis nach der Arbeit so wie der gemeinsamen Teilnahme an diversen TT-Firmencups.

Weiterhin möchte ich meinen Kommilitonen Martin Glaser, Thomas Scheike, Christoph Matern, Christopher Weber, Uta Allenstein, Michael Bonholzer und David Zopf danken für eine tolle Zeit während des Studiums. Schließlich möchte ich meinen Eltern, meiner Schwester und dem Rest meiner Familie danken für die Geduld und die Unterstützung, die sie mir zu jedem Zeitpunkt zukommen lassen. Danke!

Für finanzielle Unterstützung geht mein Dank an den Europäischen Sozialfond (Nachwuchsforschergruppe Effiziente Energienutzung: Neue Konzepte und Materialien), an die Deutsche Forschungsgemeinschaft, an die Graduiertenschule Leipzig School of Natural Sciences – Building with Molecules and Nano-objects (BuildMoNa), an die Research Academy Leipzig sowie an die Wilhelm und Else Heraeus-Stiftung.

Erratum

Folgende Änderungen und Korrekturen wurden in der vorliegenden Version der Dissertation gegenüber der für das Promotionsverfahren eingereichten Version vorgenommen:

- Sofern gefunden, wurden diverse orthographische sowie grammatikalische Fehler behoben.
- Auf Seite 1 wurde in der Einleitung der Satzteil „Schaltzeit ist schneller“ zu „Schaltzeit ist kürzer“ verändert.
- Auf Seite 7 wurde in der Fußnote „Dies gilt in erster Näherung nur in den Maxima und Minima“ ergänzt zu „Dies gilt in erster Näherung nur in der Umgebung der Maxima und Minima“.
- Auf Seite 48 wurde „mit Gleichung 2.56 die energetische Lage sowie der Einfangquerschnitt von Störstellen bestimmen.“ um „von Störstellen“ ergänzt.
- In Abbildung 4.5(a) sowie in Abbildung 4.14(b) wurden die Fehlerbalken ergänzt.
- Auf Seite 89 wurde die Abkürzung ZCO für Zink-Kobalt-Oxid ergänzt.
- Auf Seite 94 wurde „um einen Faktor 4 verringert“ durch „geviertelt“ ersetzt.
- In Abbildung 6.11 sowie 6.13 wurde „ r_{bieg} “ durch „ r_{K} “ ersetzt.
- Im Literaturverzeichnis wurden Tippfehler sowie in Quelle [3], [146], [176], [191] der Titel korrigiert. In Quelle [8] wurde das Jahr von 2004 in 2005 geändert, in Quelle [66] wurde der Zweitautor ergänzt.
- In den Eigenen Publikationen wurde der Band in Publikation [E3] ergänzt.
- Der Lebenslauf wurde entfernt.
- Auf dem Titelblatt wurden die Gutachter und das Datum der Verleihung ergänzt.
- In der Bibliographischen Beschreibung wurde die Seitenzahl angepasst.