

**VERDICHTUNG UND KRISTALLISATION
VON
TRANSPARENTEN LEITFÄHIGEN OXIDISCHEN
SOL-GEL-SCHICHTEN
AM
BEISPIEL DES ZINKOXIDS**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Dipl. Phys. Thomas Schuler

Saarbrücken

2003

Tag des Kolloquiums: 21.11.2003
Dekan: Prof. Dr. H. Vehoff
Berichtersteller: Prof. Dr. M.A. Aegerter
Prof. Dr. M. Veith

*Für
meine Frau
Julianne
und meine Kinder
Katharina und Jonas*

Danksagung

Ich möchte Herrn Prof. M.A. Aegerter für die freundliche Überlassung des Themas sowie viele anregende Diskussionen während der Fertigstellung der Arbeit danken.

Herzlichen Dank an Herrn Prof. Dr. M. Veith, der freundlicherweise die Zweit-Begutachtung dieser Arbeit übernommen hat.

Ohne die Unterstützung der Kollegen und Kolleginnen der Abteilung 2 – Schichttechnologie des Instituts für Neue Materialien in Form von Diskussionen, Tipps und Tricks, Tee, Kaffee und Keksen, die eine gute Arbeitsatmosphäre ausmachen, wäre diese Arbeit wohl nie zustande gekommen.

Besonderen und persönlichen Dank aussprechen möchte ich...

Inge Vehar, Ibadiye Kara und Martina Bonnard-Birkner für Ihre Hilfe auf logistischem Gebiet,

Herrn Dipl. Chem. Guido Gasparro für anregende Diskussionen auf dem Gebiet der Mehrschichten, sowie dem produktiven Wettstreit um die beste Leitfähigkeit, den schließlich er, wenn auch nur knapp, gewonnen hat,

den Herren Dipl. Chem. Dr. Jörg Pütz und Christian Göbber, die einem unbedarften Physiker auch mal die Welt der Sol-Gel-Chemie in verständliche Worte fassen können, insbesondere Jörg auch für seine konstruktiven und fruchtbaren Kommentare,

Frau Dipl. Chem. Dr. Marlene Kropf für ihre Kreativität in der Lösungsherstellung,

Herrn Dr. Dietmar Ganz für den fertigen Aufbau des CO₂-Lasers, den ich einfach nur nutzen musste, sowie seinem Verständnis der Verdichtung von Sol-Gel Schichten und der Physik von „wide band gap“-Halbleitern, von dem ich sehr profitiert habe,

Dipl. Phys. „Wolli“ Wolfgang Schmitt für die Unterstützung auf dem Gebiet der optischen Charakterisierung, deren praktische Anwendung ich maßgeblich von ihm gelernt habe.

Besonderen Dank gilt auch der Bibliothek des INM insbesondere Frau Dipl. Bibliothekarin Elke Galli für ihre prompte Hilfe, sei es bei Literaturrecherchen oder weil man einfach ein Buch sucht, von dem man weiß, dass es in der Bibliothek vorhanden ist, ohne aber Autor und Titel zu kennen. Gleiches gilt für Frau Dipl. Bibliothekarin Michaela Sinnwell-Toerlitz aus der Physik-Bibliothek.

Aus der Methodischen Abteilung möchte ich Herrn Dr. Thomas Krajewski für seine TEM-Querschnittspräparationen und die Diskussionen, wie die Bilder zu betrachten sind, danken.

Vielen Dank auch an Herrn Karos für seine guten Ratschläge zur Benutzung des Röntgendiffraktometers und der JCPDS DataBase.

Frau Dr. Grobelsek gilt mein herzlicher Dank für die Durchführung der Röntgenreflexionsmessungen und die Anpassung von Modellen an die erhaltenen Spektren.

Inhalt

Danksagung	v
Inhalt	vii
1 Einleitung.....	1
2 Physikalische Eigenschaften transparenter leitfähiger Oxide.....	3
2.1 Struktur	3
2.2 Elektronische Eigenschaften.....	4
2.3 Bandlücke	5
2.4 Dotierung	7
2.5 Plasmakante	10
2.6 Zwischenbereich	12
2.7 Typisches optisches Spektrum.....	12
3 Stand der Technik	15
3.1 Herstellungsmethoden von TCO's.....	15
3.1.1 Physikalische Deposition	16
3.1.2 Chemische Deposition	18
3.2 Sol-Gel Verfahren.....	20
3.2.1 Reinigung.....	22
3.2.2 Bildung des Gel-Films (Beschichten).....	22
3.2.3 Trocknen	23
3.2.4 Keimbildung und Keimwachstum	24
3.2.5 Nachbehandlung	26
3.3 Stand der Technik für dotierte Sol-Gel Zinkoxid-Schichten	27
4 Herstellung und Charakterisierung von dotierten Zinkoxid Schichten nach dem Sol-Gel-Prozess	33
4.1 Herstellung von Sol-Gel-Zinkoxid-Schichten	33
4.1.1 Sol-Herstellung	33
4.1.2 Dotierstoffe	34
4.1.3 Reinigung.....	35

4.1.4	Beschichtungstechnik.....	35
4.1.5	Sintermethoden.....	35
4.1.6	Nachbehandlung.....	37
4.2	Charakterisierung.....	37
4.2.1	Sol-Viskosität.....	37
4.2.2	Schichtdicke.....	37
4.2.3	Elektrische Charakterisierung.....	38
4.2.4	Optische Charakterisierung.....	41
4.2.5	Strukturelle Messmethoden.....	44
5	Ergebnisse.....	51
5.1	Eigenschaften der verwendeten Sole.....	51
5.1.1	Stabilität und Viskosität des Sols.....	51
5.1.2	Beschichtungseigenschaften des Sols.....	53
5.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse für die Sol-Eigenschaften.....	55
5.2	Einfach-Schichten im konventionellen Ofen.....	55
5.2.1	Einfluss der Temperatur.....	55
5.2.2	Einfluss der Sinterzeit.....	63
5.2.3	Einfluss von Vakuum- oder Formiergas-Nachbehandlung.....	68
5.2.4	Einfluss der Dotierung (Konzentration, Element).....	70
5.2.5	Einfluss der Sol-Konzentration.....	78
5.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse für Einfach-Schichten.....	84
5.3	Mehrfach-Schichten im konventionellen Ofen.....	86
5.3.1	Einfluss der Temperatur.....	86
5.3.2	Einfluss der Sinter-Zeit.....	95
5.3.3	Einfluss des Dotiergrads.....	104
5.3.4	Abhängigkeit der Schichteigenschaften vom Dotiermittel.....	141
5.3.5	Einfluss von Formiergas, Sauerstoff und Temperatur.....	150
5.3.6	Langzeitstabilität der AZO-Schichten.....	152
5.3.7	Zusammenfassung der Ergebnisse für Mehrfach-Schichten.....	154
5.4	Ausbildung von AZO-Schichten mit dem CO ₂ -Laser.....	156
5.4.1	CO ₂ -Laser-Ausbildung von Einfach-Schichten.....	156

5.4.2	CO ₂ -Laser-Ausbildung von Mehrfach-Schichten.....	161
5.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse für Laser-Ausbildung	165
5.5	Gasflammen-Ausbildung von Sol Gel ZnO Schichten.....	166
5.5.1	Gasflammen-Sintern von Einfach-Schichten.....	166
5.5.2	Gasflammen-Sintern von Mehrfach-Schichten	170
5.5.3	Zusammenfassung Sintern mittels Gasflamme.....	173
6	Diskussion.....	175
6.1	Allgemeine Struktureigenschaften von TCO-Sol-Gel-Beschichtungen	175
6.1.1	Kristallitgröße	175
6.1.2	Textur.....	178
6.1.3	Dichte.....	179
6.2	Wachstumsmodell - Zonenmodell.....	179
6.3	Ausdehnung auf weitere Methoden	182
6.4	Abgeleitete Eigenschaften von Sol-Gel-Schichten	187
6.4.1	Zusammenhang zwischen Struktur und elektrischen Eigenschaften....	187
6.4.2	Zusammenhang zwischen Struktur und optischen Eigenschaften	187
6.5	Einsatzmöglichkeiten ZnO:Al-Sol-Gel-Schichten	188
7	Zusammenfassung	189
Anhang A	Optik	191
A.1	Maxwell-Gleichungen – Dielektrizitätskonstante	191
A.2	Fresnel'sche Gleichungen.....	192
A.3	Matrixversion zur Berechnung von Mehrschichtsystemen	194
A.4	Drude-Theorie.....	195
A.4.1	Gleichstromleitfähigkeit eines Metalls	195
A.4.2	Wechselstromleitfähigkeit eines Metalls.....	196
A.4.3	Grenzfall ($\omega \rightarrow \infty$): Plasmafrequenz.....	197
A.4.4	Grenzfall ($\omega \rightarrow 0$): Dämpfungsfrequenz	197
A.4.5	Optische Ladungsträger-Mobilität	198
A.4.6	Hagen-Rubens-Relation ($\omega < \omega_p, \omega_g$)	199
A.5	Bandlücke	199
A.5.1	Direkte Bandlücke	199

A.5.2	Indirekte Bandlücke	200
A.5.3	Die direkte Bandlücke stark dotierter Halbleiter.....	200
A.5.4	Das OJL-Modell.....	201
A.6	Dünnschicht-Software	202
A.7	Röntgenreflektometrie (XRR).....	203
Anhang B	Verwendete Geräte und Substanzen.....	207
B.1	Substrate	207
B.2	Chemikalienliste.....	207
B.3	Geräte für die Probenherstellung.....	208
B.4	Geräte für die Charakterisierung	209
Anhang C	Konstanten, Abkürzungen und Symbole.....	211
C.1	Naturkonstanten	211
C.2	Liste der häufig gebrauchten Abkürzungen	212
C.3	Liste der häufig gebrauchten Symbole.....	213
Literaturverzeichnis.....		215
Publikationen im Rahmen der vorliegenden Arbeit.....		225

1 Einleitung

Transparente leitfähige Schichten sind von großem Interesse für die Industrie, da sie aufgrund ihrer Eigenschaften ein großes Anwendungspotenzial besitzen, sei es als Elektroden in „Flat Panel Displays“ oder elektrochromen Systemen, sei es als Wärmeschutzverglasung von Architekturglas, sei es als Absorber („Photonenfänger“) und Elektroden in Solarzellen oder in integrierten optischen Schaltungen.

Dabei schließen sich Leitfähigkeit in der Dimension der Leitfähigkeiten von Metallen und Transparenz im Sichtbaren, wie dies Dielektrika aufzeigen, schon aus theoretischer Sicht aus. Diese Kluft schließt die Gruppe der transparenten leitfähigen Oxide (Transparent Conductive Oxides, TCO's), zu der die Oxide und Mischoxide der Elemente Indium, Cadmium, Zinn und Zink gehören. Aufgrund der großen Bandlücke dieser „wide band gap“-Halbleiter, die mehrere eV betragen, sind sie transparent. Durch Dotierungen können sie halbleitend gemacht werden, ohne viel von ihrer Transparenz im Sichtbaren einzubüßen. Immer muss jedoch ein Kompromiss zwischen hoher Leitfähigkeit und hoher Transparenz eingegangen werden.

Der erste TCO-Film wurde schon 1907 von Badeker beschrieben, eine gesputterte Cadmium-Schicht, die anschließend thermisch oxidiert wurde [1]. Die erste kommerzielle Nutzung von TCO's wurde Ende der 40er Jahre des letzten Jahrhunderts mit Hilfe der Sprüh-Pyrolyse durchgesetzt. In den 80er Jahren gelang mit Hilfe des CVD-Prozesses eine kontinuierliche Produktion von Glas, das mit Fluor dotiertem Zinnoxid beschichtet wurde [2].

In den letzten Jahren wurden verschiedene Ansätze seitens der Prozesstechnik angegangen, die die eine Eigenschaft von oxidischen Schichten auf Kosten der anderen Eigenschaften verbesserte. Es zeigte sich dabei, dass die Leitfähigkeit der TCO's hauptsächlich durch die intrinsischen, ionisierten Störstellen begrenzt wird. Soll die Beschichtung im sichtbaren Bereich mindestens 90% Transmission aufweisen, so definiert dies ein theoretisches unteres Limit für den spezifischen Widerstand von $\rho = 4 \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}$ [3].

Auch in der Sol-Gel-Beschichtung, einer seit langem bewährten Technologie, wurde empirisch nach den besten Prozessparametern gesucht. Gekennzeichnet war diese Suche durch die mehr oder weniger empirisch gewonnene Einsicht, dass Schichten mit möglichst hoher spezifischer Dichte die geringsten elektrischen und optischen Widerstände erzeugen sollten. Die Mechanismen, die zu einer dichten Sol-Gel-Schicht führen, waren mangels eines Modellsystems und ungeachtet der Tatsache, dass aus der Vakuumbeschichtung mit dielektrischen Materialien ein Zonenmodell etabliert war, wenn überhaupt, nur phänomenologisch beschrieben.

Als Mustersystem eignet sich Zinkoxid schon deshalb, da einerseits die Eigenschaften des Bulk-Materials durch eine Vielzahl von Untersuchungen gut bekannt sind, es andererseits leicht herzustellen ist und keine zusätzlichen Schwierigkeiten durch die chemische Komplexität der Dotierungen zu erwarten sind.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, dieses Mustersystem so weit auf die strukturellen optischen und elektrischen Eigenschaften hin zu untersuchen und ein Modell des Schichtwachstums aufzuzeigen, das die Ergebnisse anderer Systeme wie z.B. Antimon dotiertes Zinnoxid reflektiert. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollten für die Prozessoptimierung der Sol-Gel-Beschichtung von oxidischen Halbleitern verwendbar sein.

Aus wissenschaftlicher Sicht war zu erwarten, dass man mit dem Sol-Gel-Prozess in Bereiche des Schichtwachstums vorstoßen kann, die den Vakuum-Basierten Verfahren aus technischen Gründen verschlossen bleiben werden. Dies gilt sowohl für sehr niedrige als auch sehr hohe Wachstumsraten.

Das Sol-Gel-Verfahren birgt damit in hohem Maße die Möglichkeit, die Schichteigenschaften hinsichtlich der jeweiligen Anforderungen für die spezielle Anwendung über die Prozessführung so Maßzuschneiden („Designen“), dass die Prozesskosten optimiert werden.

2 Physikalische Eigenschaften transparenter leitfähiger Oxide

Die wichtigsten Vertreter von transparenten leitfähigen Oxiden sind Indiumoxid (In_2O_3), Zinndioxid (SnO_2) und Zinkoxid (ZnO), sowie deren dotierte Formen. Im Folgenden wird ein Überblick über die physikalischen Eigenschaften der einkristallinen, undotierten Form sowie der polykristallinen Form von Schichten gegeben. Dabei wird auch gelegentlich auf die Auswirkungen von Dotierungen eingegangen. Hauptaugenmerk gilt jedoch dem Zinkoxid als dem Mustervertreter der Gruppe der degenerierten „wide band gap“ Halbleitern.

2.1 Struktur

Zinkoxid kristallisiert in der hexagonalen Wurzit-Struktur (Zinkit, JCPDS 36-1451 für Schichten), unter Druck (105kbar) kann es aber auch in der kubischen Phase (NaCl-Typ, JCPDS 21-1486) kristallisieren. Bei extrem kleinen Teilchen wurde eine weitere kubische Phase mit größerer Gitterkonstante beobachtet[4, S. 39]. Bild 2.1 zeigt die Struktur des gewöhnlichen Zinkits.

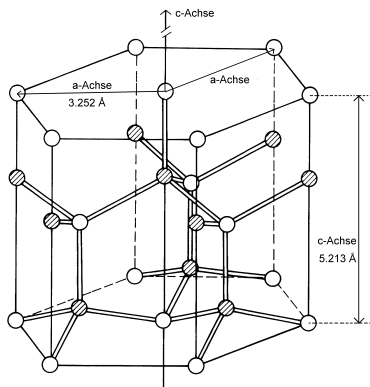


Bild 2.1: Hexagonale Wurzit-Struktur. Im Falle des Zinkoxids stehen offene Symbole für Sauerstoff und geschlossene Symbole für Zink [5].

Bei Raumtemperatur betragen die Gitterparameter $a = 3.252 \text{ \AA}$ und $c = 5.213 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen Zn und O Atom liegt bei 1.9915 \AA entlang der c-Achse und 1.9760 \AA in alle anderen Richtungen. Wird Zinkoxid als Schicht auf ein Substrat aufgebracht, so entsteht je nach Temperatur ein amorphes bis polykristallines Material, das

gegebenenfalls eine Bevorzugung der (0002)-Achse senkrecht zur Substratoberfläche aufweist.

Aufgrund seiner hexagonalen Struktur hat Zinkoxid eine große piezoelektrische Konstante $d_{15} = -8.3 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ bei Raumtemperatur. Hieraus ergibt sich auch eine hohe pyroelektrische Konstante [4].

Zinndioxid (SnO_2) kristallisiert in der tetragonalen Rutilstruktur [6]. Als Schicht wird es in der Regel ebenfalls als polykristallines Material abgeschieden. Es hat einen niedrigeren Schmelzpunkt ($1630 \text{ }^\circ\text{C}$) als Zinkoxid ($2037 \text{ }^\circ\text{C}$).

Als dritter Vertreter der TCO's besitzt Indiumoxid In_2O_3 mit über 80 Atomen pro Einheitszelle die komplizierteste Struktur. Sie wird als Bixbyit oder c-Typ der Struktur der Seltenerdoxide bezeichnet [6] und gehört zur Gruppe der kubischen Kristallstrukturen.

2.2 Elektronische Eigenschaften

Einkristallines ZnO hat 3 Valenzbänder und damit 3 mögliche Energielücken mit 3.4 bis 3.5 eV nahe dem absoluten Nullpunkt. Bild 2.2 zeigt die Bandstruktur nach [4]. Die optische Bandlücke wird mit 3.28 eV angegeben (Übergang $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_1$). Die Konzentration von intrinsischen Verunreinigungen in undotiertem Zinkoxid liegt bei 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} , deren Ionisationsenergien bei Temperaturen unter 900 K bei 0.01 bis 0.1 eV liegen. Demnach ist eine elektronische Leitfähigkeit durch Verunreinigungen im Festkörper immer beobachtbar und liegt bei 300 K bei ca. $5 \times 10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Die Hall-Mobilität von undotiertem ZnO liegt für 300 K bei 200-300 cm^2/Vs . Sie wurde theoretisch erklärt durch Streuung der Elektronen an Polaronen, Gitter-Deformationen, Korngrenzen, piezoelektrische Deformationen und durch Streuung an ionisierten Störstellen. Die einzelnen Beiträge μ_i summieren sich dabei reziprok zur reziproken Gesamt-Mobilität μ_{ges} nach der Matthiessen-Regel [4]:

$$\frac{1}{\mu_{ges}} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (2.1)$$

Die maximale Mobilität wird durch Streuung an ionisierten Störstellen begrenzt, da alle anderen Terme von der Temperatur abhängen und für niedrige Temperaturen an Einfluss verlieren, oder mit anderen Mitteln ausgeschaltet werden können. Dabei liegt die effektive Masse des Leitungselektrons im Kristallgitter bei $0.28 m_e$.

Die in Schichten festgestellten Mobilitäten für dotiertes Zinkoxid liegen in der Regel über $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, vereinzelt wurden auch Werte von $120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (undotiert) gemessen. Die Ladungsträgerdichten von dotierten ZnO-Schichten liegen in der Größenordnung von $n_c = 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

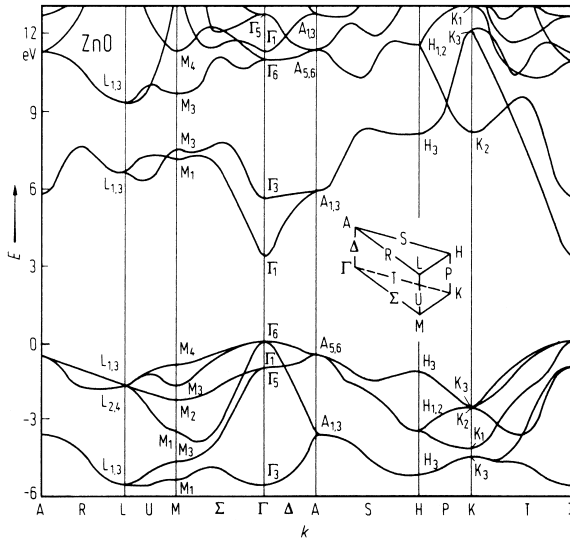


Bild 2.2: Bandstruktur von Zinkoxid nach [4].

Daneben ist für einkristallines ZnO eine Oberflächenleitfähigkeit beobachtbar, die sich durch Adsorption von Fremdatomen an der Oberfläche, Photoleitfähigkeit und einen induzierten Feldeffekt durch Ladungsträgerüberschuss an der Oberfläche ergibt [4].

Bei einem Exzitonenradius zwischen 18 und 19.6 Å, [4] je nach Serie, treten quantenmechanische Effekte erst ab einer Teilchengröße von weniger als ca. 2 nm auf [7]. Das bedeutet, dass eine wesentliche Änderung der optischen Eigenschaften von ZnO in der Form so genannter nanoskaliger Materialien erst dann stattfindet, wenn die Teilchengröße unter 2 nm liegt.

2.3 Bandlücke

Die Bandstruktur von kristallinen Materialien ergibt sich aus der Bragg-Reflexion von Elektronenwellen am Gitter [8, S.196]. Die quadratische Abhängigkeit der Energie E vom Wellenvektor \vec{k} wird für den eindimensionalen Fall an den Brillouinzonen $k = \pm \frac{\pi}{a}$ aufgehoben, da hier die Bedingung $(\vec{k} + \vec{G})^2 = \vec{k}^2$ erfüllt ist. Die Elektronen werden um einen reziproken Gittervektor \vec{G} gestreut. Die Energielücke E_g ist so groß wie die Fourierkomponente des Kristallpotentials $U(x)$:

$$E_g = \int_0^1 dx U(x) \left[|\psi(+)|^2 - |\psi(-)|^2 \right] \quad (2.2)$$

wobei $|\psi(+)|^2$ und $|\psi(-)|^2$ achsen- bzw. punktsymmetrische stehende Elektronenwellen bezeichnen [8, S. 197]. Füllen die Valenzelektronen genau ein Band oder mehrere Bänder, so ist der Kristall ein Isolator, denn der Gesamtimpuls der Elektronen kann bei anlegen eines elektrischen Feldes über die Energielücke hinweg nicht verändert werden. Füllen die Valenzelektronen ein Band nur halb oder teilweise, so handelt es sich um ein Metall oder ein Halbmetall bzw. einen Halbleiter (Bild 2.3).

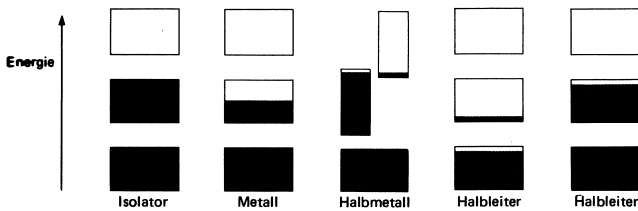


Bild 2.3: Schematische Darstellung des Unterschiedes zwischen Isolator, Metall, Halbmetall, und Halbleiter [8, S.195].

Halbmetall und Halbleiter unterscheiden sich durch ihr Verhalten am absoluten Nullpunkt. Bei Halbmetallen ist hier ein Band halb besetzt (z.B. Wismut), bei Halbleitern ist das Valenzband ganz gefüllt (z.B. Silizium). Ist die Bandlücke von Halbleitern besonders groß, spricht man von einem „wide band gap“ Halbleiter. Eine Gruppe dieser Halbleiter stellen die Oxide von Metallen wie z.B. Indium, Zinn und Zink dar, deren Bandlücken und die zugehörigen Wellenlängen in Tabelle 2.1 angegeben sind. Ihre Bandlücke liegt praktisch immer über 3 eV für den Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband. Hieraus ergibt sich auch ihre Transparenz im Sichtbaren für Licht der Wellenlängen $\lambda > \lambda_{\text{gap}}$ bzw. Energien $E < E_g$.

Bei den Bandlücken muss noch unterschieden werden, ob es sich um einen direkten Übergang handelt, oder ob zusätzlich ein Impulsübertrag von einem Phonon benötigt wird, um ein Elektron vom Maximum des Valenzbandes in das Minimum des Leitungsbandes zu heben (indirekter Übergang, vgl. Bild 2.4). Letztere Übergänge verschwinden für niedrige Temperaturen.

Nahe der Grenze der Brillouinzonen kann man eine Näherungslösung für die Bandkrümmung angeben und hierüber die Bandlücke auf optischem Wege bestimmen [9]. Für direkte Übergänge kann in erster Näherung die Krümmung in quadratischer Abhängigkeit vom Wellenvektor angenommen werden. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wenn das Quadrat des Absorptionskoeffizienten α gegen die Energie aufgetragen wird. Indirekte Bandübergänge zeichnen sich dadurch aus, dass die Wurzel des Absorptionskoeffizienten linear mit der Energie geht. Eine Interpolation der entsprechenden Werte auf $\alpha = 0$ ergibt die Energie des Überganges.

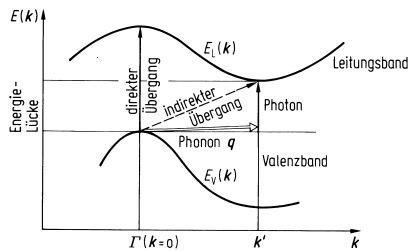


Bild 2.4: Schema eines indirekten Bandübergangs unter Beteiligung eines Phonons [5, S.80].

Tabelle 2.1: Bandlücke und zugehörige Wellenlänge der fundamentalen Bandkante ausgewählter oxidischer Halbleiter

Halbleitermaterial	ZnO	In ₂ O ₃	SnO ₂
Bandlücke E_g [eV]	3.30	3.75	4.0
Wellenlänge λ_{gap} [nm]	376	331	310
Referenz	[10]	[6]	[6]

2.4 Dotierung

Durch Dotierung der oxidischen Matrix derart, dass Störstellen oder ein Band von Störstellen knapp unterhalb des Leitungsbandes entsteht, kann man erreichen, dass bei praktisch jeder Temperatur genügend Energie zur Verfügung steht, um die Elektronen der Dotanden in das Leitungsband zu heben. So wird erreicht, dass die Ladungsträgerdichte und die Mobilität nicht oder nur sehr geringfügig von der Temperatur abhängen. Dadurch ist die Leitfähigkeit ebenfalls praktisch unabhängig von der Temperatur. Solche Systeme nennt man deshalb entartete oder degenierte Halbleiter.

Typische Donatorniveaus sind 35 meV für Antimon in Zinndioxid und 50 meV bei Raumtemperatur für Sauerstoff-Fehlstellen in Zinkoxid. Dies entspricht Temperaturen von 130 °C und 200 °C.

Die Dotierung von oxidischen Halbleiter lässt sich grundsätzlich durch das Substituieren eines Metall-Ions mit einem höherwertigen anderem Metall-Ion erreichen. Daneben kann ein Sauerstoff-Platz mit einem Halogen-Ion substituiert werden. Sauerstoff-Fehlstellen und im Gitter gelöster Metall-Überschuss stellen intrinsische Dotierungen dar. In Tabelle 2.2 sind einige Möglichkeiten der Dotierung der gängigsten oxidischen Halbleiter aufgeführt.

Tabelle 2.2: Möglichkeiten der Dotierung für die besprochenen Vertreter der transparenten leitfähigen Oxide

Matrix Material	Substitutionsplatz	Dotand	Gebräuchliche Abkürzung
ZnO	M ³⁺ auf Zn-Platz	Al ³⁺	AZO
		In ³⁺	IZO
		Ga ³⁺	GZO
		B ³⁺	BZO
	Überschuss Zn	Zn	interstitial
SnO ₂	M ⁵⁺ auf Sn-Platz	Sb ⁵⁺	ATO
	Halogenid ⁻ auf O-Platz	Cl ⁻	
		F ⁻	FTO
In ₂ O ₃	M ⁴⁺ auf In-Platz	Sn ⁴⁺	ITO
Alle Materialien	fehlendes O ²⁻ -Ion	2e ⁻	V ₀ (Defekt)
	Verunreinigungen durch den Herstellungsprozess		non-intentional doping

Eine grobe Abschätzung der erreichbaren Ladungsträgerdichte n_e bei einer bestimmten Konzentration von Dotanden C_D im Wirtsgitter einer Spezies mit der Dichte ρ_m und der Atommasse A ergibt die folgende Gleichung.

$$n_e = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot C_D \cdot \frac{Z \cdot \rho_m}{A} \quad (2.3)$$

Hierbei ist Z die Anzahl der Ladungsträger, die der Dotand im Leitungsband zur Verfügung stellt. Bei einer Dotierung von 1 at% Aluminium in Zinkoxid sollte eine Ladungsträgerdichte von $4.15 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erzielt werden.

In Zinkoxid bewirkt die Dotierung zwei Effekte [11], deren Auftreten durch eine kritische Ladungsträgerkonzentration getrennt sind. Einerseits ist das Leitungsband durch die Dotierung teilweise gefüllt. Das Pauli-Prinzip bewirkt, dass für eine Anregung das Photon eine größere Energie als die Energielücke des undotierten Materials (E_{g0}) besitzen muss, um ein Elektron aus der obersten Valenzbandkante in das Leitungsband zu heben. Die Energielücke wird größer. Schematisch ist diese so genannte Moss-Burstein-Shift [12, 13] in Bild 2.5 verdeutlicht. Eine quantitative Betrachtung ergibt die Abhängigkeit der Differenz zum undotierten Material als [14]

$$\Delta E_{\text{Moss-Burstein}} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_V^*} + \frac{1}{m_C^*} \right) \left(3\pi^2 n_e \right)^{2/3}, \quad n_e < 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (2.4)$$

Wobei m_c^* und m_v^* die effektiven Massen der Elektronen an der Unterkante des Leitungsbandes bzw. der Oberkante des Valenzbandes sind, \hbar ist das Planck'sche Wirkungsquantum dividiert durch 2π und n_e die Konzentration der Ladungsträger.

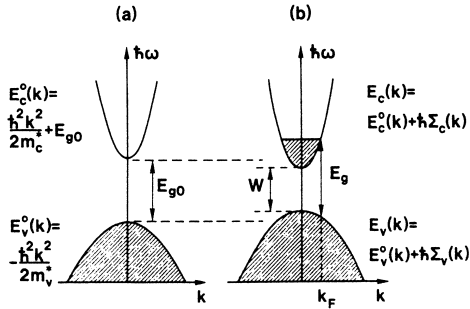


Bild 2.5: Schematische Darstellung des Moss-Burstein-Effekts. Mit Auffüllen des Leitungsbandes muss eine höhere Energie aufgewendet werden, um das nächste Elektron in das Leitungsband zu heben. Quelle: [14].

Mit einem gewissen Auffüllen erreicht man eine Konzentration bei der die Donatoren so dicht im Zustandsraum liegen, dass sie ein eigenes Band bilden. Die Zustandsdichte erhält durch das Überlagern der Wellenfunktionen einen Schweif (engl. „band tailing“) zum quadratischen Anstieg an der Bandkante (vgl. Bild A.5.2). Dadurch können Photonen mit niedrigerer Energie als die der eigentlichen Bandlücke schon Übergänge anregen. Der Moss-Burstein-Effekt ist allerdings noch spürbar, so dass sich als Netto-Effekt ein langsamerer Anstieg der Bandlücke ergibt [10]. Zusätzlich zeigen polykristalline Filme aufgrund der auftretenden Korngrenzen (grain boundaries) höhere Defektkonzentrationen entlang der Ebene des Films [15], die ebenfalls ein „band tailing“ verursachen können. Ab einer kritischen Konzentration der Ladungsträger n_c , die mit der Theorie des Metall-Isolator-Übergangs (Mott-Transition) [10] und dem Bohr'schen Radius a_H des Donators über

$$a_H \cdot n_c = 0.2 \quad (2.5)$$

bestimmt werden kann, wird bei Zinkoxid noch ein weiterer Effekt beobachtet, nämlich ein sprunghaftes Fallen der Bandlücke auf den Wert undotierten Zinkoxids zurück. Nach Mott [16] verbinden sich das Donator-Band und das Leitungsband bei der kritischen Ladungsträgerdichte von $10 \cdot n_c$. [10] Es findet ein Halbleiter-Metall-Übergang statt. Für Zinkoxid liegt dieser Wert bei $3\text{-}4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [11].

Der Moss-Burstein Effekt wurde auch für Zinndioxid (SnO_2) und Indiumoxid (In_2O_3) [14] gefunden.

Der Effekt, dass sich bei weiterer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration die Bandlücke wieder vergrößert, ist nach Stern und Talley [17] benannt. Sinnvollerweise wurde von den Autoren zur Erklärung die Viel-Teilchen-Theorie herangezogen haben, da der Stern-Talley-Effekt sich erst bei hohen Dotierungen ($N > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) bemerkbar macht. Die Abhängigkeit ist hier durch

$$\Delta E_{\text{Stern-Talley}} = \left[1 + \frac{m_c^*}{m_v^*} \right] \cdot (F - \gamma kT) \quad (2.6)$$

gegeben. m_c^* und m_v^* sind die effektiven Massen der Elektronen an der Unterkante des Leitungsbandes bzw. der Oberkante des Valenzbandes, F ist die Fermi-Energie, T die Temperatur und k die Boltzmann-Konstante. Der Wert von γ hängt indes von der Fermi-Energie F und dem Wert der Absorptionskonstante ab, die man zur Definition der Bandkante benutzt.

Das Verhalten der Reflexion und Transmission an der Bandkante beschreiben am besten Modelle, die explizit ein „band tailing“ einführen, wie die von Yoshikawa [18], O’Leary (OJL-Modell) [19] und Campi [20]. Alle drei genannten Modelle sind ursprünglich für amorphe Halbleiter entwickelt worden, wo ebenfalls ein „band tailing“ auftritt. Das OJL-Modell ist stellvertretend für alle drei Modelle im Anhang A.5.4 dargelegt. Über die Zustandsdichte wird die Absorption berechnet. Hieraus ergibt sich die Extinktion, aus der wiederum über die Kramers-Kronig-Relation der Realteil der Dielektrizitätskonstante (DK) ermittelt werden kann. Diese stellt das Quadrat des komplexen Brechungsindex dar, der zur Berechnung von Transmission und Reflexion der Schichten über die Fresnel’schen Gleichungen benutzt wird. Da es drei verschiedene Übergänge für Zinkoxid gibt, sollten auch drei Parametersätze benötigt werden, die allerdings unterschiedlich große Einflüsse auf die DK haben.

2.5 Plasmakante

Ein weiteres Phänomen tritt bei Metallen und dotierten Halbleitern auf. Die Elektronen des teilweise gefüllten Leitungsbandes sind delokalisiert und können durch relativ geringe Energie zu einem kollektiven Schwingen angeregt werden. Das Verhalten des so genannten Elektronen-Plasmas kann mit Hilfe der Drude-Theorie beschrieben werden. Zwischen klassischem und quantenmechanischem Fall ist lediglich die Masse der Löcher bzw. der Elektronen durch den inversen Krümmungsradius des Valenz- bzw. Leitungsbandes zu ersetzen. Für die ausführliche Betrachtung sei auf [6, 21] verwiesen. Die Theorie stellt einen Zusammenhang zwischen den elektrischen und optischen Eigenschaften her. Für polykristallines Material ist allerdings die optisch bestimmte Ladungsträgerdichte (hochfrequentes Wechselfeld) nicht identisch mit der Gleichstrom-Hall-Messung, da die Ladungsträger kleiner Kristallite aufgrund ihrer eingeschränkten Beweglichkeit nicht zum Hall-Strom beitragen [6]. Im Einzelnen wird von einer Schwingungsgleichung mit Reibungsterm ausgegangen. Eine detaillierte Rechnung (vgl. Anhang A.4.5 Gleichung (A.4.15)) ergibt für den spezifischen Widerstand:

$$\rho_{opt} = \operatorname{Re}(\tilde{\rho}(v \rightarrow 0)) = \frac{1}{n_{e,opt} e \mu_{max}} = \frac{v_\gamma}{2\pi c \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot v_p^2} = \frac{59,96 \cdot \left(\frac{v_\gamma}{cm^{-1}}\right)}{\left(\frac{v_p}{cm^{-1}}\right)^2 \cdot \varepsilon_r} \Omega cm \quad (2.7)$$

$$\rho_{DC} \geq \rho_{opt}$$

Der optisch bestimmte Gleichstrom-Widerstand ist also geringer als der mit einer DC-Methode bestimmte Widerstand, da sowohl μ_{max} als auch $n_{e,opt}$ größer sind als die DC-Werte.

$$\mu_{max} = \tilde{\mu}_{opt}(v \rightarrow 0) = \frac{e}{2\pi c \cdot m_{eff} \cdot v_\gamma} = \frac{9337}{m_{eff} / m_e \cdot v_\gamma / cm^{-1}} \frac{cm^2}{Vs} \quad (2.8)$$

$$\mu_{DC} \leq \mu_{max}$$

$$n_{e,opt} = \frac{(2\pi c)^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot m_{eff} \cdot v_p^2}{e^2} = 1.115 \cdot 10^{13} \cdot \varepsilon_r \cdot m_{eff} / m_e \cdot \left(\frac{v_p}{cm^{-1}}\right)^2 cm^{-3} \quad (2.9)$$

$$n_{Hall} \leq n_{e,opt}$$

wobei $v_p = \frac{1}{\lambda_p} = \frac{\omega_p}{2\pi c}$ in $[cm^{-1}]$ die so genannte Plasmakante beschreibt, also die

Wellenzahl, Kreisfrequenz bzw. Wellenlänge, ab der die IR-Reflektivität stark ansteigt. Definiert ist sie als der Nulldurchgang des Realteils der Dielektrizitätsfunktion $\operatorname{Re}(\tilde{\varepsilon}(\lambda_p)) = 0$. Die Konstante c beschreibt die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Ist der Reibungsterm der Drude-Parameter $v_\gamma = 0$, so entspricht dies dem Minimum der Reflektivität. Bei realen Materialien ist der Reibungsterm endlich und die Plasmafrequenz liegt in der Nähe dieses Minimums. $v_\gamma = \frac{1}{\lambda_\gamma} = \frac{\omega_\gamma}{2\pi c}$ in $[cm^{-1}]$ bezeichnet die

Dämpfungs-Wellenzahl, Dämpfungs-Wellenlänge bzw. Dämpfungs-Frequenz und bestimmt im Wesentlichen die Steilheit des Anstiegs der IR-Reflektivität. Die Höhe des Plateaus der IR-Reflektivität wird für dünne Schichten durch die Schichtdicke bestimmt [6]. Ab ca. 400 nm Schichtdicke ist sie für große Wellenlängen ($\lambda > \lambda_p, \lambda_\gamma$) nur noch abhängig vom spezifischen Widerstand ρ_{DC} , bzw. dem Extinktionskoeffizienten k , dem Imaginärteil des komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n + ik$, nach der Hagen-Rubens-Beziehung:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \approx 1 - \frac{2}{k} = 1 - 2\sqrt{2\rho_{opt}\omega\varepsilon_0} \quad (2.10)$$

Die Plasmakante ist von entscheidender Bedeutung für die Charakteristik transparenter leitfähiger Schichten. Liegt die Plasmakante zu weit im Sichtbaren, ist zwar die Leitfähigkeit hoch, die Transparenz aufgrund der absorptiven Wirkung aber sehr niedrig. Aus diesem Wechselspiel ergibt sich ein Grenzwert der Leitfähigkeit, die für

einen Einsatz der TCO's erreichbar ist. Will man bei $\lambda = 800$ nm eine Transmission von mehr als 90 % erreichen, so kann man nicht höher als ca. $n \approx 1.7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ dotieren. Aus der Theorie der ionisierten Störstellenstreuung kann man aus der Ladungsträgerdichte eine maximale Mobilität der Ladungsträger von $\mu = 90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ableiten. Der niedrigste Wert für den spezifischen Widerstand, den eine TCO-Schicht demnach überhaupt erreichen kann, liegt bei $\rho = 4 \times 10^{-5} \text{ } \Omega\text{cm}$ [3].

Die einzige Möglichkeit die Transparenz bei gegebener Plasmakante noch zu erhöhen, ist die Steilheit der Plasmakante zu erhöhen. Da sie durch die Mobilität gemäß Gleichung (2.8) festgelegt ist, die wiederum durch die ionisierte Störstellenstreuung begrenzt ist, sollte sich die Prozesstechnik auf eine Herstellung von möglichst hohen Mobilitäten fokussieren.

2.6 Zwischenbereich

Im Bereich zwischen der Bandlücke und der Plasmakante ist der Absorptionskoeffizient praktisch so gering, dass dünne Schichten transparent sind. Der Halbleiter verhält sich wie eine dielektrische Schicht. Allerdings ergeben sich aus den Fresnel'schen Gleichungen bei Planparallelität der Ober- und Unterseite der Schichten Interferenzextrema für die Transmission und Reflexion gemäß der folgenden Tabelle 2.3. Hierbei wirkt sich die Schichtdicke d und der Brechungsindex n aus.

Tabelle 2.3: Auftreten von Maxima und Minima der Interferenz bei Transmission und Reflexion. n ist der Brechungsindex, d die Schichtdicke, λ die Wellenlänge. k bezeichnet die mit zunehmender Wellenlänge fallende Ordnung des Extremums.

	Transmission	Reflexion
Maxima (konstruktive Interferenz)	$n \cdot d = k \cdot \frac{\lambda}{2}$	$n \cdot d = (2k + 1) \cdot \frac{\lambda}{4}$
Minima (destruktive Interferenz)	$n \cdot d = (2k + 1) \cdot \frac{\lambda}{4}$	$n \cdot d = k \cdot \frac{\lambda}{2}$

2.7 Typisches optisches Spektrum

In Bild 2.6 sind typische Transmissions- und Reflexionsspektren dargestellt. Die korrespondierenden Bereiche von Bandkante, transparentem Zwischenbereich und Plasmakante und das zugehörige Modell sind markiert. Laut Anpassung mit dem Drude und OJL-Modell ergibt sich für die Plasmawellenlänge 1797.37 nm und für die Dämpfungswellenlänge 4.0 μm . Wegen der hohen Dämpfungswellenlänge liegt die Plasmakante auch nicht im Minimum der Reflexion. Gemäß Gleichung (2.7) ergibt sich für den spezifischen Widerstand $\rho = 6.1 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ bei 444 nm Schichtdicke, während die van der Pauw-Messung $1.37 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$ ergibt. Nimmt man eine effektive Masse der Ladungsträger von 0.107 m_e an, so sind optisch und elektrisch bestimmte Ladungsträgerdichte gleich ($n_e = 2.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) und die Mobilität errechnet sich aus

den Parametern der Anpassung zu $\mu_{\max} = 34.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, während die Hall-Messung nur $\mu_{\text{Hall}} = 15.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ergibt.

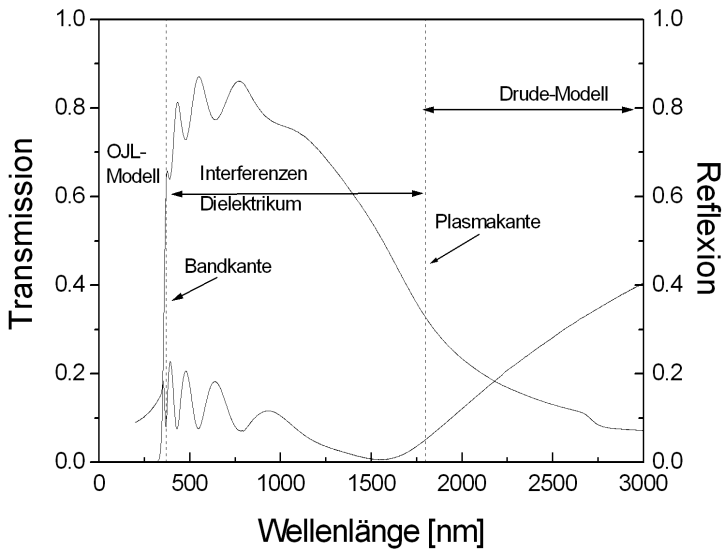


Bild 2.6: Reflexions- und Transmissionsspektrum einer 444 nm dicken „Atomic Layer Epitaxy“ ZnO:Al Schicht. Muster von Skarp et al. [22, 23]. Eingezeichnet sind die Effekte, die durch Plasmakante, Bandlücke und Interferenzen hervorgerufen werden, sowie der Hauptbeitrag der Theorien in den entsprechenden Wellenlängenbereichen. Aus der Anpassung des Spektrums mit Scout 98 ergibt sich für die Plasmawellenlänge $\lambda_p = 1797 \text{ nm}$, die Bandlücke $E_g = 3.35 \text{ eV}$.

3 Stand der Technik

CdO als erster Vertreter von TCO-Schichten wurde erstmals 1907 als Labormuster hergestellt (zitiert in [1]). Kommerziell interessant wurden TCO's erst in den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts, als die erste Schicht $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ per Sprühpolyolyse hergestellt wurde (J.M. Mochel, Corning, zitiert in [2]). Seitdem trägt das kommerzielle Interesse die Entwicklung von verbesserten Herstellungsmethoden.

3.1 Herstellungsmethoden von TCO's

Die Herstellung von dünnen Schichten mit verschiedenen Methoden ist in der einschlägigen Literatur [24-26] beschrieben. Hier soll nur ein kurzer Überblick über die für die Herstellung transparenter halbleitender Oxide relevanten Methoden gegeben werden [1, 2, 27, 28].

Bei der Herstellung von Schichten unterscheidet man grundsätzlich zwischen physikalischer und chemischer Abscheidung, obwohl auch bei der physikalischen Abscheidung chemische Prozesse, z.B. Oxidation, auftreten können. Die physikalische Abscheidung unterscheidet sich aber von der chemischen i.d.R. dadurch, dass die Precursor dem gewünschten Produkt chemisch ähnlicher sind.

Bei der physikalischen Abscheidung wird die Verbindung selbst oder eine noch zu oxidierende Vorstufe der Verbindung (Precursor), bereitgestellt und unter Vakuum oder in spezieller Atmosphäre durch Energieeintrag in die Gasphase gebracht und auf dem Substrat abgeschieden. Meist wird durch die Regelung der Sauerstoffzufuhr dafür gesorgt, dass genug Reaktionspartner existieren, um einen vollständig oxidierten Film abzuscheiden.

Bei der chemischen Abscheidung werden ein oder mehrere Verbindungen der Elemente, die in dem herzustellenden Produkt vertreten sind (Precursor) über die Gasphase oder die flüssige Phase mit dem Substrat in Berührung gebracht und dort durch Energieeintrag und eventuell einem weiteren Reaktionspartner (z.B. Sauerstoff) zum gewünschten Produkt umgesetzt. Die Sol-Gel Technik als ein Vertreter der chemischen Abscheidung wird in einem separaten Kapitel dargestellt.

Charakterisiert werden TCO's in der Regel durch ihre physikalisch sekundären, aber anwendungsbezogeneren und verfahrenstechnisch interessanteren optischen und elektrischen Eigenschaften, nämlich Transparenz und spezifischer Widerstand oder Flächenwiderstand. Um verschiedene TCO's und deren verschiedenen Herstellungsweisen vergleichen zu können, führen viele Autoren eine Bewertungszahl („figure of merit“ *fom*) ein, die die unterschiedlichen Ansprüche an Transparenz T und Flächenwiderstand R_{sh} in der Potenz n berücksichtigt. n liegt dabei zwischen 1 und 10 [1].

$$fom = T^n / R \quad (3.1)$$

Eine andere Definition über die Leitfähigkeit σ und die Absorption α ist durch [2] eingeführt worden, in der die Schichtdicke selbst nur über die erzielte Transparenz T und Reflexion R und den Flächenwiderstand R berücksichtigt wird

$$fom_{Gordon} = \sigma / \alpha = (R \ln(T+R))^{-1}. \quad (3.2)$$

Alle Definitionen haben als Einheit inverse Ohm, Ω^{-1} . Leider ist der Vergleich aufgrund der unterschiedlich eingeführten Exponenten schon sehr mühselig. Erschwerend kommt hinzu, dass jeder Autor die Transparenz als Mittelung über selbst definierte Wellenlängenbereiche angibt. Sinnvoll wäre hier die Mittelung über den Bereich von 380 nm bis 780 nm.

3.1.1 Physikalische Deposition

In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten TCO's und ihre elektrischen und optischen Eigenschaften bei verschiedenen physikalischen Herstellungsmethoden aufgelistet, wie sie im Einzelnen nachfolgend kurz dargelegt sind.

3.1.1.1 Sputterprozesse (Sp) [1]

Der weitaus bekannteste und am häufigsten genutzte Prozess zur Schichtherstellung ist das sog. Sputtern (vom Englischen: Zerstäuben). Hier geschieht der Energieeintrag in ein Targetmaterial durch ionisierte hochenergetische Edelgasatome, meist Argon. In der Regel wird unter reduziertem Gesamtdruck und einem definierten Partialdruck an Sauerstoff gearbeitet. Dieser wird benötigt, um das Material in der vollständig oxidierten Form herzustellen. Man unterscheidet zwischen Gleichstrom (dc) und hochfrequent betriebenen elektro-magnetischen Feldern (rf- und magnetron) zur Beschleunigung der ionisierten Teilchen. Die auf diese Weise herausgeschlagenen Teilchen („Playing billiard with atoms“) setzen sich auf das in der Regel geheizte Substrat. Da die Substrattemperatur auch für Temperaturen von 500 °C noch weit unter der Schmelztemperatur des Produkts liegt, kondensieren die Teilchen und führen zu einem Schichtwachstum. Vorteile dieser Methode sind die äußerst gute Reproduzierbarkeit, die mögliche in situ Schichtdickenbestimmung über optische Methoden (Ellipsometrie, optisches Monitoring) und die große Varianz der möglichen und erforschten Verbindungen. Nachteile sind der hohe apparative Aufwand und die damit verbundenen Kosten, die Beschränkung der Substratgröße durch die geometrischen Vorgaben der Anlagen und die teilweise hohen Kosten für die hochreinen Targets [38]. Zudem ist die Wachstumsrate durch „resputtering“ in der Regel sehr gering.

Tabelle 3.1: Übersicht über elektrische (ρ , n , μ) und optische Eigenschaften ausgewählter TCO-Veröffentlichungen mit physikalischen Herstellungsmethoden. Berechnete Werte in Klammern

TCO	Schichtdicke d [nm]	Spez. Widerstand ρ [$10^{-4} \Omega \text{cm}$]	Flächenwiderstand R [Ω]	Ladungssträgerdichte n [10^{20}cm^{-3}]	Mobilität μ [cm^2/Vs]	Transparenz T	Figure of merit $\text{foM} = T^{10} / R$ [$10^{-2} \Omega^{-1}$]	Referenz	Methode ^A
ZnO:Al	625	2.7	(4.3)	5	20	0.85	(4.6)	[29]	Sp
ZnO:Al	- 390	1.4 2.3	- (5.9)	13 11	34 24	- 0.90 ^B	- (5.9)	[30]	Sp
In ₂ O ₃	200 ^C	1.2	6	7	70	>0.80	(1.8)	[31]	IP
SnO ₂ :Sb	200- 800	20	(25- 100)	3	10	0.80	(0.1- 0.4)	[32]	Sp
Cd ₂ SnO ₄	1300- 3000 -	1.5-1.8	1 0.57 1.35	20 >10	30-50	0.85 0.77 0.90	(20) (13) (26)	[33, 34] [35]	Sp
ITO	137	1.3	(9.8)	10	43	-	-	[36]	Sp
ITO	82	0.44	(5.4)	14	103	>0.70	(0.5)	[37]	eB

^A Abkürzungen: Sp: Sputtern, IP: Ion Plating, eB: e-Beam Evaporation^B Repräsentatives Transmissionsspektrum bei einer Schichtdicke von 390 nm und definierter Rate. Die Schichtdicken sind ansonsten nicht den Proben zugeordnet.^C Lt. [31] im Text 200 Å, in Grafik jedoch 2000 Å.

3.1.1.2 Laser Deposition (LD) [39]

Hier wird praktisch das gleiche Prinzip, wie beim Sputtern benutzt. Lediglich das Herauslösen der Teilchen aus den Targets geschieht durch hochenergetische Laserpulse (Excimer-Laser oder frequenzverdoppelte NdYAG-Laser), die das Target von außen durch ein Fenster hindurch heizen. Vor- und Nachteile der Methode sind analog zum Sputtern zu sehen.

3.1.1.3 Ionenstrahl/Elektronenstrahl-Verdampfen (eB) [1]

Bei dieser Methode wird ein Strahl aus ionisierten Atomen oder Elektronen auf das Target beschleunigt und von ihm abgebremst. Die kinetische Energie wird in thermische Energie umgesetzt, was zu einem Verdampfen der Verbindung unter reduziertem Druck führt. Die verdampften Atome schlagen sich an einer kälteren Stelle nieder. In der Regel muss auch hier das Substrat geheizt werden, um eine Beweglichkeit der niedergeschlagenen Teilchen an der Oberfläche zu gewährleisten. Da aus einer eher punktförmigen Quelle aufgedampft wird, muss ein großes Augenmerk auf die Geometrie der Anordnung gelegt werden. Um das Aufwachsen homogener und dichter zu gestalten wird für optische Schichten unterstützend häufig noch ein hochenergetischer Prozess zur Bombardierung der aufwachsenden Schicht wie „ion plating“ (IP) oder das „Advanced Plasma“ (AP) verwendet. Wiederum ist der apparative Aufwand recht hoch.

3.1.2 Chemische Deposition

Bei der chemischen Abscheidung kann man prinzipiell zwischen Gasphasenabscheidung und nasschemischer Abscheidung unterscheiden. Die Abscheidung aus der Gasphase geht in der Regel in einem geschlossenen System von statten, während die nasschemische Abscheidung unter kontrollierter Luftfeuchtigkeit und Temperatur aus der flüssigen Phase ausgeführt wird. Die wichtigsten TCO's mit ihren chemischen Herstellungsmethoden sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

3.1.2.1 Chemical Vapour Deposition (CVD) [2]

Bei der CVD wird ein geeigneter Precursor in die Gasphase gebracht. Mittels eines Rohrleitungssystems und einer Druckdifferenz wird der Precursor an das Substrat geführt. Liegt der Precursor bei Raumtemperatur nicht gasförmig vor, so muss auch das Gasleitungssystem selbst mit einer Temperaturregelung ausgestattet werden. Das Substrat sollte einerseits der abzuscheidenden Spezies eine hohe Mobilität ermöglichen, aber unter dessen Kondensationspunkt temperiert bleiben, andererseits den Precursor zersetzen können. Aus diesem Grund sollte auch das Substrat temperiert sein. Der nötige Reaktionspartner wird ebenfalls über ein Gasleitungssystem zugeführt. Im einfachsten Fall ist dies Sauerstoff. Die möglichen Reaktionsprodukte dürfen nicht brennbar sein.

Die CVD-Methode ist weit verbreitet, um einen kontinuierlichen (in-line) Prozess zur Beschichtung mit SnO₂:F direkt nach der Flachglas-Herstellung zu realisieren. Der größte Teil davon ging früher in die Architekturverglasung, ein geringer Teil in die Photovoltaic [2]. Heute wird diese Methode häufig von Sputterprozessen ersetzt, die technisch für die großflächige Anwendung gereift sind.

Tabelle 3.2: Übersicht über die relevanten chemischen Abscheidungsmethoden von TCO's und deren elektrische und optische Eigenschaften. Berechnete Werte in Klammern.

TCO	Schichtdicke d [nm]	Spez. Widerstand ρ [$10^{-4} \Omega \text{cm}$]	Flächen-Widerstand R [Ω]	Ladungsträgerdichte n [10^{20}cm^{-3}]	Mobilität μ [cm^2/Vs]	Transparenz T	Figure of merit $\text{fom} = T^{10} / R$ [$10^{-2} \Omega^{-1}$]	Referenz	Methode ^D
ZnO:Al	790	3.0	3.8	8.8	23.3	0.85	(5.2)	[40]	CVD
ZnO:Al	-	7	-	6.5	14	0.90	-	[41]	SG
SnO ₂ :Sb	180	18	(100)	4 ^E	4.5	-	-	[42]	SG
SnO ₂ :Sb	750	9.3	12.5	7	10	0.85	(1.6)	[43] ^F	SPy
SnO ₂ :F	165	0.7	4	20-31	31-47	0.86	(5.4)	[44]	SPy
Cd ₂ SnO ₄	(235)	3.36	14.3	15.5	12	0.90 ^G	(2.4)	[45]	SG
ITO	950	1.7	1.9	8.8	43	0.90	(18)	[46]	CVD
ITO	(375)	(1.5)	4 ^H	13	33	>0.85	(4.9)	[47]	SPy

^D Abkürzungen: SG: Sol-Gel, SPy: Sprüh-Pyrolyse, CVD: Chemical Vapour Deposition

^E Lt. [42] bleibt N konstant. Die Werte von N und μ sind jedoch nicht konsistent mit dem Wert von ρ .

^F Alle Angaben für Kieselglas, Werte aus Grafiken entnommen.

^G Die Angabe der Transmission für eine andere Sinter-Temperatur, wird aber als typisch angegeben.

^H Bester Wert für den Flächenwiderstand, nicht klar, ob der Wert für diese Reihe gültig ist

3.1.2.2 Sprüh-Pyrolyse (SPy) [1]

Hier wird eine vorhydrolysierte Flüssigkeit (Sol) mit Hilfe von Druckluft zu Tropfen zerstäubt, die aus definierter Entfernung auf das heiße Substrat auftreffen. Dort wird das Lösungsmittel verdampft und der verbleibende Film oxidiert. Durch das Verdampfen wird das Substrat gekühlt, weshalb in der Regel in Intervallen gesprüht wird, um vollständig oxidierte Filme zu erreichen. Vorteile dieses Verfahrens sind der geringe apparative Aufwand, sowie die Möglichkeit der in-line-Beschichtung direkt nach der Flachglasherstellung. Als ein enormer Nachteil erweist sich, dass keine brennbaren Lösungsmittel und nur in geringem Maße giftige Substanzen verwendet werden können, v.a. wenn der Prozess unter Atmosphäre stattfinden soll.

3.1.2.3 Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition (AACVD) [48]

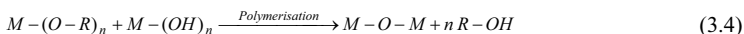
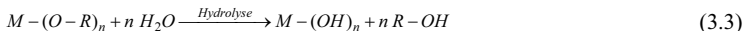
Mit Hilfe eines Ultraschall-Gebers oder mit Druckluft wird eine Flüssigkeit zerstäubt und mit einem Trägergas in einen geschlossenen Behälter geleitet in dem sich ein vorgeheiztes Substrat befindet. Der restliche Prozess verläuft wie bei der Sprüh-Pyrolyse, mit dem Vorteil, dass man durch eine Außenheizung am Behälter die Wärmeverluste des Substrates durch das Verdampfen stark verringern kann und so den Prozess kontinuierlicher ablaufen lassen kann. Nachteilig erweist sich die Begrenzung der Substratgröße durch die Geometrie des Behälters.

3.1.2.4 Chemical Bath Deposition (CBD) [49]

Hier wird ein Substrat in ein (geheiztes) Bad einer Beschichtungslösung gelegt, auf dem sich nach einiger Zeit ein Film der gewünschten Verbindung abscheidet. Allerdings lassen sich so nur eine eingeschränkte Anzahl von Verbindungen abscheiden. Zudem ist der Prozess relativ langsam und das Bad wird durch den Prozess verbraucht, wodurch nur ein Batch-Betrieb möglich ist.

3.2 Sol-Gel Verfahren

Beim Sol-Gel Verfahren wird ein durch Tauch- oder Schleuderverfahren einer i.d.R. vorhydrolysierten Lösung (**sol**) durch Verdampfen des Lösungsmittel und Vernetzen (**gelation**) der Moleküle entstandener Film in ein Gel überführt (M-OH). Durch Energieeintrag in die Schicht wird diese anschließend unter Wasserabspaltung in die Oxidische Form (für den Fall der Oxide) überführt. Die Chemie wird dabei durch die grundlegende Gleichung bestimmt [1, 50]:



Die Bezeichnung Sol wird für eine alkoholische, vorhydrolysierte Lösung von Metallen mit organischen Resten (M-(O-R)_x, Metall-Alkoxid) verwendet. Generell unterscheidet

man zwischen kolloidalen Suspensionen feinsten Partikel und polymeren Solen, in denen schon eine Kondensationsreaktion stattgefunden hat. Entsprechend werden die Gele als „particulate“ und „polmeric“ bezeichnet [51, S.12]. Puristen der Sol-Gel-Chemie mögen darüber hinwegsehen, dass auch Lösungen von Salzen in Alkohol und Wasser als Sole bezeichnet werden, ohne dass das Vorliegen von Kolloiden oder Gelartigen Strukturen explizit untersucht wurde.

Ein wesentlicher Vorteil des Sol-Gel-Verfahrens besteht darin, dass man vorgespannte Scheiben beschichten kann (Architektur- bzw. Bauglas). Daneben sind die Investitionen in die Anlagentechnik, je nach gewünschter Güte des Films, relativ gering. Im Fall von Zinkoxid ist die Toxizität der Precursoren zudem vergleichsweise gering, die Verbrauchskosten praktisch vernachlässigbar. Interessant wird der Sol-Gel-Prozess dadurch, dass obige chemischen Reaktionen nicht alle während der Beschichtungsphase stattfinden, in den weiteren Phasen allerdings teilweise gleichzeitig ablaufen. So können z.B. Brechungsindizes durch Mischoxide erreicht werden, die mit den meisten anderen Methoden nur durch großen apparativen Aufwand realisiert werden können.

Prinzipiell lässt sich unabhängig von der Beschichtungstechnik das Sol-Gel-Verfahren in 5 Schritte aufteilen (siehe Bild 3.1):

1. Reinigung
2. Beschichtung
3. Trocknung
4. Sintern
5. Nachbehandlung („post treatment“)

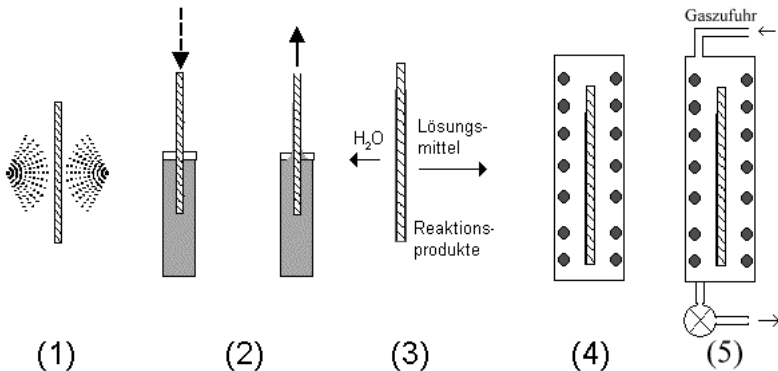


Bild 3.1: Produktionsschritte beim Dip-Coating: (1) Reinigung (2) Beschichtung (Eintauchen, Herausziehen) (3) Trocknung (4) Sintern [52] (5) Nachbehandlung

3.2.1 Reinigung

Die Reinigung des Glassubstrats ist essentiell wichtig, um zu gewährleisten, dass einerseits eine fehlerfreie Schicht entstehen kann und andererseits die Beschichtungslösung nicht verunreinigt wird. Die Reinigungsprozedur muss die Substratoberfläche homogenisieren [53] und auf ihr Si-OH Gruppen schaffen, damit überhaupt eine homogen, haftende Schicht entsteht [54].

3.2.2 Bildung des Gel-Films (Beschichten)

Das Benetzen der zu beschichtenden Oberfläche geschieht durch Hineintauchen des Substrats in die vorhydrolysierte Lösung (Dip Coating, DC) bzw. durch das Aufbringen einer definierten Menge Sol auf ein horizontal angeordnetes Substrat (Spin Coating, SC).

Die anschließende Verweildauer des Substrats im Sol (DC) dient dazu, die Flüssigkeit zu beruhigen und somit Inhomogenitäten durch Turbulenzen zu vermeiden. Beim SC übernimmt diesen Part das Anschleudern bei geringen Drehzahlen.

Wird das Substrat mit der Geschwindigkeit u_0 herausgezogen, so bleibt auf ihm ein Gel-Film zurück, dessen Enddicke d_{DC} nach Landau-Levich, außer von der Geschwindigkeit selbst, hauptsächlich von der dynamischen Viskosität η der Lösung abhängt [54].

$$d_{DC} = \frac{0,94(\eta u_0)^{2/3}}{\sqrt[6]{\gamma_{FD} \cdot \sqrt{\rho_{Sol} g}}} \quad (3.6)$$

Die weiteren eingehenden Faktoren sind die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf γ_{FD} und das spezifische Gewicht der Lösung $\rho_{Sol} \cdot g$ bezeichnet die Erdbeschleunigung. Voraussetzung für die Gültigkeit von Gleichung (3.6) ist, dass die Kapillarzahl, die die viskosen Kräfte mit der Oberflächenspannung verknüpft,

$$Ca = \frac{\eta \cdot u_0}{\gamma_{FD}} \quad (3.7)$$

klein ist ($Ca < 10^{-2}$) [55]. Dies trifft für geringe Ziehgeschwindigkeiten und geringe Viskositäten, bzw. hohe Oberflächenspannungen zu.

Für $Ca > 10^{-1}$ treten andere Gesetzmäßigkeiten auf. Im Falle, dass der viskose Ablaufvorgang durch die Gravitationskraft im Gleichgewicht gehalten wird, und es sich um eine Newton'sche Flüssigkeit handelt reduziert sich die Gleichung (3.6) zu [55]:

$$d_{DC} = \frac{0,8 \cdot \sqrt{\eta u_0}}{\sqrt{\rho_{Sol} g}} \quad (3.8)$$

Alternativ zur Tauchbeschichtung kann auch das „Drain Coating“ verwendet werden, bei dem das Sol in definierter Geschwindigkeit aus der Küvette abgelassen wird. Vorteil

dieser Methode ist, dass das durch das Substrat verdrängte Volumen der Lösung nicht kompensiert werden muss.

Im Fall des Spin Coatings wird die Dicke des Gel-Films abhängig von der ursprünglichen Dicke d_0 nach der Zeit t bei

$$d_{sc}(t) = \frac{d_0}{\sqrt{1 + \frac{4}{3} \rho_{sol} d_0 \frac{\omega^2}{\eta} t}} \quad (3.9)$$

liegen [54]. Der Parameter ω beschreibt dabei die Drehfrequenz des Substrats, das auf einem „Chuck“ durch Vakuum gehalten wird.

Die Triebkraft für das Ausdünnen des Gel-Films ist im ersten Fall (DC) die Gravitationskraft und im zweiten Fall (SC) die Zentrifugalkraft.

3.2.3 Trocknen

Weiter vorangetrieben wird das Ausdünnen des Gel-Films durch das Verdunsten des Lösungsmittels. Dieser Prozess setzt schon parallel zum Ausdünnen durch die äußeren Kräfte (Gravitations- und Zentrifugalkraft) ein. Neben der Trocknung bei Raumtemperatur kann eine Trocknung bei höheren Temperaturen aktiv zur Verbesserung der gewünschten Schichteigenschaften eingesetzt werden. Der dabei stattfindende Prozess des Heraustreibens von Lösungsmitteln und Wasserdampf (Massetransport durch den Gel-Film) aus den Poren (<10nm) unterstützt bei niedrigen Temperaturen (ca. 100 °C) den Polymerisationsprozess (3.5).

Gel-Filme enthalten im nassen Zustand 6 bis 7-mal mehr Flüssigkeit als feste Bestandteile [56]. Während des Trocknungsprozesses hält der entstehende Kapillardruck der Druckspannung des Films die Waage.

Scherer [57] unterteilt den Trocknungsvorgang in zwei Phasen. Die „constant rate period“ (CRP) ist gekennzeichnet durch die Begrenzung des Massetransports durch Konvektion von der Gel-Oberfläche weg. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen dem Wärmetransport von der Umgebung zur durch die Verdunstung auf die so genannte „wet bulb“-Temperatur T_w abgekühlte Oberfläche des Gel-Films und dem Wärmeverlust durch die Verdunstung selbst. Die Verdunstungsrate ist konstant und hängt im Wesentlichen von der Differenz der Dampfdrücke p_w der verdunstenden Spezies an der Oberfläche und deren Dampfdruck in der Umgebung p_U ab [51]:

$$\frac{d}{dt} V_E = H \cdot (p_w - p_U) \quad (3.10)$$

H ist ein Faktor, der von den Umgebungsbedingungen (Temperatur, Atmosphäre) und der Geometrie des Systems abhängt

Durch die hohen Druckspannungen verdichtet sich der Film ständig und formt dabei ein polymeres Netzwerk, das schließlich steif genug ist, dem Druck zu widerstehen.

Der Übergang von der CRP in die zweite Phase wird durch den maximal auftretenden Kapillardruck charakterisiert.

$$P_{\max} = \frac{2\gamma_{FD}}{r_m} \quad (3.11)$$

Dieser liegt bei Verwendung von Ethanol bei 1 kbar [54]. Dabei bezeichnet r_m den Radius des Meniskus an der Trocknungsgrenze und γ_{FD} die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Flüssigkeit - Dampf. An diesem Punkt findet keine weitere Verringerung der Filmdicke statt.

Stattdessen wird der Flüssigkeitsmeniskus in die Poren wandern. Der Massetransport ist durch die Permeabilität des Gel-Films begrenzt. Diese Phase wird „falling rate period“ (FRP) genannt, da die Verdunstungsrate ständig fällt. Anfangs wird dabei der Fluss des Lösungsmittels entlang der Kanäle stetig sein. Diese Teilphase FRP 1 wird in der Literatur auch als „funicular“ bezeichnet. Je weiter sich die Trocknungslinie von der Oberfläche entfernt, desto wahrscheinlicher werden isolierte Poren an der Oberfläche, die mit Fluid gefüllt sind („pendular state“ oder FRP 2). Das Fluid wird nicht mehr an die Oberfläche transportiert, sondern verdunstet schon im Gel selbst. Diese Phase ist somit durch einen Diffusionskontrollierten Vorgang gekennzeichnet. Gleichzeitig wird mit dem Füllen der Poren mit Luft der Kompressionsdruck vom Netzwerk genommen.

Die Gleichförmigkeit und Reproduzierbarkeit des Trocknungsvorgangs wird deshalb entscheidend durch eine Klimatisierung der Beschichtungslabors bzw. Produktionsstätten unterstützt. Zugleich lässt sich eine Obergrenze für die erzielbare Schichtdicke in Abhängigkeit der auftretenden Druckspannung, des E-Moduls und weiterer Parameter angeben, unterhalb derer der Gel-Film beim Trocknen nicht reißt.

Eine Erhöhung dieser Grenze kann unter anderem durch organische Modifikationen, Komplexierung und Verringerung des Hydrolysegrades des Precursors im Sol erreicht werden [54].

3.2.4 Keimbildung und Keimwachstum

Der nun anschließende Prozess des Brennens der Schicht („Firing“) wird in der Literatur auch als Sintern bezeichnet. Gemeint ist das Sintern inklusive der Oxidbildung und dem Verbrennen der im Gel-Film vorhandenen Organik. Der ursprünglich für Metalle bzw. Keramiken eingeführte Begriff Sintern beschreibt das Verdichten von Körpern durch Anlegen einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Hauptbestandteiles, teilweise unterstützt durch hohen Druck. Die treibende Kraft des Sintervorgangs ist die Verringerung der Oberflächen- und Gitterfehlerenergien. Bei der Kompaktierung mehrphasiger Systeme kann zusätzlich die Verringerung der freien Enthalpie durch Bildung von Legierungen wirken [5, S.398]. Durch das Sintern wird also im

Wesentlichen die Mikrostruktur des Materials verändert. Somit ist der Begriff sehr weit anwendbar.

Rahaman [51] diskutiert die Einflüsse der drei Haupttriebkkräfte (Verringerung des Krümmungsradius, angelegter Druck, chemische Reaktion) und kommt zu dem Ergebnis, dass die freiwerdende Energie in der Reihenfolge der Aufzählung stark zunimmt. Die chemische Reaktion hat allerdings den Nachteil, dass das der Prozess derart schnell abläuft, dass eine Kontrolle der gewünschten Mikrostruktur praktisch unmöglich ist.

Im Fall der Sol-Gel-Technik kann man die gebildeten Kristalle als Einschlüsse in einer viskosen Sinter-Matrix behandeln [51]. Für Sol-Gel Schichten zeigt sich, bedingt durch die enorme Kapillarspannung, dass schon während des Trocknungsprozesses eine Verdichtung stattfindet, die man schon als Niedrigtemperatur-Sintern bezeichnen kann.

Die Temperatur zum Brennen der Schicht kann auf verschiedene Arten eingebracht werden. Normalerweise wird ein Konvektionsofen verwendet, der die für die Umwandlung des Gel-Films in die polykristalline Schicht nötige Energie hauptsächlich über den Wärmetransport durch Luftaustausch an das Substrat bringt. Es gibt jedoch auch Versuche, diese Energie mittels Infrarot-Laser über Strahlungsaustausch direkt an das Substrat zu geben [58].

Je nach gewählter Sinteroute erzielt man poröse (wenig verdichtete) oder hoch verdichtete Materialien. Um hoch verdichtete Materialien zu bekommen muss das Kristallitwachstum so lange verzögert werden, bis das Netzwerk seine höchste Dichte erreicht hat. Glücklicherweise sind die Triebkräfte für Sintern (Minimierung der Oberflächenenergie) und Kristallitwachstum (Verringerung der freien Energie) von kristallinem Material unterschiedlich [59]. Die Minimierung der Oberflächenenergie ist relativ unabhängig von der Temperatur.

Da Nukleation (Keimbildung) und Keimwachstum der Kristallite in unterschiedlichen Temperaturbereichen stattfinden und zudem stark temperaturabhängig sind, ist es manchmal möglich die Verdichtung des Films weitgehend abzuschließen, bevor die Kristalle stark wachsen. Dazu durchfährt man den Temperaturbereich für die Kristallisation möglichst schnell. Beispielhaft ist dies in Bild 3.2 für Anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$) dargestellt. Durch geschicktes Ausnutzen der Kristallisationskinetik ist zudem eine Kontrolle der Mikrostruktur polykristalliner Schichten möglich.

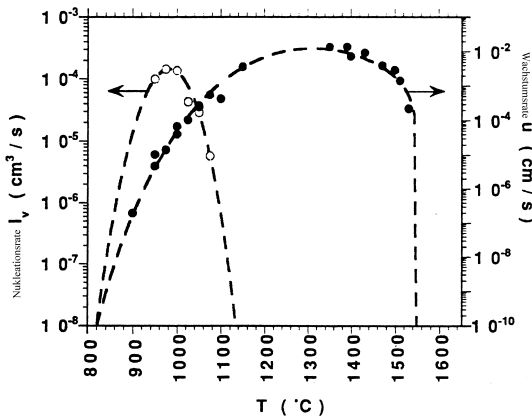


Bild 3.2: Unterschiedlichen Verhalten von Keimbildung und Keimwachstum am Beispiel der Daten für Anorthite ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) [59].

Benutzt man allerdings zu große Temperaturrampen ($\Delta T/\Delta t$), besteht die Gefahr, dass die organischen Inhaltsstoffe nicht vollkommen verbrennen, sondern in Poren eingeschlossen bleiben. Der entstehende dünne Film hat dann keine hohe Verdichtung erreicht [51].

Im Prinzip muss man versuchen, im magischen Viereck von Keimbildungsrate, Wachstumsrate, Verdichtungsrate und der Verbrennungsrate organischer Rückstände die Prozessparameter so zu wählen, dass die optimalen Schichteigenschaften erreicht werden.

An der Oberfläche des Substrats wird eine Keimbildung durch die geringeren Kontaktwinkel erleichtert. Diese Art der Keimbildung wird heterogene Nukleation genannt, im Gegensatz zur Keimbildung im Gel, der homogenen Nukleation [59]. Da zudem die Kristallebene mit der niedrigsten Oberflächenenergie bevorzugt wachsen kann, ist bei polykristallinen Schichten häufig eine Vorzugsorientierung erkennbar (Anisotropie der Wachstumsraten für verschiedene Kristallebenen).

3.2.5 Nachbehandlung

Die so erhaltenen Schichten werden nicht immer sofort einsetzbar sein. Je nach Anwendung muss noch ein Nachbehandlungsschritt folgen, der die gewünschten Eigenschaften einstellt. Dies kann aus einem oder mehreren Temperzyklen bestehen, um möglichst stressfreie Schichten zu erhalten. Es kann aber auch ein chemischer Prozess sein, wie das Tempern unter Formiergas ($5\%\text{H}_2/95\%\text{N}_2$), um die elektrischen Eigenschaften zu verbessern.

3.3 Stand der Technik für dotierte Sol-Gel Zinkoxid-Schichten

Im Gegensatz zu den Arbeiten über Zinnoxid und Indiumoxid ist der Syntheseweg der Sol-Gel-Beschichtung für Zinkoxid sehr selten in der Literatur beschrieben. Dies mag daran liegen, dass Zinkoxid praktisch immer eine Nachbehandlung erfahren muss, damit es eine ausreichende Leitfähigkeit zeigt. Die Einfachheit des Systems wird durch diesen, für den kommerziellen Prozess lästigen und teuren Schritt offensichtlich nicht für wichtig genug gehalten.

Tabelle 3.3 und Tabelle 3.4 stellt deshalb eine weitgehend vollständige Auflistung der in der Literatur beschriebenen Sol-Gel Verfahren für Zinkoxid dar.

Ersichtlich ist aus dieser Tabelle, dass die meisten Literaturstellen eine reduzierende Nachbehandlung durchführen. Zudem sind alle Zinkoxid-Beschichtungen, die eine akzeptable Leitfähigkeit aufweisen, aus Mehrfach-Beschichtungsprozessen hervorgegangen.

Die besten erzielten Werte sind für den spezifischen Widerstand $7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ und für die Transparenz in der Regel Werte über 90%. Allerdings ist gerade bei dem Spitzenwert von Tang und Cameron [41] weder Herstellung noch Charakterisierung nachvollziehbar. Die meisten Schichten zeigen eine Vorzugsorientierung in (0002)-Richtung. Dem offensichtlichen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Verdichtung bzw. Mikrostruktur wurde in keiner Veröffentlichung nachgegangen. Es lässt sich nur vermuten, dass gute Leitfähigkeit einhergeht mit der Ausbildung einer kolumnaren Mikrostruktur.

Daneben wurden wenige Arbeiten zur Herstellung von nanoskaligen Partikeln über die Sol-Gel Route [7, 60-64] durchgeführt. Unter diesen Veröffentlichungen (vgl.

Tabelle 3.5) ist lediglich eine TCO-Schicht. Auch dort [7] ist der Zusammenhang zwischen der Verdichtung und der Leitfähigkeit inhärent, da eine Mehrfach-Beschichtung mit geringer konzentrierten Lösungen zum Ausfüllen der beim Brennen entstandenen Poren vorgeschlagen wird. Zudem kommt auch diese Methode nicht ohne reduzierende Nachbehandlung aus.

Tabelle 3.3: Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Sol-Gel ZnO-Schichten für TCO-Anwendungen (bis Anfang 1999 ohne eigene Arbeiten). ML: Mehrfach-Beschichtung, SL: Einfach-Schicht, SC: Spin Coating (Schleuderverfahren), DC: Dip Coating (Tauchbeschichtungsverfahren), DrC: Drain Coating (Ablauf-Beschichtung), EG: Ethylenglykol, MEA, DEA, TEA: mono-, di-, tri-ethanolamin, DET4: Diethylentriamin, LA: Milchsäure, Zn(OPr)², Zn(isopropoxid), Al(OPr)₃, Aluminisopropoxid, In(OPr)₃, Indiumisopropoxid, Zn(OAc)₂: Zinkacetat, Zn(acac)₂: Zinkacetylacetonat, Ac:AcH: Acetylaceton, CH₃COEtOH: Methoxy-Ethanol, EtOH: Ethanol, Pr-OH: 2-Propanol, k.A.: keine Angaben, (?): keine Angaben zur Anzahl der Schichten

Material	Substrat	Methode	Precursor	Lösungs- mittel	Stabilisator	Molarität [mol/l]	Morphologie	Vorzugs- Orientierung	Spez. Widerstand	Nach- behandlung	Zitat
ZnO	SiO ₂	DC, ML(8)	Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O	PrOH	DEA	0.5	27nm/Schicht	(002) bei 600°C	3-15 Ωcm (8S)	H ₂ O / trocknen	[65]
ZnO:Cu	Corning 7059	Takahashi 1994	Cu-Source						3-500 Ωcm (1X)	O ₂ / N ₂	
ZnO	SiO ₂	DC, ML(8X)	A: Zn(NO ₃) ₂ B: Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O	A: H ₂ O B: PrOH	A: EG + Glycerol B: DEA	-	25nm/Schicht	poly-x-tal	A: 6x10 ² Ωcm B: 3x10 ³ Ωcm	O ₂ oder H ₂	[66]
ZnO:Al	Tsuchiya 1994		Al(NO ₃) ₃ :9H ₂ O								
ZnO:Al	k.A.	DrC, ML(?X) Tang 1994	Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O AUC ₁ , anhydr. Al(NO ₃) ₃ :9H ₂ O	EtOH, abs.	LA	-0.23	Poly-x-tal	partial (002)	7x10 ² Ωcm @ d=30-50nm/Schicht	Vakuum	[41]
ZnO	SiO ₂	SC	Zn(OBn) ₂	EtOH	DEA		Poly-x-tal		ZnO: 10 ² Ωcm H ₂		[67]
ZnO:Al	Corning 7059	Isago 1996							ZnO:Al: 10 ³ Ωcm		
ZnO:Al	Corning 7059	DC, ML(6X) Ohya 1994	A: Zn(OPr) ₂ B: Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O	PrOH	DEA MEA, DEA, H ₂ O	0.5-0.6	körnige Partikel lagenweise; nicht klar welches Sol	A: gering partial (002) B: stärke partial (002)	2x10 ² Ωcm @d=220 nm	N ₂	[68]
ZnO	Corning 7059	DC, ML(8-30) Ohya 1996	A: Zn(OPr) ₂ B: Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O	PrOH	A+B: DEA Dotterlösung: TEA	A:0.2-0.5 B:0.25-0.5	A+B: 0.5M körnig A+B: 0.20-25M kollunär B: dickerer Gel Film bei gleicher Enddicke	-	3.6-4.5 Ωcm A: 11-33nm/Schicht B: 13-33nm/Schicht	-	[69]
ZnO	soda lime glas KBr Silizium	SC, ML(?X) Kamalasaman 1996	Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O	PrOH	EG Glycerol Triethylamin		Glatte Oberfläche	partial (002)			[70]
ZnO:Al	SiO ₂	SC, ML(3-7X) Nishio 1996	Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O Al(NO ₃) ₃ :9H ₂ O	EtOH	A:DETA B:DEA C:MEA D:AcAcH	-	A: 9nm/Coat B: 80nm/Coat. C: 60nm/Coat. D: 30nm/Coat/Phinholes	A: poly-x-tal B: (002) 600°C C: (002) ab 400°C D: (002) ab 400°C	Luft > 1.54 Ωcm H ₂ > 1.5x10 ⁴ Ωcm @d ₆₀₀ =1µm	Luft oder H ₂	[71]
Zn _{0.9} Cd _{0.1} O	Silizium Corning 7059	SC, ML(1-11) Choi 1996	Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O Cd(OAc) ₂ :2H ₂ O AUC ₁	EtOH	H ₂ O LA				3x10 ² Ωcm	Vakuum H ₂	[72]

Material	Substrat	Methode	Precursor	Lösungs- mittel	Stabilisator	Molarität [mol/l]	Morphologie	Vorzugs- Orientierung	Spez. Widerstand	Nach- behandlung	Zitat
ZnO	SiO ₂	DC, ML(3) Ohyama 1996	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	CH ₃ OH	A: MEA B: DEA	0,6	A: kolumnar @500°C sonst körnig, regellos B: kolumnar ab 600°C	A: (002) partial B: (002) total	-	-	[73]
ZnO	SiO ₂	DC ML(3-5x) Ohyama 1997	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	CH ₃ OH	MEA	0,75	1,2 mm/s; kolumnar 3,5-7,0 mm/s; kleine körnige Partikel	(002) total	-	N ₂ ?	[74]
ZnO ZnO:Al ZnO:In	SiO ₂	DC, ML(6-14) Ohyama 1998	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O AlCl ₃ InCl ₃	CH ₃ OH	MEA	0,75	körnig bis kolumnar, je nach Temp+ Dotierung +Zielgeschwindigkeit	(002) total	6,5×10 ⁻³ Ωcm	N ₂	[75]
ZnO	SiO ₂	SC ML(6x) Bao 1998	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	EtOH, abs.	LA	0,4	Poly-x-tal	(002) partial @550°C	1 Ωcm	-	[76]
ZnO:Al	Abdeckglas Corning	DC, ML(?) Gonzales 1998	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O AlCl ₃ ·6H ₂ O Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	MeOH	-	14% w/w	-	(002) ab 300°C	31 Ωcm (Dunkel) 6,2×10 ⁻² Ωcm	O ₂	[77]
ZnO:F	Pyrex	Fujihara, 1998	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O Trifluoressigsäure	CH ₃ OH	MEA	-	-	(002) partial @550°C	1 Ωcm	Photo-Leitfähigkeit	[78]

Tabelle 3.4: Nach 1999 neu hinzugekommene Arbeiten zu Sol-Gel Zinkoxid-Schichten

Material	Substrat	Methode	Precursor	Lösungs- mittel	Stabilisator	Molarität [mol/l]	Morphologie	Vorzugs- Orientierung	Spez. Widerstand	Nach- behandlung	Zitat
ZnO:Al	AlF45	DC, ML(1-10) Schuler 1999	Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O Al(NO ₃) ₃ :9H ₂ O	PrOH	DEA	0.1+0.5	körnig-kolumnar	(002) partial	5×10 ⁻³ Ωcm	N ₂ /H ₂	[79]
ZnO:Al	Glas	DC, ML(7-20x) Silva 1999	Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O Al(NO ₃) ₃ :9H ₂ O	EtOH	LA A: AcAcH B: DEA	0.22	400°C A: fast amorph B: (002) partial	-	-	-	[80]
ZnO:Al	SiO ₂	DC, ML(1-10) Goebbelt 2000	Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O Al(NO ₃) ₃ :9H ₂ O	PrOH	DEA	0.1	körnig-kolumnar	(002)	4×10 ⁻² Ωcm	N ₂ /H ₂	[81]
ZnO:Al	Kalk- Natron-Glas Sitzraum	DC, ML(2x) Alam 2001	Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O Al(NO ₃) ₃ :9H ₂ O	EtOH	-	-	Poly-s-tal	(002) partial	1.5×10 ⁻⁴ Ωcm @d=300 nm	Luft	[82]
ZnO:Ga	SiO ₂	DC, ML(14x) Fathollahi 2001	Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O Ga(NO ₃) ₃ :9H ₂ O	CH ₃ OH EtOH	MEA	-	-	(002)	6.3×10 ⁻³ Ωcm	H ₂	[83]
ZnO:Al	Glas	Drc, ML(10x)	Zn(OAc) ₂ :2H ₂ O Al(NO ₃) ₃ :9H ₂ O	PrOH	DEA	0.6	40nm mittlere Korngröße (14%) 1.5-20nm Kristallite	(002) partial	1.0×10 ⁻² Ωcm @d=540 nm	Vakuum	[84]

Tabelle 3.5: Übersicht über die Arbeiten mit nanoskaligen Zinkoxid-Partikeln

Material	Substrat	Methode	Stabilisator	Lösungsmittel	Precursor	Lösungsmittel	Morphologie	Vorzugsorientierung	Spez. Widerstand	Nachbehandlung	Zitat
ZnO	-	Keine Schichten Spanhel 1991	-	-	$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ $LiOH \cdot H_2O$	EtOH, abs.	Cluster	-	-	-	[61]
ZnO	Leinf. Glas SnO_2 -F- beschichtet	K.A. SC? Redmond 1993	-	-	$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ $LiOH \cdot H_2O$ Spanhel Rezept	EtOH, abs.	4µm dick; 1,3nm sphärische Kristallite	-	-	Elektrolytische Zelle	[62]
ZnO	ITO besch. Glas (Flach Glas)	Spanhel mit Glasstab Redmond 1994	-	-	$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ $LiOH \cdot H_2O$ Spanhel Rezept	EtOH, abs.	0,5-1,5µm dick	-	-	Ruthenium Komplex	[60]
ZnO	-	Keine Schichten Mahanuni 1996	-	-	$Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ $LiOH \cdot H_2O$	MeOH	A: PVP redsp. Pulver B: Nicht redispersierbar C: kurz-reichzeitig geordn. ZnO -Cluster	-	-	-	[64]
ZnO	Borosilikat- Glas	DC, ML(3-20) Derbly Neto 1996	-	-	$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ $LiOH \cdot H_2O$ Spanhel Rezept	EtOH, abs.	0,1	-	-	-	[85]
ZnO	-	Keine Schichten Ivessaki 1997	-	-	$Zn(acac)_2$	MeOH EtOH	-	-	-	-	[63]
ZnO	Abdeckglas Float-Glas Silizium	DC ML(1- Hilgendorf 1998	-	-	$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ $Al(OBu)_3$ $Im(OPP)_3$	n-PROH	1-2µm für erste Schicht Poren füllen	-	$R_{\text{ZnO}}=2,0 \Omega \text{cm}$ $4 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$	N_2/H_2	[7]

4 Herstellung und Charakterisierung von dotierten Zinkoxid Schichten nach dem Sol-Gel-Prozess

4.1 Herstellung von Sol-Gel-Zinkoxid-Schichten

4.1.1 Sol-Herstellung

Die Beschichtungslösung (Sol) zur Herstellung von dotierten ZnO-Schichten basiert auf einem modifiziertem Rezept von Takahashi [65]. Bild 4.1 zeigt die Prozessschritte der Sol-Herstellung als Flussdiagramm. Zunächst werden Diethanolamin (DEA) mit Isopropanol (iPrOH) derart gemischt, dass sich später das Molverhältnis Zink zu DEA gleich 1:1 einstellen kann. Zinkacetat-Dihydrat (Fluka, puriss.) wird in einem Messkolben vorgelegt, so dass die gewünschte Konzentration erreicht werden kann. Nun wird je nach Dotierungs-Precursor entweder das Dotiermittel (InCl_3 , wasserfrei, Galliumnitrat-Nonahydrat, Borsäure) zugegeben und dann das iPrOH/DEA-Gemisch oder zuerst das iPrOH/DEA-Gemisch und dann eine konzentrierte Lösung aus Aluminiumnitrat-Nonahydrat und Ethanol in der gewünschten Menge zugegeben.

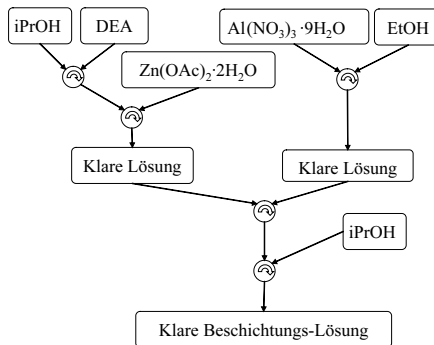


Bild 4.1: Flussdiagramm zur Herstellung eines ZnO:Al-Sols. Für andere Dotierstoffe kann der rechte, obere Ast durch die direkte Zugabe des Feststoffes ersetzt werden.

Bei letzterer Methode muss auf möglichst hohe Konzentration der Al-Lösung und einen möglichst hohen iPrOH-Stand im Kolben geachtet werden, sowie auf eine langsame Zugabe, da sonst ein Niederschlag entsteht. Diese Methode gewährleistet allerdings bei geringen Konzentrationen und geringen Dotiergraden ein genaueres Abmessen des Dotiermittels, als es durch abwiegen des Feststoffes $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ möglich ist. Bei den

teureren und weniger gut in Ethanol und Propanol löslichen Dotiermitteln (InCl_3 , wasserfrei, Galliumnitrat-Nonahydrat) ist dagegen das erste Verfahren angewendet worden. Hier zeigte sich, dass die Anwesenheit von Zinkacetat-Dihydrat die Löslichkeit verbesserte. Bei Borsäure bestand ohnehin kein Grund das zweite Verfahren zu wählen, da diese Substanz sehr leicht abzuwiegen ist.

Nach Auffüllen des Messkolbens mit iPrOH wurde mit einem Magnetrührer 20-30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt bis die Lösungen klar, homogen und farblos waren.

4.1.2 Dotierstoffe

Als Dotierstoffe kommen alle dreiwertigen Metall-Ionen, wie z.B. Aluminium, Indium, Gallium, Bor und Cer in Frage. In Tabelle 4.1 sind die Ionenradien einiger Metall-Ionen aufgeführt [86].

Tabelle 4.1: Ionenradien einiger dreiwertiger Metall-Ionen im Verhältnis zum zweiwertigen Zink-Ion im Zinkoxid-Gitter und der Halogen-Ionen im Verhältnis zum zweiwertigen Sauerstoff-Ion. Es sind die Werte für ionische Bindung angegeben [86].

Kation	B^{3+}	Al^{3+}	Ga^{3+}	Zn^{2+}	In^{3+}	Ce^{2+}	Ce^{3+}
Ionenradius [\AA]	0.23	0.51	0.62	0.74	0.81	0.92	1.034
Verhältnis Zn^{2+} zu Kationenradius	3.22	1.45	1.19	1.00	0.91	0.80	0.72
Anion	H^-	O^{2-}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	
Ionenradius [\AA]	≈ 2	1.40	1.33	1.81	1.96	2.20	
Verhältnis O^{2-} zu Anionenradius	≈ 0.70	1.00	1.05	0.77	0.71	0.64	

Es zeigt sich, dass Gallium, Aluminium und Indium mit ihren Ionenradien am nächsten an dem des Zink-Ions liegen. Wenn diese Ionen auf einem Zink-Platz sitzen, kann das zu Gitterverzerrungen führen und zwar für Indium zu Druckspannungen und für Gallium und Aluminium zu Zugspannungen. Bei wesentlich größeren Radien ist ein Zwischengitter-Platz (interstitial) wahrscheinlicher als ein Substitutions-Platz. Für Cer besitzt zudem der zweiwertige Oxidationszustand einen größeren Ionenradius als Zink. Deshalb wäre es für das Cer-Ion energetisch ungünstiger, den dreiwertigen Zustand in der Zinkoxid-Matrix anzunehmen. Bor hat einen wesentlich kleineren Ionenradius, was zu extremen Gitterverzerrungen führen sollte, würde es substitutional eingebaut.

Eine weitere Dotiermöglichkeit wäre ein einfach negatives Halogen-Ion an die Stelle eines Sauerstoffatoms zu setzen. Dort nimmt es ein Elektron weniger auf, als die Zinkoxid-Matrix zur Verfügung stellt. Deshalb führt diese Substitution ebenfalls zu einem Donatorniveaus unterhalb des Leitungsbandes.

Die Dotierung durch HCl und HF ist allerdings mit zusätzlichem unkontrollierbarem und unerwünschtem Einbringen von Wasser und nachfolgender Hydrolyse der Beschichtungslösung verbunden. Aus diesem Grund ist das Einbringen von Cl^- -Ionen über InCl_3 mit mehr Aussicht auf Erfolg favorisiert worden.

Zudem können die Zwischengitterplätze der Zinkoxid-Matrix von Zink und Sauerstoff, sowie prinzipiell von allen Dotanden besetzt sein. Dies führt im Falle der Dotanden zu einer Verringerung der effektiven Dotierung, da die Atome nicht mehr zur Verfügung stehen. Im Falle von Zink und Sauerstoff führt das, wenn die jeweilige Spezies von regulären Gitterplätzen stammen (z.B. thermisch aktiviert), zu intrinsischer Leitfähigkeit.

4.1.3 Reinigung

Zur Reinigung wurde eine Laborspülmaschine verwendet, die mit einem alkalischen Reiniger (Deconex[®] OP200) säubert, nach mehrmaligem Zwischenspülen mit deionisiertem Wasser mit Mineralsäure (Deconex[®] 26 Plus) neutralisiert und hinterher auf Leitwert spült, d.h. so lange mit deionisiertem Wasser spült, bis das Abwasser einen vorgegebenen Leitwert unterschreitet. Die Substrate wurden in einer staubfreien Box aufbewahrt und unmittelbar vor der Beschichtung mit ionisierter Luft gereinigt, um die Oberfläche elektrisch zu neutralisieren und Staubpartikel zu entfernen.

4.1.4 Beschichtungstechnik

Es sind die beiden Verfahren des Tauchbeschichtens (Dip-Coating, DC) und Schleuderbeschichtens (Spin-Coating, SC), je nachdem ob einseitig oder beidseitig beschichtet werden sollte, angewendet worden. Nach dem Aufbringen der Lösung wurden die Proben noch 1 Minute senkrecht hängen (DC) bzw. ohne Vakuum auf dem Chuck liegen gelassen (SC). Diese Zeit wird als Nach-Hydrolysezeit bezeichnet. Für die konventionelle Ofenheizung und das Gas-Flammen-Ausheizen wurden die Proben direkt der Heizung zugeführt. Bei der Laser-Ausbildung musste teilweise noch der Transportweg vom Beschichtungslabor zum Laserlabor als zusätzliche Trockenzeit in Kauf genommen werden.

4.1.5 Sintermethoden

Zur Einbringung der zur Transformation nötigen Energie in die Gel-Schicht („Brennen“) standen drei alternative pyrolytische Methoden zur Verfügung. Der konventionelle Umluft-Ofen, der hauptsächlich über Konvektion heizt, der Gas-Brenner, bei dem die Heiz-Energie aus der Verbrennung von Gas stammt, sowie der CO_2 -Laser der den Energieeintrag über die Wechselwirkung von kohärenter Infrarotstrahlung ($10,2\mu\text{m}$) mit der obersten ca. $10\mu\text{m}$ dicken Schicht des Substrates (Absorption im Glas) bewerkstelligt. Die Lage der Schicht relativ zur Horizontalen ist

bei allen drei Verfahren unterschiedlich. Für sämtliche Proben kann das in Bild 4.2 dargestellte Ablaufschema des Beschichtungsvorganges in Betracht gezogen werden.

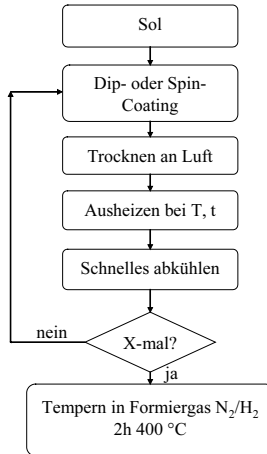


Bild 4.2: Ablaufschema für eine Beschichtung eines Substrats mit einem Sol. Zum Erreichen der vorgegebenen Schichtdicken wurde ein Teil des Prozesses wiederholt.

Im konventionellen Umluft-Ofen wird das beschichtete Substrat direkt in den auf Prozess-Temperatur vorgeheizten Ofen gebracht. Dazu steht es in einem Stahlträger hochkant in einem Winkel von 70-80° zur Horizontalen.

Der Gas-Brenner besteht aus einer Mischdüse, die Propangas mit Luft in einem einstellbaren Verhältnis mischt und mit Hilfe vieler kleiner Düsen über einem relativ großen Bereich in homogener Art und Weise verbrennen kann. Die Zündung erfolgt mit einem Hochspannungs-Zünder. Die Proben wurden in konstanter Höhe (5 cm) über dem Brenner langsam hin und her bewegt, um ein gleichmäßiges Ausheizen der Proben zu gewährleisten. Aus der Notwendigkeit des gleichmäßigen Temperierens heraus befindet sich das Substrat in der horizontalen mit der Beschichtung nach unten zeigend.

Zum Aufbau und der Wirkungsweise der CO₂-Laserstation im Detail sei auf die Dissertation von Ganz verwiesen [58]. Bei der hier vorliegenden Nutzung der Station wurde der Laserstrahl mit Hilfe von Metallspiegeln der Brennweite 100 mm aufgeweitet bzw. mit einer Defokussieroptik bestehend aus einem wellig geschliffenen Umlenkspiegel, der die TEM01*-Mode des Lasers „verwischen“ sollte.

Das beschichtete Substrat befindet sich dabei in der Waagerechten. Die Beschichtung befindet sich obenauf und wird von oben mit dem Laser bestrahlt.

4.1.6 Nachbehandlung

In einem letzten Prozessschritt wurden die Proben, möglichst einer kompletten Serie, in einem Kieselglas-Rohröfen (Gero) unter 200 l/h Formiergas 95 N₂ / 5 H₂ bzw. (90/10) zwei Stunden bei 400°C getempert. Das Aufheizen und Abkühlen geschah ebenfalls unter Formiergas-Fluss. Dieser Schritt ist notwendig, da bei den vorangegangenen Prozessschritten in den Poren eingeschlossenes Lösungsmittel, das noch nicht vollständig oxidativ entfernt wurde [59], und an den Oberflächen der ZnO-Kristallite chemisorbierter Sauerstoff [87] die elektrische Leitfähigkeit durch Potentialbarrieren an den Korngrenzen stark verringert. Weiterhin können so Sauerstoff-Fehlstellen im ZnO erzeugt werden.

4.2 Charakterisierung

4.2.1 Sol-Viskosität

Die Viskosität des Sols wurde mit einem Ubbelohde Viskosimeter (Fa. Schott Geräte) gemessen. Der Vorratsbehälter einer kalibrierten Kapillare wird dazu mit dem Sol gefüllt und über eine Saugvorrichtung in die Kapillare transportiert. Schaltet man die Ansaugung ab, kann die Fallzeit Δt des Meniskus über eine Lichtschranke gemessen werden. Die Kapillare wird dazu in einem Temperierbad auf eine konstante Temperatur gebracht. Über die Relation

$$\eta_{kin} = K \cdot \Delta t \quad [mm/s] \quad (4.1)$$

wird die kinematische Viskosität ermittelt. Die Konstante K ist für jede Kapillare angegeben (Kalibrierung). Durch Multiplikation mit dem spezifischen Gewicht ρ_{Sol} der Lösung, die über das Volumen und das Gewicht der Lösung ermittelt wird, kann die dynamische Viskosität gemäß

$$\eta_{dyn} = \eta_{kin} \cdot \rho_{Sol} \quad [Pa \cdot s] \quad (4.2)$$

berechnet werden.

Zur Verbesserung der Statistik, die maßgeblich durch im Sol oder im umgebenden Medium noch vorhandenen, aufsteigenden Luftblasen bestimmt ist, wurden jeweils 5 Messwerte aufgenommen und der Mittelwert der Fallzeit für die Berechnung verwendet.

4.2.2 Schichtdicke

Da in fast alle Eigenschaften von dünnen Schichten die Schichtdicke selbst eingeht, diese aber eine relativ leicht zu messende Größe ist, soll diese Charakterisierungsmethode zuerst behandelt werden. Da Zinkoxid (auch dotiertes) relativ leicht mit verdünnter Salzsäure (HCl) zu ätzen ist, wird dies ausgenutzt, um eine Stufe vom Substrat zur Schichtoberfläche zu generieren. Es reicht einen

Ringlochverstärker aufzukleben und in die Mitte die verdünnte Salzsäure zu geben. Nachdem die überschüssige Salzsäure abgewischt ist, kann der Ätzprozess durch sofortiges Reinigen der Schicht mit destilliertem Wasser gestoppt werden, bevor laterale Ätzungen die Kante verderben. Anschließend werden mit Aceton die Klebereste entfernt. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Tencor P10 Profilometer (Tastschnitt-Verfahren) benutzt. Die geätzte Kante wird durch Verschieben des Substrats mit konstanter Geschwindigkeit v senkrecht zur Kante unter einer Nadel mit Krümmungsradius R und Auflagekraft F vermessen. Das Ergebnis der Auslenkung der Nadel ist proportional zur Höhe der Kante und damit zur Schichtdicke. Dabei muss der Krümmungsradius R klein gegen den Fahrweg sein, die Auflagekraft mit der Geschwindigkeit abgestimmt sein. Eine Höhen-Auflösung von 0,1 nm und laterale Auflösung von 1 μm kann hierbei erzielt werden. Für den tatsächlichen Messfehler wird allerdings die Standardabweichung bei 10 Messungen rund um die Kante des Loches herum herangezogen. Der Mittelwert der 10 Messungen wird als Schichtdicke angenommen. Somit ist die erzielte Standardabweichung von der Homogenität der Schicht rund um den Ätzkrater vom Durchmesser 5 mm abhängig. Liegt die Inhomogenität der Schicht über der Höhenauflösung des Profilometers, ist die Standardabweichung direkt ein Maß der Homogenität.

4.2.3 Elektrische Charakterisierung

Der Widerstand R einer quaderförmigen Probe ist gegeben durch ihre Abmessungen d, b, l und ihren spezifischen Widerstand ρ

$$R = \rho \cdot l / (d \cdot b) \quad (4.3)$$

Stimmen Breite und Länge der Probe überein kann man diese kürzen und erhält den Flächenwiderstand

$$R_s = \rho / d \quad (4.4)$$

Er ist definiert für quadratische Flächen und somit unabhängig von der Fläche selbst. Die am weitesten verbreitete Methode diesen Flächenwiderstand zu messen ist die lineare Vierpunktmethode. Eine andere Möglichkeit ist die van der Pauw-Methode. Beide werden im Folgenden vorgestellt.

Da bei beiden Methoden der Flächenwiderstand R_s direkt gemessen werden kann, nicht aber der spezifische Widerstand ρ , schlägt der Messfehler der Schichtdicke bzw. die Inhomogenität der Schicht auf den des spezifischen Widerstandes durch.

4.2.3.1 Lineare Vierpunktmethode

Um die bei Messungen von Halbleitern auftretenden Kontaktwiderstände zu minimieren wird die Strom Spannungscharakteristik mit vier statt zwei Elektroden gemessen. Diese werden in der linearen äquidistanten Form angeordnet, da hier die Gleichung besonders einfach wird. Für einen „unendlich dünnen“, unendlich ausgedehnten Film auf einem

isolierenden Substrat ergibt sich der Geometriefaktor $\pi/\ln 2$ aus einem Cauchy-Integral [1].

$$R_s = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} = 4.53 \cdot \frac{V}{I} \quad (4.5)$$

In der Praxis wird der unendlich ausgedehnte Film angenommen, wenn der Elektrodenabstand ein Drittel des Abstandes der Elektroden vom Rand des Films unterschreitet

$$D_{\text{Elektroden}} < 1/3 \cdot D_{\text{Filmrand-Elektrode}} \quad (4.6)$$

Die Filmdicke wird als unendlich dünn betrachtet, wenn sie viel kleiner als der Elektrodenabstand ist.

Da diese Methode ohne präparativen Aufwand sehr schnell Ergebnisse liefert, wurden erste Messungen mit dieser Methode durchgeführt. Wenn möglich, wurde der Messwert durch eine Messung in van der Pauw-Geometrie überprüft.

4.2.3.2 Van der Pauw-Methode / Hallmessungen

Die komplette elektrische Charakterisierung wurde mit einem Hall-Messplatz (MMR-Technologies) durchgeführt, bei dem die Probe in van der Pauw-Geometrie kontaktiert ist. Ein $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großes Teilstück der Probe wird in den vier Ecken mit Silberleitkleber auf Epoxidbasis und Kupfer-Drähten kontaktiert (vgl. Bild 4.3). Die Proben wurden im Trockenschrank bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ für 15 Minuten ausgehärtet. Bei beidseitig beschichteten Proben (Dip-Coating) ist darauf zu achten, dass nur eine Seite der Probe kontaktiert ist. Eine leitfähige Verbindung zur rückseitigen Beschichtung kann das Messergebnis erheblich verfälschen. Deshalb wurden Proben nur aus der Mitte der beschichteten Substrate herausgeschnitten. Dies vermeidet auch Randeffekte, die bei der Tauchbeschichtung zwangsläufig entstehen. Die Proben wurden mit Vakuumfett auf einem keramischen temperierbarem Träger fixiert und standardmäßig bei 303 K gemessen. Senkrecht zur Schichtebene ist ein homogenes Magnetfeld von bis zu 1.3 Tesla für Hall-Messungen erreichbar. An zwei Kontakten wird ein Strom appliziert, die beiden anderen Kontakte dienen der Spannungsmessung. Mit insgesamt 4 Messungen bei zyklisch getauschten Kontakten wird der Flächenwiderstand R_s nach der Formel [88]

$$\exp\left(-\frac{\pi}{R_s} \frac{V_{CD}}{I_{AB}}\right) + \exp\left(-\frac{\pi}{R_s} \frac{V_{DA}}{I_{BC}}\right) = 1 \quad (4.7)$$

errechnet. Mit Hilfe der eingegebenen Schichtdicke, d , wird hieraus der spezifische Widerstand ermittelt:

$$\rho = R_s \cdot d \quad (4.8)$$

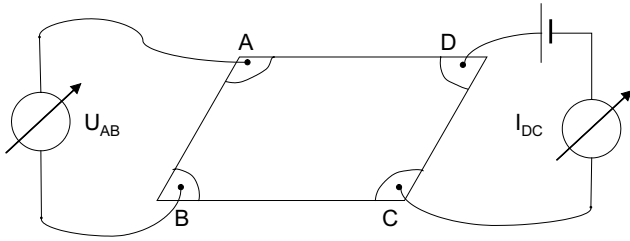


Bild 4.3: Van der Pauw-Geometrie der Messproben. Für Hall Messungen wird diagonal kontaktiert.

In die Berechnung des Flächenwiderstandes geht ein Geometriefaktor ein, der die Lösung eines Cauchy-Integrals beinhaltet. Dieses Integral ist tabelliert und im Messprogramm eingebunden. Allerdings ergeben sich bei Nichtbeachtung der Messvorschriften erhebliche Fehlerquellen. So ist beispielsweise die Kontaktierung exakt an den Ecken der quadratischen Probe ausschlaggebend dafür, dass das Cauchy-Integral überhaupt gültig ist. Ist ein Streifen der Schicht um den Kontaktpunkt herum frei, so ist die Lösung des Geometrischen Faktors nicht mehr das Cauchy-Integral, sondern ein nicht lösbares Integral. Ist die Probe rund statt quadratisch, ergeben sich weitere Fehler durch den falsch gewählten Geometriefaktor.

Die Messung der Mobilität der Majoritäts-Ladungsträger geschieht über die Hall-Messung bei einem konstanten Magnetfeld von $B=1.3\text{T}$ senkrecht zur Probenoberfläche. Wird ein Strom I durch zwei diagonal gegenüberliegende Kontakte appliziert, tritt durch den Hall-Effekt ein Querstrom auf, der zu einer Spannung U_H an den anderen beiden Kontakten führt [1].

$$U_H = R_H \frac{B \cdot I}{d} \quad (4.9)$$

Die Konstante R_H ist der Hall-Koeffizient, dessen Bestimmung wiederum durch den Messfehler in der Schichtdicke d beeinträchtigt wird. Aus der Hall-Konstante lässt sich über

$$n_e = \frac{1}{eR_H} \quad (4.10)$$

die Ladungsträgerdichte n_e berechnen. Der Hall-Streufaktor r_H , mit dem die Ladungsträgerdichte korrekterweise noch multipliziert werden muss, weicht in der Regel nicht weit von 1 ab [89]. Mit Hilfe der Relation zwischen Mobilität, Ladungsträgerdichte und spezifischem Widerstand ρ

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} = \frac{U_H}{B \cdot I \cdot R_S} \quad (4.11)$$

ergibt sich die Mobilität μ , deren Ermittlung unabhängig von der Genauigkeit der Schichtdickenmessung ist. Das Vorzeichen der Hall-Konstante bestimmt die Art der Ladungsträger (Löcherleitung: positiv, Elektronenleitung: negativ).

4.2.4 Optische Charakterisierung

Die optische Charakterisierung wurde mit einem UV-Vis-NIR Zweistrahlspektrometer (Varian CARY 5E) durchgeführt. Hierzu standen ein Festkörper-Probenhalter zur Transmissionsmessung (0°), ein Zusatz für die absolute spekulare Reflexion (7°) nach der VW-Geometrie, ein Zusatz für winkelabhängige Messungen ($20-70^\circ$) der Reflexion von s und p-polarisiertem Licht (VASRA) und eine Ulbricht-Kugel zur Messung der totalen Reflexion ($3^\circ 20'$) und Transmission (0°) sowie der diffus gestreuten Anteile von Reflexion (0°) und Transmission (0°) zu Verfügung. Die einzelnen Geometrien sind in den folgenden Abbildungen aufgeführt. Das Grunddesign des Zweistrahlspektrometers ist in Bild 4.4 dargestellt.

Für den mittleren und fernen Infrarotbereich konnte ein FTIR-Spektrometer (Bruker IFS) in Transmission und Reflexion (10°) genutzt werden.

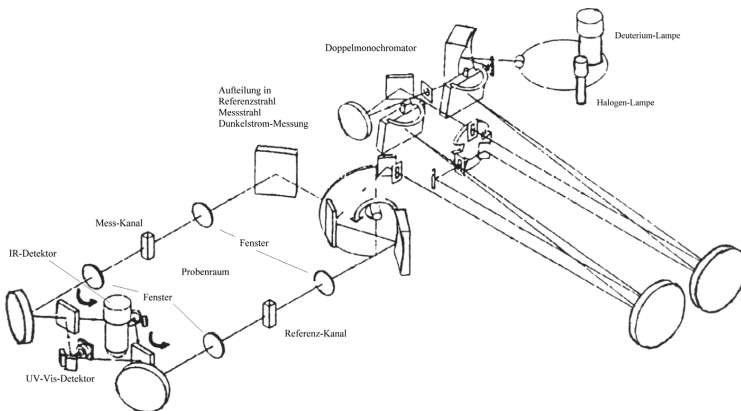


Bild 4.4: Strahlführung beim Zweikanal-Photospektrometer CARY 05E.

4.2.4.1 Reflexionsmessungen in VW-Geometrie

Die Messung der Reflexion nach VW-Geometrie verlangt zunächst die Messung eines Spiegels mit zweifacher Reflexion des Strahls auf der Spiegeloberfläche. In Bild 4.5 ist

der hierbei benutzte Aufbau skizziert. Als Messwert ergibt sich R_{Spiegel}^2 , woraus man mit einfachem Wurzel ziehen die absolute Reflexion des Spiegels erhält. In einem zweiten Schritt wird der Spiegel an die Stelle der ersten Reflexion im Strahlengang platziert und die zu messende Probe an die zweite Reflexion. Als Messwert ergibt sich $R_{\text{Spiegel}} \cdot R_{\text{Probe}}$. Nach Division durch R_{Spiegel} ergibt sich R_{Probe} .

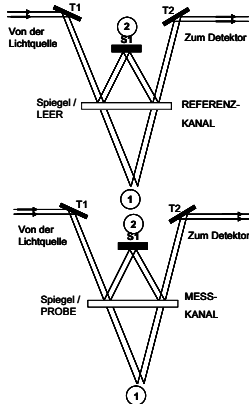


Bild 4.5: Strahlverlauf beim Reflexionseinsatz für CARY 05E nach VW-Geometrie. Der mittlere Spiegel S1 ist verstellbar wodurch in Position 1 ein V für die Referenzmessung und in Position 2 ein W für die Probenmessung entsteht.

Im Referenzkanal kann man den Spiegel S1 auf Position 1 stehen lassen, während er im Mess-Kanal Position 2 einnimmt. Der Strahlengang beschreibt im Referenz-Kanal ein V und im Mess-Kanal ein W.

4.2.4.2 Bestimmung der Bandlücke aus den optischen Daten

Aus den spektralen Daten lässt sich die Größe der optischen Bandlücke bestimmen. Dazu wird die Reflexion R und Transmission T im Bereich der Bandlücke besonders fein aufgelöst gemessen. Die transmittierte Lichtleistung ist durch die nicht reflektierte Lichtleistung $1 - R$ abgeschwächt durch die Absorption $\exp(-\alpha \cdot d)$ in der Schicht mit Schichtdicke d . Dabei wird davon ausgegangen, dass das Substrat selbst nicht absorbiert. Damit berechnet sich der Absorptionskoeffizient der Schicht über [90]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (4.12)$$

Im Prinzip könnte man die Schichtdicke auch unberücksichtigt lassen, da dies nur einen konstanten Faktor zur Absorption unabhängig von der Energie des Lichts ergibt.

Für den direkten Übergang ist $(\alpha h\nu)^2$ linear in der Energie $h\nu$ des Lichtes (vgl. Anhang 0). Wird das erste Produkt gegen die Energie aufgetragen, so erhält man mittels

der Extrapolation $\alpha h\nu \rightarrow 0$ aus dem Schnitt mit der x-Achse die Bandlücke für den direkten Bandübergang.

4.2.4.3 Abelès-Methode

Die Abelès-Methode [91] nutzt die Tatsache, dass an einem definierten Einfallswinkel

$$\varphi_A = \arctan(n_{film}) \quad (4.13)$$

die Reflexion $R(n_{film})$ der, parallel zur Einfallsebene polarisierten Komponente eines auf ein, mit einem Film beschichtetes Substrat einfallenden Lichtstrahls dieselbe ist, wie die des Substrats allein. Bei Variation des Einfallswinkels variiert man auch die optische Weglänge durch die Schicht. Bei einem definierten Winkel sind die Reflexionskoeffizienten von beschichtetem und unbeschichtetem Substrat identisch („reflectance-matching“), die Schicht ist für diesen Winkel und diese Wellenlänge „transparent“. Hier ist die optische Weglänge genau ein ganzzahliges Vielfaches von $\pi/2$. falls der Film eine kleine Absorption zeigt, wird allerdings ein zu geringer Wert für den Brechungsindex ermittelt. Generell gibt Abelès die Genauigkeit mit ± 0.002 für nicht zu große Unterschiede im Brechungsindex (≤ 0.3) zwischen Substrat und Film an. Die Anforderung an die Genauigkeit des Einfallswinkels wird mit einer Bogenminute angegeben. Ist lediglich die relative Wiederholgenauigkeit gut genug, so lässt sich mit dieser Methode trotzdem noch mit ausreichender Genauigkeit die Änderung des Brechungsindex mit den Beschichtungsparametern darstellen.

In Bild 4.6 ist der benutzte VASRA-Einsatz für das CARY 05E als Prinzipskizze dargestellt. Die Polarisationsrichtung wird mittels eines Glan-Taylor-Prismas eingestellt. Die Probe wird automatisch im Winkelbereich $20\text{-}70^\circ$ über einen Schrittmotor im 0.5° -Bereich geführt. Vorteil dieser Messung ist, dass sie ohne Referenzmessung des Substrates auskommt.

Aus dem so gewonnenen Brechungsindex n_{film} kann über die Lorentz-Lorenz-Beziehung [92]

$$RD = \frac{n_{film}^2 - 1}{n_{bulk}^2 - 1} \cdot \frac{n_{bulk}^2 + 2}{n_{film}^2 + 2} \quad (4.14)$$

die relative Dichte der Schicht bezogen auf die Dichte des einkristallinen Materials mit dem Brechungsindex n_{bulk} bestimmt werden.

Die vertikale Auflösung der benutzten Wellenlänge (550nm) reicht nicht aus, einzelne Strukturen der Schicht, wie z.B. eine Lagen-Struktur („layered structure“), aufzulösen. Deshalb ist die hieraus folgende Dichte eine Mittelung über die gesamte Schicht und somit nicht die Dichte der einzelnen Kristallite. Abbildungsfehler der benutzten Hardware beeinflussen den Absolutwert, nicht aber die Vergleichbarkeit mehrerer direkt hintereinander gemessener Proben. Diese wird nur noch durch Rauigkeit, auftretende Zug- oder Druckspannungen in der Schicht (Abbildungsfehler der Probe),

sowie durch laterale Inhomogenitäten im vertikal gemittelten Brechungsindex der Schicht selbst beeinflusst. Dabei ist die laterale Auflösung vergleichbar mit der der Schichtdickenmessung, da in der benutzten Hardware ein Messfleck von ca. 5 mm Durchmesser verwendet wird. Die in 4.2.2 diskutierte Inhomogenität in der Dicke der Schicht macht sich nur dann bemerkbar, wenn man am „Phasenübergang“ (vgl. Kapitel 6.2) von der körnigen Struktur zur Lagen-Struktur bzw. von der Lagen-Struktur zur Säulen-Struktur misst, da hier die größten lateralen Änderungen des mittleren Brechungsindex und damit der relativen Dichte zu erwarten sind.

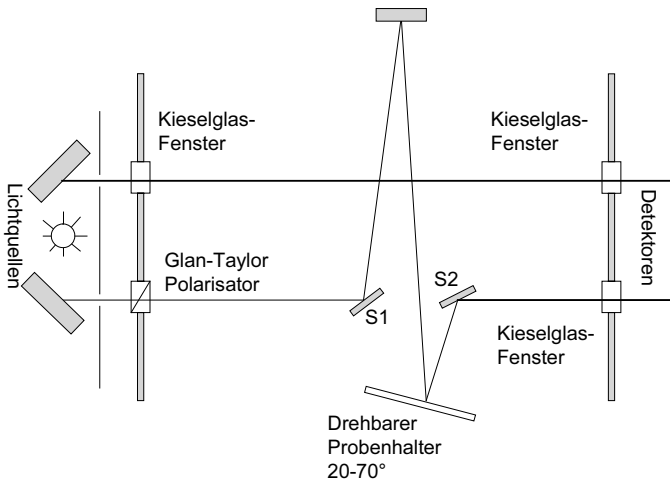


Bild 4.6: Prinzipskizze des VASRA-Einsatzes für das CARY 05E.

4.2.5 Strukturelle Messmethoden

Die Wechselwirkung von Strahlung mit Material beruht im Wesentlichen auf der Auslenkung von Elektronen, die aufgrund ihrer Bindung an die Atomkerne harmonische Schwingungen ausführen. Der schwingende Dipol sendet selbst wieder eine Strahlung der gleichen Frequenz aus. In einer periodischen Anordnung von Atomen überlagern sich die gestreuten Wellen aller Atome kohärent in bestimmte Richtungen, wenn die Abstände der Streuzentren in der gleichen Größenordnung der Wellenlänge der einfallenden Strahlung sind. Es kommt zu Interferenzmaxima unter bestimmten Winkeln, die charakteristisch für die Material, also auch die Atomanordnung ist. Im Falle der Röntgenstrahlung, wie auch der Neutronen- und Elektronenstrahlung, kann man das ausnutzen um die Struktur eines Materials zu rekonstruieren. Da Elektronen von Festkörpern stark absorbiert werden, können sie nur zur Untersuchung von dünnen Schichten in Transmission oder von Oberflächen in Reflexion benutzt werden.

Um die Struktur der aufgetragenen Schichten zu untersuchen wurde in erster Linie die Röntgenbeugung eingesetzt. Aber auch andere Methoden, wie die Röntgenreflektometrie und die eher anschaulichen, aber schwer zu präparierenden TEM Querschnittsaufnahmen wurden genutzt, um die Struktur aufzuklären.

4.2.5.1 Röntgenbeugung XRD

Zur Bestimmung der Kristallstruktur der aufgetragenen Schichten wurde eine Modifikation der klassischen Bragg-Brentano Anordnung (Zweikreisgoniometer mit gekoppeltem $\Theta - 2\Theta$ -Antrieb) benutzt. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung beträgt ein Vielfaches der Schichtdicke. Bei hohen Einfallswinkeln wird der Weg durch das zu untersuchende Schichtmaterial noch geringer. Dadurch kommt am Detektor auch ein großer Teil des Signals des Substrats, im Falle eines amorphen Glases hauptsächlich inkohärente Compton-Streuung, an. Bei einem erhöhten Untergrund-Signal ist die Detektion der kohärenten Signale naturgemäß schwieriger. Um das Signal-Rausch-Verhältnis erheblich zu verbessern wurde also bei einem konstantem Einfallswinkel von 2° und entkoppelten 2Θ -Antrieb gearbeitet. Die Nahordnung des Substrates macht sich in einem sehr breiten Glas-Peak bei $2\Theta \approx 25^\circ$ bemerkbar.

Die Messungen wurden von $2\Theta = 20-65^\circ$ bzw. $28-65^\circ$ auf einem Siemens D500 Diffraktometer mit dem Zusatz für streifenden Einfall, wie oben beschrieben, durchgeführt. Als Detektor wurde ein Szintillationszähler mit vor geschalteter Sollerblende und einem weiteren Bragg-Kristall zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses verwendet. Die verwendete Strahlung war $Cu - K_\alpha$ -Strahlung mit einem Wellenlänge von $\lambda = 0.151418 \text{ nm}$. Die Probe wurde aufgrund der Messanordnung über eine Fläche von ca. 5 mm auf 25 mm durchstrahlt.

Die so erhaltenen Spektren wurden mit der Hilfe der JCPDS DataBase auf die Phasen der Schichten hin untersucht. Dabei wurden die gemessenen Reflexe mit denen der JCPDS-Datei verglichen. Bei Übereinstimmung wurde angenommen, dass die Struktur der JCPDS-Datei vorliegt. Da die Möglichkeit, eine andere Struktur zu erhalten, als die bekannten, sehr gering ist, ist dieses Verfahren sehr effizient. Es müssen lediglich die JCPDS-Dateien der drei bekannten Strukturen überprüft werden.

Die Kristallitgröße und Vorzugsorientierung wurde mit Hilfe des Programmpaketes Diffrac AT (Siemens) bestimmt. Dazu wurde zunächst der inkohärente Untergrund der Spektren bestimmt, dann wurde dieser vom Glas-Substrat stammende Anteil subtrahiert. An die Reflexe der so modifizierten Spektren wurde jeweils eine Pearson-7-Split-Funktion angepasst. Die Parameter dieser Funktion beinhalten auch die Höhe und die Halbwertsbreite dieses Reflexes. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung [51]:

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta\Theta \cos\Theta} \quad (4.15)$$

kann aus der Halbwertsbreite $\Delta\Theta$ und aus der Lage des Reflexes 2Θ sowie der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung auf die Größe der kohärent streuenden

Bereiche, und damit für polykristalline Materialien auf Streuquerschnitt D der Kristallite geschlossen werden, die der Streubedingung $\vec{q} = \vec{k}_{in} - \vec{k}_{out}$ dieses Reflexes genügen. Für annähernd sphärische Kristallite ist dies der Kristallitdurchmesser. $K \approx 0.9$ ist dabei eine Konstante.

Aus den unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen gegenüber der JCPDS-Datei lässt sich die tendenziell die Vorzugsorientierung senkrecht zur Substratoberfläche angeben. Mit einem Texturfaktor wie in Gleichung (4.16) [93]

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{1/N \cdot \sum_N [I(hkl)/I_0(hkl)]} \quad (4.16)$$

kann auch der Grad der Texturierung angegeben werden. N läuft über die vorhandenen Reflexe. Je größer dieser Faktor, desto besser ist die Vorzugsorientierung ausgeprägt. Für eine (100)-Einkristall-Schicht auf dem Substrat würde sich $TC(100)=1$ ergeben.

Um nicht für jede Ebene einen Wert angeben zu müssen, wird in der Literatur eine Art Standardabweichung [93]

$$\sigma = \left[\frac{1}{N} \sum_N \{TC(hkl) - \langle TC \rangle\}^2 \right]^{1/2} \quad (4.17)$$

angegeben. $\langle TC \rangle$ stellt den Mittelwert der Texturkoeffizienten über alle berücksichtigten Reflexe N dar und ist gemäß der Definition (4.16) gleich 1. Der maximal auftretende Wert $\sigma_{max} = \sqrt{N-1}$ zeigt, dass diese Angabe sehr abhängig von der Anzahl der gemessenen Reflexe und damit vom Messbereich ist. Um hier eine pragmatische Lösung zur Herstellung der Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Messungen zu erhalten, wurde in dieser Arbeit die auf 1 normierte Größe

$$TG = \frac{\sigma}{\sqrt{N-1}} \quad (4.18)$$

als Texturgrad (TG) definiert, der den prozentualen Grad der Vorzugsorientierung beschreibt, unabhängig davon welche kristallographische Orientierung im Detail bevorzugt wird.

4.2.5.2 Röntgenreflektometrie (XRR)

Der Brechungsindex für Röntgenstrahlung liegt für die meisten Materialien nahe bei 1, allerdings ist er niedriger als 1. Dadurch tritt nach Snellius die Totalreflexion erst für extrem hohe Einfallswinkel, gerechnet von Lot auf die Oberfläche, auf. Gerechnet von der Probenoberfläche aus, bedeutet dies, dass für Einstrahlwinkel, unter 0.5° Totalreflexion auftritt. Da hierbei die elektromagnetische Feldstärke exponentiell mit der Entfernung von der Grenzfläche abklingt treten nur sehr geringe Eintrittstiefen (2-5 nm) bei Totalreflexion auf. Die gestreute elektromagnetische Welle besitzt also hauptsächlich Informationen aus den oberflächennahen Schichten [5]. Aus dem kritischen Winkel, bei dem Totalreflexion stattfindet, kann so – zumindest für die

oberflächennahen Bereiche des Materials – die Dichte ρ der Schicht bestimmt werden. Dies ergibt sich aus dem Zusammenhang von Brechungsindex $r = 1 - \delta - i\beta$ und der elektronischen Zustandsdichte des betrachteten Materials.

In Abwesenheit von Absorption (Imaginärteil) ergibt sich eine Stufe, bei endlichen Extinktionskoeffizienten s-förmige Kurven, deren oberer Flächenanteil die Absorption der Schicht wiedergibt. Details dazu sind in Anhang A.7 zu finden.

Der Bereich oberhalb des kritischen Winkels birgt Informationen über die Schicht, wenn mehr als 2 Materialien beteiligt sind. Gleiche Materialien mit unterschiedlicher Dichte verhalten sich dann wie zwei verschiedene Materialien. Es treten Interferenzmaxima auf, aus denen man mit Hilfe der Röntgendiffraktion des Bulk-Materials und einem guten Fit-Programm Informationen über den Schichtaufbau wie Dichte und Rauigkeit von Teil-Schichten erfahren kann. Besonders wichtig ist dies wenn die Beschichtung senkrecht zur Oberfläche inhomogen aufgewachsen ist. In diesem Fall teilt man die Schicht in virtuelle Einzelschichten ein und verfeinert diese, bis keine Verbesserung der Anpassung der gemessenen Kurve mehr erreicht werden kann.

Nachteil dieser Methode ist die geringe Eindringtiefe und damit die maximale Gesamtdicke der untersuchten Schichten von lediglich bis zu 250 nm. Die untere Grenze der Schichtdicke liegt bei 0.5 bis 5 nm, je nach Schichtqualität. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt für die Oberflächendichte $\pm 1-2\%$, für die Rauigkeit $\pm 0.5-1\%$ und die Dicke $\pm 3\%$.

Die hier benutzten Geräte waren einerseits ein Siemens D500 Diffraktometer mit einem Zusatz für die Röntgenreflektometrie, andererseits ein Philips X'Pert MRD.

4.2.5.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Wie eingangs erwähnt, nutzt man bei der Transmissionselektronenmikroskopie die Wellennatur beschleunigter Elektronen mit ca. 100-1000 keV kinetischer Energie aus [5, S340ff]. Nach der de-Broglie Beziehung haben diese Elektronen eine Wellenlänge von 1 bis 4 pm. Heute werden, v.a. bedingt durch die noch vorhandenen Linsenfehler der elektromagnetischen Linsen, Auflösungen im 100 pm-Bereich erzielt [94, S.103].

Mit Hilfe einer Objektivlinse wird direkt nach Durchgang des Elektronenstrahls durch die Probe ein ca. 50-fach vergrößertes Bild erzeugt. In der Fokusebene dieser Linse werden mit Hilfe einer Aperturblende drei verschiedene Abbildungsmodi realisiert. Im Hellfeldkontrast wird nur der Primärstrahl (Beugung nullter Ordnung) durchgelassen alle anderen Beugungsordnungen dagegen werden ausgeblendet. Im Dunkelfeldkontrast dagegen wird nur eine Beugungsordnung ungleich dem nullten Reflex durchgelassen. Bei beiden vorgenannten Methoden erhält man einen reinen Amplitudenkontrast. Der Kontrast entsteht dadurch, dass Bereiche, in denen die Bragg-Bedingung erfüllt ist, aus dem Primärstrahl gebeugt werden. Man kann also aus der Intensität auf die Lage der Korngrenze schließen, im Hellfeldkontrast sind helle Stellen identisch mit Korngrenzen (es wird mehr Intensität weggebeugt), im Dunkelfeld trifft das für dunkle Stellen zu.

Nutzt man mehrere gebeugte Strahlen zur Bilderzeugung arbeitet man im dritten, dem Phasenkontrast-Modus. Dies wird zur Aufklärung der atomaren Strukturen in Korn- und Phasengrenzen mittels hoch auflösenden Mikroskopen (HRTEM) benutzt.

Um die Probe für die Elektronen transparent zu machen wurden zwei gleichartige Teilstücke mit Epoxydharz wie ein Sandwich mit den Schichten gegeneinander verklebt. Hieraus wurde mit einem Ultraschallbohrer parallel zur Schichtoberfläche ein Kern herausgeschnitten, der mit einem Metallring stabilisiert wurde. Anschließend wurde dieser in Scheiben geschnitten und zunächst mechanisch auf eine Dicke von ca. 100 μm ausgedünnt. Mittels einer Ionenmühle wurde die rotierende Probe unter flachem Winkel ($\angle \leq 12^\circ$) abgeätzt. Die Probe hat nun ein Loch in der Klebstoffbrücke. Ihre Dicke nimmt keilförmig vom Substrat zur Schichtoberfläche hin ab.

Für die Untersuchungen wurde ein hoch auflösendes TEM (HR-TEM, Philips CM 200 FEG) benutzt.

Neben dem Bild gebenden Modus kann der Elektronenstrahl stark fokussiert ($d_f \approx 7\text{nm}$) und die aus diesem Probenvolumen kommende charakteristische Röntgenbremsstrahlung zur lokalen chemischen Analyse genutzt werden. Dieses Verfahren wird, je nach Detektion, als Energy Dispersive X-ray Analysis / Spectroscopy (EDX/EDS) oder Wavelength Dispersive X-ray Analysis / Spectroscopy (WDX/WDS) bezeichnet.

4.2.5.4 Sekundär-Neutralteilchen-Massen-Spektroskopie (SNMS)

Für einige wenige Proben wurde am Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik (ifos) in Kaiserslautern die Methode der Sekundär-Neutralteilchen-Massen-Spektroskopie verwendet, um die vertikale Zusammensetzung der Schichten zu bestimmen.

Um Aufladungen des dielektrischen Substrats zu vermeiden, wurde die Probe im hochfrequenten Modus abwechselnd mit Ar^+ -Ionen und Elektronen beschossen. Die Ar^+ -Ionen tragen dabei in einem Bereich von 3 mm Durchmesser das Schichtmaterial lagenweise ab. Die austretenden Teilchen sind zum großen Teil nicht geladen und werden anschließend in einer Plasma-Entladung ionisiert. Gleichzeitig mit dem Abtrag werden eine Reihe vorab definierter Massen (m/e) durch ein Quadrupol-Massenspektrometer zeitaufgelöst analysiert. Die gemessenen Intensitäten sind, bezogen auf die gesamt vorkommenden Spezies ein Maß für die Elementkonzentrationen in der Schicht. Deshalb ist es sehr wichtig alle möglichen vorkommenden Elemente zu untersuchen. Schon durch geringfügige Kontaminationen der Probe und der Probenkammer mit kohlenstoffhaltigen Materialien können Artefakte im Massenspektrum entstehen. Kohlwasserstoff-Verbindungen können zu einem hohen Untergrund der untersuchten Masse in Tiefen-Bereichen der Probe führen, in denen das untersuchte Element gar nicht vorkommen sollte. Durch geeignete Subtraktion dieses Untergrundes können ansonsten nicht sichtbare Details zutage treten.

Bei Kenntnis der Gesamtschichtdicke kann die Zeitachse, unter der Annahme konstanter Abtragraten, auf eine Ortsachse senkrecht zur Probenoberfläche abgebildet werden. Auf diese Weise ließe sich theoretisch eine vertikale Auflösung der Elementkonzentrationen von kleiner 1 nm erreichen. Auf die tatsächlich erreichte Auflösung wirkt sich der endliche Kraterdurchmesser aus. Einerseits ist die gemessene Elementkonzentration immer eine über diesen Ausschnitt gemittelte Konzentration. Andererseits wird, da ein kegelförmiger Krater entsteht, mit der ersten Detektion des Substratmaterials noch immer Schichtmaterial abgetragen. Somit kann der Übergang Schicht-Substrat, dessen genaue Bestimmung wichtig für die richtige Umrechnung von Zeit auf Ortsachse ist, nur auf einige Nanometer genau bestimmt werden. Auf die gesamte Abtragtiefe betrachtet ist die gemessene Konzentration der Elemente immer eine gemäß der Abtragcharakteristik gewichtete Mittelung der Konzentrationen der aktuellen Lage und der höher gelegenen Lagen.

5 Ergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sind nach dem folgenden Schema dargelegt. Zuerst werden die Eigenschaften des Sols selbst diskutiert, deren Auswirkungen auf die Schichteigenschaften anhand von Mehrfach-Beschichtungen untersucht wurden. Anschließend werden verschiedene Aspekte von konventionellen (d.h. im Ofen ausgebildeten) Einzelschichten anhand ihrer strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften bewertet. Nach eben diesem Schema werden dann diese Aspekte auch für Mehrfach-Beschichtungen dargelegt. Für einzelne Fragestellungen wird auch mal von diesem Schema abgewichen. Wenn sich keine wichtige Aussage aus der Präsentation der Daten ergibt, wird dieser Punkt nicht dargestellt.

In den daran anschließenden Kapiteln werden wichtige Aspekte von Einzel- und Mehrfach-Beschichtungen die mit den unkonventionellen Methoden der Laser-Ausbildung und der Gasflammen-Behandlung hergestellt wurden, untersucht.

5.1 Eigenschaften der verwendeten Sole

5.1.1 Stabilität und Viskosität des Sols

Es wurde vorwiegend mit dem modifizierten Rezept von Takahashi [65] gearbeitet. Eine Versuchsreihe mit variablem Anteil des Stabilisators Diethanolamin (DEA) relativ zum Zinkanteil in der Lösung ergab ein Prozessfenster von $DEA/Zn = 0.8$ bis 2.0 , in dem die Lösung über lange Zeit stabil blieb. Außerhalb dieses Prozessfensters ergaben sich weiße Ausfällungen nach relativ kurzer Zeit (1 h bis 24 h). Sämtliche Lösungen waren 0.1 mol/l konzentriert mit einer Aluminium-Dotierung von 0.6 at\% . Die kinematische Viskosität der Beschichtungs-Lösungen ist in Bild 5.1 aufgetragen. Es ergibt sich eine Änderung von ca. 6% in der kinematischen Viskosität über das Prozessfenster hinweg.

Die Dichte des Sols ist über das Prozessfenster praktisch konstant, weshalb kinematische Viskosität und dynamische Viskosität einen ähnlichen Verlauf haben.

In Tabelle 5.1 sind die Viskositäten von Isopropanol und einigen Stabilisatoren aufgeführt. Hieraus ersieht man, dass der Hauptteil der Viskositäts-erhöhung der Lösung auf den DEA-Anteil zurückzuführen ist. Insofern hat eine 0.2 M -Lösung mit $DEA/Zn=1.0$ praktisch die gleiche Viskosität wie eine 0.1 M Lösung mit $DEA/Zn=2.0$.

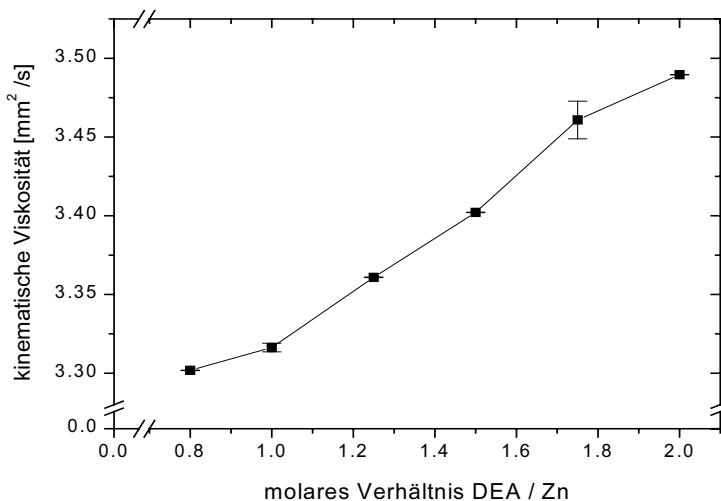


Bild 5.1: Kinematische Viskosität von $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O / 2PrOH$ in Abhängigkeit des Verhältnisses von Stabilisator DEA zu Zink-Atomen. Sämtliche Lösungen waren 0.1 mol/l konzentriert mit 0.6 at% Aluminium-Dotierung aus $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Tabelle 5.1: Viskositäten von 2-Propanol und verschiedenen Stabilisatoren [95]

Substanz	Chemische Formel	Dynamische Viskosität [mPa s]	Kinematische Viskosität [mm ² /s]	Bei T [°C]
2-Propanol	$(CH_3)_2CHOH$	2.038	2.596	25
DEA	$HN(C_2H_4OH)_2$	109.500 ¹	-	50
Milchsäure ^J	$CH_3CH(OH)COOH$	22.164	18.706	20
Ethylenglykol	$HO-(CH_2)_2-OH$	16.100	-	25

Zur Bildung eines ausgeheizten Films mit der beobachteten Schichtdicke, benötigt man für eine definierte Fläche eine maximale Menge an Zinkoxid. Mit Hilfe der Konzentration des Sols und der Annahme, dass kein Lösungsmittel verfliegt, kann man daraus eine maximale Gel-Film-Dicke d_{max} berechnen. Nach Gleichung (3.6) ist für alle Gel-Film-Dicken kleiner d_{max} die Konstante $Ca < 10^{-3}$. Somit ist die Gleichung anwendbar.

Linearisiert man die Daten in Bild 5.1, werden über den Bereich von 0.05 mol/l zu 0.5 mol/l Stabilisator-Konzentration lediglich 22 % Änderung der dynamischen

¹ Für Raumtemperatur ist ein noch höherer Wert zu vermuten.

^J Wert Gültig für Milchsäure in wässriger Lösung mit 80% Konzentration

Viskosität erwartet, und damit gemäß Gleichung (3.6) nur 14 % Änderung in der Gel-Film-Dicke, unabhängig vom konkreten Wert der Oberflächenspannung γ_{FD} . Diese Linearisierung stellt zudem noch den „worst case“ dar. Vermutlich folgen die Daten in Bild 5.1 einer s-förmigen Kurve, die in beide Richtungen in die Sättigung geht. Über die beobachtete Variation der kinematischen Viskosität, ändert sich die Gel-Film-Dicke lediglich um 4%.

5.1.2 Beschichtungseigenschaften des Sols

Die Beschichtungseigenschaften des Sols sind anhand von 5-fach-Beschichtungen untersucht worden. Da diese Eigenschaften in Abhängigkeit des Sols untersucht wurden, werden im Vorgriff auf die Mehrfach-Beschichtung in Kapitel 5.3 an dieser Stelle schon einige Ergebnisse präsentiert.

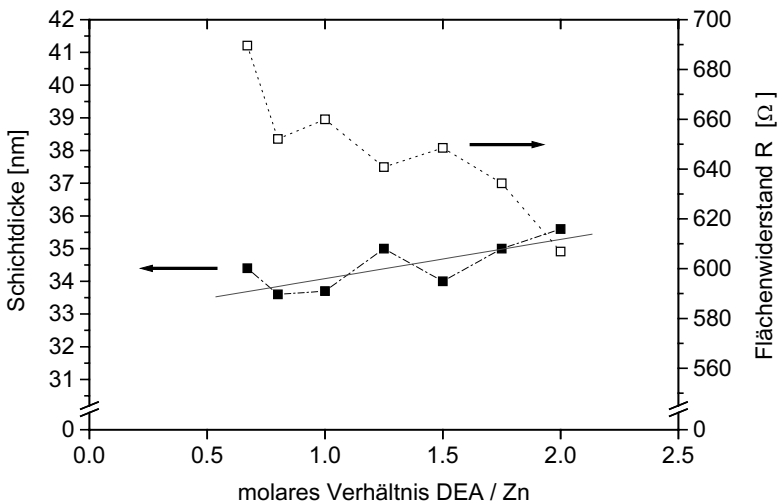


Bild 5.2: Variation der Schichtdicke und des Flächenwiderstandes in Abhängigkeit des Verhältnis DEA/Zn. Der Fehler der Schichtdicke liegt bei ± 1.5 nm, der Fehler für den Flächenwiderstand entspricht etwa der Symbolgröße.

Ein wichtiger Parameter ist die erzielte Schichtdicke bei konstanter Ziehgeschwindigkeit von 1 mm/s und einer Ausbildungszeit von 3 Minuten bei einer Sinter-Temperatur von 550 °C. Sämtliche Substrate wurden 5-mal mit den gleichen Parametern beschichtet und gebrannt. Anschließend wurden die Schichten bei 400 °C für 2h unter Formiergasfluss getempert, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Die Schichtdicke steigt leicht mit der Konzentration von DEA an, wie eine lineare Anpassung an die Daten in Bild 5.2 zeigt. Hieraus ergibt sich eine Veränderung der Schichtdicke von 4 % über das

erwähnte Prozessfenster hinweg, wie aus den Viskositätsdaten schon für die Gel-Film-Dicke zu erwarten war. Die maximale Änderung beträgt aber 8 % der Schichtdicke. Sie setzt sich zusammen aus dem Anstieg der Schichtdicke und dem Fehler für die Schichtdicke selbst (± 1.5 nm).

Im gleichen Maße wie die Schichtdicke, ändert sich auch der Flächenwiderstand, allerdings in die gegensätzliche Richtung (-12%). Der resultierende spezifische Widerstand bleibt über den Bereich DEA/Zn=0.8 bis 2.0 praktisch unverändert ($\Delta\rho < 3\%$ vgl. Bild 5.3). Damit ist ein Einfluss des Stabilisators auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten nicht ausreichend nachweisbar, solange das DEA/Zn-Verhältnis im Prozessfenster bleibt. Der relativ hohe spezifische Widerstand für DEA/Zn=0.67 beruht vermutlich darauf, dass das Sol nicht stabil war. Bevor die Möglichkeit bestand, die Viskosität dieses Sols zu messen, hatte es schon einen Niederschlag gebildet.

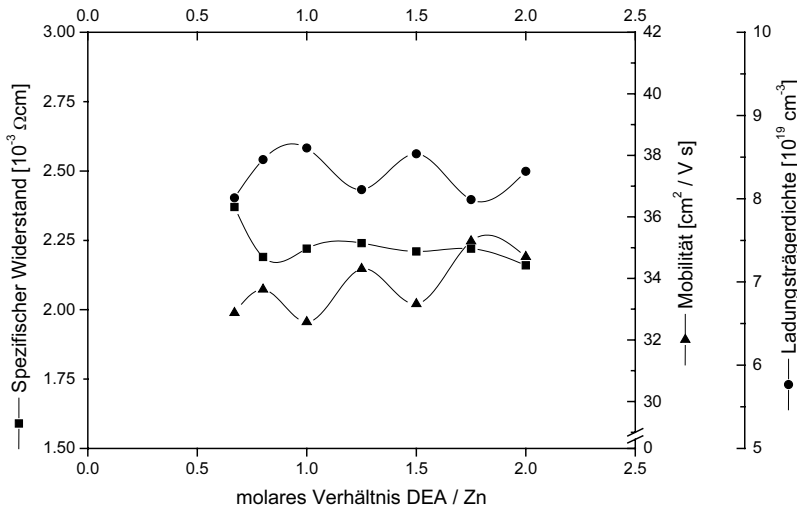


Bild 5.3: Spezifischer Widerstand, Mobilität und Ladungsträgerdichte von 5-fach-Schichten als Funktion der Konzentration des Stabilisators DEA.

Neben den Versuchen mit dem Rezept von Takahashi wurden verschiedene andere Stabilisatoren (Ethylenglykol, Acetylaceton) ausprobiert, die allerdings nicht den gewünschten Stabilisierungseffekt erzielten. Diese Lösungen trübten sich sehr schnell oder waren nicht zum Beschichten geeignet.

Weitere Versuche unter Verwendung des Rezeptes von Tang und Cameron [41] mit Milchsäure als Stabilisator, das von allen Publikationen die besten spezifischen Widerstände erreichen sollte, waren nicht erfolgreich in Bezug auf die Langzeitstabilität. In der Regel gab es schon innerhalb der ersten 24 Stunden nach

Herstellen des Sols einen Niederschlag. Eine Ursache dafür konnte nicht gefunden werden.

5.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Sol-Eigenschaften

Als erstes Zwischenergebnis kann man festhalten, dass die Änderungen der Schichtdicke mit der Viskosität, im Rahmen der Messgenauigkeit, den theoretisch vorhergesagten Änderungen entsprechen. Über die Viskosität des Sol lassen sich im Prozessfenster jedoch lediglich 10 %-Effekte bei einzelnen Eigenschaften erzielen. Betrachtet man die Gleichung (3.6), so ergeben sich mehr Möglichkeiten, die Schichteigenschaften zu verändern, indem man die Ziehgeschwindigkeit stark verändert.

5.2 Einfach-Schichten im konventionellen Ofen

5.2.1 Einfluss der Temperatur

In einer ersten Probenserie konnte festgestellt werden, dass die optimale Ausbildungstemperatur, in Bezug auf den niedrigsten spezifischen Widerstand, für Aluminium dotierte Zinkoxid-Einfach-Schichten nach dem Sol-Gel-Verfahren zwischen 500°C und 600°C liegt. Im Folgenden soll deshalb zunächst die Struktur und, daraus abgeleitet, die elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Einfach-Schichten untersucht und diskutiert werden.

5.2.1.1 Struktureigenschaften von Einfach-Schichten

Da während des Sol-Gel-Prozesses verschiedene Verbindungen der beteiligten Elemente bzw. verschiedene Phasen des gewünschten Materials zu verschiedenen Prozessschritten vorliegen, erscheint es sinnvoll, das Endprodukt mittels Strukturanalyse zu untersuchen. In Bild 5.4 sind die Röntgen-Beugungsspektren für verschiedene Ausbildungstemperaturen von Einzelschichten dargestellt. Es handelte sich um eine 0.47M Zn(OAc)₂-Lösung mit 0.6 at% Aluminium-Dotierung und einem Verhältnis DEA/Zn=1.0. Der Gel-Film wurde mit dem Tauchbeschichtungsverfahren bei einer konstanten Ziehgeschwindigkeit von 5 mm/s hergestellt. Die Schichten wurden 10 Minuten bei 110 °C getrocknet. Anschließend wurden sie im Umluftofen 30 Minuten bei der angegebenen Ausbildungstemperatur gesintert. Die Schichtdicke betrug 150-160 nm. Bis 700 °C zeigen alle vermessenen Proben die gleiche hexagonale Wurzit-Struktur der Zinkit-Phase (JCPDS File: 36-1451).

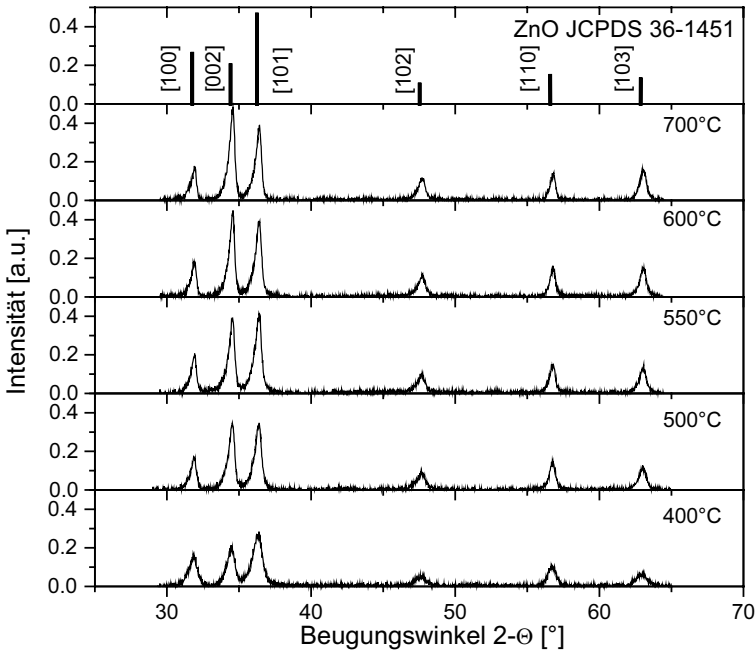


Bild 5.4: Röntgenbeugungs-Spektren von ZnO:Al-Einfach-Schichten, die bei verschiedenen Temperaturen gebrannt wurden. Der Untergrund ist schon abgezogen. Die Schichten wurden aus 0,47 mol/l und 0,6 at% Al bei DEA/Zn=1,0 mit 5mm/s tauchbeschichtet. Im Vergleich dazu ist das Zinkit-Pulverspektrum (JCPDS 36-1451) dargestellt.

Erhöht man die Sinter-Temperatur über die bisher dargestellten 700°C, so erhält man keine reine ZnO-Phase mehr. Dies liegt sicher auch zum Teil am hohen Dampfdruck des ZnO bei Temperaturen über 900°C. In Bild 5.5 ist dies anhand der Röntgenspektren von Einfach-Schichten dargestellt, die aus einem 0,2 mol/l-Sol mit 0,96 at% Al und DEA/Zn=1,0 hergestellt wurden. Die Ziehgeschwindigkeit beim Tauchbeschichten betrug 5mm/s. Bei 750°C existiert lediglich die ZnO-Phase. Bei 900°C erscheinen weitere Reflexe bei ca. 25° und ca. 49° Beugungswinkel, sowie eine linksseitige Schulter am (002)-Reflex, ein deutlicher Hinweis auf die Existenz einer weiteren Phase in der Schicht. Zudem nimmt die Gesamtintensität ab. Bei 1100°C Sinter-Temperatur liegt praktisch keine ZnO-Phase mehr vor. Die bei ZnO stärksten Reflexe (100), (002) und (101) sind ganz verschwunden, aus der Schulter des (002)-Reflexes bei 900°C hat sich der stärkste Reflex der neuen Kristallstruktur gebildet. Die neu entstandene Phase konnte anhand der JCPDS-Datei nicht identifiziert werden. Es muss jedoch davon

ausgegangen werden, dass es sich um eine Spinell-Art, ähnlich zu ZnAl_2O_4 oder eine Mischphase unter Einbeziehung des Siliziums aus dem verwendeten Kieselglas handelt.

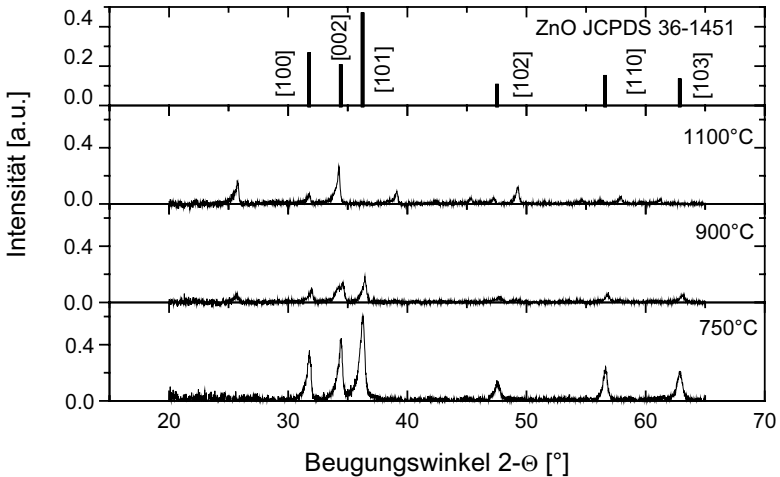


Bild 5.5: Röntgenbeugungs-Spektren von ZnO:Al-Einfach-Schichten, die bei hohen Temperaturen gebrannt wurden. Der Untergrund ist bereits abgezogen. Die Schichten wurden aus 0,2 mol/l Zn und 0,96 at% Al bei DEA/Zn=1,0 mit 5mm/s tauchbeschichtet. Die Phase, die sich ab 900°C herausbildet, konnte nicht identifiziert werden.

Aus der Halbwertsbreite der Beugungsmaxima und der Scherrer-Gleichung kann eine Aussage über die Größe der entstandenen Kristallite gemacht werden (Bild 5.6). Betrachtet man lediglich die ersten drei Reflexe, so zeigt sich, dass die größten Kristallite bei ca. 600°C ausgebildet werden.

Das Maximum lässt sich durch die Tatsache erklären, dass beim Sintern von Zinkoxid-Pulver zwar für hohe Temperaturen von 1100 °C auch sehr hohe Dichten erreicht werden können, die höchste Verdichtungsrate aber bei konstanter Sinterrate von 5 °C/min bei 700 °C liegt [51, S684]. Andererseits existiert beim Sol-Gel Prozess neben dem Kristallwachstum noch der konkurrierende Prozess der Keimbildung. Bei Sol-Gel-Schichten ist das Wachstum in die Richtung senkrecht zum Substrat auf ein Maximum beschränkt, das durch die Materialmenge im Gel-Film vorgegeben ist. Parallel zum Substrat können sich gleichzeitig mehrere Keime bilden, womit ein laterales Kristallitwachstum über eine bestimmte Größe hinaus durch die zufällige Kristallit-Orientierung stark eingeschränkt ist. Ebenso kann man aus der Sinterkurve von Rahaman [51, S684] erkennen, dass die Verdichtung erst ab ca. 500 °C einsetzt. Demnach ist für geringere Temperaturen auch nicht mit großen Kristalliten zu rechnen. In diesem Temperaturbereich findet wohl hauptsächlich Keimbildung und

Keimwachstum aus dem Gel statt, aber kein Sintern im Sinne des Materialtransportes durch Diffusionsprozesse.

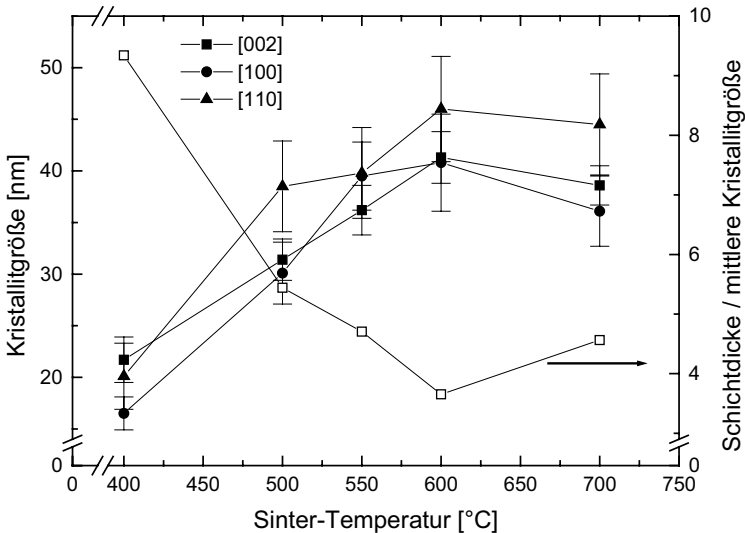


Bild 5.6: Kristallitgrößen bei verschiedenen Ausbildungs-Temperaturen. Die Kristallitgrößen sind aus den Halbwertsbreiten dreier Beugungsmaxima nach Scherrer berechnet. Auf der rechten Achse ist das Verhältnis Schichtdicke zur aus den 3 Orientierungen gemittelten Kristallitgröße aufgetragen.

Zudem entstehen für Sol-Gel-Schichten, die bei Temperaturen über 900 °C gebrannt werden, Strukturen, die noch nicht identifiziert wurden. Bei diesen Temperaturen liegt kein reines Zinkoxid mehr vor.

Vergleicht man die Kristallitgrößen mit den Dicken der aufgetragenen Schichten (Bild 5.6), so erkennt man, dass viele kleine Kristallite bei niedrigen Temperaturen entstanden sein müssen, während man für Temperaturen um 600 °C eine Vorstellung entwickelt, in der ca. 4 Kristallite gestapelt auf dem Substrat liegen sollten.

Aus den Röntgenspektren kann man zusätzlich die Textur ermitteln, die das Vorzugswachstum einer Schicht beschreibt. Hier wird auf die normierte Intensität zurückgegriffen und mit der JCPDS-DATABASE verglichen. In Bild 5.7 ist für Einfach-Schichten in Abhängigkeit der Sinter-Temperatur der nach Gleichung (4.18) berechnete Texturgrad, TG, aufgetragen. Der Wert TG=1 gibt vollständige Vorzugsorientierung für genau eine Kristallachse an. Bei N betrachteten Reflexen bedeutet TG=0, dass es sich um eine Verteilung der Intensitäten der Reflexe wie für ein Pulver handelt. Je größer die Sinter-Temperatur ist, desto stärker ist die

Vorzugsorientierung für (002) ausgeprägt. Vergleicht man den Eindruck, den man aus den Röntgenspektren erhält, mit der mehr bildgebenden Methode der Querschnittspräparation des Transmissionselektronenmikroskops (Bild 5.8), so findet man die Vermutungen bestätigt. Die aufgebrachte Schicht ist aus Kristalliten von ca. 40 nm Durchmesser aufgebaut. Die Schicht ist vermutlich sehr porös.

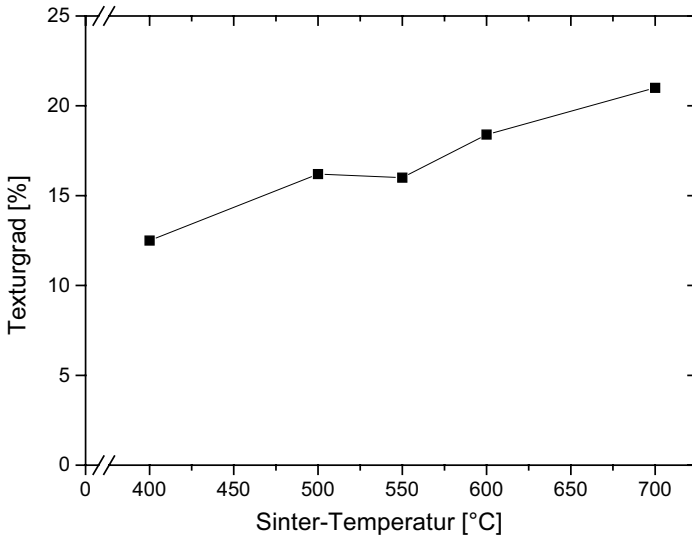


Bild 5.7: In Anlehnung an Kim [93] berechneter Texturgrad für den (002)-Reflex von Einfach-Schichten in Abhängigkeit der Sinter-Temperatur.

Die aus den optischen Messungen nach Abelès (vgl. 4.2.4.3) und Lorentz-Lorenz [92] gewonnene relative Dichte zeigt in Funktion der Sinter-Temperatur einen kontinuierlichen Anstieg auf 87 % bis 700 °C (vgl. Bild 5.9). Dieser Zusammenhang ist konträr zur anschaulichen Erklärung, dass größere Kristallite auch mehr Platz brauchen, da die Packungsdichte, bei Idealerweise kugelförmigen Kristalliten, durch 74 % für die hexagonal dichteste Kugelpackung gegeben ist. Allerdings handelt es sich nicht um die Stapelung von schon fertigen Kristalliten, sondern die Kristallite entstehen aus der Gel-Matrix nach vorhandenem Platz bis zum Nachbar. Auch sind die Kristallite nicht kugelförmig, sondern eher hexagonal strukturiert und können somit die vorhandenen Lücken zwischen zwei anderen Kristalliten idealerweise bis zu 100% ausfüllen.

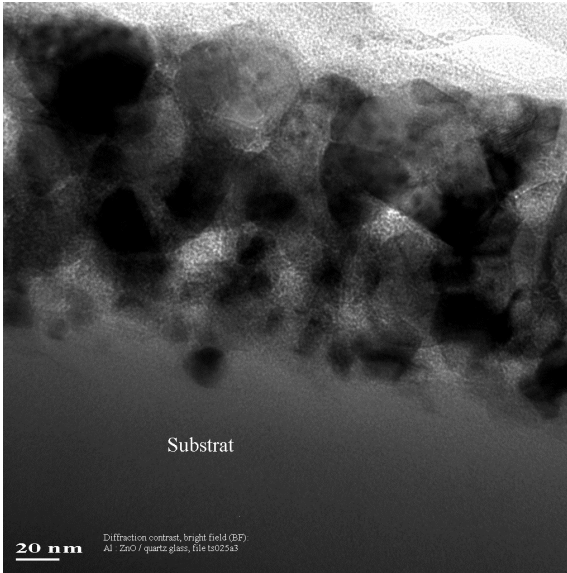


Bild 5.8: Querschnittspräparation einer Einfach-Schicht von ZnO:Al auf Kieselglas aus einer 0.47 Zn 0.6at% Al Lösung. Dip-Coating mit 5mm/s, 10 min 110 °C, 30 min 600 °C.

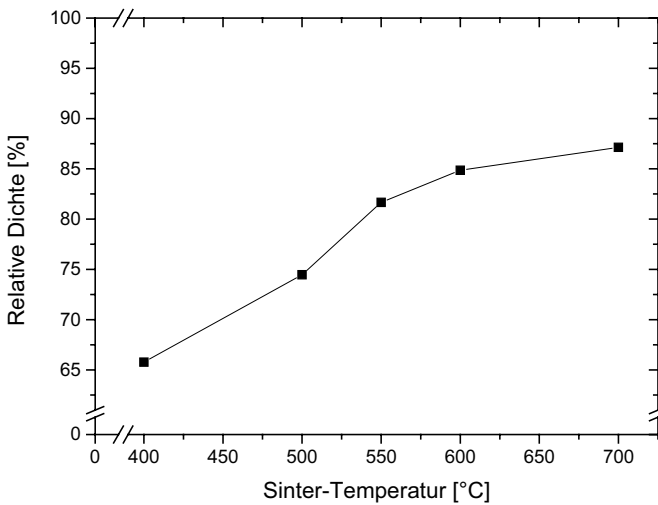


Bild 5.9: Relative Dichte, ermittelt aus dem Brechungsindex nach der Abelès-Methode und der Lorentz-Lorenz-Relation, gegen die Sinter-Temperatur

5.2.1.2 Elektrische Eigenschaften von Einfach-Schichten

In Bild 5.10 ist der spezifische Widerstand für Einzelschichten gegen die Sinter-Temperatur aufgetragen. Der spezifische Widerstand ist mit $25 \Omega\text{cm}$ allerdings für die meisten Anwendungen zu hoch. Werden die Schichten nach dem Ausbilden einer Temperaturbehandlung unter Vakuum ausgesetzt, so verbessert sich der spezifische Widerstand um Größenordnungen. Trotzdem bleibt das Minimum im spezifischen Widerstand bei $550\text{-}600^\circ\text{C}$ bestehen (Bild 5.11).

In beiden Beispielen wurde die Takahashi-Rezeptur verwendet, allerdings im ersten Fall mit 0.2M ($0.96\text{at}\%$ Al) Lösung, im zweiten Fall mit 0.47M ($0.6\text{at}\%$ Al) Lösung gearbeitet. Wie sich später zeigen wird, sind die beiden Kurven durchaus vergleichbar, da die Aluminium- oder die Sol-Konzentration sich bezüglich der Sinter-Temperatur nicht auf die Lage des Minimums auswirken, vielmehr aber auf den spezifischen Widerstand im Minimum.

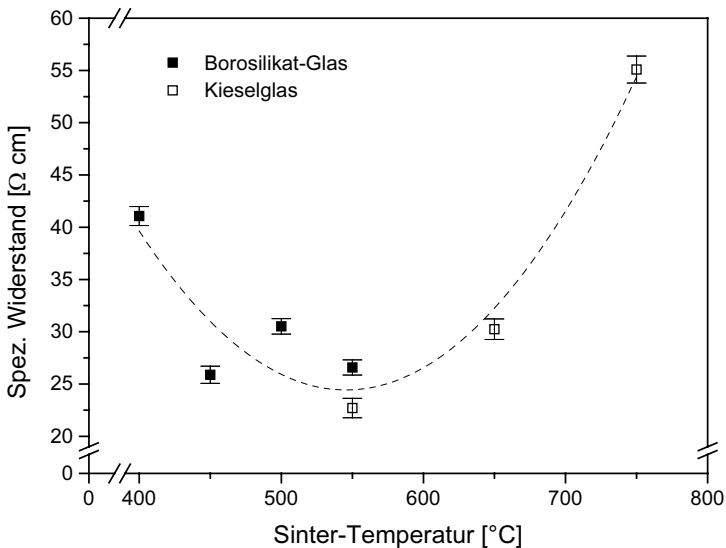


Bild 5.10: Spezifischer Widerstand (lineare 4-Punkt-Messung) von $\text{ZnO}:\text{Al}$ -Schichten ($0.96 \text{ at}\%$), hergestellt aus einer 0.2M $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ Lösung. Die Schichtdicke beträgt 65 bis 72 nm . Ausgefüllte Quadrate bezeichnen Schichten auf Borosilikatglas, leere Quadrate Schichten auf Kieselglas.

In Bild 5.11 ist der spezifische Widerstand derselben Proben aufgetragen, deren strukturelle Eigenschaften im vorangegangenen Kapitel diskutiert wurden. Aus der Vorstellung der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich, dass die Elektronen bei großen Kristalliten auch große freie Weglängen, also hohe Mobilitäten haben. Deshalb

verwundert es nicht, dass das Maximum der Kristallitgröße mit dem Minimum des spezifischen Widerstandes zusammenfällt.

Der Anstieg des spezifischen Widerstandes für Temperaturen über 600 °C kann aber auch mit die Bildung von kleinen Al_2O_3 -Kristalliten zu tun haben, die isolierend wirken, mit dem verwendeten Röntgengerät aber nicht nachgewiesen werden können [1, S.204]. Dies ist um so mehr in Betracht zu ziehen, als die Röntgenspektren für höhere Temperaturen ja eine neue Phase offenbaren.

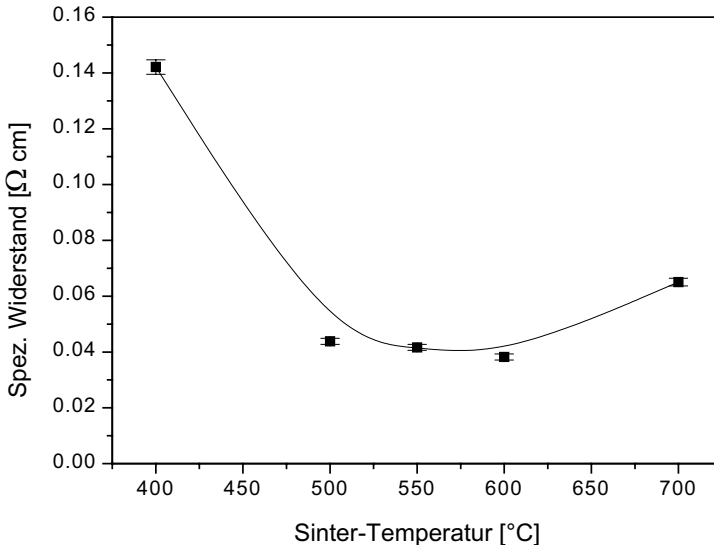


Bild 5.11: Spezifischer Widerstand (lineare 4-Punkt-Messung) von $\text{ZnO}:\text{Al}$ -Schichten (0,6 at%), nach Tempern unter Vakuum und Fluten mit Formiergas (90/10). Die Proben wurden aus einer 0,47M Lösung hergestellt. Die Schichtdicke der Proben lag bei 150 bis 160 nm. Der spezifische Widerstand vor der Vakuumbehandlung lag bei annähernd $1\Omega\text{cm}$.

Leider konnten an diesen Proben wegen des hohen spezifischen Widerstandes keine Hall-Messungen durchgeführt werden, Mobilität und Ladungsträgerdichte konnten also nicht bestimmt werden. Zudem konnte die Schichtdicke der Proben, die mit 900 und 1100°C gebrannt wurden nicht auf dem herkömmlichen Wege bestimmt werden, somit auch nicht ihr spezifischer Widerstand. Der Flächenwiderstand jedoch ist mit Faktor 3 bis 300 höher als der von der Probe, die mit 750°C gebrannt wurde. Von Leitfähigkeit im technischen Sinne kann da nicht mehr gesprochen werden.

5.2.1.3 Einfluss der Trocknungstemperatur auf die elektrischen Eigenschaften

Durch eine Vielzahl von Experimenten stellte sich heraus, dass die Temperatur beim Trocknungsvorgang unter konstanter Trocknungszeit von 10 Minuten lediglich 10%-Effekte in den elektrischen Eigenschaften erzielte, noch dazu mit Tendenz in Richtung geringerer Mobilität mit steigender Trocknungstemperatur. Die Ladungsträgerdichte erhöhte sich nur geringfügig mit der Trocknungstemperatur, woraus tendenziell ein Nettoanstieg des spezifischen Widerstandes mit der Trocknungstemperatur resultierte. Im weiteren Verlauf der Experimente wurde deshalb, v.a. bei Mehrfach-Beschichtungen, bei Raumtemperatur getrocknet.

5.2.2 Einfluss der Sinterzeit

Mit demselben Sol wie im vorangegangenen Kapitel 5.2.1 über den Einfluss der Temperatur wurde eine Reihe von Substraten beschichtet, die alle bei der gleichen Referenztemperatur von 550 °C, aber bei verschiedenen Zeiten ausgebildet wurden.

5.2.2.1 Struktur in Abhängigkeit der Sinterzeit

Anhand der Röntgenspektren (Bild 5.12) erkennt man zunächst keine auffällige Veränderung, bestenfalls die etwas stärkere Herausbildung des (002)-Reflexes von 30 Minuten zu 1 Stunde Sinterzeit.

Auch die Kristallitgrößen, ermittelt aus den Halbwertsbreiten der Reflexe für die verschiedenen Orientierungen, sind für die untersuchten Ausbildungszeiten recht konstant (Bild 5.13). Man kann davon ausgehen, dass die endgültige Kristallitgröße nach 30 Minuten Sinterzeit schon weitgehend erreicht ist. Der Quotient aus Schichtdicke und mittlerer Kristallitgröße lässt vermuten, dass eher im Bereich kurzer Ausbildungszeiten eine kleine Kennzahl erreicht wird. Das erscheint zunächst nicht plausibel. Betrachtet man aber nochmals die Daten von Rahaman [51], so sieht man, dass bei 550 °C mit einer linearen Schrumpfung von $\Delta L/L_0 \leq 0.02$ und einer Verdichtung von ca. 6% zu rechnen ist, wenn die Ausgangsdichte bei 0.52 liegt.

Da es sich bei Rahaman um Sintern mit konstanter Heizrate handelte, kann man aus der evaluierten Verdichtungsrate von $2.7 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ für ZnO-Pulver bei 550 °C nicht direkt auf die Verdichtung für lange Sinterzeiten von Sol-Gel Schichten schließen. In unserem Fall handelt es sich um isothermes Sintern, wobei im Wesentlichen der Diffusionskoeffizient eine Rolle spielen wird.

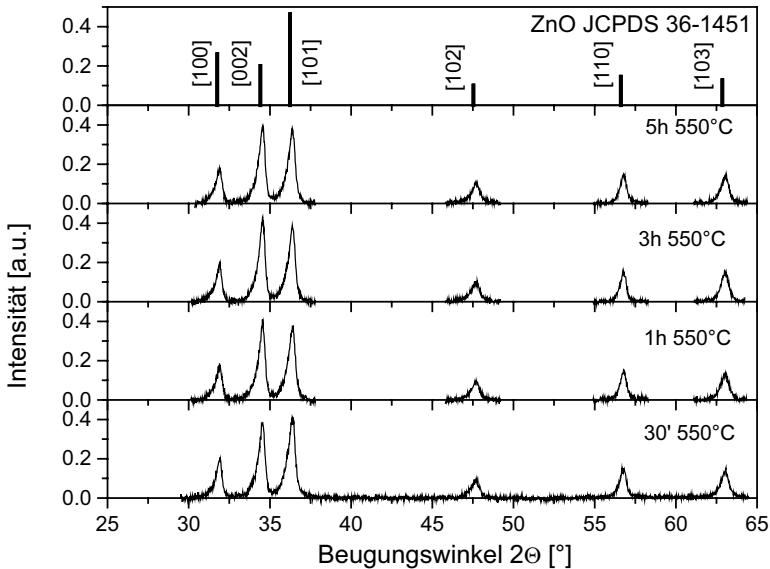


Bild 5.12: Röntgenspektren von ZnO:Al-Einfach-Schichten, hergestellt aus einer 0,47 M Lösung (0,6at% Al) bei konstanter Temperatur(550°C) und verschiedenen Ausbildungszeiten. Der Untergrund wurde abgezogen.

Andererseits ist im Vergleich mit dem Experiment von Rahaman für die Verdichtung von Schichten eine zusätzliche Energie aufzubringen. Diese ergibt sich aus der Fixierung der Kristallite an der Substratoberfläche und der damit verbundenen geringeren Mobilität der ZnO-Moleküle. Damit kann die laterale Schrumpfung nicht in dem Maße stattfinden, wie etwa die vertikale, da das Substrat eine Gegenkraft darstellt.

Betrachtet man die Röntgenspektren (Bild 5.12) genauer, sieht man, dass der (002)-Reflex praktisch keiner Änderung in der Intensität unterliegt. Dies sieht man noch besser an dem für den (002)-Reflex berechneten Texturgrad TG, der in Bild 5.14 gegen die Sinterzeit aufgetragen ist. Im Rahmen der Messgenauigkeit ergibt sich für Sinterzeiten größer 60 Minuten keine Änderung der Vorzugsorientierung. Verglichen mit der Änderung dieses Parameters aufgrund der Sinter-Temperatur (Bild 5.7) entspricht die Änderung von 30 auf 60 Minuten etwa $\Delta T=25$ K in der Sinter-Temperatur.

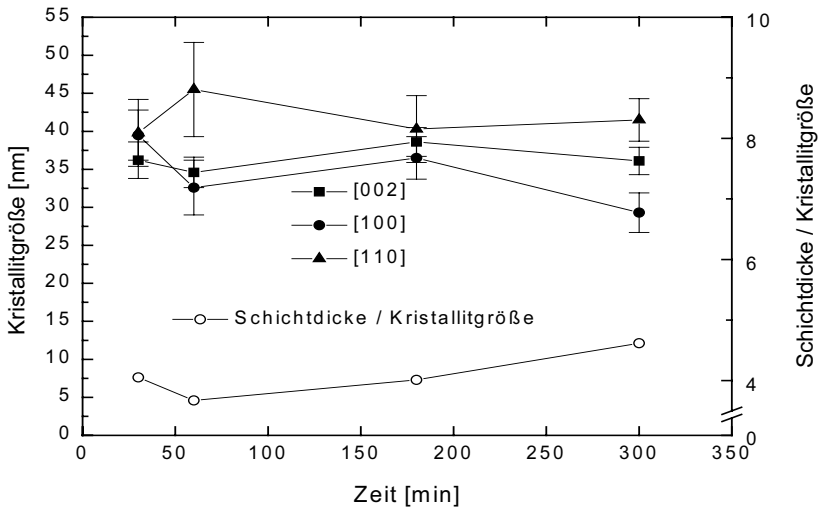


Bild 5.13: Aus den Röntgenspektren ermittelte Kristallitgrößen von ZnO:Al bei verschiedenen Ausbildungszeiten für 550°C. Auf der linken Achse ist das Verhältnis von Schichtdicke zu mittlerer Kristallitgröße aufgetragen.

Die nach Abelès und der Lorentz-Lorenz Relation optisch ermittelte relative Dichte (Bild 5.15) ist für alle Sinterzeiten recht konstant bei 83%. Sie liegt weit über dem Wert für die dichteste hexagonale Kugelpackung von 74%. Die Dichte von zufällig dicht gepackten Kugeln wird in [89] mit $\approx 60\%$ angegeben. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, dass es sich im Falle der Sol-Gel-Schichten nicht um gleichgroße Kristallite handelt. Es ist davon auszugehen, dass durch längere Sinterzeiten bei Einfach-Schichten auch keine signifikant höheren Dichten erreicht werden können. Zudem kann man schon hier herauslesen, dass es sich um Kristallite handeln sollte, die sich beim Wachsen optimal in den vorhandenen Platz, den die Nachbar-Kristallite bieten, einfügen.

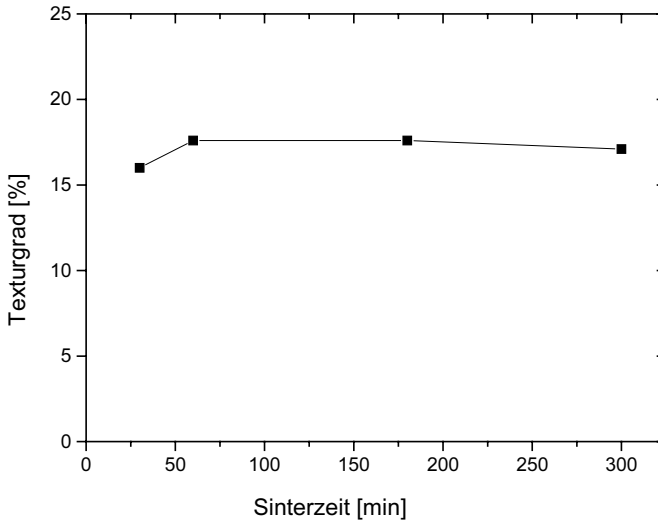


Bild 5.14: In Anlehnung an Kim [93] berechneter Texturgrad für den (002)-Reflex von Einfach-Schichten in Abhängigkeit der Sinterzeit.

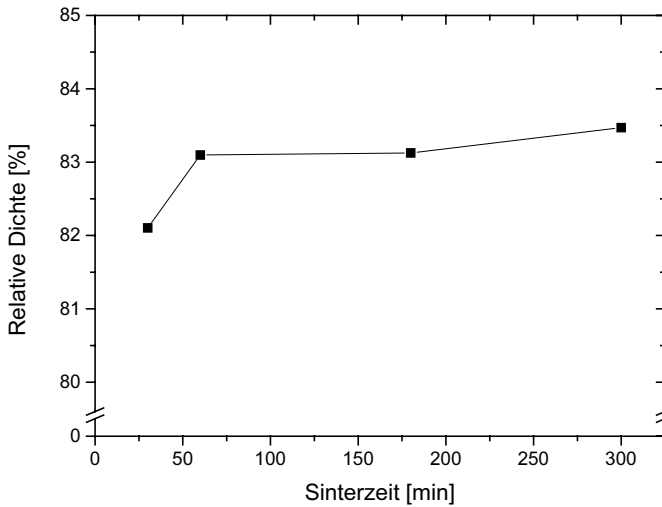


Bild 5.15: Einfluss der Sinterzeit auf die relative Dichte von Einfach-Schichten bei einer Sinter-Temperatur von 550°C

5.2.2.2 Elektrische Eigenschaften in Abhängigkeit der Sinterzeit

Der spezifische Widerstand zeigt in Abhängigkeit der Sinterzeit eine Verringerung um den Faktor 5-6 (Bild 5.16). Um die Ursache hierfür herauszufinden, wurden Hall-Messungen an den Schichten durchgeführt. In Bild 5.17 sind die Mobilität und die Ladungsträgerdichte gegen die Sinterzeit aufgetragen. Während die Mobilität um den Faktor 10 steigt, fällt die Ladungsträgerdichte um den Faktor 1.8. Die starke Erhöhung der Mobilität entsteht vermutlich v.a. aus der Vergrößerung der Kristallite bis zu einer Sinterzeit von 30 Minuten. Die Ladungsträgerdichte selbst verringert sich vermutlich durch das Ausheilen von Defekten (Sauerstoff-Fehlstellen) in den Kristalliten. Eine solche Verringerung der Ladungsträgerdichte würde eine weitere Erhöhung der Mobilität durch die geringere Anzahl von ionisierten Störstellen bewirken. Daneben kann aber die Tatsache, dass die freie Weglänge der Ladungsträger für kleine Sinterzeiten durch den Kristallitdurchmesser beschränkt wird, die Anzahl der gemessenen Ladungsträger stark verringern.

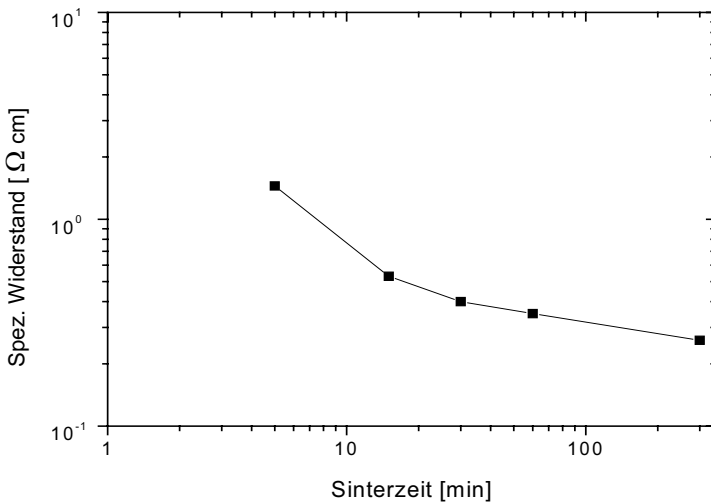


Bild 5.16: Spezifischer Widerstand von ZnO:Al (0.6at%)-Schichten für verschiedene Sinterzeiten. Die Proben wurden aus einer 0.47 M Lösung mit 5 mm/s Ziehgeschwindigkeit und 10 min 110 °C, x min 550 °C hergestellt, bei 30 min 400 °C unter Vakuum getempert und mit Formiergas 90/10 geflutet.

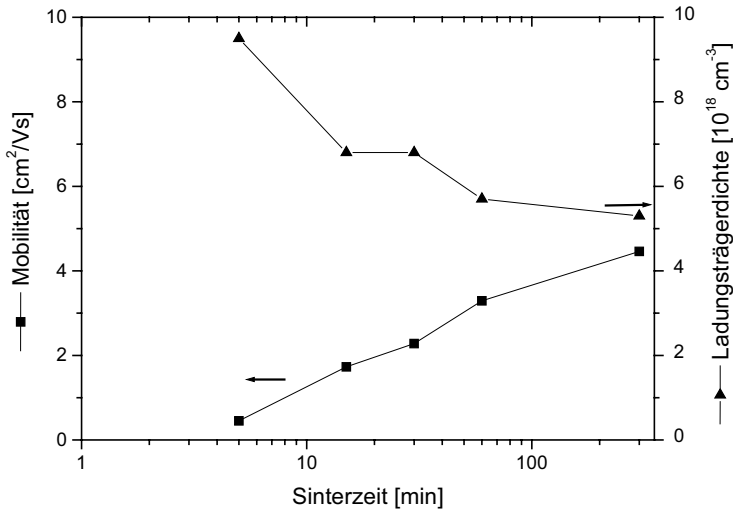


Bild 5.17: Mobilität und Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der Sinterzeit für die Einfach-Schichten aus Bild 5.16.

5.2.3 Einfluss von Vakuum- oder Formiergas-Nachbehandlung

Bei der Nachbehandlung der Proben unter Vakuum oder Formiergas wurde generell unterhalb der Ausheiztemperatur gearbeitet. Dadurch vermeidet man zusätzliche Sinterung, sowie bei Verwendung von reduzierenden Gasen (Formiergas), die vollständige Reduktion der Schicht zum Metall.

5.2.3.1 Strukturelle Eigenschaften

Anhand von Röntgendaten konnte keine Veränderung der Kristallitgröße oder der Textur von Einfach-Schichten festgestellt werden. Dies ist aufgrund der zuvor dargestellten Ergebnisse zur Sinterzeit auch nicht zu erwarten. Eine Veränderung der Schichtdicke durch eine Vakuum- bzw. Formiergasbehandlung wurde ebenfalls nicht festgestellt.

5.2.3.2 Elektrische Eigenschaften

Den größten Effekt hatte die Nachbehandlung auf die elektrischen Eigenschaften. Dazu wurden eine Reihe Proben aus demselben Sol (0.5 M Zn, 0.6 at% Al) bei 5 mm/s tauchbeschichtet. Nachdem alle Proben 30 min bei 550°C gebrannt wurden, wurden sie einzeln im Vakuum-Ofen 30 min bei der angegebenen Temperatur nachbehandelt. In Bild 5.18 ist die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Temperatur des Vakuum-Ofens aufgetragen. Die großen Fehlerbalken in der Temperaturangabe ergeben

sich durch die Überschinger des Rohrofens. Man erkennt trotzdem ein deutliches Minimum im spezifischen Widerstand bei 400°C.

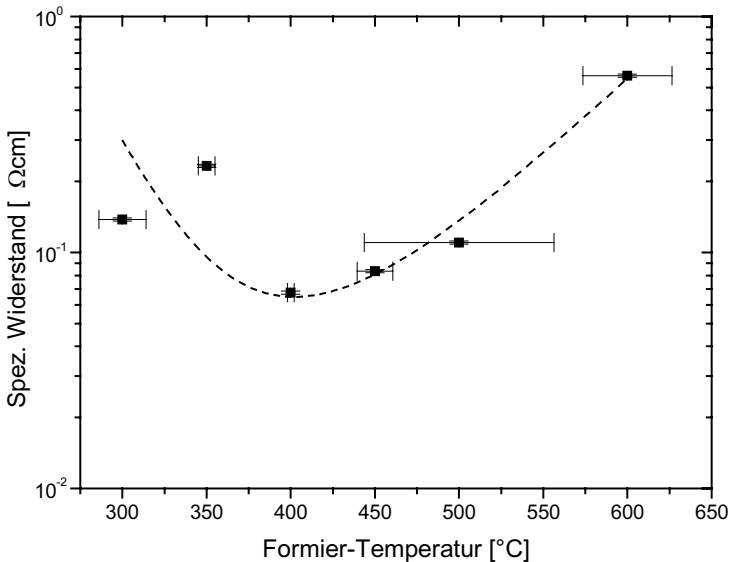


Bild 5.18: Einfluss der Temperatur beim Nachbehandeln der Proben unter Vakuum. Sämtliche Proben sind gleichzeitig aus demselben 0.5 M Sol (0.6 at% Al) bei 5 mm/s tauchbeschichtet. Nachdem alle Proben 30 min 550°C gesehen haben, wurden sie einzeln im Vakuum-Ofen 30 min bei der angegebenen Temperatur nachbehandelt.

Wichtiger jedoch ist die Tatsache, dass sich der spezifische Widerstand durch die Nachbehandlung unter Vakuum von anfangs 900 Ωcm um den Faktor 10^4 verringert hat.

Variiert man die Zeit im Ofen (30-300 min), so erhält man nahezu konstante spezifische Widerstände mit einem tendenziellen Minimum bei niedrigen Zeiten (30-60 min, nicht dargestellt).

Benutzt man statt Vakuum während der Nachbehandlungsphase eine Mischung aus Stickstoff und Wasserstoff (Formiergas), so ist zusätzlich noch eine Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom Durchfluss des Gases zu erkennen (Bild 5.19). Dazu wurden zwei Serien aus einem 0.2 M Sol (0.6 at% Al) hergestellt, die beide 10 Minuten bei 110°C vorgetrocknet wurden. Die erste Serie wurde 30 min bei 550°C, die zweite bei 600°C gebrannt. Für jeden Formiergasfluss wurde aus jeder Serie je eine Probe nachbehandelt. Es ist ein deutliches Minimum im spezifischen Widerstand bei einem Formiergasfluss von 200-250 l/h zu erkennen. Der Anstieg des spezifischen

Widerstandes für höhere Flüsse ist durch die reduzierende Wirkung des Formiergases zurückzuführen. Bei sehr hohen Flüssen werden die Proben schwarz, es wird elementares Zink gebildet. Bei 200 l/h ist der Fluss optimal, um die an den Kristallit-Oberflächen sitzenden Sauerstoff-Ionen zu reduzieren und damit die Potentialbarrieren zu verringern [89].

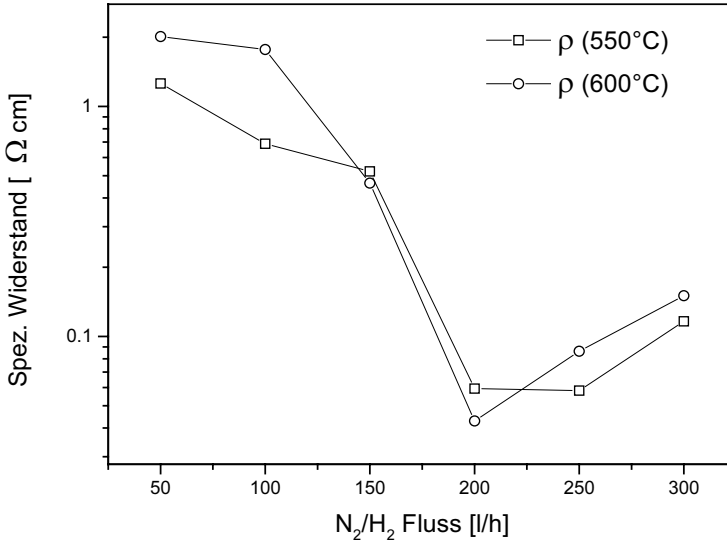


Bild 5.19: Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom Fluss des Formiergases (N₂/H₂ 95/5) bei der Nachbehandlung. Die Proben wurden aus einem 0,2 M Sol (0,6 at% Al) bei 5 mm/s tauchbeschichtet und 30 min bei 550°C (Quadrate), bzw. 600°C (Kreise) ausgeheizt. Die Proben wurden 30 min bei 400°C mit den angegebenen Formiergas-Flüssen nachbehandelt.

5.2.4 Einfluss der Dotierung (Konzentration, Element)

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für zwei Dotierungen von Zinkoxid, nämlich für Indium und Aluminium vorgestellt. Dazu wurden 3 Serien von Einfachschichten mit variabler Konzentration des Dotierstoffes hergestellt. Die Konzentration des Sols mit Aluminiumdotierung betrug 0,5 mol/l, die des Sols mit Indiumdotierung 0,2 mol/l. Beide Serien wurden mit 5 mm/s tauchbeschichtet und 15 Minuten bei 110°C getrocknet. Die zwei Al-Serien wurden je 30 Minuten bei 550°C bzw. bei 600°C, die In-Serie wurde 30 Minuten bei 550°C im Ofen ausgeheizt. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit wurden alle 3 Serien jeweils 30 Minuten bei 400°C im Vakuum-Ofen nachbehandelt und nach Abkühlen auf ca. 140°C mit Formiergas geflутet.

5.2.4.1 Abhängigkeit der strukturellen Eigenschaften von der Dotierung

Die Schichtdicken der ZnO:Al-Schichten bei 550°C liegen zwischen 155 ± 3 und 188 ± 11 nm, während die Schichtdicken der ZnO:In-Schichten bei 550°C zwischen 41 ± 1 und 62 ± 5 nm betragen.

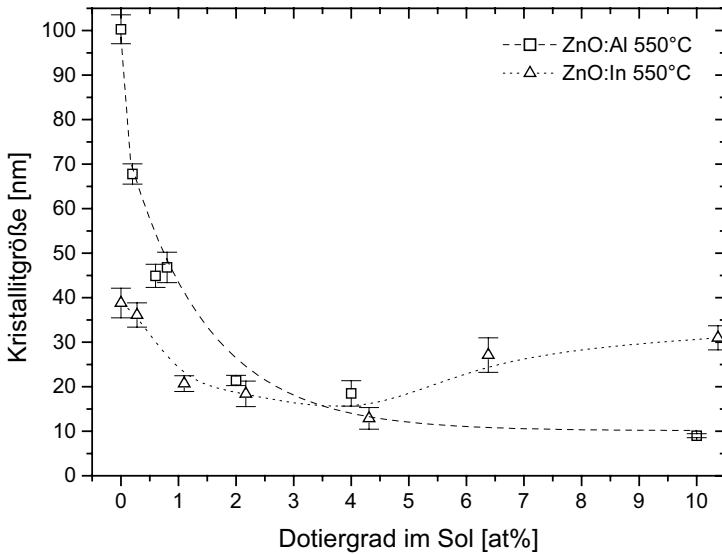


Bild 5.20: Kristallitgröße aus dem (002)-Reflex für Einfach-Schichten in Abhängigkeit der Dotierung im Sol. Die AZO-Schichten sind zwischen 155 und 188 nm dick, die IZO-Schichten zwischen 41 und 62 nm

In Bild 5.20 ist die Kristallitgröße von Einfach-Schichten gegen den Anteil Aluminium bzw. Indium im Sol aufgetragen. Mit steigender Aluminium-Dotierung fällt die Kristallitgröße, bestimmt aus dem (002)-Reflex, sehr schnell ab. Für andere Kristallorientierungen verhält sich die Kristallitgröße analog. Aluminium wirkt hier als Wachstumshemmer für Zinkoxid-Kristallite, entweder als im Gel-Film vorhandene Keime oder als Hülle um die Kristallite, die ein weiteres Aufwachsen von ZnO verhindern. Insofern scheint es nicht verwunderlich, dass die Schichtdicken um 170 nm schwanken, da die Stapelung der Kristallite zufällig ist und somit der Füllgrad schwankt.

Entsprechend der geringeren Kristallitgröße nimmt der Texturgrad zunächst sehr stark und dann langsam auslaufend mit steigender Dotierung ab (Bild 5.21). Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die heterogene Nukleation am Substrat die Bildung orientierter Kristalle bevorzugt, während bei homogener Nukleation tief im Gel-Film die Orientierung beliebig ist. Je kleiner die Kristallite sind, desto weniger Gewicht

haben die an der Substratoberfläche gebundenen orientierten Kristallite in der Röntgen-Statistik.

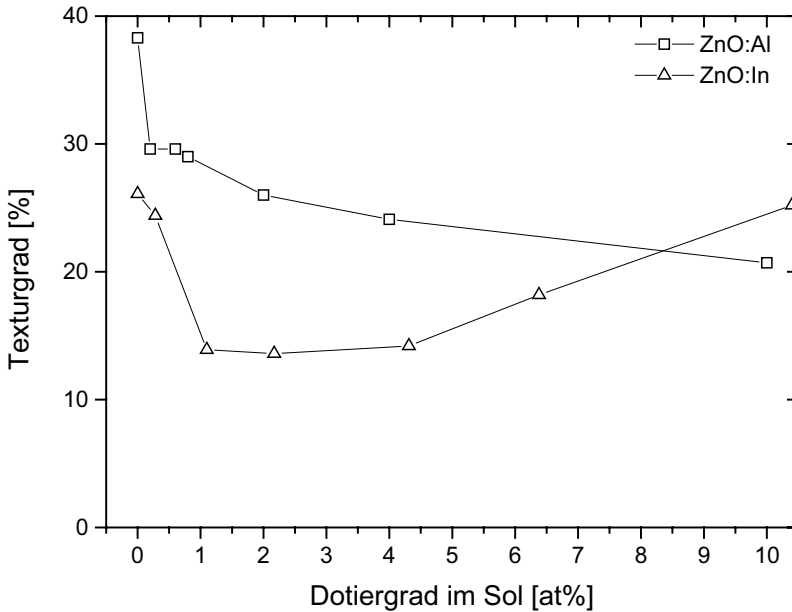


Bild 5.21: Texturgrad von Einfach-Schichten in Abhängigkeit der Konzentration der Dotierstoffe Aluminium und Indium im Sol.

Die aus dem (002)-Reflex bestimmte Kristallitgröße (Bild 5.20) zeigt für niedrige Indotierungen ein zu den Al-Dotierungen analoges Verhalten. Im Gegensatz zur Dotierung mit Aluminium, steigt die Kristallitgröße für die mit Indium dotierten ZnO-Schichten bei höheren Dotierungen jedoch wieder an. Die korrespondierenden Spektren zeigen erste Hinweise auf eine weitere Phase. Dies wäre eine Erklärung für das Verhalten der Kristallitgröße bei hoher Dotierung mit Indium. Bildet sich eine eigene Indiumoxid-Phase, so stehen nicht mehr so viele Indium-Keime zur Bildung von Zinkoxid-Kristalliten zur Verfügung. Hindert Indium die Zinkoxid-Kristallite am Wachsen durch die Passivierung der Oberfläche, so wird das Wachstum durch die Bildung der Indiumoxid-Phase nicht so stark behindert.

Dies hat auch Auswirkungen auf den Texturgrad, die bei größeren Kristalliten und gleicher Schichtdicke eine stärkere Vorzugorientierung ergibt. Aufgrund der größeren Kristallite steigt der Texturgrad für hohe Indium-Dotierungen wieder an (Bild 5.21). Deutlich sichtbar ist dies in Bild 5.22, in dem das Verhältnis von Schichtdicke zu

Kristallitgröße aufgetragen ist. Zunächst steigen die Verhältnisse für Aluminium und Indium fast linear an. Ab 4 % Anteil knickt die Kurve für Indium-Dotierungen ab, worauf sich ein konstantes Verhältnis von Schichtdicke zu Kristallitgröße von Zinkoxid einstellt.

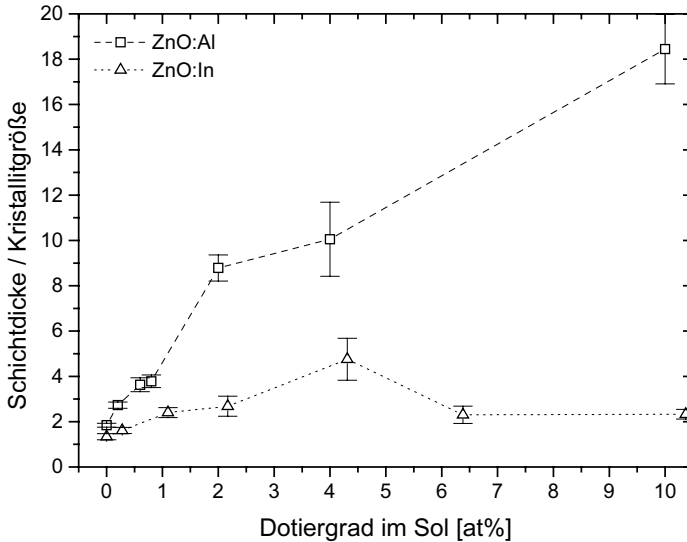


Bild 5.22: Verhältnis von Schichtdicke zu Kristallitgröße für Aluminium- und Indium-dotierte ZnO-Einfach-Schichten.

5.2.4.2 Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften vom Dotiergrad

Bild 5.23 zeigt ZnO:Al Einfach-Schichten auf Kieselglas aus einer 0.5 M-Lösung mit unterschiedlichen Dotierungen für verschiedene Sintertemperaturen (400 °C, 550 °C und 600 °C). Man sieht ein breites Minimum im spezifischen Widerstand zwischen 0.5 und 1 at% Aluminium im Sol. Die Reihe mit 550 °C Sintertemperatur zeigt jedoch den geringsten spezifischen Widerstand. Die besten publizierten spezifischen Widerstände für nach der Sol-Gel-Methode hergestellte Zinkoxid-Schichten liegen um den Faktor 1000 besser. Diese Mehrfach-Schichten^K wurden aus einem Sol von Tang et al. [41] mit Milchsäure als Stabilisator hergestellt. Die deutlich besseren Werte beruhen auf dem noch zu beschreibenden Effekt der Mehrfach-Beschichtung.

^K Leider ist die Anzahl der Beschichtungen in der Literaturstelle nicht angegeben. Eine neuere Literaturstelle [82] aus demselben Labor von 2001 kommt ohne Stabilisator auf $1.5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ durch eine ungenannte Zahl von Beschichtungen.

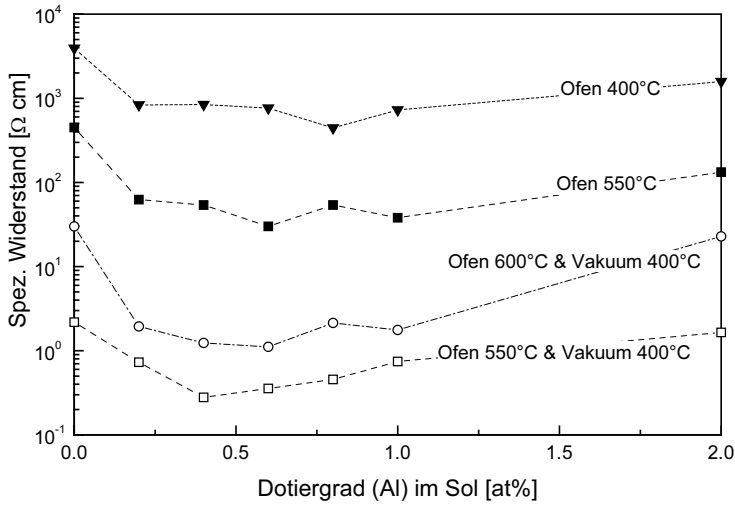


Bild 5.23: Spezifischer Widerstand von ZnO:Al Einzelschichten in Abhängigkeit vom Dotiergrad. Die Schichtdicken betragen ca. 200 nm auf Kieselglas. Dip-Coating mit Takahashi-Rezept [65] bei 400 °C, 550 °C und 600 °C Sintertemperatur und Nachbehandeln bei 400 °C 2h unter Formiergas (95 N₂ / 5 H₂).

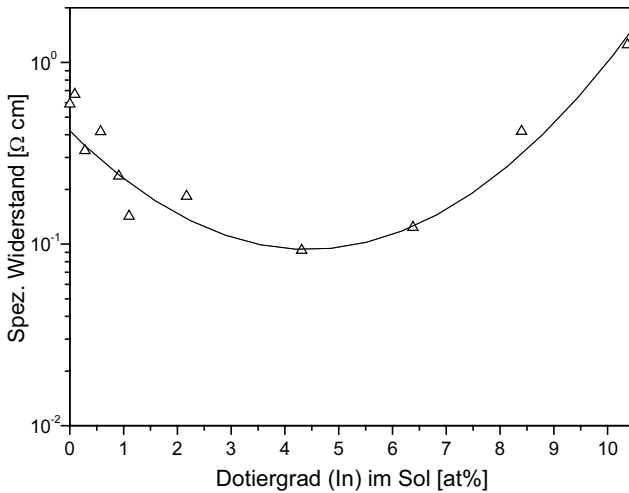


Bild 5.24: Spezifischer Widerstand von ZnO:In Einzelschichten in Abhängigkeit vom Dotiergrad. Die Schichtdicke beträgt zwischen 41-72 nm. Dip-Coating auf Kieselglas, 30 Minuten bei 550 °C, Sintertemperatur und Ausheilen bei 400 °C 2h unter Vakuum.

Das gleiche ist für ZnO:In zu beobachten. Hier ist das Minimum des spezifischen Widerstandes allerdings für eine höhere Dotierung von 4 at% Indium zu beobachten (Bild 5.24). Obwohl der spezifische Widerstand für Indium-dotierte Einfach-Schichten geringer ist als für Aluminium-dotierte, ist die experimentelle Handhabung schwieriger. Zudem sind die Kosten für das Dotiermittel Aluminium wesentlich geringer als für Indium. Deshalb wurden ausgedehnte Studien v.a. an ZnO:Al statt an ZnO:In durchgeführt.

In Bild 5.25 ist die Ladungsträgerdichte für die besprochenen 3 Serien in Abhängigkeit des Dotiergrades aufgetragen. Für geringe Dotiergrade steigt die Ladungsträgerdichte für alle 3 Serien näherungsweise linear an. Gemäß Gleichung (2.3) müsste bei 1at.% Dotierung im Sol eine Ladungsträgerdichte von $4.15 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erzielt werden. Der Anteil des Dotanden im Sol, der in Ladungsträger in der Schicht umgesetzt wird, liegt damit für 1 at% Dotierung im Sol bei lediglich 2.3%.

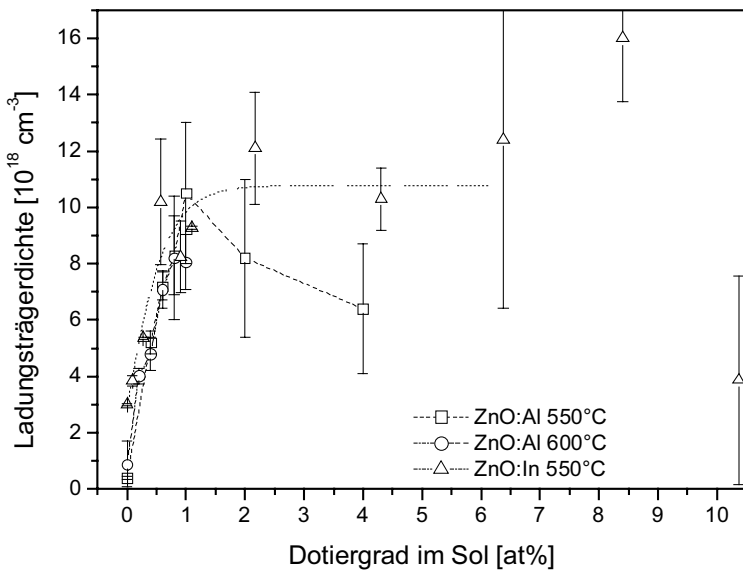


Bild 5.25: Ladungsträgerdichte für Einfach-Schichten in Abhängigkeit der Konzentration des Dotanden im Sol für ZnO:Al bei 550°C bzw. 600°C und ZnO:In bei 550°C. Die gepunktete und die gestrichelte Linie stellen jeweils nur eine Orientierungshilfe für den Betrachter dar.

In Anbetracht der Fehlerbalken, die für hohe Konzentrationen des Dotiermittels im Sol sehr groß werden (bis zu 90%), kann man über den Verlauf der gepunkteten Linie für hohe Konzentrationen von Indium nur spekulieren. Der Dotiergrad von 10.4 % ist der Vollständigkeit halber aufgenommen, aufgrund des hohen spezifischen Widerstands der Probe aber höchst fraglich. Zusätzlich ergab die Hall-Messung an diesen Proben

statistisch gleich verteilt Elektronen- und Löcherleitung. Für Aluminium scheint die Kurve sogar abzuknicken, und für hohe Konzentrationen zu niedrigen Ladungsträgerdichten zu führen. Die Interpretation dieses Verhaltens gelingt mit Hilfe einer maximalen Löslichkeit von Indium und Aluminium in ZnO und der Bildung einer zweiten Phase aus dem Oxid des Dotierstoffes in der Schicht. Aluminiumoxid als typischer Nichtleiter wird an den Kristallitgrenzen (Belegung der Kristallit-Oberfläche), bzw. zwischen den Kristalliten der Zinkoxid-Matrix zu einer Potentialbarriere für die Elektronen. Einerseits stehen nun weniger Aluminium-Atome für die Bildung von Ladungsträgern zur Verfügung. Andererseits liegt die Kristallitgröße für hohe Dotierungen noch unter der freien Weglänge der Elektronen, wodurch die Mobilität aufgrund geringer Korngrenzen-Mobilität stark eingeschränkt wird. Die mit der Hall-Messung ermittelte Ladungsträgerdichte ist somit in hohem Maße von der Mikrostruktur abhängig und mit entsprechend großem Fehler behaftet. Ladungsträger in besonders kleinen Kristalliten tragen aufgrund ihrer Bewegungseinschränkung nicht zum Hall-Strom bei, weshalb eine zu geringe Ladungsträgerdichte ermittelt wird [89].

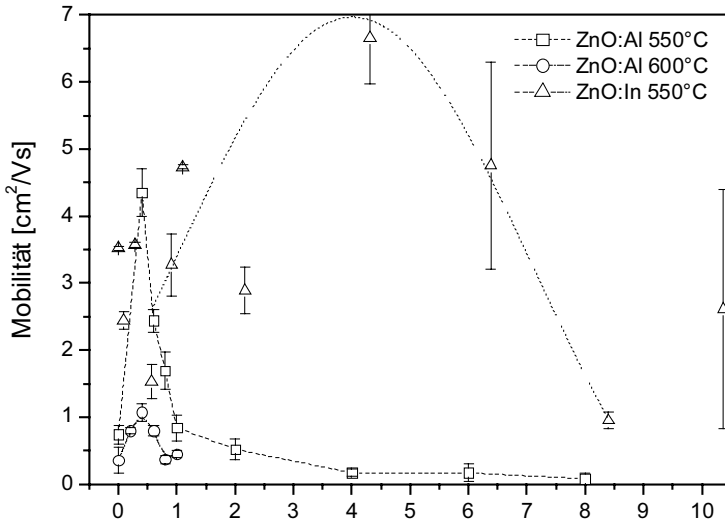


Bild 5.26: Hall-Mobilität für Einfach-Schichten in Abhängigkeit der Konzentration des Dotanden im Sol für ZnO:Al bei 550°C bzw. 600°C und ZnO:In bei 550°C. Die gepunktete Linie stellt nur einen Anhaltspunkt für den möglichen Verlauf der Mobilität von ZnO:In dar.

Letztere Argumentation wird durch den starken Einbruch der Mobilität für Aluminium-Konzentrationen über 0.6 at% im Sol (Bild 5.26) gestützt. Die Mobilität von Indium-dotierten ZnO-Schichten dagegen nimmt in diesem Bereich sogar noch zu und wird erst für Konzentrationen über 4 at% geringer. Dies liegt sicher auch daran, dass Indiumoxid ebenfalls ein „wide band gap“-Halbleiter ist und keine erheblichen Potentialbarrieren

für die Elektronen darstellt, wenn es zwischen den Zinkoxid-Körnern eine eigene Phase bildet. Über den Bereich 1-7 at% für den Dotiergrad erscheint die Ladungsträgerdichte relativ konstant bei $(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ zu liegen. Dies kann als weiterer Hinweis darauf interpretiert werden, dass zusätzliche Indium-Atome für den Aufbau der Röntgenamomorphen Indiumoxid-Phase verwendet werden, statt als Dotanden zu fungieren.

5.2.4.3 Optische Eigenschaften

In Bild 5.27 ist die Differenz der optischen Bandlücke zum Literaturwert von 3.28 eV gegen den Dotiergrad aufgetragen. Für Al-dotierte Schichten erkennt man die erwartete lineare Erhöhung der optischen Bandlücke mit dem Dotiergrad gemäß dem Moss-Burstein-Shift.

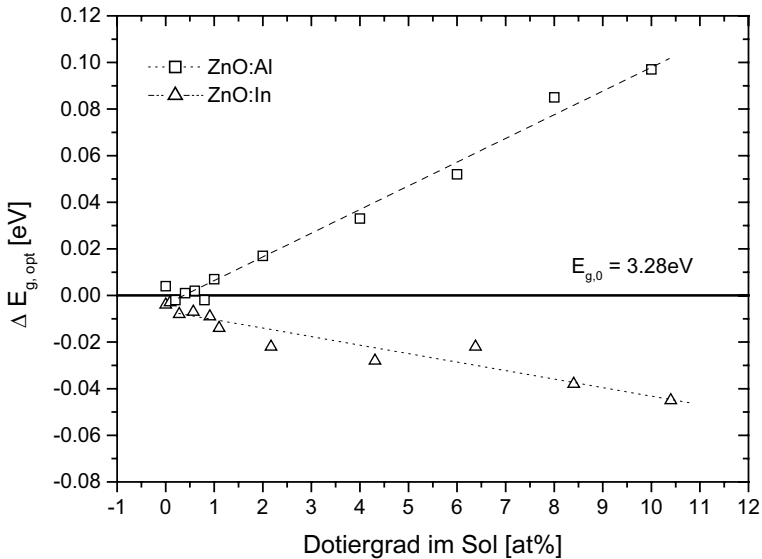


Bild 5.27: Differenz der gemessenen Bandlücke zum Literaturwert 3.28 eV [10] in Abhängigkeit der Dotierung im Sol für ZnO:Al- und ZnO:In-Schichten, beide bei 550°C gesintert. Der Fehler der Einzelmessungen beträgt 0.03-0.04 eV.

Die optische Messung ist jedoch nicht sensitiv auf Korngrenzen und Potentialbarrieren, wie dies für Hall-Messungen der Fall ist. Zusammen mit der einknickenden Ladungsträgerdichte für hohe Konzentrationen von Aluminium im Sol, ist dies ein Indiz dafür, dass die überschüssigen Aluminium-Atome an den Kristallitgrenzen segregieren. Durch deren Oxidation bilden sich Potentialbarrieren, die die Mobilität und damit Leitfähigkeit des Materials verringern.

Unerwarteter Weise verringert sich die Bandlücke für In-dotierte Schichten mit dem Dotiergrad annähernd linear. Der Mechanismus, den man hinter diesem Verhalten vermuten kann, ist das Verringern der Anzahl an Ladungsträgern in den Zinkoxid-Kristalliten, bei gleichzeitiger Bildung einer amorphen oder Röntgen-amorpher Indiumoxid-Phase, die wesentlich zur Leitfähigkeit und Ladungsträgerdichte beiträgt. Auf diese Weise kann sowohl die Sättigung der Ladungsträgerdichte aus den Hall-Messungen, als auch die kleiner werdende Bandlücke erklärt werden. Aufgrund seiner niedrigeren Bandlücke und seines größeren relativen Volumen-Anteils in der Schicht wird die optische Bandlücke der Schicht vom Zinkoxid dominiert. Sinkt die Ladungsträgerdichte in den Zinkoxid Kristalliten durch Segregation des Indiums, verringert sich die Bandlücke. Gleichzeitig erhöht sich die Mobilität durch geringere Potentialbarrieren aufgrund einer geringeren Anzahl von adsorbierten Sauerstoff-Atomen an den Kristallit-Oberflächen. Dadurch kann die Netto-Anzahl der durch die Hall-Messung gemessenen Ladungsträger der gesamten Schicht konstant gehalten werden (1-7 at% In). Die Bildung einer mit Zink dotierten Indiumoxid-Phase ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:Zn}$) aus den segregierten Indium-Atomen würde eine Löcherleitung ergeben und die Schwierigkeiten bei der Messung hoher Dotiergrade erklären.

5.2.5 Einfluss der Sol-Konzentration

Als einer der wichtigsten Parameter des Sol-Gel Dip-Coating-Prozesses haben sich die Sol-Konzentration und die Ziehgeschwindigkeit erwiesen, da diese maßgeblich die resultierende Schichtdicke bestimmen. Darüber hinaus bestimmen sie aber auch in gleichem Maße die Mikrostruktur des Materials und damit die Schichteigenschaften. Im Folgenden wird deshalb der Einfluss der Sol-Konzentration bei konstanter Ziehgeschwindigkeit untersucht. Der umgekehrte Fall zeigt ein analoges Verhalten und wird hier nicht weiter untersucht.

5.2.5.1 Strukturelle Eigenschaften in Abhängigkeit der Sol-Konzentration

In Bild 5.28 ist die resultierende Schichtdicke (Quadrate) in Abhängigkeit der Sol-Konzentration bei konstanter Ziehgeschwindigkeit von 5 mm/s aufgetragen. Die Dotierung wurde dabei mit 0.6 at% Al konstant gehalten. Die Gel-Schichten wurden 15 Minuten bei einer Sintertemperatur von 600°C gebrannt und anschließend im Formiergas bei Standardparametern (2 h 400°C, 200 l/h 95N₂/5H₂) leitfähig gemacht. Die Schichtdicke steigt mit einer Potenz >1 mit der Konzentration des Sols, denn die lineare Abhängigkeit der Materialmenge im Gel-Film von der Sol-Konzentration wird überlagert durch die wurzelförmige Abhängigkeit der Gel-Filmdicke von der Viskosität, die wiederum monoton steigend von der Sol-Konzentration abhängt.

Parallel dazu ist in Bild 5.28 die erzielte Kristallitgröße (Kreise) für den (002)-Reflex im gleichen Maßstab aufgetragen. Während für 0.1 mol/l Sol-Konzentration die Schichtdicke der Kristallitgröße entspricht, ist für 0.5 mol/l die Schichtdicke schon mehr als 4-mal so groß wie die Kristallitgröße.

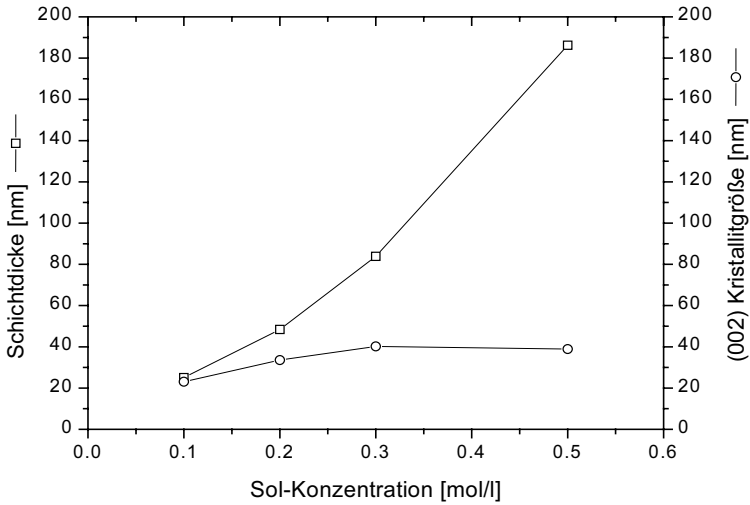


Bild 5.28: Schichtdicke und Kristallitgröße in Abhängigkeit der Sol-Konzentration für konstante Ziehgeschwindigkeit und Dotierung. (ZnO:Al (0.6 at%) 5mm/s, 15 min 600°C, 2h 400°C mit 200 l/h 95N₂/5H₂). Der Fehler für die Schichtdicke ($\Delta d < 1.5$ nm) ist kleiner als Symbolgröße, für die Kristallitgröße beträgt der Fehler 1.5-3.2 nm.

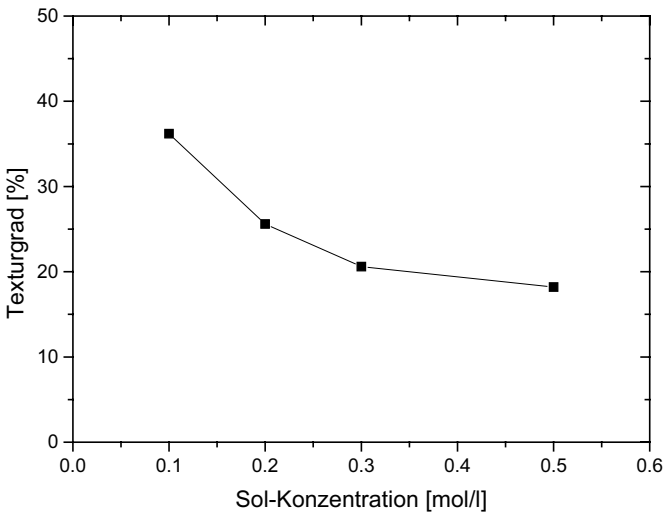


Bild 5.29: Texturgrad in Abhängigkeit der Sol-Konzentration. Parameter siehe Bild 5.28.

Das langsame Ansteigen der Kristallitgröße für geringe Konzentrationen der Sole resultiert aus der Beschränkung durch die Schichtdicke. Den „Sättigungswert“ für hohe Sol-Konzentrationen kann man als „intrinsische Kristallitgröße“ für die Prozessparameter Sinter-Temperatur und Dotiergrad ansehen.

Bedingt durch die höhere Wahrscheinlichkeit für die Kristallite, heterogen Keime zu bilden, ist der Texturgrad (Bild 5.29) für niedrige Sol-Konzentrationen und damit für ein geringes Verhältnis von Schichtdicke zu Kristallitgröße höher als für große Sol-Konzentrationen. Es ergibt sich eine, mit der Sol-Konzentration monoton fallende Kurve.

Das Auseinanderdriften von Schichtdicke und Kristallitgröße macht sich auch in der relativen Dichte der Schicht bemerkbar. Der Brechungsindex der Schichten wurde über die Methode der kleinsten Quadrate durch Anpassung des optischen Schichtsystems ZnO:Al/Substrat/ZnO:Al in Luft mit dem Schichtberechnungsprogramm SCOUT 98 durchgeführt. Aus den berechneten Brechungsindizes ist über die Lorentz-Lorenz-Relation die relative Dichte bestimmt worden, die mit steigender Sol-Konzentration abnimmt (Bild 5.30).

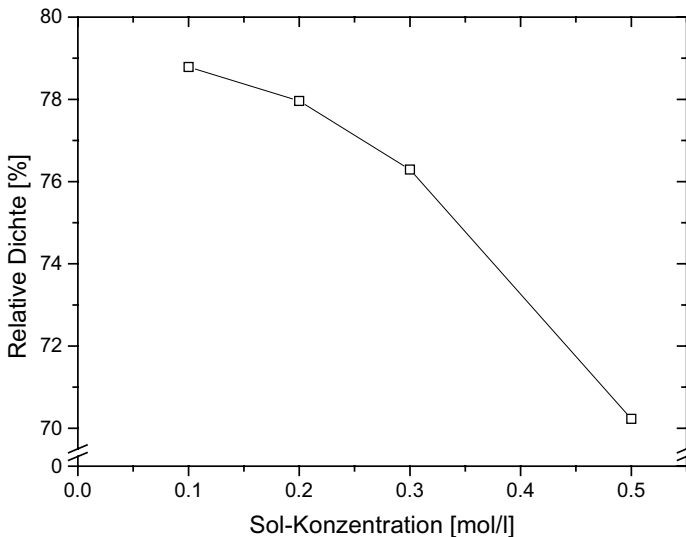


Bild 5.30: Relative Dichte in Abhängigkeit der Sol-Konzentration. Parameter siehe Bild 5.28.

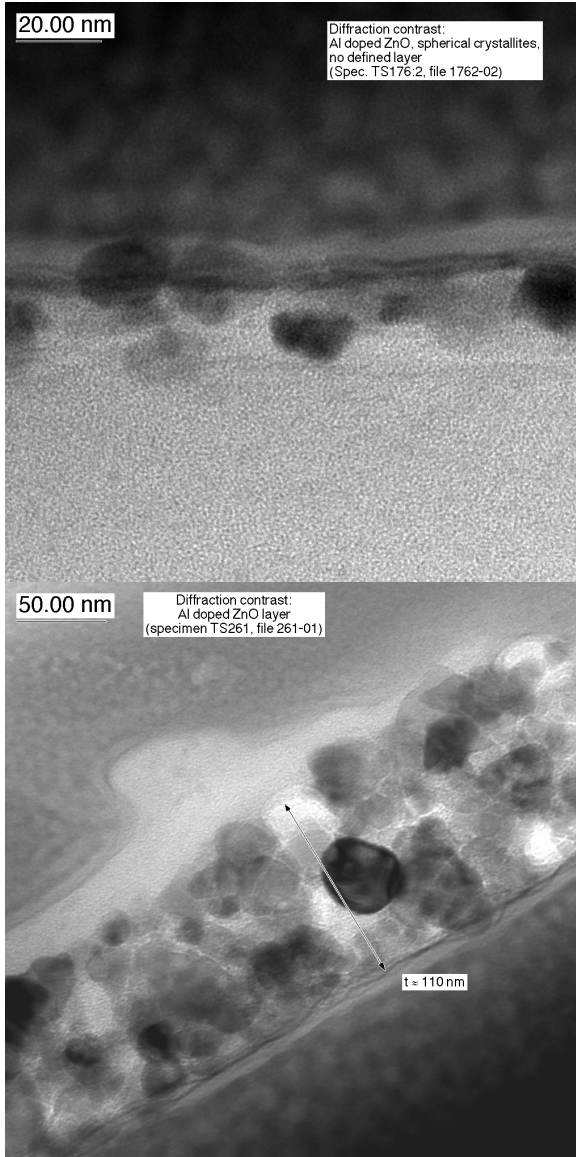


Bild 5.31: TEM-Querschnittspräparationen der besprochenen Proben. Oben die Probe aus 0.1 mol/l-Sol. Unten die Probe aus dem 0.3 mol/l-Sol. Bild 5.8 zeigt eine Probe aus einem 0.5 mol/l Sol. Das Substrat befindet sich im oberen Bild oben und im unteren Bild in der rechten Ecke.

In Bild 5.31 sind die Proben aus 0.1 mol/l und 0.3 mol/l-Solen in TEM-Querschnittspräparationen dargestellt. Eine Probe aus 0.5 mol/l wurde bereits in Bild 5.8 dargestellt und kann ebenfalls zur Diskussion herangezogen werden. Im Vergleich erkennt man deutlich die eher sphärischen Kristallite, die sich für dünne Schichten an der Oberfläche des Substrats wie ein Band aufreihen. Die bevorzugte Wachstumsrichtung bei heterogener Nukleation sorgt für einen hohen Texturgrad. Für größere Schichtdicken werden wahllos verteilte, nicht orientierte Kristallite mit verschiedensten Durchmessern beobachtet. Hieraus resultieren die geringe Dichte der Proben und der mit steigender Schichtdicke fallende Texturgrad der Gesamtschicht.

5.2.5.2 Elektrische Eigenschaften in Abhängigkeit der Sol-Konzentration

Die sich ändernde Struktur der Schichten hat auch Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften. Spezifischer Widerstand, Mobilität und Ladungsträgerdichte sind in Bild 5.32 gegen die Sol-Konzentration aufgetragen.

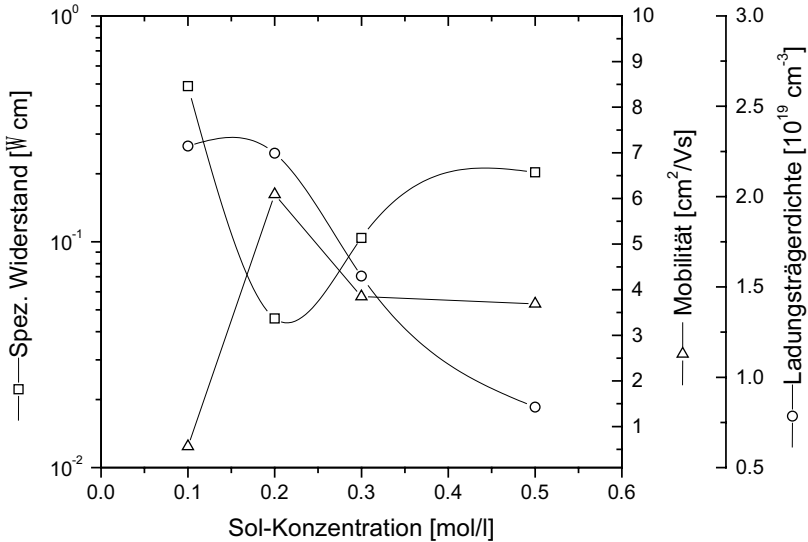


Bild 5.32: Elektrische Eigenschaften von ZnO:Al-Einfach-Schichten in Abhängigkeit von der Sol-Konzentration. Parameter siehe Bild 5.28.

Die DC-Ladungsträgerdichte (Kreise) fällt mit steigender Sol-Konzentration gemäß der fallenden relativen Dichte immer weiter ab. Die Mobilität (Dreiecke) dagegen ist für dünne Schichten aus gering konzentrierten Solen sehr gering. Gemäß der geringen lateralen Dichte der Kristallite, die Bild 5.31 links zeigt, ist die Mobilität der Elektronen stark eingeschränkt. Von Korn zu Korn können diese sich über eine geringe Anzahl von

Sinterhälsen praktisch nur in einer Ebene bewegen. Dies wird deutlich besser, wenn durch die erhöhte Schichtdicke auch die dritte Dimension zur Mobilität beitragen kann. Da sich mit steigender Schichtdicke die Kristallitgröße nicht mehr stark verändert, die Anzahl der Sinterhälsen ebenso statistisch konstant wird, ändert sich an der Mobilität dicker Schichten nicht mehr viel. Der aus diesen beiden Größen berechnete spezifische Widerstand (Quadrate) zeigt ein Minimum für 0.2 mol/l konzentrierte Sole. Der hier nicht dargestellte Flächenwiderstand wird für Konzentrationen größer 0.2 mol/l aufgrund der steigenden Schichtdicken näherungsweise konstant.

5.2.5.3 Optische Eigenschaften in Abhängigkeit der Sol-Konzentration

Die aus den optischen Spektren ermittelte Bandlücke zeigt keine Veränderung unter Variation der Sol-Konzentration.

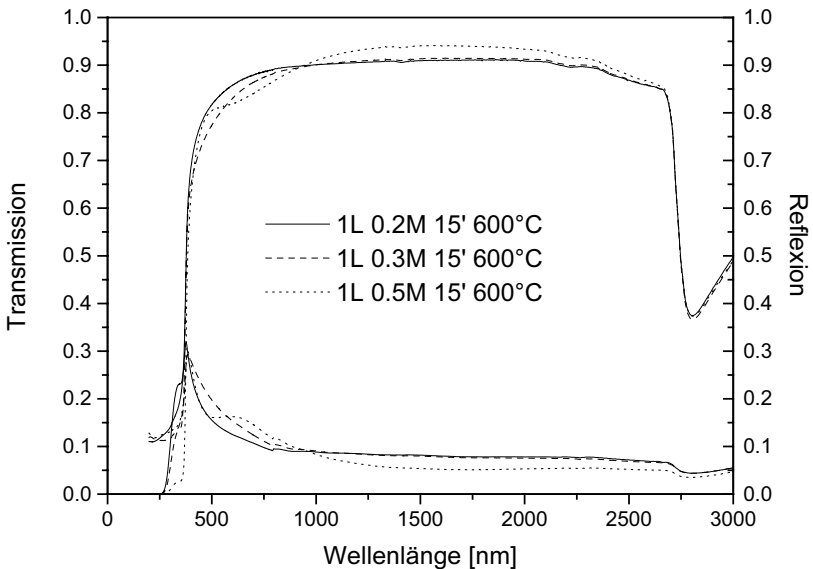


Bild 5.33: Transmission und Reflexion dreier Sol-Gel ZnO:Al(0.6 at%)-Einfach-Schichten aus 0.2-0.5 mol/l-Sol.

Es ergeben sich (3.29 ± 0.04) bis (3.30 ± 0.14) eV. Da die Bandlücke nach Moss-Burstein von der Ladungsträgerkonzentration abhängig ist, ist dies ein Beleg dafür, dass in den Kristalliten die Ladungsträgerkonzentration konstant ist. Die Variation der Ladungsträgerdichte aus dem Hall-Effekt ist als Gleichstromgröße tatsächlich über die Mobilität der Ladungsträger rechnerisch abhängig von der Mikrostruktur der Schicht. Im Gegensatz dazu ist die hochfrequente optische Messmethode nur auf das kristalline

Material selbst empfindlich. Somit ist die in Bild 5.32 dargestellte Ladungsträgerdichte nur abhängig von der Dichte der Schicht (vgl. Bild 5.30).

In Bild 5.33 sind die Transmission und Reflexion dreier Sol-Gel ZnO:Al-Einfach-Schichten (0.6 at%) aus 0.2-0.5 M-Solen im Wellenlängenbereich 200-3000 nm dargestellt. Die Schichten zeigen eine hohe Transparenz und geringe Reflexion im Infraroten gemäß ihrer geringen Leitfähigkeit. Die Variationen in der Transparenz im sichtbaren Bereich für das 0.5 M-Sol resultieren aus Interferenzmustern für dünne Schichten.

5.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse für Einfach-Schichten

Mit steigender Sinter-Temperatur erhält man für Einfach-Schichten eine immer höhere Dichte, die bis 600°C durch immer größere Kristallite, danach durch bessere Ausfüllung des Raumes mit leicht verringerten Kristallitgrößen entsteht. Die Vorzugsorientierung steigt ebenfalls mit der Temperatur an. Beides führt zu einer Verringerung des spezifischen Widerstandes mit der Temperatur bis ca. 550°C für Einfach-Schichten. Danach steigt der spezifische Widerstand erneut an, vermutlich wegen der Bildung einer Al₂O₃-Phase, die aber in den Röntgenspektren nicht nachgewiesen werden kann. Für Temperaturen über 750°C entsteht eine neue, nicht leitende Phase.

Andererseits ist die Dichte der polykristallinen Schicht vom Verhältnis Schichtdicke zu „intrinsischer Kristallitgröße“ und damit von den Beschichtungsparametern Sol-Konzentration, Ziehgeschwindigkeit und Dotiergrad abhängig. Über die Dichte und die Mikrostruktur wird die DC-Ladungsträgerdichte von diesen Beschichtungsparametern induziert, die wiederum den spezifischen Widerstand beeinflusst.

Lange Sinterzeiten bei mittleren Temperaturen (550°C) haben keinen nennenswerten Einfluss auf die Kristallinität der Proben, diese ist schon nach wenigen Minuten im Ofen ausgeprägt. Auch die relative Dichte wird praktisch nicht beeinflusst. Eine Vergrößerung des spezifischen Widerstandes für lange Zeiten ist auf die Verringerung von Sauerstofffehlstellen zurückzuführen, während für kleine Sinterzeiten die steigende Kristallitgröße zu einer größeren Mobilität führt.

Ein positiver Einfluss der Trocknungs-Temperaturen auf den spezifischen Widerstand konnte nicht nachgewiesen werden. Die Temperatur dieses Prozessschritts hat eher marginale gegenteilige Auswirkungen auf die Mobilität (fällt) und die Ladungsträgerdichte (steigt).

Für die Nachbehandlung der Proben zur Verbesserung des spezifischen Widerstandes wurden als optimale Parameter 30 Minuten bei konstant 400°C und anschließendem Auskühlen im Ofen bei einem konstanten Fluss von 200 l/h Formiergas (95%N₂/5%H₂) ermittelt. Die strukturellen Eigenschaften der Schichten werden durch die Nachbehandlung mit diesen Parametern nicht verändert.

Für dünne Schichten entsteht ein hoher Texturgrad durch heterogene Nukleation an der Substratoberfläche. Die c-Achse braucht mehr Platz als die a-Achsen, woraus sich die

energetisch favorisierte Vorzugsorientierung (002) ergibt. Dicke Einfach-Schichten haben einen hohen Anteil an homogener Nukleation, wobei Kristallite ohne Vorzugsorientierung ausgebildet werden, weshalb der Texturgrad mit der Schichtdicke sinkt.

Der im Sol vorhandene Gehalt an Dotierstoff lässt sich lediglich zu ca. 2-3% in Ladungsträger in der Schicht umsetzen. Zudem scheint es eine Obergrenze für die Löslichkeit in der Zinkoxid-Matrix zu geben. Dotierstoff, der nicht in die Matrix eingebaut wird, wirkt als Wachstumsbremser für die Kristallite, deren Größe annähernd reziprok mit der Dotierung abfällt. Anders als bei Aluminium ist für Indium-Dotierungen davon auszugehen, dass die entstehende Indiumoxid-Phase die Kristallitgröße und den Texturgrad stabilisiert und selbst eine gewisse Leitfähigkeit besitzt.

Dagegen bildet eine eigene Aluminiumoxid-Phase hohe Potentialbarrieren für die Elektronen, die schon für geringe Konzentrationen eine starke Verminderung der Mobilität verursachen. Der optimale Arbeitspunkt für ZnO:Al scheint bei 0.6 at% Al im Sol zu liegen. Die Indiumoxid-Phase bildet wesentlich geringere Potentialbarrieren an den Korngrenzen. Maximale Mobilität und damit minimaler spezifischer Widerstand werden erst bei 4 at% In im Sol erreicht.

Wegen der geringeren Kosten und der einfacheren Handhabung ist eine Aluminium-Dotierung jedoch der Indium-Dotierung vorzuziehen.

Die optische Qualität der hier besprochenen Schichten ist gut bis hervorragend was die Transparenz angeht.

Die optische Bandlücke steigt gemäß dem Moss-Burstein-Shift für Al-dotierte ZnO-Schichten. Für Indium verringert sich die Bandlücke als Ergebnis der immer geringer werdenden Ladungsträgerdichten im Zinkoxid und der intrinsischen Leitfähigkeit von In_2O_3 . Für Anwendungen im Bereich des nahen UV ist deshalb wiederum ZnO:Al vorzuziehen.

5.3 Mehrfach-Schichten im konventionellen Ofen

Aus den Ergebnissen zu Einfach-Schichten kann man ablesen, dass das Aufbringen mehrerer dünner Schichten, mit einer Schichtdicke unterhalb der „intrinsic Kristallitgröße“, erhebliche Potenziale zur Verbesserung der strukturellen und elektrischen Eigenschaften der Schichten besitzt.

Deshalb wurden Mehrfach-Tauch-Schichten hergestellt, die anschließend auf ihre Struktur, sowie auf ihre elektrischen und optischen Eigenschaften unter dem Aspekt der Sinter-Temperatur, der Sinterzeit und der Dotierung untersucht wurden.

5.3.1 Einfluss der Temperatur

Für die Untersuchungen zum Einfluss der Ausbildungs-Temperatur auf die morphologischen und elektrischen und optischen Eigenschaften von ZnO:Al-Sol-Gel Schichten wurden Kieselglas-Substrate mit einem 0.1 mol/l konzentriertem Sol mit einem Dotiergrad von $Al/(Zn+Al) = 0.6$ at% bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1 mm/s tauchbeschichtet. Nach 60 Sekunden Trocknungszeit an Luft wurden die Substrate für 3 Minuten zur Ausbildung der ZnO:Al-Schicht bei der gewünschten Temperatur (400-1100 °C) in den Umluftofen gegeben. Dieser Prozessschritt wurde 10-mal wiederholt, um die gewünschten Mehrfach-Schichten zu erhalten.

Die intrinsische Kristallitgröße für dieses Sol wurde aus Einfach-Schichten für 600°C Sinter-Temperatur und 15 Minuten Sinterzeit zu ca. 40 nm bestimmt. Dazu wurde die Asymptote der Kurve aus Bild 5.28 verwendet. Bei 3 Minuten Sinterzeit wird die intrinsische Kristallitgröße noch unter 40 nm liegen, ebenso bei geringeren Temperaturen (bei 400°C etwa die Hälfte des obigen Wertes).

Nach dem Herstellungsprozess wurden alle Proben gleichzeitig 2 Stunden bei 400 °C unter Formiergas (5% H₂ / 95% N₂) getempert.

5.3.1.1 Struktur

In Bild 5.34 sind die resultierenden Schichtdicken der 10-fach-Schichten gegen die Ausbildungstemperatur aufgetragen. Man erkennt an dem Minimum in der Schichtdicke schon, dass die beste Verdichtung zwischen 500 °C und 600 °C erreicht werden kann. Für niedrigere und höhere Temperaturen werden größere Schichtdicken erzielt, was auf eine geringere Verdichtung schließen lässt, da alle anderen Herstellungsparameter konstant gehalten wurden.

Im Bereich der vermuteten besten Verdichtung liegt somit das Verhältnis von Einzelschichtdicke (6-7 nm) zu „intrinsic Kristallitgröße“ (ca. 40 nm), die aus Einfach-Schichten (Bild 5.6) ermittelt wurde, bei 0.2.

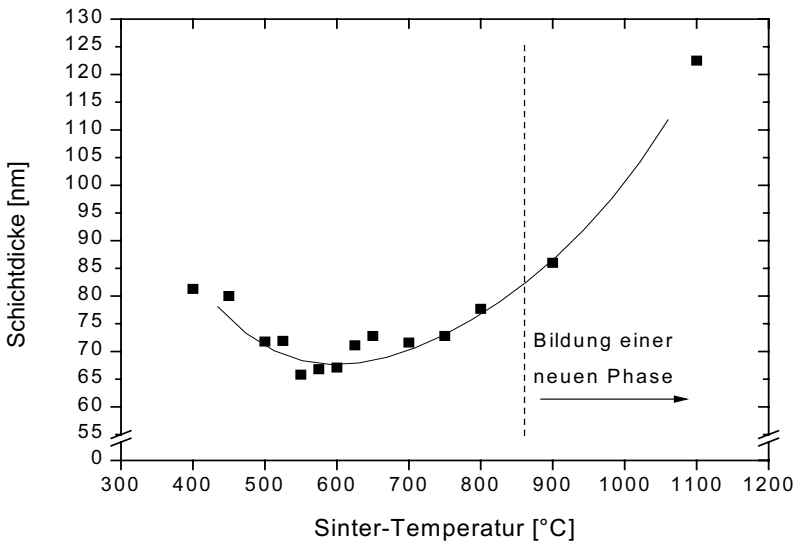


Bild 5.34: Schichtdicke von 10-fach-Schichten bei verschiedenen Sinter-Temperaturen

Betrachtet man nun die Röntgen-Beugungsspektren (Bild 5.35) dieser Schichten, so erkennt man, dass für Temperaturen ab 900 °C eine andere Phase vorliegt. Diese ist noch nicht eindeutig identifiziert worden. Es ist jedoch dieselbe Verbindung, die auch für Einfach-Schichten gefunden wurde. Rahaman [51, S.660] gibt einen Hinweis darauf, dass sich beim reaktiven Sintern von ZnO und Al₂O₃ ab 900°C ein Spinell des Typs ZnAl₂O₄ bildet, einhergehend mit einer Volumenerhöhung von 20-30%, wie dies hier auch beobachtet wird. Allerdings reicht die Dotierung bei weitem nicht aus, um eine homogene Phase zu bilden, es sei denn, 99.7% des Zinkanteils würden sublimieren. Das Standard-JCPDS-File 5-669 für Ghanite passt somit auch nicht auf das gemessene Spektrum.

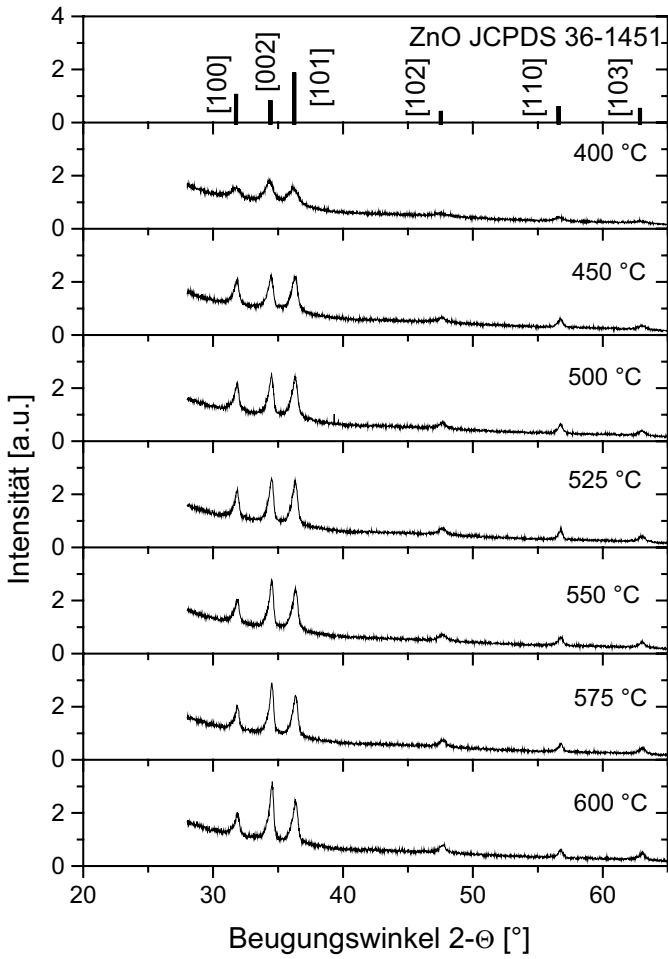


Bild 5.35: Röntgenbeugungsspektren von ZnO:Al-10-fach-Schichten (0.1 M, 0.6 at% Al, $v = 1$ mm/s) bei verschiedenen Ausbildungstemperaturen (400-600°C).

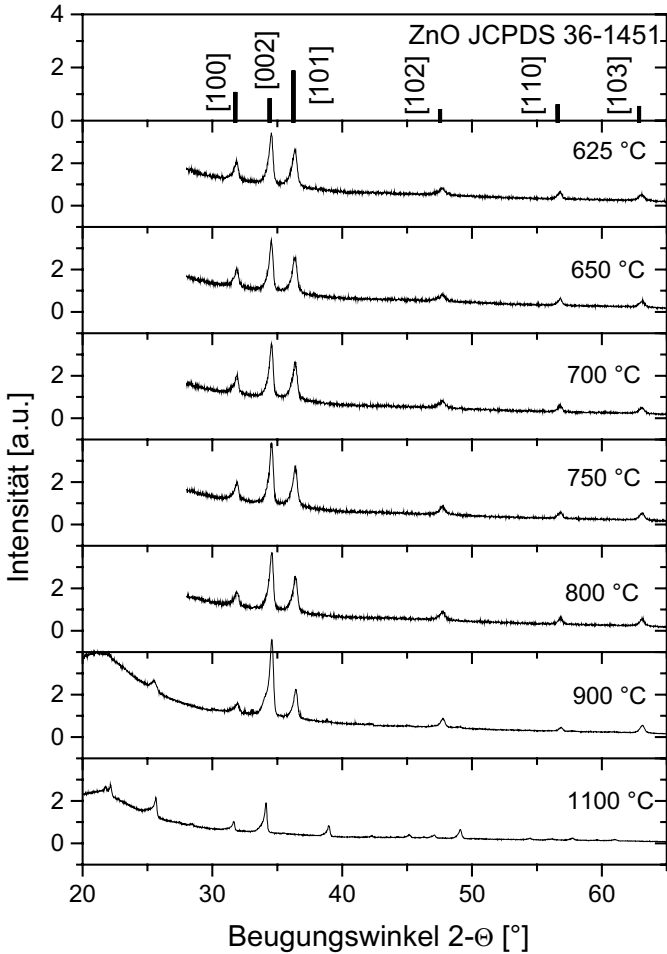


Bild 5.36: Röntgenbeugungsspektren von ZnO:Al-10-fach-Schichten (0.1 M, 0.6 at% Al, $v = 1$ mm/s) bei verschiedenen Ausbildungstemperaturen (625-1100°C).

In Bild 5.37 ist der aus den Spektren nach Gleichung (4.18) berechnete Texturgrad dargestellt. Für 1100°C macht diese Größe keinen Sinn mehr, da kein ZnO mehr vorliegt. Wie bei den Einfach-Schichten (Bild 5.7) steigt der Texturgrad mit der Sintertemperatur, jedoch bei deutlich höheren Werten. Dies kann unmittelbar dem kleinen Verhältnis von Einzelschichtdicke zur „intrinsischen Kristallitgröße“

zugeschrieben werden. Offenbar bedingt die hohe Wahrscheinlichkeit für heterogene Nukleation bei jeder Einzelschicht diesen hohen Texturgrad.

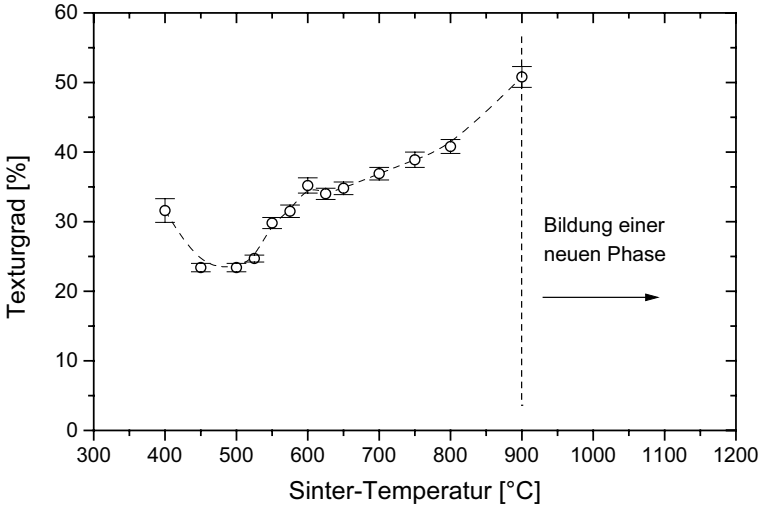


Bild 5.37: Texturgrad von 10-fach- ZnO:Al-Schichten (0.1 M, 0.6 at% Al, $v = 1 \text{ mm/s}$) in Abhängigkeit der Sinter-Temperatur.

Aus den Halbwertsbreiten der Reflexe wurden die Kristallitgrößen nach Scherrer bestimmt und in Bild 5.38 gegen die Sinter-Temperatur aufgetragen. Deutlich erkennbar ist, dass die Kristallitgröße für den Bereich der - vermutlich - höchsten Verdichtung der Schichtdicke entspricht. Es findet also nicht nur eine induzierte heterogene Nukleation statt, sondern die an der Substratoberfläche mit der ersten Beschichtung gebildeten Kristallite wachsen bei jeder neuen Beschichtung in die Richtung senkrecht zur Substratoberfläche weiter. Für geringere Sinter-Temperaturen ist die „intrinsische Kristallitgröße“ viel geringer. Die Zwangsbedingung der geringen Einzelschichtdicken ist dementsprechend nicht so stark, dass die heterogene Nukleation überwiegt und die zuerst gebildeten Kristallite weiter wachsen. Es bilden sich während des Beschichtungsprozesses immer wieder neue homogene Nukleationszentren, die das Kristallitwachstum senkrecht zum Substrat stören.

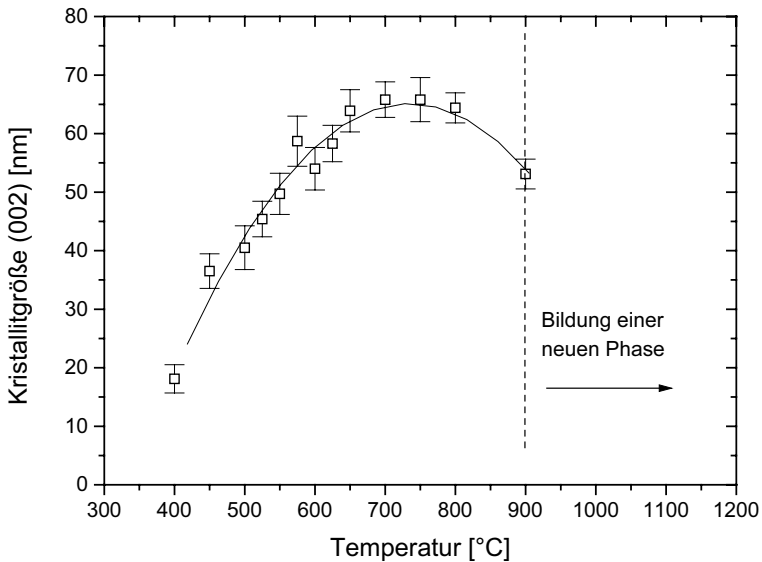


Bild 5.38: Kristallitgrößen für 10-fach-ZnO:Al-Schichten (0.1 M, 0.6 at% Al, $v = 1 \text{ mm/s}$) bei verschiedenen Sinter-Temperaturen exemplarisch für den 002-Reflex.

5.3.1.2 Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften der Proben wurden mit Hall-Messungen sowie mit der van der Pauw-Methode bestimmt. In Bild 5.39 sind der spezifische Widerstand, die Ladungsträgermobilität und die Ladungsträgerdichte aufgetragen. Aus dem Vorzeichen der Hall-Konstante geht hervor, dass es sich bei den Majoritäts-Ladungsträgern um Elektronen handelt. Der spezifische Widerstand bildet wie bei den Einfach-Schichten bei 500-600 °C ein breites Minimum aus, das jedoch mit $1.55 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ bei 525 °C um den Faktor 4×10^{-2} niedriger liegt als für die Einfach-Schichten.

Aus dieser Grafik und dem Maximum der Kristallitgröße bei 700 °C (Bild 5.38) wird deutlich, dass allein eine hohe Kristallitgröße nicht direkt zum niedrigsten spezifischen Widerstand führen muss. In der Folge der großen Kristallitgröße ist zwar auch die Mobilität der Ladungsträger bei 700 °C maximal. Dafür ist aber bei 500 °C die Ladungsträgerdichte viel größer als bei 700 °C. Aufgrund der Beziehung zwischen spezifischem Widerstand, Ladungsträgerdichte und Mobilität bildet der spezifische Widerstand sein Minimum bei 525 °C aus. Ein Grund für die Abnahme der Ladungsträgerdichte mit Temperaturen über 500 °C kann das Bilden von Majoritätsladungsträger durch Fehlstellen darstellen, die bei höheren Temperaturen ausgeheilt werden. Eine andere Möglichkeit ist die Segregation von Aluminium als Dotierstoff und Ladungsträgerlieferant an die Korngrenzen. Hierfür würde auch die

Tatsache sprechen, dass bei 1100 °C die elektrische Leitfähigkeit gar nicht mehr messbar ist und gleichzeitig nach den Röntgenspektren kein Zinkoxid mehr vorliegt. Möglicherweise wird mit der Segregation auch die Bildung der neuen Verbindung begünstigt.

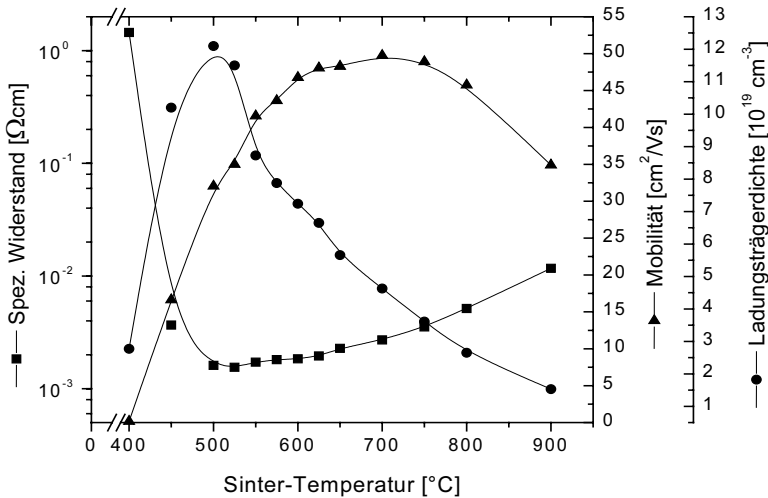


Bild 5.39: Van der Pauw- und Hall-Messungen an 10-fach-ZnO:Al-Schichten (0.1 M, 0.6 at% Al, $v = 1 \text{ mm/s}$) mit unterschiedlichen Sinter-Temperaturen.

5.3.1.3 Optische Eigenschaften

Die Messung des Brechungsindex bei einer Wellenlänge durch die Abelès-Methode und die Berechnung der relativen Dichte nach der Lorentz-Lorenz-Relation bringt zusätzliche Informationen über die Schichtmorphologie. Diese Methode hat zwar eine geringe absolute Genauigkeit, bei gleichem Substrat können aber verschiedene Beschichtungen untereinander sehr gut verglichen werden. In Bild 5.40 ist die so bestimmte relative Dichte gegen die Sinter-Temperatur für 10-fach-ZnO:Al-Schichten aus einem 0.1 M-Sol (0.6 at% Al) aufgetragen. Aus der relativen Dichte lässt sich ablesen, dass die höchste Verdichtung bei 700-800 °C erreicht werden kann. Aber auch im Bereich 500-700°C ist die relative Dichte sehr hoch. Durch das Entstehen einer neuen Phase und das Einsetzen der Keimbildung verringert sich die relative Dichte jedoch wieder bei hohen Temperaturen. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der aus Bild 5.34 abgeleiteten Vermutung, dass die geringste Schichtdicke die Region der höchsten Verdichtung charakterisiert. Da bei 700-800 °C die höchste Kristallitgröße gemessen wurde, nämlich ca. 5-6 nm weniger als die Schichtdicke aufweist, kann man davon ausgehen, dass die Schichten eben so viel Oberflächen-Rauigkeit aufweisen.

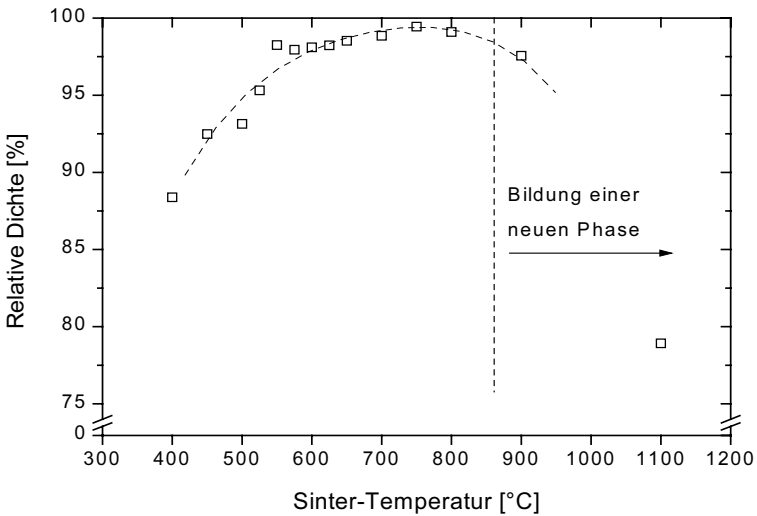


Bild 5.40: Aus dem Brechungsindex bei 550 nm ermittelte relative Dichte von 10-fach-ZnO:Al-Schichten (0.1 M, 0.6 at% Al, $v = 1 \text{ mm/s}$) nach der Lorentz-Lorenz-Relation in Abhängigkeit der Sinter-Temperatur.

Die Transmissions- und Reflexionsspektren dieser 10-fach-Schichten sind in Bild 5.41 für verschiedene Sinter-Temperaturen dargestellt. Zum Vergleich ist das Spektrum des verwendeten Kieselglas-Substrates ebenfalls mit aufgenommen. Die starken Transmissionseinbrüche bei 2700 nm, 2200 nm und 1300 nm rühren von Si-OH-Banden im Kieselglas her. Man kann die ZnO:Al-Schichten anhand der optischen Spektren deutlich von der bei 1100 °C ausgebildeten 10-fach-Schicht unterscheiden. Die Absorptionskante der 1100 °C-Schicht ist in den UV-Bereich verschoben, im Sichtbaren ist die Transmission bis zu 20 % größer. Aber es ist eindeutig kein Zinkoxid mehr, während die Schicht mit 900°C noch die typischen optischen Merkmale von Zinkoxid aufweist, obwohl mit Strukturmethoden schon eine zweite Phase nachgewiesen werden kann.

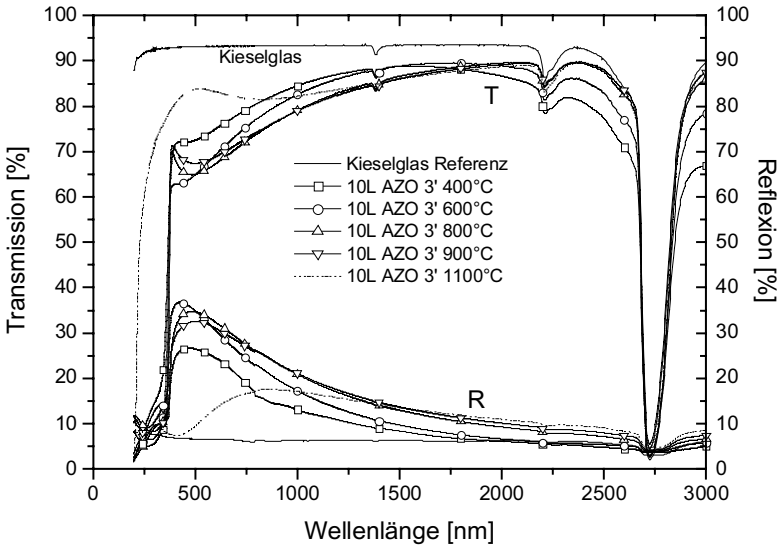


Bild 5.41: Transmissions- und Reflexionsspektren von 10-fach-ZnO:Al-Schichten (0.1 M, 0.6 at% Al, $v = 1 \text{ nm/s}$).

Aus den optischen Daten lässt sich die Bandlücke extrahieren (vgl. Kapitel 4.2.4.2). Dazu wurde die Absorptionskante mit höherer Auflösung in Reflexion und Transmission erneut vermessen. Die Ergebnisse sind in Bild 5.42 dargestellt. Der Zusammenhang der Ladungsträgerdichte und der Bandlücke ist durch die Moss-Burstein- (2.4) bzw. Stern-Talley-Theorie (2.6) gegeben. Die mit steigender Sinter-Temperatur fallende Bandlücke ist konsistent mit der Vorstellung, dass Fehlstellen in den Kristalliten bei höheren Temperaturen ausgeheilt werden, bzw. dass Aluminium-Atome an die Korngrenzen segregieren und folglich die tatsächliche Ladungsträgerdichte in den Kristalliten geringer wird. Die in Bild 5.39 beobachtete Verringerung der Ladungsträgerkonzentration ist also nicht allein durch die DC-Messung verursacht. Da beide Effekte Diffusionsprozesse mit unterschiedlichen Konstanten sind, kann in einer weiterführenden Arbeit über die Änderung der Ladungsträgerdichte mit der Proben-Temperatur die Art des Prozesses untersucht werden.

Für 1100 °C liegt laut Röntgenbeugungs-Spektren kein ZnO:Al mehr vor. Das hergestellte Material hat deshalb auch eine stark abweichende Bandlücke von ca. 5.8 eV. Aufgrund dieser großen Bandlücke liegt es nahe, einen Spinell-Typ mit der chemischen Formel ZnM_2O_4 hinter der Probe mit der Ausbildungstemperatur von 1100 °C zu vermuten, die Energielücken von $>4\text{eV}$ aufweisen [96], M steht dabei für ein Metall, hier konkret für Aluminium. ZnAl_2O_4 kommt auch als natürliches Mineral (Ghanite) vor [96]. Allein die Röntgendaten passen nicht auf diese Struktur.

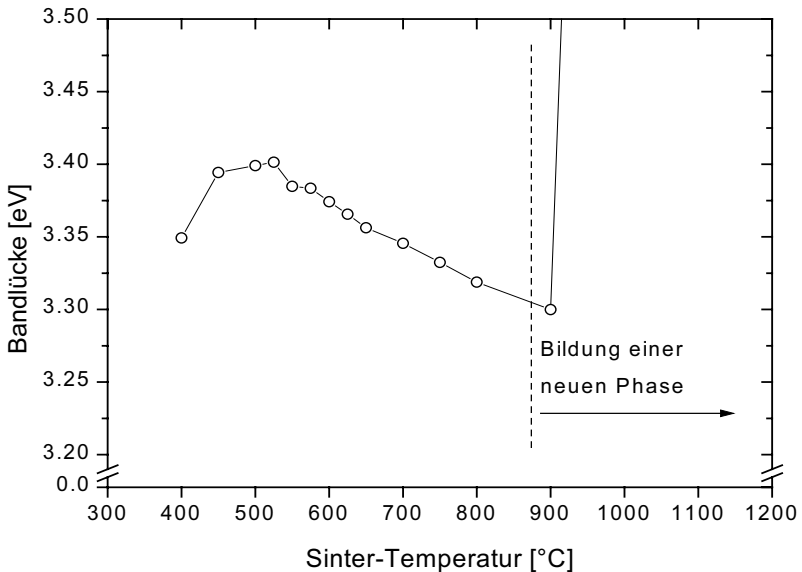


Bild 5.42: Bandlücke für 10-fach-ZnO:Al-Schichten (0.1 M, 0.6 at% Al, $v = 1$ mm/s) bei verschiedenen Sinter-Temperaturen. Bei 1100°C liegt kein ZnO mehr vor, deshalb liegt der Wert außerhalb des Bildbereiches bei 5.8 eV.

5.3.2 Einfluss der Sinter-Zeit

Um den Einfluss der Sinterzeit auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten zu untersuchen, wurde eine Reihe mit 5-fach-Schichten aus einer 0.1M Lösung (0.6 at% Al) bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1mm/s hergestellt. Die Sinterzeit der ersten vier Schichten betrug dabei 3 Minuten, erst die fünfte Schicht wurde bei der angegebenen Sinterzeit ausgebildet. Die Sinter-Temperatur betrug jeweils 525 °C.

Um die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern wurden sämtliche Proben gleichzeitig unter Formiergas (95% N₂/5% H₂) bei 400 °C getempert und auch abgekühlt.

5.3.2.1 Strukturelle Eigenschaften in Abhängigkeit der Sinterzeit

Die Schichtdicken der untersuchten Proben liegen sehr eng zusammen. Trotzdem kann man einen Trend zu höheren Schichtdicken mit steigender Sinterzeit beobachten (Bild 5.43). Ein Altern des Sols während der Beschichtung, was aufgrund steigender Viskosität zu einer Erhöhung der resultierenden Schichtdicken führen würde, ist wegen des experimentellen Vorgehens ausgeschlossen. Somit kann die Schichtdicke nur durch das Wachsen von Kristalliten, Verringerung der Dichte der Schicht oder die Vergrößerung der Rauigkeitsschicht erhöht werden. Der dazu notwendige

Materialstrom kann nur durch Diffusion von nicht kristallinem Material, aus den Poren zwischen den Kristalliten oder Umlagerung von kristallinem Material kleinerer Durchmesser, an die Schichtoberfläche realisiert werden. Die treibende Kraft dafür kann z.B. die Verringerung von Spannungen in der Schicht darstellen.

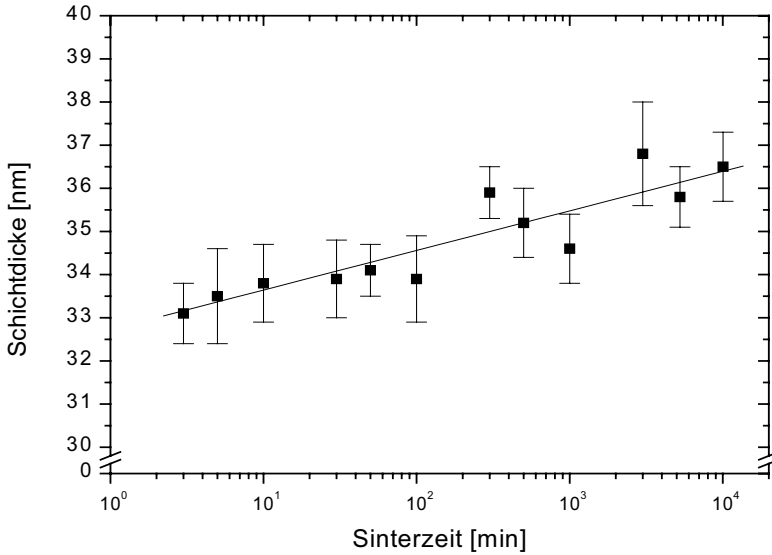


Bild 5.43: Schichtdicke in Abhängigkeit der Sinterzeit der fünften Schicht einer 5-fach-ZnO:Al-Schicht (0.1M, 0.6 at%, 1 mm/s, 525 °C).

Betrachtet man die Röntgenspektren dieser Schichten, so ist praktisch kein Unterschied zwischen den 3 Minuten und ca. 7 Tagen (10^4 Minuten) getemperten Proben zu sehen. Wenn man die Spektren übereinander legt, sind sie praktisch deckungsgleich. Eine Analyse der Kristallitgrößen für den (002)-Reflex (Bild 5.44) liefert keine weiteren Hinweise auf den Mechanismus der diskutierten Vergrößerung der Schichtdicke mit der Sinterzeit. Der vermutete Anstieg der Kristallitgröße um 10% mit der Sinterzeit, parallel zum Anstieg der Schichtdicke erwies sich als nicht nachvollziehbar. Die Texturgrade ergeben ebenfalls keinen weiteren Aufschluss. Ein Wachstum der vorhandenen Kristallite durch lange Sinterzeiten ist damit praktisch auszuschließen.

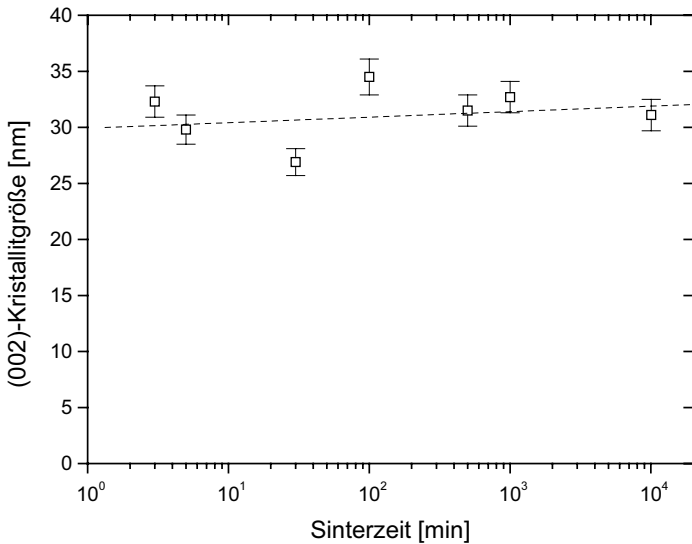


Bild 5.44: Kristallitgrößen in 5-fach-ZnO:Al-Schichten (0.1M, 0.6 at%, 1 mm/s, 525 °C), ermittelt aus der Halbwertsbreite des (002)-Reflex in Abhängigkeit von der Sinterzeit. Die gestrichelte Linie stellt einen linearen Fit an die Kristallitgröße dar.

Da bei den Sinterzeit-Proben am ehesten ein Segregationseffekt erkennbar sein sollte, wurden zwei Proben dieser Reihe mit hoher und mit niedriger Sinterzeit mit der Methode der Sekundär-Neutraltelchen-Massenspektroskopie (SNMS) untersucht. Erwartet wurde eine erhöhte Aluminium-Konzentration an der Oberfläche für den Fall, dass das Aluminium an der Korngrenze oder Kristallitgrenze segregiert, da Anfangs nur Kristallit-Oberflächen abgesputtert werden. Die Proben eigneten sich auch besonders gut, da die Schichtdicke mit 35 nm relativ gering war und so eine Segregation stärker ins Gewicht fällt.

Erstaunlicherweise sind die vermuteten erhöhten Aluminium-Konzentrationen nicht an der Schichtoberfläche aufgetreten, sondern am Übergang von der Schicht zum Substrat (vgl. Bild 5.45 und Bild 5.46). In der Schicht selbst sind nicht 0.6 at%, sondern lediglich 0.37 at% Aluminium vorhanden, in einer 5.5 nm dicken Zwischenschicht zum Glas ist die Aluminium Konzentration stark erhöht (1.2 at% vgl. Tabelle 5.2 auf S. 99).

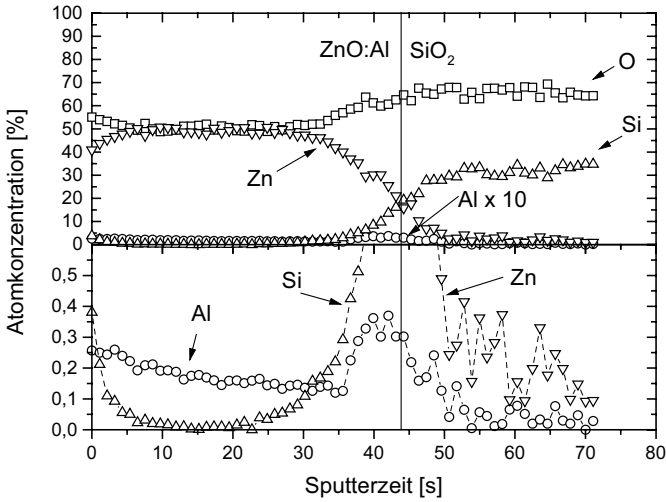


Bild 5.45: Atomanteile der beteiligten Elemente von 5-fach-ZnO:Al-Schichten auf Kieselglas nach Sinterung bei 525°C für 3 min (0.1M, 0.6 at%, 1 mm/s). Der Strich markiert die Substrat-Schicht-Grenze.

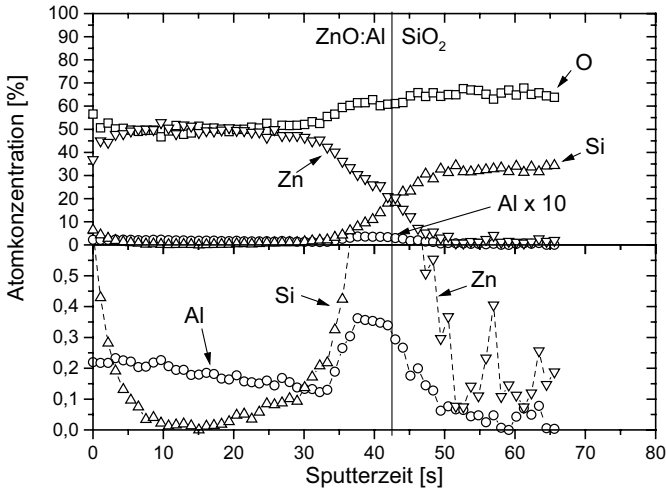


Bild 5.46: Atomanteile der beteiligten Elemente von 5-fach-ZnO:Al-Schichten auf Kieselglas nach Sinterung bei 525°C für ca. 7 Tage (10⁴ min, 0.1M, 0.6 at%, 1 mm/s). Der Strich markiert die Substrat-Schicht-Grenze.

Die Konzentrationen sind berechnet unter der Annahme, dass sämtliches Aluminium aus dem Sol in der Schicht eingebaut wurde. Entgegen dem Ergebnis für Einzelschichten, in dem festgestellt wurde, dass lediglich 2.3% des Dotierstoffes in Ladungsträger umgesetzt werden (S. 75), sind hier 13% bis 37% der Aluminium-Atome in elektrisch aktive Ladungsträger umgesetzt (Bild 5.47). Dies bedeutet aber vermutlich, dass der größte Teil des dem Sol zugesetzten Aluminiums in die Bildung von Röntgenamorphem Aluminiumoxid geht, wovon wiederum ein erheblicher Teil an der Substratoberfläche agglomeriert sein wird. Ein Teil des Aluminiumoxids wird zwischen den Kristalliten der Schicht sitzen, ein anderer Teil die Oberflächen der Zinkoxid-Kristallite umgeben. Die dritte Möglichkeit bestünde darin, dass das Aluminium auf Zwischengitter-Plätzen sitzt, wo es keine Ladungsträger erzeugt, aber als nicht-ionisierte Verunreinigung („non-ionized impurities“) als Streuzentrum für die vorhandenen Ladungsträger dient [84].

Aluminiumoxid ist neutral in Bezug auf die Bandlücke von Zinkoxid, nicht aber für die elektrischen Eigenschaften. Gäbe es lediglich eine Aluminium-Schicht, wäre die Leitfähigkeit nicht beeinträchtigt, wohl aber die Bandlücke. Die Menge des an der Substratoberfläche segregierten Aluminiums ist dabei tendenziell negativ von der Sinterzeit beeinflusst, d.h. es wird mit steigender Sinterzeit eher weniger Aluminium an der Substratoberfläche detektiert. Durch Sintern der beiden Phasen zu Röntgenamorphen Mischkristalliten, die mehr Volumen benötigen, wie dies in der Probe sichtbar wird, die bei 900°C gesintert wurde (Bild 5.35), könnte die Erhöhung der Schichtdicke mit der Sinterzeit teilweise erklärt werden. Beweisen lässt sich dies aber mit den vorhandenen Mitteln nicht.

Tabelle 5.2: Lokale Dotierungen und Breite der Zwischenschicht, berechnet aus den SNMS-Daten der Proben mit unterschiedlichen Sinterzeiten. Als Vergleich dazu die Dotiergrade aus den optischen und elektrischen Daten (vgl. Bild 5.50).

Probe: Sinterzeit [min]	TS2: 3 min	TS1: 10 051 min
Breite der Interface- Schicht berechnet aus der halben Breite des Al-Peaks	6,5 nm	5,9 nm
Gemittelte Dotierung in der Schicht mit konstantem Al-Anteil Al/(Zn+Al)	0,368 at%	0,375 at%
Gemittelte Dotierung in der Zwischenschicht Al/(Zn+Al)	1,24 at%	1,14 at%
Elektrisch aktive Ladungsträger bezogen auf den Dotiergrad im Sol (vgl. Bild 5.50)	37%	13%
Optisch aktive Ladungsträger nach Stern-Talley-Theorie (vgl. Bild 5.50)	39%	25%

Interessanterweise sind auch an 4 von 6 mittels Röntgenreflektometrie untersuchten Proben 3-5 nm dicke Interface-Schichten von mittlerer Dichte an der Substratoberfläche

zu finden. Möglicherweise stehen die hier gefundenen erhöhten Aluminium-Konzentrationen in Zusammenhang mit den Ergebnissen der Röntgenreflektometrie (vgl. Bild 5.56 bis Bild 5.66 Seite 111ff).

5.3.2.2 Elektrische Eigenschaften in Abhängigkeit der Sinterzeit

Betrachtet man nun die elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Sinterzeit (Bild 5.47) ergibt sich ein differenzierteres Bild. Die Ladungsträgerdichte sinkt deutlich von $9.5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ auf $3.0 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ mit steigender Sinterzeit. Die Mobilität steigt bei niedrigen Sinterzeiten noch leicht mit der Sinterzeit an, bleibt dann nahezu konstant. Dabei bleibt die Mobilität deutlich über $20 \text{cm}^2/\text{Vs}$. Als Folge der sinkenden Ladungsträgerdichte steigt der spezifische Widerstand ab 5 Minuten Sinterzeit kontinuierlich an.

Die recht gute Konstanz der Mobilität lässt sich durch die konstanten Kristallitgrößen der Schichten erklären. Der anfängliche Anstieg der Mobilität wird auf die Verringerung von Streuzentren in den Kristalliten und die Verbesserung des Kontakts zwischen den Kristalliten zurückgeführt (Ausbilden von Sinterhälsen), was die freie Weglänge der Majoritätsladungsträger vergrößert.

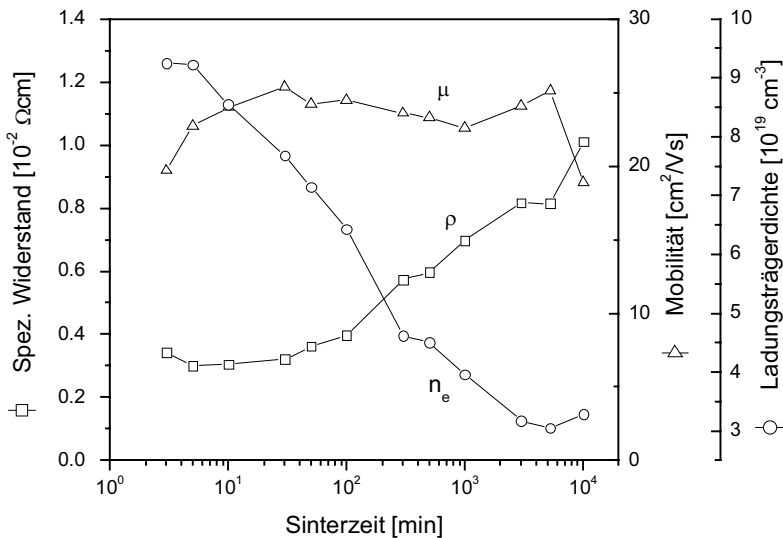


Bild 5.47: Elektrische Eigenschaften von 5-fach-ZnO:Al-Schichten (0.1M, 0.6 at%, 1 mm/s, 525 °C) in Abhängigkeit der Sinterzeit.

Die fallende Ladungsträgerdichte lässt darauf schließen, dass der Dotand entweder an die Kristallitgrenzen wandert, oder dass er im ZnO-Gitter einen Platz einnimmt, an dem er kein Elektron an das Leitungsband abgeben kann. Die dritte Möglichkeit, dass

Sauerstofffehlstellen, die zu Ladungsträger geführt haben, abgebaut werden, ist eher unwahrscheinlich, da die theoretische Ladungsträgerdichte bei 0.6 at% Aluminium zu ca. $2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ führen müsste, und damit ohne Sauerstofffehlstellen schon im besten Fall nur 37 % der theoretischen Ladungsträgerdichte erreicht wurden. Andererseits sind laut SNMS-Messungen nur 61 % der dem Sol zugefügten Aluminium-Atome in der Hauptschicht vorhanden (0.368 at% zu 0.6 at%). Das bedeutet, dass für 3 min Sinterzeit in der Hauptschicht wiederum nur ca. 61 % der Aluminium-Atome als Ladungsträger zur Verfügung stehen, während die restlichen knapp 40 % schon als Al_2O_3 vorliegen. Mit steigender Sinterzeit segregiert das Aluminium an die Kristallit-Oberfläche und wird dort als Al_2O_3 abgeschieden und damit als Dotand neutralisiert.

5.3.2.3 Optische Eigenschaften in Abhängigkeit der Sinterzeit

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Sinterzeit ergibt eine auffallende Parallele zwischen der Mobilität der Ladungsträger und der relativen Dichte der Schichten berechnet aus dem Brechungsindex bei 550 nm nach der Lorentz-Lorenz-Beziehung (Bild 5.48).

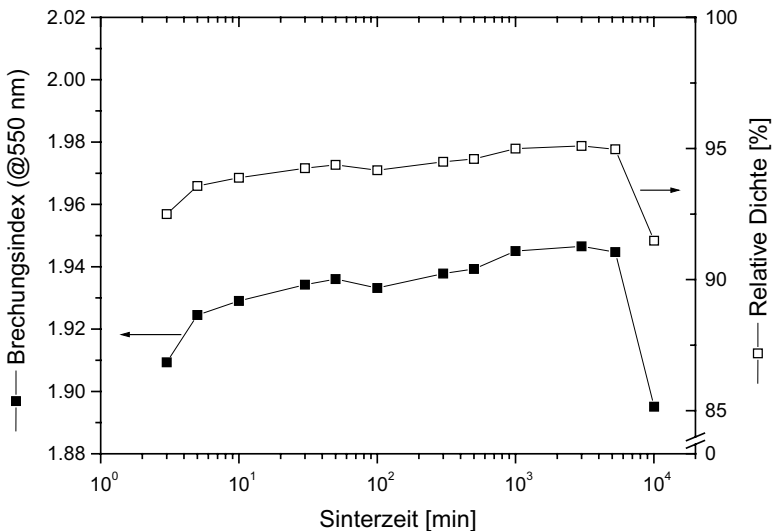


Bild 5.48: Brechungsindex und relative Dichte von 5-fach-ZnO:Al-Schichten in Funktion der Sinterzeit. Der Brechungsindex wurde nach der Abelès Methode ermittelt, die relative Dichte daraus nach der Lorentz-Lorenz-Relation berechnet.

Wieder steigt die Dichte für niedrige Sinterzeiten nur leicht an, um dann recht konstant zu bleiben und erst bei der längsten Sinterzeit wieder abzufallen.

Die Messung der optischen Bandlücke für den direkten Übergang von ZnO:Al in Funktion der Sinterzeit ergibt tendenziell eine lineare Verringerung der Bandlücke mit dem Logarithmus der Sinterzeit (Bild 5.49). Man beachte, dass in dieser Darstellung der Fehlerbalken sehr groß erscheint, tatsächlich aber $<2\%$ des Messwertes repräsentiert. Der Fehler der Einzelmessung im Vergleich zur Veränderung der Bandlücke über die Zeit ist jedoch sehr groß. Trotzdem ist dieses Ergebnis im Zusammenhang mit den elektrischen Eigenschaften nachvollziehbar. Die Ladungsträgerkonzentration n_e fällt, wie oben beschrieben rapide mit der Sinterzeit ab. Sind nun weniger Ladungsträger vorhanden, so verringert sich nach Moss-Burstein (vgl. 2.4) die Bandlücke linear mit $n_e^{2/3}$. Hieraus ließe sich die effektive Masse der Ladungsträger im Leitungsband zu $m_e \approx 0.78m_e$ berechnen. Nach Landolt-Börnstein [4] beträgt jedoch für undotiertes Zinkoxid die effektive Masse der Ladungsträger $m_{eff} \approx 0.28m_e$.

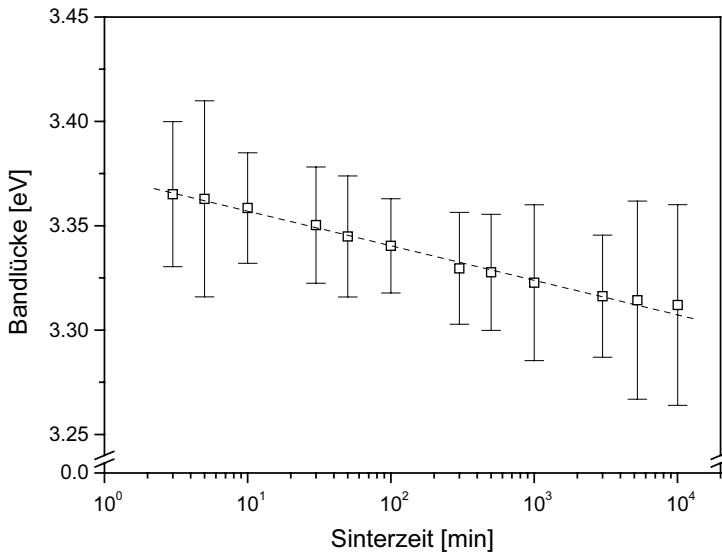


Bild 5.49: Bandlücke von 5-fach-ZnO:Al-Schichten in Funktion der Sinterzeit bei 525 °C.

Obwohl die Bandlücke sehr gut proportional mit $n_e^{2/3}$ ansteigt, wäre hierbei, wie in vielen Veröffentlichungen, ein falsches Modell gewählt. Als Grenze für die Anwendbarkeit des Stern-Talley-Effekt (2.6) wird die kritische Ladungsträgerdichte angegeben, die bei Zinkoxid $n_c = 3-4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ beträgt [11]. Unterhalb dieser Grenze ist das Moss-Burstein-Modell, oberhalb das Stern-Talley-Modell gültig. Der Quotient aus den nach der Stern-Talley-Theorie optisch aktiven Ladungsträgern ($N_{e, \text{ Stern-Talley}}$) und der theoretischen Anzahl von Ladungsträgern gemäß dem Dotiergrad im Sol ($N_{e, \text{ Theor.}}$)

ist in Bild 5.50 in Abhängigkeit der Sinterzeit dargestellt (Quadrate). Dabei wurde eine effektiven Masse von $m_e=0.31m_e$ für das Leitungsband und $m_v=0.59m_e$ für das Valenzband, sowie einer Dielektrizitätskonstante von $DK=8.5$ angenommen [10]. Zudem ist die effektive Umsetzung der, gemäß dem Dotiergrad im Sol, theoretisch zu erwartenden Ladungsträger in elektrisch aktive Ladungsträger ($N_{e, \text{Hall}}/N_{e, \text{Theor.}}$; Kreise) dargestellt.

Die effektive Umsetzung des Dotierstoffs Aluminium in optisch aktive Ladungsträger berechnet sich, abhängig von der Sinterzeit, zu 25.4% (10^4 min) bis 38.4% (3 min). Da der Wert für 3 Minuten Sinterzeit fast gleich dem aus der Hall-Messung erhaltenen Wert für die Umsetzung des Dotierstoffes in elektrisch aktive Ladungsträger ist, scheint das Ergebnis plausibel (vgl. Tabelle 5.2). In Konsequenz verliert die Zinkoxid-Schicht durch die Sinterung ca. 1/3 ihrer ursprünglich vorhandenen optisch aktiven Ladungsträger.

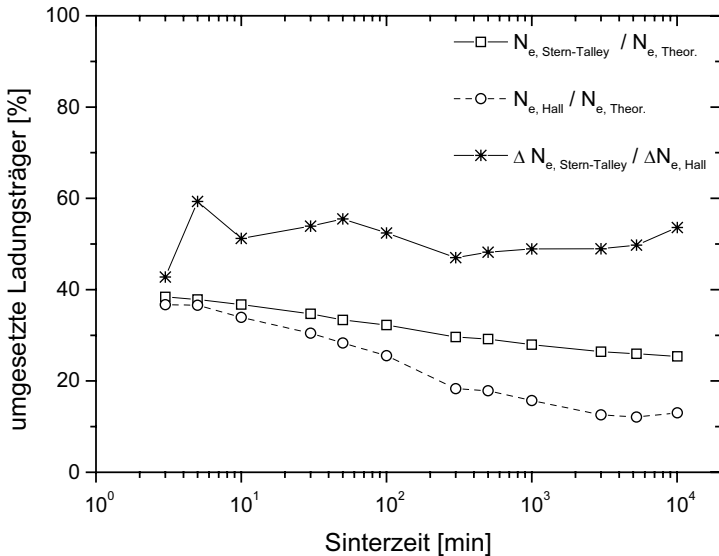


Bild 5.50: Nach Stern-Talley aus der optischen Bandlücke von 5-fach-ZnO:Al-Schichten berechnete Ladungsträgerdichte in Relation zur theoretischen Ladungsträgerdichte aus der Dotierung im Sol (optisch aktive Ladungsträger: Quadrate), sowie elektrisch aktive Ladungsträger aus Hall-Messungen (Kreise) in Abhängigkeit der Sinterzeit (0.1 M, 0.6 at%, 1 mm/s, 525 °C). Die Sterne bezeichnen den Quotient aus durch die Sinterung verlorenen optisch zu elektrisch aktiven Ladungsträgern (Extrapolation: $N_0=1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei 1 Minute Sinterzeit für optisch und elektrisch aktive Ladungsträger).

Ebenfalls in Bild 5.50 ist der Quotient der verlorenen optisch aktiven Ladungsträger zu den verlorenen elektrisch aktiven Ladungsträgern aufgetragen (Sterne). Dabei wurde der Wert von $N_0=1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ für 1 Minute Sinterzeit aus den beiden Quotienten für die Umsetzung in elektrisch und optisch aktive Ladungsträger extrapoliert und als Referenzwert betrachtet. Für alle Sinterzeiten liegt dieser Quotient nahezu konstant bei $50 \pm 10\%$. D.h. für jedes Al-Ion im Zinkoxid-Gitter, das optisch inaktiv wird, werden 2 Al-Ionen elektrisch inaktiv.

Das Drittel der Al-Atome, die durch die Sinterung nicht mehr zu den optisch aktiven Ladungsträgern beitragen, können Zwischengitterplätze einnehmen oder segregieren und sind damit auch elektrisch nicht mehr aktiv. Da ein weiteres Drittel der elektrisch aktiven Ladungsträger verloren geht, liegt der Schluss nahe, dass jeder optisch inaktive Dotand einen weiteren Ladungsträger kompensiert. Somit ist die Segregation an die Oberfläche der Kristallite sehr wahrscheinlich.

5.3.3 Einfluss des Dotiergrads

Zur Evaluierung des Einflusses des Dotiergrads auf die strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften von Mehrfach-Schichten wurden Sole mit verschiedenen Dotiergraden hergestellt. Um die Auswirkung der Schichtdicke der Einzelschicht auf die Eigenschaften der Schichten zu untersuchen, wurden parallel für fünf unterschiedliche Sol-Konzentrationen verschiedene Dotiergrade eingestellt.

Der Aluminium-Anteil variierte stets von 0.6 bis 5 at%. Die Konzentrationen der Lösungen betrug 0.5 bis 0.05 mol/l, woraus sich unterschiedliche Einzelschichtdicken ergaben. Aus Vorversuchen war die Schichtdicke der Einzelschicht in etwa bekannt. Die Anzahl der Beschichtungen wurde so gewählt, dass ungefähr eine Gesamtschichtdicke von ca. 70 nm realisiert werden konnte. Jede Einzelschicht wurde mit 1 mm/s aus der Lösung gezogen und bei 550 °C je 3 min ausgebildet. Das Gesamtpaket wurde anschließend 2 h bei 400 °C unter Formiergasfluss (95/5) von 200 l/h nachbehandelt.

5.3.3.1 Einfluss der Dotierung auf die Struktur

a) Schichtdicke

Die mit dem Mehrfach-Beschichtungsprozess erzielte Schichtdicke der AZO-Schichten ist in Bild 5.51 dargestellt. Tatsächlich ist es nicht gelungen, alle Schichten mit den gleichen Schichtdicken herzustellen. Das liegt zum einen an der nicht-linearen Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration der Lösung, bzw. deren Viskosität, zum anderen daran, dass die zweite Einzelschicht meist eine geringere Schichtdicke aufweist, als die Erste. Je größer die Anzahl der Einzelschichten, desto größer die Abweichung der Gesamtschichtdicke von Vielfachen der Einzelschichtdicke. Für eine höhere Präzision hätte es einer umfangreichen Kalibrierung bedurft, die aber in der Auflösung der Strukturmerkmale nicht viel mehr Information gebracht hätte. Ein

weiterer Faktor für die mit dem Dotiergrad steigenden Schichtdicken kann der höhere Kristallwasseranteil der Verbindung $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sein, durch die der Dotierstoff in das Sol eingebracht wird. Durch die Steigerung des Dotiergrades von 1 at% zu 5 at% Al, erhöht sich der Wasseranteil der Lösung um 13 %. Durch eine stärkere Hydrolyse des Zn^{2+} erhöhen sich die Viskosität und damit die Gel-Schichtdicke. Durch diesen Effekt würde somit eine porösere und damit dickere Schicht erwartet. Aus dieser Grafik ist zu entnehmen, dass die beste Konstanz der erzielten Schichtdicken auch bei hohen Dotiergraden durch sehr geringe Sol-Konzentrationen zu erreichen ist.

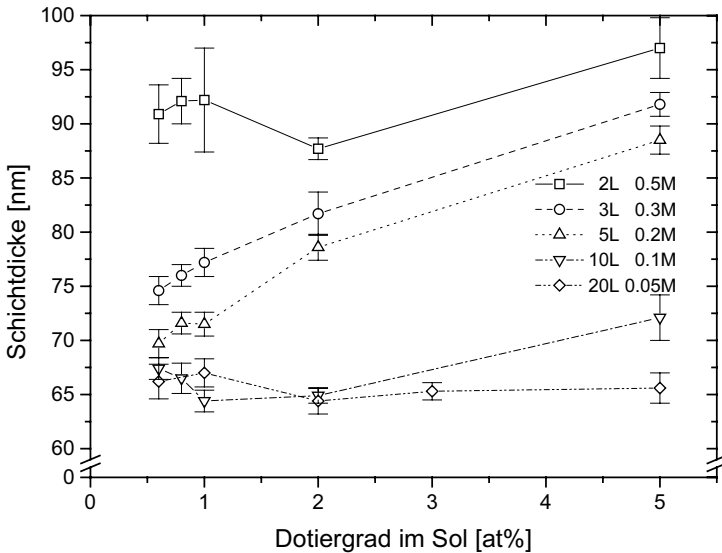


Bild 5.51: Schichtdicke der untersuchten ZnO:Al-Mehrschichten in Abhängigkeit des Dotiergrads (0.05-0.5 M, 0.6-5.0 at%, 1mm/s, je 3 min 550 °C gebrannt, 2 h 400 °C unter 200 l/h Formiergasfluss (95/5) nachbehandelt).

b) Kristallit-Struktur und Textur

In Bild 5.52 sind die Röntgenbeugungsspektren der zuvor beschriebenen AZO-Schichten dargestellt. Alle untersuchten Schichten zeigen das typische ZnO-Spektrum. Man erkennt jedoch deutliche Veränderungen der Spektren, sowohl von niedrig zu hohen Dotiergraden als auch von hohen zu niedrigen Sol-Konzentrationen bzw. Einzelschichtdicken.

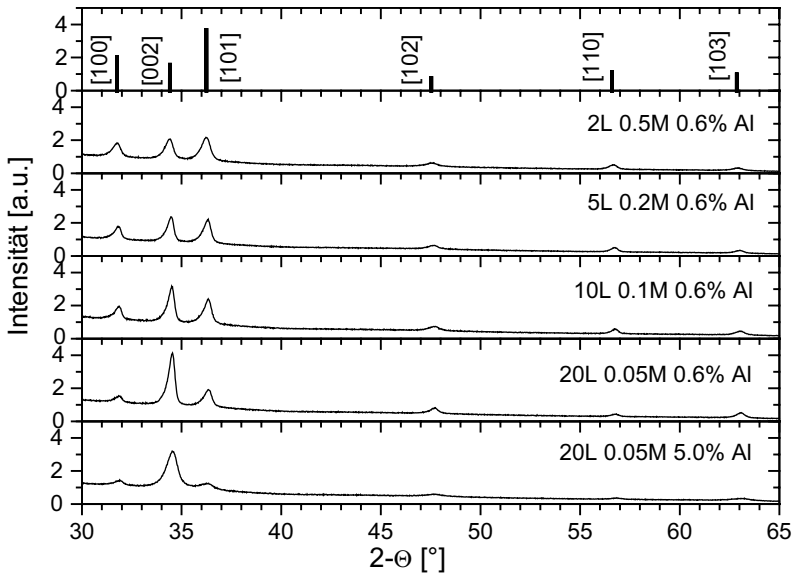


Bild 5.52: Röntgenbeugungsspektren von ZnO:Al-Mehrschichten (0,05-0,5 M, 0,6-5,0 at%, 1mm/s, je 3 min 550 °C gebrannt, 2 h 400 °C unter 200 l/h Formiergasfluss (95/5) nachbehandelt). Die Schichtdicken können aus Bild 5.51 entnommen werden (65 bis 95 nm). Als Vergleich das Pulverspektrum von ZnO (JCPDS 36-1451).

Anhand dieser Spektren wurden die Kristallitgrößen bestimmt (Bild 5.53). Je höher die Konzentration der Lösung, d.h. je dicker die pro Beschichtung aufgebrauchte Schicht ist, desto kleiner ist die aus dem (002)-Reflex berechnete Kristallitgröße in der Gesamtschicht. Zudem ist die Kristallitgröße umso größer, je geringer mit Aluminium dotiert ist, wie es schon für die Einzelschichten zu beobachten war (Seite 70 ff). Dies beruht vermutlich auf unterschiedlichen Mechanismen.

Die Verringerung der Kristallitgröße mit der Dotierung wurde schon im Kapitel für Einfach-Schichten diskutiert und könnte auf die Erhöhung der Keimzahl durch die beigefügten Aluminium-Atome oder die Passivierung der Oberfläche der Kristallite durch eine Aluminiumoxid-Schicht zurückzuführen sein. Entstehen mehr Kristallkeime gleichzeitig, haben sie nicht so viel Material zur Verfügung, um zu wachsen, bevor sie bei ihrer räumlichen Ausdehnung mit dem Nachbarkristallit zusammenstoßen. Liegt eine Aluminiumoxid-Schicht auf dem Zinkoxid-Kristallit, so wird ein weiteres Wachsen des Kristallits verhindert. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass sich Al_2O_3 -Kristallite zwischen den Zinkoxid-Körnern bilden, die das Kristallitwachstum stören oder zum Erliegen bringen können. Die Gesamtschichtdicke von ca. 65-70 nm beschränkt für die niedrigen Einzelschichtdicken das Kristallitwachstum bei niedrigen Dotiergraden (<0,8 at%), daher das Abknicken der Kurven für Schichten aus 0,2, 0,1 und 0,05 mol/l-

Solen. Bei 20-fach-ZnO:Al-Schichten spielen vermutlich die Herstellungsbedingungen eine wesentlich größere Rolle als die Messgenauigkeit der Scherrer-Methode. Eine leicht andere Oberflächenbeschaffenheit während der Beschichtung kann das Kristallitwachstum bei Einzelschichtdicken von 3-4 nm pro Schicht wesentlich stärker stören als bei 35 nm pro Einzelschicht.

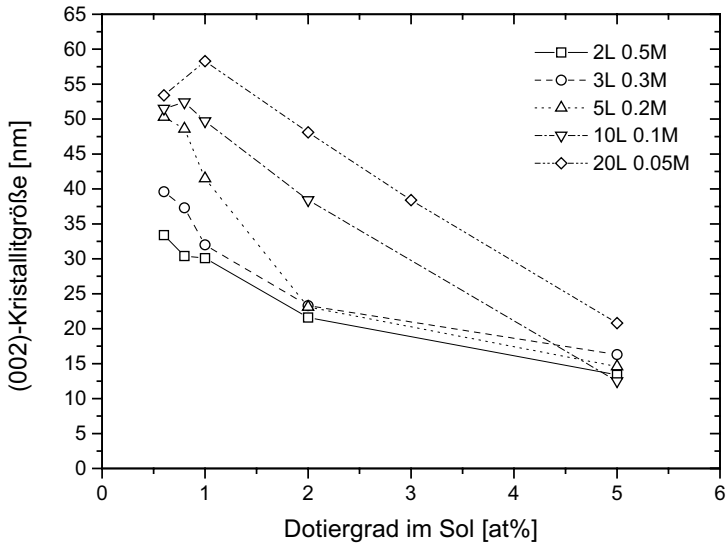


Bild 5.53: Kristallitgrößen in ZnO:Al-Mehrfach-Schichten für verschiedene Dotiergrade und Sol-Konzentrationen (Parameter wie in Bild 5.51).

Bei der Abhängigkeit von der Konzentration des Sols dagegen spielt die erzielte Gel-Schichtdicke eine wichtige Rolle. Ist das im Gel-Film vorhandene Material ausreichend, um dickere Schichten zu erhalten, als die „intrinsische Kristallitgröße“ für diese Parameter, so entstehen sphärische Kristallite mit beliebiger, zufälliger Orientierung durch homogene Nukleation, solange die Kristallite nicht direkt auf dem Substrat wachsen. Ist die Dicke geringer oder gleich, so wachsen die Kristallite der auszubildenden Schicht auf dem Substrat oder der vorangehenden Schicht auf (heterogene Nukleation), wobei die Orientierung der Kristallite offensichtlich vom Substrat aus vorzugsweise in Richtung der (002)-Ebene induziert wird. Da die c-Achse von Zinkoxid am meisten Platz benötigt, ist die thermodynamisch günstigste Konstellation, wenn die c-Achse senkrecht zum Substrat steht.

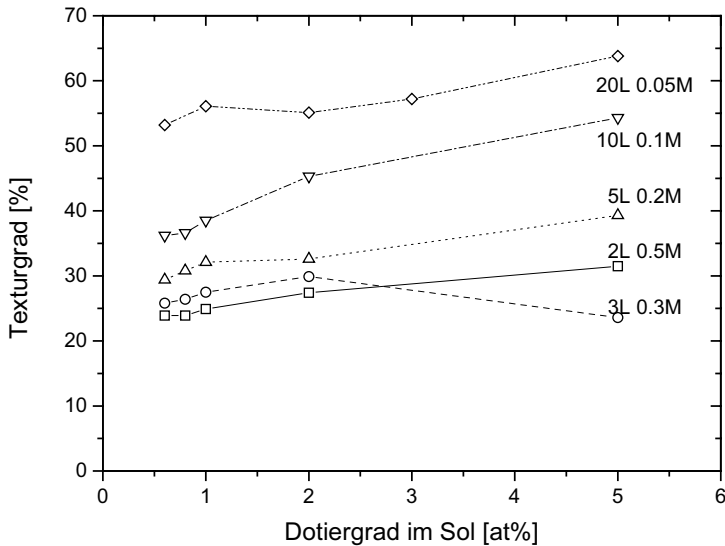


Bild 5.54: Texturgrad von ZnO:Al-Mehrfach-Schichten für verschiedene Dotiergrade und Sol-Konzentrationen (Parameter wie in Bild 5.51).

Nur so kann man die deutliche Zunahme des Texturgrades in Bild 5.54 mit der Abnahme der Konzentration und damit der Einzelschichtdicken erklären, die im Fall von 20 Beschichtungen bei 0.05 mol/l Sol-Konzentration zu einem deutlich überhöhten (002)-Reflex führt (Bild 5.52 unten). Gleichzeitig nimmt jedoch die Texturierung mit der Dotierung bei konstanter Sol-Konzentration wieder zu. Durch den Dotierstoff Aluminium kommt es zu verstärkter Keimbildung, weshalb durch die erste Schicht im Mittel am Substrat mehr und kleinere Nukleationszentren existieren, wenn der Dotiergrad höher ist. Ist jedoch die Einzelschichtdicke geringer als die gemessene Kristallitgröße (für 20L, 10L 5L), so wachsen die Kristallite mit jeder Beschichtung weiter. Dies induziert weitere Vorzugsorientierung. Ist die Kristallitgröße deutlich unter der Hälfte der Einzelschichtdicke, können sich die Kristallite in der oberen Teilschicht der aufgetragenen Einzelschicht wahllos orientieren, da sie nicht an das Substrat oder die vorangegangene Schicht gebunden sind. Für dicke Einzelschichten (150-180 nm) ist allerdings ein minimaler Texturgrad von 15-20 % beobachtet worden (siehe Bild 5.21).

c) Relative Dichte

Geringere Kristallitgrößen erklären auch die höhere Schichtdicke für hohe Dotiergrade in Bild 5.51. Durch eher sphärische denn kolumnare Kristallite wird eine geringere Packungsdichte erzielt. Bestätigt wird dies wiederum durch die Messung der relativen Dichte mittels des Brechungsindex. In Bild 5.55 ist die relative Dichte, nach Lorentz-

Lorenz berechnet aus dem Brechungsindex bei 550 nm (Abelès-Methode) in Abhängigkeit vom Dotiergrad für alle fünf Sol-Konzentrationen aufgetragen. Die höchsten relativen Dichten erreichen die 10-fach-Schichten bei niedrigen Dotiergraden. Dagegen bleibt die relative Dichte für die 20-fach-Schichten auch für 5 at% Dotierung über 90 %. Hier ist auch die Kristallitgröße deutlich höher als bei den anderen 5 at% Dotierungen. Bezogen auf die erzielte Gesamtschichtdicke läge die Einzelschichtdicke der 0.05 M Lösung bei 3-4 nm. Dass für geringe Dotiergrade von 0.05 mol/l-Solen die relative Dichte geringer ist, als für Beschichtungen aus 0.1 mol/l-Solen, liegt vermutlich an der kleiner werdenden Basis für die einzelnen Kristallite. Wie später noch gezeigt wird, entstehen durch geeignete Mehrfach-Beschichtungen säulenartige Kristallite, die für extrem geringe Konzentrationen sehr dünn werden. Dadurch werden die Schichten horizontal zum Substrat nicht optimal verdichtet.

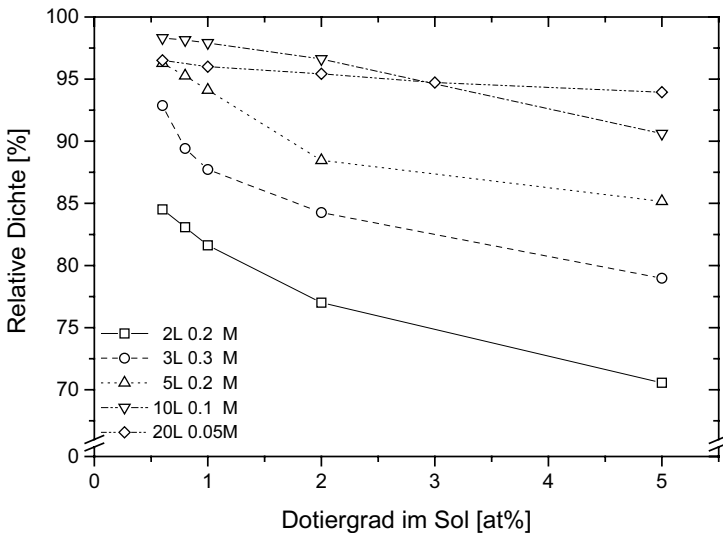


Bild 5.55: Aus dem Brechungsindex bei 550 nm berechneten relative Dichte der ZnO:Al-Schichten aufgetragen gegen den Dotiergrad des Sols. Der Brechungsindex der Schicht wurde nach der Abelès-Methode gemessen.

Es sei noch mal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass anstelle der Konzentration des Sols auch die Ziehgeschwindigkeit mit demselben Effekt variiert werden kann. Für große Substrate überwiegen dann allerdings die durch die Kinetik des Prozesses induzierten Inhomogenitäten der Beschichtung.

d) Morphologie

Zur besseren Strukturaufklärung wurden Röntgenreflektometriemessungen an einer Auswahl der obigen Proben durchgeführt. Es zeigt sich, dass für den Fit an die gemessenen Kurven verschiedene Modelle verwendet werden müssen. Geringe Sol-Konzentrationen und geringe Dotierungen benötigen die geringste Anzahl von Schichten für die Simulation. Ebenso benötigen hohe Sol-Konzentrationen und hohe Dotierungen wenige Schichten für die Simulation. Die meisten Schichten wurden hingegen für eine mittlere Sol-Konzentration und hohe Dotierung benötigt. In der tabellarischen Darstellung ist die oberste Schicht immer die der Umgebung zugewandte Schicht, während sich die unterste Schicht am Substrat befindet. Als Vergleich sind die profilometrisch und optisch gewonnenen Daten in der Tabelle mit aufgenommen. Die relative Dichte ist auf der Grundlage der eingeschränkten Lorentz-Lorenz-Formel

$$R.D. = \frac{n_f^2 - 1}{n_b^2 - 1} \quad (5.1)$$

aus dem Brechungsindex bei 550 nm berechnet, wobei der Brechungsindex wiederum durch die Abelès-Methode bestimmt wurde (4.2.4.3). Dies ist gewollt inkonsistent mit der Berechnung, die in 4.2.4.3 angegeben ist, damit der direkte Vergleich mit den aus der Röntgenreflektometrie gewonnenen Dichten erlaubt ist.

Zur unterstützenden Aufklärung von Struktur und Morphologie wurden eine Reihe Proben mit der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie in Querschnittspräparation untersucht. Hierbei wurde zunächst festgestellt, dass nicht alle gewünschten Proben präparierbar waren. In Kombination mit den Reflektometriemessungen konnte aber ein guter Eindruck gewonnen werden, welche unterschiedlichen Morphologien hergestellt werden können, und welche physikalischen und prozesstechnischen Parameter ihnen zugrunde liegen.

Im Folgenden sind, soweit vorhanden, die TEM-Querschnittspräparationen jeweils den Röntgenreflektometriemessungen hinten angestellt, damit der Leser einen direkten Vergleich der mit den beiden Methoden gewonnenen Ergebnisse hat.

Bild 5.56 zeigt die Anpassung der gemessenen Kurve für einen 20-Schichtler aus 0.05 mol/l Sol mit 1 at% Al-Anteil. Das zugrunde liegende Modell der obigen Simulation der Schichtfolge ist in Tabelle 5.3 dargestellt. Man kommt mit einer dünnen Zwischen-Schicht (#1) zwischen dem Substrat und der dichten Hauptschicht (#2) aus. Dies ist nur möglich, wenn eine Säulenstruktur vorliegt. Als Vergleich sind die Werte der profilometrischen und optischen Messungen angegeben, die recht gut mit den Werten der Simulation übereinstimmen.

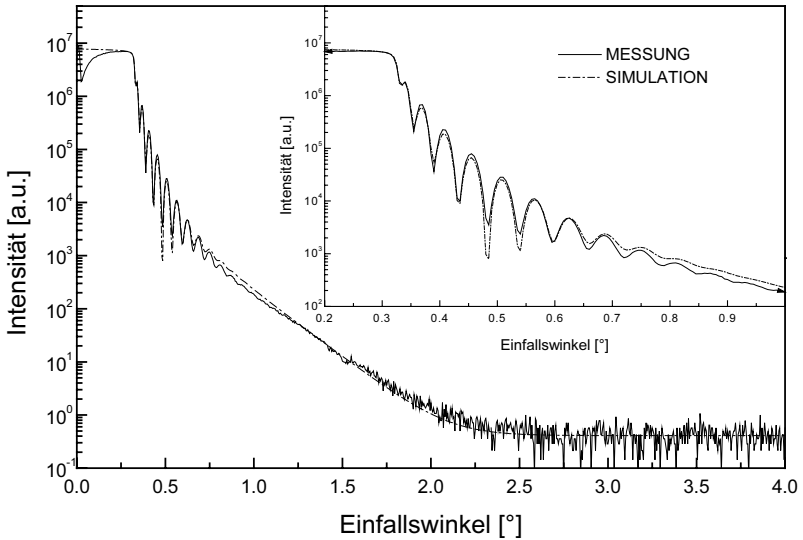


Bild 5.56: Röntgenreflektometrie-Messung einer 20-fach-ZnO:Al-Schicht (Probe TS381: 0.05 M, 1 at%, 1 mm/s, 3 min 550 °C je Schicht, 2h 400 °C unter 95 N₂/5 H₂ bei 200 l/h). Die durchgezogene Linie beschreibt die Messung, die gestrichelte Linie die Simulation.

Tabelle 5.3: Modellparameter für die Simulation der Reflektometrie-Kurve aus Bild 5.56. Als Vergleich sind die Schichtdicke lt. Profilometer sowie die relative Dichte aus der Abelès-Methode und der eingeschränkten Lorentz-Lorenz-Gleichung (5.1) ebenfalls angegeben.

Probe TS381	Schichtaufbau (20L 0.05 M 1 at%)	Dicke [nm]	Rauigkeit [nm]	Dichte [g cm ⁻³] Theor. 5.68	RD [%]
XRR	2	55.0	2.8	5.32	93.7%
	1	6.2	3.9	4.23	74.5%
	GESAMT:	61.2			91.7%
Profilometer	GESAMT:	67.0		Abelès+Gl. (5.1):	93.5%

Die Simulation der Probe TS386 (20L, 0.05 M, 5 at%) stimmt noch besser mit den Messdaten überein, wie in Bild 5.57 zu sehen ist. Sämtliche Interferenzen konnten simuliert werden, auch die charakteristische Schwebung bei 0.85°. Es wurde eine weitere Schicht mit relativ geringer Dichte eingefügt, um die Oberflächenstruktur besser abbilden zu können. Die Ergebnisse der Simulation sind in Tabelle 5.4 den Werten der profilometrischen und optischen Messungen gegenüber gestellt. Sowohl Schichtdicke als auch relative Dichte stimmen sehr gut überein. Aufgrund dieser Ergebnisse kann man davon ausgehen, dass es sich hierbei um ein kolumnares Wachstum handelt: Die dicke mittlere Schicht (#2) hat eine hohe relative Dichte, die obere Schicht (#3) ist sehr

dünn und wenig verdichtet. Die Zwischenschicht (#1) hat eine mittlere relative Dichte und ist ebenfalls sehr dünn.

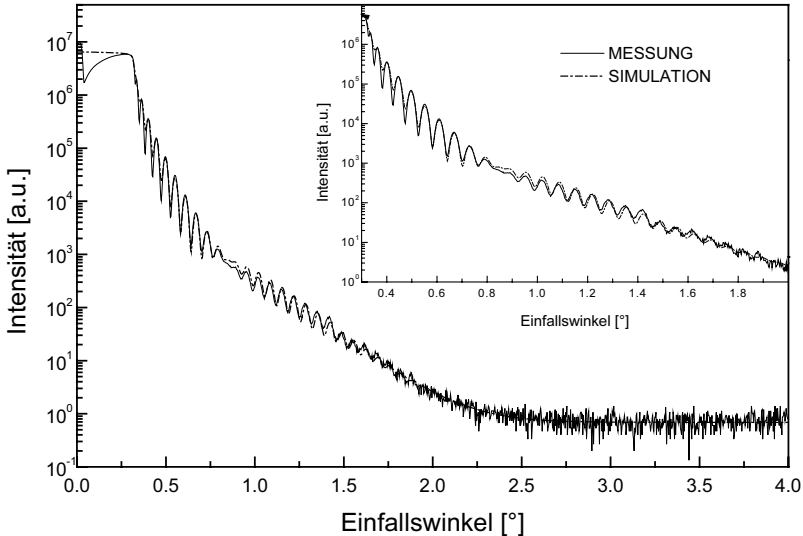


Bild 5.57: Röntgenreflektometrie-Messung einer 20-fach-ZnO:Al-Schicht (Probe TS386: 0.05 M, 5 at%, 1 nm/s, 3 min 550 °C je Schicht, 2h 400 °C unter 95 N₂/5 H₂ bei 200 l/h). Die durchgezogene Linie beschreibt die Messung, die gestrichelte Linie die Simulation.

Tabelle 5.4: Modellparameter für die Simulation der Reflektometrie-Kurve aus Bild 5.57. Als Vergleich sind die Schichtdicke lt. Profilometer sowie die relative Dichte aus der Abelès-Methode und der eingeschränkten Lorentz-Lorenz-Gleichung (5.1) ebenfalls angegeben.

Probe TS386	Schichtaufbau (20L 0.05 M 5 at%)	Dicke [nm]	Rauhigkeit [nm]	Dichte [g cm ⁻³] Theor. 5.68	RD [%]
XRR	3	2.7	1.2	2.61	46.0%
	2	58.6	1.3	5.19	91.4%
	1	3.7	1.8	4.59	80.8%
	GESAMT:	65.0			88.9%
Profilometer	GESAMT:	65.6		Abelès+Gl. (5.1):	89.7%

Bestätigt wird dies durch die TEM-Querschnittspräparation (Bild 5.58), die ein kolumnares Wachstum zeigt. Die Säulen setzen sich aus sehr kleinen Kristalliten ($\varnothing \approx 10$ nm) zusammen, die kristallographisch gegeneinander versetzt sind. Dadurch entsteht der beobachtete Kontrastunterschied. Als Vergleich ist die Dichtefunktion aus

der Röntgenreflektometrie im gleichen Orts-Maßstab dargestellt. Dazu wurde die Rauigkeitsschicht als linear steigende Dichte von Wert der vorausgehenden Schicht (des Substrats) zur Dichte der aktuellen Schicht dargestellt. Anschließend ist die Dichte über den Bereich der Schichtdicke der aktuellen Schicht, abzüglich des Wertes der Rauigkeitsschicht der vorangegangenen Schicht, als konstante Funktion visualisiert.

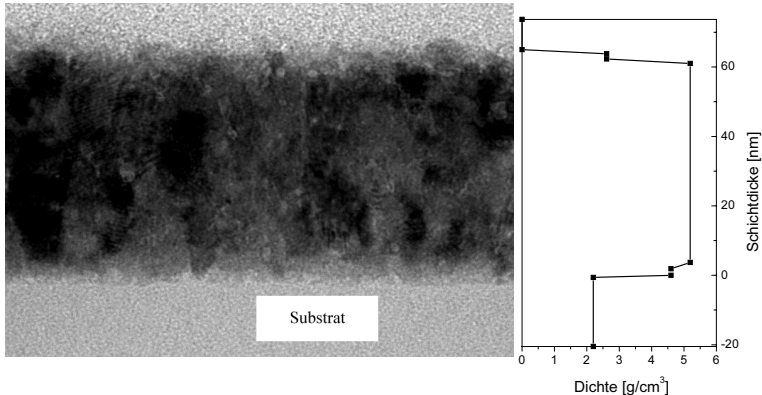


Bild 5.58: TEM-Querschnittspräparation einer 20-fach-ZnO:Al-Schicht (0.05 M, 5 at%, 3 min bei 550 °C, links). Beispiel eines „säulenförmig-körnigen“ Wachstums. Rechts die Dichtefunktion aus dem Modell für die Anpassung der Röntgenreflektometrie-Messung im gleichen Orts-Maßstab.

Diese Struktur unterscheidet sich erheblich von der typischen körnigen („grainy“)-Struktur (vgl. Bild 5.8) durch ihre hohe Dichte. Andererseits ist es auch keine typische kolumnare Struktur mit großen säulenförmigen Kristalliten, wie sie in Bild 5.61 für den 5-Schichter (0.2 M 0.6 at%) vorgestellt wird. Da auch Reflektometrie und Röntgenbeugung eine morphologische Eigenständigkeit anzeigen, ist dieser Struktur mit „säulenförmig-körnig“ („columnar-grainy“) ein eigener Terminus gewidmet. Sie ist bisher nur in einem Fall gefunden worden und ist in einem der säulenförmigen Struktur („columnar“) angrenzenden Bereich anzusiedeln.

Verringert man die Dotierung von 5% auf 0.6% und die Sinter-Temperatur von 550°C auf 450°C, so vergrößert sich einerseits die „intrinsische Kristallitgröße“ von 15 nm auf 40 nm, andererseits verringert sie sich durch die niedrigere Temperatur von 40 nm auf 27 nm. Als Netto-Effekt bleibt ein Anstieg der „intrinsischen Kristallitgröße“ von 15 auf 27 nm.

Bei gleicher Konzentration und Ziehgeschwindigkeit, also annähernd gleicher konstanter Einzelschichtdicke, zeigt die Morphologie dieser Schicht eindeutig kolumnares Wachstum mit großen Kristalliten (Bild 5.59). Es ist sogar sehr gut erkennbar, wie Kristallite parasitär auf Kosten des benachbarten Kristallits gewachsen sind, ein Effekt der auch bei Vakuum-Beschichtungsmethoden gefunden wurde

([97]zitiert in [98]), bei denen die „intrinsische Kristallitgrößen“ verfahrensinhärent immer über den „Einzelschichtdicken“ liegen.

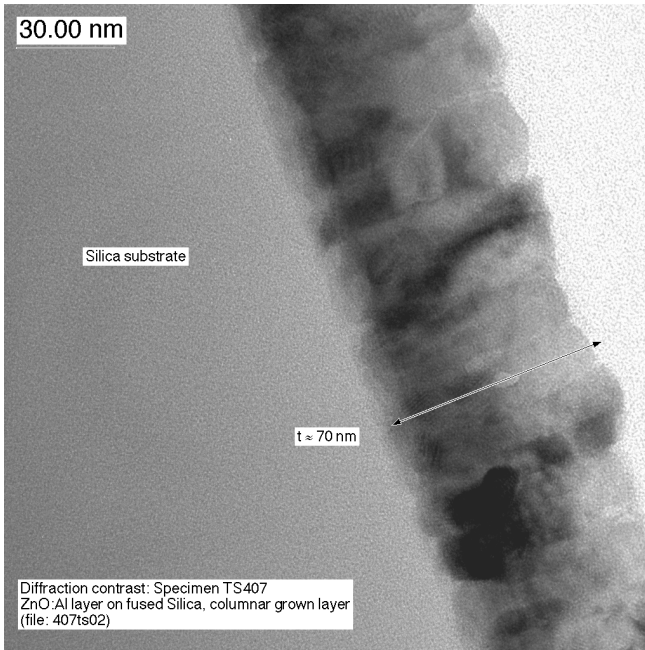


Bild 5.59: TEM-Querschnittspräparation einer 20-fach-ZnO:Al-Schicht (0,05 M, 0,6 at%, 3 min bei 450 °C). Beispiel eines kolumnaren Wachstums.

Im Gegensatz zur vorangegangenen Reflektometriemessung zeigt der 5-Schichter aus dem 0,2 M-Sol mit 0,8 at% Al-Anteil keine charakteristische Schwebung (Bild 5.60). Auch diese Simulation kommt mit einem Modell aus drei Schichten aus, wobei die Ergebnisse dieser Simulation recht zufrieden stellend sind (Tabelle 5.5). Die Gesamtdicke entspricht der profilometrisch ermittelten Schichtdicke, die mittlere relative Dichte ist in der Nähe der mit der Abelès-Methode gemessenen Dichte, die oberste Schicht (#3) ist wiederum sehr dünn und wird gefolgt von einer dicken, hoch verdichteten Schicht (#2), die maßgeblich für die gewichtete Gesamtdichte verantwortlich ist. Die Zwischen-Schicht (#1) fällt etwas dicker aus und ist weniger dicht als die Zwischenschichten der vorangegangenen Simulationen. Auch hier handelt es sich um eine kolumnare Struktur, wie die TEM-Querschnittspräparation (Bild 5.61) letztlich auch zeigt. Allerdings sind die Durchmesser der Säulen mit bis zu 47 nm viel größer als in Bild 5.59, in dem etwa 18-26 nm abgeschätzt werden können. Damit liegen die Säulendurchmesser jeweils in der Nähe der „intrinsischen Kristallitgröße“ [IKG(550 °C, 0,8 at%) \approx 40 nm, IKG(450 °C, 0,6 at%) \approx 27 nm].

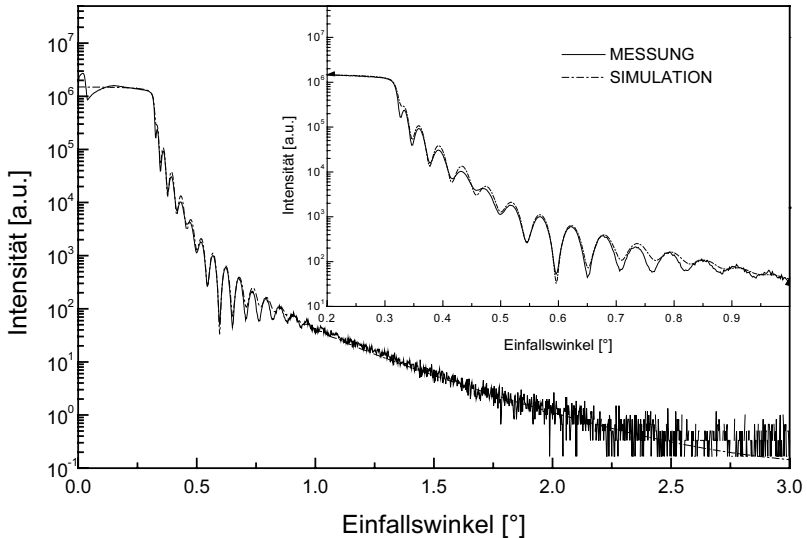


Bild 5.60: Röntgenreflektometrie-Messung einer 5-fach-ZnO:Al-Schicht (Probe TS376: 0.2 M, 0.8 at%, 1 mm/s, 3 min 550 °C je Schicht, 2h 400 °C unter 95 N₂/5 H₂ bei 200 l/h). Die durchgezogene Linie beschreibt die Messung, die gestrichelte Linie die Simulation.

Tabelle 5.5: Modellparameter für die Simulation der Reflektometrie-Kurve aus Bild 5.60. Als Vergleich sind die Schichtdicke lt. Profilometer sowie die relative Dichte aus der Abelès-Methode und der eingeschränkten Lorentz-Lorenz-Gleichung (5.1) ebenfalls angegeben.

Probe TS376	Schichtaufbau (5L 0.2 M 0.8 at%)	Dicke [nm]	Rauhigkeit [nm]	Dichte [g cm ⁻³] Theor. 5.68	RD [%]
XRR	3	3.1	1.8	3.03	53.3%
	2	60.9	2.5	5.12	90.1%
	1	5.5	2.3	3.54	62.3%
	GESAMT:	69.5			86.3%
Profilometer	GESAMT:	71.6		Abelès+Gl. (5.1):	92.1%

Eine Abhängigkeit der Säulendurchmesser von der „intrinsic Kristallitgröße“ scheint plausibel, da sich im günstigsten Fall, nämlich wenn die Schichtdicke der ersten Schicht gleich der „intrinsic Kristallitgröße“ ist, sphärische Kristallite ausbilden und somit das Substrat bedecken würden. Dass bei geringeren Schichtdicken mit der ersten Schicht nicht die gleiche Basis entsteht, sondern sphärische Kristallite, deren Durchmesser der Schichtdicke entspricht, ist aber auch plausibel. Deshalb muss man davon ausgehen, dass beim Aufbringen von weiteren Schichten die „intrinsic Kristallitgröße“ energetisch günstiger für das Säulenwachstum ist, und die anfänglich

gebildeten kleinen Kristallite während der Beschichtung schrittweise zusammenwachsen, bis der günstige Säulendurchmesser erreicht ist („parasitäres“ Wachstum).

In Bild 5.61 sieht man auch deutlich eine mit hohen Hohlraum-Fractionen belastete Zwischen-Schicht von 3-5 nm Dicke, die auf den Wachstumsbeginn der ersten Schicht zurückzuführen ist.

Interessant ist, dass mit einem ähnlichen Modell eine reflektometrische Messung mit und ohne charakteristische Schwebung simuliert werden konnte. Vermutlich basiert die charakteristische Schwebung auf dem geringeren Unterschied der Dichten von Zwischen-Schicht (#1) und der Hauptschicht (#2). Tatsächlich unterscheiden sich der hoch dotierte 20-Schichter und der niedrig dotierte 5-Schichter v.a. im Wachstumsverhalten ihrer Zwischen-Schichten, das für den 20-Schichter als feinkörnig (vgl. Bild 5.58) und damit hochverdichtet, während es für den 5-Schichter als grobkörnig und damit schlecht verdichtet beschrieben werden kann.

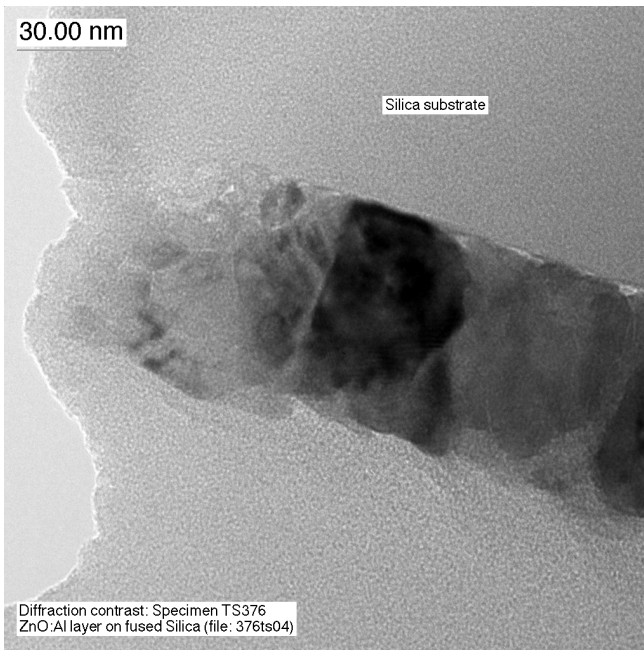


Bild 5.61: TEM-Querschnittspräparation einer 5-fach-ZnO:Al-Schicht (0.2 M, 0.8 at%, 3 min bei 550 °C). Beispiel eines kolumnaren Wachstums.

Erhöht man den Dotiergrad bei ansonsten gleichen Prozessparametern (5 Schichten, 0.2 M-Sol, pro Schicht 3 min à 550°C, 1mm/s Ziegeschwindigkeit), so erhält man statt

des kolumnaren Wachstums ein Lagenwachstum („layered“), bei dem die Einzelschichten in der Querschnittspräparation (Bild 5.63) deutlich sichtbar werden. Da die Einzelschichtdicke nahezu konstant blieb, die intrinsische Kristallitgröße aufgrund der Dotierung verringert wurde, scheint es vom Verhältnis von Kristallitgröße und Einzelschichtdicke abzuhängen, welche Morphologie sich für die Gesamtschicht einstellt.

Der 5-Schichter mit 5 at% Al-Anteil lässt sich nur durch ein Modell mit 10 Schichten anfitten. Das Reflektometriespektrum (Bild 5.62) zeigt schon extrem viele Interferenzen, was auf viele reflektometrisch aktive Schichten hindeutet. Dabei muss immer eine hoch verdichtete Schicht auf eine schlecht verdichtete Schicht folgen. Somit verursacht jede Beschichtung eine hoch und eine niedrig verdichtete Unterschicht. Die Zwischen-Schicht (#1) zwischen Substrat und erster hoch verdichteter Schicht ist wiederum von mittlerer Dichte.

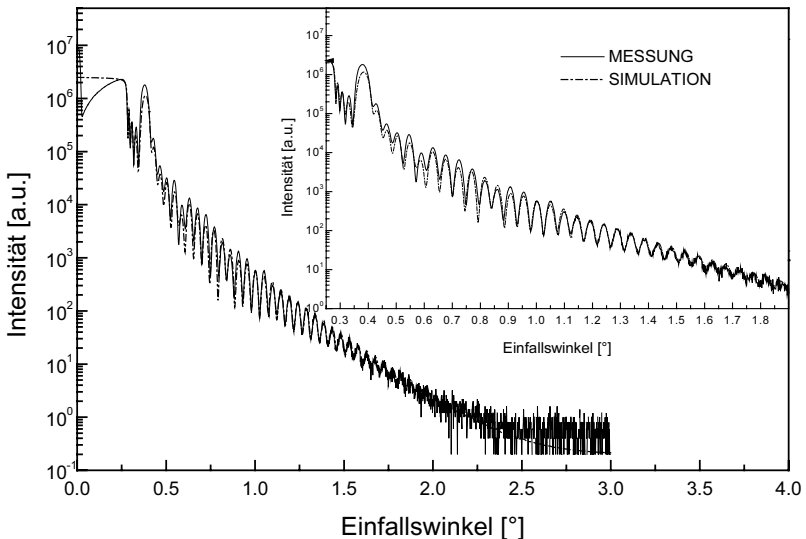


Bild 5.62: Röntgenreflektometrie-Messung einer 5-fach-ZnO:Al-Schicht (Probe TS365: 0.2 M, 5 at%, 1 mm/s, 3 min 550 °C je Schicht, 2h 400 °C unter 95 N₂/5 H₂ bei 200 l/h). Die durchgezogene Linie beschreibt die Messung, die gestrichelte Linie die Simulation.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 dargestellt und werden mit der profilometrisch bestimmten Schichtdicke und der aus optischen Messungen ermittelten relativen Dichte verglichen. Die Ergebnisse der drei Methoden stimmen wieder sehr gut überein. Die simulierte Reflektometrie-Kurve zeigt alle Interferenzen der Messung. Lediglich an einigen wenigen Stellen weicht sie etwas in der Intensität ab, was sich mit der

schlechteren Auflösung der Apparatur im Vergleich zur Simulation erklären lässt. Aus diesem Modell lässt sich ablesen, dass es sich bei dem 5-Schichter um eine Lagen-Struktur handelt. Die Beschichtungen führen jeweils zu einem Kristallitwachstum innerhalb der Gel-Schicht. Die entstehenden Kristallite wachsen an das Substrat oder die schon bestehende Schicht über Sinterhalse an. Die Mitte der entstehenden Schicht ist natürlich dichter als die Ober- oder Unterseite. Aufeinander gestapelt ergibt dies die im Modell angenommene Schichtfolge von hoher und niedriger Verdichtung. Die TEM-Querschnittspräparation (Bild 5.63) bestätigt dies auch.

Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse von Gasparro [42, 99] für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Mehrfach-Schichten, in denen die oberste Lage Kristallite jeder Einzelschicht stark verdichtet sind, und der Rest der Schicht eher locker gepackt erscheint. Der Unterschied liegt möglicherweise an den extrem kleinen Kristalliten (ca. 6 nm).

Tabelle 5.6: Modellparameter für die Simulation der Reflektometrie-Kurve aus Bild 5.62. Als Vergleich sind die Schichtdicke lt. Profilometer sowie die relative Dichte aus der Abelès-Methode und der eingeschränkten Lorentz-Lorenz-Gleichung (5.1) ebenfalls angegeben.

Probe TS365	Schichtaufbau (5L 0.2 M 5 at%)	Dicke [nm]	Rauhigkeit [nm]	Dichte [g cm^{-3}] Theor. 5.68	RD [%]
XRR	10	12.4	0.6	3.03	53.3%
	9	6.3	1.6	5.16	90.8%
	8	10.2	2.0	3.03	53.3%
	7	6.9	2.1	5.12	90.1%
	6	9.4	2.0	3.09	54.4%
	5	7.7	3.3	5.27	92.8%
	4	9.0	2.2	3.00	52.8%
	3	9.3	2.9	5.39	94.9%
	2	7.7	2.3	3.05	53.7%
	1	10.4	2.4	4.70	82.7%
	GESAMT:	89.3			70.1%
Profilometer	GESAMT:	88.5		Abelès+Gl. (5.1):	74.8%

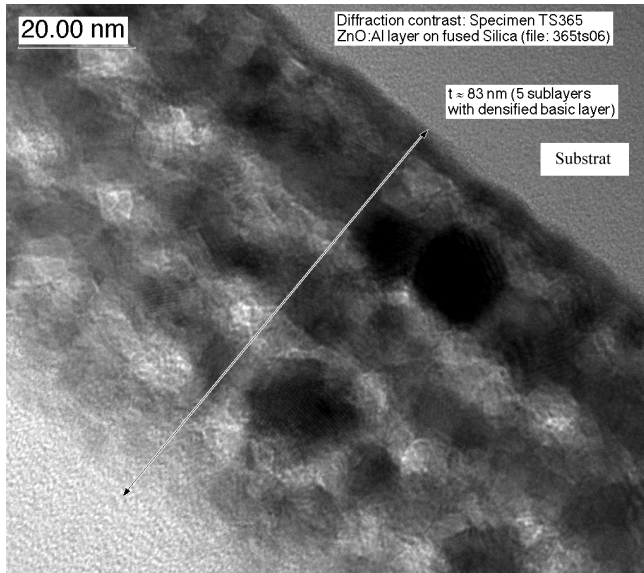


Bild 5.63: TEM-Querschnittspräparation einer 5-fach-ZnO:Al-Schicht (0.2 M, 5 at%, 3 min bei 550 °C). Beispiel einer Lagen-Struktur.

Bei der Simulation des 2-Schichters aus dem 0.5 M-Sol (0.6 at%) ergaben sich nicht ganz so gute Übereinstimmungen mit der gemessenen Kurve (Bild 5.64). Die beste Anpassung ließ sich mit einem 4-Schicht-Modell aus alternierenden niedrigen (#1,#3) und mittleren Verdichtungen (#2,#4) erreichen. Die Gesamtdicke ist 10% höher als die profilometrisch bestimmte Schichtdicke. Die relative Dichte ist dafür 12% niedriger als der mit VASRA bestimmte Wert (Tabelle 5.7).

Aus den Ergebnissen der Simulation vermutet man eine schlecht verdichtete Lagen-Struktur, auch weil sich in der Reflektometriemessung eine Schwebung zeigt, ähnlich wie bei der Probe aus dem 0.05 M-Sol mit 5 at% Al-Anteil (Tabelle 5.4). Dies wird auch durch die TEM-Querschnittspräparation (Bild 5.65) bestätigt. Allerdings sieht man diese 2-fach-Schichtstruktur nur sehr undeutlich, da die Kristallite recht groß sind. Zudem sind die Rauigkeiten der einzelnen Schichten im Vergleich mit den zuvor untersuchten Schichten fast doppelt so hoch.

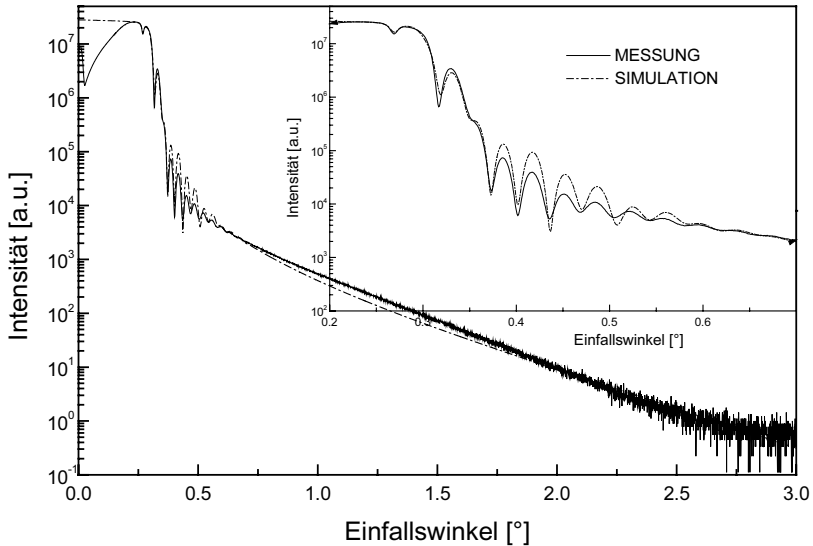


Bild 5.64: Röntgenreflektometrie-Messung einer 2-fach-ZnO:Al-Schicht (Probe TS400: 0.5 M, 0.6 at%, 1 mm/s, 3 min 550 °C je Schicht, 2h 400 °C unter 95 N₂/5 H₂ bei 200 l/h). Die durchgezogene Linie beschreibt die Messung, die gestrichelte Linie die Simulation.

Tabelle 5.7: Modellparameter für die Simulation der Reflektometrie-Kurve aus Bild 5.64. Als Vergleich sind die Schichtdicke lt. Profilometer sowie die relative Dichte aus der Abelès-Methode und der eingeschränkten Lorentz-Lorenz-Gleichung (5.1) ebenfalls angegeben.

Probe TS400	Schichtaufbau (2L 0.5 M 0.6 at%)	Dicke [nm]	Rauhigkeit [nm]	Dichte [g cm ⁻³] Theor. 5.68	RD [%]
XRR	4	18.4	3.9	4.48	78.9%
	3	21.2	4.9	2.92	51.4%
	2	19.0	4.6	4.34	76.4%
	1	43.9	3.6	3.36	59.2%
	GESAMT:	102.5			64.3%
Profilometer	GESAMT:	90.9		Abelès+Gl. (5.1):	73.8%

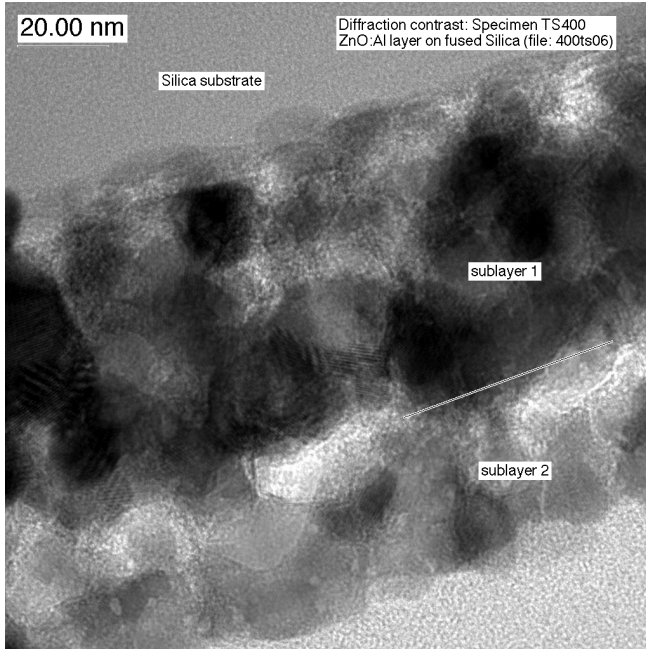


Bild 5.65: TEM-Querschnittspräparation einer 2-fach-ZnO:Al-Schicht (0.5 M, 0.6 at%, 3 min bei 550 °C). Beispiel einer Lagen-Struktur.

Der 5-Schichter aus dem 0.2 M-Sol (5 at% Al) zeigt mit 12 nm Durchmesser deutlich kleinere Kristallite (vgl. Bild 5.53), als der 2-Schichter aus dem 0.5 M-Sol (0.6 at% Al) mit 35 nm Durchmesser. Für beide Sole sind jedoch die „intrinsische Kristallitgrößen“ jeweils ungefähr gleich den eingestellten Einzelschichtdicken. Verglichen mit der typischen körnigen Struktur der TEM-Querschnittspräparation (1-Schichter vgl. Bild 5.8) einer Einfach-Schicht aus einem 0.5 M-Sol (0.6 at% Al), die mit 5 mm/s gezogen und folglich eine höhere Schichtdicke hatte, zeigt sich hier ein deutlich stärker geordnetes Wachstum. Die Kristallitgrößen des 2-Schichters und des 1-Schichters sind allerdings vergleichbar. Hieraus kann man den Schluss ziehen, dass allein das Verhältnis von „intrinsischer Kristallitgröße“ zur Einzelschicht die Morphologie der gesamten Schicht bestimmt.

Für den 2-Schichter mit 5 at% Al-Anteil ergab die Simulation wiederum eine gute Anpassung an die gemessene Reflektometrie-Kurve (Bild 5.66). Zudem konnte das Modell auf drei Schichten beschränkt werden (Tabelle 5.8): Eine relativ dicke Zwischen-Schicht mittlerer Dichte (#1), eine dicke Schicht mit niedriger Dichte (#2) und eine abschließende Schicht niedriger bis mittlerer Dichte (#3).

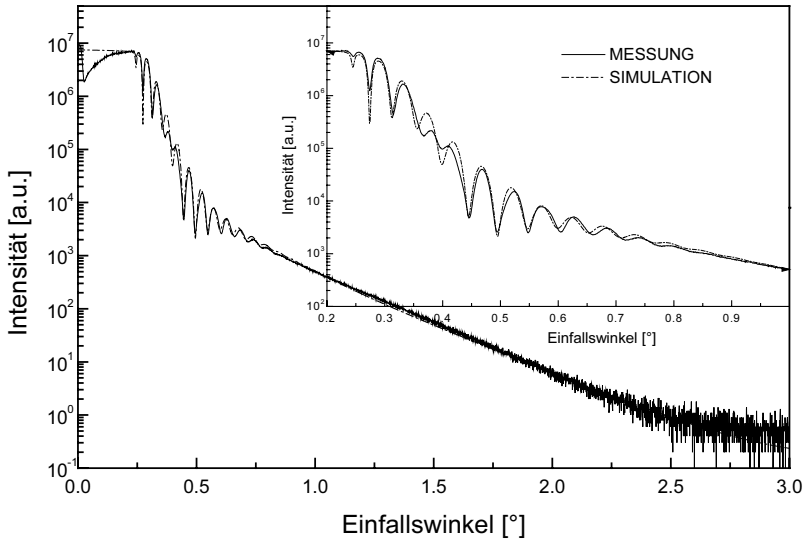


Bild 5.66: Röntgenreflektometrie-Messung einer 2-fach-ZnO:Al-Schicht (Probe TS404: 0.5 M, 5 at%, 1 mm/s, 3 min 550 °C je Schicht, 2h 400 °C unter 95 N₂/5 H₂ bei 200 l/h). Die durchgezogene Linie beschreibt die Messung, die gestrichelte Linie die Simulation.

Zieht man die bei Versuchen mit hohen Einzelschichtdicken ermittelte „intrinsische Kristallitgröße“ von ca. 15 nm hinzu, kann man die erste Schicht erklären, die aus einer recht dichten Packung auf dem Substrat liegender Kristallite mit eben dieser „intrinsischen Kristallitgröße“ besteht. Für die folgende Schicht niedriger Dichte vermutet man eine ungeordnete Verteilung von Kristalliten. Die oben auf liegende, etwas dichtere Schicht könnte durch den höheren Energieeintrag und eine erhöhte Keimbildung bei der Feuerung der zweiten Beschichtung zustande gekommen sein. Aufgrund der gemessenen Kristallitgröße von 15 nm (vgl. Bild 5.53) handelt es sich vermutlich hierbei um eine körnige Struktur, in der man die Einzelschichten nicht nachweisen kann, wohl aber höher verdichtete Schichten am Substrat und an der Oberfläche (vgl. andeutungsweise Schwebung in Bild 5.66). Leider gibt es hierzu keine TEM-Querschnittspräparation. Die Probe hat das Ionenätzen, vermutlich aus dem Grund der niedrigen Verdichtung der Schicht nicht überstanden.

Der Vergleich der gewichteten relativen Dichte aus der Simulation mit dem Wert, der mit dem VASRA ermittelt wurde, zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Gesamtschichtdicke liegt allerdings um fast 30 % unter dem profilometrisch ermittelten Wert.

Tabelle 5.8: Modellparameter für die Simulation der Reflektometrie-Kurve aus Bild 5.66. Als Vergleich sind die Schichtdicke lt. Profilometer sowie die relative Dichte aus der Abelès-Methode und der eingeschränkten Lorentz-Lorenz-Gleichung (5.1) ebenfalls angegeben.

Probe TS404	Schichtaufbau (2L 0.5 M 5 at%)	Dicke [nm]	Rauhigkeit [nm]	Dichte [g cm ⁻³] Theor. 5.68	RD [%]
XRR	3	17.1	2.7	3.34	58.8%
	2	44.4	2.8	2.78	48.9%
	1	10.7	2.3	4.39	77.3%
	GESAMT:	72.2			55.5%
Profilometer	GESAMT:	97.0		Abelès+Gl. (5.1):	54.8%

Zusammenfassend sind 4 verschiedene Strukturen gefunden worden, deren Auftreten von den Beschichtungsparametern Sintertemperatur und Dotiergrad, sowie Sol-Konzentration und Ziehgeschwindigkeit abhängt. Die körnige Struktur („grainy“) ist eine schlecht verdichtete Struktur, die v.a. durch ein großes Verhältnis von Einzelschichtdicke (ESD) zu „intrinsischer Kristallitgröße“ (IKG) entsteht. Für den Kehrwert gilt $IKG/ESD < 0.4$. Das andere Extrem ist die kolumnare Struktur, die für $IKG/ESD > 1$ entsteht. Der Umfang der säulenartig gewachsenen Kristallite wird dabei von der „intrinsischen Kristallitgröße“ und der Einzelschichtdicke bestimmt. Im Zwischenbereich dieser Strukturen prägt sich die Lagen-Struktur („layered“) für $0.4 < IKG/ESD < 1$ aus, die im TEM direkt und in der Röntgenreflektometrie durch alternierende hoch und niedrig verdichtete Teil-Schichten identifizierbar sind. Im Bereich $IKG/ESD \gg 1$ wird die kolumnar-körnige Struktur vermutet, die aufgrund der extrem geringen Schichtdicken eine, aus leicht versetzten, kleinen Kristalliten bestehende Säulenstruktur bildet.

Aus den obigen Ergebnissen lässt ich unter der Annahme, dass die physikalisch relevanten Parameter die Einzelschichtdicke und die „intrinsische Kristallitgröße“ darstellen, ein Strukturdiagramm für ZnO:Al-Sol-Gel-Schichten aufstellen (Bild 5.67), in das auch die Literaturergebnisse für Sol-Gel Schichten aus Antimon dotiertem Zinnoxid (ATO) und von Zinndotierten Indiumoxid (ITO), sowie TiO₂ passen (vgl. Bild 6.2).

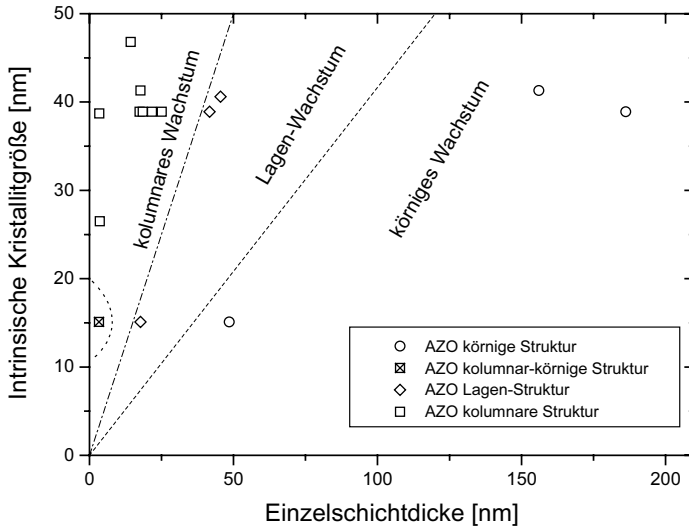


Bild 5.67: Strukturdiagramm für Sol-Gel-ZnO:Al-Mehrfach-Schichten. Die intrinsische Kristallitgröße ist durch die Kristallitgröße sehr dicker Einzelschichten definiert, die mit einem Sol mit dem gleichen Dotiergrad bei der gleichen Temperatur ausgeheizt wurden. Die Einzelschichtdicke ist die Gesamtschichtdicke geteilt durch die Anzahl der aufgetragenen Schichten.

e) *Elementanalyse der Schichten mit EDX*

In Bild 5.68 ist die Intensität der K_{α} -Linien der Elemente Zink, Silizium und Aluminium aus den energiedispersiven Röntgenspektren (EDXS) aufgetragen, die am TEM-Querschnittspräparat TS365 (5L, 0.2M, 5 at%, 550°C) aufgenommen wurden (s. Bild 5.63). Die Vergrößerung und die Zeitdauer für einen Scan ergeben ungefähre vertikale Positionen in der Probe. Setzt man Beginn und Ende des Signals für die Zn- K_{α} -Linie als Grenzen der Schicht, so erhält man tendenziell zu hohe Schichtdicken. Dies resultiert aus dem Durchmesser des Elektronenstrahls in der Größenordnung 10 nm und teilweise im Randbereich der Schicht aus vagabundierenden Elektronen, die auch für die Silizium-Intensität in der Schicht verantwortlich sind.

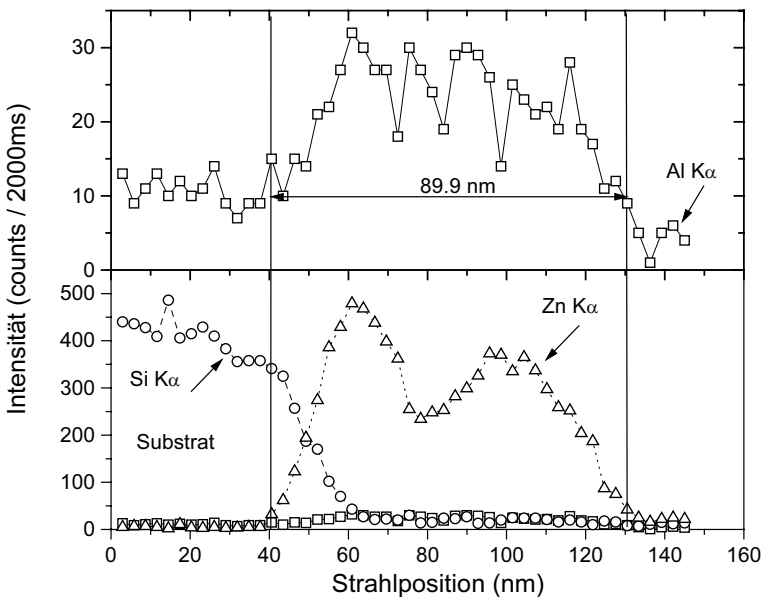


Bild 5.68: Lineare Elementverteilung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie im Scan-Modus einer 5-fach-ZnO:Al-Schicht (0.2 M, 5.0 at%, 3 min 550°C), durchgeführt an der Querschnittspräparation (vgl. Bild 5.63).

In diesem Beispiel erkennt man deutlich eine Variation der Zn- K_{α} -Intensität über die Schichtdicke hinweg. Es scheint zwei Bereiche mit höherer Dichte zu geben. Vergleicht man dies mit der TEM-Aufnahme (Bild 5.63) oder der XRR-Messung (Bild 5.62), so findet man eine starke Diskrepanz zur dort gefundenen 5-Lagen-Struktur. Offensichtlich ist die EDX-Methode nicht in der Lage, die Dichteverteilung korrekt wiederzugeben. Anders verhält es sich mit dem Al- K_{α} -Signal. Es zeigt eine Oszillation, die im

Vergleich zu dem Rauschen am Substrat, stärker ausgeprägt ist. Nun kann man die Maxima in gewagter Interpretation als die Bereiche zwischen den Kristalliten deuten, in denen aus den vorangegangenen Untersuchungen eine erhöhte Al-Konzentration vermutet wird. Plausibel wird das jedoch erst in Kombination mit den weiteren Ergebnissen zu diesen Proben.

Zunächst kann man ganz naiv die Intensität der Al- K_{α} -Linie mit der Intensität der Zn- K_{α} -Linie verrechnen, um ein Maß für die lokalen Aluminium-Konzentration im Verhältnis zum vorhandenen Zink zu erhalten.

$$\text{Conc}(\text{Al}) = \frac{I(\text{Al}(K_{\alpha}))}{I(\text{Zn}(K_{\alpha})) + I(\text{Al}(K_{\alpha}))} \quad (5.2)$$

Diese Definition macht natürlich nur dort Sinn, wo überhaupt eine Schicht und damit auch Zink vorhanden ist. Unberücksichtigt bleibt dabei ein eventuell vorhandener Untergrund oder die Möglichkeit, dass im Substrat selbst Aluminium vorhanden oder hinein diffundiert ist.

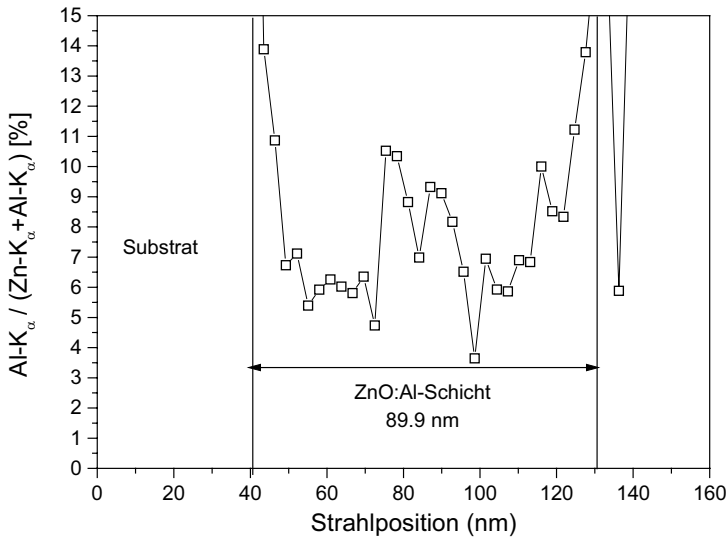


Bild 5.69: Tiefenprofil des Konzentrationsverhältnisses $\text{Al}/(\text{Zn}+\text{Al})$ einer 5-fach-ZnO:Al-Schicht (Probe TS365, 0,2 M, 5 at%, 550°C).

Die in Gleichung (5.2) definierte Konzentration ist in Bild 5.69 grafisch dargestellt. Das wichtigste Ergebnis ist, dass sich der Dotiergrad des Sols von 5 at% im Mittel in der Schicht ($\approx 6\text{-}7\%$) wieder findet. Es geht also kein großer Anteil Aluminium während des Sinterns verloren, wie man anhand der Ladungsträgerkonzentrationen der

vorangegangenen Messungen vermuten könnte. Damit ist auch die Berechnung der Konzentrationen der SNMS-Messungen (S97ff. Bild 5.45 und Bild 5.46) nachträglich gerechtfertigt. Die Oszillationen der $\text{Al-K}\alpha$ -Intensität aus Bild 5.68 sind hier nicht mehr so deutlich, klar erscheint jedoch, dass es lokale Konzentrationsschwankungen gibt, die die in der Ladungsträgerdichte fehlenden Dotanden repräsentieren könnten.

Eine zweite Aufnahme der linearen Elementverteilung wurde an Probe TS407 (20L, 0.05 M, 0.6 at%, 3 min 450°C) durchgeführt (Bild 5.70). Hier ist nur eine geringe Variation der $\text{Zn-K}\alpha$ -Intensität in der Schicht zu beobachten. Das Rauschen der $\text{Al-K}\alpha$ -Intensität ist in der Schicht genauso hoch wie am Substrat, wie aus einer hier nicht dargestellten Messung ersichtlich wird.

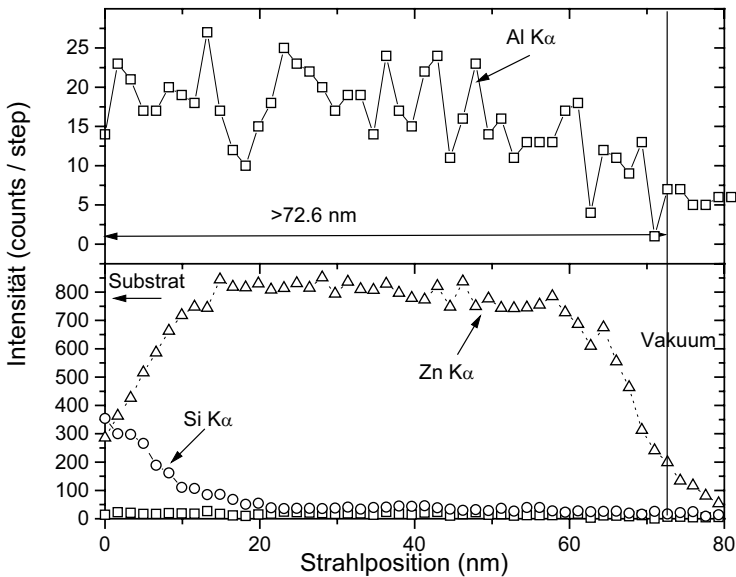


Bild 5.70: Lineare Elementverteilung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie im Scan-Modus einer 20-fach-ZnO:Al-Schicht (0.05 M, 0.6 at%, 3 min 450°C), durchgeführt an der Querschnittspräparation (vgl. Bild 5.59).

Hier gibt das Tiefenprofil der Elementverteilung die aus den TEM-Querschnittspräparationen und der XRR-Analyse gewonnenen Ergebnisse wieder, nämlich dass es sich um eine hoch verdichtete Schicht handelt ohne dass sie lokale Strukturen aufweist. Das Verhältnis von Aluminium und Zink ist in Bild 5.71 aufgetragen. Es ergibt eine mittlere Al-Konzentration von ≈ 2 at% und liegt damit weit über dem Dotiergrad im Sol (0.6 at%). Offensichtlich ist hier eine sorgfältige Abschätzung des Untergrund und der Empfindlichkeiten auf die Elemente für eine

quantitativ korrekte Aussage notwendig. Zieht man jeweils noch 1 at% Untergrund ab, liegt man für die beiden untersuchten Proben mit 6 at% und 1 at% schon viel näher an den Dotiergraden im Sol. Für die weitere Arbeit ist dies jedoch nicht von größtem Interesse und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

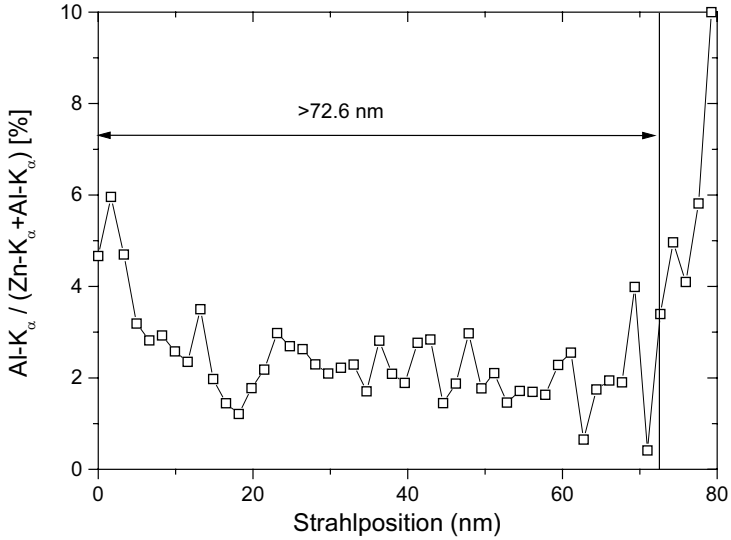


Bild 5.71: Tiefenprofil des Konzentrationsverhältnisses $Al/(Zn+Al)$ einer 20-fach-ZnO:Al-Schicht (Probe TS407, 0.05 M, 0.6 at%, 450°C).

5.3.3.2 Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Sol und Dotierkonzentration

Die elektrischen Eigenschaften der Mehrfach-Schichten lassen sich leicht von den strukturellen Eigenschaften ableiten. Die Ergebnisse sind der Übersichtlichkeit halber für die drei Größen spezifischer Widerstand, Mobilität und Ladungsträgerdichte jeweils in einem Bild zusammengefasst.

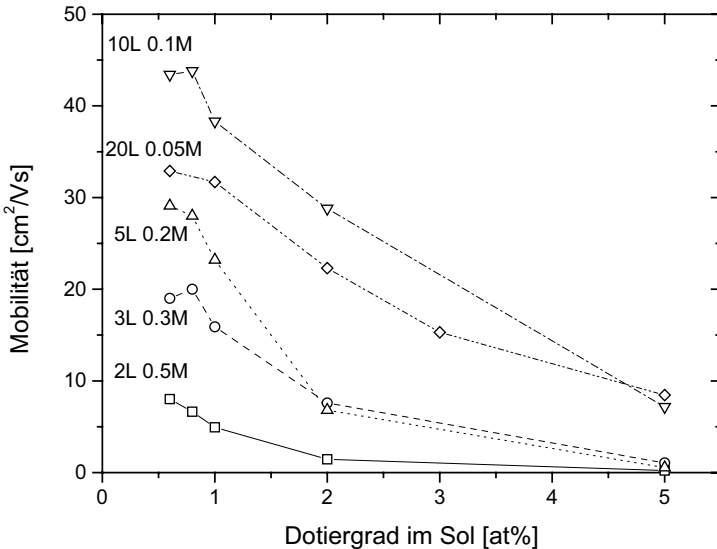


Bild 5.72: Mobilität der Ladungsträger von ZnO:Al-Mehrfach-Schichten in Abhängigkeit des Dotiergrads im Sol.

Die Mobilität (Bild 5.72) folgt im Wesentlichen dem Verlauf der Kristallitgröße, d.h. sie nimmt mit steigendem Dotiergrad und damit mit fallender Kristallitgröße (vgl. Bild 5.53) kontinuierlich ab. Dies war ja schon bei den Einfach-Schichten (Bild 5.26) zu beobachten. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Einfach-Schichten sind mit aus dünnen Einzelschichten aufgebauten Mehrschichtern deutlich höhere Mobilitäten erreichbar. Ähnlich wie die Kristallitgröße wird aber auch die Mobilität durch die Schichtdicke nach oben beschränkt. Dadurch erklären sich vermutlich die gegen niedrige Dotierungen abknickenden Kurven für niedrige Konzentrationen der Sole.

Im Quervergleich der Sol-Konzentrationen steigt die Mobilität mit steigender Anzahl der Beschichtungen, bzw. mit immer dünner werdenden Einzelschichten ähnlich wie schon die Kristallitgröße (vgl. Bild 5.53). Allerdings zeigen die Schichten mit niedrigeren Aluminium-Dotiergraden (um 1 at%) der 0.05M-Lösung wieder leicht

geringere Mobilitäten als die aus den 0.1M-Lösungen. Dies ist vermutlich auf eine geringere Packungsdichte für die 20-fach-Schichten zu zurückzuführen (s. relative Dichte Bild 5.55), die die Kurve der Packungsdichte der 10-fach-Schichten schneidet. Da auch die Schichtdicken der 20-Schichten aus dem 0.05M-Sol für hohe Dotiergrade geringer als die der 10-Schichten aus dem 0.1M-Sol sind, ist das Ergebnis zumindest plausibel (Bild 5.51). Als Ursache für die geringere Packungsdichte wurde der geringere Säulendurchmesser diskutiert, der mehr Korngrenzen verursacht.

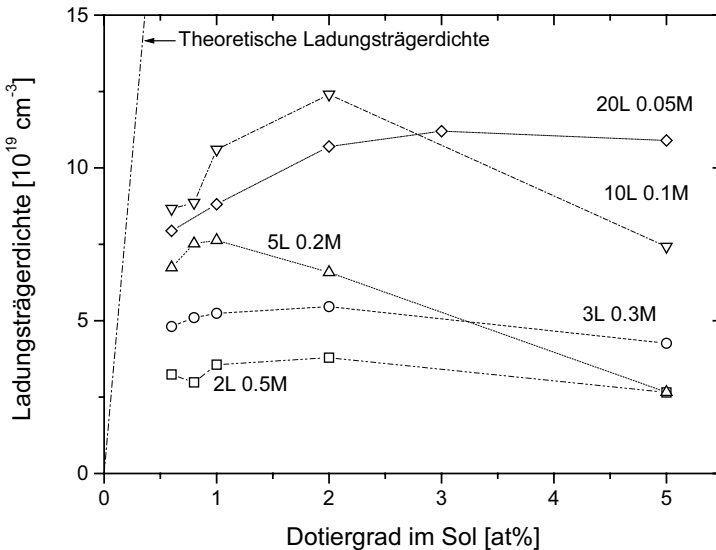


Bild 5.73: Ladungsträgerdichte aus der Hall-Messung von ZnO:Al-Mehrfach-Schichten in Abhängigkeit des Dotiergrads im Sol. Die strich-punktierte Linie zeigt die erwartete Ladungsträgerdichte bei einer 1:1-Umsetzung der Al-Ionen des Sols in elektrisch aktive Ladungsträger. In polykristallinen Materialien ist die Ladungsträgerdichte aus Hall-Messungen von der Kristallitgröße abhängig [89], die wiederum von der Dotierung abhängt.

Betrachtet man die Ladungsträgerdichte (Bild 5.73) dieser Proben in Abhängigkeit des Dotiergrads, so erkennt man, dass sich das jeweilige Maximum mit der Anzahl der aufgebrauchten Schichten tendenziell zu höheren Dotiergraden verschiebt. Die aus der Dotierung des Sols theoretisch errechnete Ladungsträgerdichte wird allerdings bei Weitem nicht erreicht (vgl. strich-punktierte Linie: $2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bei 0.6 at%). Gleichzeitig steigt mit steigender Anzahl von Schichten die Ladungsträgerdichte im Großen und Ganzen an. Wiederum ist darauf hinzuweisen, dass die Ladungsträgerdichte aus der Hall-Messung durch die Gleichstrom-Methode über die Mobilität von der Kristallitgröße abhängig ist. Ladungsträger in Kristalliten mit kleinen Durchmessern tragen aufgrund ihrer geringen freien Weglänge nicht zur Gesamt-Ladungsträgerdichte

bei [89]. Je kleiner die (mittlere) Kristallitgröße ist, desto weniger Ladungsträger werden detektiert. Wachsen die Kristallite jedoch bei geringer Einzelschichtdicke zusammen, so tragen bei gleichem Dotiergrad mehr Ladungsträger zur Gesamtladungsträgerdichte bei.

Das Abknicken der Kurven für 5L- und 10L-Schichten bei hohen Dotiergraden ist auf den morphologischen Übergang von der kolumnaren Phase zur Lagen-Struktur zu erklären. Die Elektronen werden in hoch verdichteten Lagen eingeschlossen und verhalten sich ähnlich wie 2-d-Gase mit kleinen Potentialbarrieren zwischen den lateral angeordneten Kristalliten, aber wesentlich höheren Barrieren zwischen den Schichten (vertikal). Die Oberflächen-Streuung beschränkt die gemessene Ladungsträgerdichte. Im untersuchten Bereich für die Dotiergrade ist dieser Übergang für 20L-Schichten nicht beobachtet worden, während 2L- und 3L-Schichten ohnehin nur körnige Strukturen bis andeutungsweise Lagen-Strukturen aufweisen.

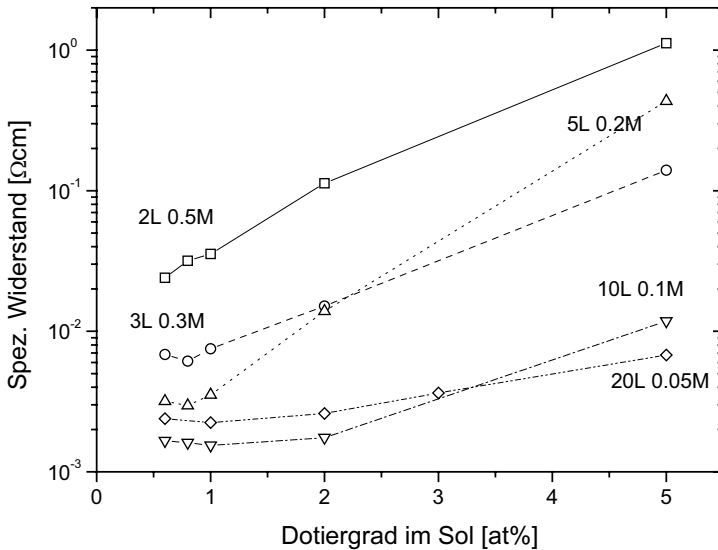


Bild 5.74: Spezifischer Widerstand nach der van der Pauw-Methode von ZnO:Al-Mehrfach-Schichten in Abhängigkeit des Dotiergrads im Sol.

Aus der Ladungsträgerdichte und der Mobilität errechnet sich letztlich der spezifische Widerstand der Schicht, der in Bild 5.74 für alle Sol-Konzentrationen aufgetragen ist. Für sämtliche Mehrschichten ergibt sich dadurch ein Minimum im spezifischen Widerstand bei <1 at%. Liest man die Graphen von oben nach unten, also als Funktion der Anzahl der Beschichtungen, so sinkt der spezifische Widerstand für niedrige Dotiergrade mit der Molarität des Sols, um dann vom 0.1 M- zum 0.05 M-Sol als Folge

der geringeren relativen Dichte und damit der geringeren Mobilität wieder leicht anzusteigen. Für höhere Dotiergrade dagegen werden geringere Einzelschichtdicken für eine säulenartige Struktur benötigt, weshalb die 20L-Schicht einen geringeren spezifischen Widerstand aufweist, als die 10L-Schicht.

Betrachtet man die Mobilität genauer unter dem Aspekt, dass sie umso höher sein sollte, je höher die mit dem VASRA nach der Abelès-Methode ermittelten relative Dichte der Schicht ist (Bild 5.55), so sieht man zunächst keinen direkten Zusammenhang.

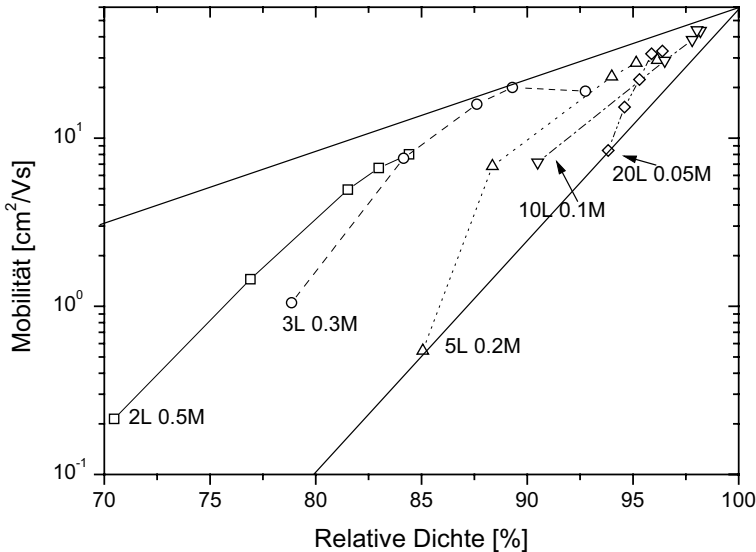


Bild 5.75: Mobilität von ZnO:Al-Mehrfach-Schichten in Abhängigkeit der relativen Dichte für Schichten mit einer Gesamtdicke von 65-95 nm. (vgl. Bild 5.55). Von rechts nach links steigt für jede Sol-Konzentration die Dotierung an. Die durchgezogenen Linien verdeutlichen, dass für optimale Verdichtung ein Grenzwert für die Mobilität existiert, abhängig von der Gesamtschichtdicke.

Aus Bild 5.75 ergibt sich allerdings ein Fenster, innerhalb dessen die Mobilität für R.D.→1 gegen ca. 60 cm²/Vs strebt. Unter Berücksichtigung der Beiträge zur gesamten Mobilität nach der Matthiesen Regel (vgl. Gleichung (2.1)) ist dies aber nicht verwunderlich. Bei geringen Verdichtungen dominiert die Korngrenzenstreuung die Mobilität. Andererseits kann eine geringe Dichte durch dichter gepackte kleine Kristallite (z.B. 5L 0.2 M, 2 at%) genauso erreicht werden, wie durch weniger dicht gepackte größere Kristallite (z.B. 3L 0.3 M, 1 at%). Der Einfluss der Korngrenzenstreuung ist für größere Kristallite jedoch geringer und somit die Mobilität größer. Erst bei den extrem verdichteten Säulenstrukturen spielt die Korngrenzenmobilität praktisch keine Rolle mehr und die anderen Mechanismen (z.B.

Störstellen-Streuung) beschränken die Mobilität. Verglichen mit der Mobilität von undotiertem Zinkoxid von $200\text{-}300\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ist dieser Grenzwert allerdings relativ niedrig. Man beachte jedoch, dass der Grenzwert für Schichten mit Gesamtdicken von $65\text{-}95\text{ nm}$ bestimmt wurde, der jedoch auch durch die Schichtdicke beschränkt wird (Streuung an der Oberfläche). Für eine Serie mit höherer Gesamtschichtdicke ist demnach ein höherer Grenzwert für die Mobilität zu erwarten.

Trägt man in entsprechender Weise die Ladungsträgerdichten gegen die relative Dichte der Schichten auf, so spiegeln sich dort die beobachteten Maxima für jede Sol-Konzentration wieder (vgl. Bild 5.76). Diese Maxima liegen im logarithmischen Maßstab nahe einer Geraden, die für 100%-Verdichtung eine Ladungsträgerdichte von $\approx 1.6 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ ergeben würde. Daraus würde sich mit der maximalen Mobilität ein spezifischer Widerstand von $\approx 6.5 \times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{cm}$ bei einer relativen Dichte von 100% berechnen.

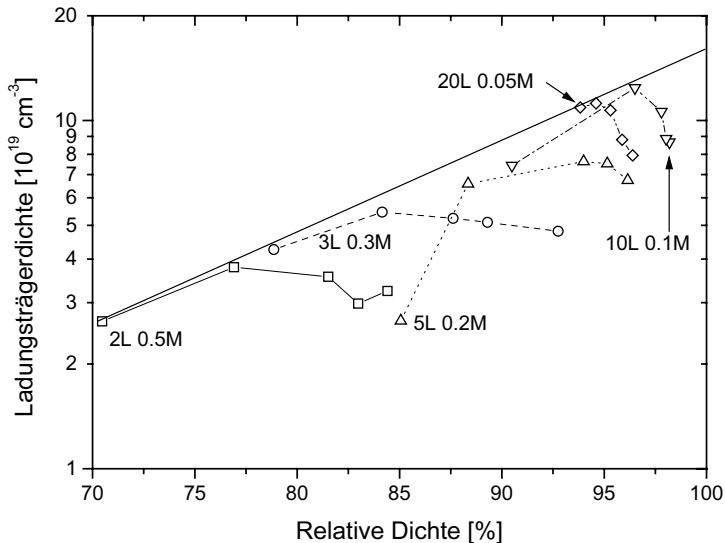


Bild 5.76: Ladungsträgerdichte von ZnO:Al-Mehrschichten in Abhängigkeit der erzielten Verdichtung der Schicht für 65-95 nm dicke Schichten. Die durchgezogene Gerade liegt nahe der Maxima der Ladungsträgerdichte für jede Sol-Konzentration.

Der spezifische Widerstand aller Proben dieser Reihe ist in Bild 5.77 in logarithmischer Darstellung gegen die relative Dichte aufgetragen. Er verhält sich über weite Bereiche nahezu proportional zur relativen Dichte. Eine Abweichung tritt für die ausgeprägte Lagen-Struktur (5L, 0.2 M, 5 at%), die in Querschnittspräparation in Bild 5.63 zu sehen ist. Damit scheint die in der Schicht erreichte Dichte das wichtigste Kriterium für eine

gut leitfähige Schicht zu sein. Kombiniert man die Aussagen über die Mobilität für hoch verdichtete Schichten mit der Proportionalität des Logarithmus des spezifischen Widerstandes, so erwartet man für die in Bild 5.77 eingezeichnete Gerade für hohe Dichten eine Erhöhung der (negativen) Steigung in Richtung niedrigerer spezifischer Widerstände, wenn die Gesamtschichtdicke zunimmt.

Erstaunlich ist, dass die Proportionalität so gut ist. Denn der Logarithmus der Ladungsträgerdichte, die ja auch in den spezifischen Widerstand eingeht, ist nicht von der relativen Dichte in einer linearen Funktion abhängig, sondern nur deren Maxima (Bild 5.76).

In Bild 5.78 ist der Anteil der Aluminium-Atome aus dem Sol, die in elektrisch aktive Ladungsträger umgesetzt wurden, gegen die relative Dichte aufgetragen. An dieser Grafik ist deutlich erkennbar, dass eine möglichst 100-prozentige Umsetzung der im Sol vorhandenen Dotanden in Ladungsträger nur durch eine möglichst hohe Kompaktierung der Schicht gelingt.

Im nächsten Kapitel wird die elektrisch aktive Ladungsträgerdichte im Zusammenhang mit der optisch aktiven Ladungsträgerdichte diskutiert.

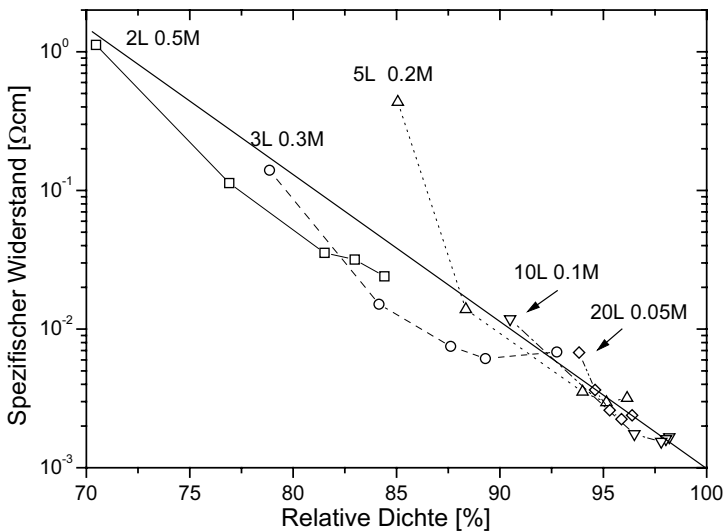


Bild 5.77: Spezifischer Widerstand von ZnO:Al-Mehrfach-Schichten in Abhängigkeit der relativen Dichte. Die Schichtdicke der Proben variiert von 65 bis 95 nm (vgl. Bild 5.51). Die durchgezogene Linie zeigt den Trend zu hohen relativen Dichten.

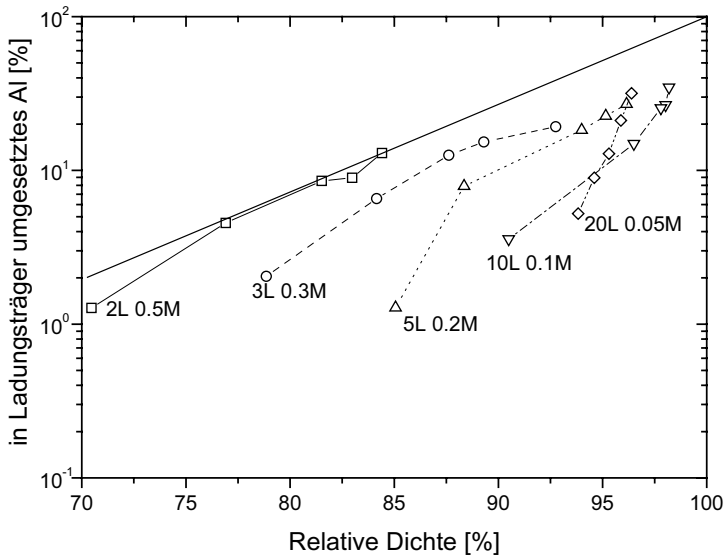


Bild 5.78: Anteil des in Ladungsträger umgesetzten Aluminiums von ZnO:Al-Mehrfach-Schichten in Abhängigkeit von der relativen Dichte der Schichten. Die durchgezogene Linie zeigt eine mögliche Obergrenze für die Umsetzung der Ladungsträger.

5.3.3.3 Einfluss des Dotiergrads und der Sol-Konzentration auf die optischen Eigenschaften von Mehrfach-Schichten

In Bild 5.79 ist die Vergrößerung der optischen Bandlücke durch den Dotiergrad aufgetragen. Als Referenzwert für das undotierte Zinkoxid wurde $E_g^0 = 3.28 \text{ eV}$ verwendet. Die Bandlücke steigt nahezu linear in Abhängigkeit vom Logarithmus des Dotiergrades. Da die Ladungsträgerdichten aus den Hall-Messungen deutlich über der kritischen Ladungsträgerdichte von $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ liegen, ist die für diesen Effekt die Theorie nach Stern-Talley (2.6) anzuwenden. Interpoliert man aus der Theoriekurve die zugehörigen Ladungsträgerdichten anhand der gemessenen Bandlücke, so erhält man steigende Ladungsträgerdichten in Abhängigkeit des Dotiergrads im Sol. Dies ist letztlich die Bestätigung dafür, dass die Hall-Messung einen Teil der - optisch aktiven - Ladungsträger nicht detektieren kann. Die Berechnung wurde durchgeführt unter der Annahme, dass die Parameter (effektive Masse Leitungsband $m_c = 0.31 m_e$ und Valenzband $m_v = 0.59 m_e$, $\epsilon_\infty = 8.5$), in der Stern-Talley-Funktion für alle Schichten gleich sind.

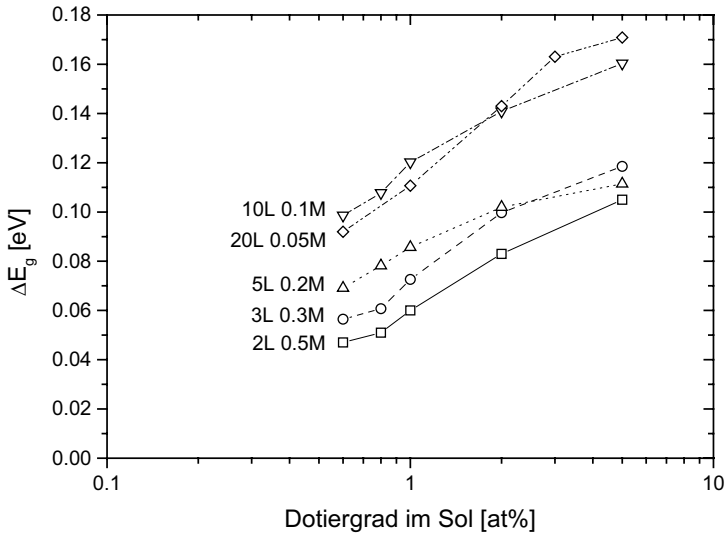


Bild 5.79: Vergrößerung der optischen Bandlücke durch den Dotiergrad für ZnO:Al-Mehrschicht-Schichten. Die Bandlücke wurde optisch durch Auswertung von Reflexions- und Transmissionsmessungen bestimmt. Der Referenzwert für die Bandlücke von undotiertem Zinkoxid beträgt 3.28 eV.

In Bild 5.80 ist das Verhältnis der Ladungsträgerdichte aus der Hall-Messung (elektrisch aktiv: n_{Hall}) zu der Ladungsträgerdichte, die aus der optischen Bandlücke nach Stern-Talley bestimmt wurde (n_{optisch}), gegen die gemessene relative Dichte aufgetragen. Tendenziell ist die Umsetzung der Dotierung in elektrisch aktive Ladungsträger umso besser, je höher die relative Dichte ist. Würden sich die optische und die elektrisch bestimmte Ladungsträgerdichte lediglich durch den Füllgrad der Schicht mit kristallinem Material unterscheiden, so würde sich die eingezeichnete Gerade ergeben. Allerdings spielt zusätzlich noch die die Struktur eine Rolle, denn eine 5-fach-Schicht (0.2 M, 5 at%) hat die gleiche Umsetzung von optisch aktiven in elektrisch aktive Ladungsträger (24 %) wie eine 2-fach-Schicht (0.5 M, 5 at%), obwohl die 5-fach-Schicht eine höhere relative Dichte besitzt (74 % gegenüber 54 %). Die Korngrenzenstreuung als dominanter Mechanismus hängt eben nicht nur von der Kristallitgröße, sondern auch von der Potentialbarriere an der Korngrenze ab, die wiederum von der Struktur abhängen kann.

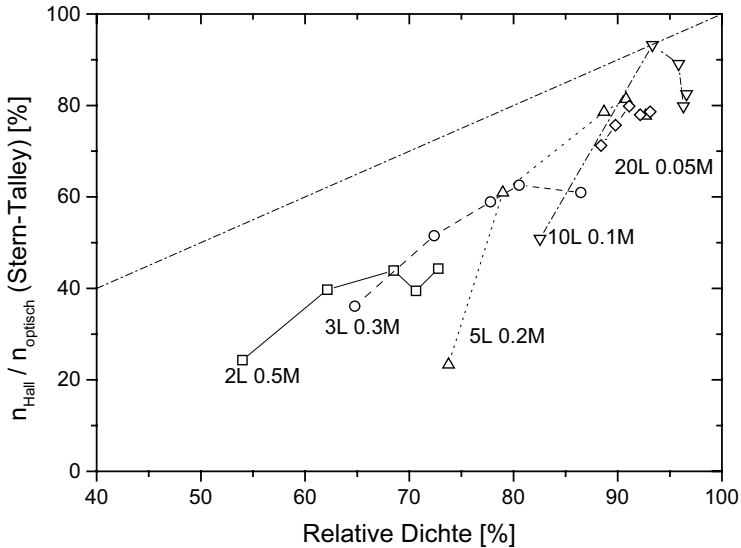


Bild 5.80: Verhältnis von elektrisch und optisch aktiven Ladungsträgerdichten von ZnO:Al-Mehrfach-Schichten in Abhängigkeit der relativen Dichte. Die optisch aktiven Ladungsträgerdichten wurden nach der Stern-Talley-Theorie aus der Vergrößerung der optischen Bandlücke berechnet. Die eingezeichnete Gerade (Strich-punktiert) stellt die reine Füllgrad-Abhängigkeit dar ($n_{Hall}/n_{optisch}=R.D.$).

Damit setzen sich die in der Schicht ermittelten optisch aktiven Ladungsträger $N_{optisch}^{Stern-Talley}$ aus den Ladungsträgern der Hall-Messung N_{Hall} und einem Anteil $N_{DC-inaktiv}$ zusammen, der mit Gleichstrom-Messungen aufgrund der eingeschränkten freien Weglänge der Elektronen λ_e nicht gemessen werden kann (DC-inaktiv). $N_{DC-inaktiv}$ hängt von der Verteilungsfunktion V der Kristallitgrößen um die mittlere Kristallitgröße und der freien Weglänge der Elektronen λ_e ab. Ein Maß für diese Größe ist die integrierte Fläche unter der Verteilungsfunktion bis zur freien Weglänge. Die Beiträge zu den optisch aktiven Ladungsträgern in der Schicht sind in der folgenden Gleichung zusammengefasst:

$$N_{optisch}^{Stern-Talley} = N_{Hall} + N_{DC-inaktiv}(V, \lambda_e) \quad (5.3)$$

Die Kristallitgrößenverteilung $V(DG, T, t)$ selbst wird wiederum von der Temperatur T und der Sinterzeit t abhängen, die bei diesem Experiment konstant gehalten wurden, und vom Dotiergrad (DG), der als Maß für die Verunreinigung der Gel-Schicht mit Kondensationszentren genommen werden kann. Die mittlere freie Weglänge $\lambda_e = f(XS, IKG, n_e)$ ist von der maximalen Kristallitgröße (XS), der „intrinsic Kristallitgröße“ (IKG), der Anzahl der ionisierten Störstellen, also der

Ladungsträgerdichte n_e selbst abhängig. Damit ist hier schon eine implizite Funktion gegeben, die nicht analytisch behandelt werden kann.

Erstaunlicherweise liegt die Anzahl der elektrisch inaktiven Ladungsträger $N_{DC-inaktiv}$ pro Kristallit bezogen auf die Anzahl der Zink- bzw. Sauerstoff-Positionen an der Oberfläche pro Kristallit für fast alle Dotiergrade und Anzahl der Schichten bei 3-6%, wie in Bild 5.81 dargestellt. Für die Ermittlung der Kristallit-Oberflächen und Volumina sind die (002)-Kristallitgrößen unter der sehr vereinfachenden Annahme kugelförmiger Kristallite herangezogen worden.

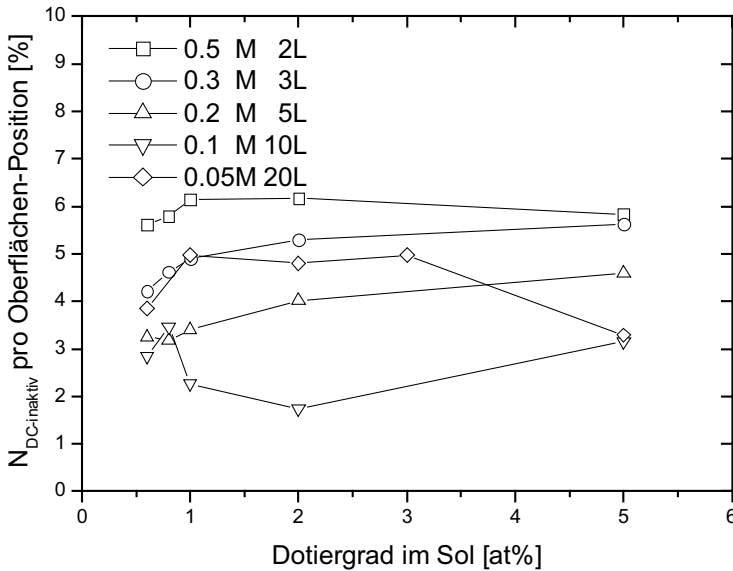


Bild 5.81: Anteil der elektrisch inaktiven Ladungsträger $N_{DC-inaktiv}$ pro verfügbarer Zn- bzw. O-Plätze auf der Oberfläche der Kristallite.

Unter der Annahme, dass es sich bei elektrisch inaktiven Ladungsträgern um an der Oberfläche lokalisierte Leitungselektronen handelt (3-6% der Oberfläche), ergibt sich eine elektrische Barriere an den Kristallitgrenzen, die umso größere Wirkung hat, je kleiner die Kristallite werden, da sich dadurch die Dichte dieser Zustände in der Schicht erhöht.

Den echten Dotiergrad der Kristallite kann man aus den optisch aktiven Ladungsträgern im Kristallit $N_{optisch}^{Kristallit}$ mit Hilfe der (002)-Kristallitgröße aus den Röntgenmessungen, der vereinfachenden Annahme kugelförmiger Kristallite mit Volumen $V_{Kristallit}$ und der relativen Dichte $R.D.$ der Schichten berechnen

$$DG_{optisch}^{Kristallit} = \left(N_{optisch}^{Kristallit} / R.D. \right) / \left(V_{Kristallit} / VolEZ \right) \quad (5.4)$$

$VolEZ$ bezeichnet das Volumen, das ein ZnO-Paar im Mittel im Kristallit einnimmt. Wie man sieht, ist das Kristallitvolumen unerheblich, da die optisch aktive Ladungsträgerdichte direkt aus der Bandlücke bestimmt werden kann. Die obige Gleichung vereinfacht sich zu

$$DG_{optisch}^{Kristallit} = \frac{n_{optisch}^{Stern-Talley}}{R.D.} \cdot VolEZ \quad (5.5)$$

In Bild 5.82 ist der so errechnete Dotiergrad im Kristallit gegen den Dotiergrad im Sol aufgetragen. Auch für hohe Dotiergrade im Sol erhält man nur geringe, nahezu konstante Dotiergrade ($Al/(Zn+Al)=0.2-0.5$ at %) im Kristallit. Das spricht dafür, dass die Löslichkeit von Aluminium in der Zinkoxid-Matrix lediglich ca. 0.5 at% beträgt.

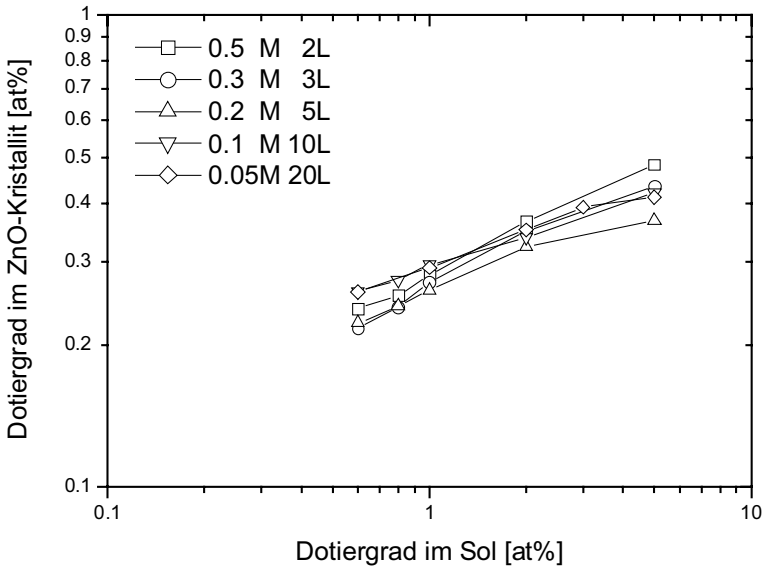


Bild 5.82: Dotiergrad im ZnO-Kristallit gegen den Dotiergrad im Sol, berechnet aus der Bandlücke nach Stern-Talley und der relativen Dichte der Schicht.

Will man beschreiben, wo der –sehr große- Rest des Dotierstoffes abgeblieben ist, so kann man das durch die folgende heuristische Gleichung tun:

$$N_{theor.}(DG) = N_{optisch}^{Stern-Talley} + N_{Segr.}(A_X, T, t, DG) + N_{trap}(A_X, T, t) \quad (5.6)$$

Die durch Segregation an die Oberfläche der Kristallite gebrachten Aluminium-Ionen, sowie die Röntgen-amorphes Aluminiumoxid bildende Aluminium-Ionen aus dem Sol werden in Summe durch $N_{Segr.}$ beschrieben.

Aluminium-Ionen an der Oberfläche der Kristallite sind optisch inaktiv und tragen nicht zur Ladungsträgerdichte bei. Im Gegenteil bilden sie noch eine weitere Potentialbarriere für die Elektronen und reduzieren damit deren Mobilität. Wie im Abschnitt 5.3.2.3 zur Sinterzeit gesehen, ist die Anzahl der an der Oberfläche gebundenen Aluminium-Ionen von der Sinterzeit t und vermutlich auch von der Sinter Temperatur T abhängig. Zudem kann anscheinend jedes segregierte Aluminium-Ion gemäß Abschnitt 5.3.2.3 zusätzlich noch je einen Ladungsträger binden. Außerdem spielt die Größe der vorhandenen Kristallit-Oberfläche A_X eine große Rolle.

Bei einer angenommenen maximalen Löslichkeit von Aluminium-Ionen in der Zinkoxid-Matrix (vgl. Bild 5.82) steigt mit steigendem Dotiergrad im Sol auch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Röntgen-amorphen Aluminiumoxid-Phase. Die Bildung dieser Phase wird vermutlich auch durch Sinterzeit t und Temperatur T abhängen.

N_{trap} ist die Zahl der Elektronen, die an der ZnO-Kristallit-Oberfläche gefangen sind. Sie ist abhängig von der (mittleren) Oberfläche der Kristallite A_X , die wiederum eine Funktion der Höhe (XS) und der Grundfläche ($\pi \cdot \text{IKG}^2$) der Säulen in der Schicht ist. Wie die Anzahl der segregierten Aluminium-Ionen ist N_{trap} zusätzlich von der Sinterzeit t und der Temperatur T abhängig.

In Bild 5.83 ist die Anzahl der Dotanden im Sol, die nicht in optisch aktive Ladungsträger umgesetzt werden $N_{\text{theor.}} - N_{\text{optisch}}^{\text{Stern-Talley}}$, bezogen auf die Anzahl der verfügbaren Zink-Plätze auf der Oberfläche der Kristallite dargestellt. Für die Ermittlung der Kristallit-Oberflächen und Volumina sind wieder die (002)-Kristallitgrößen unter der sehr vereinfachenden Annahme kugelförmiger Kristallite herangezogen worden. Man erhält eine mit dem Dotiergrad steigende Belegung der Oberfläche bis knapp über 100%. Hieraus wird deutlich, warum von einer Röntgen-amorphen Aluminiumoxid-Phase gesprochen werden kann. Befindet sich tatsächlich Al_2O_3 auf der Oberfläche, so beträgt die Dicke dieser „Hülle“ lediglich wenige Ångström. Zwischen segregierten Aluminium-Ionen und an der Oberfläche gefangenen Ladungsträgern kann hierbei nicht unterschieden werden.

Die detailliertere Untersuchung der hier skizzierten Zusammenhänge wäre eine interessante Aufgabe, soll aber hier nicht weiter verfolgt werden.

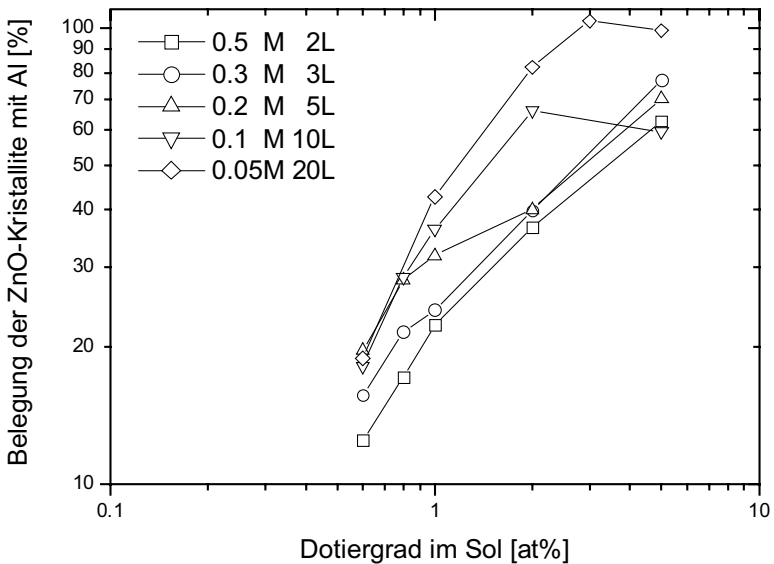


Bild 5.83: Berechneter Belegungsgrad der ZnO-Kristallit-Oberfläche mit den optisch inaktiven Aluminium-Ionen in Abhängigkeit des Dotiergrades im Sol.

5.3.4 Abhängigkeit der Schichteigenschaften vom Dotiermittel

Um die Abhängigkeit der Schichteigenschaften vom Dotiermittel zu untersuchen, wurden 10L-Schichten mit variablen Dotiergraden mit den Dotierstoffen Indium (1-6%), Gallium (0.6-3%), Bor (1-10%) und Aluminium (0.6-5%) hergestellt. Indium wurde nur bis zu einer Dotierung von 6% untersucht, da für Einzelschichten eine optimale Dotierung von 4% (in Kap 5.2.4, Bild 5.24) gefunden wurde. Für Gallium dotiertes Zinkoxid wurde eine optimale Dotierung von 5-6 Gewichts-% im Sputter-Target gefunden [100], was einem Dotiergrad von 1.1-1.3 at% entsprechen würde. Deshalb wurde dieser Dotierstoff nur bis zu einer Konzentration von 3 at% im Sol untersucht.

Sämtliche verwendete Sole waren 0.1 mol/l konzentriert. Jede Einzelschicht wurde mit 1 mm/s gezogen, 3 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und dann 3 Minuten bei 550°C gesintert. Die Proben jeder Serie wurden gemeinsam 2h bei 400°C bei einem Fluss von 200 l/h unter Formiergas (95%N₂ / 5%H₂) getempert.

5.3.4.1 Struktur in Abhängigkeit des Dotierstoffs

Die erzielten Schichtdicken variieren zwischen 61 und 74 nm, wobei die größten Schichtdicken für 10L-Schichten aus BZO, GZO und AZO-Solen jeweils bei den höchsten Dotiergraden erreicht werden. Die Schichtdicken von 10L-IZO variieren nur

um 3.2 nm im untersuchten Bereich des Dotiergrads. Auf eine grafische Darstellung der Schichtdicken wird verzichtet.

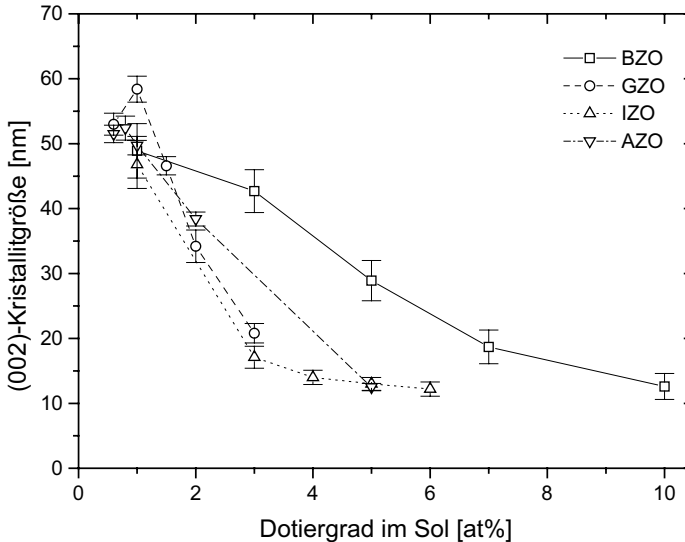


Bild 5.84: Kristallitgröße von 10-fach-ZnO:X-Schichten für verschiedene Dotierstoffe in Abhängigkeit des Dotiergrades, berechnet aus dem (002)-Reflex (10 L, 0.1 M, 1 mm/s, 3' 550°C, 200 l/h 95/5-FG 2 h 400°C). X steht für Al, B, In oder Ga.

In Bild 5.84 ist die aus dem (002)-Reflex der Röntgenbeugungsspektren ermittelte Kristallitgröße gegen den Dotiergrad aufgetragen. AZO, IZO und GZO-Schichten zeigen für gleiche Dotiergrade vergleichbare Kristallitgrößen und folgen einer gemeinsamen Funktion, die durch die begrenzte Schichtdicke bei 60 nm eine obere Schranke besitzt.

Die BZO-Schichten wurden aus einem Sol hergestellt, dem H_3BO_3 als Quelle für die Dotanden zugegeben wurde. H_3BO_3 bildet jedoch mit Alkoholen hochflüchtige Borsäuretriester (z.B. Borsäuretriisopropylester) [137]. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass die Bor-Ionen aufgrund der hohen Flüchtigkeit dieser Ester in einer mangelhaften Weise vom Sol in die Schicht umgesetzt werden. Bei einem Umsetzungsgrad von 50% wird die Kurve deckungsgleich mit den anderen 3 Kurven. Diese Grafik macht deutlich, dass die Wachstumshemmung der Kristallite durch Verunreinigungen, das sind in diesem Falle die Dotierstoffe, herrühren muss, unabhängig von der Art der Verunreinigung.

Der aus den Röntgenspektren ermittelte Texturgrad ist in Bild 5.85 in Abhängigkeit der Dotierung aufgetragen. Man erhält 2 unterschiedliche funktionale Abhängigkeiten.

AZO, IZO und GZO zeigen einen generellen Anstieg der Texturierung für steigende Dotierkonzentrationen gemäß der Diskussion in (5.2.4.1). BZO dagegen zeigt eine fallende Texturierung für steigende Dotiergrade. Erklärbar wird dies durch die Hypothese, dass neben einer mangelnden Umsetzung des Dotierstoffes vom Sol in die Schicht, noch in erheblichem Maße Segregation stattfindet, da die Löslichkeit von Bor in Zinkoxid viel geringer ist, als die Löslichkeit von Al, In oder Gallium. Die entstehende B_2O_3 -Phase hindert in wachsendem Maße die ZnO-Kristallite aneinander zu wachsen.

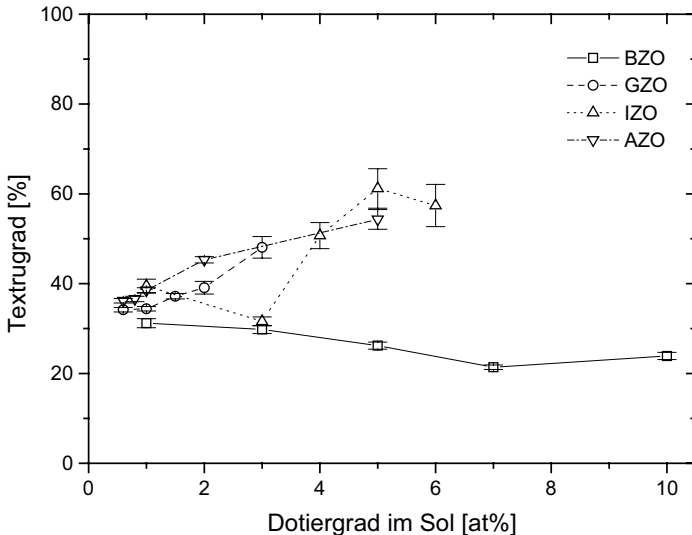


Bild 5.85: Texturgrad von 10-fach-ZnO:X-Schichten für verschiedene Dotierstoffe in Abhängigkeit des Dotiergrades (10 L, 0.1 M, 1 mm/s, 3' 550°C, 200 l/h 95/5-FG 2 h 400°C). X steht für Al, B, In oder Ga.

5.3.4.2 Elektrische Eigenschaften in Abhängigkeit des Dotierstoffes

Die Mobilität (Bild 5.86) fällt für alle Dotierstoffe rapide mit dem Dotiergrad aufgrund kleiner werdender Kristallite ab. Schichten mit niedriger Indium-Dotierung weisen dabei etwas geringere Mobilitäten auf, als die anderen Schichten. Schichten mit hoher Indium-Dotierung zeigen jedoch ab einem Dotiergrad von 5 at% wieder einen Anstieg der Mobilität. Auch bei der Mobilität zeigen BZO-Schichten ein abweichendes Verhalten gegenüber den Schichten mit anderem Dotierstoff, doch fallen unter Berücksichtigung der in 5.3.4.1 erwähnten mangelhaften Umsetzung des Bors vom Sol in die Schicht, alle drei Kurven (AZO, GZO, BZO) aufeinander.

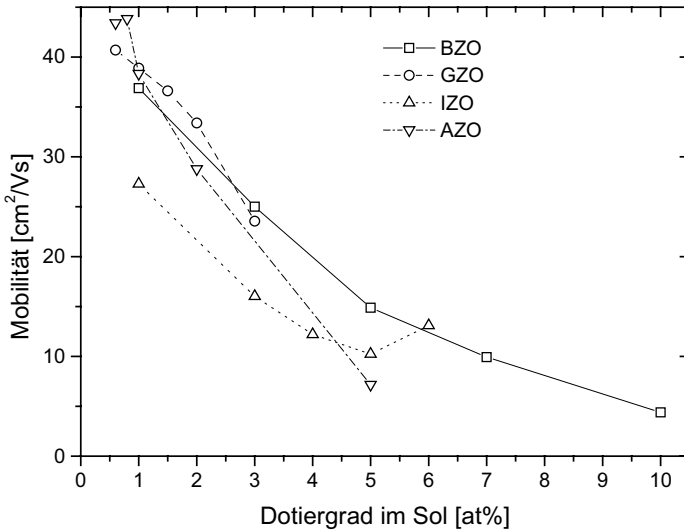


Bild 5.86: Hall-Mobilität von 10-fach-ZnO:X-Schichten für verschiedene Dotierstoffe in Abhängigkeit des Dotiergrades (10 L, 0.1 M, 1 mm/s, 3' 550°C, 200 l/h 95/5-FG 2 h 400°C). X steht für Al, B, In oder Ga.

Die Ladungsträgerdichte (Bild 5.87) zeigt für B, Ga und Al einen Anstieg mit dem Dotiergrad. Die Steigung ist aber geringer als erwartet, gibt also nicht die Erhöhung des Dotiergrades wieder. Demnach werden bei Weitem nicht alle Dotieratome in Ladungsträger umgesetzt. Von allen Dotierstoffen wird Aluminium am effektivsten umgesetzt. Letzteres zeigt einen Abfall der Ladungsträgerdichte ab einem Dotiergrad von 5%, die den in 5.3.3.1d) diskutierten morphologischen Übergang von der kolumnaren zur Lagen-Struktur markiert. GZO-Schichten zeigen im untersuchten Bereich ein monotonen Steigen der Ladungsträgerdichte, für ca. 4-5% ist aber aus dem Verlauf der Kurve auch ein Einbrechen der Ladungsträgerdichte zu erwarten.

IZO-Schichten dagegen zeigen bis ca. 4% eine nahezu konstante Ladungsträgerdichte auf niedrigem Niveau, die danach ansteigt. Dies ist auf die in Kapitel 5.2.4 diskutierte Bildung einer leitfähigen In_2O_3 -Phase zurückzuführen.

BZO-Schichten dagegen zeigen eher eine abnehmende Ladungsträgerdichte auf niedrigem Niveau. Dies bestätigt die Vermutung, dass entweder die leicht flüchtigen Bor-Reaktionsprodukte nicht in die Schichten eingebaut wird oder dass die Löslichkeit von Bor in Zinkoxid sehr gering ist. Die Verringerung der Ladungsträgerdichte ist damit weitgehend der Verringerung der Mobilität durch kleiner werdende Kristallite zuzuschreiben.

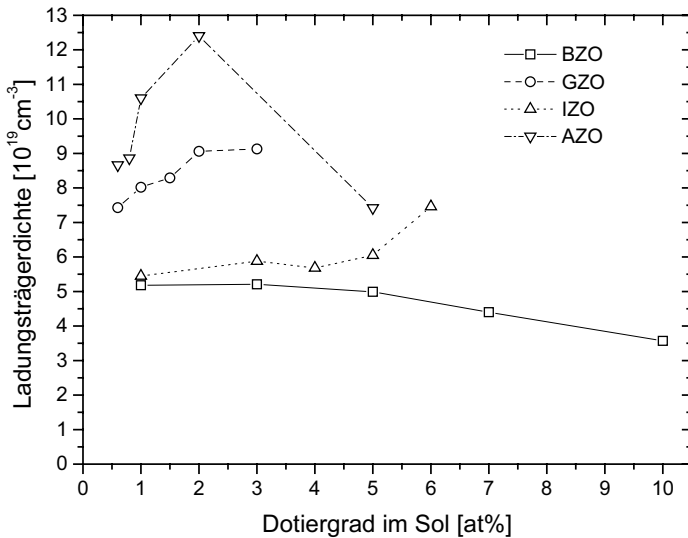


Bild 5.87: Ladungsträgerdichten von 10-fach-ZnO:X-Schichten für verschiedene Dotierstoffe in Abhängigkeit des Dotiergrades (10 L, 0.1 M, 1 mm/s, 3' 550°C, 200 l/h 95/5-FG 2 h 400°C). X steht für Al, B, In oder Ga.

Der spezifische Widerstand ist in Bild 5.88 in Abhängigkeit der Dotierung aufgetragen. Er wird dominiert von der Ladungsträgerdichte und damit von der Effektivität der Umsetzung des Dotierstoffes in Ladungsträger, da die Generierung der Ladungsträger selbst auf die Mobilität keinen Einfluss hat.

Sämtliche Minima des spezifischen Widerstandes liegen bei Dotiergraden <1 at%. Die Verringerung des spezifischen Widerstandes bei IZO-Schichten mit Dotiergraden $>5\%$ wird auf die Bildung von leitfähigem In_2O_3 (Kapitel 5.2.4) zurückgeführt und ist damit nicht charakteristisch für Zinkoxid. Tatsächlich erscheint in diesem System ein neuer Reflex bei $2\Theta=30.4^\circ$ als Hinweis auf eine neue Phase im System. Das Mischsystem $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ ist sicher eine eigenständige Betrachtung Wert.

Der geringste spezifische Widerstand wird für das mit Aluminium dotierte System erreicht, dabei ihm die Umsetzung des Dotierstoffes in Ladungsträger am effektivsten ist. Das in Kapitel 5.3.3.2 angesprochene Schieben der maximalen Ladungsträgerdichte mit der Verringerung der Einzelschichtdicke in Richtung höhere Konzentrationen kann man damit auch für die anderen Dotierstoffe annehmen.

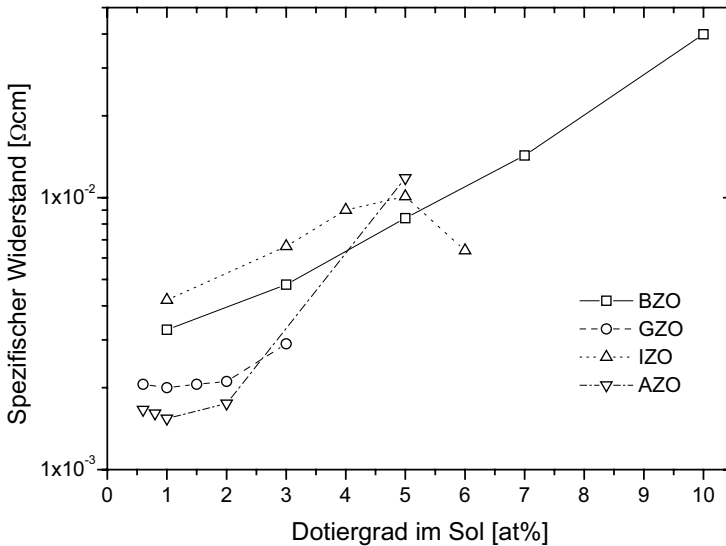


Bild 5.88: Spezifischer Widerstand von 10-fach-ZnO:X-Schichten für verschiedene Dotierstoffe in Abhängigkeit des Dotiergrades (10L, 1 mm/s, 3' 550°C, 200 l/h 95/5-FG 2 h 400°C). X steht für Al, B, In oder Ga.

5.3.4.3 Optische Eigenschaften in Abhängigkeit des Dotierstoffes

In Bild 5.89 ist die Änderung der direkten optischen Bandlücke mit dem Dotiergrad für unterschiedliche Dotiermittel (Al, B, Ga, In) aufgetragen. Als Referenzwert für undotiertes Zinkoxid wurde 3.28 eV verwendet.

Die Änderungen sind sehr eng mit den Ladungsträgerdichten aus den elektrischen Messungen verknüpft (Bild 5.87). Während für GZO sowohl Ladungsträgerdichte als auch optische Bandlücke aufgrund des Stern-Talley-Effekts steigen, zeigt sich für AZO der schon in Kapitel 5.3.3.1 diskutierte Einbruch der Ladungsträgerdichte aufgrund der mit dem Dotiergrad immer kleiner werdenden Kristallite. Die elektrische Messung detektiert einen Teil der Ladungsträger in den kleinsten Kristalliten nicht mehr. Für BZO steigt die Bandlücke sehr langsam, ein Hinweis darauf, dass zwar Bor in das Wirtsgitter eingebaut wird, aber nicht sehr effektiv. Am Interessantesten verhält sich die Bandlücke von IZO. Bis 4 at% Dotiermittel sinkt die Bandlücke analog zur Beobachtung bei Einfach-Schichten (5.2.4.3). Dann aber steigt sie wieder an, offensichtlich durch die Bildung von leitfähigen In_2O_3 -Phasen, die auch die Zählung von Ladungsträgern kleinerer Kristallite mit der Hall-Messung durch die erhöhte Mobilität ermöglichen. Nur so kann der Anstieg der Ladungsträgerdichte in Bild 5.87 erklärt werden.

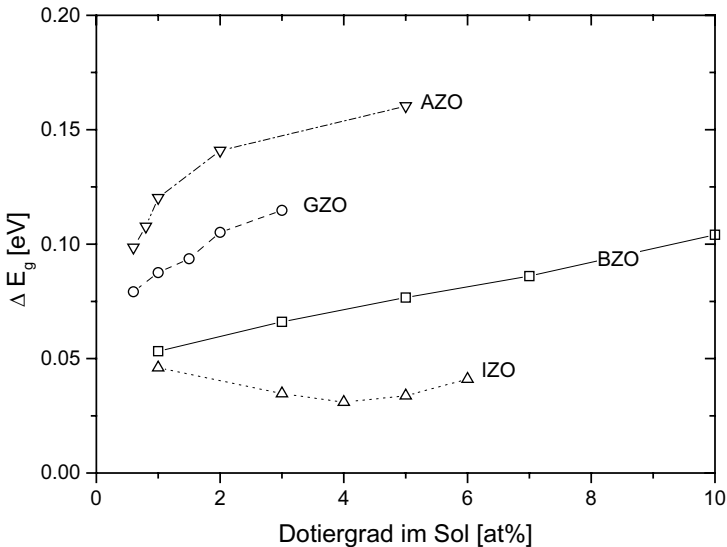


Bild 5.89: Änderung der direkten optischen Bandlücke von 10-fach-ZnO:X-Schichten für verschiedene Dotierstoffe in Abhängigkeit des Dotiergrades (10L, 1 mm/s, 3' 550°C, 200 l/h 95/5-FG 2 h 400°C). X steht für Al, B, In oder Ga. Die Referenzbandlücke beträgt 3.28 eV.

Anders als für Einfach-Schichten (Bild 5.27) liegt der extrapolierte Wert für undotiertes Zinkoxid bei den untersuchten 10-fach-ZnO:X-Schichten für alle Dotanden bei etwa 0.05 eV über dem Wert des einkristallinen ZnO (3.28 eV). Sichtbar wird dies aber erst durch das Verhalten des mit Indium dotierten ZnO.

Die Berechnung der optisch aktiven Ladungsträger nach der Stern-Talley-Theorie mit dem Literaturwert von 3.28 eV führt zu 10-20% weniger elektrisch als optisch aktive Ladungsträger. Würde man die beobachtete Erhöhung des für undotiertes ZnO interpolierten Wertes der Bandlücke von 0.05 eV berücksichtigen, so wären die Anzahl der optisch aktiven Ladungsträger geringer als die Anzahl der mit der Hall-Methode gemessenen Ladungsträger, also physikalisch unsinnig. Es handelt sich also nicht etwa um eine fehlerbehaftete Messung.

Die extrapolierte erhöhte Bandlücke für undotiertes ZnO könnte mit der Säulenstruktur der Schichten zusammenhängen. An den Grenzflächen zwischen den säulenförmigen Kristalliten könnten Oberflächenzustände zu einer erhöhten Ladungsträgerdichte beitragen, die in einkristallinem ZnO so nicht auftreten können. Andererseits sind Einfach-Schichten sehr gering verdichtet, so dass dieser Effekt von der geringen Kristallitgröße oder der großen Entfernung zwischen den Kristalliten wieder kompensiert wird.

Eine andere mögliche Erklärung wäre, dass die Ladungsträgerdichte schon bei 1 at% so hoch ist, dass man den Anstieg von $\Delta E_g=0$ zum Maximum bei IZO-Schichten in diesem Experiment nicht beobachten konnte. Andererseits könnten die Oberflächenzustände und Potentialbarrieren an den Grenzflächen auch zur Verbiegung der Bandstruktur führen, die sich auch auf die gemittelte Bandstruktur der Schicht auswirken könnten.

In Bild 5.90 ist der erreichte Dotiergrad im Kristallit gemäß Gleichung (5.5) gegen den Dotiergrad im Sol aufgetragen. Für alle untersuchten Dotiermittel ergibt sich ein Dotiergrad unter 0.5 at%. Hier wird noch mal deutlich, dass Aluminium die beste Umsetzung als Dotiermittel erreicht, andererseits die Löslichkeit von Fremd-Ionen in Zinkoxid stark beschränkt ist. Möglicherweise ist die Löslichkeit in kleinen Kristalliten etwas höher als in großen Kristalliten, da dort mehr Druck- und Zugspannungen durch die unterschiedlichen Ionenradien ausgeglichen werden können.

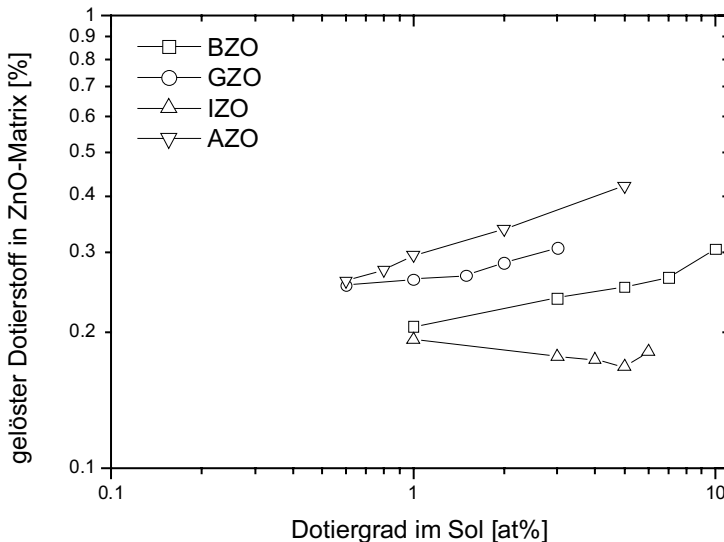


Bild 5.90: Dotiergrad im ZnO-Kristallit gegen den Dotiergrad im Sol, berechnet aus der Bandlücke nach Stern-Talley und der relativen Dichte der Schicht für verschiedene Dotiermittel.

In Bild 5.91 ist der berechnete Belegungsgrad der Oberfläche der Zinkoxid-Kristallite mit Dotierstoff gegen den Dotiergrad aufgetragen. Zur Berechnung der Kristallitvolumina und ihrer Oberflächen wurde vereinfacht mit sphärischen Kristalliten des Durchmessers der (002)-Kristallitgröße der Röntgenmessungen gerechnet und der Annahme, dass die nicht in optische Ladungsträger umgewandelten Dotier-Ionen auf der Oberfläche entweder immer an Zn- oder O-Plätzen sitzen. Bei In, Al und Ga steigt die Oberflächenbelegung stark an, um dann in die Sättigung bei ca. 60-80% zu gehen. Für Bor ergibt sich eine Sättigung bei ca. 140%. Geht man von einer Verflüchtigung

aufgrund der Veresterung im Sol von ca. 50% der zugefügten Bor-Ionen aus, gestützt durch die Entwicklung der Kristallitgrößen (Bild 5.84) im Vergleich zu den anderen Dotierstoffen, so ergäbe sich auch für Bor eine Sättigung bei ca. 70% der zur Verfügung stehenden Oberflächen-Positionen.

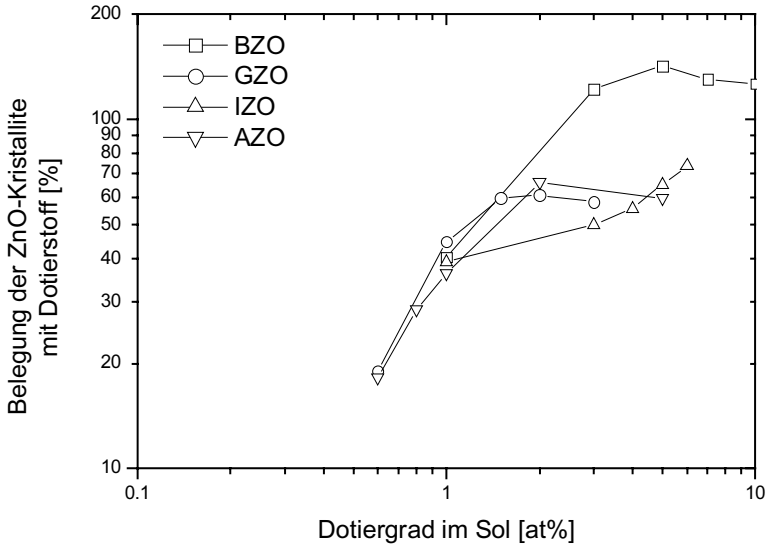


Bild 5.91: Berechneter Belegungsgrad der ZnO-Kristallit-Oberfläche mit den optisch inaktiven Dotierstoff-Ionen in Abhängigkeit des Dotiergrades im Sol.

Die Effekte der Dotierung von Zinkoxid scheinen sich sämtlich als auf morphologische Veränderungen der Schicht zurückführbare Effekte zu erweisen. Dotiergrade größer als 0.2-0.5 % in Zinkoxid verursachen offensichtlich eine Verringerung der Kristallitgröße durch das Gleichgewicht zwischen Oberflächenenergie und Absättigung der freien Bindungen der Kristallite mit nicht löslichen Fremd-Ionen. Durch die geringere freie Weglänge und die Streuung an Potentialbarrieren an den Kristallitgrenzen wird der spezifische Widerstand erhöht. Gleichzeitig verringern sich Dichte und Brechungsindex und erhöht sich die Bandlücke durch geringfügig höhere Löslichkeiten in kleineren Kristalliten.

5.3.5 Einfluss von Formiergas, Sauerstoff und Temperatur

Um den Einfluss der Nachbehandlung unter Formiergas besser zu verstehen, wurde eine 7-fach-ZnO:Al-Schicht^L nach der Herstellung unter Anwesenheit von Sauerstoff je 15 Minuten getempert und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden Hall-Messungen an der Probe zur Ermittlung der elektrischen Eigenschaften durchgeführt. Dann wurde bei der nächst höheren Temperatur des Zyklus getempert. Nach Erreichen von 400 °C wurde die Probe wieder unter Formiergas bei den gleichen Bedingungen wie im Herstellungsprozess nachbehandelt und erneut vermessen. Die Messung fand jeweils bei Raumtemperatur statt. Da es sich immer um dieselbe Probe handelt, ergibt sich durch den Temperaturzyklus ein additiver Effekt. Bei 300 °C haftete der Silberleitkleber nicht mehr an der Probe. Die Probe musste neu kontaktiert werden. Der Silberleitkleber wird bei der Referenztemperatur 130°C ausgehärtet, weshalb Messungen unter 130°C nicht durchgeführt wurden.

In Bild 5.92 ist die Veränderung der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur, unter der Anwesenheit von Sauerstoff, dargestellt.

Bis 220 °C ändern sich die Mobilität und die Ladungsträgerdichte praktisch nicht. Zwischen 240 °C und 280 °C fällt die Mobilität um fast 1 Größenordnung, während sich die Ladungsträgerdichte in diesem Bereich um 30% verringert. Im darauf folgenden Temperaturbereich bis 400 °C fällt die Mobilität weiter auf ca. 2×10^{-3} des ursprünglichen Wertes, während die Ladungsträgerdichte auf 15% des ursprünglichen Wertes fällt. Dadurch ergibt sich die Erhöhung des spezifischen Widerstandes um mehr als 4 Größenordnungen.

Nach diesem Temperaturprogramm wurde die Probe erneut 2 Stunden bei 400 °C unter 200 l/h Formiergasfluss (95% N₂/ 5% H₂) getempert, wodurch die elektrischen Eigenschaften praktisch auf den Ausgangswert zurückgingen. Damit ist bewiesen, dass es sich nicht um einen Effekt des verwendeten Silberleitklebers handelt, sondern durch die Formiergas-/Luftbehandlung ein reversibler Reduktions-Oxidationsprozess ausgelöst wird.

Im Bereich zwischen 220 und 300 °C findet an den Oberflächen der Zinkoxid-Kristallite eine Chemisorption von Sauerstoff statt [87]. Der damit verbundene Ladungsträgerausgleich erklärt die Verringerung der Ladungsträgerdichte. Die Veränderung der Mobilität kann durch den Aufbau einer Raumladungszone durch die Oxidation freier Zn-Bindungen an den Kristallit-Oberflächen erklärt werden.

^L Die Probe ist eine 7-fach-ZnO:Al-Schicht aus einem 0.2 mol/l Sol (0.6 at%), mit 5 mm/s tauchgezogen, 10 min bei 110°C getrocknet und 30 min bei 600°C gesintert. Anschließend durchlief sie die Nachbehandlung (2 h 400°C, 200 l/h 95%N₂/5%H₂). Die Gesamtschichtdicke beträgt 182.2 nm.

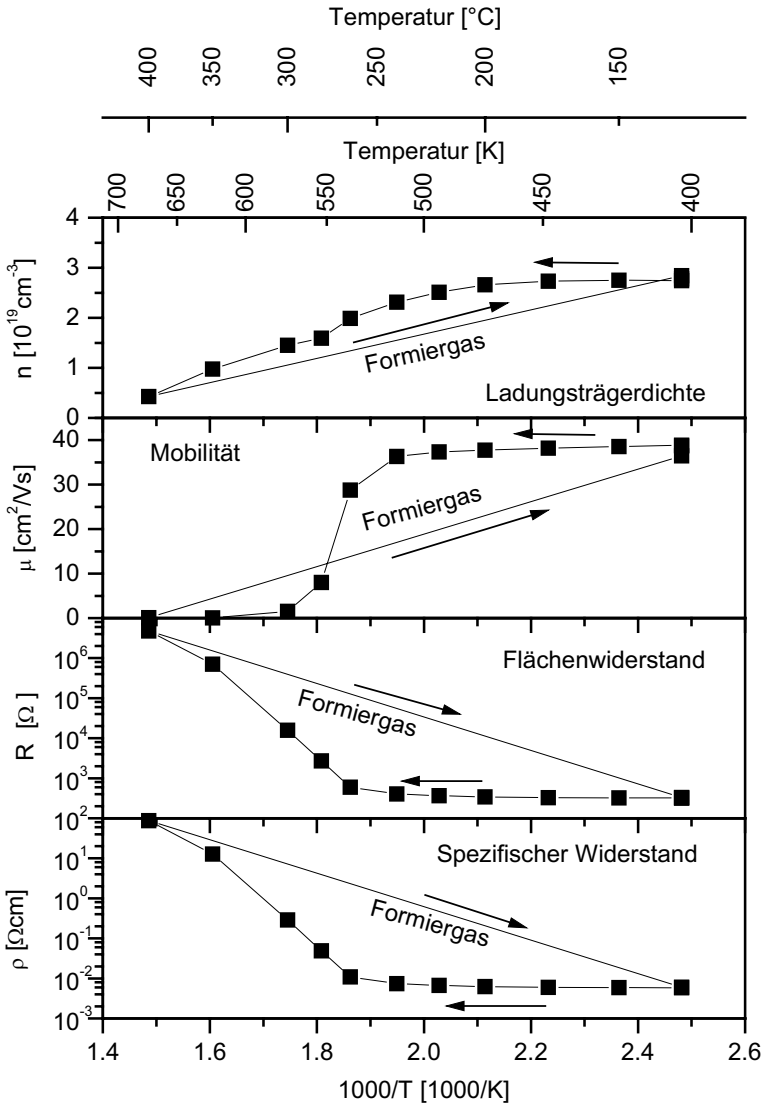


Bild 5.92: Veränderung der elektrischen Eigenschaften von 7-fach-ZnO:Al-Schichten in Abhängigkeit der Temperatur bei Anwesenheit von Sauerstoff. Mit Formiergas gekennzeichnet ist der Nachbehandlungs-Prozess unter Formiergas (95%N₂/5%H₂) 2h bei 400°C, durch den die ursprünglichen Werte wieder erreicht werden. Die Gesamtschichtdicke beträgt 182.2 nm.

Die damit verbundene Erhöhung der Potentialbarriere Φ an den Korngrenzen verringert die Korngrenzenmobilität („grain boundary scattering“)

$$\mu_{gb} \propto \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right) \quad (5.7)$$

Über die Matthiessen-Regel, Gl. (2.1), verringert sich die Mobilität der Ladungsträger letztendlich durch die Verringerung der freien Weglänge.

Würde man zur Erklärung der Verringerung der Ladungsträger das Auffüllen von Sauerstoff-Fehlstellen heranziehen, so müsste sich die Mobilität durch eine geringere Anzahl von ionisierten Störstellen erhöhen statt geringer zu werden.

5.3.6 Langzeitstabilität der AZO-Schichten

Da die Temperaturbehandlung unter Luftsauerstoff eine Veränderung der elektrischen Eigenschaften mit sich brachte, wurden zur Untersuchung der Langzeitstabilität an Luft bei Raumtemperatur eine 7-fach-ZnO:Al-Schicht aus einem 0.2 M-Sol (0.6 at%) über 40 Tage mehrmals mit der van der Pauw / Hall Methode gemessen. Die Ergebnisse sind in Bild 5.93 dargestellt. Es ergibt sich ein leichter Anstieg von ca. 2 % im Flächenwiderstand, der vermutlich hauptsächlich bedingt ist durch die Verringerung der Ladungsträgerkonzentration um ebenfalls 2 %. Die Mobilität ändert sich nicht deutlich. Dies war jedoch nach den Ergebnissen aus dem vorangegangenen Kapitel 5.3.5 auch nicht zu erwarten.

Daneben wurden Einfach-Schichten über einen Zeitraum von 2 Jahren gelagert und der Verlauf des Flächenwiderstandes aufgenommen. Die Ergebnisse dazu sind in Bild 5.94 dargestellt. Je geringer die Sinter-Temperatur, desto geringer die Stabilität der Schicht gegen Umwelteinflüsse. Begründet werden kann das durch die stärkere Porosität der Schicht bei geringeren Sinter-Temperaturen, die zu einer größeren aktiven Oberfläche führt.

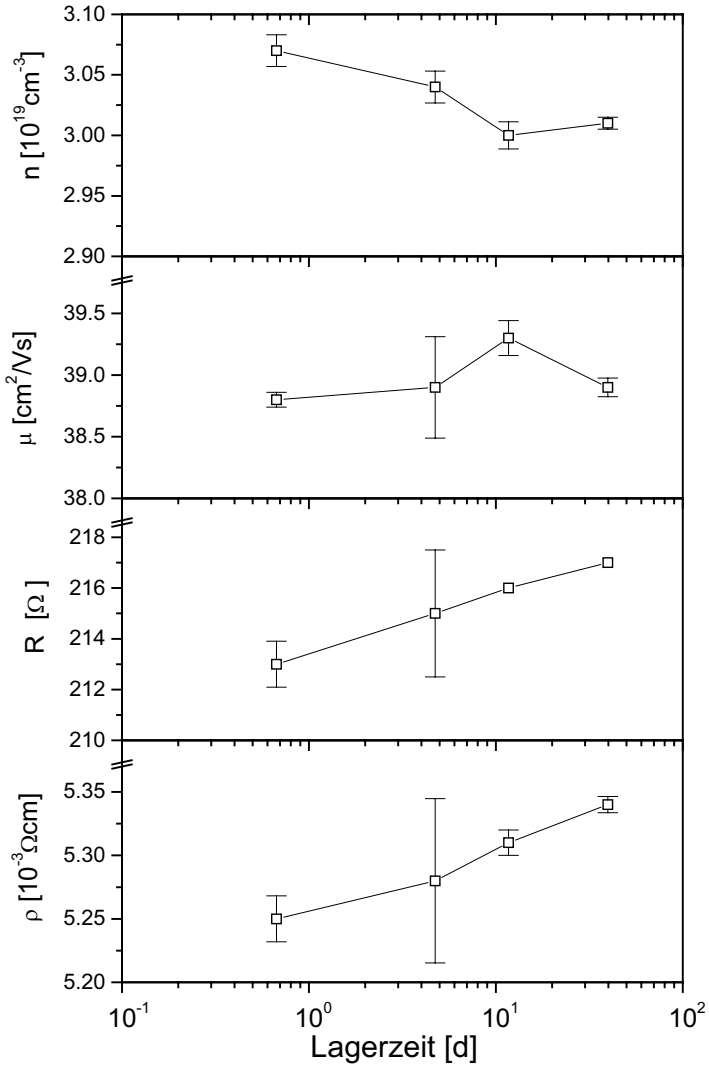


Bild 5.93: Langzeitstabilität einer 7-fach-ZnO:Al-Schicht an Luft (23 °C).

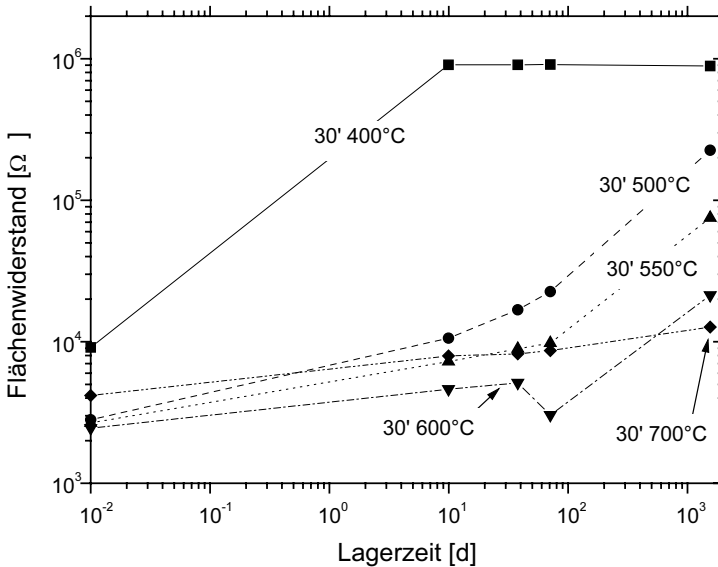


Bild 5.94: Langzeitstabilität des Flächenwiderstandes von ZnO:Al-Einfach-Schichten für unterschiedliche Sinter-Temperaturen (0,5 M, 0,6 at%, 5 mm/s, 10 min 110°C trocknen, $d=160$ nm)

5.3.7 Zusammenfassung der Ergebnisse für Mehrfach-Schichten

Wesentlichen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der Beschichtung hat der Beschichtungsprozess mit den Prozessparametern Ziehgeschwindigkeit, Sol-Konzentration, Dotiergrad, Prozesstemperatur und Anzahl der Beschichtungen.

Je geringer die Einzelschichtdicke von Mehrfach-Schichten ist, desto höher ist die Verdichtung der Schicht. Die morphologischen Untersuchungen führen zu einem Strukturdiagramm, in dem die Struktur in Abhängigkeit von Einzelschichtdicke (ESD) und intrinsischer Kristallitgröße (IKG) definiert ist.

Unterhalb von $IKG/ESD < 0.4$ bildet sich die in Sol-Gel-Schicht-Systemen häufig gefundene konventionelle körnige Struktur aus.

In einem Übergangsbereich ($0.4 < IKG/ESD < 1$) führt die heterogene Nukleation zu einer für Zinkoxid neuen Lagen-Struktur, die jede Einzelschicht in der TEM-Querschnittspräparation erscheinen lässt. Für SnO₂:Sb-Sol-Gel-Schichten wurde dies bereits mehrfach beschrieben [81, 101].

Durch heterogene Nukleation bedingt, wachsen die Kristallite in Säulenstruktur auf, wenn die ESD geringer als die „intrinsische Kristallitgröße“ ($IKG/ESD > 1$) ist. Der

Texturgrad steigt schon für Verhältnisse von IKG/ESD > 0.5 an, da die freie Orientierung der Kristallite durch die geringe Schichtdicke stark eingeschränkt ist.

Die ESD kann durch die Ziehgeschwindigkeit und die Konzentration des Sols beeinflusst werden, die IKG durch den Dotiergrad und die Prozess-Temperatur, so dass die Morphologie der Schichten maßgeblich durch diese Parameter eingestellt werden kann.

Ein weiteres Wachstum der vorhandenen Kristallite durch lange Sinterzeiten ist praktisch ausgeschlossen.

Mit vertikal empfindlichen Analysemethoden, wie der zerstörungsfreien Röntgenreflektometrie, kann die durch den Beschichtungsprozess entstandene Struktur ebenso nachgewiesen werden, wie mit der TEM-Querschnittspräparation.

Die EDX-Analyse gibt Hinweise auf Konzentrationsschwankungen des Aluminiums, die auf eine Phasenseparation hindeuten. Al_2O_3 könnte dabei in Röntgen-amorpher Form zwischen den Kristalliten vorliegen. Einen ähnlichen Hinweis geben die SNMS-Untersuchungen von dünnen Schichten, die zudem in Kombination mit den Röntgenreflektometriemessungen die Ausbildung einer Schicht mittlerer Dichte direkt an der Substratoberfläche durch diesen Mechanismus vermuten lassen.

Vergleiche von optisch und elektrisch aktiven Ladungsträgern zeigen, dass Aluminium mit fortschreitender Sinterzeit an der Kristallit-Oberfläche segregiert und für jeden Ladungsträger, der dadurch optisch inaktiv wird, ein weiterer Ladungsträger elektrisch inaktiv wird. Diesbezüglich ist eine hohe Verdichtung bei kurzer Sinterzeit immer erstrebenswert, da sie die Umsetzung der im Sol vorhandenen Dotanden in Ladungsträger erheblich verbessert (Faktor 10).

Es besteht eine Obergrenze für die Löslichkeit von Fremdstoffen in der Zinkoxid-Matrix (ca. 0.5 at%), die möglicherweise von der Kristallitgröße abhängt. Von den Dotiermitteln Aluminium, Indium, Gallium und Bor wird Aluminium am effektivsten in Ladungsträger umgesetzt und verursacht deswegen auch die größte Zunahme der Bandlücke in Zinkoxid. Alle Dotiermittel bewirken mit zunehmender Konzentration eine Verringerung der Kristallitgröße, was vermutlich auf die Oberflächenbelegung der Kristallite mit Dotierstoff zurückzuführen ist, die ebenfalls mit dem Dotiergrad bis auf ca. 70-100% der möglichen Zink- oder Sauerstoff-Plätze ansteigt.

Die Nachbehandlung der Zinkoxid-Schichten unter Formiergas wurde als reversibler Prozess identifiziert, der an der Oberfläche der Kristallite Redox-Reaktionen bewirkt.

Langzeit-Stabilitätsmessungen an Luft haben ergeben, dass der spezifische Widerstand von 7-fach-ZnO:Al-Schichten in 40 Tagen um den Faktor 2 steigt. Ebenso haben Langzeitversuche an Einzelschichten eine erhöhte Beeinflussung durch Luft ergeben, wenn die Schichten bei Temperaturen unter 550°C ausgebildet wurden.

Durch Verfahrensoptimierungen gelang es den spezifischen Widerstand um 2-3 Größenordnungen zu verringern.

5.4 Ausbildung von AZO-Schichten mit dem CO₂-Laser

Mit der Ausbildung von SnO₂:Sb-Sol-Gel-Schichten am CO₂-Laser wurden bereits viel versprechende Ergebnisse in Bezug auf die elektrischen Eigenschaften erzielt [58]. Deshalb liegt es nahe, auch ZnO:Al-Sol-Gel-Schichten mit dem CO₂-Laser auszubilden.

5.4.1 CO₂-Laser-Ausbildung von Einfach-Schichten

In einem ersten Versuch wurde eine 10 Minuten bei 110°C vorgetrocknete Gel-Schicht auf Kieselglas, die aus einem 0.47 mol/l-Sol mit 0.6 at% Al-Dotierung mit 5 mm/s gezogen wurde, bei Standard-Parametern des CO₂-Lasers [102] ausgebildet. Mit einer Laserleistung von 290 W und einem Strahldurchmesser von 58.53 mm bei einer Bestrahlungszeit von 150 s sollten die Parameter einer Temperatur von 500°C entsprechen, um sie mit Schichten aus dem konventionellen Umluftofen bei 500°C vergleichen zu können. Es ergeben sich rechnerisch eine Leistungsdichte von 0.108 Wmm⁻² und eine Energiedichte von 16.2 Jmm⁻². Weitere Details zur Anordnung des Experiments können aus [58] entnommen werden.

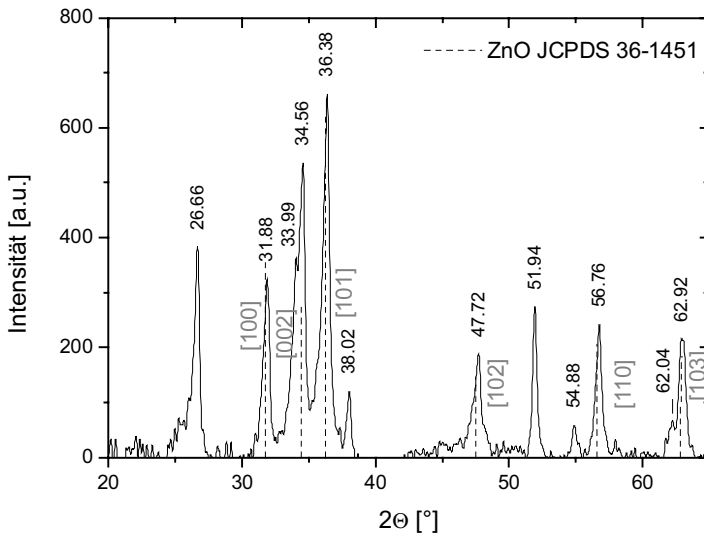


Bild 5.95: Röntgenbeugungsspektrum einer mit dem CO₂-Laser ausgebildete ZnO:Al-Schicht (0.47 M, 0.6 at%, 5 mm/s, 10 min 110°C, 16.2 Jmm⁻², 0.108 Wmm⁻²). Die eingeblendeten Zahlen geben die Peak-Lagen der Reflexe wieder. Als Vergleich sind die Linien des Pulverspektrums von ZnO eingezeichnet (JCPDS 36-1451).

In Bild 5.95 ist das Röntgenbeugungsspektrum dieser Schicht dargestellt. Zur besseren Identifizierung der Reflexe wurde der Glas-Peak angefüttet und zusammen mit dem

instrumentellen Untergrund vom Spektrum subtrahiert. Anschließend wurde ein 5-Punkte-FFT-Filter zur Unterdrückung des Rauschens angewendet. Es ist eindeutig kein reines Zinkoxid mehr vorhanden, obwohl die Reflexe von Zinkit (36-1451) noch erkennbar sind. Daneben gibt es jedoch bei 26.75°, 38.02°, 51.94° und 54.88° weitere Reflexe, sowie eine Doppelspitze beim (002)-Reflex des Zinkoxids (33.99°) und eine Schulter beim (103)-Reflex (62.04°). Für den Fit wurden weitere kleine Reflexe benötigt, die in Tabelle 5.9 eingetragen sind.

Tabelle 5.9: Lage, Höhe und Halbwertsbreiten (FWHM) der gefundenen Reflexe der mit dem CO₂-Laser ausgebildeten Schicht aus dem Fit mit WinFit 1.0. ZnO-h steht für die hexagonale Phase (36-1451) und ZnO-c für die kubische Phase (21-1486).

Reflex	Position [°]	Max. Intensität	Fläche	FWHM	Reflex Orientierung	Sollwert Pulver	Phase
1	26.751	260	197	0.486	k.A.	26.268	ZnO-c
2	31.884	223	137	0.494	(100)	31.770	ZnO-h
3	33.989	201	253	0.816	k.A.	33.666	ZnO-c
4	34.577	297	119	0.321	(002)	34.422	ZnO-h
5	36.369	448	363	0.563	(101)	36.253	ZnO-h
6	38.037	71	44	0.493			
7	47.709	123	103	0.583	(102)	47.539	ZnO-h
8	48.154	21	8	0.304			
9	51.862	205	78	0.317			
10	54.83	48	23	0.34	k.A.	54.582	ZnO-c
11	56.718	173	116	0.482	(110)	56.603	ZnO-h
12	58.032	17	16	0.756			
13	62.038	18	10	0.515			
14	63.139	169	118	0.535	(103)	62.864	ZnO-h

Die Zuordnung der Reflexe erweist sich als schwierig, da schon die Zinkoxid-Linien um 0.1 bis 0.3° gegen die Standard-Werte der JCPDS-Datei verschoben sind und die Intensitäten aufgrund der Texturierung nicht im gleichen Verhältnis zueinander stehen wie die Intensitäten des Standardfiles. Sicher auszuschließen ist aber Al₂O₃ (43-1484), ZnAl₂O₄ (5-669), und SiO (JCPDS 03-1092 „brown vitreous“: z.B. aufgeschmolzenes Kieselglas durch die extreme Leistungsdichte des CO₂-Lasers an der Substratoberfläche). Nicht auszuschließen ist aber die kubische ZnO-Phase (21-1486), wenn man Verschiebungen der Linien bis zu 0.5° und eine Texturierung zulässt.

Die Linien sind auch nicht identisch mit denen der bei 1100°C im Ofen ausgeheizten Proben, d.h. es ist eine zweite bisher nicht identifizierte Phase aufgetreten. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Hochtemperatur-Phase, d.h. der CO₂-Laser induzierte mit seiner Leistung vermutlich eine zu hohe Temperatur am Substrat, denn bisher traten beim konventionellen Ausheizen im Ofen nur bei zu hohen Temperaturen Abweichungen von der Zinkit-Struktur auf.

Die für diese Probe gefundene Leitfähigkeit war entsprechend gering.

Aufgrund des gescheiterten ersten Versuchs, dicke Einfach-Schichten mit dem Laser auszubilden, wurden zunächst die optimalen Laser-Parameter für dünne Schichten bestimmt, wobei mit einem aufgeweiteten Strahl gearbeitet wurde. Dazu wurde ein Infrarot-Spiegel mit einer Brennweite von $f=100$ mm gewählt und die Tischhöhe mit 500 mm so gewählt, dass der Strahldurchmesser, bei einer leichten Elliptizität, 50-55 mm beträgt. Der Strahldurchmesser und die Lage des Strahls relativ zum Proben Tisch wurden durch Belichten von 100×100 mm² Polycarbonat-Platten mit einer Laserleistung von 250 W für 5 s festgelegt. Aus dem entstandenen Schädigungsmuster wurde eine bestrahlte Fläche von 3464 mm² errechnet.

Als Substrat wurde 2 mm dickes Borosilikat-Glas (60×60 mm²) gewählt, das mittels Markierungen auf dem Tisch so platziert werden konnte, dass das Substrat von der optischen Achse des Laserstrahls mittig getroffen wurde.

Der Gel-Film wurde durch Spin-Coating aufgebracht, damit die Tischaufgabe nicht durch die rückseitige Beschichtung verschmutzt. Zudem bestand bei der Dip-Coating-Methode für die geplanten Mehrfach-Schichten die Gefahr der Verunreinigung des Sols durch, auf dem Transport vom Beschichtungslabor ins Laserlabor und zurück eingefangene Partikel, umso mehr, als die Rückseite durch den CO₂-Laser nicht ausgebildet wird. Dazu wurden 250 µl eines 0.2 M-Sols (1.0 at% Al) auf das Substrat gebracht und 3 s mit 1000 U/min bei einer Beschleunigung von 15 Einheiten geschleudert. Die zweite Phase mit 500 U/min dauerte 2 s bei einer Beschleunigung von 1 Einheit. Nach dem Ausschalten des Vakuums lag die Probe noch 1 min zum trocknen bei RT auf dem Chuck, bevor sie hochkant für die Laserexperimente bereitgestellt wurde. Die Gel-Filme sind innerhalb einer Stunde nach dem Spin-Coating gebrannt worden.

Die Ermittlung der optimalen Leistung des Lasers für diese Geometrie wurde durch die Ausbildung einer Reihe von Einfach-Schichten bei verschiedenen Laserleistungen ermittelt, indem davon ausgegangen wurde, dass die geringsten 2-Punkt-Widerstände auch die beste Verdichtung widerspiegeln. Die Bestrahlungszeit wurde auf konstant 30 s eingestellt.

Im Leistungsbereich um 620-630 W (in Bild 5.96 mit I markiert) treten erste lokale Aufschmelzungen des Substrats auf. Im Gebiet II für Leistungen über 650 W ist das Substrat schon nach wenigen Sekunden Bestrahlung durch zu hohe thermische Spannungen zersprungen.

In Bild 5.96 ist der 2-Punkt-Widerstand nach der Laserbehandlung (ohne Nachbehandlung unter Formiergas) aufgetragen gegen die Leistung bei konstanter Bestrahlungsdauer von 30 Sekunden. Mit steigender Leistung sinkt der 2-Punkt-Widerstand anfangs sehr schnell. Bei 600 W, der maximalen Leistung, die benutzt werden kann, ohne dass das Substrat geschädigt wird, ist der minimale Widerstand erreicht. Bei Leistungen aus dem Bereich I zeigen sich schon wieder leicht erhöhte Widerstände. An den zersprungenen Substraten (Leistungsbereich II) konnten keine reproduzierbaren Messungen des Widerstandes durchgeführt werden.

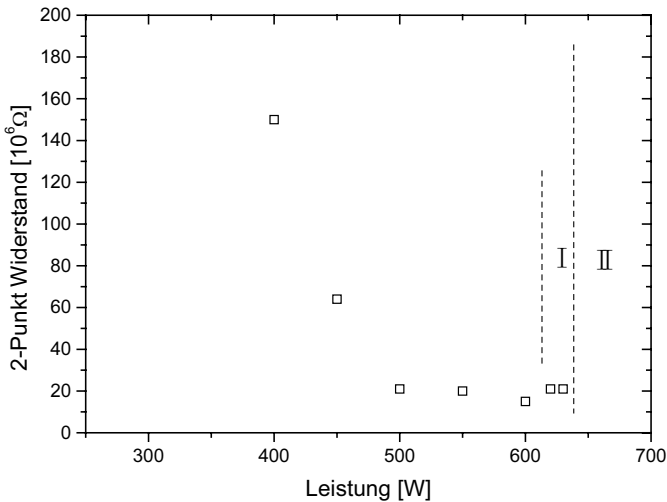


Bild 5.96: 2-Punkt-Widerstand von ZnO:Al-Einfach-Schichten (0,2 M, 3 s bei 1000 U/min, 2 s bei 500 U/min, <1 h Trocknen bei RT) in Abhängigkeit der eingebrachten CO₂-Laser-Leistung. Im Leistungsbereich I bei 620-630 W kommt es schon zu lokalen Aufschmelzungen des Substrats, ab 650 W (II) zerspringt das Substrat wegen zu hoher thermischer Spannungen. Bestrahlte Fläche ca. 3464 mm², Bestrahlungszeit 30 s.

Dass dieses Minimum im 2-Punkt-Widerstand als Indiz für die vollständige Ausbildung der Schicht herangezogen werden kann, belegen die Röntgenspektren in Bild 5.97. Für geringe Leistungen ist die Schicht noch völlig amorph (unten). Ab 500 W sieht man andeutungsweise die zu Zinkit gehörigen Reflexe aus dem Untergrund des Substrats entstehen. Zwischen 600 W und 630 W ist die Schicht vermutlich vollständig ausgebildet, da die Spektren sich nicht mehr signifikant unterscheiden. Im Gegensatz zur dicken Schicht des Vorversuchs (Bild 5.95) werden hier keine zusätzlichen Röntgenbeugungsreflexe sichtbar.

Ebenfalls bei 600 W sind die größten Kristallite zu beobachten (Bild 5.98). Die beste Texturierung wird ebenfalls bei dieser Leistung erreicht. Auch hier zeigt sich mit der abnehmenden Kristallitgröße und dem sinkendem Texturgrad für Leistungen größer als 600 W, dass von einer Veränderung der Schicht durch das durch den CO₂-Laser geschädigte Substrat bzw. von einer direkten Schädigung der Schicht durch den CO₂-Laser auszugehen ist.

Die hier gefundenen optimalen Parameter für diese Sol-Konzentration müssen nicht notwendigerweise auch für höhere bzw. geringere Sol-Konzentrationen oder Dotiergrade optimal sein, sollten aber in der Nähe dieser Parameter liegen. Aus diesen Parametern berechnen sich mit Hilfe des bestrahlten Fläche (3464 mm²) die mittlere Leistungsdichte von 0.17 Wmm⁻² und die mittlere Energiedichte von 5.20 Jmm⁻².

Verglichen mit dem ersten Versuch an dicken Schichten ist die mittlere Energiedichte um den Faktor 3 geringer, während die mittlere Leistungsdichte nur um 55 % höher liegt. Daraus ergibt sich ein weiterer Hinweis darauf, dass die dickere Schicht durch zu hohe Energiedichten beim Ausbilden zu heiß geworden ist. Da die Laser-Parameter des ersten Versuchs für die Ausbildung von im IR reflektierenden $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schichten optimiert sind, ergibt sich für ZnO:Al -Schichten, das erst durch die Nachbehandlung leitfähig wird und demnach geringere IR-Reflektivität aufweist, gegenüber $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schichten bei gleichen CO_2 -Laser-Parametern ein zusätzlicher Energieeintrag in die Substrat-Oberfläche.

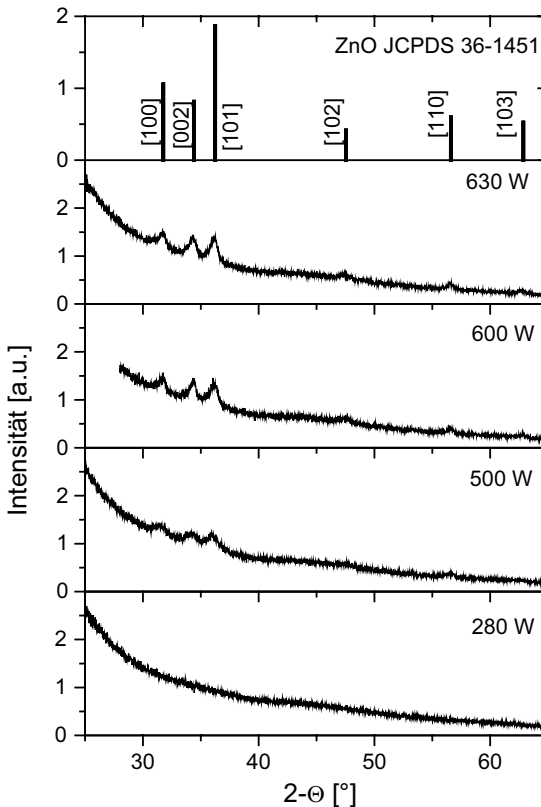


Bild 5.97: Röntgenspektren von ZnO:Al -Einfach-Schichten (0,2 M, 3 s bei 1000 U/min, 2 s bei 500 U/min, <1 h Trocknen bei RT), die mit dem CO_2 -Laser ausgebildet wurden für verschiedene Leistungen. Zum Vergleich oben der Standard für Zinkit (JCPDS 36-1451). Bestrahlte Fläche ca. 3464 mm², Bestrahlungszeit 30 s.

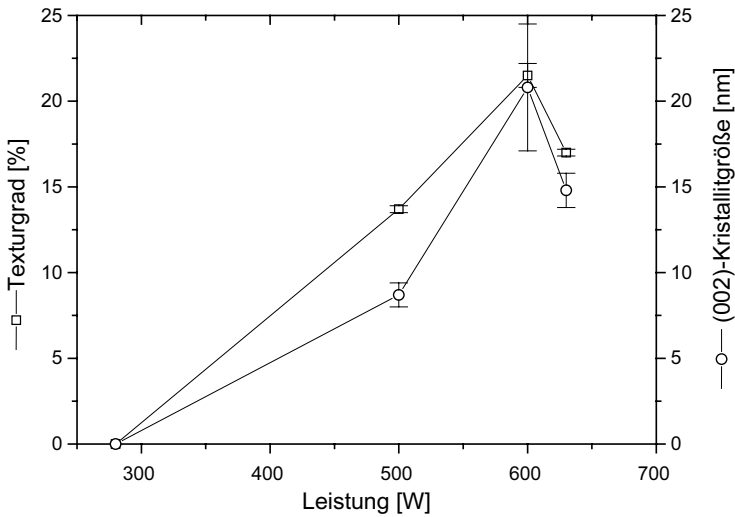


Bild 5.98: Texturgrad und Kristallitgröße von ZnO:Al-Einfach-Schichten (0.2 M, 3 s bei 1000 U/min, 2 s bei 500 U/min, <1 h Trocknen bei RT) in Abhängigkeit der CO₂-Laser-Leistung. Bestrahlte Fläche ca. 3464 mm², Bestrahlungszeit 30 s.

5.4.2 CO₂-Laser-Ausbildung von Mehrfach-Schichten

Die Ergebnisse der Ausbildung von ZnO:Al-Mehrfach-Schichten im konventionellen Ofen haben als beste Prozess-Parameter eine möglichst geringe Einzelschichtdicke, eine möglichst geringe Sinterzeit und möglichst hohe Kristallitgrößen, sei es durch niedrige Dotierung oder durch hohe Prozess-temperatur, ergeben (vgl. Kapitel 5.3). Aus den Experimenten zur Laser-Ausbildung von SnO₂:Sb-Sol-Gel-Schichten hat sich für die CO₂-Laser-Ausbildung eine tendenziell höhere Kristallitgröße für Einzelschichten gegenüber dem Ausheizen im Ofen ergeben [58]. Andererseits ist die Sinterzeit für die ZnO:Al-Schichten bei Ausbildung im konventionellen Ofen mit 3 Minuten kaum noch zu verringern, da die Probe die Sintertemperatur dann praktisch nicht mehr erreichen würde. Da Zinkoxid ohne Nachbehandlung keine gute Leitfähigkeit besitzt, ist die Reflexion im IR auch nicht besonders hoch. Deshalb bestehen für Zinkoxid gute Chancen, dass es als Mehrschichtsystem mit dem CO₂-Laser hergestellt werden kann.

Mit den CO₂-Laser-Parametern (600 W, 30 s) aus dem vorangegangenen Kapitel, die den besten 2-Punkt-Widerstand ergaben, wurde deshalb eine Serie von 1-5-fach-ZnO:Al-Schichten hergestellt. Mit Hilfe der bestrahlten Fläche von ca. 3464 mm² lassen sich für diese Parameter die mittlere Leistungsdichte zu 0.17 Wmm⁻² und die mittlere Energiedichte zu 5.20 Jmm⁻² berechnen. Die Röntgenspektren dieser Serie sind in Bild

5.99 dargestellt. Die Reflexe werden von Beschichtung zu Beschichtung durch das größere durchstrahlte Volumen intensiver. Textur und Kristallitgröße (Bild 5.100) der Mehrfach-Schichten ändern sich nicht mit der Anzahl der Beschichtungen, was auf eine körnige Struktur oder eine Lagen-Struktur hindeutet.

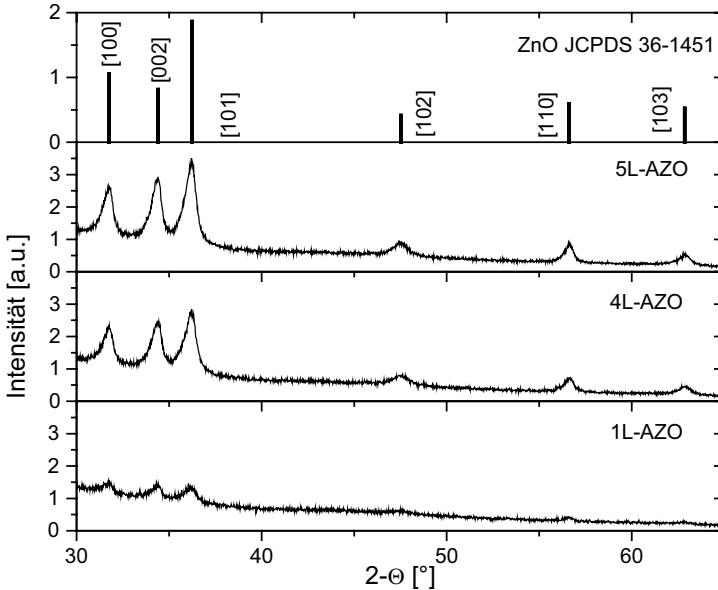


Bild 5.99: Röntgenbeugungsspektren von ZnO:Al-Mehrfach-Schichten (0.2 M , 1 at\% , 0.108 Wmm^{-2} , 5.20 Jmm^{-2}). Jede Schicht wurde 30 s mit 600 W belichtet. Als Vergleich das Pulverspektrum von ZnO (JCPDS 36-1451).

Allerdings nimmt die Inhomogenität der Schicht infolge der radialsymmetrischen Leistungsverteilung der TEM_{01}^* -Mode des CO_2 -Lasers mit jeder Beschichtung zu. Dies ist schon bei einer einzelnen Schicht erkennbar, verstärkt sich dann aber und ist in der Schichtdickenverteilung der 5L-Schicht deutlich sichtbar. Die Probe zeigt rotationsymmetrische Interferenzfarben durch unterschiedliche Dicken und vermutlich auch unterschiedliche Verdichtungsgrade.

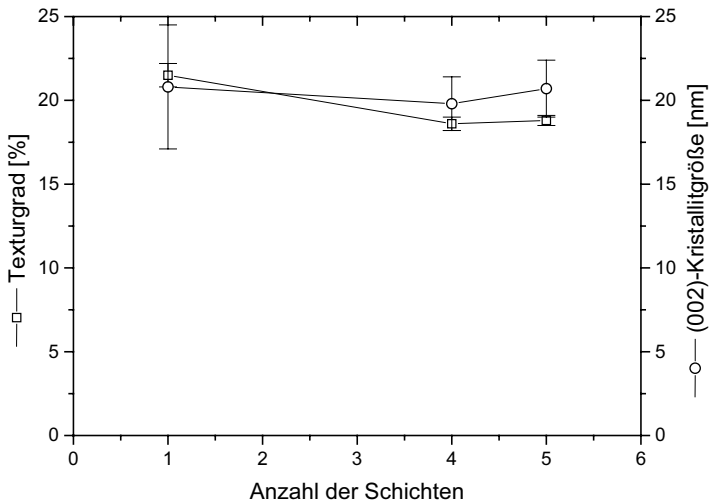


Bild 5.100: Texturgrad und Kristallitgröße von ZnO:Al-Mehrfach-Schichten (0.2 M , 1 at\% , 0.108 Wmm^{-2} , 5.20 Jmm^{-2}) in Abhängigkeit der Anzahl der Beschichtungen. Jede Schicht wurde 30 s mit 600 W belichtet.

Nachdem die 5-fach-Schicht 2 h bei 400°C im Formiergasfluss ($95\% \text{ N}_2/5\% \text{ H}_2$, 200 l/h) nachbehandelt wurde, um die Leitfähigkeit zu erhöhen, wurden die Schichtdicke und der 4-Punkt-Widerstand vom Zentrum aus radial vermessen. Die Schichtdicken sind in Bild 5.101 zur Verdeutlichung der Rotationssymmetrie an der y-Achse gespiegelt dargestellt. Man erkennt die stärkste Verdichtung anhand der geringsten Schichtdicken im Radius von ca. 15 mm . Hier sind die lokalen Leistungs- und Energiedichten im Laser-Strahl entsprechend am größten.

Ebenso auffallend modenabhängig ist die radiale Verteilung des Flächenwiderstandes, wie in Bild 5.102 zu sehen ist. Wieder wurden die Messwerte an der y-Achse gespiegelt. Während in der Mitte nur mäßige Flächenwiderstände ($>1 \text{ k}\Omega$) erreicht werden, ist in einem Ring um das Zentrum des Substrats der Flächenwiderstand mit 190Ω deutlich niedriger.

Eine ähnliche 5-fach-ZnO:Al-Schicht (0.2 M , 0.6 at\% , 5 mm/s , 30 min 600°C , 182 nm), die im Ofen ausgebildet wurde, zeigt einen Flächenwiderstand von 319Ω , der jedoch über die gesamte Fläche konstant ist.

Da der spezifische Widerstand das Produkt von Flächenwiderstand und Schichtdicke ist, variiert dieser nun über einen Radius von 25 mm um mehr als eine Größenordnung. Die Ergebnisse sind in Bild 5.103 dargestellt.

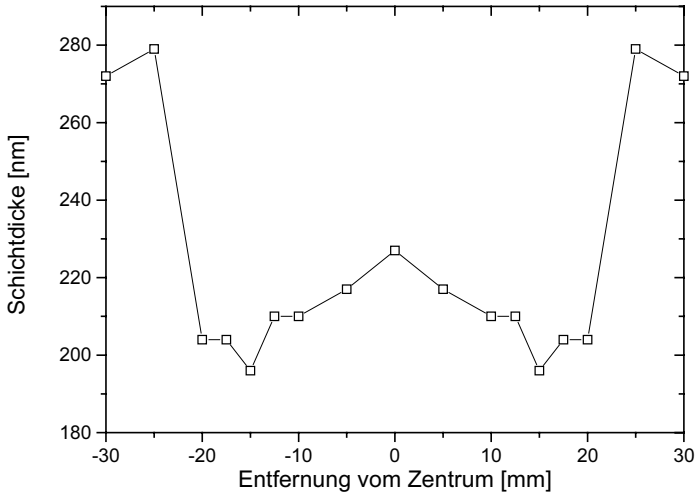


Bild 5.101: Radiale Schichtdickenverteilung der 5-fach-ZnO:Al-Schicht (0.2 M, 1 at%, 0.108 Wmm^{-2} , 5.20 Jmm^{-2}). Zur besseren Verdeutlichung der Rotationssymmetrie, die aus der Interferenzfarbe geschlossen werden kann, wurden die Messwerte an der y -Achse gespiegelt.

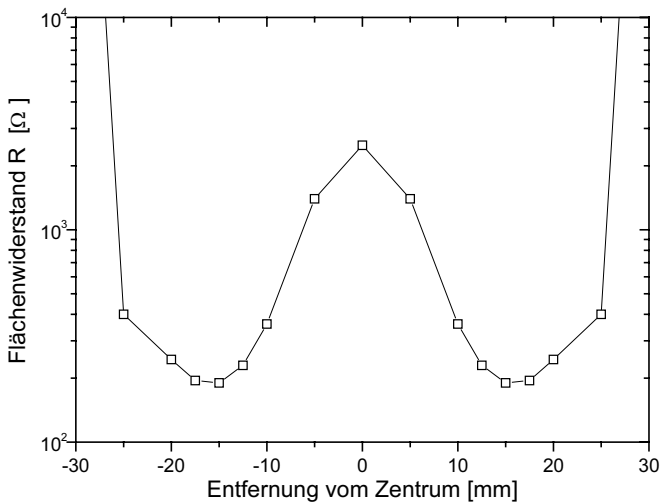


Bild 5.102: Radiale Verteilung des Flächenwiderstandes der 5-fach-ZnO:Al-Schicht (0.2 M, 1 at%, 0.108 Wmm^{-2} , 5.20 Jmm^{-2}). Zur besseren Verdeutlichung der Rotationssymmetrie, die aus der Interferenzfarbe geschlossen werden kann, wurden die Messwerte an der y -Achse gespiegelt.

Trotzdem ist der niedrigste erreichte Wert mit $3.7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ein respektable Wert verglichen mit dem spezifischen Widerstand von $5.8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ der obigen 5-fach-ZnO:Al-Schicht mit vergleichbarer Einzelschichtdicke, die im konventionellen Ofen ausgebildet wurde. Über die gesamte Fläche gesehen ist die 5-fach-Schicht aus dem Ofen der 5-fach-Schicht, die mit dem CO₂-Laser ausgebildet wurde, wegen ihrer exzellenten Homogenität weit überlegen. Durch Homogenisierung des Leistungsprofils kann sicherlich noch ein besseres Ergebnis für die mit dem CO₂-Laser ausgebildeten Mehrfach-Schichten erreicht werden.

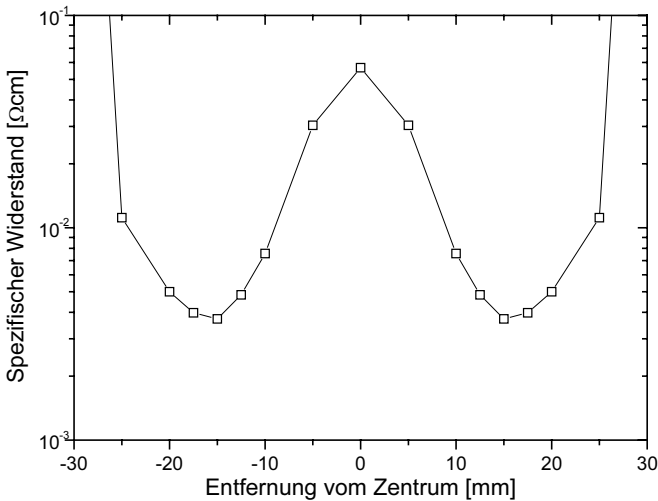


Bild 5.103: Radiale Verteilung des spezifischen Widerstandes der 5-fach-ZnO:Al-Schicht (0.2 M, 1 at%, 0.108 Wmm^{-2} , 5.20 Jmm^{-2}). Zur besseren Verdeutlichung der Rotationssymmetrie, die aus der Interferenzfarbe geschlossen werden kann, wurden die Messwerte an der y-Achse gespiegelt.

5.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse für Laser-Ausbildung

Die Ausbildung von Aluminium-dotierten Zinkoxid-Einfach- und auch von Mehrfach-Schichten, mit dem CO₂-Laser ist grundsätzlich durchführbar. Erste Ergebnisse haben lokal spezifische Widerstände von $3.7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei einer 5-fach-Schicht ergeben. Die Homogenität dieser Schichten bedarf allerdings noch einer deutlichen Verbesserung, um mit tauchgezogenen, im Ofen ausgebildeten ZnO:Al-Mehrfach-Schichten konkurrieren zu können.

5.5 Gasflammen-Ausbildung von Sol Gel ZnO Schichten

Aus den Ergebnissen der Kapitel 5.2 bis 5.4 ist klar geworden, dass möglichst kurze Ausbildungszeiten zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften beitragen können, wenn die Mikrostruktur dabei erhalten bleibt. Eine weitere Möglichkeit neben der Laserbehandlung stellt dabei die pyrolytische Ausbildung der Gel-Schicht durch eine offene Gasflamme dar. Hierbei kann die Energie zielgerichtet nur für die Zeit des Brennens der Schicht mittels einer, der Substratgeometrie angepassten Düse eingebracht werden. Als Nebeneffekt lassen sich auf diese Art einerseits große oder kompliziert geformte Substrate behandeln, andererseits könnte durch eine geschickte Prozesssteuerung möglicherweise die Reduktionszone der Gasflamme ausgenutzt werden, um speziell Zinkoxid leitfähig zu machen. Dies weiter zu untersuchen war jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit leider nicht möglich.

Die nachfolgenden Experimente wurden alle bei einem Propan-Gasfluss von 3.5 l/min und einer Luftbeimischung von 70 l/min in konstanter Höhe von 5 cm über dem zweireihig angeordneten Düsenfeld durchgeführt. Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit wurden die Proben bei Standard-Prozessparametern (2 h 400 °C, 200 l/h 95% N₂/5% H₂) unter Formiergas nachbehandelt.

5.5.1 Gasflammen-Sintern von Einfach-Schichten

In einer ersten Untersuchung wurde die Abhängigkeit der Eigenschaften von ZnO:Al-Einfach-Schichten von der Sinterzeit festgestellt. Die Gel-Schichten wurden mittels Spin-Coating hergestellt. Dazu wurden 250 µl eines 0.2 M-Sols (1.0 at% Al) auf ein 2 mm starkes Borosilikatglas (60×60 mm²) aufgetragen und bei 1000 rpm und einer Beschleunigung von 15 Einheiten 3 s und anschließend 2 s bei 500 rpm und einer Beschleunigung von 1 Einheit geschleudert. Der aufgeschleuderte Gel-Film wurde, nach Wegnahme des Vakuums am Chuck, 60 Sekunden in horizontaler Lage bei Raumtemperatur getrocknet.

5.5.1.1 Strukturelle Eigenschaften

Wie in Bild 5.104 zu sehen ist, verringert sich mit steigender Sinterzeit die erzielte Schichtdicke, was auf eine steigende Verdichtung schließen lässt. Der Ausreißer bei 48 s Sinterzeit resultiert eher aus einer falschen Positionierung über der Flamme oder einem Fehler in der Zeitnahme, denn von einer Ungenauigkeit der Schichtdickenmessung.

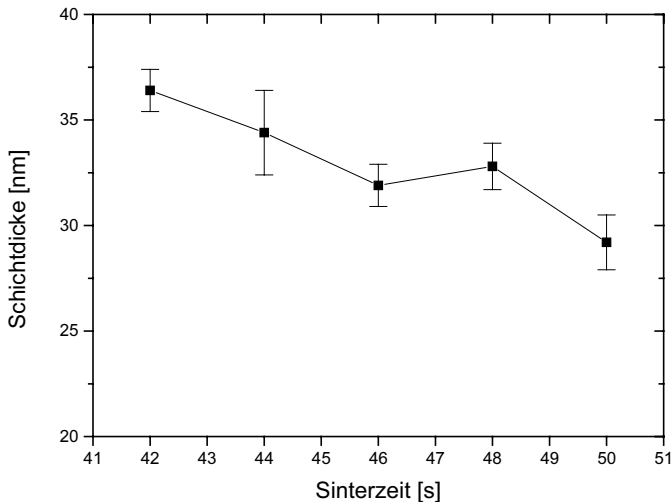


Bild 5.104: Schichtdicken von ZnO:Al-Einfach-Schichten (0.2 M, 1.0 at%) in Abhängigkeit der Sinterzeit beim Ausbilden mit einer Gasflamme. Der Gel-Film wurde im Schleuder-Verfahren hergestellt (250 μ l, 3 s bei 1000 U/min, 2 s bei 500 U/min). Der Abstand Probe-Düsen betrug 5 cm, der Gasfluss 3.5 l/min.

Die Röntgenbeugungsspektren zeigen, dass es sich bei der hergestellten Struktur um Zinkoxid (JCPDS 36-1451) handelt. Die Spektren selbst sind hier nicht dargestellt.

Die Kristallitgrößen einer Proben-Reihe wurden aus der Halbwertsbreite des (002)-Reflexes bestimmt. Aus Bild 5.105 ergibt sich eine signifikante Veränderung der Kristallitgröße erst bei Sinterzeiten größer 40 Sekunden. Dann sind jedoch die Kristallitgrößen im Rahmen der Messgenauigkeit annähernd konstant und mit 11 ± 1 nm in etwa ein Drittel bis halb so groß wie die Schichtdicken. Bei diesen Parametern liegt das Verhältnis IKG/ESD an der Grenze von der körnigen Struktur zur Lagen-Struktur bei Mehrfach-Schichten. Die maximal erreichte Kristallitgröße liegt bei 12 nm für 50 s Sinterzeit.

Der Texturgrad dagegen steigt nur minimal mit der Sinterzeit an (Bild 5.106) und gibt lediglich die Texturierung bedingt durch die heterogene Nukleation einer dünnen Teilschicht an der Substratoberfläche wieder.

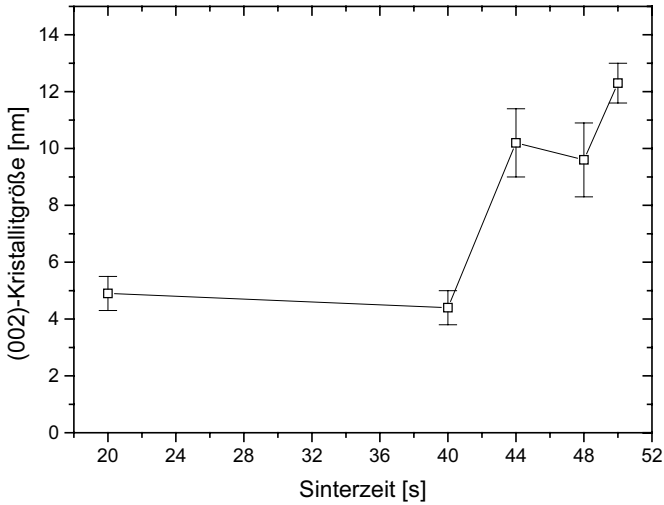


Bild 5.105: Aus dem (002)-Reflex bestimmte Kristallitgröße von ZnO:Al-Einfach-Schichten (0.2 M, 1.0 at%) in Abhängigkeit der Sinterzeit beim Ausbilden mit einer Gasflamme. Parameter wie in Bild 5.104.

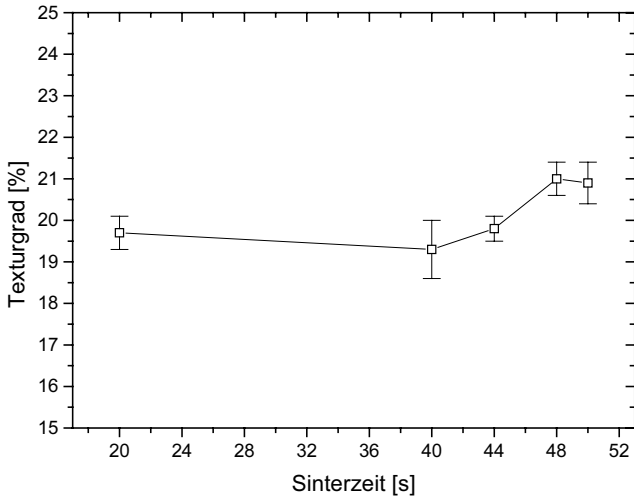


Bild 5.106: Texturgrad von ZnO:Al-Einfach-Schichten (0.2 M, 1.0 at%) in Abhängigkeit der Sinterzeit beim Ausbilden mit einer Gasflamme. Parameter wie in Bild 5.104.

5.5.1.2 Elektrische Eigenschaften

Eine Zweipunkt-Messung des elektrischen Widerstandes direkt nach Ausbildung der Zinkoxid-Schicht ergab einen minimalen Widerstand für 44 s Sinterzeit. Im Anschluss an die Formiergasbehandlung erfolgte Messungen in van der Pauw-Geometrie sind in Bild 5.107 dargestellt. Die Mobilität erreicht ihr Maximum bei 48 s Sinterzeit, also um 2 s verschoben relativ zum maximal erreichten Kristallitgröße. Sie bleibt jedoch aufgrund der vergleichsweise geringen Kristallitgröße auch auf niedrigem Niveau. Die Ladungsträgerdichte zeigt mit Erreichen des Sättigungswertes der Kristallitgröße ab 44 s einen konstanten Wert, der mit im konventionellen Ofen hergestellten Schichten durchaus vergleichbar ist.

Das Maximum der Mobilität bewirkt bei konstanter Ladungsträgerdichte einen minimalen spezifischen Widerstand im Bereich von 48 s Sinterzeit. Dieses Minimum ist gegenüber dem Minimum der 2-Punkt-Messung leicht verschoben und vermutlich durch die Homogenisierung der Probe im Formiergasofen zu erklären.

Auf diese Weise ist die benötigte Zeit für die Ausbildung der Schicht auf unter 1/3 der Zeit im konventionellen Ofen verringert. Aus wirtschaftlicher Sicht ist dies ein extrem wichtiger Kostenvorteil.

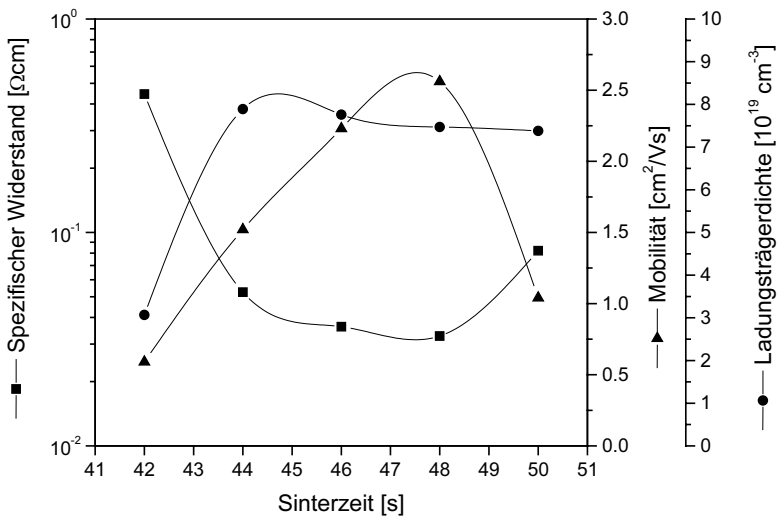


Bild 5.107: Elektrische Eigenschaften von ZnO:Al-Einfach-Schichten (0,2 M, 1,0 at%) in Abhängigkeit der Sinterzeit beim Ausbilden mit einer Gasflamme. Parameter wie in Bild 5.104.

5.5.2 Gasflammen-Sintern von Mehrfach-Schichten

Aufgrund des bei den Einfach-Schichten ermittelten minimalen 2-Punkt-Widerstandes wurde für die Mehrfach-Schichten eine Sinterzeit von 44 s gewählt, bei ansonsten identischen Prozessparametern. Zwischen den Beschichtungsgängen wurde die Probe mit einer Plasmapistole möglichst staubfrei geblasen.

5.5.2.1 Strukturelle Eigenschaften

In Bild 5.108 ist der annähernd lineare Anstieg der Schichtdicke mit der Anzahl der Schichten dargestellt. Hieraus resultiert eine konstante Verdichtung, d.h. die schon ausgebildeten Schichten werden nicht mit der aktuellen Schicht nachgesintert.

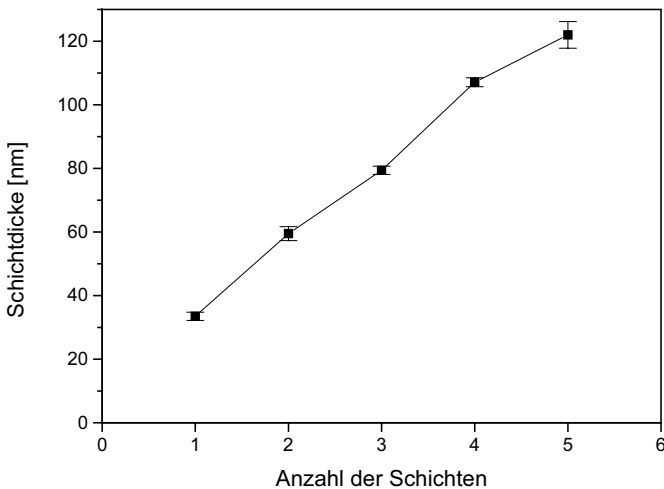


Bild 5.108: Schichtdicke von durch Gasflammen-Sintern ausgebildeten ZnO:Al-Mehrfach-Schichten in Abhängigkeit der Anzahl der Schichten. Die Sinterzeit der Einzelschichten betrug 44 s.

Die Röntgenbeugungsspektren der Mehrfach-Schichten zeigen, dass es sich bei der hergestellten Struktur um Zinkoxid (JCPDS 36-1451) handelt. Die Spektren selbst sind hier nicht dargestellt.

Die aus dem (002)-Reflex ermittelte Kristallitgröße ist in Bild 5.109 dargestellt. Die Kristallitgröße für die 2-fach-ZnO:Al-Schicht ist genauso groß, wie die Kristallitgröße für die erste Lage ZnO:Al. Ab der dritten Schicht sieht man eine leichte Vergrößerung der Kristallite, vermutlich aufgrund einer Lagen-Struktur, die nur zu einem geringen Teil ein „Anwachsen“ der neuen Beschichtung an die bestehende Schicht ermöglicht.

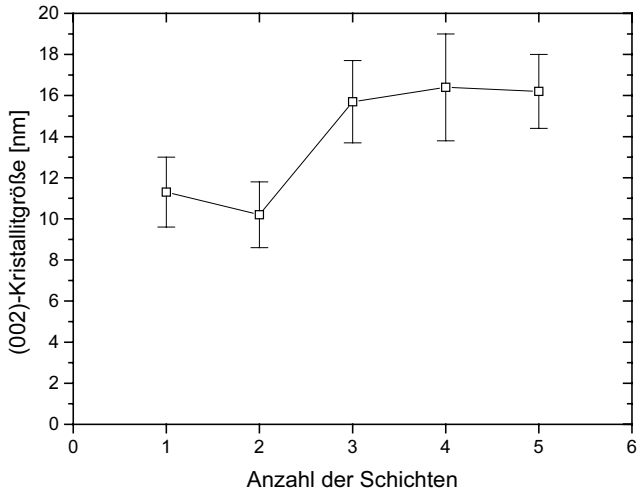


Bild 5.109: Aus dem (002)-Reflex bestimmte Kristallitgröße von durch Gasflammen-Sintern ausgebildeten ZnO:Al-Mehrfach-Schichten in Abhängigkeit der Anzahl der Schichten. Die Sinterzeit der Einzelschichten betrug 44 s.

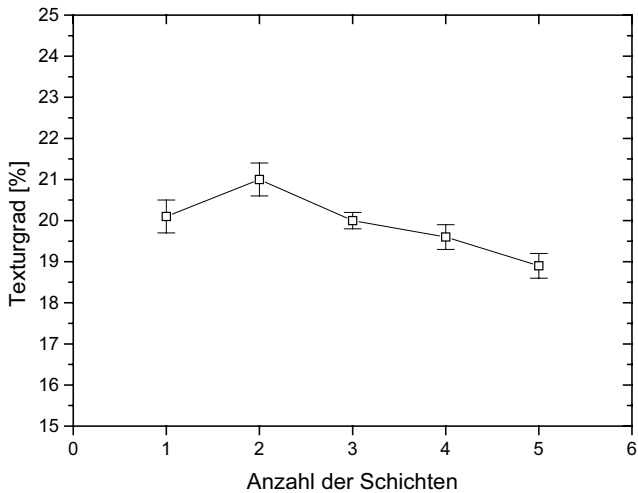


Bild 5.110: Texturgrad von durch Gasflammen-Sintern ausgebildeten ZnO:Al-Mehrfach-Schichten in Abhängigkeit der Anzahl der Schichten. Die Sinterzeit der Einzelschichten betrug 44 s.

Dieses Ergebnis unterstützt die aufgrund des linearen Anstiegs der Schichtdicke mit der Anzahl der Schichten geäußerte Vermutung, dass die Mehrfach-Beschichtung bei diesen Parametern nicht zu einer Verdichtung der Gesamt-Schicht führt.

Der aus den Röntgenbeugungsspektren ermittelte Texturgrad ist in Bild 5.110 aufgetragen. Als Konsequenz der überwiegend homogenen Nukleation der weiteren Beschichtungen fällt der Texturgrad ab der dritten Schicht monoton mit der Anzahl der Schichten. Die Kristallite können sich innerhalb einer Einzelschicht im oberflächennahen Teil beliebig orientieren, da ihre Durchmesser etwa zwischen einem Drittel und der Hälfte einer Einzelschichtdicke betragen. Somit trägt nur die unmittelbar am Substrat durch heterogene Nukleation stark orientierte Teilschicht der ersten Schicht wesentlich zum Texturgrad der Gesamtschicht bei.

5.5.2.2 Elektrische Eigenschaften

In Bild 5.111 ist die Entwicklung der elektrischen Kenngrößen Mobilität, Ladungsträgerdichte und spezifischer Widerstand mit der Anzahl der Schichten aufgetragen.

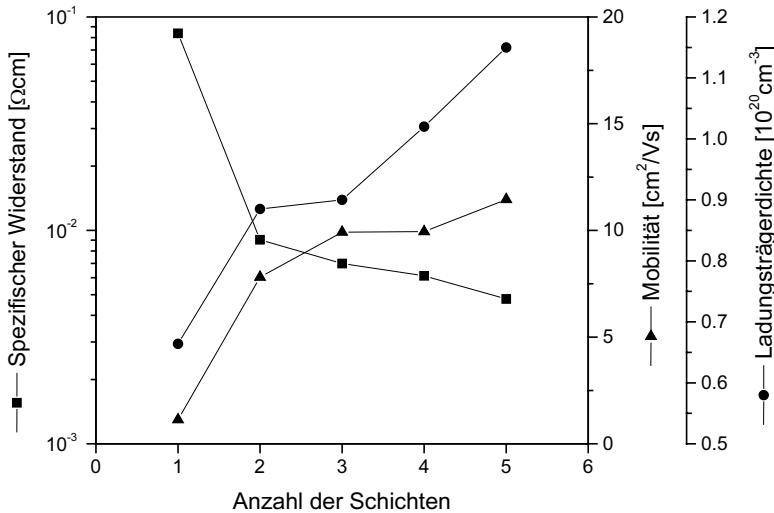


Bild 5.111: Elektrische Eigenschaften von durch Gasflammen-Sintern ausgebildeten ZnO:Al-Mehrfach-Schichten in Abhängigkeit der Anzahl der Schichten. Die Sinterzeit der Einzelschichten betrug 44 s.

Ähnlich wie bei Mehrfach-Schichten, die im konventionellen Ofen ausgebildet werden, vergrößert sich bei Mehrfach-Schichten, die mit der Gasflamme ausgebildet werden, die Mobilität durch die größere Schichtdicke um einen Faktor 5, wobei der größte Sprung

erwartungsgemäß von der ersten zur zweiten Beschichtung zu verzeichnen ist. Da die Kristallitgröße gleichzeitig konstant bleibt (Bild 5.109), ist diese Erhöhung der Mobilität durch eine bessere Stapelung der Kristallite und einen geringeren Einfluss der Streuung der Elektronen an der Oberfläche bedingt. Dass gleichzeitig die Ladungsträgerdichte um den Faktor 2 zunimmt, stützt die Hypothese zusätzlich, denn bei konstanter Dotierung kann die Ladungsträgerdichte nur durch größere freie Weglängen erhöht werden. Dann nämlich werden mehr Ladungsträger detektiert. Da die größere freie Weglänge jedoch nicht aus größeren Kristalliten resultieren kann, wird vermutlich durch die bessere Stapelung die Korngrenzen- oder Oberflächenstreuung reduziert. Dies spricht für eine bessere Vernetzung der Kristallite durch Sinterhähle. Aufgrund des Verhältnisses von Kristallitgröße (10-16 nm) zu Einzelschichtdicke (ca. 24 nm) spricht dies eindeutig für eine Lagen-Struktur.

Bedingt durch die steigenden Mobilitäten und Ladungsträgerdichten, nimmt der spezifische Widerstand mit jeder Beschichtung monoton ab. Er wird jedoch, wenn sich die Verbesserung durch eine weitere Schicht und die Verschlechterung durch aufsummierte Produktionsfehler die Waage halten, einen Minimalwert annehmen, um anschließend wieder zu steigen.

5.5.3 Zusammenfassung Sintern mittels Gasflamme

Durch Einsatz eines Gasbrenners ist es möglich die für die Kristallisation notwendige Energie zielgerichtet und in einem Drittel der Zeit, die man mit einem konventionellen Umluftofen braucht, in die Gel-Schicht einzubringen.

Die elektrische Leitfähigkeit kann ebenso wie beim konventionellen Umluftofen über die Schichtdicke und die Mehrfach-Beschichtung über einen weiten Bereich beeinflusst werden. Die Homogenität der entstandenen Schicht ist zwar noch verbesserungsfähig, aber deutlich besser, als dies beim Ausbilden mit dem CO₂-Laser der Fall ist.

Beim Gasflammen-Sintern existieren große Potentiale zur Optimierung der Prozessparameter. Daneben sind Kombinationseffekte, wie die Nutzung der reduzierenden Zone der Gasflamme, weitere Untersuchungen wert.

6 Diskussion

6.1 Allgemeine Struktureigenschaften von TCO-Sol-Gel-Beschichtungen

In diesem Kapitel werden die für dotiertes Zinkoxid gefundenen Eigenschaften mit denen anderer TCO-Sol-Gel-Systeme verglichen. Es wird ein Wachstumsmodell für alle TCO-Sol-Gel-Schichten vorgestellt, das vermutlich auch auf andere nass-chemische Beschichtungsverfahren und vielleicht auch auf die physikalischen Verfahren ausgedehnt werden kann.

6.1.1 Kristallitgröße

Die Kristallitgröße dicker Zinkoxid-Schichten nach dem Sol-Gel-Verfahren ist stark von der Dotierung abhängig, aber nur schwach von der Art der Dotierung. Im Prinzip kann man die Dotanden als Verunreinigung im Gel-Film ansehen, die als Keime für die Kristallisation dienen. Es findet eine homogene Nukleation statt. Je mehr Keime existieren, desto geringer ist die verfügbare Materialmenge pro Keim, das in die kristalline Phase überführt werden kann. Die Kristallite werden folglich mit steigender Dotierung kleiner.

In diesen Kontext kann man auch die Sol-Gel-Schichten von $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ [103, 104], $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ [105-107] und $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ [108] stellen, für die jeweils ähnliche Abhängigkeiten gefunden wurden. Auch für gesinterte Pulver ($\text{SnO}_2:\text{Mn}$) wurde eine Abhängigkeit der Kristallitgröße vom Dotiergrad gefunden [109]. Will man einen quantitativen Ansatz für alle Systeme machen, so müsste über die Wahrscheinlichkeit für eine Kristallitbildung pro vorhandener Verunreinigung im Gel-Film ein Zusammenhang zwischen der Kristallitgröße und der Verunreinigung des Sols hergestellt werden.

Die Anzahl der Verunreinigung im Gel-Film beträgt

$$D = (DG + D_{ni}) \cdot C_{\text{Sol}} \cdot d_{\text{Gel}} \cdot A \cdot N_A \quad (6.1)$$

wobei DG den Dotiergrad, also die Anzahl der dem Sol pro mol Metall-Ion beigefügten Dotand-Ionen (z.B. $DG = \text{Al}/(\text{Zn} + \text{Al})$), C_{Sol} die Konzentration des Sols, N_A die Avogadro-Konstante, d_{Gel} die Gel-Filmstärke und A die beschichtete Fläche bezeichnen. D_{ni} steht für „non-intentional doping“ und beschreibt die durch die Ausgangsstoffe und den Herstellungsprozess unabsichtlich ins Sol gebrachten Verunreinigungen. In der Regel ist dieser Wert klein gegen den Dotiergrad, für undotierte Sole fällt er jedoch ins Gewicht und sorgt dafür, dass bei $DG=0$ keine Polstelle entsteht (s. Gl. (6.2)). Im Kristallisationsprozess können je nach Feuerungsmethode zusätzliche Partikel in die oberste Schichten des Gel-Films hineingebracht werden. Dies kann durch eine

Gerätefunktion $Part(T)$ beschrieben werden. Im Mittel wird jeder Kristallit so viel Volumen V_{Xtal} haben, wie die inverse Verunreinigungsdichte im Gel-Film beträgt, multipliziert mit der Schrumpfung des Gel-Films zum fertigen Oxid, $S_{S-G}(T)$, die wiederum von der Temperatur abhängig ist.

$$V_{Xtal} = \frac{S_{S-G}(T) \cdot V_{Gel}}{[D + Part(T)] \cdot P_X(T)} \cdot FF \quad (6.2)$$

$P_X(T)$ ist dabei die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Verunreinigung zu einer Keimbildung führt. Darin berücksichtigt ist auch schon die mangelnde Umsetzung von bestimmten Dotierstoffen aus dem Sol in optisch und elektrisch aktive Ladungsträger aufgrund der Flüchtigkeit von Zwischenprodukten wie bei Bor-dotierten Solen. Der Faktor ist demnach systemabhängig. Im Wesentlichen wird $P_X(T)$ jedoch von der Keimbildungsrate und der Wachstumsrate aus der Sintertheorie bestimmt sein und damit von der Temperatur abhängen. FF beschreibt einen Füllfaktor aufgrund der Porosität der Schicht, der im Wesentlichen der relativen Dichte entsprechen würde. Der Radius des entstehenden Kristallits ist dann

$$r_X(D, T) = \left[\frac{3}{4\pi} \cdot V_{Xtal} \right]^{1/3} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \cdot \left[\frac{[D + Part(T)] \cdot P_X(T)}{d_{Gel} \cdot A \cdot S_{S-G}(T) \cdot FF} \right]^{1/3} \quad (6.3)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit von (6.3) ist jedoch, dass die erzielte Schichtdicke die Größe der Kristallite übertrifft. Ansonsten ist r_X gleich der Dicke der gebrannten Schicht.

Setzt man (6.1) in (6.3) ein, so erhält man

$$r_X(DG, T) = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \cdot \left[\frac{(DG + D_{ni}) \cdot C_{Sol} \cdot P_X(T) \cdot N_A}{S_{S-G}(T) \cdot FF} + \frac{Part(T) \cdot P_X(T)}{d_{Gel} \cdot A \cdot S_{S-G}(T) \cdot FF} \right]^{1/3} \quad (6.4)$$

Auf den ersten Blick scheint der erste Summand in der eckigen Klammer nicht mehr vom Volumen des Gel-Films, aber von der Molarität des Sols abzuhängen. Tatsächlich ist aber die Schrumpfung des Gel-Films von dem Verhältnis Metall-Ionen zu organischem Rest und damit von der Molarität des Sols, C_{Sol} , abhängig.

Der zweite Summand liefert mit immer kleinerer Gel-Filmdicke und immer größerer Schrumpfung, also kleinerer Molarität, einen stetig wachsenden Beitrag.

Durch diesen Modell-Entwurf kann man von einer homogenen Verteilung der Dotierstoffe im Gel-Film ausgehen. Wächst ein Keim, bis er an den Nachbarkristallit stößt, muss man vereinfacht, davon ausgehen, dass die nicht für eine Keimbildung verwendeten Verunreinigungen zunächst auch homogen im Kristallit vorliegen und nach dem Wachstumsprozess in einer Ausheilphase bis zur Löslichkeitsgrenze der aktuellen Kristallitgröße zur Dotierung beitragen, während der große Rest an die Oberfläche des Kristallits segregiert.

Für einen sehr sauberen Ofen, d.h. $Part(T) \ll DG$ und eine ausreichende Dotierung $DG \gg D_{ni}$ ist bei großer Schichtdicke die intrinsische Kristallitgröße bestimmbar:

$$IKG = 2 \cdot \bar{r}_X(DG, T) = 2 \cdot \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \cdot \left[\frac{DG \cdot P_X(T) \cdot C_{Sol} \cdot N_A}{S_{S-G}(T) \cdot FF} \right]^{1/3} \quad (6.5)$$

Für konstante Sinter-Temperatur wird C_{Sol}/S_{S-G} konstant sein oder nur ganz schwach vom Dotiergrad abhängen, woraus sich eine reine Potenz-Abhängigkeit der intrinsischen Kristallitgröße vom Dotiergrad ergibt. Generell liegt die berechnete Kristallitgröße für Zinkoxid bei großen Dotierungen eher zu hoch, wenn man für niedrige Dotierungen anpasst und zu hoch bei niedrigen Dotierungen wenn man die hohen Dotierungen anpasst. Es gibt also zwei konkurrierende Prozesse, die einen ähnlichen Mechanismus (Potenzgesetze) aufweisen.

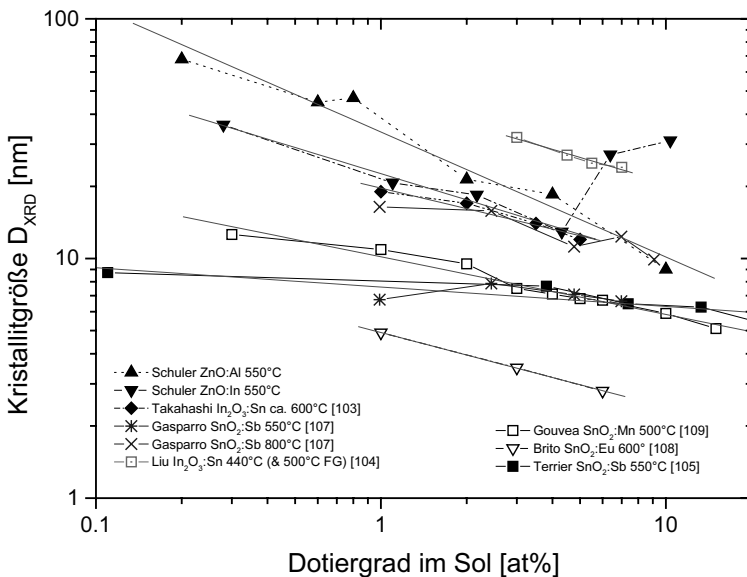


Bild 6.1: Literaturdaten zur Abhängigkeit der Kristallitgröße vom Dotiergrad [103-105, 107-109], sowie eigene Daten. Die Konstante der Geradengleichung gibt die Faktoren P_X , C_{Sol} und S_{S-G} des benutzten Systems bei der entsprechenden Temperatur wieder.

Betrachtet man die Literaturdaten für Sol-Gel-Beschichtungen [103-105, 107, 108] und für Pulver aus der Pyrolyse eines flüssigen, vernetzten Precursors [109] (Bild 6.1), so folgen alle Systeme in doppelt-logarithmischer Darstellung einem linearen Verlauf. Die auffällige Abweichung bei ZnO:In besteht möglicherweise aufgrund der Bildung einer In_2O_3 -Phase für hohe Indium-Dotierungen (>4%). Mit Ausnahme der AZO-Daten und der ATO-Daten von Terrier [105] und Gasparro bei 550°C [107], liegen alle Steigungen bei -0.30 ± 0.06 und damit im Rahmen des Messfehlers bei $-1/3$. Terrier gibt die in der

Schicht gemessenen Dotiergrade an, und nicht die im Sol vorgelegten Dotierungen, wodurch die Daten nicht direkt vergleichbar sind. Allerdings liefert der Fit an die Daten von Gasparro ebenfalls geringere Steigungen bei sehr kleinen Korngrößen für 550°C, während die Daten bei 800°C eine Steigung von -0.22 bis -0.31 bei wesentlich höheren Kristallitgrößen zeigen. Ein Grund für die Abweichung von der Idealsteigung mag deshalb der hohe relative Fehler bei der Bestimmung der Kristallitgröße kleiner Kristallite mit der Scherrer-Methode sein. Ein nur 4 nm größerer Kristallit bei einem Dotiergrad von 1 at% würde schon die Steigung in die oben angegebene Bandbreite verschieben. Ein weiterer Grund könnte die Variation von $C_{\text{Sol}}/S_{\text{S-G}}$ in Abhängigkeit des Dotiergrades sein, ausgelöst durch einen höheren Wassergehalt des Sols aufgrund des Dotier-Precursors, der eine höhere Viskosität bewirkt. Die Daten für Aluminium dotiertes Zinkoxid zeigen eine Steigung von -0.52 in der doppelt-logarithmischen Darstellung über den gesamten Bereich, während sie bis zu einem Dotiergrad von 1 at% eher eine Steigung von -0.3 aufweisen. Hieraus kann man vermuten, dass die Abhängigkeit der Größe $C_{\text{Sol}}/S_{\text{S-G}}$ vom Dotiergrad für große Dotiergrade eine Rolle spielen muss. Vor allem im Bereich 2-10 at% scheinen aber die restlichen Daten gut zum obigen Modellentwurf zu passen, in dem die Anzahl der Keime die Kristallitgröße bestimmen.

6.1.2 Textur

Für viele Sol-Gel-Systeme, wie $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, WO_3 [110, 111], ZnO [69, 71, 75, 76], TiO_2 [69], ZrO_2 [112] und $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [113] wurde eine Vorzugsorientierung in Schichten gefunden. Dies ist jeweils für Mehrschichtsysteme aus dünnen Einzelschichten beobachtet worden. Die für Zinkoxid beobachtete heterogene Nukleation am Substrat bzw. der vorangegangenen Schicht wird demnach vermutlich auch bei anderen Sol-Gel-Systemen eine Rolle spielen. Für SnO_2 und In_2O_3 dagegen ist eine Texturierung von Sol-Gel-Beschichtungen bisher nicht direkt beobachtet worden, von Ray [114] sogar explizit als nicht signifikant eingestuft worden. Möglicherweise hängt dies jedoch mit der relativ geringen Kristallitgröße von Zinndioxid zusammen, die es den Kristalliten in der nicht kolumnaren Struktur ermöglicht stark homogen in beliebiger Orientierung zu nukleieren. Bei der vorliegenden Literatur zu In_2O_3 -Schichten nach der Sol-Gel-Methode ist das Interesse an der Texturierung der Schichten nicht gegeben.

Für sprühpolytisch aufgebraute Schichten wie ZnO [115], ZnO:In [116], SnO_2 [117], $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ [118] und $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ [119] wird ein besonders starke Vorzugsorientierung beobachtet. Betrachtet man die Sprüh-Pyrolyse als einen Vorgang, der auch eine Mehrfach-Beschichtung mit extrem dünnen Einzelschichten darstellt, so spielt die heterogene Nukleation eine noch viel größere Rolle für die Texturierung. Unter dieser Betrachtungsweise ist die Sol-Gel-Methode ein Modell für die Sprüh-Pyrolyse, insbesondere ist Zinkoxid ein Modellsystem, anhand dessen die Ergebnisse der anderen Systeme erklärt werden können.

6.1.3 Dichte

Die Dichte von TCO-Sol-Gel-Schichten ist bisher nur wenig untersucht worden [69, 120], vielleicht weil man bei Sol-Gel-Schichten ohnehin schlecht verdichtete Schichten erwartet. Es wurde jedoch in dieser Arbeit gezeigt, dass man sehr gute Verdichtungen für Zinkoxid erreichen kann, indem man Mehrfach-Beschichtungen benutzt, deren Ergebnis eine Säulenstruktur war. Mit Hilfe eines primitiven Modells [79], das die intrinsische Kristallitgröße in Relation zur Einzelschichtdicke stellt, gelang es auch für Zindioxid-Schichten eine Säulenstruktur mit der Sol-Gel-Methode herzustellen [81]. Andere Systeme wie ITO [103] und TiO_2 [69] wurden mehr oder weniger unbeabsichtigt in Säulenstruktur mit hoher Verdichtung hergestellt.

6.2 Wachstumsmodell - Zonenmodell

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass man bei dotiertem Zinkoxid nach dem Sol-Gel-Prozess vier verschiedene Strukturen durch Variation der Prozessparameter herstellen kann:

1. Die kolumnare Struktur („columnar“):

Die Kristallite wachsen mit jeder Beschichtung mit der Facette, die an der Schicht-Oberfläche liegt weiter. Es entsteht eine Säulenstruktur mit großen Kristalliten, die annähernd senkrecht auf der Substratoberfläche stehen. Die Zwischenräume sind ausgefüllt durch kleinere Kristallite, die aufgrund des Vorzugswachstums in c-Richtung durch den benachbarten Kristallit nicht in ihre Richtung weiter wachsen konnten. Die Struktur ist sehr stark verdichtet. Als Prozessparameter benötigt man dazu geringe Sol-Konzentrationen und niedrige Ziehgeschwindigkeiten, um die Einzelschichtdicke gering zu halten und geringe Dotierungen oder hohe Temperaturen, um die Kristallitgröße nicht unter die Einzelschichtdicke fallen zu lassen. Das Wachstum ist ähnlich zu dem bei Vakuum-Beschichtungstechniken festgestellten Zone II [121, 131] und dem Wachstum bei der Sprüh-Pyrolyse [101].

2. Die körnige Struktur („grainy“):

Dies ist die häufigste Struktur bei dicken Sol-Gel-Einzelschichten. Die Prozessparameter für dieses Wachstum sind hohe Dotierungen oder geringe Temperaturen in Verbindung mit hohen Sol-Konzentrationen oder großen Ziehgeschwindigkeiten für ungeordnetes („grainy“) Wachstum. Diese Prozessparameter sorgen bei Mehrfach-Beschichtungen dafür, dass die Kristallitgröße um ein vielfaches kleiner als die Einzelschichtdicke ist. Die Kristallite wachsen zufällig und stoßen dabei an die Nachbar-Kristallite, was das Wachstum zum Erliegen bringt. Dadurch können die Einzelschichten nicht mehr als eigenständige Schichten wahrgenommen werden. Die Schicht ist gering verdichtet.

3. Die Lagen-Struktur („layered“):

Die Lagen-Struktur besteht aus so vielen Schichten wie Beschichtungen stattfanden. Für die Simulation des Dichteprofiles bei XRR-Untersuchungen benötigt man die

doppelte Anzahl von Schichten, da Zwischen-Schichten mit niedriger Dichte an den Übergängen von einer Einzelschicht zur nächsten berücksichtigt werden müssen. Diese Lagen-Struktur verhält sich praktisch wie eine Stapelung von hoch und niedrig brechenden Einzelschichten. Sie entsteht z.B. bei mittlerer Sol-Konzentration und hoher Dotierung. Physikalisch gesehen ist dadurch die Kristallitgröße in die Nähe der Einzelschichtdicke gerückt. Jede neue Beschichtung verursacht eine Monolage von Kristalliten auf dem (beschichteten) Substrat. Da die Leitfähigkeit in der Zwischen-Schicht dadurch ebenfalls herabgesetzt ist, verhält sich die Schicht wie eine Parallelschaltung hoher und niedrigerer Widerstände, wie dies schon für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ gefunden wurde [101]. Durch die Anordnung der Kristallite in der Ebene wird eine mittlere Verdichtung erreicht.

4. Die körnig-kolumnare Struktur („grainy-columnar“):
Diese intermediäre Struktur taucht nur für besonders kleine Einzelschichtdicken mit besonders geringen intrinsischen Kristallitgrößen auf. Es ist noch nicht klar, ob es sich dabei wirklich um eine eigene Struktur handelt. Diese Struktur hat jedoch den Vorteil, dass sowohl eine hohe Dichte als auch eine körnige Struktur erreicht werden kann. Für extrem geringe Einzelschichtdicken ist denkbar, dass eine extrem verdichtete amorphe bzw. Röntgen-amorphe Säulenstruktur erzielt werden kann, wie sie bei Plasma-unterstützten Aufdampfverfahren beobachtet wird [122]. Die Prozessparameter sind hohe Dotierungen und niedrige Sol-Konzentrationen für das körnig-kolumnare Wachstum.

Vom physikalischen Standpunkt aus sind jedoch nicht die Prozess-Parameter, sondern die resultierenden physikalischen Eigenschaften maßgeblich für die Struktur verantwortlich. Betrachtet man die Einzelschichtdicke ESD sowie die intrinsische Kristallitgröße IKG, d.h. die Kristallitgröße, die sich für Einzelschichtdicken mit $\text{ESD} \rightarrow \infty$ einstellt, als die physikalisch relevanten Sekundärparameter, die von den kombinierten Prozessparametern Sol-Konzentration, Ziehgeschwindigkeit für die ESD, sowie Dotierung, Sintertemperatur, Sinterzeit, Trocknungstemperatur und \sim zeit für die IKG, abhängen, so kann man ein Strukturdiagramm aufstellen, das die unterschiedlichen Morphologien separiert. In Bild 6.2 sind einerseits die im Rahmen dieser Arbeit identifizierten Morphologien für Aluminium dotiertes Zinkoxid eingetragen. In das Diagramm sind andererseits einige aus der Literatur entnommene Sol-Gel-Mehrfach-Schichten aus Zinn-dotiertem Indiumoxid (ITO) [103, 123] und Antimon-dotiertem Zinndioxid (ATO) [81, 101, 124], Titandioxid (TiO_2) [69] sowie dotiertes und undotiertes Zinkoxid [69] aufgenommen, für die eine ESD und eine IKG zu ermitteln war. Die Literaturdaten ermöglichen es, die Grenzen der mittels Zinkoxid definierten Kategorien körnige Struktur, kolumnare Struktur und Lagen-Struktur genauer zu definieren.

- Für Einzelschichtdicken, die geringer als die intrinsischen Kristallitgrößen sind ($\text{IKG}/\text{ESD} > 1$), ergeben sich kolumnare Strukturen.

- Liegen die Einzelschichtdicken weit über der intrinsischen Kristallitgröße (IKG/ESD<0.4), erhält man echtes granulares Wachstum („true grainy structure“).
- Für Einzelschichtdicken in der gleichen Dicke wie die intrinsische Kristallitgröße, oder leicht darüber (0.4<IKG/ESD<1), erhält man eine Lagen-Struktur („layered structure“).
- In dem Bereich besonders geringer Einzelschichtdicken mit besonders geringen intrinsischen Kristallitgrößen beobachtet man ein kolumnares Wachstum, bei dem die Einzelkristallite Säulen bilden, aber kristallographisch gegeneinander versetzt sind („grainy-columnar“).

Dies lässt auf ein universelles Strukturmodell für Sol-Gel-Beschichtungen hoffen. Die so festgelegten Strukturübergänge von der körnigen Struktur zur Lagen-Struktur und von Lagen-Struktur zur kolumnaren Struktur werden durch die Gleichung

$$ESD = p \cdot IKG \quad (6.6)$$

definiert. Für den ersten Übergang (körnige Struktur nach Lagen-Struktur) liegt p zwischen $p = 2.4$ und $p = 3$, für den zweiten bei $p = 1$.

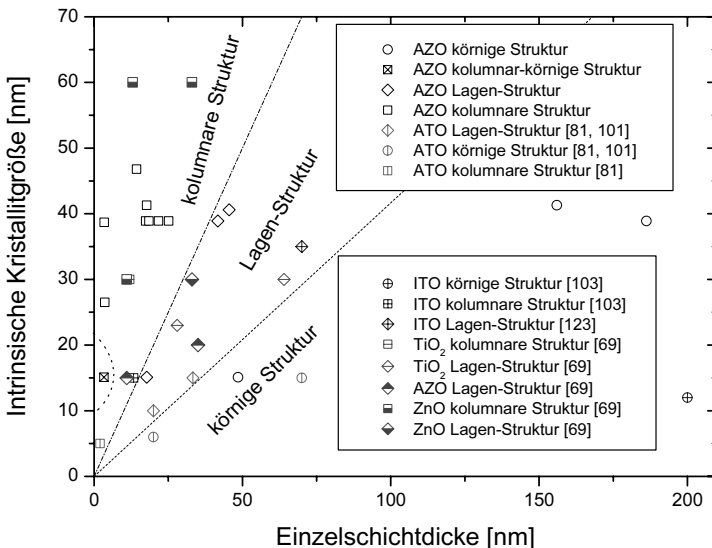


Bild 6.2: Strukturdiagramm für die unterschiedlichen Morphologien von ZnO:Al aus dieser Arbeit und [79, 81], sowie einiger Literaturwerte von TiO₂, ZnO und AZO [69], ITO [103, 123] und ATO-Schichten [81, 101, 124] nach dem Sol-Gel Prozess.

Es muss noch mal deutlich gemacht werden, dass das Strukturdiagramm in Bild 6.2 nicht für jede Temperatur separat erstellt werden muss. Vielmehr sind beide

Sekundärparameter ESD und IKG von der Temperatur und weiteren Primärparametern, wie der Dotierung und der Sol-Konzentration, abhängig. Da jedoch durch Variation der Primärparameter Kalibrierkurven für die Sekundärparameter erstellt werden können, kann bei gewünschter Mikrostruktur die passende Kombination ermittelt werden.

Ein unschöner Nebeneffekt ist jedoch, dass die Temperaturen, bei denen die Kristallisation noch nicht einsetzt (amorphe Phase), nur durch $IKG=0$ repräsentiert werden.

6.3 Ausdehnung auf weitere Methoden

In ihrem grundlegenden Artikel haben Movchan und Demchishin [121] berichtet, dass beim Elektronenstrahlverdampfen der Metalle Titan, Nickel und Wolfram, sowie der Oxide Al_2O_3 und ZrO_2 durch das Anlegen eines Temperaturgradienten am Substrat bei konstanter Beschichtungsrate in Abhängigkeit der lokalen Substrat-Temperatur verschiedene Strukturen ausbilden. Durch Normieren der Temperatur auf die Schmelztemperatur T_M des Materials ergibt sich ein gleichartiges Wachstumsverhalten aller Schichten in Abhängigkeit der homologen Temperatur $T_H = T/T_M$ (vgl. Bild 6.3 a). Unterhalb von $T_H = 0.3$ für Metalle und $T_H = 0.22-0.26$ für Oxide sind die Schichten durch spitz zulaufende („tapered“) Kristallite charakterisiert (Zone I). Im anschließenden Temperatur-Bereich bis $T_H = 0.45-0.5$ (Zone II) wachsen Metalle und Oxide in einer kolumnaren Form auf, deren Basis mit der Temperatur größer wird. Oberhalb von $T_H = 0.5$ wächst das Kondensat in großen, unregelmäßigen Kristalliten auf (Zone III).

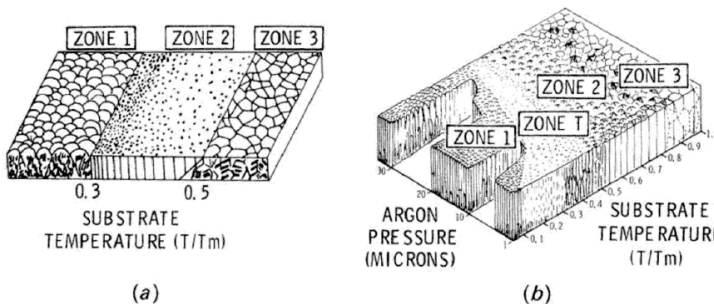


Bild 6.3: Graphische Repräsentation von a) Drei-Zonen-Modell von Movchan und Demchishin b) Thornton-Modell. Die Graphik ist aus [132] entnommen.

Das bekannteste Modell ist jedoch das Thornton-Modell [131-134], das den Argon-Partialdruck bei Sputtermethoden als weiteren Parameter einführt und die physikalischen Mechanismen, nämlich Abschattungseffekte, Oberflächendiffusion und Festkörperdiffusion als jeweilige Hauptmechanismen für die Zonen I bis III identifiziert, sowie eine T-Zone am Übergang von Zone I zu Zone II definiert (vgl. Bild

6.3 a). Beide Modelle beschreiben das Wachstum von sehr dicken Schichten (Movchan und Demchishin: 300-2000 μm ; Thornton: 25-250 μm) unter Vakuumbedingungen. Beide handeln hauptsächlich von metallischen Schichten, mit niedrigem Schmelzpunkt verglichen mit oxidischen Schichten.

Verfeinerungen dieses Modells für Sputterprozesse betrachten die Energie pro deponiertem Teilchen, parametrisiert durch die Bias-Spannung V_s (Messier [135]) als zweite Achse und den Quotienten aus den Teilchenstromdichten der die Oberfläche bombardierenden Argon-Ionen und der an der Oberfläche kondensierenden Atome J_i/J_a als dritte Achse (Kelly [135]). Für beide Achsen wird die zusätzlich deponierte Energie dafür sorgen, dass die Oberflächendiffusion bzw. Festkörperdiffusion bei niedrigeren Substrat-Temperaturen einsetzt.

Weiterhin wurden immer wieder neue Zonen definiert und weitere Parameter wie Wachstumsrate in den Vakuum-Beschichtungstechniken untersucht, um sie in das Modell von Movchan und Demchishin bzw. das Thornton-Modell zu implementieren. Da es sich dabei jedoch immer um sehr dicke Schichten handelt sind die Ergebnisse der vergleichsweise dünnen Sol-Gel-Schichten mit denen der Vakuum-Beschichtungsmethoden nur mit sehr viel Vorsicht zu vergleichen.

Kombiniert man jedoch die Ergebnisse, die für verschiedene Methoden gefunden wurden, nämlich, dass einerseits bei Vakuum-Beschichtungsmethoden für verschiedene Temperaturen verschiedene Strukturen auftreten, eine Abhängigkeit von der Wachstumsrate jedoch nicht zu beobachten war, und andererseits, dass man bei der Sol-Gel-Methode bei konstanter Temperatur durch Variation der Einzelschichtdicke (vergleichbar mit der Wachstumsrate) ebenfalls verschiedene Strukturen erhält, so ergeben sich neue Aspekte. Bei ersterem Prozess läuft man unter flachem Winkel zur Achse mit der homologen Temperatur (vgl. dazu Bild 6.4), im zweiten Fall senkrecht dazu durch ein Strukturdiagramm, in dem auf der zweiten Achse in irgendeiner Form die ESD und die IKG auftreten. Aus Bild 6.2 bietet sich der Quotient IKG/ESD an. Man beachte, dass sowohl IKG als auch ESD selbst von der homologen Temperatur abhängen. Für Zinkoxid liegt die Schmelztemperatur bei 2037 °C, jedoch wird bei 1000 °C schon ein hoher Dampfdruck beobachtet [4].

Für ITO wurde als Schmelzpunkt 1900 °C [130] und für Zinndioxid 1630 °C [6] zur Berechnung der homologen Temperatur verwendet.

Für sehr geringe Werte des Quotienten IKG/ESD ist die körnige Struktur anzusiedeln. Parallel zur X-Achse verläuft gemäß Bild 6.2 die Strukturgrenze von der körnigen Struktur zur Lagen-Struktur für IKG/ESD=0.41. Beim Quotientenwert IKG/ESD=1 liegt schon die nächste Strukturgrenze, der Übergang von der Lagen-Struktur zur Säulenstruktur. Die beobachtete körnig-kolumnare Struktur befindet sich in diesem Diagramm inmitten der kolumnaren Strukturen. Darum sind Zweifel an einer eigenständigen Struktur angebracht.

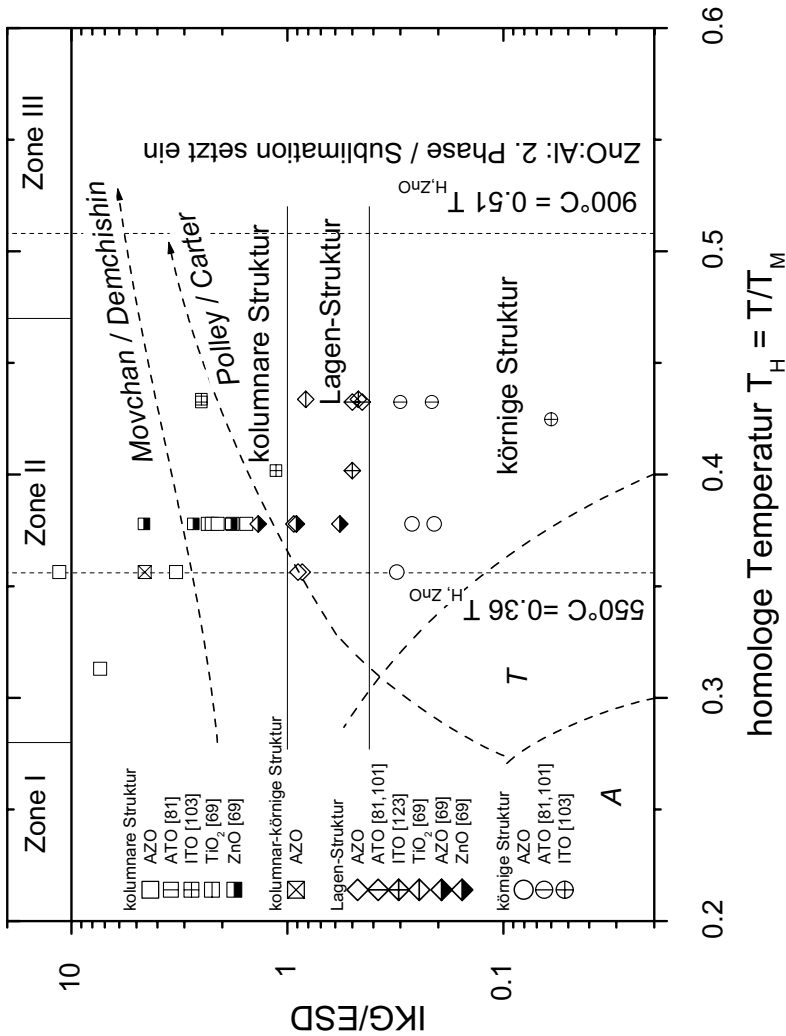


Bild 6.4: Strukturdiagramm in Abhängigkeit der homologen Temperatur $T_H = T/T_M$ und des Quotienten IKG/ESD. Für Zinkoxid beträgt $T_M = 2310$ K. Man beachte, dass IKG abhängig von der homologen Temperatur ist, der Quotient aber in begrenztem Maße über die ESD oder die Wachstumsrate unabhängig variiert werden kann. Aus diesem Grund verlaufen die ungeraden Wege der Experimente aus der Literatur von Movchan und Demchishin (gestrichelt) [121] und Polley und Carter (durchgezogene Linie) [125] nicht geradlinig durch das Diagramm. Die Variation der Temperatur verändert bei beiden Veröffentlichungen die IKG, während die Wachstumsrate konstant gehalten wurde.

Da für sehr geringe Temperaturen die Kristallitgröße von Oxiden gegen Null tendiert (amorphe Phase: $\text{IKG} \rightarrow 0$), ist die obere linke Ecke des Phasendiagramms aus physikalischen und mathematischen Gründen nicht erreichbar.

Der Versuch, die Zonen von Movchan in das Modell einzubringen, zeigt auf, dass sich dieses Experiment nicht auf einem geradlinigen Weg durch das Diagramm bewegen kann. Durch Variation der homologen Temperatur wird die intrinsische Kristallitgröße geändert. Reine Metalle sind auch bei Helium-Temperaturen noch kristallin, während Legierungen und Verbindungen bei niedrigen Temperaturen amorph kondensieren [131]. Oxide weisen meist erst bei Temperaturen von ca. 50-200 °C (Vakuum-Beschichtungen) bzw. 300-400 °C (Sol-Gel) eine kristalline Phase auf. Bei geringen homologen Temperaturen ist die intrinsische Kristallitgröße unverändert bei annähernd Null (amorphe Phase) und vergrößert sich relativ schnell auf dem Weg zur kristallinen Phase um dann nicht-linear mit der Temperatur gegen einen Maximalwert zu wachsen, der an der Sublimationsgrenze angenommen wird. Die Tatsache, dass in der Veröffentlichung von Movchan und Demchishin keine wirklich körnige Struktur im Bereich von $0.2 < T_H < 0.25$ gefunden wurde, legt den Schluss nahe, dass schon für $T_H = 0.2$ der Quotient IKG/ESD bei 1 liegt. Bedingt durch die vergleichsweise konstant gehaltene Wachstumsrate beschreibt das Experiment von Movchan und Demchishin einen Weg durch das Bild 6.4, der in etwa dem eingezeichneten Pfad entspricht. Man beachte, dass dieser Pfad nur ungefähr den wahren Verlauf der Prozess-Kurve wiedergeben kann.

Bedingt durch die extrem hohe IKG im Verhältnis zur Wachstumsrate, die der ESD entspricht, durchläuft man bei physikalischen Beschichtungsmethoden die Lagen-Struktur-Phase, wenn überhaupt, extrem schnell bei Variation der homologen Temperatur und kann deshalb die Phase nicht beobachten. Variiert man dagegen die Wachstumsrate bei physikalischen Prozessen, verschiebt sich die in das Bild 6.4 eingezeichnete Prozess-Kurve von Movchan und Demchishin nach oben oder nach unten, ohne die beobachteten Übergänge in Einheiten der homologen Temperatur stark zu verändern.

In diesen Kontext könnte auch eine jüngere Veröffentlichung von Polley und Carter [125] gestellt werden, in der dieses Zonenmodell ausgedehnt wurde auf ein neues Flammen-unterstütztes CVD Verfahren („combustion CVD“) für undotiertes Zinkoxid. Durch Veränderung der Konzentration der Lösung wurde der Strom der abzuschcheidenden Spezies variiert, und damit die Beschichtungsrate. Die Autoren beobachteten eine Übergangszone von Röntgen-amorphen zu kristallinen Zinkoxid-Schichten der Zone II (kolumnar). Diese erfährt eine Verschiebung zu höheren Substrat-Temperaturen durch Erhöhung der Beschichtungsrate (durch die Sol-Konzentration). Das in ihrer Veröffentlichung vorgestellte Arbeitsbereich-Modell („working zone model“) berücksichtigt diesen Effekt auf der Y-Achse. Je höher der Masse-Fluss ist, desto höher muss die Beschichtungstemperatur für das Erreichen einer Struktur der Zone II gewählt werden. Dies kann man direkt vergleichen mit den höheren

Einzelschichtdicken der Sol-Gel-Beschichtung und der notwendigen größeren intrinsischen Kristallitgrößen, die durch höhere Temperaturen erreicht werden. Nicht berücksichtigt werden allerdings die Effekte durch die Dotierung, obwohl die Autoren ein Verunreinigungsniveau („impurity level“) für die undotierten Schichten erwähnen. Der aufgrund der Beschreibung vermutete Weg des Experiments durch das Strukturdiagramm ist in Bild 6.4 ebenfalls eingezeichnet. Aufgrund des hohen Dampfdrucks von Zinkoxid bei relativ niedrigen Temperaturen ($0.51 T_H$) ist die Beschichtungsrate bei Temperaturen $>900^\circ\text{C}$ gleich Null, wodurch die Zone III nie erreicht wurde. Durch Dotierung der Lösung würde sich der eingezeichnete Pfad im Strukturdiagramm aufgrund der verringerten IKG vermutlich parallel zu niedrigeren Werten für IKG/ESD verschieben.

Durch die Buchstaben A und T wird die von Polley / Carter eingeführte Untergliederung der Zone I in eine amorphe Zone (A) und in eine Übergangszone (T) und deren Abgrenzungen (Strichpunkt) in Abhängigkeit der Beschichtungsrate in etwa wiedergegeben.

Durch den Vergleich mit den beiden Modellen zeigt sich, dass die Sol-Gel-Beschichtung als experimentelles Modell für das Wachstum von per Sprühyrolyse und durch Vakuum-Verdampfen hergestellten Schichten dienen kann.

In Bild 6.5 ist das aufgestellte Strukturdiagramm mit seinen 3 charakteristischen Morphologien nochmal visualisiert. Es sind lediglich die Bereiche dargestellt, die durch Experimente abgedeckt wurden. Aus diesem Grund ist zwischen der körnigen Struktur und der Lagen-Struktur eine schmale Lücke. Der gesamte untersuchte Bereich befindet sich auf der Skala der homologen Temperatur $T_H=T/T_M$ innerhalb der durch Movchan und Thornton bestimmten Zone 2.

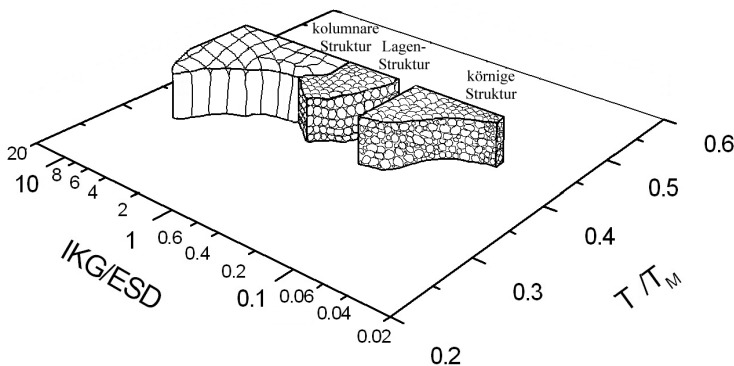


Bild 6.5: Visualisierung des Strukturdiagramms aus Bild 6.4 für die untersuchten Sol-Gel-Schichten analog zum herkömmlichen Drei-Zonen-Modell.

Als physikalische Gründe für den Übergang von der körnigen Struktur zur Lagen-Struktur wird das Ausschalten der homogenen Nukleation durch das Verringern der Einzelschichtdicke vermutet. Weiteres Verringern der Einzelschichtdicke erhöht zudem die Chance durch Oberflächendiffusion das Material so umzulagern, damit ein schon vorhandener Kristallit weiterwachsen kann und schafft somit den Übergang von der Lagen-Struktur zur kolumnaren Struktur.

6.4 Abgeleitete Eigenschaften von Sol-Gel-Schichten

6.4.1 Zusammenhang zwischen Struktur und elektrischen Eigenschaften

Es besteht eine große Einigkeit darüber, dass nur hoch verdichtete Beschichtungen auch zu einer guten Leitfähigkeit der Schicht führen können. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die kolumnaren Beschichtungen von dotiertem Zinkoxid die besten Leitfähigkeiten aufweisen, da so die Mobilität der Ladungsträger verbessert werden konnte und die Anzahl der elektrisch aktiven Ladungsträger durch die Erhöhung der freien Weglänge in den größeren kolumnaren Kristalliten erhöht werden konnte. Gasparro zeigte in seiner experimentellen Arbeit zu seiner Dissertation [126], dass dies auch für dotiertes Zindioxid gilt. Ältere Veröffentlichungen (Takahashi: ITO [103], Tang: AZO [41]) zeigten die besten elektrischen Eigenschaften für Mehrfach-Schichten aus dünnen Einzelschichten, wenn auch der Zusammenhang zu den strukturellen Eigenschaften nicht erwähnt bzw. gar nicht untersucht wurde.

Der Haupteffekt scheint dabei die bessere Umsetzung von Dotanden im Sol zu Ladungsträger in der Schicht durch die kolumnare Struktur zu sein (Faktor 10). Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Verbesserung der Mobilität durch höhere freie Weglängen in den Kristalliten (Faktor 2-4).

Über die Variation der Morphologie kann die gewünschte Leitfähigkeit im Rahmen der intrinsischen Grenzen des Sol-Gel-Prozesses für jedes System der TCO-Klasse demnach eingestellt bzw. abgeschätzt werden.

6.4.2 Zusammenhang zwischen Struktur und optischen Eigenschaften

Der Zusammenhang zwischen den elektrischen und optischen Eigenschaften von transparenten halbleitenden Schichten ist hinreichend erforscht (Haitjema, etc. siehe Anhang A.4) und für alle Herstellungsmethoden gleich. Die Variation der optischen Eigenschaften ist damit analog zu der Variation der elektrischen Eigenschaften zu betrachten. Durch die größere Nähe des Sol-Gel-Verfahrens zum thermodynamischen Gleichgewicht im Vergleich zu den PVD-Verfahren und teilweise auch den konventionellen CVD-Verfahren ergeben sich für das Sol-Gel-Verfahren Chancen aber

auch Nachteile für die Kontrolle der Morphologie und damit der optischen Eigenschaften.

Unbestritten ist auch der Zusammenhang zwischen dem Wert des Brechungsindex der Schicht als optische Eigenschaft und der erzielten Dichte als deren strukturelle Eigenschaften. Nun können aber auf der Suche nach einem Brechungsindex, der möglichst nahe an dem des Bulk-Materials liegt, die Erkenntnisse über die strukturellen Eigenschaften und die gefundenen Phasen genutzt werden, um das System an die gewünschten Brechungsindizes anzupassen.

Da sich die Oberflächenrauigkeiten und Schichtdickenhomogenität beispielsweise von Spraypyrolyse-Schichten im Vergleich zu denen von Sol-Gel-Schichten sehr stark unterscheiden, ist letzteres Verfahren für die Produktion von Interferenzfilter wie z.B. Antireflex-Schichten sinnvoller nutzbar.

6.5 Einsatzmöglichkeiten ZnO:Al-Sol-Gel-Schichten

Aufgrund der Variationsbreite für die Struktur, der leichten Ätzbarkeit von Zinkoxid und der zusätzlichen optischen und akusto-mechanischen Eigenschaften ist ein Einsatz von dotierten Zinkoxid-Schichten für die Bereiche Antistatik-, Antireflex-Beschichtungen, Masken, Gas-Sensoren und elektrooptischen Bauteilen denkbar. Für die Anwendung als transparente Elektrode z.B. in Solarzellen ist entweder eine Einbuße in der Effizienz der Zellen durch zu hohe Widerstände oder Abstriche an der Produktivitäts-Steigerung durch das Sol-Gel-Verfahren im Vergleich zu Vakuum-Beschichtungs-Verfahren durch die Mehrfach-Beschichtungstechnik hinzunehmen. Durch geschicktes Prozessmanagement kann dies jedoch weiter optimiert werden

Eine antistatische Antireflex-Schicht aus lediglich einem Material mit unterschiedlichen Dichten scheint machbar zu sein.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass über das preiswerte Sol-Gel-Tauchbeschichtungsverfahren dotierte Zinkoxid-Beschichtungen auf Glas hergestellt werden können. Der niedrigste erreichte spezifische Widerstand beträgt $1.1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ für Mehrfach-Schichten aus Aluminium-dotiertem Zinkoxid.

Es wurde gezeigt, dass für dicke Schichten die Kristallitgröße von der Dotierung des Sols, der Temperatur und der Sinterzeit abhängt, während die Schichtdicke selbst maßgeblich von der Konzentration der Lösung (Viskosität) und der Ziehgeschwindigkeit bestimmt wird.

Auf dieser Grundlage entstand ein Modell für die beobachteten Strukturen, das auch für andere Sol-Gel-Schichten anwendbar ist. Über den Prozessparameter p der Gleichung

$$ESD = p \cdot IKG \quad (7.1)$$

kann so die Morphologie von Mehrfach-Schichten festgelegt werden. Der Strukturübergang von der körnigen Struktur zur Lagen-Struktur wurde für $p = 2.4$ bis 3 und für den Übergang von der Lagen-Struktur zur kolumnaren Struktur für $p = 1$ festgelegt.

Das vorgeschlagene Modell empfiehlt sich durch den Vergleich mit der Sprühpyrolyse auch als Prototypmodell für das Schichtwachstum dieser Technologie und kann darüber hinaus vermutlich auch auf physikalische Beschichtungstechnologien ausgeweitet werden.

Die beobachtete Morphologie wirkt sich über die entstehenden Korngrenzen und die erreichte Verdichtung auf die elektrischen und damit auch auf die optischen Eigenschaften der Schichten aus. Mit steigender Verdichtung, sinkt folglich der spezifische Widerstand der Schicht.

Es wurde demonstriert, dass die Beschichtungstemperatur durch Verringern der Einzelschichtdicke von 550°C auf 450°C verringert werden kann, ohne die Leitfähigkeit zu verschlechtern.

Zudem wurden Möglichkeiten aufgezeigt, mittels anderer Sintertechnologien, wie dem pyrolytischen Gasflammen-Sintern und dem Laser-Sintern die Schichteigenschaften zu verbessern bzw. die Prozesszeit zu minimieren.

Als größtes Problem der Sol-Gel-Beschichtung für TCO-Schichten erweist sich die Kontrolle über die Segregation der Dotanden. Für alle Systeme wird angenommen, dass die nicht in (optische) Ladungsträger umgesetzten Dotanden an der Oberfläche der Kristallite segregieren und bei ausreichend großer Dotierung sogar zu Röntgenamorphen oxidischen Phasen agglomerieren, in jedem Falle aber dadurch Potentialbarrieren darstellen, die den Stromfluss erschweren (Al_2O_3 in ZnO:Al).

Anhang A Optik

A.1 Maxwell-Gleichungen – Dielektrizitätskonstante

Die Maxwellschen Gleichungen [21]

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{A.1.1})$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{A.1.2})$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{A.1.3})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{A.1.4})$$

beschreiben das Verhalten der elektrischen und magnetischen Feldstärke, \vec{E} und \vec{H} , sowie der elektrischen Verschiebung \vec{D} und der magnetischen Induktion \vec{B} in einem Medium mit der Ladungsverteilung ρ und der Stromstärke \vec{j} .

Die Materialgleichungen

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (\text{A.1.5})$$

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} = \varepsilon_o \varepsilon_r \vec{E} \quad (\text{A.1.6})$$

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} = \mu_o \mu_r \vec{H} \quad (\text{A.1.7})$$

verknüpfen obige vektorielle Größen mit der Leitfähigkeit σ , die Permittivität ε und die Permeabilität μ des Mediums. In der Formulierung für anisotrope Medien sind σ, μ, ε Tensoren. Die Größe

$$c = (\varepsilon_o \mu_o)^{-1/2} \quad (\text{A.1.8})$$

kann als Lichtgeschwindigkeit im Vakuum identifiziert werden. Die Größen ε_o und μ_o beschreiben die Permissivität und Permeabilität von Vakuum, während ε_r und μ_r die dimensionslosen Größen des Materials bezogen auf die Werte im Vakuum darstellen.

Wird angenommen, dass keine Raumladungszone existiert und damit die Nebenbedingung eines divergenzfreien elektrischen Feldes

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (\text{A.1.9})$$

erfüllt ist, so kann man die Rotation aus Gleichung (A.1.2) bilden und Gleichung (A.1.1) einsetzen.

Setzt man in die nun entstandene Gleichung

$$\nabla^2 \cdot \vec{E} = \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{A.1.10})$$

eine ebene harmonische Welle, die sich mit der Geschwindigkeit v in Richtung x im Medium ausbreitet

$$\vec{E} = \vec{A} \exp[i\omega(t - x/v)] \quad (\text{A.1.11})$$

ein, so ergibt sich die komplexe Dielektrizitätszahl $\tilde{\varepsilon}$ des Mediums. Dazu wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes im Medium v zur Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c in Relation gesetzt:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \frac{c^2}{v^2} = \frac{\varepsilon \mu}{\varepsilon_0 \mu_0} - i \frac{\mu \sigma}{\varepsilon_0 \mu_0} \cdot \frac{1}{\omega} = \varepsilon_r \mu_r - i \frac{\mu_r \sigma}{\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega} = [n(\omega) - ik(\omega)]^2 = \tilde{\varepsilon}_r + i\tilde{\varepsilon}_i(\omega) \quad (\text{A.1.12})$$

Zur Unterscheidung von Realteil der komplexen DK $\tilde{\varepsilon}_r$ und der Materialkonstante ε_r hat erstere eine Tilde erhalten. Für unmagnetische Materialien gilt $\mu_r = 1$ und die beiden Größen werden identisch. Durch die Definition des komplexen Brechungsindex in (A.1.12) haben wir eine Relation zwischen dem Brechungsindex und der Leitfähigkeit erhalten.

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_r \cdot \mu_r = \tilde{\varepsilon}_r \quad (\text{A.1.13})$$

$$2nk = \frac{\mu_r \sigma}{\omega \varepsilon_0} = \tilde{\varepsilon}_i \quad (\text{A.1.14})$$

Umgekehrt errechnen sich Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k aus der komplexen DK zu:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{(\tilde{\varepsilon}_r)^2 + (\tilde{\varepsilon}_i)^2} + \tilde{\varepsilon}_r \right)} \quad (\text{A.1.15})$$

$$k = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{(\tilde{\varepsilon}_r)^2 + (\tilde{\varepsilon}_i)^2} - \tilde{\varepsilon}_r \right)}. \quad (\text{A.1.16})$$

A.2 Fresnel'sche Gleichungen

Für eine Schicht auf einem transparenten, d.h. gering absorbierenden Medium kann man unter Kenntnis des komplexen Brechungsindex den reflektierten und transmittierten Teil der einfallenden Strahlung berechnen. Die Geometrie des Experiments ist in Bild A.2.1 dargestellt. Ein Substrat mit dem Brechungsindex n_{Glas} ist mit dem Dip-Coating-Prozess beidseitig mit Aluminium dotiertem Zinkoxid beschichtet.

Der aus dem Medium Luft (n_{Luft}) kommende Strahl wird an der Grenzfläche teilweise reflektiert und teilweise nach dem Gesetz von Snellius [129]

$$n_{\text{Luft}} \cdot \sin \alpha = n_{\text{ZnO:Al}} \cdot \sin \beta \quad (\text{A.2.1})$$

im Medium ZnO:Al mit $n_{\text{ZnO:Al}}$ gebrochen. Der transmittierte Anteil wird an den folgenden Grenzflächen nach denselben Regeln aber mit anderen Parametern reflektiert

und gebrochen, bis er schließlich aus der Probe austritt und ungehindert im Ausgangsmedium weitergeleitet wird.

Jede einzelne Grenzfläche kann dabei durch die Fresnel'schen Gleichungen beschrieben werden, die für die beiden Polarisationsrichtungen parallel und senkrecht zur Einfallsebene des Lichtes gelöst werden müssen. Der Index j steht dabei für das Medium mit Brechungsindex $n_j - ik_j$ aus dem das Licht unter dem komplexen Winkel Θ_j auf die Grenzfläche fällt, und in das Medium mit Brechungsindex $n_{j+1} - ik_{j+1}$ unter dem komplexen Winkel Θ_{j+1} gebrochen wird.

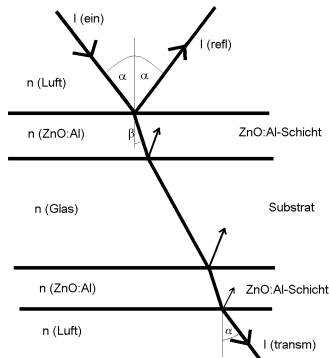


Bild A.2.1: Darstellung des optischen Systems einer tauchbeschichteten Aluminium dotierten Zinkoxid Probe. Der einfallende Strahl wird durch die Brechzahlunterschiede mehrmals gebrochen und an jeder Grenzfläche teilweise reflektiert. Die exakte Beschreibung dieser Situation ist durch die Fresnel'schen Gleichungen möglich.

Verwendet man das Konzept der „Admittanz“,

$$\eta_{j,p} = (n_j - ik_j) / \cos \Theta_j \quad (\text{A.2.2})$$

$$\eta_{j,s} = (n_j - ik_j) \cdot \cos \Theta_j \quad (\text{A.2.3})$$

so kann man s und p-polarisiertes Licht durch dieselben Gleichungen beschreiben. Die Fresnel'schen Koeffizienten können dann aus den Maxwell'schen Gleichungen durch Einführen der Randbedingungen für die reflektierte und transmittierte elektromagnetische Welle an der Grenzfläche hergeleitet werden [26]

$$\rho = \frac{\eta_o - \eta_1}{\eta_o + \eta_1} \quad (\text{A.2.4})$$

$$\tau = \frac{2\eta_o}{\eta_o + \eta_1} \quad (\text{A.2.5})$$

Daraus können Reflexion und Transmission zu

$$R = \rho \cdot \rho^* = \frac{(\eta_o - \eta_1) \cdot (\eta_o - \eta_1)^*}{(\eta_o + \eta_1) \cdot (\eta_o + \eta_1)^*} \quad (\text{A.2.6})$$

$$T = \frac{\text{Re}(\eta_1)}{\text{Re}(\eta_o)} \tau \cdot \tau^* = \frac{4 \text{Re}(\eta_o) \cdot \text{Re}(\eta_1)}{(\eta_o + \eta_1) \cdot (\eta_o + \eta_1)^*} \quad (\text{A.2.7})$$

berechnet werden. Der Stern steht für das komplex Konjugierte der Fresnel'schen Koeffizienten. Unpolarisiertes Licht wird durch den Mittelwert der Ergebnisse für s- und p-polarisiertes Licht beschrieben. Sind obere und untere Grenzfläche einer Schicht parallel, kommt es schon für einzelne Schichten zu so genannten Interferenzmaxima.

A.3 Matrixversion zur Berechnung von Mehrschichtsystemen

Will man eine durch Dip-Coating hergestellte Beschichtung berechnen, so hat man schon vier Grenzflächen, die einzeln berechnet werden müssten. Man kann diese Einfach-Schicht aber auch als 3-Schichtsystem bestehend aus einer ZnO:Al-Schicht, einer vergleichsweise dicken „Schicht“ Substrat, sowie einer weiteren Schicht ZnO:Al auf dem Trägermaterial Luft betrachten.

Durch die Einführung eines Phasenunterschiedes, den die einfallende Welle nach Zurücklegen des Weges d durch das Medium mit dem komplexen Brechungsindex $n_j - ik_j$ erfahren hat

$$\delta_j = 2\pi \cdot (n_j - ik_j) \cdot d \cdot \cos\Theta_j / \lambda \quad (\text{A.3.1})$$

kann das Gesamtverhalten eines Schichtsystems durch die Matrixformulierung dargestellt werden [26],

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left(\prod_{q=1}^{\#Schichten} \begin{bmatrix} \cos \delta_q & i \sin \delta_q / \eta_q \\ i \eta_q \sin \delta_q & \cos \delta_q \end{bmatrix} \right) \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_{\text{exit medium}} \end{bmatrix} \quad (\text{A.3.2})$$

wobei

$$Y = \frac{C}{B} \quad (\text{A.3.3})$$

die Gesamt-Admittanz des Schichtsystems beschreibt. Mit Hilfe dieser Größen lassen sich Reflexion und Transmission des Gesamtsystems mathematisch korrekt beschreiben. Man beachte, dass jede der folgenden Gleichungen jeweils s- und p-Polarisation gemäß (A.2.2) und (A.2.3) beinhalten. Die Admittanz des einfallenden Mediums, η_0 , wird als reell angenommen, da es sich hierbei in den seltensten Fällen nicht um Luft handelt.

$$R = \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right) \cdot \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right)^* \quad (\text{A.3.4})$$

$$T = \frac{4\eta_o \cdot \operatorname{Re}(\eta_{\text{exit medium}})}{(\eta_o B + C) \cdot (\eta_o B + C)^*} \quad (\text{A.3.5})$$

Hieraus folgt für die Absorption des Schichtsystems

$$A = \frac{4\eta_o \cdot \operatorname{Re}(BC^* - \eta_{\text{exit medium}})}{(\eta_o B + C) \cdot (\eta_o B + C)^*} \quad (\text{A.3.6})$$

Je nachdem, wie gut die Qualität des Glases in Bezug auf Politur, Parallelität, Reintransmission und interner Absorption ist, und je nach Auflösung des Spektromessgerätes, kann man entscheiden, ob es sinnvoll ist, das Substratmedium in der benutzten Dünnschicht-Software inkohärent zu behandeln. Die dünnen Schichten ($d_{\text{Schicht}} \leq \lambda$) müssen aber stets kohärent gerechnet werden, da sonst das Ergebnis inkorrekt ist.

A.4 Drude-Theorie

A.4.1 Gleichstromleitfähigkeit eines Metalls

Der spezifische Widerstand ρ einer Probe ist definiert als Inverses der Proportionalitätskonstante zwischen der Stromdichte \vec{j} und dem statischen elektrischen Feld \vec{E} (vgl. Gleichung (A.1.5))

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (\text{A.4.1})$$

wobei die Leitfähigkeit σ im allgemeinen Fall ein Tensor ist, wenn \vec{E} und \vec{j} nicht parallel verlaufen. Der Strom \vec{j} ist dabei proportional der Anzahl der Ladungsträger, die die Fläche A in der Zeit dt mit der Geschwindigkeit \vec{v} durchfließen

$$\vec{j} = -\frac{N \cdot e}{A_{\perp} \cdot dt} \cdot \vec{e}_A = -\frac{N}{dV} e \frac{d\vec{x}}{dt} = -n_e e \vec{v} \quad (\text{A.4.2})$$

Ein Elektron mit der Masse m_e wird jedoch von einem äußeren Feld \vec{E} beschleunigt und hat in der Zeit t nach einer Kollision eine zusätzliche Geschwindigkeit von $-e\vec{E}t/m_e$ zur Geschwindigkeit \vec{v}_0 vor der Kollision. Nach Mittelung über alle Richtungen und Elektronen fällt die Größe \vec{v}_0 heraus und die mittlere Elektronengeschwindigkeit ergibt sich zu

$$\vec{v}_{\text{avg}} = \frac{-e\vec{E}\langle\tau\rangle}{m_e} \quad (\text{A.4.3})$$

wobei $\langle\tau\rangle$ die mittlere Relaxationszeit nach einem Stoß beschreibt.

Folglich ergibt sich der Zusammenhang

$$\bar{j} = \sigma \cdot \bar{E} = \frac{n_e e^2 \langle \tau \rangle}{m_e} \cdot \bar{E} \quad (\text{A.4.4})$$

und damit für den spezifischen Gleichstrom-Widerstand eines Metalls [21]

$$\rho_{DC} = \frac{1}{\sigma} = \frac{m_e}{n_e e^2 \langle \tau \rangle}. \quad (\text{A.4.5})$$

Dabei wird die Größe μ_{DC} als Gleichstrom-Mobilität bezeichnet.

$$\mu_{DC} = \frac{e \langle \tau \rangle}{m_e}. \quad (\text{A.4.6})$$

A.4.2 Wechselstromleitfähigkeit eines Metalls

Unter der Voraussetzung, dass $v/c \ll 1$ und der magnetische Anteil vernachlässigbar ist, kann man aus der Bewegungsgleichung eines Elektrons mit der Masse m_e

$$m_e \frac{\partial^2}{\partial t^2} \bar{x} = -\frac{m_e}{\langle \tau \rangle} \frac{\partial}{\partial t} \bar{x} - e \bar{E} \quad (\text{A.4.7})$$

im zeitabhängigen elektrischen Feld

$$\bar{E}(t) = \text{Re}(\bar{E}(\omega) \exp(-i\omega t)) \quad (\text{A.4.8})$$

die Relation

$$\bar{v}(t) = \frac{\partial}{\partial t} \bar{x}(t) = \frac{-e/m_e}{1/\langle \tau \rangle - i\omega} \bar{E}(t) \quad (\text{A.4.9})$$

herleiten. Dass die Annahme $v/c \ll 1$ gültig ist, kann man sich leicht klarmachen, da sich die Driftgeschwindigkeit der Elektronen für einen Strom von $j = 1 \text{ A/mm}^2$ zu $v_{\text{Drift}} = 0.1 \text{ cm/s}$ berechnet [21].

In Gleichung (A.4.2) und (A.1.5) eingesetzt ergibt sich die Leitfähigkeit in einem Wechselfeld

$$\tilde{\sigma}_{AC} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega \langle \tau \rangle}, \quad \text{mit} \quad \sigma_0 = \frac{n_e e^2 \langle \tau \rangle}{m_e} \quad (\text{A.4.10})$$

Befindet sich das Elektron in einem Kristallgitter, so ist die Elektronenmasse durch die effektive Masse

$$\frac{1}{m_{\text{eff}}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \Psi}{d\bar{k}^2} \quad (\text{A.4.11})$$

zu ersetzen, durch die die wechselnde Beschleunigung der Elektronen durch die Gitteratome berücksichtigt wird. Das obige Ergebnis (A.4.10) ist dann weiter gültig und

kann mit Hilfe der „Random Phase Approximation“ oder „Lindhard-Screening“ auch quantenmechanisch hergeleitet werden [21, S.340].

Setzt man Ergebnis (A.4.10) in die Gleichung (A.1.12) ein, so kann man die nachfolgenden Grenzfälle ableiten.

A.4.3 Grenzfall ($\omega \rightarrow \infty$): Plasmafrequenz

Dieser Grenzfall tritt schon für Frequenzen auf, die die Bedingung $\omega \langle \tau \rangle \gg 1$ erfüllen. [21] Gleichung (A.1.12) reduziert sich zu

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_r \mu_r \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad \text{mit} \quad \omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 m_{\text{eff}}} \quad \text{und} \quad v_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = \frac{c}{\lambda_p} \quad (\text{A.4.12})$$

Es zeigt sich hier deutlich, dass ε_r identisch mit $\varepsilon(\omega \rightarrow \infty)$ ist. $\mu_r \approx 1$ gilt für die Mehrzahl der untersuchten TCO-Materialien.

Der neu eingeführte Parameter ω_p beschreibt die kollektive Anregung der Leitungselektronen und wird als Plasma(kreis)frequenz des Materials bezeichnet. Bei dieser Frequenz wird der Realteil der Dielektrizitätskonstante negativ. Bei geringeren Frequenzen reflektiert das Material sehr stark. An der Plasmafrequenz fällt die Reflexion bei Abwesenheit von Absorption ($\omega_\gamma = 0$) auf Null. Bei realen Systemen mit endlicher Absorption erreicht die Reflexion deshalb ein Minimum in der Nähe der Plasmafrequenz. Licht mit einer Frequenz oberhalb der Plasma(kreis)frequenz wird ungehindert passieren, das Material ist transparent. Oft wird auch die Plasmawellenlänge λ_p bzw. die Plasmakante oder die Plasmafrequenz ν_p angegeben, die in (A.4.12) definiert sind. Da häufig ein Minimum in der Reflexion erreicht wird, wird die Plasmafrequenz oft fälschlicherweise als die Frequenz des minimalen Reflexionsgrades angegeben. Als erste Näherung kann dies jedoch oft verwendet werden.

A.4.4 Grenzfall ($\omega \rightarrow 0$): Dämpfungsfrequenz

Betrachtet man die komplexe Wechselstrom-Leitfähigkeit für niedrige Frequenzen bzw. große Wellenlängen,

$$\tilde{\sigma}_{AC}(\omega \rightarrow 0) \rightarrow \frac{n_e e^2 \langle \tau \rangle}{m_{\text{eff}}} = n_e e \frac{e \langle \tau \rangle}{m_{\text{eff}}} = n_e e \mu_{\text{max}}, \quad (\text{A.4.13})$$

so geht sie über in die statische Leitfähigkeit, die über die Relation

$$\mu_{\text{max}} = \frac{e \langle \tau \rangle}{m_{\text{eff}}} = \frac{e}{m_{\text{eff}}} \omega_\gamma^{-1} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{n_e e} \frac{\omega_p^2}{\omega_\gamma} \geq \mu_{\text{DC}} \quad (\text{A.4.14})$$

mit der elektrischen Gleichstromleitfähigkeit verbunden ist. μ_{DC} ist als Driftgeschwindigkeit der Elektronen in einem Material pro Feldstärkeinheit definiert und wird als Elektronenmobilität bezeichnet. Sie ist immer kleiner gleich μ_{max} , da für

die hochfrequente, optische Bestimmung der Mobilität die Streuung durch Korngrenzen etc. nicht so bedeutend ist. Es bleibt aber die Streuung an Störstellen (ionisierte: Dotanden auf Substitutionsplätzen, die Ladungsträger an das Valenzband abgeben; nicht ionisierte: Zwischengitterplätze). Die Größe $\omega_\gamma = \langle \tau \rangle^{-1}$ wird auch als Dämpfungswellenlänge bezeichnet und beschreibt das Abklingverhalten einer Plasmaschwingung. Im optischen Spektrum wirkt sich diese Dämpfungsfrequenz auf die Steilheit der Plasmakante aus.

A.4.5 Optische Ladungsträger-Mobilität

Analog zur Elektronenmobilität für den statischen Fall kann man eine „optische Mobilität“ der Ladungsträger definieren. Diese ist abhängig von der Kreisfrequenz des eingestrahlenen Lichtes.

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{opt}(\omega) &= \frac{1}{\tilde{\sigma}_{AC}(\omega)} = \frac{1}{n_e e \tilde{\mu}_{opt}(\omega)} \quad \text{mit} \\ \tilde{\mu}_{opt}(\omega) &= \frac{e \langle \tau \rangle}{m_{eff}} \cdot \frac{1}{1 - i \omega \langle \tau \rangle} = \mu_{DC} \cdot \frac{1}{1 - i \omega / \omega_\gamma} \end{aligned} \quad (\text{A.4.15})$$

In Abhängigkeit der Plasmafrequenz und der Dämpfungsfrequenz (Drude-Parameter) lässt sich nun die optische Mobilität schreiben als

$$\tilde{\mu}_{opt}(\omega) = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_o}{n_e e} \frac{\omega_p^2}{\omega_\gamma - i \omega} \quad (\text{A.4.16})$$

Damit lassen sich die Drude-Parameter und die effektive Masse der Ladungsträger direkt mit den elektrischen Eigenschaften der Probe verknüpfen.

$$\rho_{DC} \geq \text{Re}(\tilde{\rho}_{opt}(\omega)) = \tilde{\rho}_{opt}(\omega \rightarrow 0) = \frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_o} \frac{\omega_\gamma}{\omega_p^2} = \frac{m_{eff}}{n_e e^2 \langle \tau \rangle} \quad (\text{A.4.17})$$

$$\mu_{max} = \tilde{\mu}_{opt}(\omega \rightarrow 0) = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_o}{n_e e} \frac{\omega_p^2}{\omega_\gamma} = \frac{e}{m_{eff}} \frac{1}{\omega_\gamma}, \quad \mu_{max} \geq \mu_{DC} \quad (\text{A.4.18})$$

$$n_e = \varepsilon_r \varepsilon_o m_{eff} \frac{\omega_p^2}{e^2} \quad (\text{A.4.19})$$

Die Ladungsträgerdichte sollte eigentlich nicht davon abhängig sein, wie sie ermittelt wird. Deshalb ist hier der direkte Zusammenhang per Definition gegeben. Allerdings wird in Hall-Messungen an polykristallinen Materialien beobachtet, dass Ladungsträger aus kleinen Kristallite nicht gemessen werden, da deren Mobilität zu stark eingeschränkt ist [89]. Zusammen mit der schon erwähnten maximalen Mobilität μ_{max} führt dies dazu, dass der optisch ermittelte spezifische Widerstand immer kleiner gleich dem Gleichstromwiderstand ρ_{DC} ist.

A.4.6 Hagen-Rubens-Relation ($\omega < \omega_p, \omega_r$)

Im niederfrequenten Grenzfall reduziert sich Gleichung (A.1.12) zu

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) \Big|_{\omega < \omega_p, \omega_r} = (n - ik)^2 \approx \varepsilon_0 \varepsilon_r \left[1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega_r} \right)^2 - i \left(\frac{\omega_p^2}{\omega_r \omega} \right) \right] \quad (\text{A.4.20})$$

Hieraus lässt sich mit ein wenig Rechenaufwand

$$n(\omega) \approx k(\omega) \approx \omega_p \sqrt{\frac{1}{2\omega_r \omega}} \quad (\text{A.4.21})$$

herleiten.

Ab ca. 400 nm Schichtdicke [6] ist die Reflexion für große Wellenlängen nur noch abhängig vom spezifischen Widerstand ρ_{DC} , bzw. dem Extinktionskoeffizienten k nach der Hagen-Rubens-Beziehung:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \approx 1 - \frac{2}{k} = 1 - 2\sqrt{2\rho_{DC}\omega\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (\text{A.4.22})$$

A.5 Bandlücke

A.5.1 Direkte Bandlücke

Als direkte optische Bandlücke wird im Allgemeinen die minimale Energie bezeichnet, die nötig ist, einen quantenmechanisch erlaubten Übergang eines Elektrons vom gefüllten Valenzband in unbesetzte Zustände des (leeren) Leitungsbandes anzuregen [14]. Da dieser Vorgang den Photonen dieser Energie aus dem Spektrum der einfallenden Photonen den Durchgang durch das Material verwehrt, wird dies üblicherweise durch den Absorptionskoeffizienten

$$\alpha = \frac{\pi e^2}{n_e \cdot m_e} f_{if} \frac{d}{dE} N(E) \quad (\text{A.5.1})$$

ausgedrückt. Dabei beschreibt $N(E)$ die Zustandsdichte des Leitungsbandes und

$$f_{if} = \frac{2}{3m\hbar v} |M|^2 \quad (\text{A.5.2})$$

die Oszillatorstärke des Übergangs vom Zustand i nach Zustand f , in der das Matrixelement der Übergangswahrscheinlichkeit M eingeht [127]. Die Zustandsdichte um $\vec{k} = 0$ besitzt eine wurzelförmige Abhängigkeit von der Energie

$$\frac{dN(E)}{dE} = \frac{8\pi}{h^3} \left(2m_r^3 (E - E_g) \right)^{1/2} \quad (\text{A.5.3})$$

Aufgrund der im Nenner von (A.5.2) vorkommenden Frequenz gilt demnach für erlaubte direkte optische Übergänge

$$(h\nu\alpha)^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (\text{A.5.4})$$

A.5.2 Indirekte Bandlücke

Indirekte Übergänge entstehen durch Beteiligung eines Phonons zur Impulserhaltung. Diese Art von Übergängen ist temperaturabhängig. Je nachdem ob ein Phonon erzeugt oder vernichtet wird, wird die Wahrscheinlichkeit eines solchen Ereignisses durch den entsprechenden Faktor berücksichtigt.

$$h\nu\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g + k\theta)^2}{\exp(\theta/T) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - k\theta)^2}{1 - \exp(-\theta/T)} \quad (\text{A.5.5})$$

k ist die Boltzmann-Konstante und θ die Debye-Temperatur. Für konstante Temperatur ist demnach der indirekte Bandübergang gekennzeichnet durch

$$(h\nu\alpha)^{1/2} \propto (h\nu - E_g \pm k\theta) \quad (\text{A.5.6})$$

Die Evaluierung der Bereiche mit niedriger Absorption bzw. mit hoher Absorption liefert zwei Schnittpunkte, deren Summe und Differenz die doppelte Bandlücke und doppelte Debye-Temperatur ergeben [127].

A.5.3 Die direkte Bandlücke stark dotierter Halbleiter

Für stark dotierte Halbleiter ist das Leitungsband schon mit einer großen Menge an Elektronen gefüllt, die einen so genannten Fermi-See bilden. Unabhängig von der Methode zur Ermittlung des Absorptionskoeffizienten ist der gemessene Wert der Bandlücke nicht identisch mit der direkten optischen Bandlücke, wie sie in Abschnitt A.5.1 definiert ist. Vielmehr ist der gemessene Wert

$$E_g = E_g^0 + \Delta E_g^{BM} + h \sum_C (k_F, \omega) - h \sum_V (k_F, \omega) \quad (\text{A.5.7})$$

durch den Moss-Burstein-Shift

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_V^*} + \frac{1}{m_C^*} \right) (3\pi^2 n_c)^{2/3} \quad (\text{A.5.8})$$

erhöht und durch die Eigenenergien der Elektron-Elektron- und Elektron-Verunreinigungs-Streuung für Leitungs- und Valenzband korrigiert [14]. Für „hohe“ Dotierungen ist der Moss-Burstein-Shift dominant, während für niedrige Dotierungen die Selbstenergien in der „Random Phase Approximation“ einen nicht vernachlässigbaren Einfluss haben.

Bis zur kritischen Ladungsträgerdichte n_c , die mit der Theorie des Metall-Isolator-Übergangs (Mott-Transition) [10] und dem Bohr'schen Radius a_H des Donators über

$$a_H \cdot n_c = 0.2 \quad (\text{A.5.9})$$

bestimmt werden kann, wird bei Zinkoxid noch ein weiterer Effekt beobachtet, nämlich ein sprunghaftes Fallen der Bandlücke auf den Wert undotierten Zinkoxids zurück. Nach Mott [16] verbinden sich das Donator-Band und das Leitungsband bei der kritischen Ladungsträgerdichte von $10 \cdot n_c$ [10]. Es findet ein Halbleiter-Metall-Übergang statt.

Der Effekt, dass sich bei weiterer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration die Bandlücke wieder vergrößert, ist nach Stern und Talley [17] benannt. Sinnvollerweise wurde von den Autoren zur Erklärung die Viel-Teilchen-Theorie herangezogen haben, da der Stern-Talley-Effekt sich erst bei hohen Dotierungen ($N > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) bemerkbar macht. Die Abhängigkeit ist hier durch

$$\Delta E_{\text{Stern-Talley}} = \left[1 + \frac{m_c^*}{m_v^*} \right] \cdot (F - \gamma kT) \quad (\text{A.5.10})$$

gegeben. m_c^* und m_v^* sind die effektiven Massen der Elektronen an der Unterkante des Leitungsbandes bzw. der Oberkante des Valenzbandes, F ist die Fermi-Energie, T die Temperatur und k die Boltzmann-Konstante. Der Wert von γ hängt indes von der Fermi-Energie F und dem Wert der Absorptionskonstante ab, die man zur Definition der Bandkante benutzt.

A.5.4 Das OJL-Modell

Dieses Modell, benannt nach O'Leary, Johnson und Lim, [19] wurde ursprünglich für amorphe Halbleiter-Materialien formuliert. Hintergrund ist das Verhalten der Zustandsdichte, die für amorphe Materialien einen sog. Absorptions-Schweif aufweist, eine nicht verschwindende Zustandsdichte der angeregten Elektronen innerhalb der Bandlücke, wie sie für kristalline Materialien definiert ist. Die Tatsache, dass auch polykristalline Materialien wie ZnO eine Bandverbiegung („band-tailing“) aufweisen [10] wird mit dem Vorhandensein eines sog. Verunreinigungs-Bandes („impurity band“) erklärt (d.h. die Donatoren aus absichtlicher und unabsichtlicher Dotierung verhalten sich wie ein eigenes Band und verschmelzen mit dem Leitungsband bei entsprechend hoher Ladungsträgerkonzentration) und rechtfertigt damit die Benutzung des Modells.

Die Zustandsdichte des Valenzbandes ist hierbei definiert als:

$$N_v(E) = \frac{\sqrt{2} m_v^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \cdot \begin{cases} \sqrt{\frac{\gamma_v}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \exp\left(\frac{V_v - E}{\gamma_v}\right) & , E \geq V_v - \frac{\gamma_v}{2} \\ \sqrt{V_v - E} & , E < V_v - \frac{\gamma_v}{2} \end{cases} \quad (\text{A.5.11})$$

wobei m_v^* die dem Valenzband zuzuschreibende effektive Masse, V_v die Bandlücke ohne Unordnung und γ_v die Breite des Valenzband-Schweifs bezeichnen. Spiegelbildlich gilt dies auch für das Leitungsband. Das führt zu einer Zustandsdichte, wie sie qualitativ in Bild A.5.2 dargestellt ist.

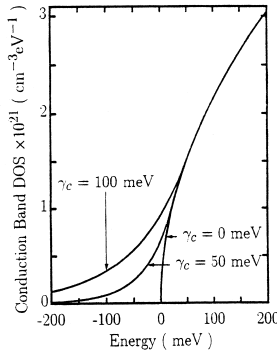


Bild A.5.2: Einfluss der Donatoren auf die Bandstruktur. Es entsteht ein „band tailing“ in der Zustandsdichte [19]. Die Kurve bei $E = 0 \text{ eV}$ beschreibt die typische wurzelförmige Abhängigkeit der Zustandsdichte (density of states = DOS) wenn kein „band tailing“ vorliegt, γ_c beschreibt die Breite des Schweifes.

Aus der Zustandsdichte lässt sich der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante über die Gleichungen

$$\alpha(\hbar\omega) = D^2(\hbar\omega)J(\hbar\omega) \quad (\text{A.5.12})$$

und

$$J(\hbar\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} N_c(E) \cdot N_v(E - \hbar\omega) dE \quad (\text{A.5.13})$$

berechnen. $D^2(\hbar\omega)$ gibt dabei die Übergangswahrscheinlichkeit für den optischen Übergang an und $\alpha(\hbar\omega)$ ist der Absorptionskoeffizient. $J(\hbar\omega)$ ist die kombinierte Zustandsdichte, die den Anfangs- und Endzustand der angeregten Elektronen für jeden Übergang berücksichtigt („joint density of states“; JDOS). Ein zusätzlicher Abklingfaktor wurde eingeführt, um dafür zu sorgen, dass der Imaginärteil für hohe Wellenzahlen schnell genug auf Null zurückgeht. Dadurch ist die Fast-Fourier-Transformation möglich, aus der der Realteil bestimmt wird. Mit der so erhaltenen DK werden Reflexion und Transmission nach den Fresnel'schen Gleichungen für das Schichtpaket berechnet.

A.6 Dünnschicht-Software

In der Regel kennt man nach Produktion einer dünnen Schicht den Brechungsindex und den Extinktionskoeffizienten nicht. Mit einem geeigneten Modell kann man aber die Parameter dieses Modells aus gemessener Reflexion und Transmission durch eine Software zur Simulation von Dünnschicht-Systemen berechnen. Geeignete Software dazu sind z.B. SCOUT98, TFCalc, Macleod und Optilayer, je nachdem welches Modell genutzt werden soll. Am flexibelsten in der Auswahl der Modelle ist dabei SCOUT98,

in dem die Beiträge zur Dielektrizitätskonstante aufaddiert werden. Auf diese Weise lässt sich ein gemischtes Modell am einfachsten realisieren.

A.7 Röntgenreflektometrie (XRR)

Der Brechungsindex für Röntgenstrahlung liegt für die meisten Materialien nahe bei 1, ist jedoch niedriger als 1. Dadurch tritt nach Snellius die Totalreflexion erst für extrem hohe Einfallswinkel, gerechnet vom Lot auf die Oberfläche, auf. Von der Probenoberfläche aus gesehen, bedeutet dies, dass für Einstrahlwinkel unter 0.5° Totalreflexion auftritt. Da hierbei die elektromagnetische Feldstärke exponentiell mit der Entfernung von der Grenzfläche abklingt treten nur sehr geringe Eindringtiefen (2-5 nm) bei Totalreflexion auf. Die gestreute elektromagnetische Welle besitzt also hauptsächlich Informationen aus den oberflächennahen Schichten [5]. Aus dem kritischen Winkel, bei dem Totalreflexion stattfindet, kann somit – zumindest für die oberflächennahen Bereiche des Materials – die Dichte ρ der Schicht bestimmt werden. Dies ergibt sich aus dem Zusammenhang von Brechungsindex $r = 1 - \delta - i\beta$ und der elektronischen Zustandsdichte des betrachteten Materials [128]:

$$r = 1 - A' \lambda^2 \frac{\rho}{M} \sum_q \int_{\phi_q}^{\infty} \frac{\omega^2 (dg/d\omega)_q}{\omega^2 - \omega_v^2 - i\eta_q \omega} d\omega_v \quad (\text{A.7.1})$$

wobei $A' = Ne^2/2\pi m_e c^2$ eine Konstante ist, in der N die Avogadro-Konstante, e die Ladung eines Elektrons, m_e dessen Masse, c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet. λ ist die Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlung, ρ die Dichte der Schicht, M das Molekulargewicht der untersuchten Spezies. q läuft über die Anzahl der Absorptionslinien (Elektronenübergänge) der Kreisfrequenz $\omega_v = 2\pi\nu_v$, ν über die Anzahl der Oszillatoren (Elektronenzustände), das Integral geht also über die Zustandsdichte der Elektronen $dg/d\omega_v$ und beschreibt die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von einem Zustand ν in einen Zustand $\nu+q$. Der Realteil dieses Integrals beschreibt damit die Abweichung des Brechungsindex von 1:

$$\delta = A' \lambda^2 \frac{\rho}{M} Z + \text{anomale Dispersion} \quad (\text{A.7.2})$$

Z bezeichnet die Kernladungszahl der Elemente. Mit Hilfe der Fresnel'schen Koeffizienten lässt sich aus dem Brechungsindex $r = 1 - \delta - i\beta$ die Intensität der reflektierten Welle für zwei Medien (Luft/Schicht) in Funktion des Einstrahlungswinkels ϕ errechnen:

$$R(\phi) = \frac{I_R}{I_0} = \left| \frac{E_1^R}{E_1} \right|^2 = \frac{h - (\phi/\phi_c) \sqrt{2}(h-1)^{1/2}}{h + (\phi/\phi_c) \sqrt{2}(h-1)^{1/2}} \quad (\text{A.7.3})$$

wobei

$$h = \left(\frac{\phi}{\phi_c}\right)^2 + \left\{ \left[\left(\frac{\phi}{\phi_c}\right)^2 - 1 \right]^2 + \left(\frac{\beta}{\delta}\right)^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{A.7.4})$$

ist. ϕ_c ist der kritische Winkel, bei dem der Strahl im Medium 2 parallel zur Oberfläche verläuft. Die Gültigkeit der Fresnel'schen Gleichungen für homogene Medien wird auch für „granulare“ Materialien vorausgesetzt, da die Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle groß gegen den Atomdurchmesser ist, auch wenn die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Bereich der Atomgröße liegt. Die Kurve ist für verschiedene Verhältnisse von Real und Imaginärteil des Brechungsindex in Bild A.7.3 aufgetragen. In Abwesenheit von Absorption ergibt sich eine Stufe, bei endlichen Extinktionskoeffizienten hingegen s-förmige Kurven, wobei der Flächenanteil oberhalb der Kurve bis zur durchgezogenen Kurve die Absorption der Schicht bei der Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlung wiedergibt.

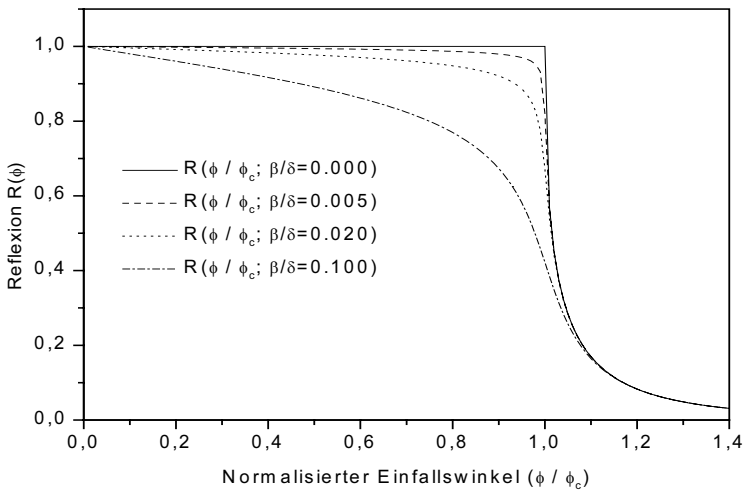


Bild A.7.3: Reflektierte Intensität in Funktion des auf den kritischen Winkel ϕ_c der Totalreflexion normalisierten Einfallswinkels ϕ zur Schichtoberfläche für zwei beteiligte Medien Luft und Schichtmaterial, berechnet mit Hilfe der Fresnel'schen Koeffizienten. Bei Abwesenheit von Absorption ist R für $0 \leq \phi/\phi_c \leq 1$ gleich 100%, für größere Winkel fällt die Reflexion steil ab. Nach Parratt [128].

Der Bereich oberhalb des kritischen Winkels birgt Informationen über die Schicht, wenn mehr als 2 Materialien beteiligt sind. Gleiche Materialien mit unterschiedlicher

Dichte verhalten sich dann wie zwei verschiedene Materialien. Es treten Interferenzmaxima auf, aus denen man mit Hilfe der Röntgendichte des Bulk-Materials und einem guten Fit-Programm Informationen über den Schichtaufbau, sowie über Dichte und Rauigkeit von Teil-Schichten erfahren kann. Besonders wichtig ist dies, wenn die Schicht inhomogen in die Richtung der Achse senkrecht zur Oberfläche aufgewachsen ist. In diesem Fall teilt man die Beschichtung in virtuelle Einzelschichten ein und verfeinert diese, bis keine Verbesserung der Anpassung der gemessenen Kurve mehr erreicht werden kann.

Nachteil dieser Methode ist die geringe Eindringtiefe und damit die maximal untersuchbare Gesamtdicke von höchstens 250 nm. Die untere Grenze der Schichtdicke liegt bei 0.5 bis 5 nm, je nach Schichtqualität (Homogenität und Oberflächenrauigkeit). Die Genauigkeit dieser Methode beträgt für die Oberflächendichte $\pm 1\text{-}2\%$, für die Rauigkeit $\pm 0.5\text{-}1\%$ und für die Dicke $\pm 3\%$.

Anhang B Verwendete Geräte und Substanzen

B.1 Substrate

Tabelle 7.1: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Substrate.

Substratname	Hersteller	Bezug über	Herkunfts-Land	Brechungs-index
Kieselglas	Shanghai Bocheng Electronic Co., Ltd		Shanghai, China	1.45
Borofloat 33	Schott Jenaer Glas	Jenaer Glas	Deutschland	1.47
AF45	Schott DESAG AG	Optochem	Deutschland	1.53

B.2 Chemikalienliste

Tabelle 7.2: Chemikalien, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Verbindung	Summenformel	Hersteller	Reinheit	CAS-Nr.
2-Propanol (iPrOH)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	Fluka	>99,8%	67-63-0
Ethanol (EtOH)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Fluka	puriss.	64-17-5
Zinkacetat-Dihydrat ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$)	$\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fluka	puriss.	5970-45-6
Zinknitrat-Hexahydrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	purum	10196-18-6
Monoethanolamin (MEA) 2-Aminoethylalkohol	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$	Fluka	puriss.	141-43-5
Diethanolamin (DEA) Bis-(2-hydroxyethyl)-amin	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	Fluka	puriss.	111-42-2
Triethanolamin (TEA) Tris-(2-hydroxyethyl)-amin	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	Fluka	puriss.	102-71-6
Acetylaceton (AcAcH) 2,4-Pentandion	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	Fluka	puriss.	123-54-6
Milchsäure (LA) 2-Hydroxy-propion-säure	$\text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Fluka	purum	598-82-3
Aluminium(III)-nitrat-Nonahydrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fluka	puriss.	7784-27-2
Aluminium(III)-chlorid-Hexahydrat	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	purum	7784-13-6
Indium(III)-chlorid wasserfrei	InCl_3	Chempur	puriss.	10025-82-8

Verbindung	Summenformel	Hersteller	Reinheit	CAS-Nr.
Indium(III)-acetat-Hydrat	In(OCOCH ₃) ₃ ·H ₂ O	k.A.	k.A.	304671-64-5
Indium(III)-nitrat-Hydrat	In(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	Fluka	prakt.	13770-61-1
Gallium(III)-nitrat-Hydrat	Ga(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	Fluka	puriss.	69365-72-6
Gallium(III)-chlorid wasserfrei	GaCl ₃	Chempur	purum	13450-90-3
Borsäure	H ₃ BO ₃	Fluka	puriss.	10043-35-3
Cer(III)-nitrat-Hexahydrat	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Fluka	Puriss.	10294-41-4
Cer(III)-chlorid	CeCl ₃	Fluka	Pruriss.	7790-86-5

B.3 Geräte für die Probenherstellung

Tabelle 7.3: Verwendete Geräte für die Herstellung der Proben

Methode/Verfahren	Hersteller	Baujahr	Bemerkung
Dip-Coating	Eigenbau	1993	Tauch-Beschichtung
Spin-Coating	Convac / Wiernsheim	1994	Schleuder-Beschichtung
Laborspülmaschine R6001	Miele	1993	Reinigung der Substrate
Plasma-Pistole	eltex Elektrostatik	1993	Reinigung mit ionisierter Luft
Konvektions-Ofen	Heraeus	1994	Sintern des Gel-Films <700°C
Hochtemperatur Kammerofen	Naberterm	1993	Sintern des Gel-Films <1200°C
Gas-Brenner Typ FT 201 D B1-150 (Propan)	ARCOTEC Oberflächentechnik	k.A.	Pyrolytisches Gasflammen-Sintern
CO ₂ -Laserstation	Rofin-Sinar und Eigenbau	1995	Thermolytisches Laser-Sintern
Kieselglas-Rohrofen	Gero	1993	Zur Nachbehandlung, Mit Vorvakuum Pumpe und Gasversorgung

B.4 Geräte für die Charakterisierung

Tabelle 7.4: Liste der Geräte und der Software, die für die Charakterisierung der Proben verwendet wurde

Methode/ Messgerät	Hersteller	Baujahr	Bemerkungen
Tencor P10	Tencor	1994	Tastschnitt-Schichtdickenmessung
Viskosimeter AVS 410	Schott Geräte GmbH	k.A.	Ubbelohde-Viskosimeter zur Bestimmung der kinematischen Viskosität, mit kalibrierten Kapillaren
Vierpunktmessplatz	Eigenbau, Keithley	1994	Messung des Flächenwiderstandes mit linearer Elektrodenanordnung
Hall- / van-der-Pauw-Messplatz	MMR	1995/96	Messung des Flächenwiderstandes, der Mobilität, Ladungsträgerdichte und des spezifischen Widerstandes
CARY05E	VARIAN	1994	Photospektrometer für Transmissionsmessungen
VW-Zubehör für Cary	VARIAN	1994	VW-Reflexionseinheit zur Messung der spekularen, „near normal“ Reflexion
VASRA-Zubehör für Cary	VARIAN	1997	Variable Angle Specular Reflectance Accessory (VASRA) mit Glan-Taylor Polarisator zur Messung des Brechungsindex
SCOUT98	Soft Science, W. Theiss , Aachen	1998	Computer-Programm zur Anpassung und Simulation von optischen Spektren
TFCalc	Tony Noe	1996	Dünnschicht-Simulations-Software
D500 (XRD)	Siemens	k.A.	Röntgendiffraktometer mit Dünnschichtaufsatz „streifender Einfall“ (2°)
XRR für D500	Siemens	1996	Aufsatz Reflektometrie
XRR für Philips X*Pert MRD	Philips	1998	Röntgenreflektometer
CM 200 FEG	Philips	k.A.	Transmissionselektronenmikroskop HTEM

Anhang C Konstanten, Abkürzungen und Symbole

Um die Formeln nicht zu verkomplizieren, sind gleiche Symbole teilweise mehrfach als Bezeichner für unterschiedliche Größen verwendet worden. Da sie aber auch immer im Text beschrieben werden, ist eine Verwechslung auch für den wenig geübten Leser ausgeschlossen.

C.1 Naturkonstanten

a_H	Bohr'scher Radius = $4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	0.529177×10^{-10} m
c	Lichtgeschwindigkeit	2.99792458×10^8 m s ⁻¹
ϵ_0	Influenzkonstante	8.8542×10^{-12} A s V ⁻¹ m ⁻¹
e	Elementarladung	$(1.602189 \pm 5) \times 10^{-19}$ C
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$(6.626176 \pm 4) \times 10^{-34}$ J s
\hbar	= $h/2\pi$	1.054589×10^{-34} J s
k	Boltzmann-Konstante	$(1.38066 \pm 4) \times 10^{-23}$ J K ⁻¹
m_e	Ruhemasse des Elektrons	$(9.10953 \pm 5) \times 10^{-31}$ kg
N_A	Avogadro-Konstante	$(6.02205 \pm 3) \times 10^{23}$ mol ⁻¹

Die Konstanten wurde entnommen aus Gerthsen [129].

C.2 Liste der häufig gebrauchten Abkürzungen

ATO.....	Antimon doped Tin Oxide (Antimon dotiertes Zinnoxid)
AZO.....	Aluminium doped Zinc Oxide (Aluminium dotiertes Zinkoxid)
BZO.....	Boron doped Zinc Oxide (Bor dotiertes Zinkoxid)
DG.....	Dotiergrad
DK.....	Dielektrizitätskonstante
DOS.....	Density of states (Zustandsdichte)
EDX.....	Energie dispersive Analyse der Röntgenstrahlung
ESD.....	Einzelschichtdicke bei Mehrfach-Schichten
FG.....	Formiergas
FTO.....	Fluorine doped Tin Oxide (Flour dotiertes Zinnoxid)
IKG.....	Intrinsische Kristallitgröße
ITO.....	Tin doped Indium Oxide (Zinn dotiertes Indiumoxid)
IZO.....	Indium doped Zinc Oxide (Indium dotiertes Zinkoxid)
JDOS.....	Joint Density of States (kombinierte Zustandsdichte)
SNMS.....	Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie
TEM.....	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
TC.....	Textur-Koeffizient
TCO.....	Transparent Conducting Oxide (transparentes leitfähiges Oxid)
TG.....	Texturgrad
VW.....	geometrische Anordnung, um die absolute Reflexion zu messen
XRD.....	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung)
XRR.....	X-Ray-Reflectometry (Röntgenreflektometrie)

C.3 Liste der häufig gebrauchten Symbole

α	Absorption.....	[cm ⁻¹]
$\tilde{\epsilon}$	komplexe DK, Quadrat des komplexen Brechungsindex.....	
$\tilde{\epsilon}_i$	Imaginärteil der komplexen DK.....	
$\tilde{\epsilon}_r$	Realteil der komplexen DK.....	
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante.....	
E_g	optische Bandlücke.....	[eV]
E_g^0	optische Bandlücke für undotiertes Material.....	[eV]
d	Schichtdicke.....	[m]
k	Ordnungszahl der Interferenz-Extrema (ganzzahlig).....	
k	Extinktionskoeffizient, Imaginärteil des komplexen Brechungsindex.....	
\vec{k}	Wellenvektor.....	[cm ⁻¹]
λ	Wellenlänge.....	[nm]
λ_p	Plasmawellenlänge im Drude-Modell.....	[nm]
λ_γ	Dämpfungswellenlänge im Drude-Modell.....	[nm]
μ	Mobilität der Ladungsträger.....	[cm ² /Vs]
μ_{DC}	Gleichstrom-Mobilität der Ladungsträger.....	[cm ² /Vs]
μ_{max}	Grenzwert der hochfrequenten, optischen Mobilität.....	[cm ² /Vs]
m_{eff}	effektive Masse eines Leitungselektrons im Kristallpotential...[kg] oder [m _e]	
m_C	effektive Masse eines Elektrons des Leitungsbandes.....[kg] oder [m _e]	
m_V	effektive Masse eines Elektrons des Valenzbandes.....[kg] oder [m _e]	
μ_r	relative Permeabilität des Materials.....	
ν	Wellenzahl des Lichtes.....	[cm ⁻¹]
ν_p	Plasmafrequenz als Wellenzahl im Drude-Modell.....	[cm ⁻¹]
ν_γ	Dämpfungsfrequenz als Wellenzahl im Drude-Modell.....	[cm ⁻¹]
n_e	Ladungsträgerdichte.....	[cm ⁻³]
n_c	kritische Ladungsträgerdichte.....	[cm ⁻³]
n	Brechungsindex.....	
$\tilde{n} = n + ik$	komplexer Brechungsindex.....	

N_e	Anzahl der Ladungsträger	
ω	Kreisfrequenz des Lichtes	[Hz]
ω_p	Plasma(kreis)frequenz im Drude-Modell	[Hz]
ω_γ	Dämpfungs(kreis)frequenz im Drude-Modell	[Hz]
ρ	spezifischer Widerstand	[Ωcm]
$\tilde{\rho}_{opt}$	komplexer spezifischer Widerstand, optisch	[Ωcm]
R	Flächenwiderstand	[Ω]
R	Reflexionsgrad (Anteil des reflektierten Lichtes)	[%]
$\tilde{\sigma}_{AC}(\omega)$	komplexe Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Kreisfrequenz	[Scm^{-1}]
σ_0	Gleichstrom-Leitfähigkeit	[Scm^{-1}]
T	Transmissionsgrad (Anteil des transmittierten Lichtes)	[%]

Literaturverzeichnis

- [1] Hartnagel, H.L., A.L. Dawar, A.K. Jain und C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, 1995, Bristol: Institute of Physics.
- [2] Gordon, R.G., *Preparation and Properties of Transparent Conductors*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1996, **426**, p. 419-429.
- [3] Bellingham, J.R., W.A. Phillips und C.J. Adkins, *Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides*, J. Mater. Sci. Lett., 1992, **11**, p. 263-265.
- [4] Landolt, H., ed. *Gruppe 3, Kristall- und Festkörperphysik*. Landolt Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Vol. 17b Halbleiter, ed. O. Madelung, 1982, Hellwege, K.-H., Madelung, O., Broser, I.: Berlin, Heidelberg, New York.
- [5] Bergmann, L. und C. Schaefer, ed. *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd.6 Festkörper, ed. W. Raith., 1992, Walter de Gruyter: Berlin, New York.
- [6] Hajjtema, H., *Spectrally Selective Tin oxide and Indium oxide Coatings*, Ph.D. Thesis, 1989, University of Delft, Netherlands, Delft.
- [7] Hilgendorff, M., L. Spanhel, C. Rothenhäuser und G. Müller, *From ZnO Colloids to Nanocrystalline Highly Conductive Films*, J. Electrochem. Soc., 1998, **145**(10), p. 3632-3637.
- [8] Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*, 10. Auflage, 1993, München: R. Oldenbourg-Verlag, 733 Seiten.
- [9] Perkowitz, S., *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*, Techniques of Physics, ed. N.H. March. Vol. 14, 1993, London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press.
- [10] Roth, A.P., J.B. Webb und D.F. Williams, *Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities*, Solid State Communications, 1981, **39**, p. 1269-1271.
- [11] Srikant, V. und D.R. Clarke, *Anomalous Behavior of the Optical Band-Gap of Nanocrystalline Zinc-Oxide Thin-Films*, J.Mater.Res., 1997, **12**(6), p. 1425-1428.

- [12] Burstein, E., *Anomalous Optical Absorption Limit in InSb*, Phys. Rev., 1954, **93**, p. 632-633.
- [13] Moss, T.S., *The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide*, Proc. Phys. Soc. London, 1954, **B67**, p. 775-782.
- [14] Hamberg, I., C.G. Granquist, K.-F. Berggren, B.E. Sernelius und L. Engström, *Bandgap widening in heavily doped oxide semiconductors used as transparent heat-reflectors*, Solar Energy Materials, 1985, **12**, p. 479-490.
- [15] Srikant, V. und D.R. Clarke, *Optical-Absorption Edge of ZnO Thin-Films - The Effect of Substrate*, J Appl Phys, 1997, **81**(9), p. 6357-6364.
- [16] Mott, N.F., *Metal-Insulator Transitions*, 1974, London: Taylor & Francis, 278 S.
- [17] Stern, F. und R.M. Talley, *Impurity Band in Semiconductors with Small Effective Mass*, Phys. Rev., 1955, **100**(6), p. 1638-1643.
- [18] Yoshikawa, H. und S. Adachi, *Optical Constants of ZnO*, Jpn. J. Appl. Phys., 1997, **36**(10), p. 6237-6243.
- [19] O'Leary, S.K., S.R. Johnson und P.K. Lim, *The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis*, J. Appl. Phys., 1997, **82**(1), p. 3334-3340.
- [20] Campi, D. und C. Coriasso, *Prediction of optical properties of amorphous tetrahedrally bonded materials*, J. Appl. Phys., 1988, **64**(8), p. 4128-4134.
- [21] Ashcroft, N.W. und N.D. Mermin, *Solid State Physics*, International Edition 1976, Philadelphia: Saunders College, 826.
- [22] Ritala, M., T. Asikainen, M. Leskelä und J. Skarp, *ALE Growth of Transparent Conductors*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (Thin Films for Photovoltaic A), 1996, **426**, p. 513-518.
- [23] Lujala, V., J. Skarp, M. Tammenmaa und T. Suntola, *Atomic layer epitaxy growth of doped zinc oxide thin films from organometals*, Appl. Surf. Sci., 1994, **82/83**, p. 34-40.
- [24] Holland, L., *Vacuum Deposition of Thin Films*, 1956, London: Chapman Hall.
- [25] Pulker, H.K., *Coatings on Glass*, 1984, Oxford: Elsevier.
- [26] Macleod, H.A., *Thin-film optical filters*, 2nd Edition, 1985, Bristol: Adam Hilger, Ltd.
- [27] Chopra, K.L., S. Major und D.K. Pandya, *Transparent Conductors - A Status Review*, Thin Solid Films, 1983, **102** (Electronics and Optics), p. 1-46.
- [28] Vossen, J.L., *Transparent Conducting Films*, in *The Physics of Thin Films*, 1977, Academic Press: New York. p. 1-71.

- [29] Minami, T., H. Nanto und S. Takata, *Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering*, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 1984, **23**(5), p. L280-L282.
- [30] Igasaki, Y. und H. Saito, *The effects of deposition rate on the structural and electrical properties of ZnO:Al films deposited on (1120) oriented sapphire substrates*, J. Appl. Phys., 1991, **70**, p. 3613.
- [31] Jeong, J.I., J.H. Moon, J.H. Hong, J.S. Kang und Y.P. Lee, *Low-resistivity transparent In₂O₃ films prepared by reactive ion plating*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**, p. 1215.
- [32] Suzuki, K. und M. Mizuhashi, *Structural, Electrical and Optical Properties of R.F. Magnetron-Sputtered SnO₂:Sb Films*, Thin Solid Films, 1982, **97**, p. 119-127.
- [33] Haacke, G., W.E. Mealmaker und L.A. Siegel, *Sputter Deposition and Characterization of Cd₂SnO₄ Films*, Thin Solid Films, 1978, **55**, p. 67.
- [34] Haacke, G., *Transparent electrode properties of cadmium stannate*, Appl. Phys. Lett., 1976, **28**, p. 622.
- [35] Haacke, G., *Evaluation of cadmium stannate films for solar heat collectors*, Appl. Phys. Lett., 1977, **30**, p. 380.
- [36] Shigesato, Y., S. Takaki und T. Haranon, *Electrical and structural properties of low resistivity tin doped indium oxide films*, J. Appl. Phys., 1992, **71**, p. 3356.
- [37] Rauf, I.A., *Low resistivity and high mobility tin-doped indium oxide films*, Mater. Lett., 1993, **18**, p. 123.
- [38] Delahoy, A.E. und M. Cherny, *Deposition Schemes for Low Cost Transparent Conductors for Photovoltaics*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1996, **426**, p. 467-477.
- [39] Hayamizu, S., H. Tabata, H. Tanaka und T. Kawai, *Preparation of crystallized zinc oxide films on amorphous glass substrates by pulsed laser deposition*, J. Appl. Phys., 1996, **80**(2), p. 787-791.
- [40] Hu, J. und R.G. Gordon, *Textured aluminium-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition*, J. Appl. Phys., 1992, **71**(2), p. 880-890.
- [41] Tang, W. und D.C. Cameron, *Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process*, Thin Solid Films, 1994, **238**, p. 83-87.
- [42] Gasparro, G., D. Ganz, J. Puetz und M.A. Aegerter, *Multilayer SnO₂:Sb transparent electronic conducting coatings made by the sol-gel process*, in *International Conference on Glass (ICG)*, 1998, San Francisco.

- [43] Kaneko, H. und K. Miyake, *Physical properties of antimony-doped tin oxide thick films*, Journal of Applied Physics, 1982, **53**(5), p. 3629-3633.
- [44] Agashe, C., Takwale, M.G., Marathe, B.R., Bhide, V.G., *Structural Properties of SnO₂:F Films Deposited by Spray Pyrolysis*, Solar Energy Materials, 1988, **17**, p. 99-117
- [45] Bel Hadj Tahar, R., T. Ban, Y. Ohya und Y. Takahashi, *Effect of processing parameters on physical properties of cadmium stannate thin films prepared by a dip-coating technique*, J. Am. Ceram. Soc., 2001, **84**(1), p. 85-91.
- [46] Ryabova, L.A., V.S. Salun und I.A. Serbinov, *Transparent Conductive Films of In₂O₃:Sn prepared by the Pyrolysis Method*, Thin Solid Films, 1982, **92**, p. 327.
- [47] Frank, G., E. Kauer und H. Köstlin, *Transparent Heat-Reflecting Coatings Based on Highly Doped Semiconductors*, Thin Solid Films, 1981, **77**, p. 107-117.
- [48] Deschanvres, J.L., B. Bochu und J.C. Joubert, *Deposition conditions for the growth of textured ZnO thin films by aerosol CVD process*, J. Phys. IV, 1993, **3** (C3, Proceedings of the Ninth European Conference on Chemical Vapour Deposition, 1993), p. 485-91.
- [49] O'Brien, P., T. Saeed und J. Knowles, *Speciation and the nature of ZnO thin films from chemical bath deposition*, J. Mater. Chem., 1996, **6**(7), p. 1135-1139.
- [50] Klein, L.C., *Sol-Gel Coatings*, in *Thin Film Processes II*, 1991, Academic Press.
- [51] Rahaman, M.N., *Ceramic processing and sintering*, Materials engineering. Vol. 10, 1995, New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, Inc. 770.
- [52] Scriven, L.E., *Physics and Application of Dip Coating and Spin Coating*, in *MRS Symposium Proceedings*, C.J. Brinker, D.E. Clark und D.R. Ulrich, Ed., 1988, Materials Research Society, p. 717-729.
- [53] Bange, K., O. Anderson, C. Ottermann, B. O. A. Messinger, A. Temmink, R. Feile und S. Metten, *Abschlußbericht BMFT-Projekt 13 N 5476*, 1991, Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT): Bonn.
- [54] Brinker, C.J., A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye und C.S. Ashley, *Review of sol-gel thin film formation*, J. Non-Cryst. Solids, 1992, **147&148**, p. 424-436.
- [55] Schunk, P.R., A.J. Hurd und C.J. Brinker, *Free-Meniscus Coating Processes*, in *Liquid Film Coating*, S.F. Kistler und P.M. Schweizer, Ed., 1997, Chapman & Hall: London.
- [56] Rabinovich, E.M., D.W. Johnson, J.J. MacChesney und E.M. Vogel, *Preparation of High-Silica Glasses from Colloidal Gels: I, Preparation for Sintering and Properties of Sintered Glasses*, J. Am. Ceram. Soc., 1983, **66**, p. 683.

- [57] Scherer, G.W., *Effect of drying on properties of silica gel*, J. Non-Crystall. Sol., 1997, **215**, p. 155-168.
- [58] Ganz, D., *Herstellung transparenter, leitfähiger antimon-dotierter Zimndioxid-Schichten nach dem Sol-Gel-Prozeß mittels CO₂-Laserstrahlung*, Dissertation, 1998, Universität des Saarlandes, Technische Fakultät, Saarbrücken. 214 Seiten.
- [59] Scherer, G.W., *Sintering of Sol-Gel Films*, J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997, **8**, p. 353-363.
- [60] Redmond, G., D. Fitzmaurice und M. Graetzel, *Visible Light Sensitation by cis-Bis(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) of a Transparent Nanocrystalline ZnO Film Prepared by Sol-Gel Techniques*, Chem. Mater., 1994, **6**, p. 686-691.
- [61] Spanhel, L. und M.A. Anderson, *Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantized Aggregation Gelation, and Crystall Growth in Concentrated ZnO Colloids*, J. Am. Chem. Soc., 1991, **113**, p. 2826-2833.
- [62] Redmond, G., A. O'Keefe, C. Burgess, C. MacHale und D. Fitzmaurice, *Spectroscopic Determination of the Flatband Potential of Transparent Nanocrystalline ZnO Films*, J. Phys. Chem., 1993, **97**, p. 11081-11086.
- [63] Iwasaki, M., Y. Inubishi und S. Ito, *New Route to prepare ultrafine ZnO particles and its reaction mechanism*, J.Mater. Sci. Lett., 1997, **10**, p. 1503-1505.
- [64] Mahamuni, S., B.S. Bendre, V.J. Leppert, C.A. Smith, D. Cooke, S.H. Risbud und H.W.H. Lee, *ZnO nanoparticles embedded in polymeric matrices*, NanoStruct. Mater., 1996, **7**(6), p. 659-666.
- [65] Takahashi, Y., M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura und Y. Ohya, *Photoconductivity of Ultrathin Zinc Oxide Films*, Jpn. J. Appl. Phys., 1994, **33**, p. 6611-6615.
- [66] Tsuchiya, T., T. Emoto und T. Sei, *Preparation and properties of transparent conductive thin films by the sol-gel process*, J. Non-Cryst. Sol., 1994, **178**, p. 327-332.
- [67] Isago, T., S. Sonobe, T. Ohkawa und H. Sunayama, *Preparation of transparent and conductive ZnO thin films by applying a solution of zinc alkoxide*, J. Ceram. Soc. Jpn, 1996, **104**(11), p. 1052-1055.
- [68] Ohya, Y., H. Saiki und Y. Takahashi, *Preparation of transparent, electrically conducting ZnO film from zinc acetate and alkoxide*, J. Mater. Sci., 1994, **29**(15), p. 4099-4103.
- [69] Ohya, Y., H. Saiki, T. Tanaka und Y. Takahashi, *Microstructure of TiO₂ and ZnO Films Fabricated by the Sol-Gel Method*, J. Am. Ceram. Soc., 1996, **79**(4), p. 825-830.

- [70] Kamalasanan, M.N. und S. Chandra, *Sol-gel synthesis of ZnO thin films*, Thin Solid Films, 1996, **288**(1-2), p. 112-115.
- [71] Nishio, K., S. Miyake, T. Sei, Y. Watanabe und T. Tsuchiya, *Preparation of highly oriented thin film exhibiting transparent conduction by the sol-gel process*, J. Mater. Sci., 1996, **31**, p. 3651-3656.
- [72] Choi, Y.S., C.G. Lee und S.M. Cho, *Transparent conducting Zn_xCd_{1-x}O thin films prepared by the sol-gel process*, Thin Solid Films, 1996, **289**(1-2), p. 153-158.
- [73] Ohyama, M., H. Kozuka, T. Yoko und S. Sakka, *Preparation of ZnO films with preferential orientation by sol-gel method*, J. Ceram. Soc. Jpn., 1996, **104**(April), p. 296-300.
- [74] Ohyama, M., H. Kozuka und T. Yoko, *Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution*, Thin Solid Films, 1997, **306**, p. 78-85.
- [75] Ohyama, M., H. Kozuka und T. Yoko, *Sol-gel preparation of transparent and conductive aluminum-doped zinc oxide films with highly preferential crystal orientation*, J. Am. Ceram. Soc., 1998, **81**(6), p. 1622-32.
- [76] Bao, D., H. Gu und A. Kuang, *Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films*, Thin Solid Films, 1998, **312**, p. 37-39.
- [77] González, A.E.J. und J.A.S. Urueta, *Optical transmittance and photoconductivity studies on ZnO:Al thin films prepared by the sol-gel technique*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1998, **52**, p. 345-353.
- [78] Fujihara, S., J. Kusakado und T. Kimura, *Fluorine doping in transparent conductive ZnO thin films by a sol-gel method using trifluoroacetic acid*, J. Mater. Sci. Lett., 1998, **17**(9), p. 781-783.
- [79] Schuler, T. und M.A. Aegerter, *Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings*, Thin Solid Films, 1999, **351**, p. 125-131.
- [80] Silva, R.F. und M.E.D. Zaniquelli, *Aluminium Doped Zinc Oxide Thin Films: Formation Process and Optical Properties*, J. Non-Cryst. Solids, 1999, **247**, p. 248-253.
- [81] Goebbert, C., G. Gasparro, T. Schuler, T. Krajewski und M.A. Aegerter, *Influence of the Layer Morphology on the Electrical Properties of Sol Gel Transparent Conducting Coatings*, J. Sol-Gel Sci. Technol., 2000, **19**, p. 435-439.
- [82] Alam, M.J. und D.C. Cameron, *Preparation and properties of transparent conductive aluminum-doped zinc oxide thin films by sol-gel process*, J. Vac. Sci. Technol. A-Vacuum Surfaces and Films, 2001, **19**(4), p. 1642-1646.

- [83] Fathollahi, V. und M.M. Amini, *Sol-gel preparation of highly oriented gallium-doped zinc oxide thin films*, Mater. Lett., 2001, **50**(4), p. 235-239.
- [84] Paul, G.K., S. Bandyopadhyay und S.K. Sen, *Transport Properties of As-Prepared Al-Doped Zinc Oxide Films Using Sol-Gel*, Physica Status Solidi A: Applied Research, 2002, **191**, p. 509-518.
- [85] Derby Neto, J.A., S.H. Pulcinelli und C.V. Santilli, *ZnO Thin Layers Prepared by the Sol-Gel Process: A New Current Limiter*, in *Electroceramics V, International Conference on Electronic Ceramics & Applications*, 1996, Arelito (Portugal).
- [86] Holleman, A.F., E. Wiberg und N. Wiberg, *Holleman-Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91-100. Auflage, 33. Edition, 1985, Berlin, New York: de Gruyter.
- [87] Göpel, W., *Chemisorption and charge transfer at ionic semiconductor surfaces: Implications in designing gas sensors*, Prog. Surf. Sci., 1985, **201**(1), p. 9-103.
- [88] MMR, *Hilfe-Funktion zum Hall- und van-der-Pauw-Messplatz*, 1996, MMR-Technologies, Inc.
- [89] Orton, J.W. und M.J. Powell, *The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors*, Rep. Prog. Phys., 1980, **43**, p. 1263-1307.
- [90] Elgun, N. und E.A. Davis, *Transport and optical properties of α -GaP prepared at different substrate temperatures*, J. Phys.: Condens. Matter, 1994, **2**, p. 779-790.
- [91] Heavens, O.S., *Measurement of Optical Constants of Thin Films*, in *Optics of thin films*, 1964, p. 193-238.
- [92] Pulker, H.K., *Characterization of optical thin films*, Appl. Optics, 1979, **18**(12), p. 1969-1977.
- [93] Kim, K.H. und J.S. Chun, *X ray studies of SnO_2 prepared by chemical vapour deposition*, Thin Solid Films, 1986, **141**, p. 287-295.
- [94] Henzler, M. und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, T.S. Physik. 1994, Stuttgart: B.G.Teubner.
- [95] Lide, D.R. ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 79th Edition 1998-1999, 1999, CRC Press: Boca Raton, Boston, London, NewYork, Washington, DC.
- [96] Sampath, S.K. und J.F. Cordaro, *Optical Properties of Zinc Aluminate, Zinc Gallate, and Zinc Aluminogallate Spinel*s, J. Am. Ceram. Soc., 1998, **81**(3), p. 649-54.
- [97] Messier, R., T. Takamori und R. Roy, *Observations on the explosive crystallization of non-crystalline Ge*, Solid State Communications, 1975, **16**, p. 311-314.

- [98] Macleod, H.A., *A Short Course in Thin Film Optical Coatings*, 2001, Tucson, AZ: Thin Film Center, Inc., 288 Seiten.
- [99] Gasparro, G., J. Pütz, D. Ganz und M.A. Aegerter, *Parameters affecting the electrical conductivity of SnO₂:Sb sol-gel coatings*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1998, **54**(1-4), p. 287-296.
- [100] Miyazaki, M., K. Sato, A. Mitsui und H. Nishimura, *Properties of Ga-doped ZnO films*, J. Non-Cryst. Solids, 1997, **218**, p. 323-328.
- [101] Aegerter, M.A., A. Reich, D. Ganz, G. Gasparro und J. Pütz, *Comparative study of SnO₂:Sb Transparent Conducting Films Produced by Various Coating and Heat Treatment Techniques*, J. Non-Cryst. Solids, 1997, **218**, p. 123-128.
- [102] Ganz, D., *Laserparameter ZnO:Al-Probe*, private Mitteilung, 1997
- [103] Takahashi, Y., S. Okada, R. Bel Hadj Tahar, K. Nakano, T. Ban und Y. Ohya, *Dip-Coating of ITO films*, J. Non-Cryst. Solids, 1997, **218**, p. 129-134.
- [104] Liu, J., E. Radlein und G.H. Frischat, *Preparation, nanostructure and properties of indium tin oxide (ITO) films on glass substrates. Part 1: Preparation and nanostructure*, Physics and Chemistry of Glasses, 1999, **40**(5), p. 277-281.
- [105] Terrier, C., J.P. Chatelon, J.A. Roger, R. Berjoan und C. Dubois, *Analysis of Antimony Doping in Tin Oxide Thin Films Obtained by the Sol-Gel Method*, J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997, **10**, p. 75-81.
- [106] Pulcinelli, S.H., C.V. Santilli, A.E. Souza, R. Bertacini und S.H. Monteiro, *Electrical and Structural Characterization of SnO₂ Dip-Coated Films Prepared by Sol-Gel*, in *Electroceramics V, International Conference on Electronic Ceramics & Applications*, 1996, Areitol (Portugal).
- [107] Gasparro, G., *Kristallitgrößen von ATO-Einfach-Beschichtungen bei verschiedenen Dotierungen für 550°C und 800°C*, private Mitteilung, 2002
- [108] Brito, G.E.S., S.J.L. Ribeiro, V. Briois, J. Dexpert-Ghys, C.V. Santilli und S.H. Pulcinelli, *Short Range Order Evolution in the Preparation of SnO₂ Based Materials*, J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997, **8**, p. 261-268.
- [109] Gouvea, D., J.A. Varela, A. Smith und J.-P. Bonnet, *Morphological characteristics of SnO₂ based powders containig manganese*, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 1996, **33**, p. 343-354.
- [110] Boulton, J.M., G. Teowee, W.M. Bommersbach und D.R. Uhlmann, *Second harmonic generation from sol-gel derived ferroelectric and piezoelectric thin films*, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 1992, **1758** (Sol-Gel Opt. II), p. 292-303.
- [111] Nishide, T. und F. Mizukami, *Orientated crystal formation in a tungsten oxide film prepared by a sol-gel process on an amorphous quartz glass substrate*, J. Mater. Sci. Lett., 1996, **15**, p. 1149-1151.

- [112] Yayamura, H., Y. Iwata und C. Matsuno, *Synthesis of Highly Oriented Zirconia Film by Sol-Gel Method*, J. Ceram. Soc. Jap., Int. Ed., 1997, **105**, p. 990-993.
- [113] Yamashita, H., T. Yoko und S. Sakka, *Preparation of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Films with Preferential Orientation by Sol-Gel Method*, J. Am. Ceram. Soc., 1991, **74**(7), p. 1668-74.
- [114] Ray, S.C., M.K. Karanjai und D. DasGupta, *Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique*, Surf. Coat. Technol., 1998, **102**, p. 73-80.
- [115] Afify, H.H., S.A. Nasser und S.E. Demian, *Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 1991, **2**(3), p. 152-6.
- [116] Lee, C., K. Lim und J. Song, *Highly textured ZnO thin films doped with indium prepared by the pyrosol method*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1996, **43**(1), p. 37-45.
- [117] Kaneko, S., T. Kosugi, Y. Kidokoro und K. Murakami, *Electrical and Optical Properties of Oriented SnO_2 Thin Films Deposited on Glass Substrates by a Spray Pyrolysis of Organo-tin Compounds*, J. Am. Ceram. Soc., 1996, **79**(10), p. 2557-2562.
- [118] Kojima, M., H. Kato und G. Mitsuru, *Optical and electrical properties of amorphous Sb-Sn-O thin films*, Philos. Mag. B, 1996, **73**(2), p. 277-288.
- [119] Haitjema, H., *Physical properties of pyrolytically sprayed tin doped indium oxide coatings*, Thin Solid Films, 1991, **205**, p. 93-100.
- [120] Park, S.-S. und J.D. Mackenzie, *The Applications of Sol-Gel Derived Tin Oxide Thin Films*, Kor. J. Ceram., 1996, **2**(1), p. 1-10.
- [121] Movchan, B.A. und A.V. Demchishin, *Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide*, Physics of Metals and Metallography, 1969, **28**, p. 93-90.
- [122] Goetzelmann, R., *REM-Aufnahme einer Ta_2O_5 -Schicht*, private Mitteilung, 1999
- [123] Takahashi, Y., H. Hayashi und Y. Ohya, *Application of Ethanolamine Method For The Preparation of Indium Oxide-Based Sols and Films*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1992, **271**, p. 401-406.
- [124] Gasparro, G., D. Ganz, J. Pütz und M.A. Aegerter, *Herstellung und Charakterisierung transparenter leitfähiger SnO_2 :Sb Sol-Gel-Schichten auf Glas*. in 71. Jahrestagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, 1997, Bayreuth.

- [125] Polley, T.A. und W.B. Carter, *Zone model for zinc oxide deposited by combustion chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, 2001, **384**, p. 177-184.
- [126] Gasparro, G., *Kolumnare Struktur in SnO₂:Sb*, private Mitteilung, 1999
- [127] Moss, T.S., *Optical Properties of Semi-Conductors*, Semi-Conductor Monographs, ed. C.A. Hogarth, 1959, London: Butterworth Scientific Publications.
- [128] Parratt, L.G., *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*, Phys. Rev., 1954, **95**(2), p. 359-369.
- [129] Gerthsen, C., H.O. Kneser und H. Vogel, *Physik: ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen*, 16. Auflage, 1989, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong: Springer.
- [130] Cerac, Inc., <http://www.cerac.com/pubs/proddata/ito.htm>.
- [131] Thornton, J.A., *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*, J. Vac. Sci. Technol., 1974, **11**(4), p. 666-670.
- [132] Thornton, J.A., *High Rate Thick Film Growth*, Ann.Rev.Mater.Sci., 1977, **7**, p. 239-60.
- [133] Kluth, O., G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agashe, J. Müller und B. Rech, *Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour*, in Proceedings of the 4th International Conference on Coatings on Glass (4th ICCG), 2002, Braunschweig, Germany, p. 299-306.
- [134] Behringer, U., *Vakuumbeschichtung 4: Anwendungen*, in Vakuumbeschichtung, Bd4, ed. G. Kienel, 1993, VDI-Verlag GmbH: Düsseldorf.
- [135] Messier, R., A.P. Giri und R.A. Roy, *Revised structure zone model for thin physical structure*, J. Vac. Sci. Technol. A, 1984, **2**(2), p. 500-503.
- [136] Kelly, P.-J. und R.D. Arnell, *Development of a novel structure zone model relating to the closed-field unbalanced magnetron sputtering system*, J. Vac. Sci. Technol. A, 1998, **16**(5), p. 2858-2869.
- [137] Jander, G. und Blasius E., *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 1995, Stuttgart: Hirzel.

Publikationen im Rahmen der vorliegenden Arbeit

Schuler, T. und M.A. Aegerter, *Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings*, Thin Solid Films, 1999, **351**, p. 125-131.

Goebbert, C., G. Gasparro, T. Schuler, T. Krajewski und M.A. Aegerter, *Influence of the Layer Morphology on the Electrical Properties of Sol Gel Transparent Conducting Coatings*, J. Sol-Gel Sci. Technol., 2000, **19**, p. 435-439.

Schuler, T. und M.A. Aegerter, *A microstructural zone model for the morphology of sol-gel coatings*, mündliche Präsentation Nr. 302 auf dem XII International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, 24-29. August 2003, Sydney, Australien, Veröffentlichung geplant in J. Sol-Gel Sci. Technol.