

**Charakterisierung der Eigenschaften
dünner elektrisch leitender
und transparenter Schichten
aus
ZINNOXID**

**im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit in Solarzellen und
optoelektronischen Bauelementen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
an der

Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der

Universität Wien

Autor: Günter Wind

Juli 1990

KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Herstellung und Charakterisierung von Zinnoxid-Schichten. Diese wurden durch reaktives Aufdampfen von Zinn in einer genau definierten Sauerstoffatmosphäre auf dem Substrat abgeschieden und einer kontrollierten thermischen Nachbehandlung in Sauerstoff unterzogen. Die Charakterisierung ihrer Eigenschaften erfolgte im Hinblick auf deren Anwendungsmöglichkeiten in Solarzellen und optoelektronischen Bauteilen. Für diese Anwendungen wird von den Schichten eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit und eine hohe Transparenz im sichtbaren und nahen UV-Bereich gefordert. Unter den verschiedenen Modifikationen der reaktiv aufgedampften Zinnoxid-Schichten zeigen die amorphen SnO₂-Schichten mit einer Leitfähigkeit bis $292 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ die in dieser Hinsicht günstigsten Eigenschaften und bilden daher den Schwerpunkt dieser Arbeit.

Transmissions- und Reflexionsmessungen werden zur Bestimmung des Brechungsindex, des Extinktionskoeffizienten und der Schichtdicke herangezogen. Daraus wird in weiterer Folge die Größe der Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband (typische Werte um 4,2 eV) bestimmt. Leitfähigkeits- und Hallmessungen dienen zur Bestimmung der freien Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird eingesetzt, um die Struktur und die Topographie der Schichten zu analysieren.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen Rückschlüsse auf das Schichtwachstum während des reaktiven Aufdampfens und auf die Prozesse während der thermischen Nachbehandlung zu.

Die Struktur der amorphen Zinnoxidschichten wird als eine amorphe Struktur mit einer kristallinen Restordnung gedeutet. Mit Hilfe eines Konkurrenzmodells wird versucht, das Zustandekommen dieser besonderen Struktur zu erklären. Die für amorphe Halbleiter ungewöhnlich hohe Beweglichkeit der freien Elektronen (um $12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) wird auf diese Struktur zurückgeführt. Die Generierung der freien Ladungsträger erfolgt durch O-Leerstellen. Wie der Vergleich der diversen Untersuchungen zeigt, vergrößert sich mit zunehmendem Sauerstoffdefizit die freie Ladungsträgerkonzentration und geringfügig auch die Brechzahl, während die Energielücke sich geringfügig verkleinert.

Bedingt durch den flachen Verlauf des Absorptionskoeffizienten für Photonenenergiewerte, die im Bereich des Bandabstandes liegen, sind die etwa 125 nm dicken amorphen SnO₂-Schichten über 4,3 eV (nahes UV-Licht) besser transparent als chemisch abgeschiedene polykristalline SnO₂-Schichten oder andere in sichtbaren Bereich transparente Halbleiter.

Physical Properties of Reactive Evaporated Tin-Oxide-Films in Regard to Its Applicability in Solar Cells and Optoelectronic Devices

125 nm thick tin oxide films were deposited on heated substrates (mostly 325°C) by vaporizing metallic tin (99.9995%) in a well-defined oxygen atmosphere. The most interesting properties are high electrical conductivity and high transparency in the visible and near UV-range of the spectrum. The as-deposited films showed a poor electrical conductivity, but the tin dioxide films became high conductive during a controlled in-situ post-annealing process in oxygen. Among various modifications of tin oxides the amorphous tin dioxide films ($a\text{-SnO}_{2-x}$) showed the most favourable properties in this regard, so we concentrated most of our work on characterising these films.

We carried out measurements of transparency and reflection to determine the refractive index, the extinction coefficient, the exact thickness of the films and the band gap between valence and conduction bands (typical value: 4.2 eV). We used Hall measurements to determine the free electron concentration and the electron mobility in the films. Transmission electron microscopy was used to analyse structure and topographies of the films.

We used the results of these investigations to discuss the growth of the films, the post annealing process, the electron transport mechanisms and the connections between stoichiometry of $a\text{-SnO}_{2-x}$ and the physical properties.

We found out that the $a\text{-SnO}_{2-x}$ -structure is amorphous which has a reminder of the crystalline order extending the short range order in specific directions. We explained the formation of this structure by model of competition between the two crystalline phases of SnO and SnO₂. This special structure enables an electron mobility of 25 cm²/Vs being much higher than in other amorphous semiconductors,

Excellent smoothness, low preparation temperatures, high conductivity (up to 292 Ω⁻¹cm⁻¹) and high optical transparency make the $a\text{-SnO}_{2-x}$ films best suited for quite a number of applications in optoelectronic devices.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 1 Einleitung..... | 5 |
| 2 Synthese und Eigenschaften von Zinnoxid..... | 7 |
| 2.1 Herstellung von Zinndioxidschichten..... | 7 |
| 2.2 Eigenschaften von Zinnoxiden..... | 8 |
| 2.2.1 Einkristalle aus Zinndioxid | 8 |
| 2.2.2 Dünne Schichten aus Zinndioxid..... | 9 |
| 2.2.3 Zinnmonoxid..... | 10 |
| 3 Präparation der Zinnoxidschichten..... | 11 |
| 3.1 Auswahl und Vorbereitung der Substrate | 11 |
| 3.2 Beschreibung des Aufdampfverfahrens..... | 12 |
| 3.3 Nicht-reaktive Aufdampfverfahren | 15 |
| 3.4 Reaktives Aufdampfen von Zinn in Sauerstoff | 18 |
| 4 Bestimmung wichtiger Materialparameter | 23 |
| 4.1 Transmissions- und Reflexionsmessungen..... | 23 |
| 4.1.1 Das optische Verhalten von Schichtsystemen | 24 |
| 4.1.2 Bestimmung der Brechzahl und der Extinktion des Substrates | 30 |
| 4.1.3 Bestimmung der Brechzahl, Extinktion und der Schichtdicke der Zinnoxidschichten.. | 31 |
| 4.1.4 Fehlerabschätzung | 33 |
| 4.2 Bestimmung der Dichte der Schichten..... | 35 |
| 4.3 Bestimmung der Energielücke..... | 36 |
| 4.4 Leitfähigkeits- und Hallmessungen..... | 37 |
| 5 Struktur und Morphologie der Zinnoxidschichten..... | 42 |
| 5.1 TEM-Untersuchungen | 42 |
| 5.2 Ergebnisse | 45 |
| 6 Diskussion des Schichtwachstums..... | 57 |
| 6.1 Diskussion des Reaktionsmechanismus während des reaktiven Aufdampfens..... | 57 |
| 6.2 Entstehung der amorphen Phasen: das Konkurrenzmodell | 60 |
| 6.3 Diskussion der thermischen Nachbehandlung der Zinndioxidschichten in Sauerstoff | 63 |
| 7 Optische und elektrische Eigenschaften der SnO ₂ -Schichten | 71 |
| 7.1 Einfluss der Herstellungsparameter auf die elektrischen Schichteigenschaften..... | 71 |
| 7.2 Diskussion der optischen Eigenschaften | 74 |
| 7.3 Diskussion der freien Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit | 80 |
| 7.4 Der Einfluss von Wasserdampf und anderer Stoffe auf die elektrische Leitfähigkeit von Zinndioxid..... | 83 |
| 7.5 Anwendungsmöglichkeiten von α-SnO ₂ -Schichten | 84 |
| 8 Zusammenfassung | 85 |

1 Einleitung

Zinnoxid (SnO_2) kommt in mehr oder weniger reiner Form in der Natur als Mineral Cassiterit (Zinnstein) vor. An Proben aus Cassiterit wurden auch seine halbleitenden Eigenschaften entdeckt. Seit über 40 Jahren werden transparente leitende Schichten aus SnO_2 synthetisch hergestellt [1]. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Schichten sind recht vielfältig. Als wärmereflektierende Schichten werden sie in Sonnenkollektoren [2,3], auf Fensterscheiben [4] und in Na-Dampflampen [5,6] verwendet. Ward [7] berichtet vom Einsatz als Widerstandsheizkörper zur Enteisung von Fensterscheiben bei Flugzeugen. Vielfach dienen Zinndioxidschichten als transparente Elektroden in der Elektrochemie und Elektrotechnik. Die elektrische Leitfähigkeit von Zinndioxid kann durch verschiedene Gase reversibel beeinflusst werden. In einem immer stärker werdenden Ausmaß wird dies zur Herstellung von Gasdetektoren verwendet. Durch verschiedene Herstellungsmethoden und Dotierstoffe kann Zinndioxid für eine bestimmte Gasart sensibilisiert werden. So wurde von Gasdetektoren für CO , CO_2 [8]; für $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oder $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ berichtet [9]. Jüngst wurde auch von integrierten Gassensoren [10] in Verbindung mit einem mikrocomputergesteuerten Ventil [11] hergestellt, welche auf Kohlenwasserstoffe und Stadtgas ansprechen.

Seit den 70-iger Jahren wird Zinndioxid zur Herstellung von Solarzellen erforscht. So wurde Zinndioxid in CdS-Solarzellen als Frontelektrode verwendet. In zahlreichen Forschungsarbeiten wird Zinndioxid in Kombination mit anderen Halbleitern zur Solarzellenherstellung (sog. Heteroübergänge) untersucht: z.B. SnO_2/Si [12, 13, 14], SnO_2/InP [15]. Besonders attraktiv ist der Einsatz von Zinndioxid zur Herstellung von materialsparenden Dünnschicht-Solarzellen (Dicke $< 5 \mu\text{m}$), wie z.B. $\text{SnO}_2/\text{a-Si}$ [16] und $\text{SnO}_2/\text{a-SiC}$ [17].

Zinndioxid gehört zur Gruppe der TCO-Halbleiter (transparent conductive oxides -übersetzt: transparente elektrisch leitende Oxide). Die charakteristische Eigenschaft dieser Halbleiter (z.B. SnO_2 , ITO, In_2O_3 , Cd_2SnO_4 , ZnO) ist eine Bandlücke von mehr als 3 eV und eine hohe Konzentration an freien Ladungsträgern. Solche Halbleiterschichten sind daher elektrisch leitend und für den größten Teil des Sonnenspektrums transparent. Die Photonen des Sonnenlichtes können nahezu ohne Absorptionsverluste durch die als Frontelektrode verwendete TCO-Schicht in die aktive Zone einer SnO_2 /Halbleiter-Solarzelle eindringen.

Um die Herstellungskosten von Solarzellen zu senken, möchte man weniger reines und dadurch auch billigeres Silizium oder dünne amorphe Schichten aus Silizium a-Si bzw. Siliziumkarbid a-SiC einsetzen. Bei der Verwendung dieser Materialien muss aber beachtet werden, dass die bei der Herstellung der Solarzellen auftretenden Temperaturen unter 500°C liegen. In dieser Hinsicht sind dünne SnO_2 -Schichten mit einer Herstellungstemperatur um und unter 400°C bestens geeignet.

Eine weitere günstige Eigenschaft von Zinndioxid ist sein Brechungsindex nahe 2, weshalb die Zinndioxidelektrode in Solarzellen gleichzeitig auch als reflexmindernde Schicht geeignet ist.

Aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration von dotierten Zinndioxidschichten tritt eine Plasmareflexion im IR-Bereich auf. Dieses IR-Licht kann in einer Solarzelle nicht in elektrische Energie umgewandelt werden, sondern bewirkt lediglich eine thermische Aufheizung der Solarzelle, welche den Wirkungsgrad herabsetzen kann. In Laborversuchen wurden bei SnO_2/Si -Systemen ein Wirkungsgrad von 12,5% [13] bei SnO_2/InP -Systemen [15] über 14% erreicht. Die Firma TDK-SEL publizierte einen Wirkungsgrad von 11,6% für Metall/a-Si/a-SiC/ SnO_2 /ITO/Glas-Solarzellen. Auch Sanyo nannte einen ebenso hohen Wert [18]. Es zeigte sich, dass a-SiC:H/a-Si:H-Solarzellen auf SnO_2 eine höhere Leerlaufspannung aufweisen als solche auf ITO [19].

Nun zum Inhalt der vorliegenden Arbeit: Bei den genannten Anwendungsbeispielen spielt ein hohes optisches Transmissionsvermögen und eine hohe elektrische Leitfähigkeit der Schichten eine entscheidende Rolle. Ziel der Arbeit ist daher eine genaue Charakterisierung der elektrischen und optischen Eigenschaften von SnO_2 . Kapitel 2 gibt einen Überblick über die Eigenschaften und gebräuchlichen Herstellungsverfahren von Zinnoxid schichten. Im darauf folgenden Kapitel wird die Probenpräparation beschrieben. Es wurden verschiedene Varianten zur Herstellung aufgedampfter

Schichten erprobt, wobei sich herausstellte, dass sich das reaktive Aufdampfverfahren bestens für die Herstellung amorpher Zinndioxidschichten mit hoher elektrischer Leitfähigkeit bei gleichzeitig hohem Transmissionsvermögen eignet. Amorphe Zinndioxidschichten sind bisher kaum einer eingehenderen Untersuchung unterzogen worden. Daher liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit in der Untersuchung der amorphen Zinndioxid-Schichten. Im Kapitel 2 werden die optischen und elektrischen Messverfahren vorgestellt, welche für die Charakterisierung der hergestellten Schichten verwendet wurden. Transmissions- und Reflexionsmessungen wurden zur Bestimmung des Brechungsindex, des Extinktionskoeffizienten und der Schichtdicke herangezogen. Daraus lässt sich in weiterer Folge die Größe der Energielücke bestimmen. Leitfähigkeits- und Hallmessungen dienen zur Bestimmung der freien Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde eingesetzt, um - wie in Kapitel 5 beschrieben - die Struktur und die Topographie der Schichten zu analysieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen - wie im Kapitel 6 beschrieben - Rückschlüsse auf die Prozesse während des reaktiven Aufdampfens und auf das Schichtwachstum zu. Mit Hilfe eines Konkurrenzmodells wird versucht, den Zusammenhang zwischen Kristallinität der Schichten und ihren Herstellungsparametern zu erklären. Im Kapitel 7 werden die elektrischen und optischen Eigenschaften der Zinndioxidschichten in Hinblick auf ihre Verwendungsmöglichkeiten diskutiert. Es werden die Messergebnisse auch mit publizierten Ergebnissen verglichen, um die Zusammenhänge zwischen Schichtaufbau, Herstellungsbedingungen und den optischen und elektrischen Parametern zu deuten.

2 Synthese und Eigenschaften von Zinnoxid

In dieser Arbeit wird Zinnoxid als Sammelname für Zinnmonoxid SnO und Zinndioxid SnO₂ verwendet.

2.1 Herstellung von Zinndioxidschichten

Die Herstellung dünner elektrisch leitender und transparenter Schichten wurde erstmals 1942 von McMaster patentiert [20,21]. Seither wurden zahlreiche Verfahren ausgearbeitet. Zuerst wurden diese mehr und mehr technisch verfeinert und angewandt, ehe sie wissenschaftlich untersucht wurden. Im Folgenden werden die wichtigsten Verfahren zur Herstellung dünner Zinndioxid-Schichten kurz vorgestellt.

Bei chemischen Verfahren werden Sn- Verbindungen auf 250 °C bis 700 °C heiße Substrate transportiert, wo sie mit Wasserdampf (Hydrolyse) oder Sauerstoff (Pyrolyse) zu Zinndioxid reagieren. Auf diesen Reaktionen basieren mehrere technische Verfahren. Beim technisch sehr einfachen und billigen Sprühverfahren wird zumeist SnCl₄ in Lösungsmitteln wie Alkohol, Wasser, Esterverbindungen [22,23,24] aufgelöst, und mittels einer Sprüh Vorrichtung auf die heißen Substrate transportiert, wo das Lösungsmittel verdampft und anschließend die Reaktion zu SnO₂ abläuft. Durch Zusätze von Sb-Chloriden bzw. HF, NF₃ kann die Leitfähigkeit der Schichten deutlich verbessert werden. Das CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition: Chemische Abscheidung aus der Gasphase) ist eine Verfeinerung des Sprüh Verfahrens. Während beim Sprühverfahren die Chemikalien in Form von kleinen Flüssigkeitstropfen auf das Substrat transportiert werden, werden beim CVD-Verfahren die Chemikalien in der Gasphase transportiert und die SnO₂-Schichten aus der Gasphase auf dem heißen Substrat abgeschieden. Dadurch lässt sich das Wachstum der Schichten besser kontrollieren. Mit den genannten Verfahren lassen sich polykristalline SnO₂ Schichten mit einer Leitfähigkeit bis zu $3,3 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ herstellen. Eine genaue Untersuchung dieser Verfahren wurde von Schmitte [24] durchgeführt. Jüngst wurden SnO₂-Schichten auch mit der paste- painting- Technik, dem Auftragen von Pasten aus Zinnverbindungen auf erhitzten Substraten, hergestellt [25].

Von den physikalischen Herstellungsverfahren werden Sputtern und diverse Varianten von Aufdampfverfahren verwendet. Beim Sputtern werden während einer Glimmentladung aus dem Kathodenmaterial (Target) Sn- bzw. SnO₂-Teilchen herausgeschlagen, welche dann auf dem gegenüberliegenden Substrat kondensieren. Diese Glimmentladung kann nicht-reaktiv in einer Argonatmosphäre oder reaktiv in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt werden. Sputtern erlaubt eine gute Kontrolle der Aufwachsrate und Gaszusammensetzung im Reaktionsraum. Daher sind die elektrischen Eigenschaften der Schichten gut reproduzierbar [26]. Durch Zerstäuben eines Sn-Sb-Targets lassen sich dotierte Schichten herstellen [27]. Der Vorteil des Sputterns ist eine niedrige Substrattemperatur um bzw. unter 300 °C. Allerdings müssen die Proben meist einer thermischen Nachbehandlung bzw. wegen der Disproportionierung von SnO₂ einer nachträglichen Oxidation unterzogen werden. Ein gravierender Nachteil des Sputterns ist der hohe Energieeinsatz, wodurch dieses Verfahren zur Herstellung großflächiger Schichten vermieden wird.

Beim Herstellen aufgedampfter SnO₂ Schichten wird Sn bzw. SnO₂ [28,29] im Hochvakuum (nicht reaktiv) oder in einer genau definierten Sauerstoffatmosphäre (reaktives Aufdampfen) verdampft. Der Dampf kondensiert auf einem wahlweise kalten oder geheizten Substrat. Im Vergleich zum Sputtern ist der notwendige Energieeinsatz recht niedrig. Die gute Kontrollierbarkeit der Komponenten in der Aufdampfatmosfera gewährleistet die Herstellung von Schichten mit reproduzierbaren Eigenschaften. Aus diesen Gründen wurden die Proben für diese Arbeit nach diesem Verfahren hergestellt.

2.2 Eigenschaften von Zinnoxiden

Im folgenden wird auf jene Eigenschaften von Zinndioxid und Zinnmonoxid eingegangen, welche im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Vergleichsmaterial bzw. als Diskussionsgrundlage benötigt werden. Eine umfassendere Zusammenstellung über Herstellungsmethoden und Eigenschaften von Einkristallen und Schichten aus Zinndioxid wurde von Jarzebsky erstellt [30,31,32].

2.2.1 Einkristalle aus Zinndioxid

SnO_2 kristallisiert wie die Oxide anderer Elemente aus der 4. Hauptgruppe (GeO_2 , PbO_2) in der Rutilstruktur (). Das Gitter bildet ein tetragonales Kristallsystem mit der Raumgruppe D_{4h}^{14} [33].

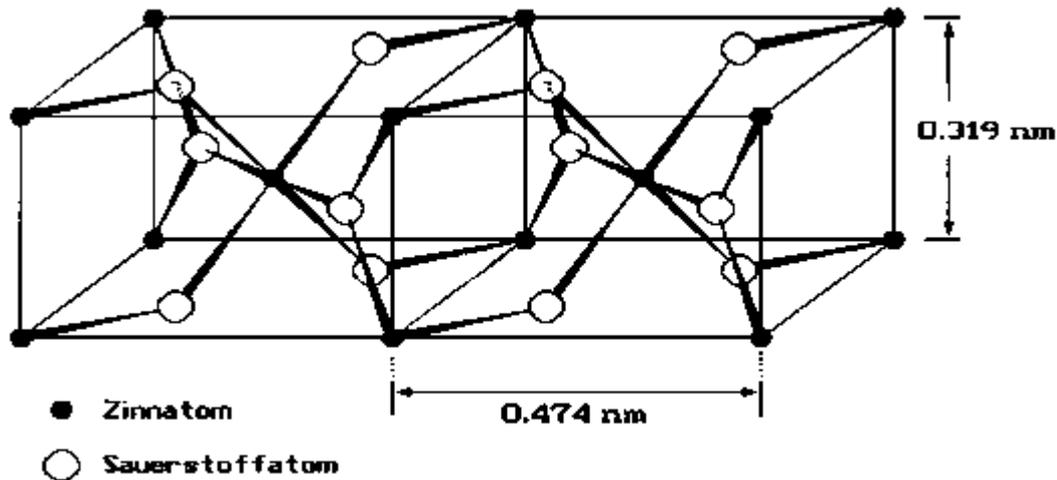


Abbildung 2-1: Die tetragonale Rutilstruktur von SnO_2

Die Einheitszelle enthält zwei Moleküle SnO_2 . Die Zinn-Atome sind oktaedrisch von den Sauerstoff-Atomen umgeben. Jedes Sauerstoff-Atom hat drei Zinn-Atome als Nachbarn, welche sich an den Ecken eines gleichseitigen Dreieckes befinden

Die Koordinaten der Atome sind [34]:

$$\text{Sn: } (0|0|0) \quad \left(\frac{1}{2} \mid \frac{1}{2} \mid \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{O: } \pm(x|x|0); \quad \pm\left(\frac{1}{2} - x \mid \frac{1}{2} + x \mid \frac{1}{2}\right) \quad \text{wobei } x = 0,307$$

mit den Gitterkonstanten $a = 0,474 \text{ nm}$ und $c = 0,19 \text{ nm}$, $c/a = 0,673$

Der Abstand zweier benachbarter Zinn und Sauerstoff-Teilchen $d(\text{Sn} - \text{O}) = 0,206 \text{ nm}$ stimmt recht gut mit der Summe der Ionenradien $r_{\text{Sn}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 0,071 \text{ nm} + 0,140 \text{ nm} = 0,211 \text{ nm}$ überein, wie es bei stark polaren Bindungen typisch ist [35].

Bandstrukturberechnungen [36] ergeben ein breites Leitungsbandminimum, das im Wesentlichen von einem Sn s-Zustand gebildet wird. Der direkte Bandabstand ist wegen der Anisotropie des Kristallgitters richtungsabhängig und beträgt $3,6 \text{ eV}$ senkrecht und $3,9 \text{ eV}$ parallel zur c-Achse (experimentelle Werte) [37,38,39]. Beide Bandabstände werden mit steigender Temperatur in einem Temperaturbereich von 100 K bis 600 K linear kleiner [40]. Summitt et al. [41] geben den indirekten Bandabstand mit $3,7 \text{ eV}$ senkrecht und $3,4 \text{ eV}$ parallel zur c-Achse an. Reddaway und Wright [42] bestimmten zusätzlich noch einen weiteren indirekten Bandabstand bei $2,55 \text{ eV}$ senkrecht und $2,45 \text{ eV}$ parallel zur c-Achse, der nur sehr schwache Absorption verursacht. Die elektrische Leitfähigkeit des nicht absichtlich dotierten Materials wird durch freie Elektronen in einer Konzentration von 10^{15} cm^{-3} bis 10^{17} cm^{-3} verursacht, welche durch eingebaute Punktdefekte, vermutlich Sauerstoffleerstellen, gebildet werden [43,44]. Die freie Elektronenkonzentration kann durch Tempern in reduzierender bzw. oxidierender Atmosphäre erhöht bzw. erniedrigt werden. Durch Dotieren mit Antimon oder Fluor kann die freie Elektronenkonzentration noch bis etwa 10^{19} cm^{-3} erhöht werden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit in Einkristallen mit hoher Ladungsträgerkonzentration liegt bei 300 K deutlich über $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; besonders reine

störstellenarme Einkristalle haben eine Beweglichkeit von $260\text{cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur und $8800\text{cm}^2/\text{Vs}$ bei 77 K [45]. Eine Anisotropie der Leitfähigkeit und der Ladungsträgerbeweglichkeit aufgrund der tetragonalen Struktur ist nur sehr schwach ausgeprägt und wurde daher in obigen Angaben vernachlässigt. Button und Fonstad [46] bestimmten die effektive Masse durch Mikrowellen-Zyctron-Resonanz-Experimente. Die bestimmten Tensorkomponenten der effektiven Masse der Elektronen betragen $m^* = 0,299m_0$ senkrecht und $m^* = 0,234m_0$ parallel zur c-Achse.

Weitere physikalische Eigenschaften von SnO_2 :

Molmasse: 150.7g

Schmelzpunkt: über 1730°C unter erhöhtem Sauerstoffdruck

Sublimationspunkt: 1660°C in 1 bar N_2
1730°C in 1 bar O_2

Gitterenergie: 11.87MJ/mol

Dichte: $7\text{g}/\text{cm}^3$

thermischer Ausdehnungskoeffizient: $5.71 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ || c-Achse
(zwischen 20°C und 800°C) $5.06 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ \perp c-Achse

statische Dielektrizitätskonstante: 10 || c-Achse
(bei Raumtemperatur) 14 \perp c-Achse

2.2.2 Dünne Schichten aus Zinndioxid

Die durch Hydrolyse oder Pyrolyse hergestellten Schichten aus Zinndioxid haben meist eine polykristalline Struktur. Durch Dotieren mit Sb oder F lassen sich Ladungsträgerkonzentrationen bis zu $7 \cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$ erzielen. Mit einer Ladungsträgerbeweglichkeit bis zu $36\text{cm}^2/\text{Vs}$ ergibt sich eine elektrische Leitfähigkeit bis $3 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [22,44]. Die Ladungsträgerbeweglichkeit in gesprühten polykristallinen Schichten wird durch Streuung an eingebauten geladenen Störstellen und durch Streuung an Korngrenzen begrenzt. Die an undotierten und F- dotierten Schichten gemessene effektive Masse liegt bei $0,3m_0$ bis $0,35m_0$, bei Sb- dotierten Schichten liegt die effektive Masse je nach Dotierung zwischen $0,17m_0$ und $0,29m_0$ [23]. Der direkte optische Bandabstand liegt um 4,3 eV, der indirekte Bandabstand bei etwa 2,7eV [44]. Der optische direkte Bandabstand hoch dotierter Schichten ist aufgrund des Moss-Berstein-Effekts größer als jener in undotierten Schichten [23].

Jousse et al. [47] stellten mit Hilfe des Sprühverfahrens auch amorphe Zinndioxidschichten her und unterzogen diese einer eingehenderen Untersuchung: Diese Schichten zeichnen sich durch eine beachtlich glatte Oberfläche gegenüber polykristallinen Schichten aus. Die elektrische Leitfähigkeit erreicht Werte bis $130 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, die Ladungsträgerkonzentration bis $3 \cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$ und die Beweglichkeit bis $2,5\text{cm}^2/\text{Vs}$. Das Transmissionsvermögen der amorphen Schichten ist im sichtbaren Bereich des Spektrums vergleichbar mit dem der polykristallinen Schichten (um 80%), Im UV- nahen und im UV-Bereich ist die Transmission deutlich niedriger. Die niedrige Ladungsträgerbeweglichkeit und die verminderte Transmission dieser Schichten sind auf den hohen Gehalt an Verunreinigungen zurückzuführen, die wegen der notwendigen niedrigen Substrattemperaturen infolge unvollständig ablaufender Reaktion in der Schicht zurückbleiben.

Tabelle 2-1: Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften von SnO_2

| Struktur | direkter/indir. opt. Bandabstand [eV] | Ladungsträgerkonz. [10^{20}cm^{-3}] | Beweglichkeit [cm^2/Vs] | Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] |
|----------------------|---|--|---|---|
| Einkrist. | 3.6/3.5(2.6) \perp c 3.9/3.6(2.5) c | ≤ 1 | 150 – 260 bei 270 K 8800 bei 77 K | ≤ 100 |
| polykrist. Schichten | 4.2/2.7 4.3 (Moss-Berst.) | ≤ 7 | ≤ 36 | ≤ 3000 |

| | | | | |
|------------------------------|-----------------------------------|----------|------------|------------|
| amorphe Schichten (gesprüht) | schlechter transp. als polykrist. | ≤ 3 | ≤ 2.5 | ≤ 130 |
|------------------------------|-----------------------------------|----------|------------|------------|

2.2.3 Zinnmonoxid

Da in dieser Arbeit auch Zinnmonoxidschichten hergestellt und untersucht wurden, sollen die wichtigsten Eigenschaften dieses Materials erwähnt werden. Zinnmonoxid ist im Gegensatz zu Zinndioxid ein schlechter elektrischer Leiter. Die spezifische Leitfähigkeit von Zinnmonoxid ist kleiner als $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Der Bandabstand ist deutlich kleiner als jener von Zinndioxid und liegt zwischen 2,8 eV und 3 eV. Ebenso wie Zinndioxid kristallisiert auch Zinnmonoxid in einem tetragonalen Gitter. Im Gegensatz zum räumlich stark verzweigten Rutilgitter des Zinndioxids bildet Zinnmonoxid die in Abbildung 2-2 gezeigte Schichtstruktur. Daher ist Zinnmonoxid im Vergleich zu Zinndioxid ein sehr weiches Material.

Die Koordinaten der Atome in der Elementarzelle sind [48]:

$$\text{Sn: } (0 | \frac{1}{2} | 0) \quad (\frac{1}{2} | 0 | -u)$$

$$\text{O: } \pm(0 | 0 | 0) \quad \pm(\frac{1}{2} | \frac{1}{2} | 0) \quad \text{wobei } u = 0,235$$

mit den Gitterkonstanten $a = 0,38 \text{ nm}$ und $c = 0,482 \text{ nm}$, $c/a = 1,26$

In sauerstoffhaltiger Atmosphäre wandelt sich SnO bei Temperaturen von 550°C und darüber in SnO₂ um [49].

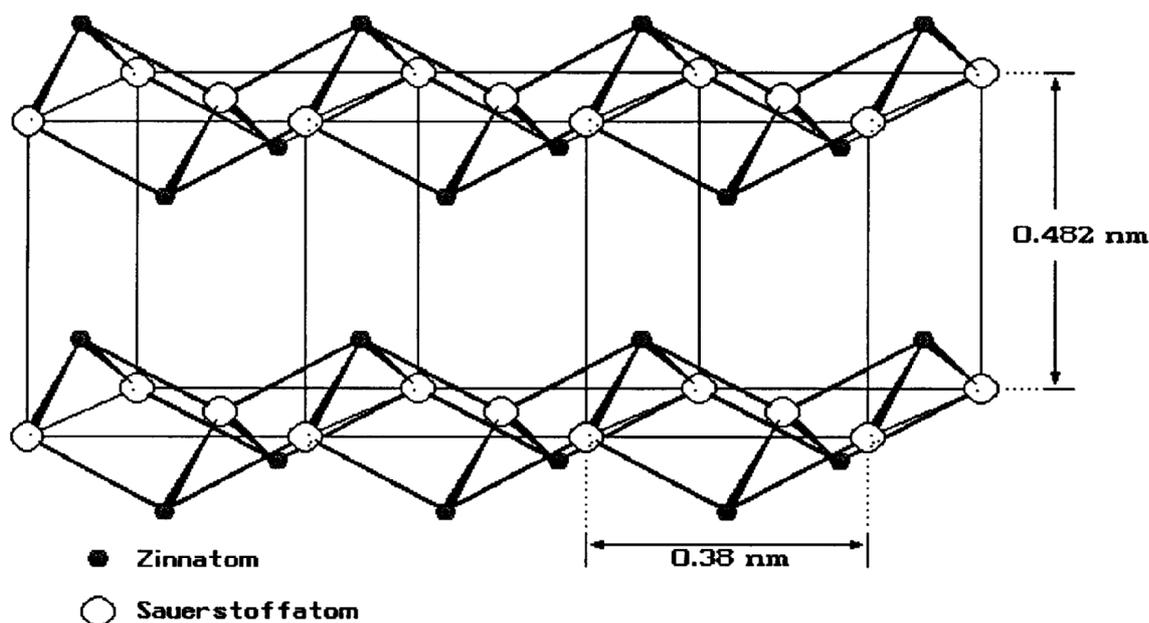


Abbildung 2-2: Die Tetragonale Schichtstruktur von Zinnmonoxid

3 Präparation der Zinnoxidschichten

Die Probenpräparation lässt sich in drei Abschnitte untergliedern:

1. Reinigung der Substratoberflächen
2. Abschneiden der Zinnoxidschichten mittels einer Variante des Aufdampfverfahrens
3. Thermische Nachbehandlung des Schichten in Sauerstoff

3.1 Auswahl und Vorbereitung der Substrate

Für die Bestimmung seiner elektrischen und optischen Eigenschaften wurde Zinnoxid auf Substraten aus Borosilikatglas (BSG) abgeschieden. Substrate aus NaCl- Einkristallen dienen zur Herstellung von freitragenden Schichten für die Elektronenmikroskopie. Bei all diesen Substraten ist die Oberflächenrauigkeit gegenüber der Dicke der abzuschneidenden Schicht (Größenordnung von 100 nm) vernachlässigbar klein, sodass in dieser Hinsicht eine sinnvolle Bestimmung der Schichteigenschaften gewährleistet ist. BSG ist bis 450°C ausreichend elektrisch isolierend, sodass die Messung des ohmschen Widerstandes der Proben während der Herstellung möglich ist. Im Wellenlängenbereich von 300 nm bis über 1000 nm ist BSG hoch transparent. Unterhalb von 300nm nimmt das Transmissionsvermögen der etwa 1 mm dicken BSG-Substrate stark ab. Unter 250 nm sind die BSG-Substrate praktisch lichtundurchlässig. Daher eignen sich diese für die Bestimmung des Transmissionsvermögens der aufgedampften Schicht in einem Bereich zwischen 255 nm und 1000 nm. Bei der Herstellung der Proben wurden Temperaturen bis 450 °C verwendet. Eine mögliche Wechselwirkung zwischen Substrat und aufgebrachtener Zinnoxidschicht kann daher nicht ausgeschlossen werden. Wie Kaneko et al. [50] berichten, besteht bei Verwendung von BSG-Substraten im Gegensatz zu solchen aus Natronglas unterhalb von 600°C keine Gefahr, dass diese bei erhöhten Temperaturen Alkali-Ionen freisetzen, welche die elektrische Leitfähigkeit und das optische Transmissionsvermögen der Schichten stark herabsetzen könnten. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von BSG stimmt wesentlich besser mit dem von SnO₂ überein als jener von Quarzglas, das praktisch frei von Alkali-Ionen ist. Dadurch wird bei Verwendung von BSG-Substraten das Entstehen von Spannungen und Rissen in der Schicht durch den Temperaturwechsel weitgehend vermieden.

Eine gute Reinigung der Substratoberfläche vor dem Aufbringen der Proben ist entscheidend für die Relevanz und Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften. Nach dem Zuschneiden von etwa (22 x 18) mm großen Stücken wurden diese von anhaftenden Staubteilchen, Fettresten und eventuellen metallischen Verunreinigungen gesäubert. Durch die Verwendung von Ultraschall wurde die Reinigung intensiviert und beschleunigt.

Im Folgenden werden nun die angewandten Reinigungsschritte aufgezählt und erklärt:

1. Vorreinigung in heißer RBS 25 Waschlösung (Dauer: 15 min im Ultraschall- bad) zum Entfernen von Staub und Fett von der Substratoberfläche. Abschließend werden die Substrate mit destilliertem Wasser abgespült.
2. Aufkochen in destilliertem Wasser und 3 min Ultraschallreinigung zur Entfernung der Rückstände der Waschlösung.
3. Entfetten mit Aceton: 10 min im Ultraschallbad
4. Einlegen der Gläser in HC1 (1:1) mind. 48 Std. lang: Dadurch werden Alkali-Ionen aus oberflächennahen Schichten herausgelöst [51]
5. Ultraschallreinigung in HCl:H₂O₂ :H₂O (1:1:1) bei 60°C zum Entfernen metallischer Restverunreinigungen.
6. Spülen mit demineralisiertem Wasser
7. Spülen mit absolutem Alkohol und Trocknen durch Abblasen mit Stickstoff

NaCl- Substrate wurden zur Herstellung frei tragender Schichten für TEM- Aufnahmen verwendet. Unmittelbar vor dem Einlegen der Substrate in die Aufdampfanlage wird der Kristall gespalten, um die frisch gespaltenen Flächen zu bedampfen, wodurch sich eine Vorreinigung erübrigt. Die aufgedampfte Schicht wurde durch Eintauchen des bedampften Kristalls in destilliertes Wasser abgelöst.

3.2 Beschreibung des Aufdampfverfahrens

In dieser Arbeit wurden die Proben nach drei verschiedenen Varianten des Aufdampfverfahrens hergestellt:

1. Aufdampfen von Sn-Schichten und anschließende Oxidation dieser Schichten zu Zinndioxid bei Temperaturen um 550 °C.
2. Aufdampfen von SnO₂ im Hochvakuum bzw. in einer Sauerstoffatmosphäre und anschließende Oxidation dieser Schichten bei Temperaturen um 550 °C.
3. Reaktives Aufdampfen von Sn in Sauerstoff. Anschließend werden die entstandenen Schichten in Sauerstoff bei etwa 325°C thermisch nachbehandelt.

Zuerst werden im folgenden Teil das Aufdampfverfahren und die Aufdampfanlage allgemein beschrieben. Die näheren Einzelheiten der Varianten 1 und 2 werden im Kapitel 3.3., jene von Variante 3 im Kapitel 3.4 beschrieben. Es stellte sich heraus, dass Variante 3 am besten zur Herstellung gut leitender und transparenter Schichten bei Substrattemperaturen unter 400 °C geeignet ist. Die Charakterisierung der Eigenschaften dieser Schichten wird in den Kapiteln 5 bis 7 vorgenommen, während die nach 1. und 2. hergestellten Schichten gleich im Kapitel 3.3 kurz charakterisiert werden. Das Aufdampfverfahren erlaubt eine relativ einfache Kontrolle der Schichtzusammensetzung. Zur Probenherstellung wurden Ausgangsmaterialien größtmöglicher Reinheit verwendet: Zinn 99.9995% (Fa. Balzers), Sauerstoff mit MOS- Qualität (Fa. Air Liquide) und SnO₂ 99.9% (Fa. Trentini). Während des Aufdampfens wird das Zinn einem nochmaligem Reinigungsprozess durch Destillation unterzogen. Zuerst wird ein wenig Zinn im Hochvakuum verdampft, wobei die Substrate mit einer Blende abgedeckt werden. Dadurch verdampfen zuerst bevorzugt die Verunreinigungen mit einem höheren Dampfdruck als Zinn. Jene Verunreinigungen mit einem niedrigeren Dampfdruck als Zinn bleiben in der Zinnschmelze zurück. Auf dem Substrat kondensiert daher destilliertes Zinn. Auch beim reaktiven Aufdampfen, wenn der Zinndampf mit dem hochreinen Sauerstoff reagiert, wird sehr sauber gearbeitet. Die in der Aufdampfatmosfera vorhandenen Verunreinigungen werden einerseits mit dem Sauerstoff (lt. Analyse von Air Liquide H₂O, N₂, CO₂) in die Vakuumkammer eingebracht, andererseits vom Restgas verursacht. Letzteres besteht in erster Linie aus Wasserdampf, welcher an den Wänden der Vakuumkammer kondensiert ist und auch bei langen Evakuierungszeiten hartnäckig haftet. Es ist bekannt, dass Zinn mit Stoffen wie N₂, CO₂ und Edelgasen keine chemische Reaktion eingeht. Der Einfluss von Wasserdampf während der Probenherstellung wurde genauer untersucht: Dazu wurde der für den reaktiven Aufdampfprozess verwendete Sauerstoff in einer Waschflasche mit deioniertem Wasser angefeuchtet. Auch eine hohe Konzentration des Wasserdampfes während des Aufdampfens hatte keine signifikante Änderung der elektrischen und optischen Schichteigenschaften zur Folge. Vergleichsweise kann mit den im Kap.2.1 beschriebenen chemischen Verfahren (Hydrolyse und Pyrolyse) keine so gute Kontrolle der Schichtzusammensetzung erfolgen, da bei diesen Verfahren die Verunreinigungen der in Rezepten angegebenen Lösungsmittel und Zinnverbindungen und auch unerwünschte chemische Reaktionen, welche mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen, zu untersuchen sind; weiters können diese Verfahren nicht in einer so sauberen Hochvakuumatmosphäre wie beim Aufdampfen durchgeführt werden.

Im Folgenden werden der Ablauf zur Herstellung aufgedampfter Schichten und die Einrichtungen der modifizierten Aufdampfanlage vom Typ Univex 300 der Fa. Leybold beschrieben: Eine schematische Darstellung der wichtigsten Teile der Aufdampfanlage ist in Abbildung 3-1 ersichtlich.

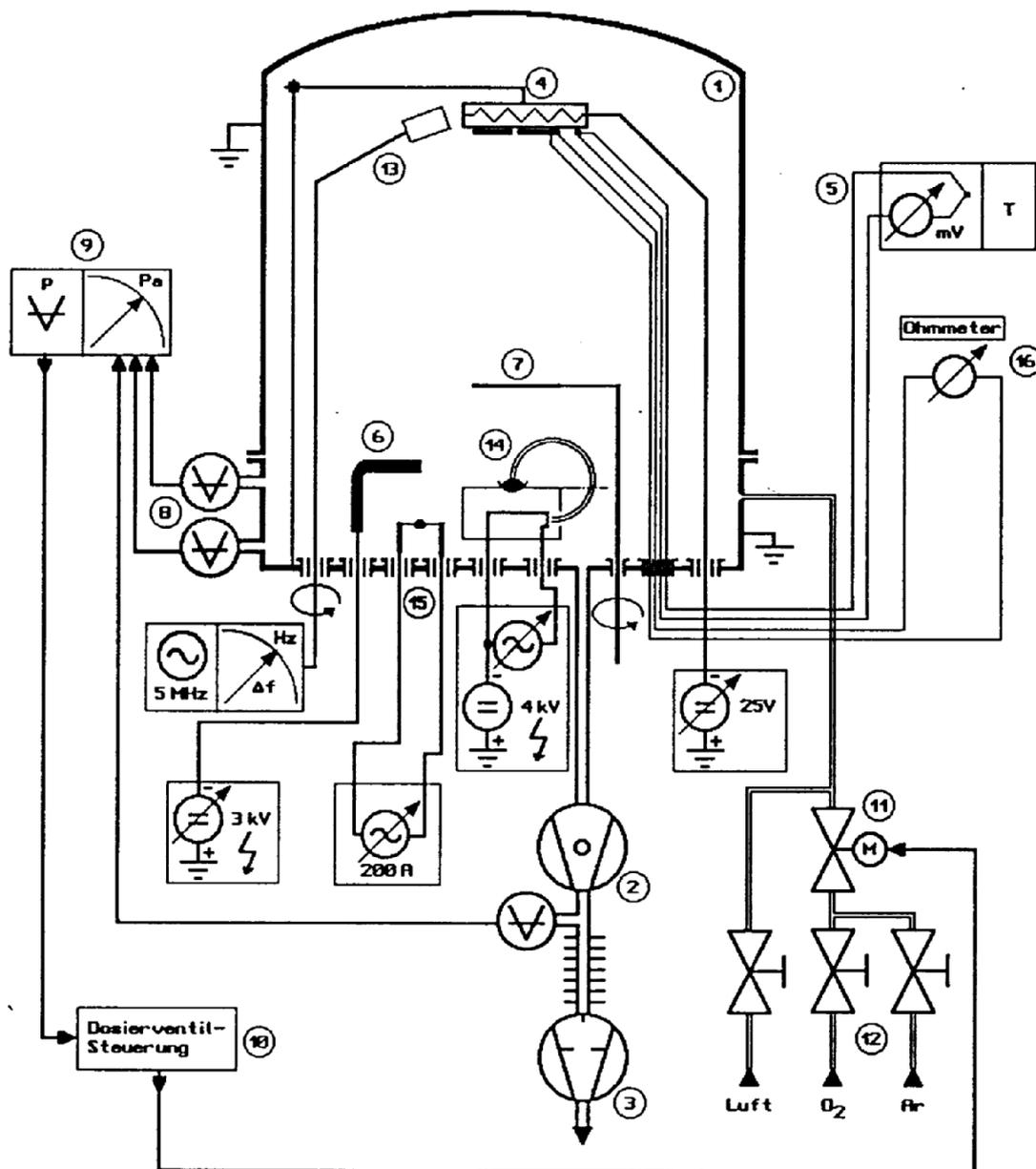


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Aufdampfanlage und ihrer wichtigsten Mess- und Regeleinheiten:

- 1 ... Vakuumklammer (Rezipient)
- 2 ... Turbomolekularpumpe
- 3 ... 2-stufige Drehschieberpumpe
- 4 ... Substratheizung mit Substraten und Thermoelement
- 5 ... Substrattemperaturbestimmung mittels Thermoelement und Spannungsmessgerät
- 6 ... Glimmelektrode und Hochspannungsversorgung
- 7 ... Blende
- 8 ... Messzellen zur Bestimmung des Druckes im Rezipienten
- 9 ... Druckanzeige
- 10... Dosierventilsteuerung zur Regelung des Gasdruckes im Rezipienten
- 11... Elektrisch steuerbares Dosierventil

- 12... Gaszuleitungssystem und Belüftungsventil
 - 13... Schwingquarzmesskopf mit Ansteuerungs- und Anzeigeneinheit
 - 14... Elektronenstrahlkanone mit Hochspannungs- und Glühkathodenstromversorgung
 - 15... Widerstandsverdampfungseinrichtung mit Hochstromversorgung
 - 16... Ohmmeter zur Beobachtung des Probenwiderstandes während der Herstellung
-

Nach dem Befestigen der Substrate auf der Substratheizung¹ (4) und nach dem Besticken des Verdampfers (14 bzw. 15) mit dem Quellmaterial (Sn bzw. SnO₂) wurde die Vakuumkammer (1) mit einer 2-stufigen Drehschieberpumpe (3) und einer Turbomolekularpumpe (2) evakuiert. Dieses Pumpsystem erlaubt die Herstellung eines sehr sauberen kohlenwasserstoffarmen Hochvakuums. Durch Ausheizen der Verdampferquellen, der Schwingquarzeinrichtung mittels Heißwasserspülung bzw. elektrisches Ausheizen des Rezipienten und des Pumpenhalses wird die Evakuierungsdauer bis zum Erreichen des Endvakuums verkürzt. Der erzielbare minimale Restgasdruck dieser Anlage liegt unter 10⁻⁴ Pa. Die Substrate, welche senkrecht über dem Verdampfer auf der Heizplattenoberfläche befestigt sind, werden während des Evakuierens bei ca. 400 °C ausgeheizt. Dadurch wird die Oberfläche von festsitzenden Wasserdampfmolekülen gereinigt. In einem weiteren Reinigungsvorgang durch eine Glimmentladung an einer Aluminium-Elektrode (6) bei etwa 3 Pa Sauerstoff werden die Vakuumkammer und die Substrate durch den ionisierten Sauerstoff von Kohlenwasserstoffresten befreit.

Knapp vor dem Aufdampfprozess wird durch Verringerung der Heizleistung die gewünschte Substrattemperatur eingestellt. Letztere wird mittels eines Chromel- Alumel- Thermoelements (5) gemessen. Damit die Temperatur des Thermoelements gut die wahre Temperatur der Substrate wiedergibt, wurde das Thermoelement möglichst nahe den Substraten befestigt. Um den Wärmeübergang von der Heizplatte auf die Substrate zu verbessern, wurde zwischen Heizplatte und Substrat bzw. Thermoelement eine weiche Graphitfolie eingeschoben, welche einerseits den mechanischen Kontakt verbessert und andererseits als schwarzer Strahler die Wärmeenergie auf das Substratglas überträgt.

Sobald der Restgasdruck in der Vakuumkammer kleiner als 5 · 10⁻⁴ Pa ist, beginnt die eigentliche Probenherstellung. Mittels einer Elektronenstrahlkanone wird das Quellenmaterial Sn bzw. SnO₂ so stark erhitzt, bis sein Dampfdruck 0,01 Pa bis 10 Pa beträgt.

Aus der Dampfdruckkurve von Sn [z.B. im Aufdampfkatalog der Fa. Balzers dargestellt] ist zu entnehmen, dass hierfür Temperaturen von 1000 °C bis 1400 °C notwendig sind; bei SnO₂ lässt sich dieser Temperaturbereich nicht angeben, da sich SnO₂ bereits vor dem Verdampfen merklich zersetzt. Die Regelung der Verdampfungsleistung erfolgte manuell.

Die Kontrolle der Aufdampfrate und der Schichtdicke erfolgte mittels eines Schwingquarzes von Typ QSQ 201D der Fa. Balzers, welcher möglichst nahe den Substraten in gleichem Abstand zur Quelle positioniert ist. Die Frequenzverschiebung des Schwingquarzes erlaubt die Ermittlung der Massenbelegung (= kondensierte Masse pro Fläche). Da der Dampfdruck von Sn und seinen Oxiden bei den verwendeten Substrattemperaturen bis 440 °C sehr niedrig ist, darf angenommen werden, dass die Massenbelegung auf dem heißen Substrat und auf dem ungeheizten Schwingquarz gleich ist. Die mechanische Dichte von dünnen Schichten ist mitunter deutlich kleiner als die Dichte des kompakten Materials (Volumenmaterial). In dieser Arbeit wurde die Herstellung etwa 125 nm dicker Schichten angestrebt, da SnO₂ in dieser Dicke als reflexvermindernde Schicht in Solarzellen aus Silizium fungieren kann. Hierfür wurden die Substrate meist bis zum Erreichen einer Massenbelegung von 6,26 · 10⁻⁴ kg/m³ (das entspricht einer

¹ Zur Herstellung leitender Zinndioxidschichten ist eine Substratheizung unbedingt erforderlich. Da die Herstellerfirma der relativ kleinen Aufdampfanlage keine Substratheizung liefern konnte, musste diese selbst angefertigt werden. Damit diese für Hochvakuumbedingungen geeignet ist, wurden keine porösen ausgasenden Teile und keine bei 500 °C flüchtigen Werkstoffe verwendet. Als Heizelement wurde eine dünne hochreine Graphitfolie, als Isoliermaterial Borosilikatglas und Aluminiumoxid und als Wärmeverteilungsplatte eine 4 mm starke Edelstahlplatte verwendet.

Frequenzverschiebung von 2880 Hz) bedampft. Bei einer angenommenen Dichte von 5000 kg/cm^3 beträgt folglich die Schichtdicke die gewünschten 125 nm. Genauere Ausführungen über die Bestimmung der Dicke und Dichte der Schichten finden sich in den Kap.4.1 und 4.2.

Beim reaktiven Aufdampfen wird vor dem Einschalten der Verdampfer die Vakuumkammer mit Sauerstoff gespült, sodass sich der gewünschte Sauerstoffdruck ($0,1 \text{ Pa} - 1 \text{ Pa}$) einstellt. Für die Herstellung von Schichten mit reproduzierbaren Eigenschaften ist es erforderlich, den Sauerstoffpartialdruck während des gesamten Aufdampfprozesses konstant zu halten. Dies wurde mit einem elektronischen Regelsystem erreicht. Der von der Penningröhre (8) gemessene momentane Ist-Wert des Druckes wird vom Anzeigengerät (9) an das Dosierventilsteuengerät (10) weitergegeben, welches den Durchlassquerschnitt des Dosierventils bei Bedarf verändert. Aus folgenden Gründen stimmt der von der Penningröhre gemessene Totaldruck mit dem Sauerstoffpartialdruck überein:

1. Aufgrund der relativ großen Entfernung von der Quelle sind die Partialdrücke von Sn, SnO_x gegenüber dem Sauerstoffpartialdruck vernachlässigbar klein
2. Der Messbereich der Röhre befindet sich hinter einer Blende, sodass die kondensierbaren Anteile der Aufdampfatmosfera bereits vor der Druckmessung ausgeschieden werden.

Um den Herstellungsvorgang der Proben auch noch nachträglich genau analysieren zu können, wurden die Frequenzverschiebung des Schwingquarzes, die Substrattemperatur, der Widerstand der in Herstellung befindlichen Probe und der Gasdruck im Rezipienten mit einem Mehrkanal x-t-Schreiber aufgezeichnet.

3.3 Nicht-reaktive Aufdampfverfahren

Bei diesen Verfahren (Verfahren 1 und 2 des letzten Abschnitts) sind zur Herstellung gut leitender SnO_2 -Schichten Temperaturen um 550°C notwendig. Da hingegen beim reaktiven Aufdampfverfahren Temperaturen um 325°C ausreichen, wurde auf eine ausführlichere Untersuchung dieser nicht-reaktiven Verfahren verzichtet. Aus diesem Grund werden auch typische Eigenschaften dieser Schichten gleich in diesem Kapitel kurz beschrieben.

1. Aufdampfen von Zinn und anschließende Oxidation

Bei dieser Herstellungsmethode wurden etwa 70 nm dicke metallische Sn-Schichten im Hochvakuum mittels Widerstandsverdampfer und mittels Elektronenstrahlverdampfer auf nicht geheizte Glassubstrate aufgedampft. Die Aufdampftrate betrug etwa 40 nm/min . Die Dicke der Sn-Schicht wurde aus der Schwingquarzmessung mit einer angenommenen Dichte von 7000 kg/m^{-3} gefolgert. Anschließend wurden diese Schichten an Luft oxidiert. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes darf die Probe nur langsam aufgeheizt werden, da sonst Teile der Schicht zu kleinen Sn-Kügelchen zusammenfließen. Bei etwa 200°C bildete sich zunächst langsam eine blauschwarze Oxidschicht, bei weiterer Temperaturerhöhung wurden die Schichten zunächst grünlich, dann gelblich. Diese Färbung ist nach Kuznetsov [52] auf eingelagertes Zinn zurückzuführen, welches erst bei Temperaturen um 550°C vollständig zu Zindioxid umgewandelt wird. So hergestellte SnO_2 -Schichten haben milchglasähnliches Aussehen. Lichtmikroskopaufnahmen zeigten, dass diese Schichten eine Strukturierung in der Größenordnung um 1000 nm aufweisen. Da diese Strukturierung stark licht streuend wirkt, wird die Transmission dieser Schichten stark herabgesetzt (Abbildung 3-2). Lichtmikroskopaufnahmen von aufgedampftem Metall. Sn-Schichten zeigen, dass bereits diese eine starke Strukturierung aufweisen. Die Strukturierung der Sn-Schicht ist die Ursache für die milchglasähnliche Struktur der oxidierten Schichten. Zur Verhinderung dieser Strukturierung in den aufgedampften Sn-Schichten wurden diese in einer stark verdünnten Sauerstoffatmosfera (Druck: 0.005 Pa) aufgedampft. Dadurch entstehen Sn:O Schichten, welche im Lichtmikroskop keine Strukturierung zeigen. Nach der Oxidation bei 550°C wurden diese farblos und zeigten im Lichtmikroskop keine Strukturierung. Diese zeigten daher auch ein stark verbessertes Transmissionsvermögen (Abbildung 3-2).

Durch den Einbau von Sauerstoff nimmt die Masse der Schicht während der Oxidation um fast 27% zu (Molmassen: $\text{Sn} = 118,69 \text{ u}$, $\text{SnO}_2 = 150,69 \text{ u}$). Unter der Annahme, dass sowohl die aufgedampfte Sn-Schicht als auch die fertige SnO_2 -Schicht die Dichte der bulk-Materialien

haben, nimmt die Schichtdicke während der Oxidation von 70 nm auf 90 nm zu. Die Tabelle 3-1 enthält eine Zusammenfassung typischer Messergebnisse.

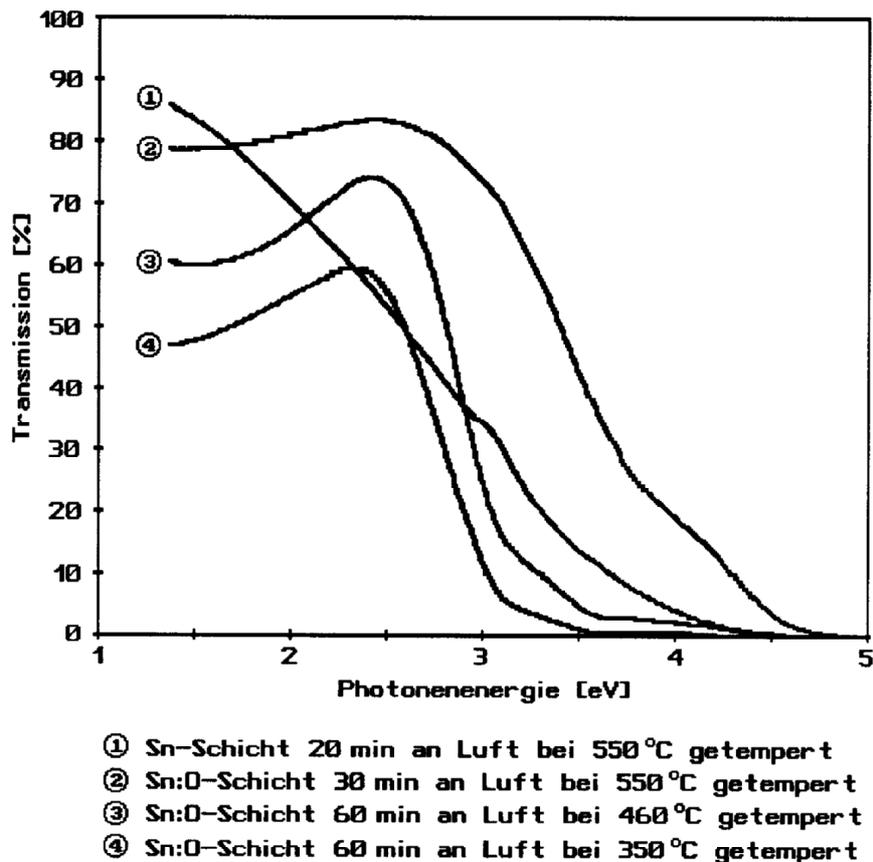


Abbildung 3-2: Transmissionsverhalten von SnO₂-Schichten

Tabelle 3-1: Zusammenfassung der wichtigsten Messergebnissen von Zinnoxidproben, welche durch Aufdampfen von Sn und anschließender Oxidation erhalten wurden:

| aufgedampfte Schicht | Tempern an Luft bei | Ladungsträgerkonzentration [cm ⁻³] | Beweglichkeit [cm ² /Vs] | Leitfähigkeit [Ω ⁻¹ cm ⁻¹] |
|----------------------|---------------------|--|-------------------------------------|---|
| Sn | 350°C, 1 Std. | - | - | 0,1 |
| Sn | 550°C, 20 min | - | - | 0,3 |
| Sn:O | 350°C, 1 Std. | - | - | 0,1 |
| Sn:O | 550°C, 30 min | 5,4*10 ¹⁹ | 3,61 | 30 |

2. Aufdampfen von SnO₂

Keramisches SnO₂-Pulver wurde zu Tabletten gepresst und mittels einer Elektronenstrahlkanone im Hochvakuum verdampft. Zinndioxid disproportioniert sehr leicht beim Aufheizen in SnO, Sn und O₂. Dies macht sich durch einen Druckanstieg in der Vakuumkammer während des Aufdampfens bemerkbar. Das Zersetzen konnte auch durch großflächiges vorsichtiges Erhitzen mit einem defokussierten Elektronenstrahl nicht vermieden werden. Daher bestehen derart hergestellte Schichten (auch bei vorsichtigem Aufdampfen) zum Großteil aus Zinnmonoxid SnO. Dies zeigt eine Analyse des TEM- Beugungsbildes in Abbildung 3-3. Die Radien der im Bild erkennbaren Ringe stimmen mit den im Kapitel 5.1 (Tab.5.2.) für SnO berechneten überein.

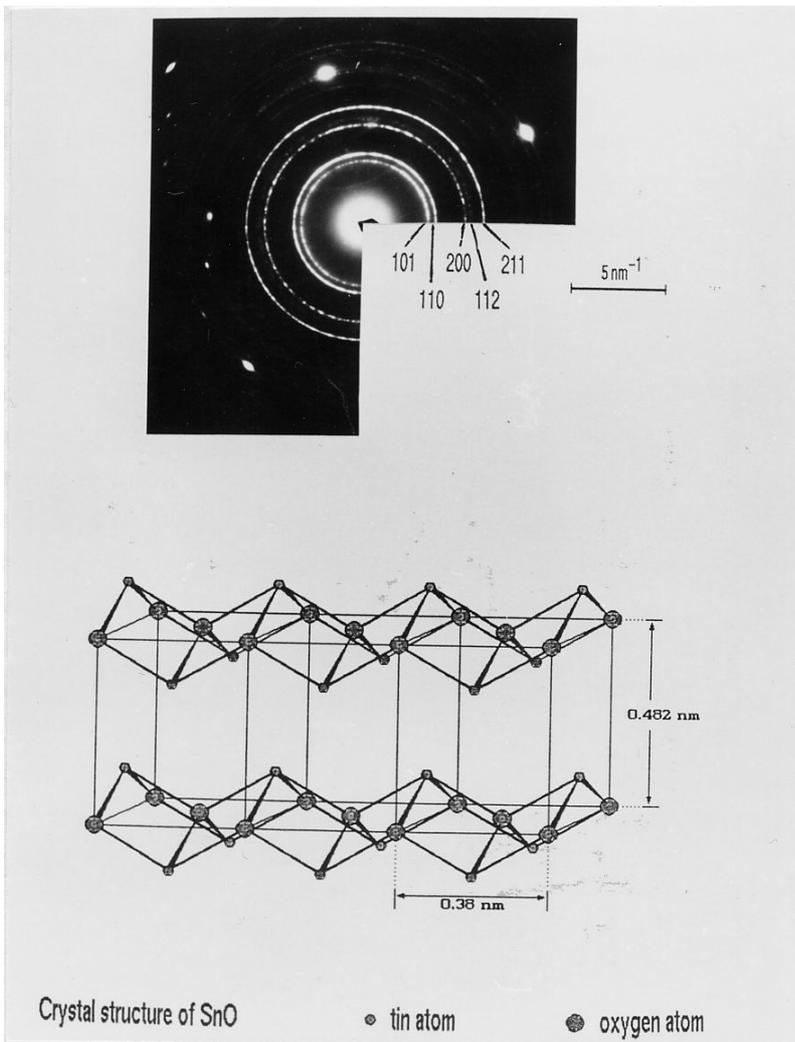


Abbildung 3-3: Beugungsbild einer Zinnmonoxid-Schicht, welche durch Aufdampfen von SnO₂ herrühren, sind nicht zu erkennen (vgl. Tabelle 5-2).

Versuche, SnO₂ in einer Sauerstoffatmosphäre reaktiv aufzudampfen, um gut transparente SnO₂-Schichten ohne anschließender Oxidation bei 550 °C herzustellen, blieben ohne Erfolg: Selbst an Proben, welche bei Sauerstoffdrücken von 0,3 Pa aufgedampft wurden, konnte keine wesentliche Änderung des Transmissionsspektrums festgestellt werden. Bei diesem Sauerstoffdruck ist die mittlere freie Weglänge der verdampfenden Teilchen deutlich kleiner als der Abstand zwischen Quelle und Substrat. SnO-Teilchen reagieren unter diesen Bedingungen nicht mit den Sauerstoff-Teilchen. Im Gegensatz dazu werden beim reaktiven Aufdampfen von metallischem Zinn bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,17 Pa farblose gut transp. SnO₂-Schichten abgeschieden. Die gelbbraun erscheinenden SnO-Schichten werden an Luft und in reinem Sauerstoff erst bei Temperaturen um 550°C in farblose gut transparente SnO₂-Schichten umgewandelt. Nach 30 Minuten langem Tempern an Luft bei 550 °C lag der spezifische Leitwert der Proben typisch zwischen $(5-10) \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die typische freie Ladungsträgerkonzentration lag zwischen $(1 \cdot 10^{19} \text{ bis } 5 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^{-3}$ und deren Beweglichkeit um $(2 \text{ bis } 3) \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Geurts et al. [49] haben den Oxidationsvorgang von SnO zu SnO₂ untersucht: es tritt zunächst eine Proportionierung von SnO zu Sn und SnO₂ auf; das in den Schichten eingeschlossene Sn oxidiert erst über 550 °C merklich zu SnO₂.

In den Zinnmonoxid-Schichten, welche auf NaCl abgeschieden wurden, sind häufig recht große Kristallite zu finden, sodass eine Mehrfachbeugung entsteht, d.h. ein gebeugter Elektronenstrahl wird wieder an Kristalliten gebeugt. Es fällt auf, dass neue

Beugungszentren nur auf Ringen liegen, deren Millersche Indizes an letzter Stelle eine 0 haben, also 110, 200, 220, usw. Dies zeigt, dass die Kristallite auf dem NaCl-Substrat orientiert in Richtung der c-Achse aufwachsen. Das Entstehen dieses epitaktischen Wachstums erklärt sich

aus den Gitterparametern von SnO und NaCl. Die Länge der Achse des kubischen NaCl-Kristallgitters beträgt $a = 0,563 \text{ nm}$; daher beträgt der Abstand zweier Na- bzw. Cl-Ionen $a\sqrt{2} = 0,39 \text{ nm}$. Dieser Abstand stimmt recht gut mit der Länge der a-Achse des SnO-Gitters überein. Die 3%-ige Fehlanpassung dieser Abstände kann z.B. durch eindimensionale Gitterdefekte ausgeglichen werden.

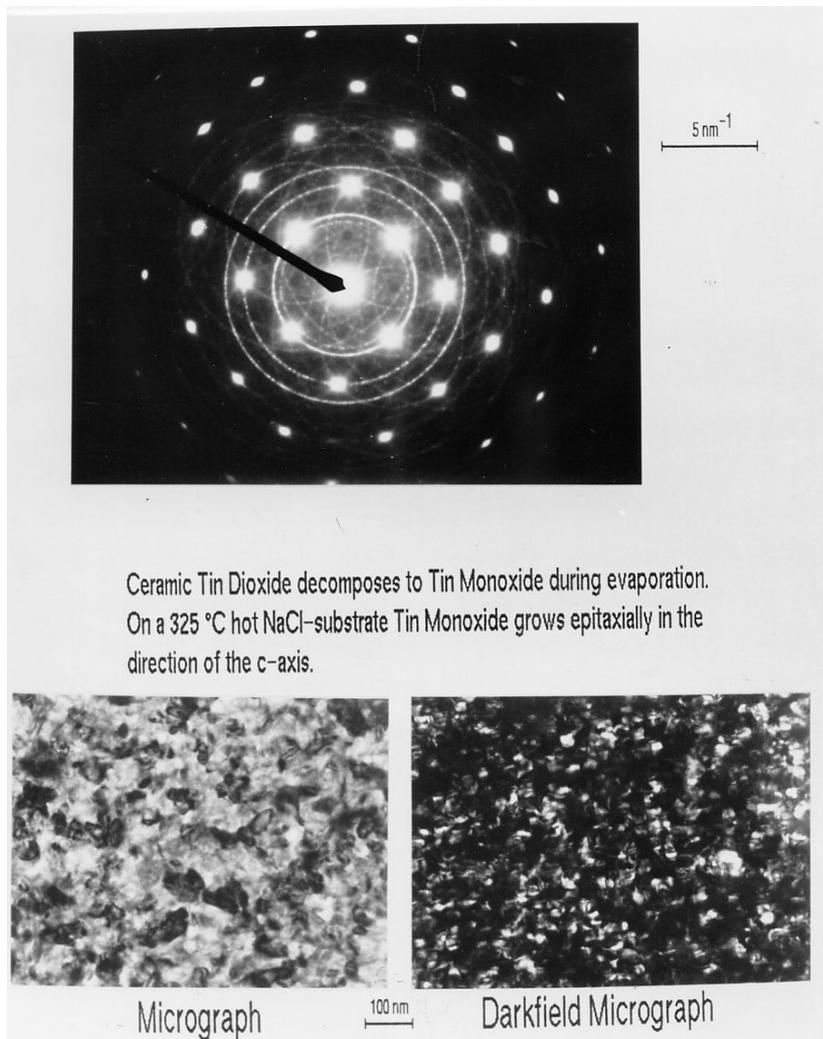


Abbildung 3-4: Epitaktisches Wachstum von SnO auf NaCl: Die Beugungszentren (helle Punkte) liegen nur auf (hk0)-Beugungsringen, daher sind die Kristallite parallel zu c-Achse orientiert.

3.4 Reaktives Aufdampfen von Zinn in Sauerstoff

Der Großteil aller Proben wurde mit dem reaktiven Aufdampfverfahren hergestellt. Die von uns optimierten notwendigen Temperaturen um 325 °C sind deutlich niedriger als bei den nicht-reaktiven Aufdampfverfahren. Mit diesem Verfahren konnten dünne amorphe SnO₂-Schichten mit hoher Leitfähigkeit (bis 300 Ω⁻¹cm⁻¹) und einem gegenüber polykristallinen Schichten verbesserten Transmissionsvermögen im UV-Bereich hergestellt werden. Es bedarf aber einer sorgfältigen Überwachung der kritischen Herstellungsparameter, um gut leitende Schichten mit reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen. Erst durch die Beobachtung des elektrischen Schichtwiderstandes während der gesamten Herstellung konnte das Herstellungsverfahren optimiert werden. Da dieses Verfahren zur Herstellung von SnO₂-Schichten in der Literatur kaum Niederschlag fand, wurden möglichst viele Herstellungsparameter sorgfältig untersucht.

Die Herstellung der Proben erfolgt in zwei Schritten:

1. Reaktives Aufdampfen von Zinn in Sauerstoff
2. Thermische Nachbehandlung der aufgedampften Schichten in Sauerstoff

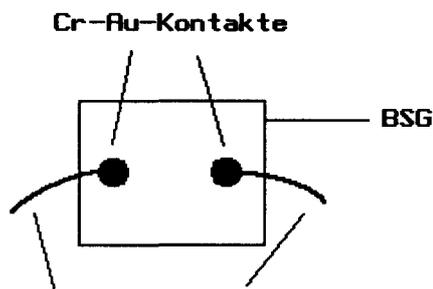
1. Raktives Aufdampfen¹

Wird die Vakuumkammer der Aufdampfanlage mit Sauerstoff gespült, sodass sich ein Sauerstoffpartialdruck von größenordnungsmäßig 0,1 Pa einstellt, so können die verdampften Sn-Atome mit Sauerstoff zu SnO_2 reagieren. Diese Reaktion spielt sich "im Flug" ab, wenn die verdampften Sn-Teilchen auf dem Weg von der Quelle zum Substrat mit einem O_2 -Teilchen zusammenstoßen. Im Kapitel 6 wird die Reaktionskinetik mit Hilfe der gemessenen Schichteigenschaften in qualitativer und in quantitativer Weise gedeutet. Um möglichst sauber zu arbeiten, wurde das metallische Zinn mittels einer Elektronenstrahlkanone von Typ Leybold ESV1 (kurz: e-Kanone) verdampft. Dabei wird das Zinn nur im Fokus des Elektronenstrahls stark erhitzt, während beim thermischen Verdampfer die Wärmeenergie von einem elektrisch geheizten Schiffchen auf das Zinn übertragen wird. Wegen der Streuung des Elektronenstrahls an den Gasteilchen funktioniert die e-Kanone nur bis zu einem Druck von 0,3 Pa, sodass bei Experimenten, bei denen ein höherer Gasdruck benötigt wurde, mit dem thermischen Verdampfer gearbeitet werden musste.

Es stellte sich heraus, dass sich der Sauerstoffpartialdruck während des Aufdampfens sehr kritisch auf die Eigenschaften der fertigen Schichten auswirkt. Um Proben mit reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen, ist es wichtig, den Sauerstoffpartialdruck während des Aufdampfens konstant zu halten. Dies geht nicht, indem man den Sauerstoffdurchfluss durch die Vakuumkammer konstant hält, da Zinn mit Sauerstoff reagiert und somit diesen verbraucht. Daher muss ein Regelsystem den Sauerstoffdurchfluss an die Verdampfungsrate von Zinn anpassen. Das Regelsystem wurde bereits im Kapitel 3.2 beschrieben. Weiters stellte sich im Laufe dieser Arbeit heraus, dass die Fläche des während des Aufdampfvorganges erhitzten Zinns einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Schichteigenschaften hat. Darauf wird im Kapitel 6.1 näher eingegangen. Diese Abdampffläche wird durch die Art der Quelle (thermischer Verdampfer oder e-Kanone) und deren Einstellung (Fokussierung des e-Strahles) beeinflusst. Um Einflüsse dieser Art zu vermeiden, wurden innerhalb der Versuchsserien Veränderungen und Arbeiten an der Verdampferquelle, welche eine Veränderung der Abdampffläche bewirken könnten, vermieden.

2. Thermische Nachbehandlung in Sauerstoff

Der zweite Schritt in der Probenherstellung - die thermische Nachbehandlung in Sauerstoff - bei dem die elektrische Leitfähigkeit und das optische Transmissionsvermögen der SnO_2 -Schichten beträchtlich zunehmen, wurde mit einer in-situ-Messung des Schichtwiderstandes genau kontrolliert. Dies ermöglichte erstens eine rasche Optimierung der thermischen Nachbehandlung im Hinblick auf optimale Temperzeit, Tempertemperatur und Sauerstoffdruck und zweitens konnten durch diese Messungen Rückschlüsse auf die dabei ablaufenden Vorgänge in der Schicht gewonnen werden (siehe Kapitel 6.3).



Ni-Drahte mit Ag-Epoxidharz gebondet

Abbildung 3-5: Substrate mit aufgedampften Cr-Au-Kontakten, welche für die in-situ-Widerstandsmessungen verwendet wurden.

¹ Die Glühkathode der e-Kanone ist gut abgedeckt, sodass keine Freisetzung von Wolframoxiden gemessen werden konnte.

Bei der Probenherstellung wurden immer zwei BSG-Substrate verwendet, manchmal dazu noch ein NaCl-Einkristall-Substrat für TEM-Untersuchungen. Von den zwei BSG-Substraten wurde ein blankes Substrat und eines mit zwei aufgedampften Cr-Au-Kontakten im Abstand von 10 mm (Abbildung 3-5) bedampft; letzteres wurde für die in-situ-Widerstandsmessung während der Herstellung verwendet. Die Cr-Au-Kontakte wurden mit einem Ag-Epoxyd-Kleber mit den Ni-Zuleitungsdrähten leitend verbunden. Bei Cu-Drähten bestünde die Gefahr, dass sich beim Erhitzen flüchtige Kupferoxide bilden. Um eine Kontaminierung der Substratoberfläche und der aufwachsenden Schicht durch die Kontakte weitgehend zu vermeiden, wurde der Ag-Epoxyd-Kleber in verdünntem hoch- reinem Sauerstoff restlos oxidiert. Dabei sintern die Ag-Teilchen zusammen, wodurch der gute elektrische Kontakt erhalten bleibt.

Die thermische Nachbehandlung der Schichten wurde unmittelbar nach Beendigung des Abscheidens der Schicht in der Aufdampfanlage durchgeführt. Dazu wurde die Saugleistung der Pumpe stark gedrosselt und der Rezipient derart mit Sauerstoff gespült, dass der Druck den gewünschten Wert von 1000 Pa erreichte. Die Zeitdauer des Temperns hängt von der Temperatur, dem Sauerstoffdruck und von der Struktur der Schichten ab. Der zeitliche Verlauf des elektrischen Widerstandes der Schicht wurde mit einem Schreiber aufgezeichnet. Das typische Verhalten des Widerstandes einer SnO₂-Schicht während der thermischen Nachbehandlung wird in Abbildung 3-6 gezeigt. Bei Sauerstoffzufuhr steigt der Widerstand (dieser liegt in der Größenordnung von 100 MOhm) kurzzeitig an, und sinkt danach recht rasch ab. In 1000 Pa Sauerstoff durchläuft der Widerstand je nach Schichtzusammensetzung und Temperatur innerhalb von 3 min bis 45 min ein Minimum. Weiteres Tempern führt zu einem langsamen Ansteigen des Schichtwiderstandes. Die thermische Nachbehandlung wurde beim Erreichen des Widerstandsminimums durch Evakuieren der Vakuumkammer unterbrochen. Anschließend wurden die Proben in Argon auf Raumtemperatur abgekühlt.

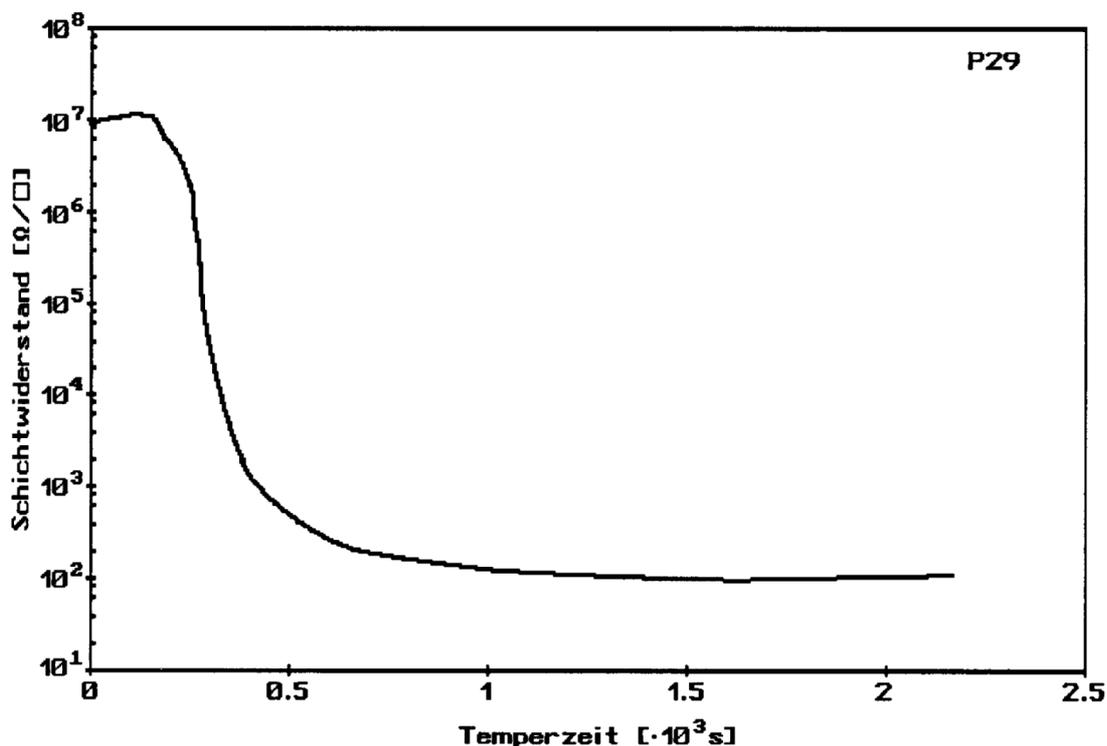


Abbildung 3-6: Typischer Verlauf des Flächenwiderstandes einer SnO₂-Schicht während der thermischen Nachbehandlung in Sauerstoff.

Änderungen des Schichtwiderstandes konnten bei jedem Gaswechsel in der Vakuumkammer beobachtet werden: Beim Auspumpen des Sauerstoffs am Ende der thermischen Nachbehandlung sank der Schichtwiderstand meist auf die Hälfte ab. Durch Zufuhr von Argon wurde dieses Absinken stark beschleunigt. Ein weiterer rascher Abfall des Schichtwiderstandes in Sekundenschnelle wurde dann noch beim Belüften der Vakuumkammer beobachtet, obwohl die

Proben zuvor schon auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Untersuchungen und ein Versuch zur Deutung dieses Verhaltens werden im Kapitel 7.4 beschrieben. Um eine möglichst gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu erreichen, wurden alle Proben unmittelbar nach ihrer Herstellung in einer Polyethenfolie eingeschweißt. Diese wurden bis zur Messung am selben Ort gelagert, um dann die Messungen an allen Proben einer Versuchsserie innerhalb einer kurzen Zeitspanne unter gleichen Bedingungen durchzuführen. Es wurde auch festgestellt, dass die Eigenschaften der Proben bereits nach einigen Tagen stabil sind.

Bemerkungen:

1. Wahl des Tiegel- bzw. Schiffchenmaterials:

Zinn kann nicht aus dem wassergekühlten Cu-Tiegel verdampft werden, da flüssiges Zinn mit Kupfer legiert. Es ist daher notwendig, einen Tiegeleinsatz zu verwenden. Obwohl der Elektronenstrahl das Quellmaterial Sn direkt erhitzt, wird durch Wärmeleitung der Tiegeleinsatz bis zur Rotglut miterwärmt. Daher ist zu beachten, dass letzterer auch unter Einwirkung von Sauerstoff keine Kontaminationen an Sn bzw. in die Aufdampfatmosfera abgibt. Die Wahl des Schiffchenmaterials des thermischen Verdampfers ist wegen der höheren Temperaturbelastung (bis 1500 °C) noch kritischer. Die für das Aufdampfen im Hochvakuum meist verwendeten Tiegel und Schiffchen aus Wolfram und Molybdän sind für das reaktive Aufdampfen ungeeignet, da diese in Sauerstoff leicht flüchtige Oxide freisetzen, welche die aufwachsende Schicht kontaminieren. Mit Hilfe von Schwingquarzmessungen wurde die Abdampftrate von Wolframoxiden aus leeren W-Schiffchen quantitativ erfasst und mit den Verdampfungsraten von Sn aus einem baugleichen W-Schiffchen verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass die W-Kontamination bis zu 1% der verdampften Menge Sn betragen kann. Schiffchen aus Tantal, dessen Oxide bei den genannten Temperaturen ebenfalls einen sehr niedrigen Dampfdruck aufweisen, werden in Gegenwart von Sn in Sauerstoff so schnell korrodiert, sodass ihre Verwendung unmöglich ist. Als geeignetes Material für Tiegel und Schiffchen wurde hochreiner Elektrographit gefunden. Kohlenstoff wird zwar auch durch Sauerstoff oxidiert, aber die bei Raumtemperaturen gasförmigen Oxide CO und CO₂ können nicht in die Schicht eingebaut werden. Eine Reduktion der SnO₂-Schicht durch CO wurde nicht beobachtet, da die Mengen des freigesetzten CO viel zu gering sind. Die Oxidation des Graphits läuft extrem langsam ab. Selbst nach allen reaktiven Aufdampfprozessen konnte mit freiem Auge weder am 0,3 mm dünnwandigen Graphit-Tiegel noch an den verwendeten Schiffchen eine Veränderung der Oberfläche festgestellt werden. Die Tiegel und Schiffchen aus Graphit wurden aus einer hochreinen Graphitfolie selbst hergestellt, und vor deren Arbeitseinsatz wurden diese im Hochvakuum und in Sauerstoff längere Zeit kräftigst durchgeglüht, um eventuelle flüchtige Restverunreinigungen zu beseitigen.

Dotieren der reaktiv aufgedampften Schichten:

Dazu wurden folgende Varianten untersucht:

- a) Aufdampfen einer Legierung aus Sn mit 1% Sb
- b) Zusatz von HCl bzw. HF in die Aufdampfatmosfera: Dazu wurde der für das reaktive Aufdampfen verwendete Sauerstoff durch eine Gaswaschflasche mit HCl bzw. HF geleitet, wodurch dieser mit Wasserdampf, HCl bzw. HF beladen wird.
- c) Zusatz von NF₃ in die Aufdampfatmosfera: Das Gas NF₃ ist ein mildes Fluorierungsmittel; bei Raumtemperatur ist es recht reaktionsträge, erst bei höheren Temperaturen um 300°C wird F freigesetzt. Es wurden zum Sauerstoff 0.1%, 1% und 10% NF₃ zugesetzt.

Ergebnis dieser Versuche: Es konnte keine signifikante Vergrößerung der freien Ladungsträgerkonzentration erreicht werden. Dies liegt möglicherweise daran, dass Sb als Sb₄-Molekül verdampft und sich daher Sb-Cluster in die Schicht einbauen. In Gegensatz dazu ist beim Sputtern bei Verwendung einer Sb-Sn-Kathode eine Sb-Dotierung möglich. Beim Zerstäuben der Kathode mit energiereichen Ionen wird die Bildung von Sb₄-Teilchen unterbunden. NF₃ bewirkt wahrscheinlich einen geänderten Schichtaufbau, da die Temperzeiten bei der thermischen Nachbehandlung in Sauerstoff deutlich kürzer wurden und die Ladungsträgerbeweglichkeit sogar

verkleinert wurde. Auch nachträgliches Tempern in Cl- oder F- hältigen Atmospheren brachte nicht den gewünschten Erfolg.

4 Bestimmung wichtiger Materialparameter

Für die Qualität einer Solarzelle und auch anderer optoelektronischer Bauteile sind in erster Linie die optischen und elektrischen Eigenschaften der verwendeten Materialien entscheidend. Daher wurden diese Parameter als Maß der Anwendbarkeit zur systematischen Charakterisierung herangezogen.

4.1 Transmissions- und Reflexionsmessungen

Transmission und Reflexionsmessungen geben unmittelbar Auskunft darüber, wie viel Licht in die aktive Zone einer SnO_2 /Halbleiter-Solarzelle gelangt, um dort den Photostrom zu erzeugen. Diese Messungen wurden zur Bestimmung der optischen Konstanten Brechzahl und Extinktionskoeffizient in einem Bereich von 900 nm bis 255 nm (entsprechender Photonenenergiebereich: 1,4 eV bis 4,85 eV) durchgeführt. Aus der Lage der Interferenzextrema lässt sich bei bekannter Brechzahl die Schichtdicke bestimmen. Weiters kann aus dem spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten die direkte und die indirekte Energielücke der Zinnoxidschichten ermittelt werden.

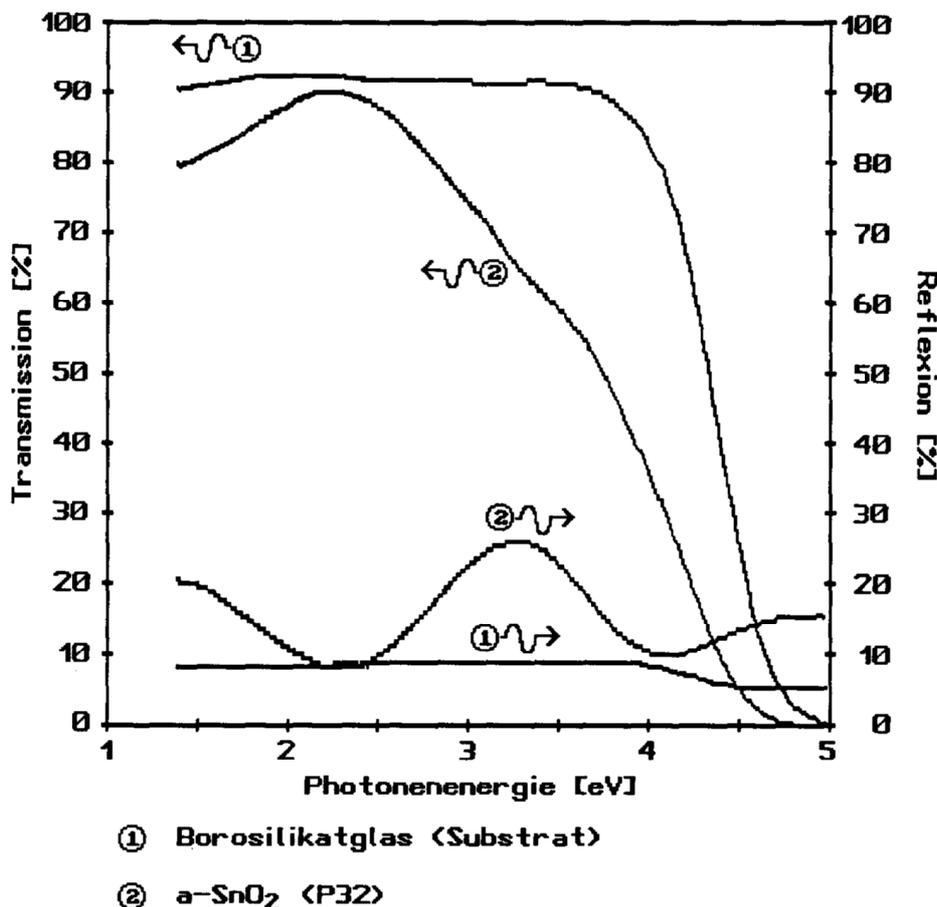


Abbildung 4-1: Transmissions- und Reflexionsverhalten einer typischen a-SnO₂-Schicht auf einem BSG-Substrat und des BSG-Substrates

Abbildung 4-1 zeigt den spektralen Verlauf der Transmission und Reflexion eines SnO_2 -beschichteten BSG-Substrates. Die optischen Messungen wurden mit einem Perkin- Elmer 552 Zweistrahl-Gitter-Spektrometer durchgeführt. Die Transmissionsmessung wurde bei senkrechtem Lichteinfall auf die Probe durchgeführt. Bei der Reflexionsmessung wurde der Lichtstrahl über die im Reflexionszusatz eingebauten Spiegel unter einem Einfallswinkel von 15° (zum Lot) auf die Probe geleitet. Das reflektierte Licht wurde über weitere Spiegel zum Detektor geleitet. Als

Referenz wurde bei den Reflexionsmessungen ein Aluminiumspiegel verwendet, dessen Reflexionsvermögen lt. Firmenangabe über den gesamten spektralen Messbereich konstant (95%) bleibt. Mit Ausnahme bei den durch Oxidieren von Sn-Schichten entstandenen Proben wurde keine Lichtstreuung beobachtet, sodass das gesamte transmittierte bzw. reflektierte Licht tatsächlich in den Detektor gelangt. Im folgenden Unterkapitel wird das optische Verhalten eines Schichtsystems theoretisch beschrieben. Die numerische Auswertung der Messergebnisse mit Hilfe dieser Beziehungen folgt in den weiteren Unterkapiteln.

4.1.1 Das optische Verhalten von Schichtsystemen

Da dünne Schichten auf einem Substrat aufgebracht sind, müssen die unbekanntenen optischen Konstanten, Brechzahl n und Extinktionskoeffizient K , und auch die Dicke d der Zinnoxidschichten aus den Messergebnissen rechnerisch ermittelt werden.

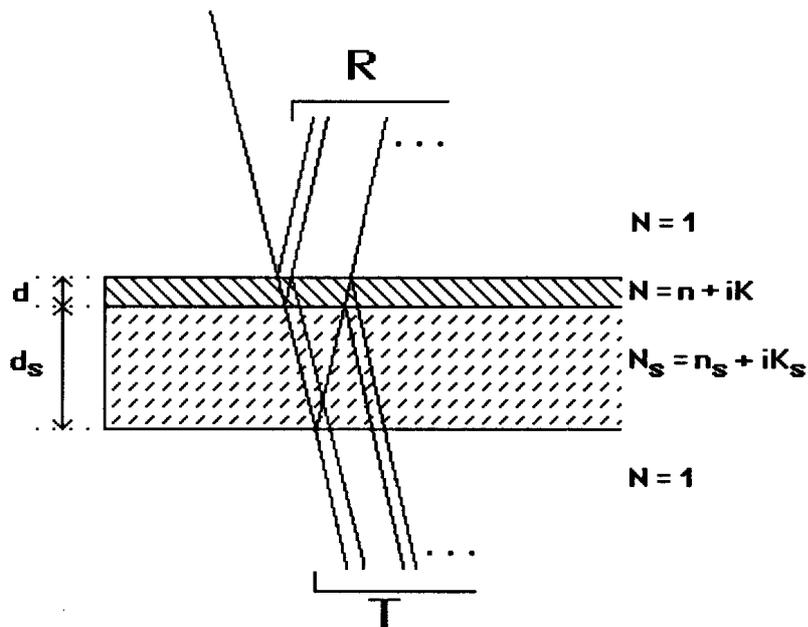


Abbildung 4-2: Dünne SnO_2 -Schicht auf einem etwa 1mm dickem Substrat

Ziel dieses Kapitels ist eine Beschreibung des Transmissions- und Reflexionsverhaltens des in Abbildung 4-2 gezeigten Schichtsystems mit Hilfe der optischen Konstanten und den Dicken von Schicht und Substrat. Dazu wird mit der einfachsten Geometrie, dem Halbraum, begonnen und dann schrittweise jeweils eine Grenzfläche hinzugefügt.

An den Grenzflächen der SnO_2 -Schicht entstehen Vielfachreflexionen. Wegen der geringen Dicke der SnO_2 -Schicht müssen die Gangunterschiede der einzelnen reflektierten Strahlen (Vielfachinterferenzen) berücksichtigt werden. In dem im Verhältnis zur Lichtwellenlänge sehr dicken Substrat treten keine Interferenzen mehr auf, sodass hier nur die Vielfachreflexionen zu berücksichtigen sind.

1. Der Halbraum

An der in Abbildung 4-3 abgebildeten Halbraumgeometrie lässt sich das Reflexions- und Transmissionsverhalten am einfachsten beschreiben.

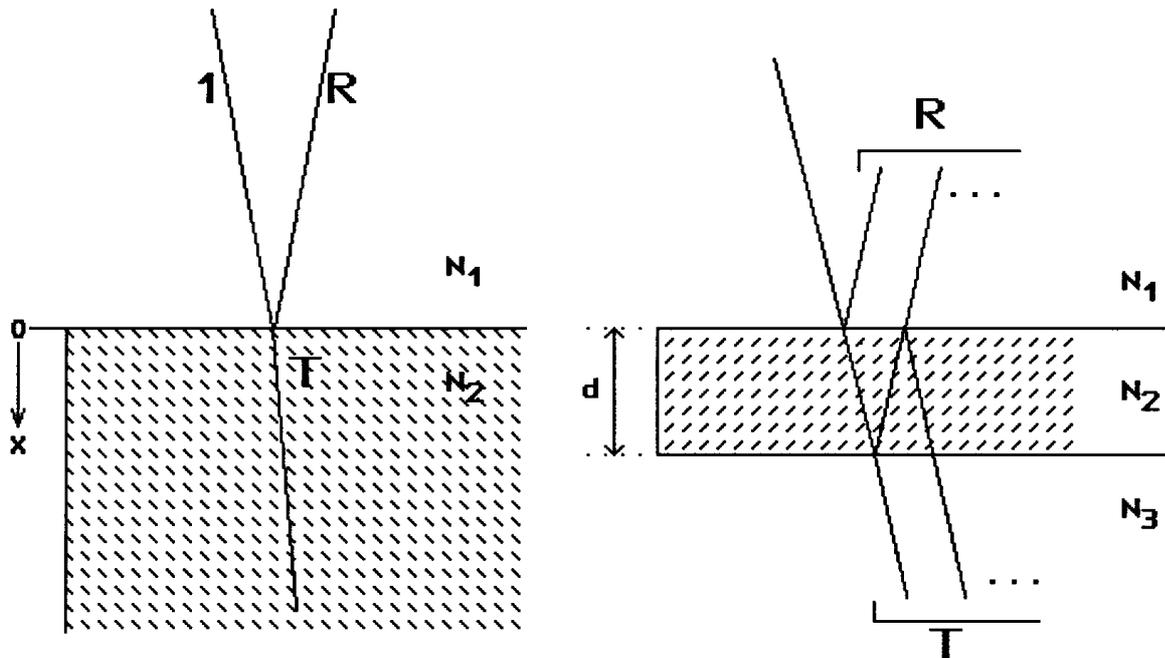


Abbildung 4-3: Die Halbraumgeometrie (links) und die planparallele Platte (rechts)

Die Verwendung komplexer Zahlen vereinfacht die mathematische Herleitung. Durch eine komplexe Brechzahl $N = n + iK$ wird die Berechnung und Abschwächung der Welle beschrieben:

$$E \propto \exp(i(kN\underline{x} - \omega t))$$

E ist die elektrische Feldstärke der Welle, n ist die (reelle) Brechzahl, K der Extinktionskoeffizient und \underline{k} der Wellenvektor. Der Zusammenhang zwischen Extinktionskoeffizient K und Absorptionskoeffizienten a wird durch $a = 2kK = \frac{4\pi K}{\lambda}$ (λ ... Wellenlänge) beschrieben. Die komplexen Brechzahlen der beiden Halbräume seien N_1 und N_2 . Das Verhältnis des reflektierten elektrischen Feldes E_r zum einfallenden elektrischen Feld E_i an der Halbraumgrenzfläche wird als komplexer Reflexionskoeffizient $E_r/E_i = r = r(\omega)$ definiert. Analog wird der komplexe Transmissionskoeffizient als $E_t/E_i = t = t(\omega)$ definiert. Unter der Voraussetzung, dass die zur Schichtoberfläche parallelen Komponenten von \underline{E} und \underline{B} stetig durch die Grenzfläche gehen, lassen sich die folgenden Zusammenhänge herleiten [53]:

$$r(\omega) = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \quad t(\omega) = \frac{2N_1}{N_1 + N_2} \quad (1)$$

Das in Experimenten gemessene Reflexionsvermögen R ist das Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Intensität. Für das Transmissionsvermögen T gilt analoges. Die Intensität I einer elektromagnetischen Welle erhält man aus $I = nEE^*$, wobei E^* die konjugiert komplexe Zahl zu E ist. Es gilt daher:

$$R = n_1 r r^* \quad T = n_2 t t^* \quad (2)$$

2. Die planparallele Platte

In Abbildung 4-3 gezeigte planparallele Platte habe die Dicke d und die komplexe Brechzahl N_2 . Diese ist zwischen zwei Halbräumen mit den komplexen Brechzahlen N_1 und N_3 eingebettet. In der folgenden Beschreibung werden sowohl die Vielfachreflexion als auch die Vielfachinterferenzen berücksichtigt.

Durch Aufsummieren aller Teilreflexionen bzw. Teiltransmissionen erhält man den komplexen Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten für die Platte.

$$r = r_1 + t_1 t_1' r_2 \exp(2iN_2 kd) + t_1 t_1' r_2 r_1'^2 \exp(6iN_2 kd) + \dots$$

$$t = t_1 t_2 \exp(iN_2 kd) + t_1 t_2 r_2 r'_1 \exp(3iN_2 kd) + t_1 t_2 r_2^2 r_1'^2 \exp(5iN_2 kd) + \dots$$

Mit Hilfe der Summenformel für die geometrische Reihe erhält man:

$$r = r_1 + t_1 + t_1' r_2 \frac{\exp(2iN_2 kd)}{1 - r_1' r_2 \exp(2iN_2 kd)} \quad t = t_1 t_2 \frac{\exp(iN_2 kd)}{1 - r_1' r_2 \exp(2iN_2 kd)}$$

mit den Abkürzungen

$$r_1 = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \quad r_1' = \frac{N_2 - N_1}{N_1 + N_2} \quad r_2 = \frac{N_2 - N_3}{N_2 + N_3}$$

$$t_1 = \frac{2N_1}{N_1 + N_2} \quad t_1' = \frac{2N_2}{N_1 + N_2} \quad t_2 = \frac{2N_2}{N_2 + N_3}$$

Durch eine wenig anspruchsvolle aber langwierige Rechnung erhält man nach Einsetzen in (2) das Reflexions- und Transmissionsvermögen der Platte [53]:

$$R = \frac{R_1 + R_2 \exp(-4K_2 kd) - 2\sqrt{R_1 R_2} \exp(-2K_2 kd) \cos(2n_2 kd + \delta_2 - \delta_1)}{1 + R_1 R_2 \exp(-4K_2 kd) - 2\sqrt{R_1 R_2} \exp(-2K_2 kd) \cos(2n_2 kd + \delta_2 + \delta_1)} \quad (3)$$

$$T = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2) \exp(-2K_2 kd) [1 + (\frac{n_2 K_3 - n_3 K_2}{n_2 n_3 - K_2 K_3})^2]}{1 + R_1 R_2 \exp(-4K_2 kd) - 2\sqrt{R_1 R_2} \exp(-2K_2 kd) \cos(2n_2 kd + \delta_2 + \delta_1)} \quad (3)$$

mit den Abkürzungen:

$$R_1 = \frac{(n_2 - n_1)^2 + (K_2 - K_1)^2}{(n_2 + n_1)^2 + (K_2 - K_1)^2} \quad R_2 = \frac{(n_3 - n_2)^2 + (K_3 - K_2)^2}{(n_3 + n_2)^2 + (K_3 + K_2)^2}$$

$$\tan \delta_1 = \frac{2(n_2 K_1 - n_1 K_2)}{n_1^2 - n_2^2 + K_1^2 - K_2^2} \quad \tan \delta_2 = \frac{2(n_2 K_3 - n_3 K_2)}{n_3^2 - n_2^2 + K_3^2 - K_2^2}$$

3. Reflexion und Transmission des Schichtsystems Zinnoxid auf Substrat

Um das Reflexions- und Transmissionsvermögen des Schichtsystems von Abbildung 4-2 aus Gleichung (3) zu erhalten, muss noch der Einfluss der Vielfachreflexionen, welche durch die Rückseite des Substrates entstehen, berücksichtigt werden. Dazu reduzieren wir die Geometrie des Schichtsystems zu einer planparallelen Platte wie folgt: das reelle Reflexions- und Transmissionsvermögen der dünnen Zinnoxidschicht wird wie eine einzige Grenzfläche behandelt. Für Licht, das an der Vorderseite des Schichtsystems von Luft auf die SnO₂-Schicht auftrifft, wird das Reflexions- R_v und Transmissionsvermögen T durch die Gleichungen (4a) beschrieben. Diese erhält man durch Einsetzen von n₁ = 1, n₂ = n, n₃ = n_s, K₁ = 0, K₂ = K und K₃ = K_s in Gleichung (3). Für Licht, das von der Substratseite auf die SnO₂-Schicht auftrifft, wird das Reflexions- R_r und das Transmissionsvermögen T_r durch Gleichung (4b) beschrieben. Diese erhält man aus Gleichung (3), wenn man für n₁ = n_s, n₂ = n, n₃ = 1, K₁ = K_s, K₂ = K und K₃ = 0 eingesetzt. Die Formeln (4a) und (4b) sind in der gesammelten Formel enthalten. Das Reflexionsvermögen R_s der Rückseite an der Grenzfläche BSG/Luft wird durch Gleichung (4c) beschrieben.

Das Reflexions- und Transmissionsvermögen erhält man durch Aufsummieren der Teilstrahlen:

$$R = R^{(1)} + R^{(2)} + \dots = R_v + T_v T_r R_s \exp(-2a_s d_s) + T_v T_r R_s^2 R_r \exp(-4a_s d_s) + \dots$$

$$T = T_v (1 - R_s) \exp(-a_s d_s) + T_v (1 - R_s) R_s R_r \exp(-3a_s d_s) + \dots$$

Die hier verwendeten Abkürzungen werden in den Formeln (4) erklärt. Nach Anwenden der Summenformel für die geometrische Reihe haben wir das Ziel, die Beschreibung des Reflexions- und des Transmissionsvermögens, erreicht:

$$R = R_v + \frac{T_v T_r R_s \exp(-2a_s d_s)}{1 - R_s R_r \exp(-2a_s d_s)} \quad T = T_v \frac{(1 - R_s) \exp(-a_s d_s)}{1 - R_s R_r \exp(-2a_s d_s)} \quad (4)$$

mit den Abkürzungen:

$$R_v = \frac{R_1 + R_2 \exp(-4Kkd) - 2\sqrt{R_1 R_2} \exp(-2Kkd) \cos(2nkd + \delta_2 - \delta_1)}{1 + R_1 R_2 \exp(-4Kkd) - 2\sqrt{R_1 R_2} \exp(-2Kkd) \cos(2nkd + \delta_2 + \delta_1)} \quad (4a)$$

$$T_v = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2) \exp(-2Kkd) [1 + (\frac{nK_s - n_s K}{m_s - K K_s})^2]}{1 + R_1 R_2 \exp(-4Kkd) - 2\sqrt{R_1 R_2} \exp(-2Kkd) \cos(2nkd + \delta_2 + \delta_1)} \quad (4a)$$

$$R_r = \frac{R_2 + R_1 \exp(-4Kkd) - 2\sqrt{R_1 R_2} \exp(-2Kkd) \cos(2nkd + \delta_1 - \delta_2)}{1 + R_1 R_2 \exp(-4Kkd) - 2\sqrt{R_1 R_2} \exp(-2Kkd) \cos(2nkd + \delta_2 + \delta_1)} \quad (4b)$$

$$T_r = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2) \exp(-2Kkd) [1 + \frac{n^2}{K^2}]}{1 + R_1 R_2 \exp(-4Kkd) - 2\sqrt{R_1 R_2} \exp(-2Kkd) \cos(2nkd + \delta_2 + \delta_1)} \quad (4b)$$

$$R_s = \frac{(n_s - 1)^2 + K_s^2}{(n_s + 1)^2 + K_s^2} \quad R_1 = \frac{(n - 1)^2 + K^2}{(n + 1)^2 + K^2} \quad R_2 = \frac{(n_s - n)^2 + (K_s - K)^2}{(n_s + n)^2 + (K_s + K)^2} \quad (4c)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad a_s = \frac{4\pi}{\lambda} K_s$$

$$\tan \delta_1 = \frac{2(n - K)}{1 - n^2 - K^2} \quad \tan \delta_2 = \frac{2(nK_s - n_s K)}{n_s^2 - n^2 + K_s^2 - K^2}$$

wobei a_s , K_s , d_s der Absorptionskoeffizient, Extinktionskoeffizient bzw. Dicke der Substrate; n , K , d die Brechzahl, Extinktionskoeffizient bzw. Dicke der SnO₂-Schicht ist.

Bei vernachlässigbar kleiner Extinktion kann die Lage der Interferenzmaxima und Interferenzminima im Reflexionsspektrum durch die folgende Beziehung angegeben werden:

$$\text{Maxima: } \lambda_{\max} = \frac{4nd}{2z-1} \quad \text{Minima: } \lambda_{\min} = \frac{2nd}{z} \quad z = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

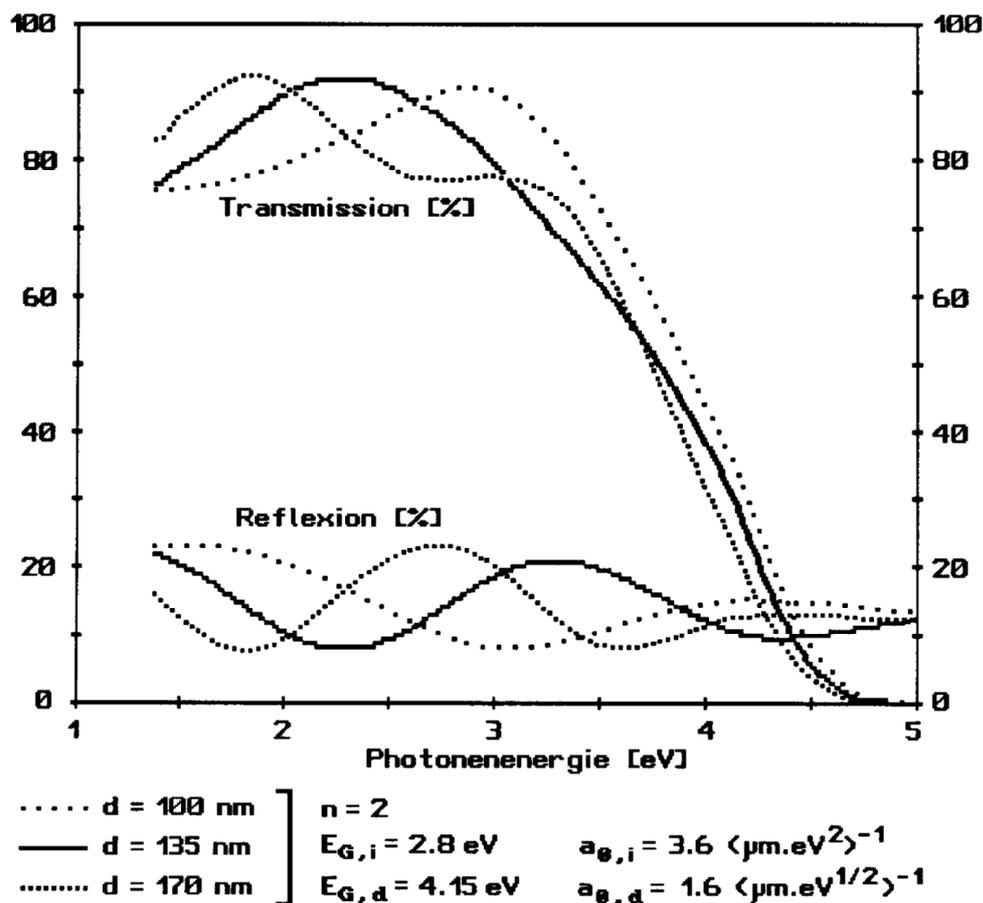


Abbildung 4-4: Berechnetes Reflexions- und Transmissionsvermögen von SnO₂ auf BSG-Substrat mit variabler Dicke und einer konstanten Brechzahl n=2

In den Abbildungen Abbildung 4-4 bis Abbildung 4-6 wird die Abhängigkeit des Reflexions- und Transmissionsvermögens von der Schichtdicke, der Brechzahl und vom Extinktionskoeffizienten diskutiert. Dazu wurden die Formeln (4) am Computer ausgewertet. Für die Brechzahl n_s und Extinktion K_s des BSG-Substrates wurden die durch Messung und Rechnung bestimmten Werte (Kapitel 4.1.2) eingesetzt. Wenn nicht anders angegeben, wurden für die Dicke der SnO₂-Schicht $d = 130 \text{ nm}$, für die Brechzahl der über den gesamten Bereich des Spektrums konstante Wert von $n = 2$ angenommen. Für den Extinktionskoeffizienten K wurde ein für SnO₂ typischer Verlauf angenommen:

$$K = \frac{\lambda}{4\pi} (a_1 + a_2)$$

mit $a_1 = a_{0,d} (hf - E_{G,d})^{1/2}$ für $hf > E_{G,d}$ sonst $a_1 = 0$

und $a_2 = a_{0,i} (hf - E_{G,i})^2$ für $hf > E_{G,i}$ sonst $a_2 = 0$

Diese Gleichungen beschreiben theoretisch die Absorption einer dünnen Halbleiterschicht mit einem indirekten Gap $E_{G,i}$ (für SnO₂: 2,8eV) und einem direkten Gap $E_{G,d}$ (für SnO₂ 4,1 eV; vgl. dazu Kapitel 4.3) für die Photonenergie hf . Die Stärke der Absorption wird mit den Konstanten $a_{0,d}$ und $a_{0,i}$ angegeben.

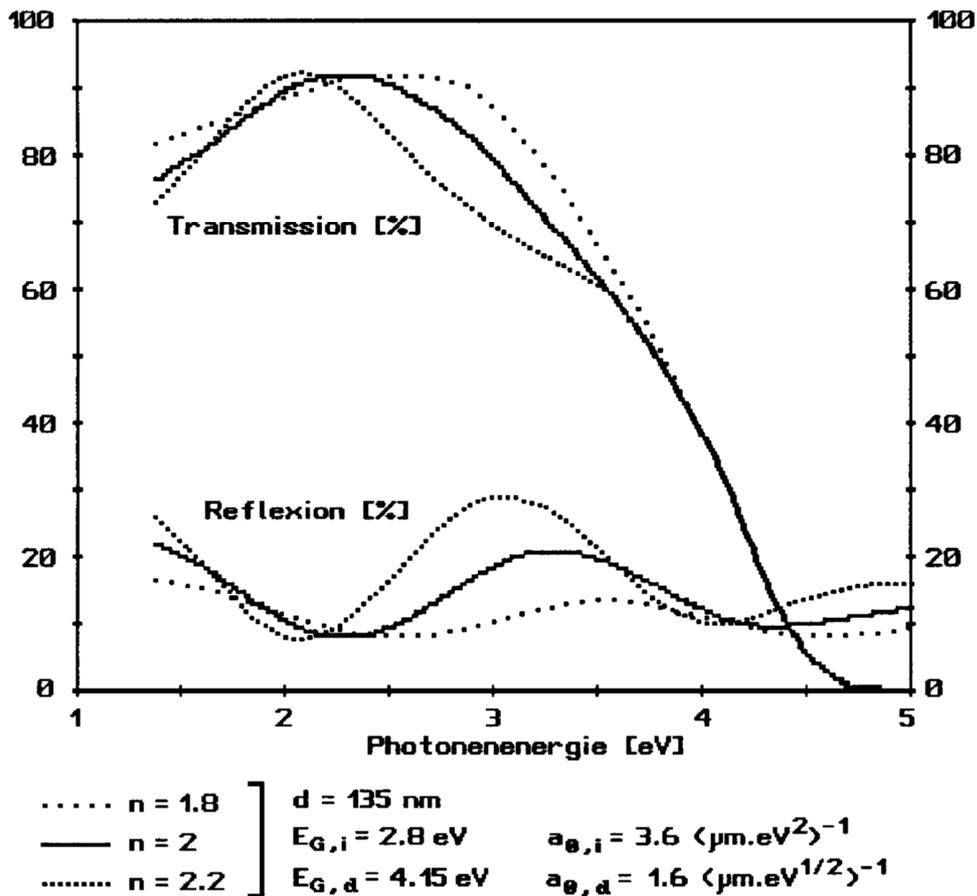


Abbildung 4-5: Berechnetes Reflexions- und Transmissionsvermögen von SnO₂ auf BsG-Substrat mit variabler Brechzahl n und einer konstanten Dicke von 130 nm.

Abbildung 4-4 zeigt das berechnete Reflexions- und Transmissionsvermögen von Schichten mit unterschiedlicher Dicke. Man erkennt, dass die Reflexionsmaxima im nicht absorbierenden Bereich gleich hoch sind; mit zunehmender Dicke werden diese in den energieärmeren Teil des Spektrums verschoben.

Abbildung 4-5 erkennt man, dass das Reflexionsvermögen empfindlich auf die Brechzahl der Schicht reagiert. Zudem verschiebt sich die Lage der Reflexionsmaxima mit zunehmender Brechzahl in Richtung höherer Photonenergiewerte.

Abbildung 4-6 zeigt das berechnete Reflexions- und Transmissionsvermögen von Schichten mit unterschiedlichem Absorptionsverhalten: Die flache Absorptionskante (durchgezogene Kurve) tritt typisch bei amorphen, die steile (eng punktierte Kurve) bei polykristallinen Schichten auf. Rein theoretischen Charakter hat die erste Kurve (weitpunktierte Kurve) bei fehlender Absorption in der SnO₂-Schicht; dabei wird die Absorption des Substrates sichtbar. Durch Vergleich der Lage der Reflexionsmaxima in der Absorptionskante ist ersichtlich, dass diese mit zunehmender Absorption zu niedrigeren Photonenergiewerten hin verschoben werden. Dieser Effekt wurde auch bei der Auswertung der Reflexions- und Transmissionsmessungen zur Bestimmung der Schichtdicke, Extinktion und Brechzahl aus den Messdaten berücksichtigt.

Nun zur numerischen Bestimmung von R_s und a_s : Aus den Messungen von R, T (Abbildung 4-1) und d_s müssen aus den Gleichungen (6) und (7) die beiden Unbekannten R_s und a_s bestimmt werden. Durch Auflösen von Gleichung (6) nach $\exp(-2a_s d_s)$ und Einsetzen in (7) erhält man eine Gleichung mit der einzigen unbekanntem Größe R_s .

$$\frac{(1-R_s)^2 \sqrt{x}}{1-R_s^2 x} - T = 0 \quad \text{mit} \quad x = \exp(-2a_s d_s) \frac{R-R_s}{R_s - 2R_s^2 + RR_s^2}$$

Aus dieser Gleichung wurde R_s mittels Regular-falsi numerisch über den ganzen Messbereich bestimmt. Die optischen Konstanten n_s und K_s erhält man aus den Gleichungen (4c) für R_s und a_s :

$$K_s = \frac{a_s \lambda}{4\pi} \quad a_s = -\frac{1}{2d_s} + \log\left(\frac{R-R_s}{R_s - 2R_s^2 + RR_s^2}\right)$$

$$n_s = \frac{1-R_s}{1-R_s} + \sqrt{\left(\frac{1+R_s}{1-R_s}\right)^2 - 1 - K_s^2}$$

Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abb.4.7 ersichtlich.

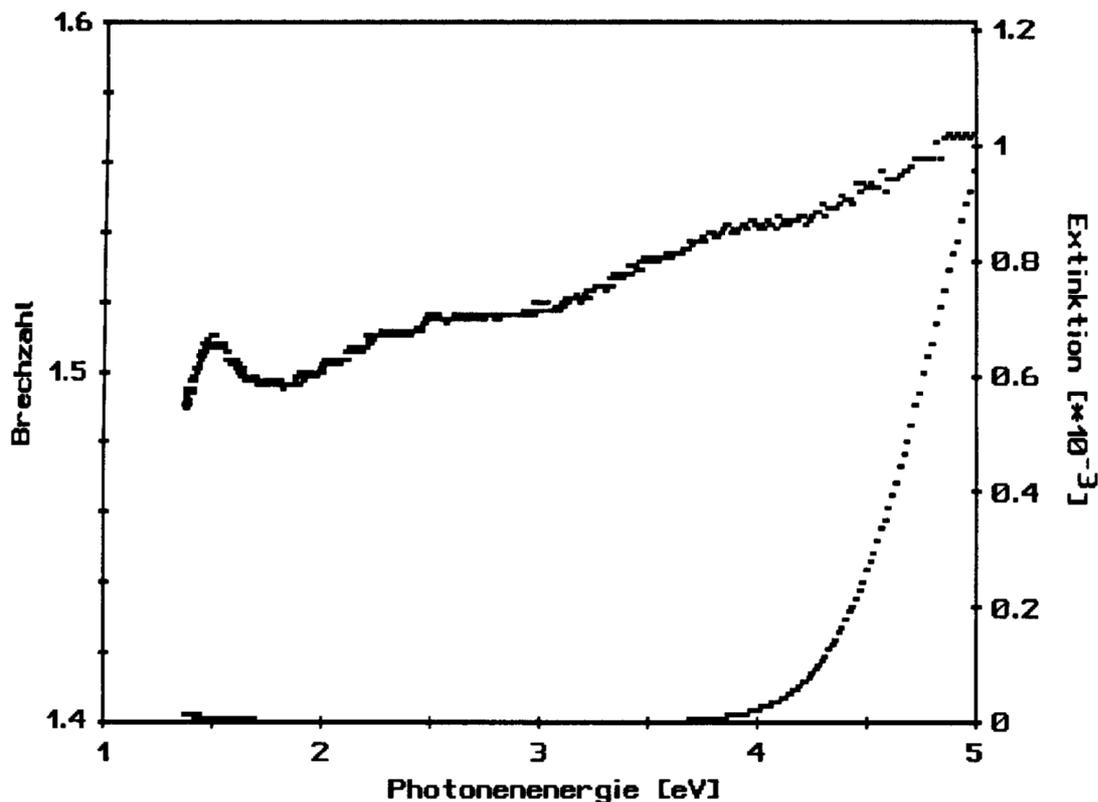


Abbildung 4-7: Brechzahl und Extinktion des BSG-Substrates

4.1.3 Bestimmung der Brechzahl, Extinktion und der Schichtdicke der Zinnoxidschichten

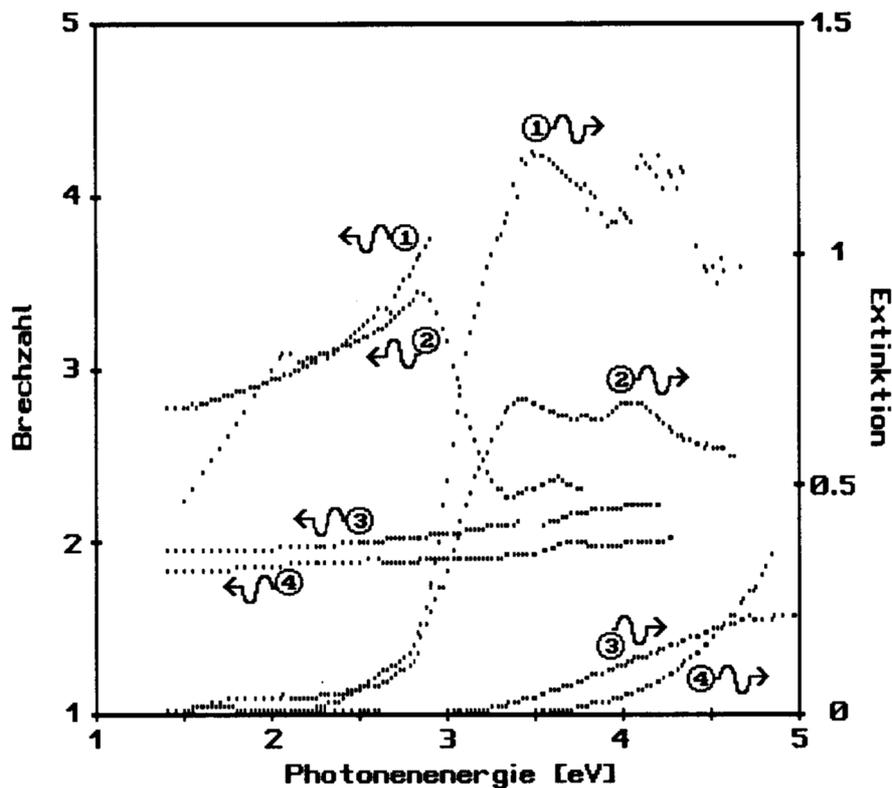
Die Aufgabe ist es nun, aus den gemessenen Werten für die Transmission T und der Reflexion R die Werte für Brechzahl n , Extinktion K und Schichtdicke d der SnO_2 -Schicht zu ermitteln. Dazu wurde ein Computerprogramm erstellt, mit dessen Hilfe die Werte n, k, d so bestimmt werden können, dass die Differenzen zwischen den gemessenen und dem mit den Gleichungen (4) berechneten Reflexions- und Transmissionsvermögen minimal werden. Da mit den 2 bekannten gemessenen Größen R und T drei Variable n, k, d bestimmt werden sollen, müssen unendlich viele Lösungen für dieses Problem erwartet werden. Im folgenden wird gezeigt, dass sich aus den unendlich vielen Lösungen leicht die einzig richtige, d.h. physikalisch sinnvolle Lösung herausfinden lässt. Die Gleichung (5), welche die Lage der Interferenzextrema angibt, wird zur

Bestimmung des Produktes nd verwendet. Für die Ordnung von nd gibt es unendlich viele ganzzahlige Werte. Die Tabelle 4-1 enthält die möglichen nd -Werte an den aufeinander folgenden Extremstellen der Reflexionskurve von Abbildung 4-1; dabei wird die Ordnung des ersten Minimums variiert.

Tabelle 4-1: Mögliche nd -Werte an den aufeinanderfolgenden Extremstellen der Reflexion aus dem Spektrum von Abbildung 4-1

| nd-Werte in nm zur angenommenen Ordnung z des ersten Minimums bei 2.3 eV | | | |
|--|-------|-------|-------|
| Energie [eV] | $z=1$ | $z=2$ | $z=3$ |
| 2,30 | 270 | 538 | 808 |
| 3,33 | 279 | 465 | 651 |
| 4,21 | 294 | 442 | 589 |

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass nur bei der Ordnung $z = 1$ für das erste Minimum ein normales Dispersionsverhalten vorliegt. Bei allen anderen von der Mathematik in Frage kommenden Lösungen würde die Brechzahl im sichtbaren Bereich zu höheren Energiewerten hin stark abnehmen. Eine solche anormale Dispersion tritt aber nur in stark absorbierenden Stoffen auf. Aus dem zugehörigen Transmissionsverlauf in Abbildung 4-1 ist zu erkennen, dass die Zinndioxidschicht bis etwa 3,5 eV kaum absorbiert. Daher ist die Ordnung $z = 1$ für das erste Minimum bei 2,3 eV die einzige physikalisch mögliche Lösung dieses Problems. Somit wurden die nd -Werte an den Reflexionsextremstellen bestimmt. Gleichung (5), welche die Lage des Maximums angibt, wird als 3. Gleichung zu den beiden Gleichungen in (4) für R und T hinzugenommen. Nun berechnet das Computerprogramm iterativ die Werte n , K , d . Durchprobieren von verschiedenen Startwerten zeigte, dass dieses Gleichungssystem an einem Reflexionsmaximum eindeutig lösbar ist, während an den Minimumstellen (und auch in der Nähe davon) das Verfahren nicht konvergiert. Dies erklärt sich daraus, dass bei vernachlässigbar kleiner Extinktion der Schicht an diesen Stellen die Reflexionsvermögen von Schichtsystem und BSG-Substrat übereinstimmen, unabhängig von der Größe der Brechzahl der darüber liegenden SnO_2 -Schicht. Daher wurde das Auswertungsverfahren stets an einem Maximum begonnen, und von dort aus schrittweise bis in die Nähe der benachbarten Minima fortgesetzt. Der Wert für die Schichtdicke d wurde bereits bei der ersten Berechnung von n und K am Maximum erhalten; dieser wurde dann für die weiteren Auswertungspunkte natürlich konstant gehalten. An den weiteren Auswertungspunkten wurden die zuvor ermittelten Werte für n und K als neue Startwerte für die weitere Berechnung herangezogen, wodurch das Iterationsverfahren schnell konvergierte. Am Reflexionsminimum selbst, dort konvergiert ja das Iterationsverfahren nicht, wurde der anfangs aus der Lage des Maximums errechnete nd -Wert zur Berechnung der Brechzahl n herangezogen. Die Berechnung der Extinktion an dieser Stelle kann nun bei bekanntem n und d aus den gemessenen Transmissionswerten erfolgen. Der spektrale Verlauf von n und K von verschiedenen Zinnoxid-Proben ist in Abbildung 4-8 ersichtlich.



- | | |
|---------------|----------------------------|
| ① c-SnO (X10) | ③ a-SnO ₂ (X31) |
| ② a-SnO (X24) | ④ c-SnO ₂ (P14) |

Abbildung 4-8: Der spektrale Verlauf von n und K für verschiedene Zinnoxidproben

- Bestimmung der Lage der Extremwerte im Reflexionsspektrum. Dabei ist die Verschiebung der Lage der Extremwerte in der Absorptionskante zu beachten (siehe Abbildung 4-6).
- Aufsuchen der Ordnung des ersten Extremwertes mittels Gleichung (4). Die aus den Extremwerten abgeleiteten nd -Produkte dürfen keine anormale Dispersion zeigen.
- nd -Wert einer Maximumstelle einlesen
- Aus den 3 Gleichungen für die Reflexion, Transmission und $nd = \text{bekannter Wert}$ werden für diese Maximumstelle n , K und die Schichtdicke d iterativ bestimmt.
- Da nun d bekannt und konstant ist, ist nun für die weiteren Stellen das Gleichungssystem (4) nach den Unbekannten n und K aufzulösen.
- Die Auswertung erfolgt nun vom Maximum zu den benachbarten Interferenzminima der Reflexion. Als Startwerte für die Iteration werden jeweils die an der Nachbarstelle berechneten Werte für n und K eingegeben.
- In der Nähe der Reflexionsminima gibt es keine Konvergenz. Die Brechzahl n wird aus dem nd -Produkt für konstantes d berechnet. Der Extinktionskoeffizient wird durch Einsetzen der gemessenen Transmissionswerte in die Transmissionsgleichung (4) iterativ berechnet.

Bemerkung: Für das iterative Lösen des Gleichungsverfahrens mit 2-Variablen wurde eine Methode verwendet, welche durch das Übertragen von Regula falsi auf Funktionen mit 2 Variablen entsteht.

4.1.4 Fehlerabschätzung

Zur Überprüfung der Genauigkeit der optisch bestimmten Schichtdicke wurden mechanische Dektak-Profilometer-Messungen durchgeführt. Das verwendete Profilometer liefert

Schichtdickenwerte im Bereich von 100 nm mit 10%-iger Genauigkeit. Die Abweichung zwischen mechanisch und optisch bestimmten Schichtdickenwerten lag innerhalb dieser Genauigkeit. Diese Übereinstimmung zeigt, dass die beschriebene Auswertung der optischen Messungen als richtig angenommen werden kann.

Mögliche Fehlerquellen bei der Auswertung von Brechzahl und Extinktion aus den Reflexions- und Transmissionsspektren sind:

1. Die Oberfläche des Substratglases ist nicht exakt optisch plan. Dadurch können vor allem bei der Reflexionsmessung Fehler entstehen, indem ein (sehr kleiner) Teil des reflektierten Lichtes nicht in den Detektor kommt. Dies kann zu einer scheinbaren Verringerung des Reflexionsvermögens führen.
2. In den Formeln (4) wird die Reflexion eines senkrecht zur Schichtoberfläche einfallenden Strahles beschrieben. Bei der Messung wich die Richtung des Strahles um 15° vom Lot ab. Weil der Lichtstrahl beim Eintritt in die Schicht mit einer Brechzahl um 2 zum Lot gebrochen wird, weicht der Lichtstrahl in der Schicht nur mehr $7,5^\circ$ vom Lot ab. Durch Einsetzen in die als bekannt vorausgesetzten Fresnel Formeln erhält man einen systematischen Fehler von 4%, und zwar so, dass die gemessenen Werte größer als die tatsächlichen Reflexionswerte sind. Ferner ist zu berücksichtigen, dass das Licht wegen der Abweichung vom Lot eine etwas längere Strecke in der Schicht zurücklegt. Wegen $1/\cos 7,5^\circ = 1,01$ um 1% zu groß. Dieser kleine systematische Fehler geht in den anderen möglichen Fehlerquellen unter.
3. Die 100%-Referenz wurde mit einem von Perkin-Elmer mitgelieferten Aluminiumspiegel aufgenommen. Das Reflexionsvermögen dieses Spiegels schwankt innerhalb des Messbereiches bis zu 3%.
4. Instabilitäten des Detektors werden mit einem Fehler von bis zu 1% berücksichtigt, während die Instabilitäten der Lichtquellen durch die Zweistrahl-Messmethode des Spektrometers nahezu vollkommen ausgeglichen werden.
5. Die Bestimmung der Lage der Interferenzextrema im Zuge der Auswertung ist ebenfalls fehlerbehaftet. Der Fehler des daraus resultierenden nd -Wertes wird auf weniger als 5% geschätzt.
6. Probleme, die bei der Auswertung aufgrund einer inhomogenen Schichtdicke auftreten können, wurden nicht beobachtet. Das Reflexionsvermögen im Reflexionsminimum von transparenten Proben wird durch das Substrat bestimmt und beträgt etwa 7,5%. Infolge einer Rauigkeit der Schicht bzw. einer inhomogenen Schichtdicke würden mehrere nicht auflösbare Minima nebeneinander zu einer Verflachung des Minimums führen, sodaß das Reflexionsvermögen deutlich über 7,5% läge.

Folgende Fehler werden als realistisch angenommen:

- Reflexion: 8% (relativ),
- Transmission: 2% (relativ) bzw. 0.1% für kleine Transmissionswerte
- Lage der Interferenzextrema (Bestimmung des nd -Wertes): 5%

Um nun die Auswirkung dieser Messfehler auf die ermittelten Werte für n und K und der Dicke d der Schichten zu analysieren, sind die folgenden partiellen Ableitungen recht nützlich: $\frac{\partial f}{\partial m}$, wobei für f die ermittelten Größen n , k , d und für m die Messgrößen Reflexion R , Transmission T und x die Lage eines Interferenzmaximums einzusetzen sind. Diese 9 Ableitungen wurden numerisch im Bereich zwischen 1,4 eV bis 4,9 eV bestimmt, indem jeweils eine Messgröße bis zu den Randwerten der Fehlergrenzen variiert wurde. Für den relativen Fehler der Schichtdicke $\frac{\Delta d}{d}$ ergibt sich:

$$\frac{\Delta d}{d} = \sqrt{\left(\frac{1}{d} \frac{\partial d}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{1}{d} \frac{\partial d}{\partial T} \Delta T\right)^2} = \sqrt{(-0,5 \cdot 0,05)^2 + (-0,3 \cdot 0,08)^2 + (0,2 \cdot 0,02)^2} \approx 0,08 = 8\%$$

Auf analoge Weise erhält man für den relativen Fehler der Brechzahl:

$$\frac{\Delta n}{n} = \sqrt{(0,4 \cdot 0,05)^2 + (0,4 \cdot 0,08)^2 + (-0,2 \cdot 0,02)^2} \approx 4\%$$

Die spektrale Abhängigkeit des relativen Fehlers des Extinktionskoeffizienten ist in Abbildung 4-9 ersichtlich. Bei sehr kleinen Extinktionswerten ist der relative Fehler zwar recht hoch, aber der spektrale Verlauf von K wird kaum beeinträchtigt, was für die Bestimmung der indirekten Energielücke wesentlich ist. Bei Photonenenergien über 4,7 eV nimmt der Fehler von K wieder stark zu, da die durch das Schichtsystem transmittierte Lichtmenge schon kleiner als 10% ist.

Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse ist wesentlich besser, da die unter 2. und 3. genannten systematischen Fehler bei allen Proben etwa gleicher Dicke gleich ins Gewicht fallen.

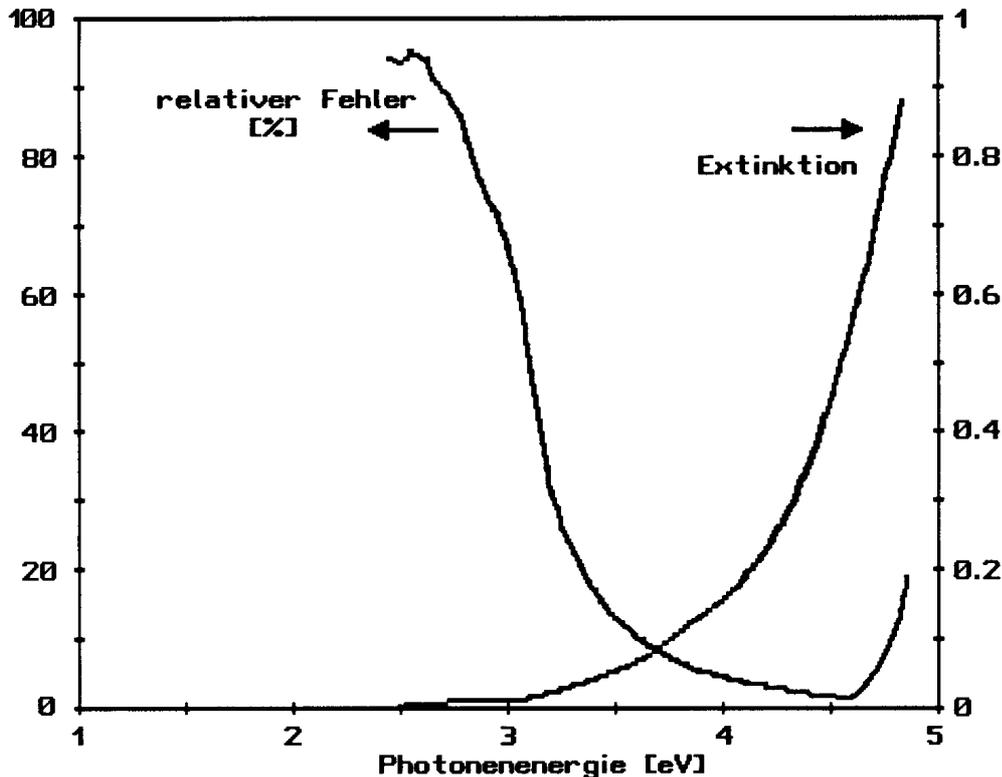


Abbildung 4-9: Die Extinktion K und der bei ihrer Bestimmung auftretende relative Fehler der ermittelten einer typischen α -SnO₂-Probe

4.2 Bestimmung der Dichte der Schichten

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wird aus der Frequenzverschiebung des Schwingquarzes die Massenbelegung auf der Quarzscheibe bestimmt. Balzers gibt die Empfindlichkeit des Schwingquarzes mit einer absoluten Genauigkeit von 20% an, wobei die Reproduzierbarkeit als wesentlich besser angenommen werden kann. Damit die Massenbelegungen von Schwingquarz und Probe möglichst gut übereinstimmen, wurde der Messkopf möglichst nahe den Substraten und in gleicher Distanz von der Quelle montiert. Die Massenbelegung der meisten Proben entsprach einer Frequenzverschiebung des Schwingquarzes von 2880 Hz; das ist bei einer Empfindlichkeit des Schwingquarzes von $4,6 \cdot 10^6 \text{ Hz} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ eine Massenbelegung $m_A = 6,26 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$ Zinnoxid pro m^2 auf dem Substrat.

Da die Schichtdicke d aus den optischen Messungen bestimmt wird, lässt sich die Dichte ρ der Schichten aus $\rho = m_A / d$ bestimmen. Der absolute Fehler der bestimmten Dichte wird durch den Fehler aus der Schwingquarzmessung dominiert und liegt bei 20%. Die Reproduzierbarkeit, auf die es beim Vergleich der Ergebnisse innerhalb dieser Arbeit ankommt, kann als wesentlich besser angenommen werden.

4.3 Bestimmung der Energielücke

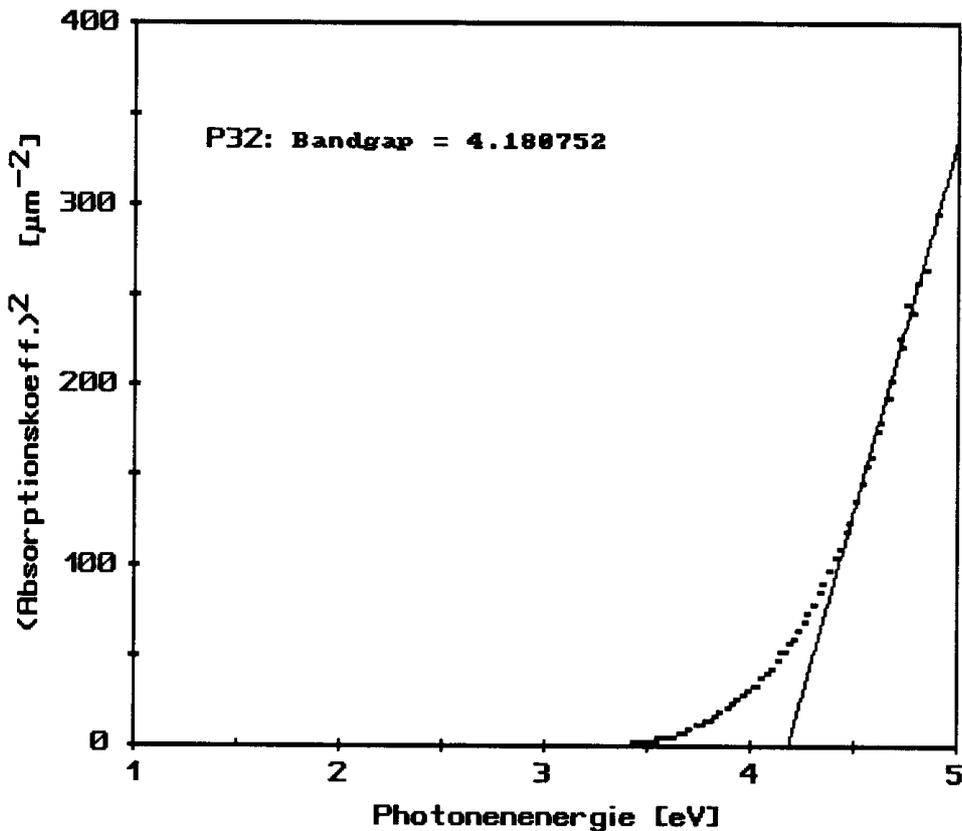


Abbildung 4-10: Zur Bestimmung der direkten Energielücke $E_{G,d}$

Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten a von der Photonenergie wird für einen direkten Übergang durch $a = a_{0,d}(hf - E_{G,d})^{1/2}$ für $hf > E_{G,d}$ [54] beschrieben. $E_{G,d}$ ist die direkte Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband und $a_{0,d}$ ist eine Konstante. Daher lässt sich die direkte Energielücke aus einem $a^2 - hf$ -Diagramm bestimmen. Dazu wird – wie in Abbildung 4-10 gezeigt – der lineare Teil von a^2 auf $a^2 = 0$ extrapoliert.

Der Absorptionskoeffizient a für einen indirekten Übergang wird durch $a = a_{0,i}(hf - E_{G,i} \pm E_p)^2$ für $hf > E_{G,i}$ [54] beschrieben. $a_{0,i}$ ist eine Konstante und $E_{G,i}$ ist die indirekte Energielücke. Die Photonenergie E_p ist gegenüber $E_{G,i} \approx 2,8$ eV im Falle von SnO_2 vernachlässigbar klein. Die Größe der indirekten Energielücke $E_{G,i}$ wird aus einem $a^{1/2} - hf$ -Diagramm bestimmt, indem der lineare Teil von $a^{1/2}$ auf $a^{1/2} = 0$ extrapoliert wird (siehe Abbildung 4-11).

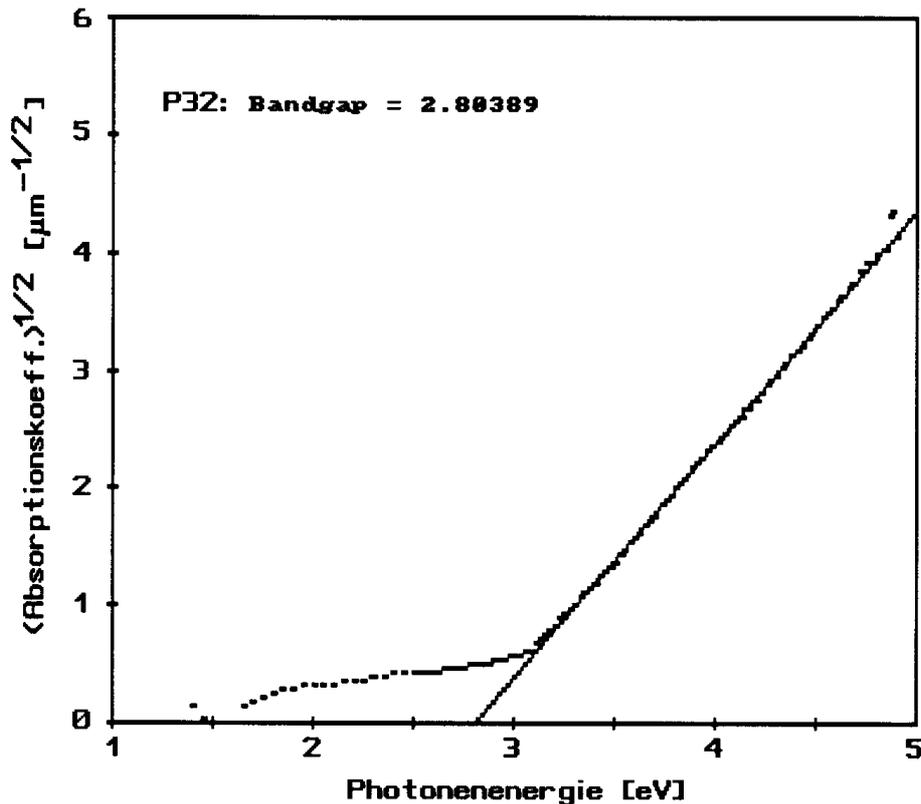


Abbildung 4-11: Zur Bestimmung der indirekten Energielücke $E_{G,i}$

4.4 Leitfähigkeits- und Hallmessungen

Zur Analyse der elektrischen Eigenschaften wurden Leitfähigkeits- und Hallmessungen nach der Methode von van der Pauw bzw. eine doppelt- modulierte Hallmessung durchgeführt.

Für die spezifische Leitfähigkeit σ eines elektrischen Leiters, die durch die freien Elektronen dominiert wird, gilt: $\sigma = \mu en$. μ ist die Beweglichkeit der freien Elektronen, n ist die Anzahl der freien Elektronen pro cm^3 und e ist die Elementarladung. Wird ein elektrischer Leiter in einem Magnetfeld senkrecht zur Magnetfeldrichtung B_z vom Strom durchflossen, so erfahren die bewegten Ladungsträger eine Kraftwirkung (Lorentzkraft) normal zur Magnetfeldrichtung B_z und normal zur Stromrichtung I_x ; die dadurch entstehende Spannung macht sich als Hallspannung U_H bemerkbar [55]. Für $\mu B \ll 1$ gilt:

$$U_H = \frac{R_H I_x B_z}{d} \quad \text{mit} \quad R_H = \frac{r}{ne}$$

R_H ist der Hallkoeffizient und d die Schichtdicke der Probe. In Halbleitern mit hohen Ladungsträgerkonzentrationen - wie es in der vorliegenden Arbeit stets der Fall war - ist r ungefähr 1, sodass $R_H = \frac{1}{ne}$ ist. R_H ist für n-Halbleiter negativ. Daher kann durch Messung der Hallspannung und gleichzeitiger Messung der Leitfähigkeit die Ladungsträgerkonzentration n , die Beweglichkeit μ und der Halbleitertyp bestimmt werden.

$$n = \frac{I_x B_z}{U_H d} \quad \mu = \frac{\sigma}{ne} \quad (8)$$

1. Bestimmung der spez. Leitfähigkeit und der Hallkonstante nach van der Pauw

Mit der "van der Pauw"- Methode [56] wird für die Auswertung der Leitfähigkeits- und Hallmessungen nur die Schichtdicke der Probe benötigt; Länge und Breite der Probe gehen nicht

die Rechnung ein. Es kann also jede beliebige Probengeometrie verwendet werden, wobei aber darauf zu achten ist, dass die Kontaktpotentiale die zu messenden Spannungen nicht beeinflussen. Die verwendete Probengeometrie wird in Abbildung 4-12 gezeigt. Eine Beeinflussung der Messergebnisse durch Kontaktpotentiale wird durch die Ärmchen vermieden. Durch eine symmetrische Probengeometrie soll die so genannte Geometriespannung bei der Hallmessung vermieden werden, d.h. wird durch Anschlüsse A und C Strom eingepreßt, so soll zwischen den Anschlüssen B und D nur eine möglichst kleine Spannung abfallen. Dies ist notwendig, damit die oft sehr kleine Hallspannung durch das Rauschen der Geometriespannung nicht verdeckt wird. Die Anschlüsse 1 und 2 werden für die "van der Pauw"- Messung nicht benötigt. Für die Bestimmung der spez. Leitfähigkeit der Probe wird zuerst der Strom I_{AB} an den Anschlüssen A und B eingepreßt und die Spannung U_{CD} zwischen den andern beiden Kontakten C und D gemessen. Somit kann der Quotient $R_{AB,CD} = |U_{CD}/I_{AB}|$ berechnet werden. Durch Vertauschen der Anschlüsse bestimmt man ebenso $R_{BC,DA} = |U_{DA}/I_{BC}|$. Aus der folgenden Gleichung lässt sich der Leitfähigkeit σ der Probe iterativ berechnen:

$$\exp(-\pi I R_{AB,CD} \sigma) + \exp(-\pi I R_{BC,DA} \sigma) - 1 = 0$$

Bei der Hallmessung wird ein konstanter Strom I_{AC} an den Kontakten A und C eingepreßt und die Spannung U_{BD} zwischen den Kontakten B und D gemessen. Es ist notwendig, die Hallspannung in beide Magnetfeldrichtungen zu messen, um den Beitrag der Geometriespannung bei nicht exakter Probengeometrie zu eliminieren. Die Geometriespannung ist jene Spannung zwischen den Kontakten B und D, welche bereits bei $B = 0$ aufgebaut wird. Außerdem wird durch diese Maßnahme der Beitrag des Magnetowiderstandes, welcher ebenfalls die Hallspannung verfälschen würde, eliminiert. Der Magnetowiderstand hängt von B^2 ab; daher ändert dieser beim Umpolen der Magnetfeldrichtung sein Vorzeichen nicht und kann so von der Hallspannung separiert werden. Die Hallspannung berechnet sich aus $U_H = (U_{BC}(B_z) - U_{BC}(-B_z))/2$. Der magnetische Fluss B_z wurde mit einer geeichten Hallsonde gemessen. Durch Einsetzen in die Formeln (8) können die freie Ladungsträgerkonzentration und die Ladungsträgerbeweglichkeit berechnet werden.

2. Die doppelt- modulierte Hallmessung

Die unter 1. beschriebene Methode zur Hallmessung mit Gleichstrom und konstantem Magnetfeld ist bei schlecht leitenden Proben wegen des Rauschens ungenau bzw. gar nicht durchführbar. Daher wurde die Hallmessung nach der Doppelmodulationsmethode durchgeführt: Mit dieser Methode erzielt man auch bei kleinen Hallspannungen ein günstiges Signal-Rauschverhältnis. Diese Methode wurde von Lupu et al. entwickelt [57] und u.a. auch von Seeger und Röss [58] verwendet. Abbildung 4-12 zeigt die zugehörige Messanordnung. Der Halleffekt wird in einem magnetischen Wechselfeld $B_z = B_0 \exp(i\omega_0 t)$ (hier: $\omega_0 = 2\pi \cdot 0,7 s^{-1}$) gemessen. In die Probe wird an den Probenanschlüssen A und C ein Wechselstrom $I = I_0 \exp(i\omega t)$ (hier: $\omega = 2\pi \cdot 37 s^{-1}$) eingepreßt. Zwischen den Anschlüssen B und D wird mit zwei in Serie geschalteten Lock-in Verstärkern die Hallspannung gemessen, wobei der erste Lock-in auf die Stromfrequenz von 37Hz und der zweite auf die niedrige Magnetfeldfrequenz von 0,7 Hz abgestimmt ist.

Wenn von thermomagnetischen Effekten abgesehen wird, so setzt sich die Spannung zwischen den Kontakten B und D aus drei überlagerten Teilspannungen zusammen [58]:

(1) Die Hallspannung

$$U_H = \frac{R_H B_z I}{d} = K_H \exp(i\omega_0 t) \cdot \exp(i\omega t)$$

wobei K_H eine reelle Konstante ist. Die Hallspannung ist also ein amplitudenmoduliertes Signal.

(2) Geometriespannung und Magnetowiderstand

$$U_g = R_0 I (1 + K_m f(B^2)) \approx K_1 \exp(i\omega t) (1 + K_2 \exp(i \cdot 2\omega_0 t))$$

R_0 ist die Geometriespannung wenn das Magnetfeld abgeschaltet ist. Diese entsteht dann, wenn die Kontakte nicht ganz exakt gegenüberliegen oder die Eigenschaften der Proben nicht völlig homogen sind. Im Magnetfeld wird diese Spannung durch den hinzukommenden Magnetowiderstand vergrößert, da sich die Ladungsträger zwischen zwei Stößen im Magnetfeld nicht mehr geradlinig, sondern entlang von Kreisbogenstücken bewegen, wodurch die von den Ladungsträgern zurückzulegende Strecke verlängert wird. K_m ist der Magnetwiderstandskoeffizient. K_1, K_2 sind reelle Konstanten.

(3) Induktionsspannung, welche in die Zuleitungen durch das variable Magnetfeld induziert wird.

$$U_i = -N \frac{d\Phi}{dt} = iK_i \exp(i\omega_0 t)$$

Da der Lock-in L1 auf die Stromfrequenz ω abgestimmt ist, verstärkt dieser nur die Hallspannung und die Geometriespannung, während die Induktionsspannung abgetrennt wird. Das verstärkte Signal am Funktionsausgang von L1 hat dann die Form $U \approx K_H \exp(i\omega_0 t) + K_1 + K_2 \exp(i2\omega_0 t)$. Der zweite Lock-in, der auf ω_0 abgestimmt ist, verstärkt nur mehr die Hallspannung, während die

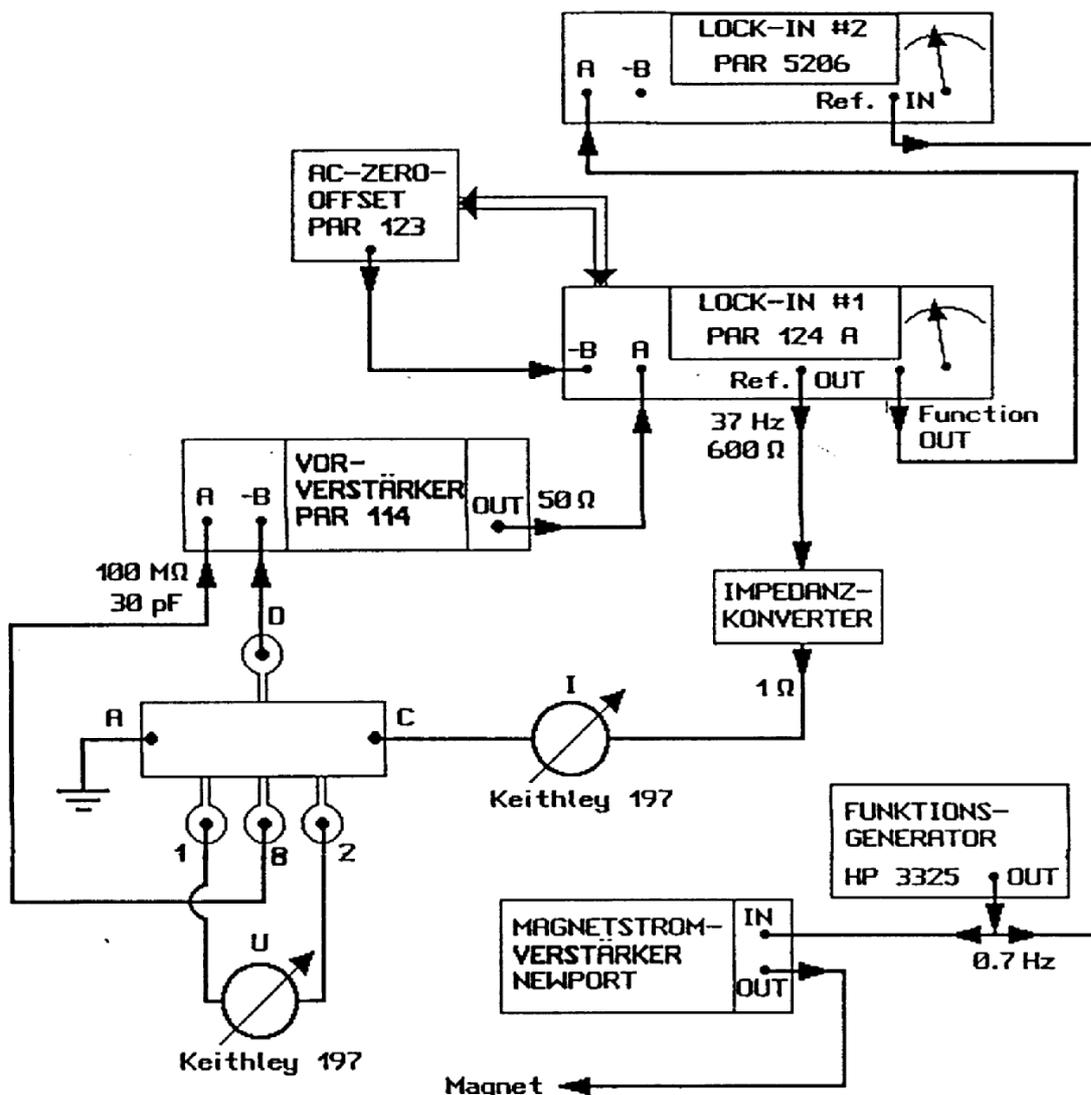


Abbildung 4-12: Die Probengeometrie und die Anordnung zur Messung des Halleffekts nach der Doppelmodulationsmethode. (Der Lock-in L3 zur Messung des Magnetfeldes ist nicht eingezeichnet).

Geometrie- und Magnetowiderstandsspannung abgeblockt wird.

Jedes amplitudenmodulierte Signal lässt sich bekanntlich als Summe der Seitenbänder mit den Frequenzen $\omega + \omega_0$ bzw. $\omega - \omega_0$ darstellen. Damit diese Seitenbänder durch den Lock-in L1

verstärkt werden, muss die Bandbreite von L1 breit genug gewählt werden. Weiters muss die Integrationskonstante τ von L1 kurz genug ($\leq 30\text{ms}$) sein, damit die mit 0,7Hz modulierte Amplitude von U_H nicht geglättet wird.

Nun zur genaueren Beschreibung des Messaufbaus und des Messablaufs:

Der Lock-in L1 PAR 124A liefert einerseits über den Referenzanschluss den Strom für die Hallmessung, welcher durch die Probe geschickt wird, andererseits empfängt er auch das amplitudenmodulierte Hallsignal. Der Referenzanschluss von L1 (Impedanz: 600Ω) liefert ein Wechselspannungssignal mit der eingestellten Frequenz 37 Hz. Der nachgeschaltete Impedanzwandler wandelt dieses Signal in ein niederohmiges Signal um, welches über das Strommessgerät Keithley 197 durch die Probe geleitet wird. Die amplitudenmodulierte Hallspannung wird an den Probenanschlüssen B und C abgegriffen. Damit bei hochohmigen Proben keine Signalverluste durch die Kabelkapazitäten auftreten, wird das Hallsignal mit möglichst kurzen (etwa 25cm) Kabeln zum Vorverstärker PAR 114 geleitet; das verstärkte niederohmige Signal wird an den Eingang A von L1 gelegt. Wegen der vorhin genannten Geometriespannung, die oft wesentlich größer als die Hallspannung ist, könnte die Empfindlichkeit des Lock-in L1 nicht immer voll genutzt werden. Eine Abhilfe schafft der AC-Zero-Offset PAR 123, der ein zur Geometriespannung frequenz- und phasengleiches Signal an den invertierenden Eingang -B von L1 legt. Wenn die Amplitude dieses Signals gleich groß wie die der Geometriespannung ist, braucht L1 nur die Hallspannung (eventuell vermischt mit dem Magnetowiderstandssignal mit der doppelten Frequenz) zu verstärken.

Tabelle 4-2: Der Einfluss der Bandbreite und der Integrationskonstante τ des Lock-in L1 auf die gemessene Hallspannung. U_H ist die angezeigte Hallspannung U_{Ho} ist die bei $Q = 0$ und $\tau = 0$ gemessene wahre Hallspannung.

| Q-Faktor | U_H / U_{Ho} bei $\tau = 0$ | Integrations- konst. [ms] | U_H / U_{Ho} bei $Q = 0$ |
|----------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 1 | 10 | 1 |
| 2 | 0.99 | 30 | 0.98 |
| 5 | 0.98 | 100 | 0.80 |
| 10 | 0.94 | 300 | 0.32 |
| 20 | 0.82 | | |
| 50 | 0.49 | | |
| 100 | 0.24 | | |

Der Q-Faktor, welcher die Bandbreite des Lock-in L1 festlegt, wurde kleiner oder gleich 2 gewählt. Die Integrationskonstante betrug 10 ms. Bei einer zu schmalen Bandbreite (Q-Faktor > 2) werden die Seitenbänder des modulierten Hallsignals bei 36,3 Hz und 37,7 Hz teilweise abgeschnitten. Bei zu großen Integrationszeiten ($\tau > 30$ ms) wird die demodulierte Hallwechselspannung am Funktionsausgang von L2 "geglättet", was zu einer Verkleinerung derselben führt (vergleiche dazu Tabelle 4-2). Andererseits nimmt bei zu großer Bandbreite und sehr kleinen Integrationszeiten das Rauschen zu. Nun zur Erzeugung des Magnetfeldes und zum Lock-in L2: Der Funktionsgenerator Hewlett Packard Typ 3325 erzeugt eine Wechselspannung mit einer Frequenz von 0,7 Hz. Diese ist einerseits das Referenzsignal des Lock-in L2, andererseits wird dieses Signal mit einem Leistungsverstärker Newport verstärkt und dem Magneten Bruker BE-15 zugeführt. Der Lock-in L2 sucht sich automatisch die Referenzfrequenz von 0,7 Hz und detektiert so das demodulierte Signal, welches der Funktionsausgang von L1 liefert. Die Integrationskonstante von L2 wurde auf 3s eingestellt, wodurch bei den meisten Proben kein Rauschen zu erkennen war.

Die magnetische Flussdichte wurde mit Hilfe einer Spule bestimmt. Diese wurde auf die Rückseite des Probenhalters gegenüber der Probe festgeklebt. Aus der Induktionsspannung, welche mit einem weiteren Lock-in L3 gemessen wird, lässt sich aus

$$U_{ind} = -NA \frac{dB}{dt} = \frac{-NA\omega_0 B_{z,eff}}{\sqrt{2}} \sin(\omega_0 t)$$

der Effektivwert der magnetischen Flussdichte ermitteln. N ist die Windungszahl, A die Querschnittsfläche der Spule und $B_{z,eff}$ der Effektivwert des Magnetfeldes. Um die Genauigkeit der Magnetfeldmessung zu erhöhen, wurde dieses Verfahren einmal mit einer Hallsonde bei einer Frequenz von 0,2 Hz geeicht.

Gleichzeitig kann bei dieser Messanordnung parallel zur Hallmessung eine Leitfähigkeitsmessung durchgeführt werden. Dazu wird wie bei einer herkömmlichen 4-Punktmessung die Spannung an den Kontakten 1 und 2 gemessen. Dies ist dann besonders praktisch, wenn die Messung temperaturabhängig durchgeführt wird. Die von McKinzie und Tannhauser [59] beschriebenen Störeffekte wurden durch ohmsche Kontakte an den Proben, geschirmte Zuleitungen und einen abgeschirmten Probenraum, sowie eine stabile Befestigung des Probenspießes im Magnetfeld vermieden. Um einen möglichen Einfluss der Kabelkapazitäten auf die Messergebnisse zu vermeiden, wurden die Kabel von der Probe zum Lock-in L1 bzw. vom Strommessgerät Keithley 197 zur Probe so kurz wie möglich gehalten; außerdem wurde die Messfrequenz von 37 Hz recht niedrig gewählt. 37Hz steht mit 50 Hz in keinem niedrigen Verhältnis, sodass Störungen durch Netzeinstreuungen nicht beobachtet wurden. Der gesamte Messaufbau wurde mit einer gut leitenden Probe getestet. Dabei stimmten die Ergebnisse mit den Werten aus der herkömmlichen Hallmessung mit Gleichstrom und konstantem Magnetfeld überein.

5 Struktur und Morphologie der Zinnoxidschichten

5.1 TEM-Untersuchungen

Die Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop TEM wurden gemeinsam mit Dr. Pongratz am Institut für angewandte Physik an der TU-Wien durchgeführt. Die Herstellung der dafür notwendigen frei tragenden dünnen Zinnoxid-Schichten wurde bereits im Kapitel 3.1 beschrieben. Aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit der Schichten ist eine Metallisierung der Proben nicht notwendig. Die Beugungsbilder dienen zur Analyse der Kristallstruktur. Die Größe der Kristallite wird in den Dunkelfeldaufnahmen sichtbar. Die Topographie der Schichten wird in den Hellfeldbildern und in den von Dr. Golub, Zentrum für Elektronenmikroskopie TU Graz, aufgenommenen Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) sichtbar.

1) Auswertung der TEM-Beugungsbilder

Das mit dem TEM durchgeführte Verfahren zur Aufnahme der Beugungsbilder ist dem Debye-Scherrer-Verfahren analog [60]. Die Elektronen werden an einer großen Anzahl von Kristalliten gebeugt. Auf dem Film entstehen konzentrische Beugungsringe. Aus der elementaren Beugungstheorie und einfachen geometrischen Überlegung aus Abbildung 5-1 leiten sich die folgenden Gleichungen für die Beugung erster Ordnung her:

$$\sin \Theta = \frac{\lambda}{d} \quad \tan \Theta = \frac{R}{L}$$

Θ ist der Beugungswinkel, λ die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen, d der Abstand zweier Gitterebenen, R der Radius eines Beugungsringes, und L ist die sog. Kameralänge.

Da $\Theta \approx 10^{-2}$ rad war, kann $\sin \Theta = \tan \Theta = \Theta$ gesetzt werden. Dadurch erhält man aus den obigen Gleichungen

$$R = \frac{L\lambda}{d} \quad (9)$$

$L \cdot \lambda$ ist eine Apparatekonstante; die Wellenlänge der mit 200 keV beschleunigten Elektronen des TEM beträgt 0,00251 nm. Die Kameralänge beträgt 820mm. Daher hat die Apparatekonstante einen Wert von $L \cdot \lambda = 2,07 \text{ nm} \cdot \text{mm}$. Aus der letzten Gleichung können durch Einsetzen der möglichen Abstände der Gitterebenen die Radien der Beugungsringe am Film berechnet werden. Sowohl SnO_2 als auch SnO haben eine tetragonale Kristallstruktur. Da bei dieser Struktur $a = b$ und $c \neq a$ gilt, werden die Abstände zweier benachbarter Gitterebenen $d(hkl)$ aus folgender Beziehung berechnet:

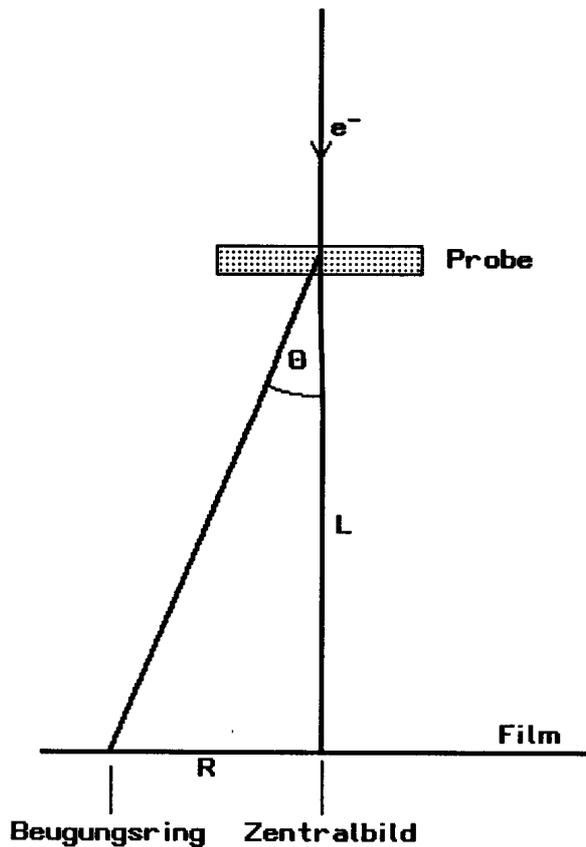


Abbildung 5-1: Zur Berechnung der Radien der Beugungsringe

$$\frac{1}{d(h,k,l)} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (\text{Millersche Indizes})$$

Die Werte für die Kristallachsen a und c sind in den Kapiteln 2.2.1 für SnO_2 bzw. 2.2.3 für SnO zu finden. Durch Einsetzen aller möglichen Werte von $d(hkl)$ in Gleichung (9) erhält man die Radien der Beugungsringe. Die Helligkeit dieser Ringe wird durch den komplexen Strukturfaktor F bestimmt. Die Intensität der Reflexe ist zu FF^* direkt proportional. Der Strukturfaktor berechnet sich aus

$$F(h, k, l) = \sum_j f_j \exp[-2i\pi(x_j h + y_j k + z_j l)]$$

x_j, y_j, z_j sind die Koordinaten der Atome in der Elementarzelle; diese sind für SnO_2 im Kap. 2.2.1, für SnO im Kap. 2.2.3 angegeben. f_j sind die Atomformfaktoren von Sn bzw. O. Diese verhalten sich in erster Näherung wie die Atommassen. Daher verursacht Sn starke Reflexe, O sehr schwache Reflexe, welche bei der Elektronenbeugung bei normaler Belichtung kaum sichtbar sind. In den Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 sind die berechneten und gemessenen Beugungsringe für SnO_2 bzw. SnO enthalten. Die dabei festzustellende regelmäßige Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Werten liegt im Fehlerbereich der Apparatekonstante $L \cdot \lambda$. Für Präzessionsmessungen müsste diese unmittelbar vor der Messung geeicht werden.

Tabelle 5-1: Berechnete und gemessene Beugungsringe einer polykristallinen SnO_2 -Schicht. Die SnO_2 -Schicht wurde bei einem Sauerstoffdruck von 0,3 Pa und einer Substrattemperatur von 325 °C reaktiv aufgedampft und in Sauerstoff thermisch nachbehandelt. Das zugehörige Beugungsbild ist in Abbildung 5-4 zu sehen. (jene Beugungsringe mit einem Strukturfaktor nahe 0 sind in der Tabelle nicht enthalten)

| (hkl) | d(hkl) | FF* (gesamt) | FF* (Sn) | Radius berechnet | Radius gemessen [mm] |
|-------|--------|-----------------|-------------|---------------------|-------------------------|
| (110) | 0,3352 | 17424,0 | 10000,0 | 6,176 | 6,2 |

| | | | | | |
|-------|--------|---------|---------|--------|---------------------|
| (101) | 0,2646 | 12186,3 | 10000,0 | 7,822 | 7,9 |
| (200) | 0,2370 | 10801,9 | 10000,0 | 8,734 | 8,85 |
| (210) | 0,2120 | 466,9 | 0,0 | 9,765 | (9,95) sehr schwach |
| (211) | 0,1766 | 12186,3 | 10000,0 | 11,725 | 11,9 |
| (220) | 0,1676 | 17424,0 | 10000,0 | 12,352 | 12,45 |
| (002) | 0,1595 | 17424,0 | 10000,0 | 12,978 | 13,1 |
| (310) | 0,1499 | 10801,9 | 10000,0 | 13,810 | 14,0 |
| (301) | 0,1416 | 16918,0 | 10000,0 | 14,620 | 14,75 |
| (202) | 0,1323 | 10801,9 | 10000,0 | 15,643 | 15,85 |
| (321) | 0,1215 | 12186,3 | 10000,0 | 17,030 | 17,225 |
| (222) | 0,1155 | 17424,0 | 10000,0 | 17,917 | 18,1 |
| (411) | 0,1082 | 16918,0 | 10000,0 | 19,140 | 19,3 |
| (213) | 0,0950 | 12186,3 | 10000,0 | 21,779 | 22,0 |
| (303) | 0,0882 | 16918,0 | 10000,0 | 23,465 | 23,65 |

2) Bestimmung der Kristallitgröße

Die Kristallitgröße ist im Hellfeldbild kaum erkennbar; zur Bestimmung der Kristallitgröße sind Dunkelfeldaufnahmen besser geeignet. Bei dieser Abbildungstechnik wird der direkte Elektronenstrahl ausgeblendet. Elektronen können nur über den Umweg einer Braggreflexion auf den Film auftreffen und ihn an dieser Stelle schwärzen. Jene Kristallite, welche die Braggbedingung erfüllen, werden auf dem Film sichtbar; am Film-Positiv sind dies also die hellen Flecken.

Tabelle 5-2: Berechnete und gemessene Beugungsringe einer polykristallinen SnO-Schicht. Die SnO-Schicht wurde durch verdampfen von SnO₂ im Hochvakuum hergestellt. Das zugehörige Beugungsbild ist in Abbildung 3-3 ersichtlich. (jene Beugungsringe mit einem Strukturfaktor nahe 0 sind in der Tabelle nicht enthalten)

| (hkl) | d(hkl) | FF* (gesamt) | FF* (Sn) | Radius berechnet | Radius gemessen [mm] |
|-------|--------|-----------------|-------------|---------------------|-------------------------------|
| (101) | 0,2984 | 2477,9 | 2477,9 | 6,937 | 6,9 (stark) |
| (110) | 0,2687 | 7056,0 | 10000,0 | 7,704 | 7,7 (stark) |
| (200) | 0,1900 | 13456,0 | 10000,0 | 10,895 | 10,85 (stark) |
| (112) | 0,1794 | 13136,0 | 9736,7 | 11,538 | 11,5 12,75 (fremde Phase?) |
| (003) | 0,1607 | 2447,0 | 3083,8 | 12,884 | kein Reflex gefunden |
| (202) | 0,1492 | 6849,3 | 9736,7 | 13,873 | 13,65 |
| (220) | 0,1344 | 13456,0 | 10000,0 | 15,407 | 15,3 |
| (221) | 0,1294 | 3123,6 | 2566,4 | 15,995 | 15,8 |
| (203) | 0,1227 | 2447,0 | 3083,8 | 16,873 | 16,65 |
| (301) | 0,1225 | 2477,9 | 2477,9 | 16,897 | 16,65 |
| (004) | 0,1205 | 12214,9 | 8983,6 | 17,178 | 17,08 |

| | | | | | |
|-------|--------|---------|--------|--------|---------------|
| (222) | 0,1173 | 6849,3 | 9736,7 | 17,640 | 17,63 |
| (312) | 0,1075 | 13136,0 | 9736,7 | 19,249 | 19,15 (stark) |
| (223) | 0,1031 | 2447,0 | 3083,8 | 20,084 | 20,0 |

5.2 Ergebnisse

Es gibt zwei verschiedene stöchiometrische Zinnoxide: Zinnmonoxid SnO , welches in einer tetragonalen Schichtstruktur kristallisiert und Zindioxid SnO_2 , dessen Teilchen sich in der tetragonalen Rutilstruktur anordnen. Durch Variation der Herstellungsparameter konnten mit dem reaktiven Aufdampfverfahren sowohl SnO - als auch SnO_2 - Schichten hergestellt werden. Die Experimente zeigten, dass im wesentlichen Sauerstoffpartialdruck und die Substrattemperatur während des Aufdampfens die entstehende Phase, Kristallinität und Morphologie bestimmen.

Der Einfluss dieser Herstellungsparameter auf die Phasen in der Schicht wird in Abbildung 5-2 gezeigt. Dieses Phasendiagramm stimmt mit dem von Muranaka Abbildung 5-3 weitgehend überein [61]. Allerdings enthält dieses keine weitere Differenzierung der amorphen Zinnoxidschichten.

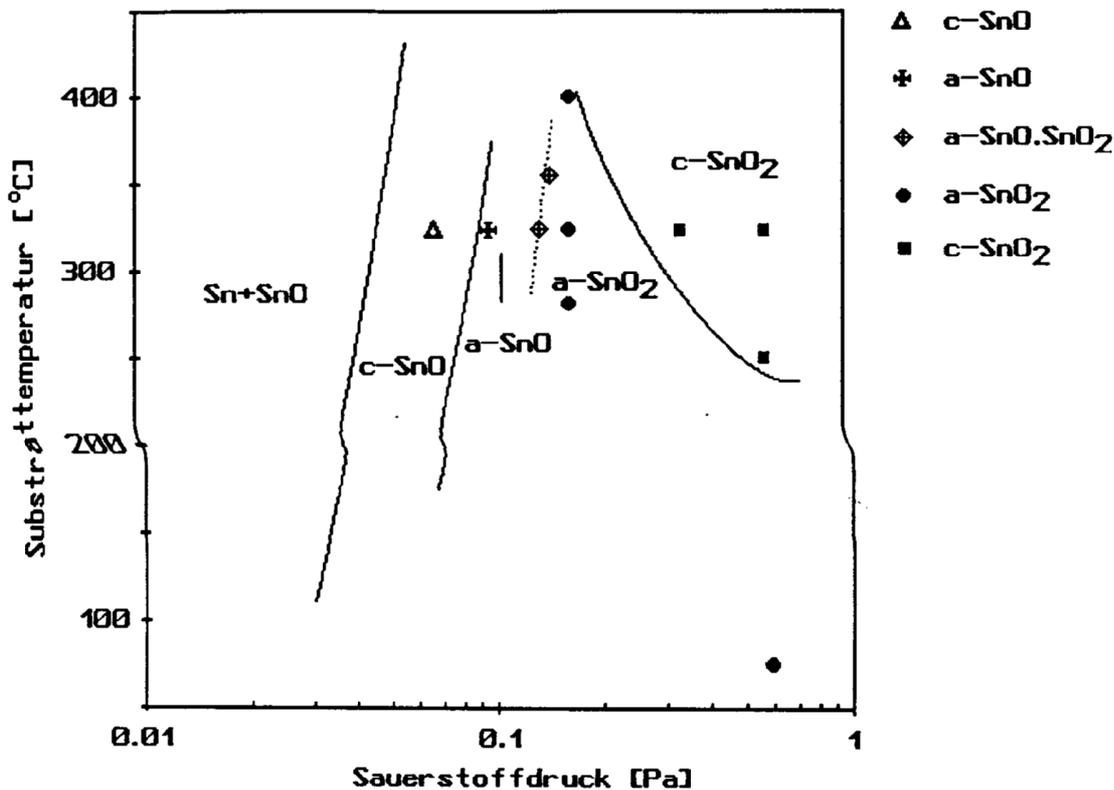


Abbildung 5-2: Die Phasen von reaktiv aufgedampften Schichten aus Zinnoxid in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und der Substrattemperatur während des Abscheidens. Dieses Phasendiagramm ist gültig für einen Substratabstand von 20cm von der Verdampferquelle (vgl. Abbildung 6-1)

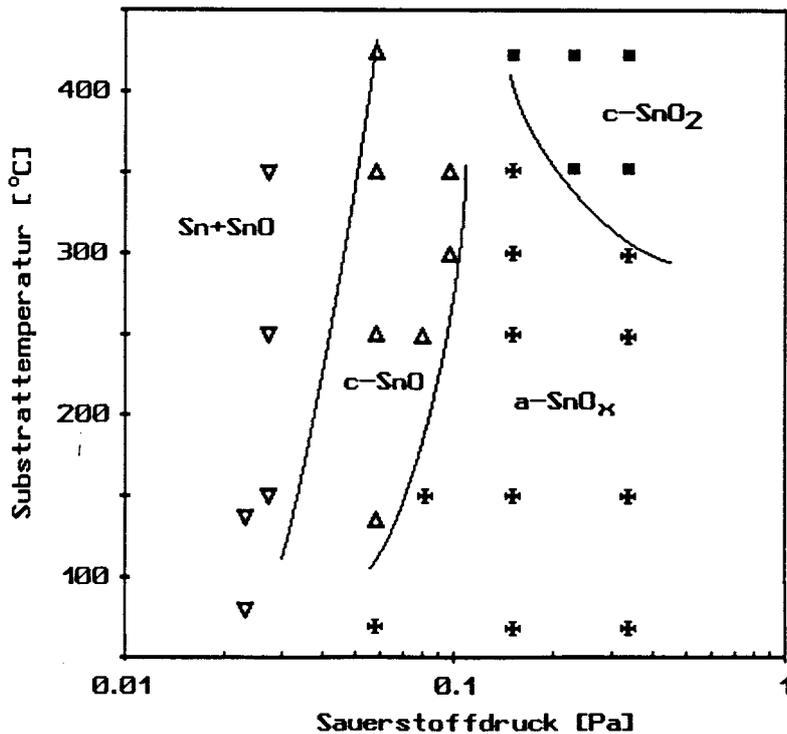


Abbildung 5-3: Zum Vergleich ein Phasendiagramm nach Muranaka [61]

Geringfügige Abweichungen zwischen den beiden Phasendiagrammen sind auf folgende Punkte zurückzuführen:

1. Verschiedene Abstände zwischen Quelle und Substrat beim Aufdampfen (größer Abstand hat ähnliche Folgen wie geringerer Sauerstoffdruck (siehe Abbildung 6-1))
2. Aufgrund von schlechten Wärmeübergängen im Hochvakuum können bei der Temperaturmessung trotz guter Reproduzierbarkeit Fehler in der Temperaturbestimmung am Ort der abgeschiedenen Schicht entstehen.
3. Muranaka stellte die Proben durch reaktives Aufdampfen aus einem Tiegel aus Al_2O_3 her, welcher mit einer W-Wendel geheizt wurde. Dadurch können insbesondere bei höheren Sauerstoffdrücken WO_x -Verunreinigungen in die Proben gelangen, welche auch das Schichtwachstum beeinflussen (siehe Bemerkung zur Wahl des Tiegelmaterials am Ende des Kapitels 3.4).

Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,07 Pa bestehen die aufgedampften Schichten der vorliegenden Arbeit aus polykristallinem Zinnmonoxid (c-SnO) mit einer a-Achse von 0,38 nm, und einer c-Achse von 0,482 nm. Der optisch bestimmte direkte Bandabstand beträgt etwa 2,9 eV, daher haben diese Schichten in Transmission eine gelbliche Färbung. Charakteristisch für diese Zinnmonoxid-Schichten ist ihre im Vergleich zu SnO_2 geringe Leitfähigkeit von weniger als $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die genannten Eigenschaften von SnO sind auch bei höheren Temperaturen an Luft stabil; erst bei Temperaturen um 550 °C oxidieren diese Schichten in Luft zu SnO_2 -Schichten¹.

Polykristalline Zindioxid-Schichten (c- SnO_2) entstehen bei einem Sauerstoffpartialdruck von mehr als 0,25 Pa und einer Substrattemperatur über 250 °C. Das Beugungsbild in Abbildung 5-4 bestätigt die tetragonale Rutilstruktur mit den Achsen $a = 0,474 \text{ nm}$ und $c = 0,319 \text{ nm}$ (vgl. dazu Tabelle 5-1). Je nach Sauerstoffpartialdruck und Substrattemperatur lässt sich aus den Dunkelfeldaufnahmen in Abbildung 5-5 eine mittlere Kristallitgröße zwischen 5 nm und 15 nm ableiten. Die Größe der Kristallite nimmt sowohl mit dem Sauerstoffpartialdruck als auch mit der Substrattemperatur schwach zu. Der optisch bestimmte direkte Bandabstand liegt knapp über 4eV,

¹ Diese Eigenschaften wurden auch an SnO-Proben beobachtet, welche durch Verdampfen von SnO_2 hergestellt wurden (Kap.3.3).

daher sind diese Schichten über den gesamten sichtbaren Bereich transparent. Der indirekte Bandabstand von etwa 2,8 eV verursacht nur eine sehr schwache Absorption, sodass dadurch das Transmissionsvermögen dieser dünnen Schichten nur wenig herabgesetzt wird. Die elektrische Leitfähigkeit dieser in Sauerstoff getemperten Schichten ist besser als $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

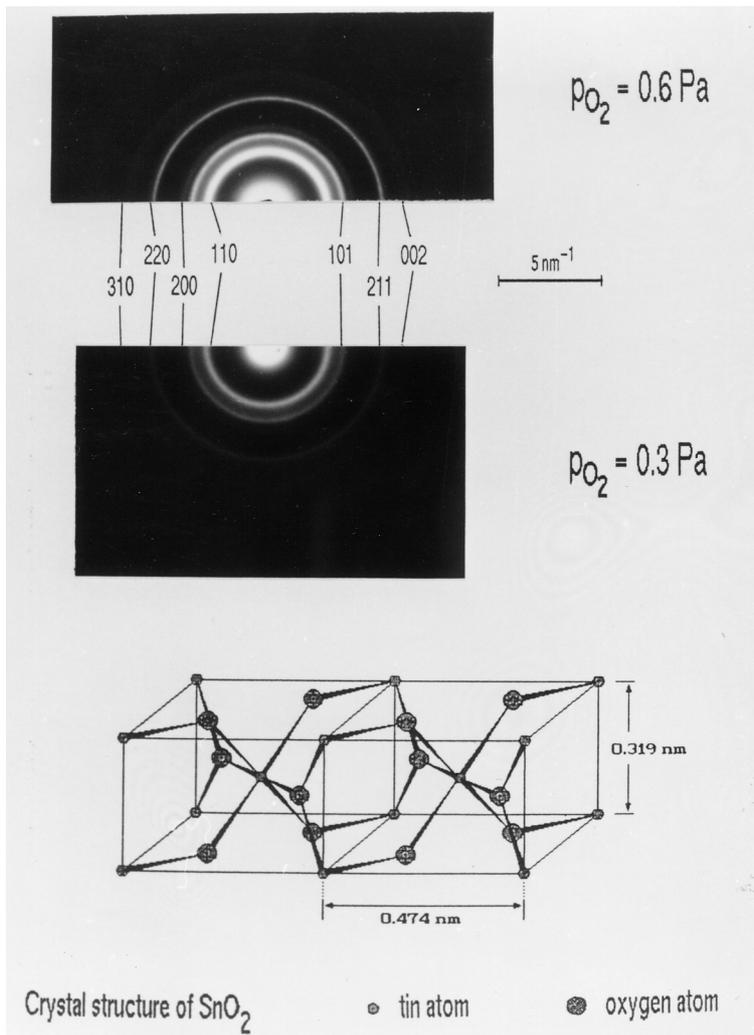


Abbildung 5-4: Beugungsbild von polykristallinen SnO₂-Schichten, welche bei den angegebenen Sauerstoffpartialdrücken p_{O_2} auf 325°C heißen Substraten abgeschieden wurden.

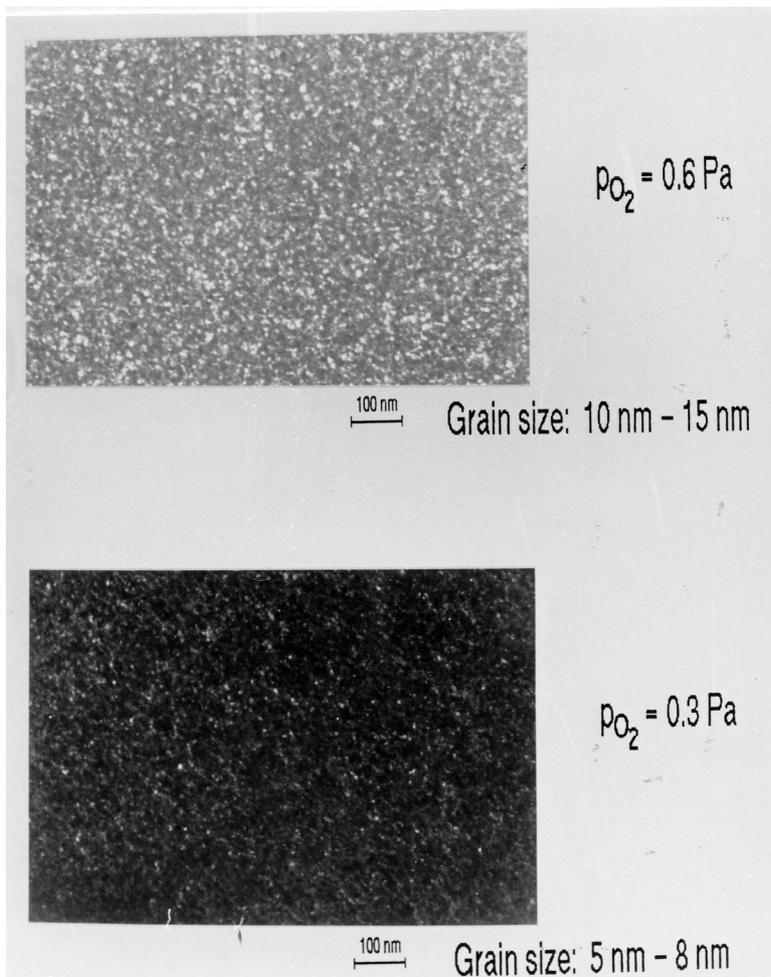


Abbildung 5-5a: Dunkelfeldaufnahmen von polykristallinen SnO₂-Schichten, welche bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken hergestellt wurden. (Substrattemperatur: 325°C)

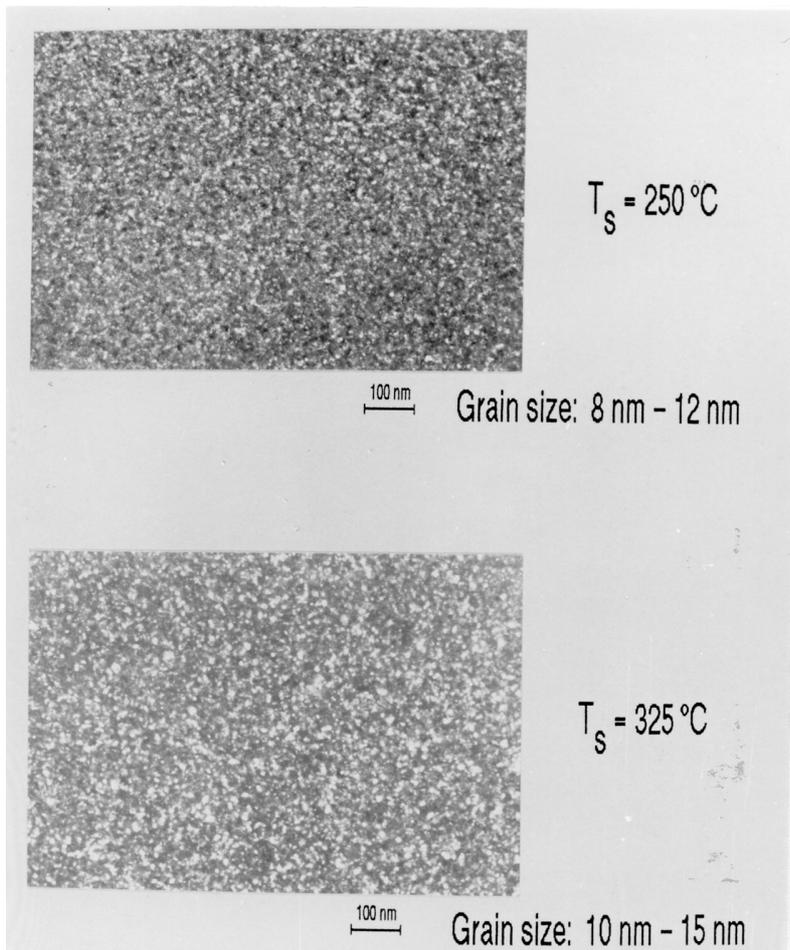


Abbildung 5-5b: Dunkelfeldaufnahmen von polykristallinen SnO₂-Schichten, welche bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden. (Sauerstoffpartialdruck: 0,6 Pa)

Amorphe Schichten entstehen, wenn der Sauerstoffpartialdruck zwischen 0,1 Pa und 0,25 Pa liegt; bei Substrattemperaturen unter 250 °C auch bei höheren Sauerstoffdrücken. Je höher die Substrattemperatur gewählt wird, umso enger wird der Bereich für den Sauerstoffpartialdruck, um amorphe Schichten zu erhalten. Die amorphe Phase ist keineswegs ein völlig ungeordnetes System: Im Gegensatz zu den genau definierten Abständen zwischen den Teilchen in der kristallinen Phase variieren diese in der amorphen Phase statistisch um einen Mittelwert, der in etwa den Abständen in der kristallinen Phase entspricht. Als Konsequenz dieser Nahordnung entstehen in TEM-Beugungsaufnahmen immer noch diffuse Ringe. Die statistischen Schwankungen der Nächste-Nachbarn-Abstände haben eine Verbreiterung der beobachteten Beugungsringe zur Folge. Im oberen Beugungsbild in Abbildung 5-6 einer Probe, welche in 0,17 Pa Sauerstoff auf einem 325 °C heißen Substrat aufgedampft wurde, fällt auf, dass die Innenkante des 2. Beugungsrings einen relativ scharfen Rand zeigt. Der Radius dieses Randes entspricht dem Abstand zwischen (211)-Ebenen in der kristallinen Phase. Dies ist ein Rest einer kristallinen Ordnung in der amorphen Phase. Eine nähere Interpretation dieses scharfen Randes wird durch das Konkurrenzmodell in Kap.6.2 gegeben.

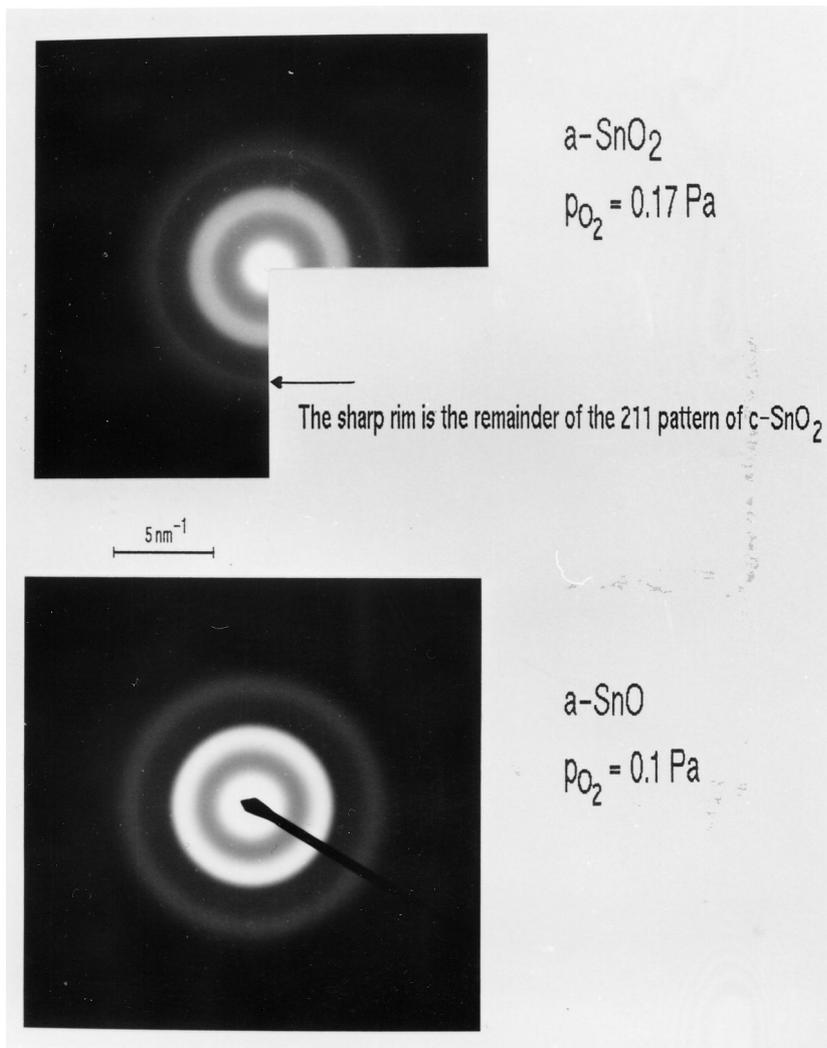


Abbildung 5-6: Beugungsbilder von amorphen Zinnoxid-Schichten, welche bei verschiedenen Sauerstoffdrücken auf 325°C heißen Substraten reaktiv aufgedampft wurden.

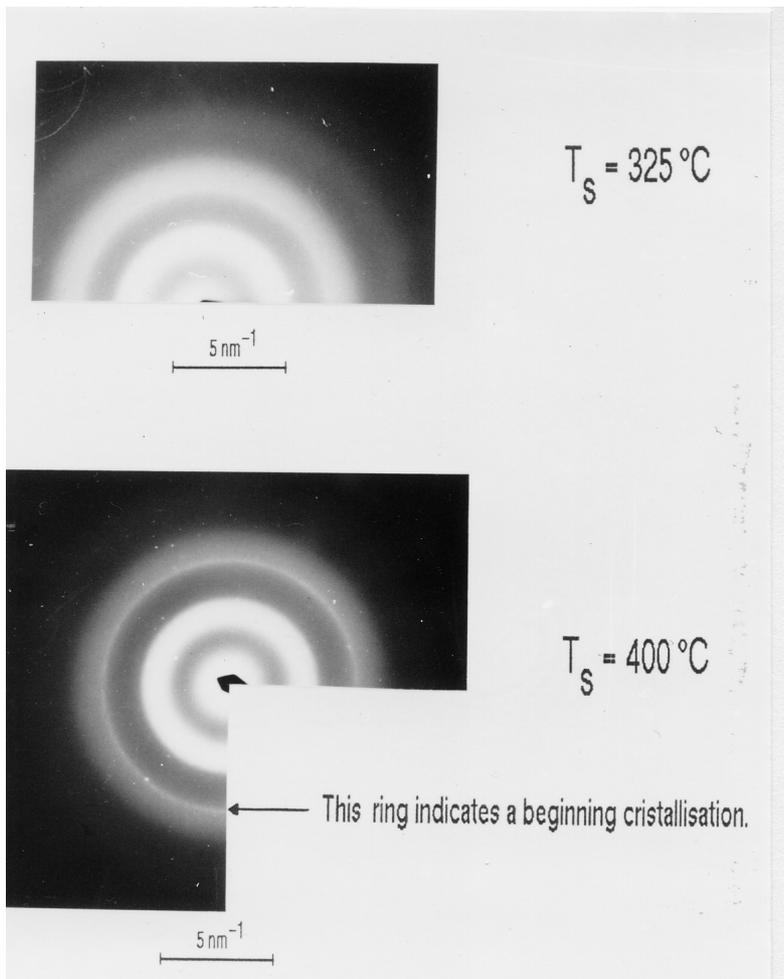


Abbildung 5-7: Beugungsbilder von amorphen Zinnoxid-Schichten, welche bei verschiedenen Substrattemperaturen in 0,17 Pa Sauerstoff reaktiv aufgedampft wurden.

Mit zunehmender Substrattemperatur wird die innere Begrenzung des 2. Beugungsringes zunehmend schärfer und geht - wie in Abbildung 5-7 ersichtlich - bei 400 °C sogar in einen Ring über, auf dem bei genauer Betrachtung auch vereinzelt scharfe Pünktchen zu sehen sind.

Die Hellfeldbilder aller Zinnoxidschichten in Abbildung 5-8 zeigen Inhomogenitäten in der Größenordnung von (20-30) nm. Wir nehmen an, dass diese Schichten aus Bereichen mit niedriger Dichte (LDR für low density region) bzw. einem "löchrigen Netzwerk" (void network [62]) bestehen, welche die homogeneren Bereiche mit hoher Dichte (HDR für high density region) umgeben. In amorphen Schichten, welche bei 400 °C abgeschieden wurden, können Kristallisationskeime (Pünktchen in Abbildung 5-7) in der LDR beobachtet werden.

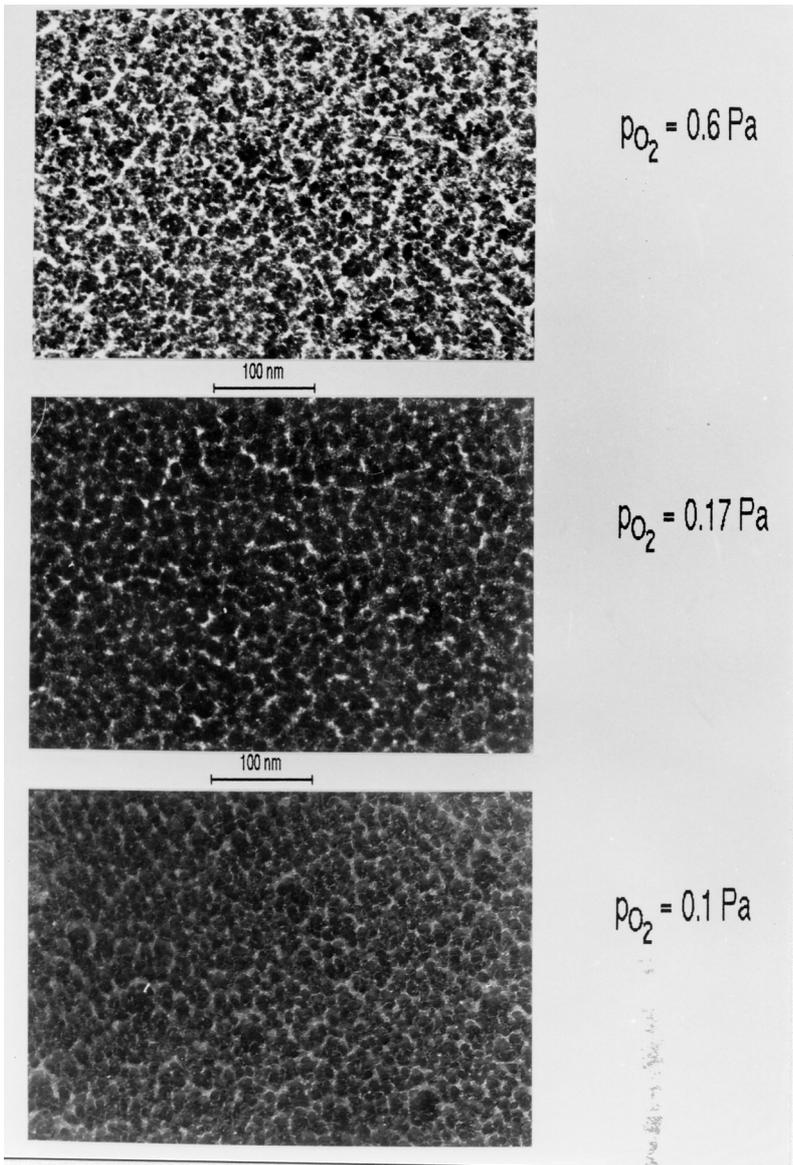


Abbildung 5-8a: TEM-Hellfeldbilder von Zinnoxid-Schichten, die bei unterschiedlichen Sauerstoffdrücken abgeschieden wurden. (Substrattemperatur: 325°C)

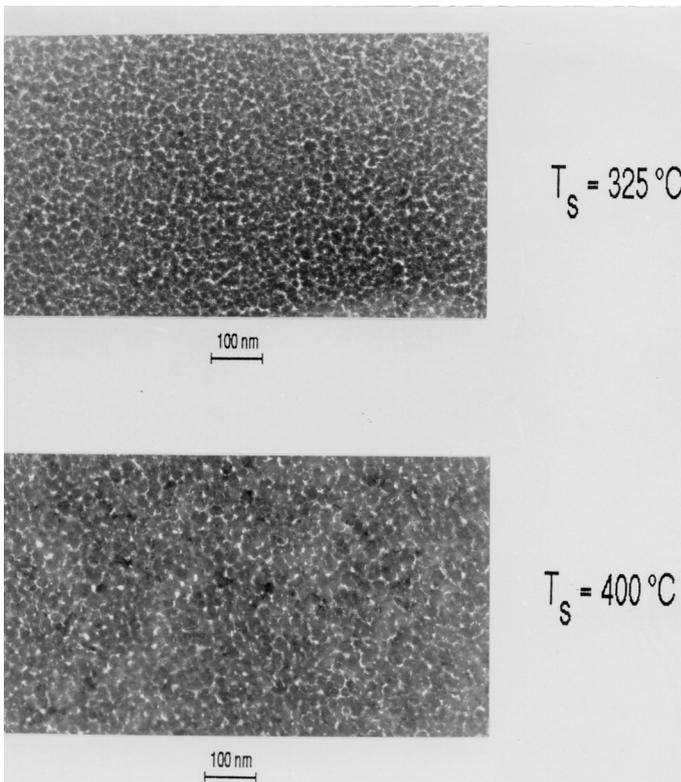


Abbildung 5-8b. TEM-Hellfeldbilder von a-SnO₂-Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen in 0,17 Pa Sauerstoff abgeschieden wurden.

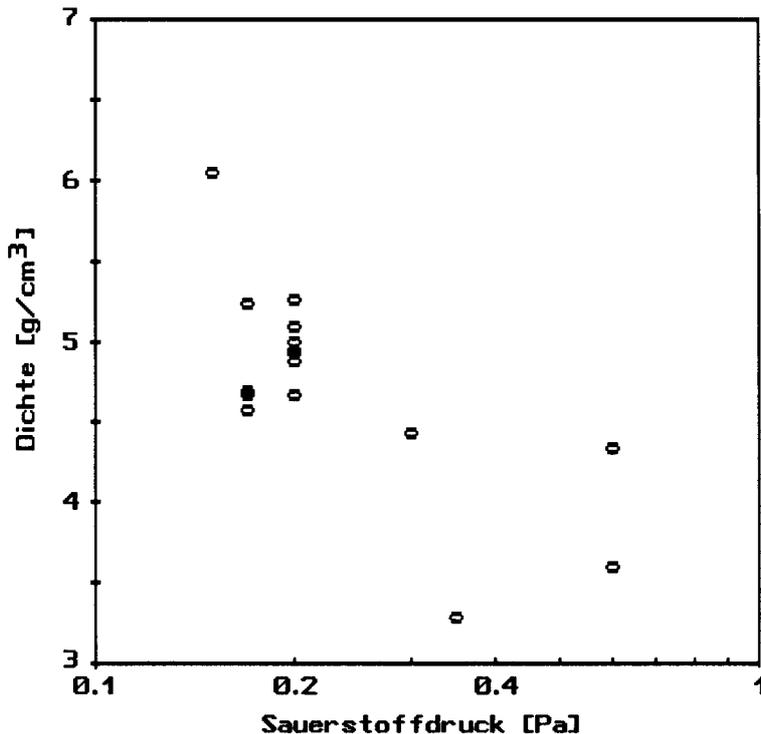


Abbildung 5-9: Abhängigkeit der Dichte der Zinnoxidschichten vom Sauerstoffdruck während des Aufdampfens (Substrattemperatur: 325°C). Die Bereiche mit niedriger Dichte haben in Proben, welche bei hohen Sauerstoffpartialdrücken aufgedampft wurden, einen größeren Anteil.

Mit zunehmendem Sauerstoffdruck (polykristalline Schichten) nimmt die Ausdehnung der LDR zu. Daher nimmt auch die gemessene mittlere Dichte der Schichten mit wachsendem Sauerstoffdruck - wie Abbildung 5-9 zeigt - ab. Die HDR besteht in c-SnO₂-Schichten aus Sn O₂-Kristalliten mit einer Größe von (5-15) nm und einer mit dem Volumenmaterial übereinstimmenden Dichte von 7 g/cm³. Die amorphen Schichten haben eine sehr glatte Oberfläche. Die Oberflächenrauigkeit,

welche mittels Dektak-Profilometer-Messungen bestimmt wurde, ist kleiner als die Nachweisgrenze von etwa 5 nm (Abbildung 5-10). Die REM-Aufnahme in Abbildung 5-11 bestätigt die glatte Oberfläche von amorphen SnO₂-Schichten.

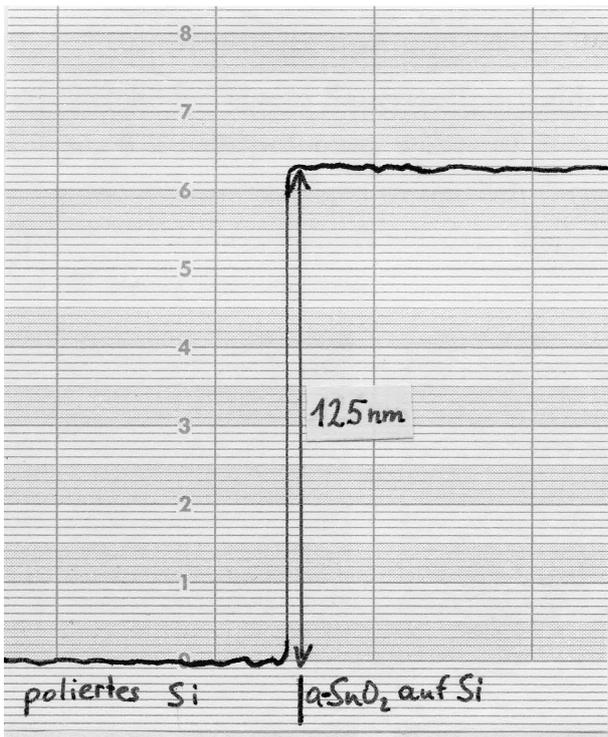


Abbildung 5-10: Aufzeichnung des Oberflächenprofils mittels einer Talystep-Messung. Die Diamantnadel wurde dabei über die Stufe zwischen unbeschichtetem und SnO₂-beschichtetem Si-Wafer bewegt. Diese Stufe wurde durch teilweises Abätzen der 125nm dicken SnO₂-Schicht erzeugt. Die Rauigkeit der amorphen SnO₂-Schicht geht größtenteils im Rauschen des Messgerätes unter und ist kleiner als 5nm.

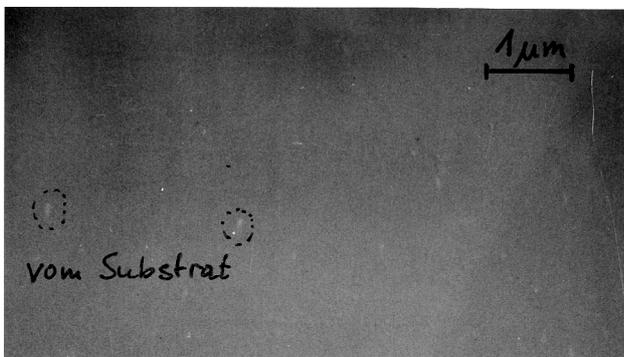


Abbildung 5-11: REM-Aufnahme einer getemperten a-SnO₂-Schicht. Aufdampfparameter: Sauerstoffpartialdruck: 0,17 Pa, Substrattemperatur: 325°C

Bisher wurden zur Analyse der Beugungsbilder nur die Herstellungsparameter während des Aufdampfens herangezogen, während die Parameter bei der thermischen Nachbehandlung in Sauerstoff außer Acht gelassen wurden. Wie Abbildung 5-12 zeigt, ist sowohl bei den polykristallinen als auch bei den amorphen SnO₂-in den Beugungsbildern und Dunkelfeldaufnahmen kein Einfluss der thermischen Nachbehandlung bei 325 °C in 1000 Pa Sauerstoff erkennbar. Die Kristallinität und die Kristallitgröße sind also bereits nach dem Abscheiden der Schicht stabil. Hingegen nimmt die elektrische Leitfähigkeit bei Proben, welche bei einem Sauerstoffpartialdruck von über 0,15 Pa aufgedampft wurden, um 3 bis 6 Zehnerpotenzen während dieser Behandlung zu. Dabei wird auch das optische Transmissionsvermögen wesentlich vergrößert. Proben, die bei einem Sauerstoffdruck unter 0,15 Pa aufgedampft wurden, bleiben nach dieser Behandlung hochtrüb und über 2,9eV wenig transparent.

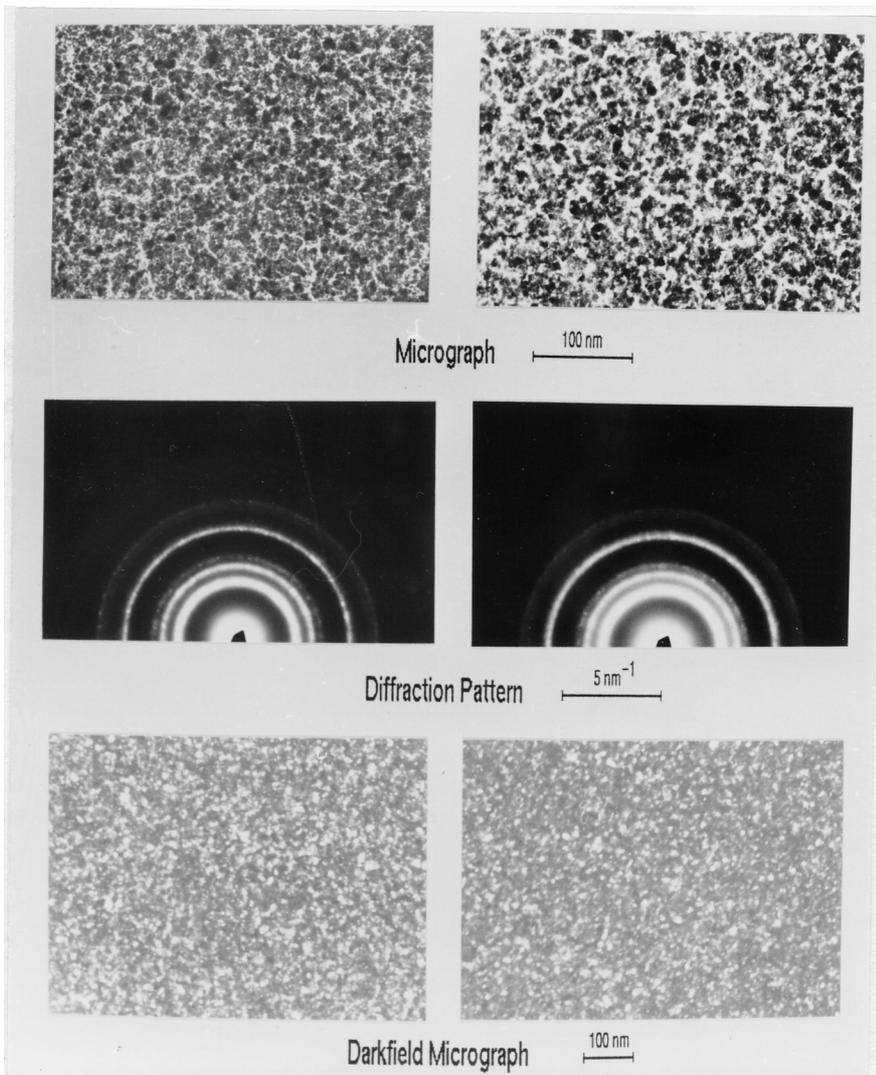


Abbildung 5-12a: Hellfeld-, Beugungs- u. Dunkelfeldbild einer ungetemperten (links) und einer getemperten (rechts) kristallinen SnO_2 -Schicht.

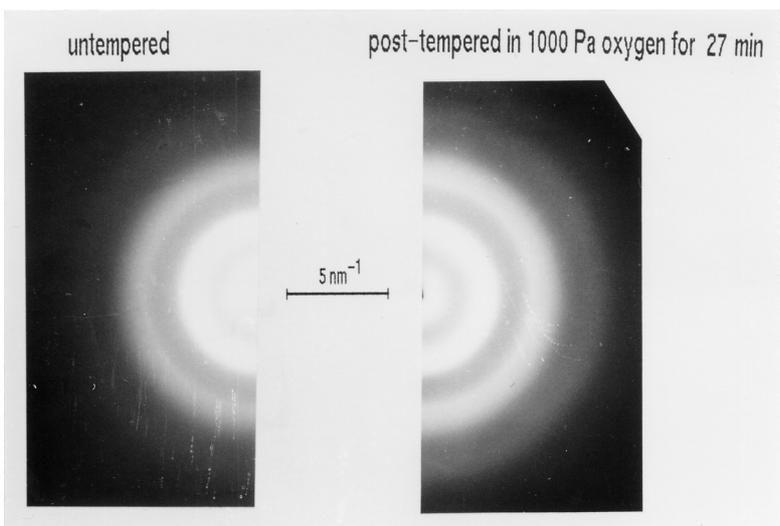


Abbildung 5-12b Beugungsbild einer ungetemperten (links) und einer getemperten (rechts) a- SnO_2 -Schicht. Die Übereinstimmung (insbesondere die Lage des scharfen Innenrandes des 2. Beugungsringes) zeigt, dass sich durch die thermische Nachbehandlung die Struktur nicht ändert.

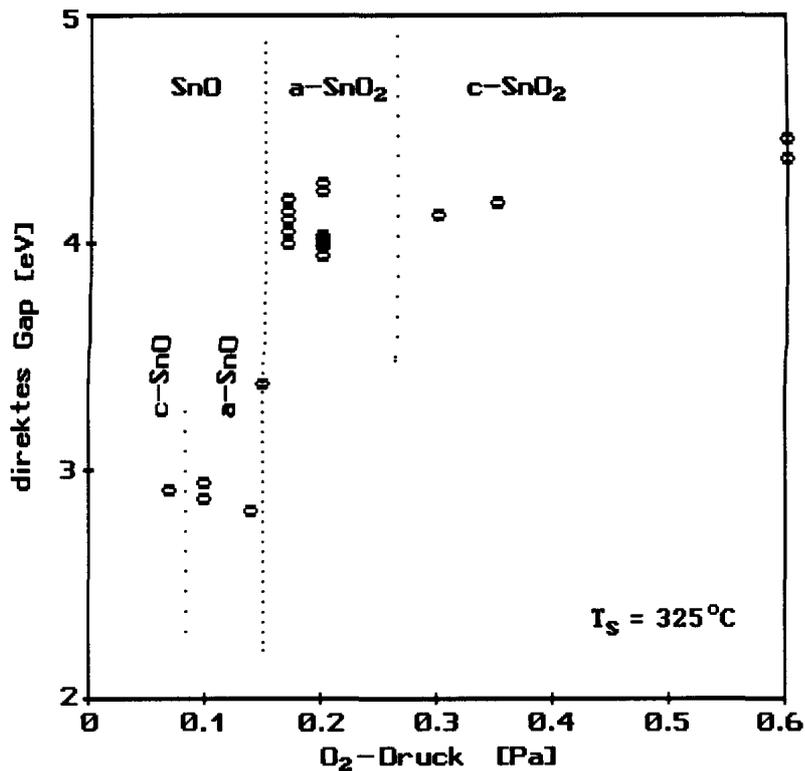


Abbildung 5-13: Der optisch bestimmte direkte Bandabstand von Zinnoxidschichten, welche bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken aufgedampft wurden.

Abbildung 5-13 zeigt den Verlauf des direkten Bandabstandes in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck während des Aufdampfens. Die Größe des Bandabstandes ist 2,9 eV unter 0,15 Pa - das entspricht dem Wert von c-SnO, und etwa 4 eV über 0,15 Pa, was dem Wert von c-SnO₂ entspricht. Die sprunghafte Änderung des Bandabstandes bei 0,15 Pa erfolgt mitten im Bereich der amorphen Zinnoxidschichten von 0,1 Pa bis 0,25 Pa. Dies zeigt, dass es zwei Modifikationen von amorphen Zinnoxidschichten gibt: Eine mit ähnlichen Eigenschaften wie c-SnO, die mit a-SnO_{1+v} bezeichnet werden soll; die andere Modifikation mit Eigenschaften ähnlich wie c-SnO₂ wird mit a-SnO_{2-u} bezeichnet. Auf 325°C heißen Substraten entsteht bei Sauerstoffpartialdrücken zwischen 0,1 Pa und 0,15 Pa a-SnO_{1+v}, zwischen 0,15 Pa und 0,25 Pa a-SnO_{2-u}.

Zuletzt noch zum Einfluss der Aufdampfrate auf die Struktur der Schichten. An Proben, die bis auf die Aufwachsrate unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, konnten keine signifikanten Unterschiede in den Beugungsbildern festgestellt werden.

6 Diskussion des Schichtwachstums

Der erste Teil dieses Kapitels beschreibt die Vorgänge in der Aufdampfatmosfera, der zweite deutet die Entstehung der amorphen Phasen während des Schichtwachstums mit Hilfe der Ergebnisse der Strukturuntersuchung von Kapitel 5. Im letzten Teil wird die thermische Nachbehandlung genauer untersucht und interpretiert.

6.1 Diskussion des Reaktionsmechanismus während des reaktiven Aufdampfens

Die Analyse der Strukturuntersuchungen von Kap.5 zeigte eine sehr kritische Abhängigkeit der Zusammensetzung reaktiv aufgedampfter Schichten vom Sauerstoffpartialdruck während des Aufdampfens. Andererseits wurde kein signifikanter Einfluss seitens der Aufwachsrate festgestellt. Würde die Oxidation von Zinn zu Zinnoxid durch den in der Aufdampfatmosfera enthaltenen Sauerstoffs in erster Linie auf dem Substrat ablaufen, so müsste sich eine deutliche Abhängigkeit der Schichtstöchiometrie von der Aufwachsrate zeigen, da das abgeschiedene Zinn je nach Aufwachsrate unterschiedlich lang an der Oberfläche liegt, um dort oxidiert zu werden. Da dies nicht der Fall ist, kann dieser Prozess vernachlässigt werden.

Um die während des Abscheidens maßgeblichen Vorgänge zu verstehen, wird nun ein Modell vorgestellt, bei dem sich die Reaktion zwischen Zinn- und Sauerstoffteilchen "im Flug" abspielt, d.h. die verdampften Sn-Teilchen reagieren durch Zusammenstoß mit den Sauerstoffteilchen auf dem Weg von der Sn-Dampfquelle zum Substrat. Wie der Vergleich zwischen Rechnung und Strukturuntersuchungen zeigen wird, findet praktisch bei jedem Stoß zwischen Zinn- und Sauerstoffteilchen eine Reaktion zu Zindioxid statt. Metallisches Zinn wird beim Aufdampfen je nach Aufwachsrate und Größe der Abdampffläche bei Temperaturen von 1000 °C bis 1400 °C verdampft. Laut einer Untersuchung von Köhl [63] verdampft Zinn nur bei tiefen Temperaturen in geringen Mengen in Form von Clustern als Sn₂, Sn₃, Sn₄, bei höheren Temperaturen verdampft Sn praktisch nur atomar. Die Hauptkomponenten in der Aufdampfatmosfera sind daher O₂, Sn-Atome und das durch Reaktion gebildete SnO₂. Die Bildung von SnO wird aus folgenden Gründen vernachlässigt: Die Reaktion Sn + O₂ → SnO + O ist energetisch ungünstig, die Reaktion Sn₂ + O₂ → 2 SnO ist wegen des niedrigen Gehalts an Sn₂ sehr selten. Stöße zwischen Sn- und SnO₂-Teilchen untereinander, wie sie bei höheren Totaldrücken aufgrund einer sehr kleinen mittleren freien Weglänge dieser Teilchen vorkommen können, führen zu einer SnO-Clusterbildung, auf welche später eingegangen wird.

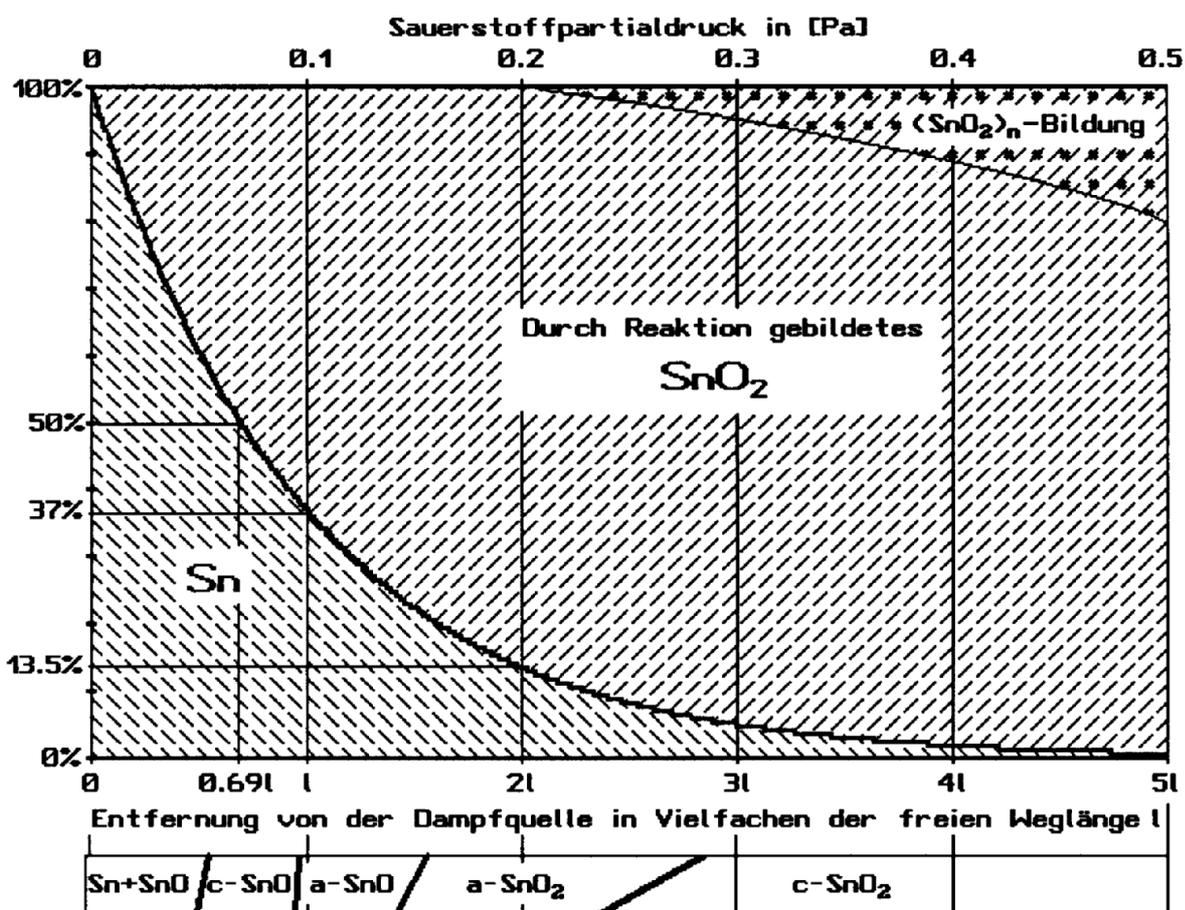
Damit die verdampfenden Sn-Atome durch Stoß mit den O₂-Teilchen zu SnO₂ reagieren, muss der Sauerstoffdruck so hoch sein, sodass die freie Weglänge der Sn-Teilchen in der Größenordnung des Abstandes zwischen Substrat und Quelle von 19.5 cm. Im Folgenden wird nun der Anteil der reagierenden Zinnteilchen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck abgeschätzt, wobei angenommen wird, dass jeder Stoß zwischen einem Zinn- und einem Sauerstoffteilchen zur Bildung von SnO₂ führt. Die Zahl der verdampften Sn-Teilchen sei N₀; diese bewegen sich mit thermischer Geschwindigkeit von der Quelle weg. Die Zahl jener Teilchen, welche bis zur Entfernung r von der Quelle kommen, ohne einen Stoß zu erleiden, nimmt exponentiell mit r ab:

$$N = N_0 \exp(-r/l) \quad (10)$$

wobei l die mittlere freie Weglänge ist. Diese berechnet sich aus [64]

$$l = \frac{k_B T}{p_{O_2} \pi (r_{Sn} + r_{O_2})^2} \quad (11)$$

wobei $\pi(r_{sn} + r_{o_2})^2$ der Stoßquerschnitt ist, und $r_{sn} = 1,5 \cdot 10^{-10}$ m und $r_{o_2} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ m die Teilchenradien¹ von Sn bzw. O₂ sind. p_{o_2} ist der Sauerstoffpartialdruck; dieser ist praktisch gleich groß wie der Totaldruck, da $p_{o_2} \gg p_{sn} + p_{sno_2}$, sofern die Verdampfungsrate nicht zu groß ist. T ist die mittlere Temperatur der Aufdampfatmosfera. Diese Temperatur lässt sich experimentell nicht leicht ermitteln, da die Temperaturverhältnisse in der Aufdampfatmosfera durch mehrere Faktoren beeinflusst werden: der in die Aufdampfanlage einströmende Sauerstoff hat etwa Raumtemperatur (300 K); dieser wird durch die geheizten Flächen in der Anlage (Vakuumglocke: 330K, Substratheizung: 600 K) und auch geringfügig (weil $p_{sn} \ll p_{o_2}$) durch den Sn-Dampf (über 1300 K) erwärmt. Aufgrund der Größe der genannten Flächen ist zu erwarten, dass die zu schätzende Temperatur kleiner als die Substrattemperatur ist. Deshalb wurde die Temperatur so geschätzt, dass diese erstens niedriger als die Substrattemperatur ist und zweitens eine möglichst gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Strukturuntersuchungen ergibt. D.h. die kristalline Phase von SnO soll in einem p_{o_2} -Bereich um 0,07 Pa, auf jeden Fall unter 0,1 Pa liegen; wie später begründet wird, liegen aus stöchiometrischen Gründen dann die besten Bedingungen für das Wachstum von kristallinem SnO vor, wenn in der Aufdampfatmosfera gleiche Anteile von Sn- und SnO₂-Teilchen enthalten sind. Dies ist für eine mittlere Temperatur von T = 500 K der Fall². Für diese geschätzte mittlere Temperatur und einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{o_2} = 0,1$ Pa ergibt sich eine freie Weglänge von $l = 20$ cm, also beinahe der gleiche Wert wie der Abstand zwischen Quelle und Substrat.



¹ Die Teilchenradien wurden aus den Angaben der Dichte, Molmasse und der Avogadrokonstante berechnet.

² selbst Abweichungen dieser Temperatur von 100 K wirken sich kaum auf die folgenden Ergebnisse aus, da die mittlere freie Weglänge in (11) in erster Linie durch den p_{o_2} im wichtigsten Bereich um 0,1 Pa wesentlich stärker variiert wird.

Abbildung 6-1: Die Zusammensetzung der Aufdampfatmosfera in Abhängigkeit von der Entfernung der Sn-Dampfquelle in Vielfachen der mittleren freien Weglänge l der Sn-Teilchen in Sauerstoff (untere Skala).

Der bei einem 20 cm-igem Abstand zugehörige Sauerstoffpartialdruck kann aus der oberen Skala abgelesen werden.

Der Balken unterhalb des Diagramms gibt die Zusammensetzung einer auf einem 325 °C heißem Substrat abgeschiedenen Schicht an.

In Abbildung 6-1 wird die Zusammensetzung der Aufdampfatmosfera gezeigt. In großen Entfernungen von der Verdampferquelle, gemessen in Vielfachen der freien Weglänge sind fast nur mehr SnO_2 -Teilchen vorhanden, bei kleinen Entfernungen überwiegt Sn. Bei einem konstanten Substratabstand $d_s = 20\text{cm}$ kann die Entfernung x , angegeben in Vielfachen von l , durch p_{O_2} variiert werden. 20cm entspricht bei 0,1 Pa der freien Weglänge l , bei 0,2 Pa $2l$ usw... Also x und p_{O_2} sind direkt proportional. Die Beschriftung des Sauerstoffpartialdruckes wurde an der Oberseite des Diagramms vorgenommen.

Im untersten Teil der Abbildung 6-1 ist die Schichtzusammensetzung der fertig präparierten Probe in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für eine Substrattemperatur von 325 °C angegeben. Bei Sauerstoffpartialdrücken um 0,07 Pa treffen etwa gleich viele Sn-Teilchen und SnO_2 -Teilchen auf das Substrat, wo diese durch Reaktion eine SnO-Schicht bilden. Bei Sauerstoffpartialdrücken über 0,3 Pa entsteht c-SnO₂. Dies rechtfertigt die Annahme, dass jeder Stoß zwischen Sn- und O₂-Teilchen zur Bildung von SnO₂ führt. Seitens der Chemie lässt sich diese Annahme damit begründen, dass erstens der Zinndampf aufgrund seiner atomaren Zusammensetzung bereits aktiviert ist und zweitens die Reaktion stark exotherm (580 kJ/mol) verläuft.

Bemerkung: Im Kapitel 3.3 wurde gezeigt, dass die durch Erhitzen von SnO₂ entstandenen SnO-Teilchen in der Sauerstoffatmosfera nicht zu SnO₂ reagieren. Diese Reaktion, bei der gemäß $\text{SnO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{O}$ atomarer Sauerstoff freigesetzt wird, verläuft wegen der hohen Bindungsenergie in einem O₂-Molekül von 490 kJ/mol endotherm und findet nicht statt.

Die Clusterbildung in der Aufdampfatmosfera: In der Aufdampfatmosfera können insbesondere bei hohen Drücken auch Stöße zwischen Sn- und SnO₂-Teilchen untereinander ablaufen. Wenn die kinetische Energie zweier SnO₂-Teilchen klein genug ist, lagern sich diese zu $(\text{SnO}_2)_n$ -Clustern. Stöße zwischen $(\text{SnO}_2)_n$ - und Sn-Teilchen führen zu Sn_xO_y-Clustern. Werden solche Cluster in die Schicht eingebaut, führt dies zu einem porösen Schichtaufbau und letztlich zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Clusterbildung konnte experimentell durch Messung der Aufwachsrate in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei konstanter Verdampfungsrate in der Quelle nachgewiesen werden. Bei der Messung der so genannten Streurrate (indirekte Aufwachsrate) wurde der direkte Weg der verdampfenden Sn-Atome zum Schwingquarzdetektor mit einem 5 cm großem Edelstahlblech etwa in der Mitte dieser Strecke unterbrochen. Die Streurrate ist ein Maß für die Zahl der Sn-Teilchen, welche in der Aufdampfatmosfera gestreut werden.

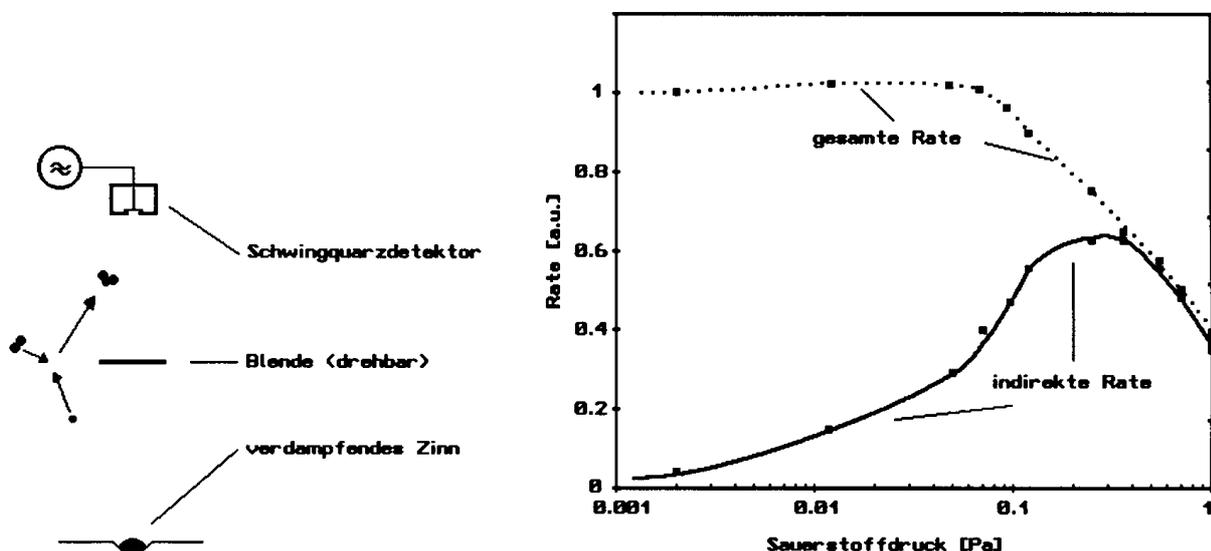


Abbildung 6-2: Die gesamte und die indirekte Aufwachsrate in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck in der Vakuumkammer. Links ist die Versuchsanordnung zur Messung der indirekten Aufwachsrate skizziert.

Abbildung 6-2 zeigt für die gesamte Aufwachsrate zunächst eine leichte Zunahme mit steigendem Sauerstoffdruck, welcher auf die Massenzunahme durch den Einbau von Sauerstoff zurückzuführen ist. Die theoretische Massenzunahme durch die Oxidation von Sn zu SnO₂ beträgt 27%. Die Streurate nimmt in einem Intervall zu, in dem beim reaktiven Aufdampfen SnO und a-SnO_{2-u} erhalten wurde. Über 0,3 Pa nehmen beide Raten ab, was durch die Bildung großer Cluster zu erklären ist. Die thermische Geschwindigkeit dieser Cluster ist wegen ihrer großen Masse klein, sodass diese unter dem Einfluss der Schwerkraft als Mikrostaub am Boden der Vakuumkammer ausfallen. Dieser Staub konnte nach jedem Aufdampfvorgang bei hohen Drücken beobachtet werden. Eine rasche Zunahme der Cluster-Masse ist durch die gleichzeitige Zunahme des Stoßquerschnittes zu erklären.

Kleinere Clusters entstehen in geringen Mengen auch schon bei Drücken unter 0,3 Pa. Da diese zu einem porösen Schichtaufbau und zu einer Herabsetzung der Ladungsträgerbeweglichkeit der fertigen Schichten führen, muss die Clusterbildung so weit als möglich unterbunden werden.

Folgende Bedingungen begünstigen die Clusterbildung:

1. Wenn Zinn bei niedrigen Temperaturen verdampft wird, weil hierbei die kinetische Energie der verdampfenden Teilchen recht niedrig ist, sodass sich die Teilchen leichter zusammenlagern können, und weil der Zinndampf dann nicht nur atomar, sondern auch teilweise in Form von Sn_n-Teilchen vorliegt.
2. Wenn infolge eines hohen Totaldruckes die freie Weglänge im Vergleich zu d_s sehr klein wird.
3. Bei hohen Partialdrücken von Sn bzw. SnO₂, also dann, wenn die Verdampfungsrate groß ist.

Für die Partialdrücke von Zinn bzw. Zinnoxid $p_{SnO_2,Sn}(r_q)$ in der Umgebung des Substrates gilt:

$$p_{SnO_2,Sn}(d_s) = \frac{p_q A}{d_s^2} \propto \frac{A}{d_s^2} \exp\left(-\frac{\lambda_v}{k_B T_q}\right)$$

p_q ist der Dampfdruck des Quellmaterials mit der Temperatur T_q , A die Fläche des erhitzten Zinns, r_q ist der Abstand zwischen Quelle und Substrat, λ_v ist die molare Verdampfungsenthalpie und k_B die Boltzmannkonstante.

Diese Gleichung sagt aus, dass zur Erzielung einer bestimmten Rate bei einer großen Abdampffläche, wie es bei Verwendung einer thermischen Verdampferquelle der Fall ist, die Verdampfungstemperatur wesentlich niedriger ist als bei einer kleinen Abdampffläche, wie sie beim punktförmigen Erhitzen der Quelle mittels scharf fokussiertem Elektronenstrahl entsteht. Um die Wahrscheinlichkeit für die Clusterbildung zu minimieren, wurden die Proben mit einem möglichst scharf fokussierten Elektronenstrahl mit Raten zwischen (10 - 30) nm/min aufgedampft. Die Experimente zeigten, dass so hergestellte Proben eine mehr als doppelt so hohe Ladungsträgerbeweglichkeit (12 cm²/Vs) besitzen als vergleichbare Proben, welche mit einem defokussierten Elektronenstrahl oder mit dem thermischen Verdampfer hergestellt wurden (5 cm²/Vs).

Der Einfluss der Rate und des Totaldruckes auf die Schichteigenschaften wird in Kap.7.1 beschrieben.

6.2 Entstehung der amorphen Phasen: das Konkurrenzmodell

Die amorphe Struktur der SnO₂-Schichten, welche bei Substrattemperaturen unter 250 °C abgeschieden wurden, erklärt sich durch die niedrige Beweglichkeit der SnO₂-Teilchen auf dem Substrat.

Die Entstehung der amorphen Zinnoxidschichten bei Sauerstoffdrücken zwischen 0,1 Pa und 0,25 Pa bei Temperaturen über 250 °C soll im folgenden Modell durch die Konkurrenz zwischen den kristallinen Phasen c-SnO und c-SnO₂ erklärt werden. Beide Kristallgitter vertragen Abweichungen von der Stöchiometrie, ohne dass dabei die kristalline Ordnung verloren geht. Während des reaktiven Aufdampfens kondensieren SnO₂- und Sn- Teilchen auf dem Substrat. Das Verhältnis der Anzahl der Sn- und SnO₂-Teilchen hängt vom Sauerstoffpartialdruck in der Aufdampfatmosfera ab (vgl. Abbildung 6-1). Kondensierte Sn-Teilchen versuchen sich zu SnO zu oxidieren, wobei benachbarte SnO₂-Teilchen reduziert werden. Auch bei relativ hohem Sauerstoffpartialdruck von z.B. 0,3 Pa kondensieren noch einige Sn-Teilchen auf dem Substrat, sodass dadurch ein Sauerstoffdefizit in der Schicht entsteht. Die Abweichung der Stöchiometrie der aufwachsenden bzw. noch ungetemperten Schicht kann durch die Formel SnO_{2-u} ausgedrückt werden, wobei u mit Hilfe der Gleichungen (10) und (11) berechnet werden kann:

$$u = 2(1 - \exp(-\frac{d_s}{l})) \quad (12)$$

Numerische Werte sind: $d_s = 19,5 \text{ cm}$, $l = 2 \text{ cm Pa} / p_{o_2}$ und $\frac{d_s}{l} = 10 p_{o_2} / \text{Pa}$, wobei p_{o_2} der Sauerstoffpartialdruck in Pa ist.

Für $p_{o_2} = 0,3 \text{ Pa}$ kann die Zusammensetzung der aufwachsenden Schicht durch die Formel SnO_{1,9} beschrieben werden. Dieses Sauerstoffdefizit verursacht Defekte im SnO₂-Gitter, welche Sauerstofflücken oder interstitielles Zinn sein können. Diese führen zu einer Verzerrung des Gitters. Unter 0,25 Pa wird diese Verzerrung so stark, dass die kristalline Ordnung durch Verzerrungen nicht mehr aufrechterhalten werden kann und zusammenbricht.

Nun wechseln wir zu niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken: Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,07 Pa kondensieren gleiche Mengen von Sn- und SnO₂-Teilchen und reagieren zu SnO. Da Muranaka et al. SnO bereits bei Substrattemperaturen von 150 °C erhielten (Abbildung 5-3), kann auf eine niedrige Aktivierungsenergie dieser Reaktion geschlossen werden. Höhere Sauerstoffpartialdrücke verursachen bezüglich SnO einen Überschuss an SnO₂-Teilchen. Beim Aufbau des Gitters wird der überschüssige Sauerstoff interstitiell eingebaut. Bei 0,1 Pa ist die Anzahl der davon hervorgerufenen Defekte bereits so groß, dass die Kristallstruktur zusammenbricht.

Im Bereich von Sauerstoffpartialdrücken zwischen 0,1 Pa und 0,25 Pa konkurrieren die beiden Phasen, d.h. beide Gitter stören sich gegenseitig während des Schichtwachstums. Die daraus resultierenden Verzerrungen ergeben die amorphe Struktur. Das Verschwinden der Fernordnung eines Kristallgitters bei einer starken Abweichung von der Stöchiometrie soll nun näher erläutert werden: Im idealen Kristall haben die Abstände zwischen zwei benachbarten Teilchen einen (bis auf die Ortsunschärfe) genau definierten Wert. Wenn man diesen kennt, kann man auch die Lage des z.B. 1000. Nachbarteilchens angeben. Je mehr Fehlstellen im Kristall vorhanden sind, umso stärker wird die regelmäßige Struktur verzerrt, d.h. umso größer wird die Schwankungsbreite der Abstände zweier benachbarter Teilchen. Den Abstand des 1. Nachbarteilchens kann man nun mit dieser Schwankungsbreite angeben. Der Abstand zum 2. Nachbarteilchen kann aber nur mit der doppelten Schwankungsbreite angegeben werden, usw. Bei größeren Abständen kommt es zu einer deutlichen Überschneidung der Entfernungsbereiche zweier aufeinander folgender Nachbarn, d.h. man kann wegen der großen Entfernungsunsicherheit z.B. zwischen 5. und 6. Nachbarn nicht mehr unterscheiden. Die Reichweite der Nahordnung kann als jene Entfernung definiert werden, bei der man gerade noch zwischen zwei aufeinander folgenden Nachbarn unterscheiden kann. Mit Hilfe der Strukturfunktion kann dies recht anschaulich dargestellt werden. Die Strukturfunktion ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Antreffen eines Atoms in einer bestimmten Entfernung vom Ausgangspunkt, wobei natürlich auch die Richtung zu berücksichtigen ist. Für einen Einkristall gleicht die Strukturfunktion einer Delta-Funktion. Abbildung 6-3 zeigt die Strukturfunktion für eine amorphe Struktur.

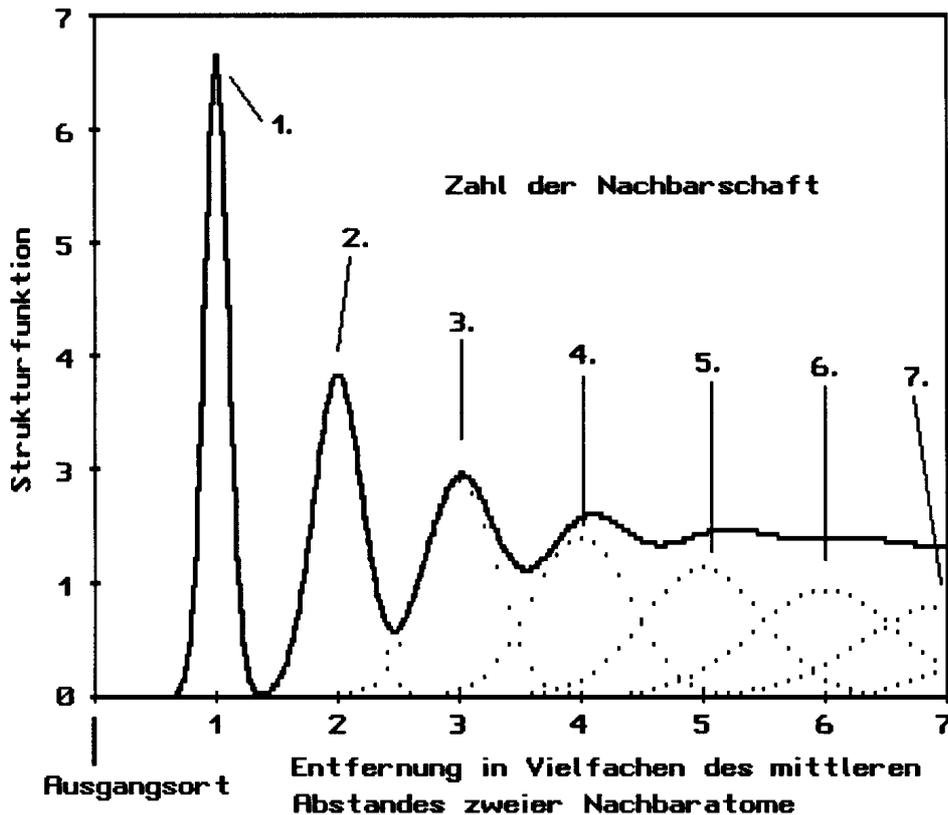


Abbildung 6-3: Bei dieser Strukturfunktion wurde eine 10%-ige mittlere Schwankung der Entfernung zum nächsten Nachbarn angenommen. Aus dem Verlauf der Strukturfunktion erkennt man, daß zwischen der 5. und 6. Nachbarschaft nicht mehr unterschieden werden kann. Die strichlierten Kurven geben die Wahrscheinlichkeitsverteilungen für das Antreffen des n-ten Nachbaratoms an.

Aus dem Beugungsbild kann die Reichweite der Nahordnung geschätzt werden. Je kürzer die Nahordnung ist, umso diffuser werden die Beugungsringe und umso geringer wird die Intensität der äußeren Ringe.

Die Regel von Joffe [65] besagt, dass ein Stoff seine halbleitenden Eigenschaften solange beibehält, als seine Nahordnung unverändert bleibt. Daher war die Unterscheidung zwischen $\alpha\text{-SnO}_{1+v}$ und $\alpha\text{-SnO}_{2-u}$ durch den Vergleich der elektrischen und optischen Eigenschaften mit denen der polykristallinen Phasen möglich (Kap.6.2). Nun soll die Nahordnung von $\alpha\text{-SnO}_2$ und $\alpha\text{-SnO}$ näher erläutert werden: Im Kristallgitter von SnO_2 (Abbildung 2-1) sind die Sn-Atome an den Ecken eines Oktaeders angeordnet. Jedes Sn-Atom ist von 6 O-Atomen umgeben, welche die Lage der Zinnatome stabilisieren. Die Nahordnung im $\alpha\text{-SnO}_{2-u}$ -Netz ist bis auf die statistische Verzerrung der Entfernungen und Winkel zwischen benachbarten Atomen die gleiche wie im kristallinen Material. Die $\alpha\text{-SnO}_{2-u}$ -Nahordnung kann auch durch einen höheren O-Gehalt als jene von $\alpha\text{-SnO}_{1+v}$ charakterisiert werden. Im SnO - Schichtgitter (Abbildung 2-2) wird jedes Sn-Atom nur von 4 O-Atomen umgeben, und die Sn-Atome untereinander bilden Pyramiden.

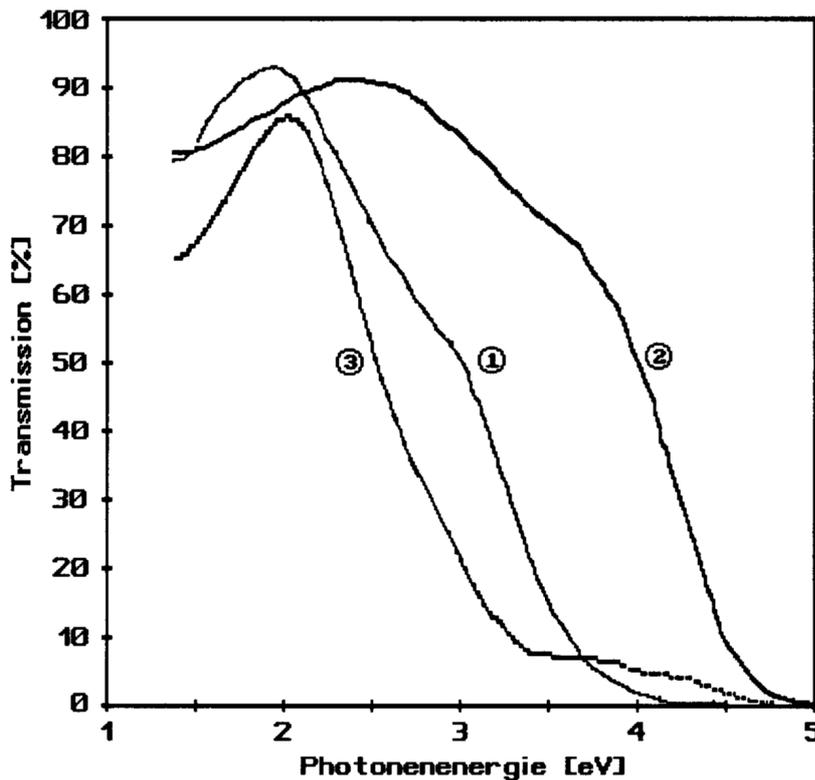
Nun versuchen wir die Bildung von $\alpha\text{-SnO}_{2-u}$ und den Übergang von $\alpha\text{-SnO}_{2-u}$ zu $\alpha\text{-SnO}_{1+v}$ zu beschreiben: Werden einige O-Atome aus dem idealen SnO_2 -Gitter entfernt, so werden die regelmäßigen Entfernungen und Winkel mehr und mehr verzerrt, bis letztendlich die Fernordnung verschwindet. In der Nahordnung dieser amorphen Struktur ist noch die Kristallstruktur von SnO_2 erhalten. Wird jedoch das O-Defizit weiter vergrößert, so fehlt die Stabilisierung der Sn-Oktaeder durch die umgebenden O-Atome, und die Nahordnung von $\alpha\text{-SnO}_{2-u}$ schlägt in eine $\alpha\text{-SnO}_{1+v}$ -Struktur um, welche durch die pyramidale Anordnung der Sn-Atome in der Nahordnung charakterisiert ist. Dieser Übergang vollzieht sich bei einem Sauerstoffpartialdruck um 0,15 Pa während des reaktiven Aufdampfens; nach Gleichung (12) ergibt sich eine kritische Stöchiometrie von etwa $\text{SnO}_{1.55}$.

Die Entfernung des zentralen Zinnatoms zum benachbarten Sn-Atom an der Ecke der Elementarzelle von SnO_2 beträgt 0,37 nm. Das ist ungefähr gleich groß wie die kürzeste

Entfernung zweier Zinnatome im SnO-Gitter mit 0,35 nm und 0,37 nm (a-Achse). Diese beinahe übereinstimmenden Entfernungen üben keinen Konkurrenzdruck während des Schichtwachstums aus. Aus diesem Grund kommen diese Entfernungen im überdurchschnittlichen Ausmaß in beiden amorphen Phasen vor. Dies kann aus den zugehörigen Beugungsbildern (Abbildung 5-6) herausgelesen werden: Beide Bilder zeigen einen relativ scharfen Rand an der Außenseite des innersten Beugungsringes. Der Radius dieses Randes stimmt sowohl mit dem (101)-Ring von SnO₂ als auch mit dem (110)-Ring von SnO überein. Die kürzeste Entfernung von Zinnatomen zwischen zwei benachbarten (101)- Ebenen in SnO₂ beträgt 0,37nm, zwischen benachbarten (110)-Ebenen in SnO 0,38nm. Auch der relativ scharfe Innenrand des zweiten Beugungsringes von SnO_{2-u} resultiert aus den beinahe gleichen Atomabständen in SnO bzw. SnO₂. Der Radius dieses Ringes stimmt sowohl mit dem (211)-Reflex von SnO₂ als auch mit dem (201)-Reflex von SnO überein. Der (201)-Reflex ist im Beugungsbild von SnO unsichtbar, daher ist der scharfe Innenrand nur im Beugungsbild von α -SnO_{2-u}, nicht aber in jenem von SnO_{1+v} zu sehen. Diese Struktur des reaktiv aufgedampften α -SnO_{2-u} kann man als amorphe Struktur mit einer kristallinen Restordnung interpretieren. D.h. geht man von einer (verzerrten) Elementarzelle des α -SnO_{2-u} aus, so kann die Lage der nächsten Nachbaratome durch eine "verwaschene" Strukturfunktion ähnlich, wie in Abbildung 6-3 gezeigt, beschrieben werden (amorphe Bereiche). Hingegen nimmt die Strukturfunktion in manchen Richtungen ähnlich wie beim polykristallinen Material auch an den Orten entfernterer Nachbarn noch schärfere Werte an (kristalline Restordnung).

6.3 Diskussion der thermischen Nachbehandlung der Zinndioxidschichten in Sauerstoff

Die thermische Nachbehandlung ist ein wesentlicher Schritt bei der Herstellung leitender SnO₂-Schichten. Dieser Prozess bedurfte einer genauen Kontrolle, welche durch eine insitu- Messung des Schichtwiderstandes durchgeführt wurde. Diese Messungen wurden einerseits zur raschen Optimierung des Temperprozesses (Kap.3.4), andererseits zur Untersuchung desselben verwendet.



- ① a-SnO₂ ungetempert X20
- ② a-SnO₂ getempert in Sauerstoff X20
- ③ a-SnO X24

Abbildung 6-4: Transmission einer ungetemperten und einer getemperten a-SnO₂-Probe. Durch die thermische Nachbehandlung bei 325°C in O₂ nimmt die Transmission vor allem bei höheren Photonenergien (Blauer und UV-Bereich) zu. Durch die gleiche thermische Behandlung bleiben die Eigenschaften von a-SnO unverändert.

Da die thermische Nachbehandlung bei Temperaturen unter 400 °C nur bei SnO₂-Schichten eine Veränderung der elektrischen und optischen Eigenschaften bewirkt, werden im Folgenden nur a-SnO₂ und c-SnO₂-Proben in Betracht gezogen. Bei diesem Prozess nimmt die elektrische Leitfähigkeit der Proben um einige Zehnerpotenzen zu; ebenfalls wird, wie Abbildung 6-4 zeigt, das optische Transmissionsvermögen stark verbessert. SnO-Schichten verändern sich bei einer solchen Behandlung nicht. Erst bei Temperaturen um 550 °C oxidieren diese Schichten an Luft zu polykristallinem SnO₂.

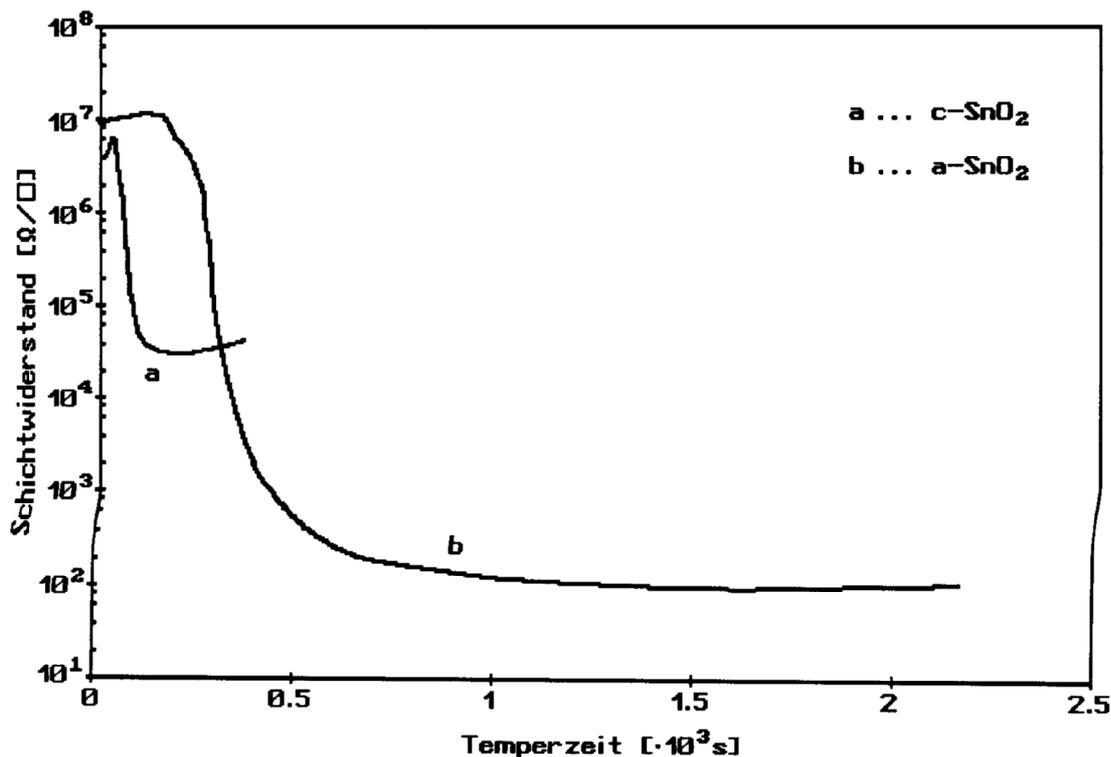


Abbildung 6-5: Der zeitliche Verlauf des Widerstandes einer a-SnO₂- und einer c-SnO₂-Schicht während der thermischen Nachbehandlung in 1000 Pa Sauerstoff bei 325°C. Herstellungsparameter der Proben:

a-SnO₂: $p_{O_2} = 0,17 \text{ Pa}$, $T_S = 325^\circ\text{C}$

c-SnO₂: $p_{O_2} = 0,6 \text{ Pa}$, $T_S = 325^\circ\text{C}$

Der zeitliche Widerstandsverlauf während des Temperns sieht qualitativ für alle SnO₂-Proben und auch bei allen untersuchten Temperparametern wie in Abbildung 6-5 aus:

Die noch ungetemperten Schichten haben bei 325 °C einen Schichtwiderstand von mehr als 100 MΩ/□; dieser steigt bei der Sauerstoffzufuhr kurzzeitig noch leicht an, um dann in kurzer Zeit stark abzusinken. In 1000 Pa Sauerstoff und einer Probentemperatur von 325 °C durchläuft der Schichtwiderstand meist nach 4 min bis 30 min ein flaches Minimum. Weiteres Tempern in Sauerstoff führt zu einem langsamen Anstieg des Schichtwiderstandes.

Abbildung 6-5 zeigt eine wesentlich stärkere Abnahme des Widerstandes bei a-SnO₂-Schichten als bei c-SnO₂. Die Widerstandsänderung erfolgt bei den polykristallinen Schichten schneller als bei gleich dicken a-SnO₂-Schichten. Ausgekühlte getemperte c-SnO₂-Schichten haben einen Schichtwiderstand von größenordnungsmäßig 10⁴Ω/□ bis 10⁵Ω/□, während dieser bei a-SnO₂ oft deutlich unter 500 Ω/□ liegt. Um zwischen dem Einfluss von der Temperatur und dem Einfluss von Sauerstoff bei der thermischen Nachbehandlung zu separieren, wurde eine Probe zuerst im Hochvakuum (Restdruck < 4 * 10⁻⁴ Pa) bei 325°C getempert. Abbildung 6-6 zeigt, dass sich der Schichtwiderstand im Vergleich zum Tempern in O₂ nur sehr wenig ändert. Das zeigt, dass bei diesen Temperaturen praktisch keine thermische Umstrukturierung auftritt, was wohl auf die schon bei der Analyse der TEM-Aufnahmen herausgefundene niedrige Beweglichkeit von SnO₂ am Substrat zurückzuführen ist. Eine geringfügige Abnahme des Widerstandes beim Tempern im Hochvakuum ist auf die Desorption von Sauerstoff im Hochvakuum zurückzuführen (Kap.7.4).

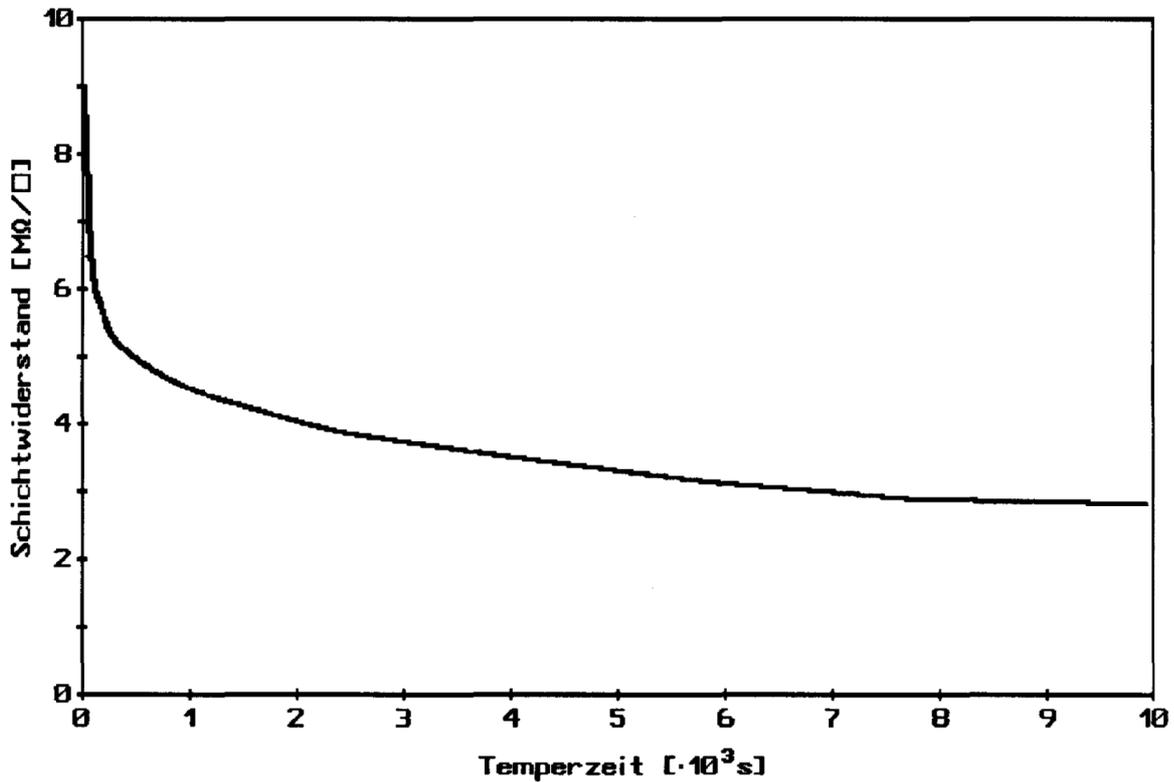


Abbildung 6-6: Widerstandsverlauf während der thermischen Nachbehandlung im Hochvakuum gemessen an einer c-SnO₂-Schicht.

(Herstellungsparameter: T_S = 325°C, p_{O₂} = 0,6 Pa)

Um die Rolle des Sauerstoffs bei der thermischen Nachbehandlung zu analysieren, wurden die Schichtwiderstandsverläufe gleich hergestellter c-SnO₂-Proben bei unterschiedlicher Wahl von Temperaturswert und Sauerstoffdruck untersucht. Weiters wurden auch verschieden dicke Proben unter gleichen Bedingungen getempert. Das dabei herausgefundene Verhalten kann mit einem Diffusionsmodell für den Sauerstoff in der abgeschiedenen Schicht erklärt werden. Um ein Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit j zu erhalten, wurde wie folgt vorgegangen: Sei t die Zeit, welche verstreicht, bis der Schichtwiderstand sein Minimum erreicht, dann ist $(1000/t)$ ein Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit. Nach dem 1. Fickschen Gesetz ist die Diffusionsgeschwindigkeit j zum Konzentrationsgradienten $\frac{dn}{dx}$ proportional:

$$j = -D \frac{dn}{dx} \quad D \dots \text{Diffusionskoeffizient}$$

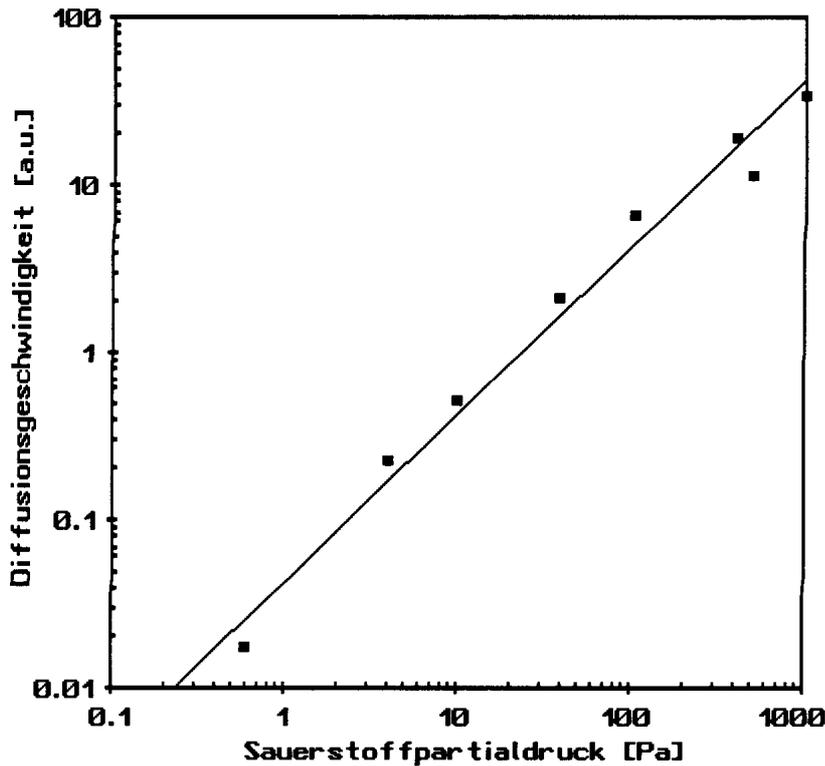


Abbildung 6-7: Die Gerade mit der Steigung 1 zeigt dass die Diffusionsgeschwindigkeit j linear mit dem Sauerstoffdruck p in der Temperatmosphäre zunimmt. (Aufdampfparameter der SnO_2 -Proben: $T_s = 325^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0,4 \text{ Pa}$, Dicke der Proben etwa 140nm)

Da SnO_2 sich bei den untersuchten Temperaturen unter 400°C nicht zersetzt, ist der Sauerstoffpartialdruck im Innern der Schicht (=Zersetzungsdruck) wesentlich kleiner als der Sauerstoffdruck in der umgebenden Atmosphäre. Daher nimmt der Konzentrationsgradient (wegen $p = nkT$) und damit auch die Diffusionsgeschwindigkeit direkt proportional mit dem Sauerstoffpartialdruck in der Temperatmosphäre zu. Dieses Verhalten wird wie - Abbildung 6-7 zeigt - experimentell bestätigt.

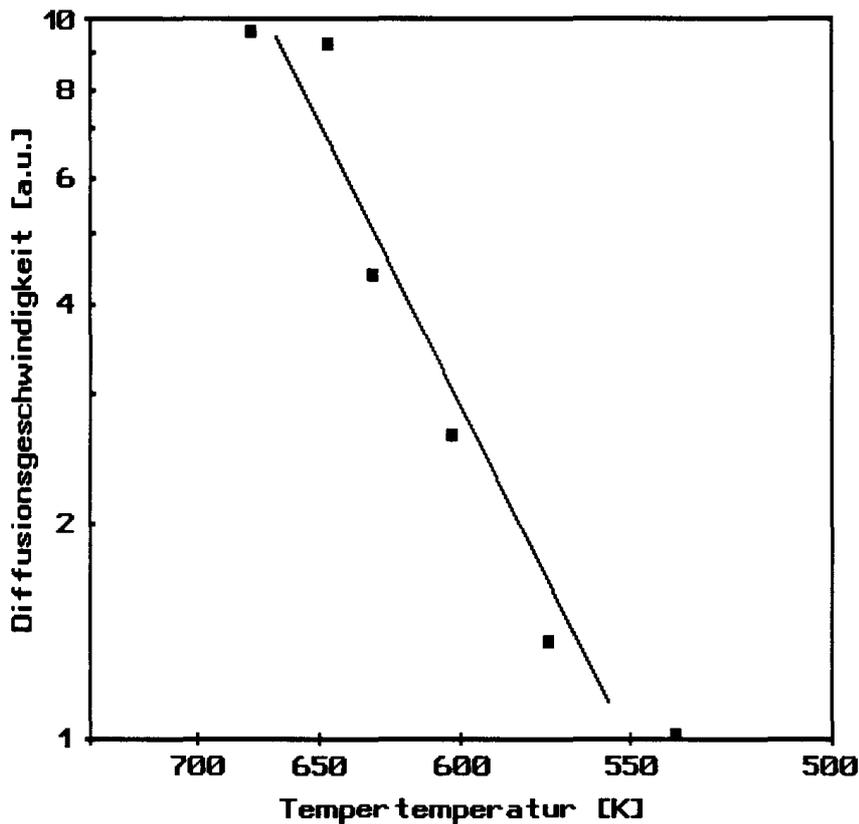


Abbildung 6-8: Die Diffusionsgeschwindigkeit erfüllt das Gesetz $j = j_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$.

T ist die Proben temperatur während des Temperns. (Aufdampfparameter der SnO₂-Proben: T_S=250°C, p_{o₂} = 0,4 Pa, Dicke der Probe etwa 140nm)

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten erfüllt das Gesetz $D = D_\infty \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ [66],

wobei D_∞ eine Konstante ist und ΔE als Aktivierungsenergie für die Diffusion zu verstehen ist.

Daher zeigt die Diffusionsgeschwindigkeit die gleiche Temperaturabhängigkeit wie D. Die Arrhenius- Auftragung in Abbildung 6-8 zeigt, dass die experimentell bestimmten Werte recht gut mit der erwarteten Temperaturabhängigkeit übereinstimmen.

Die in Tabelle 6-1 gezeigte rasche Zunahme der erforderlichen Temperzeit mit der Schichtdicke spricht ebenfalls für dieses Diffusionsmodell.

Tabelle 6-1: Erforderliche Temperzeit bis zum Erreichen des Schichtwiderstandsminimum der SnO₂- Proben in 1000 Pa Sauerstoff bei einer Proben temperatur von 325°C.

(Aufdampfparameter der Proben: T_S=325°C, p_{o₂} = 0,4 Pa)

| | | | |
|------------------|----|-----|-----|
| Dicke [nm] | 90 | 140 | 310 |
| Temperzeit [min] | 16 | 40 | 360 |

Das Diffusionsmodell passt also recht gut zum Verhalten des Schichtwiderstandes während der thermischen Nachbehandlung in Sauerstoff. Im Folgenden soll die Rolle des Sauerstoffs in der abgeschiedenen Schicht genauer untersucht werden. Offene Fragen sind: Was macht der Sauerstoff in den SnO₂-Schichten, dass sich ihre Eigenschaften in einem solchem Ausmaße ändern? Wo diffundiert der Sauerstoff in die Schicht ein? Die an SnO₂-Einkristallen experimentell durch Isotopenmarkierung festgestellten kleinen Diffusionskoeffizienten [67] lassen eine merkliche Diffusion erst bei Temperaturen um 1000 °C an Luft zu ($D_\infty = 106 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $\Delta E = 4,97 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$). Es ist jedoch allgemein bekannt, dass die Diffusion entlang von Fehlstellen und

Korngrenzen um Größenordnungen rascher verlaufen kann. Daher kann bei der thermischen Nachbehandlung der Sauerstoff in erster Linie nur in die Bereiche mit niedriger Dichte (LDR), entlang von Fehlstellenansammlungen oder in kristallinen Schichten auch entlang von Korngrenzen eindringen (siehe Kap.5.2). Es wurde auch beobachtet, dass die Temperzeit bis zum Erreichen des Schichtwiderstandsminimums deutlich von der Dichte der Schichten abhängig ist (Abbildung 6-9). Da in Schichten mit hoher mittlerer Dichte (zumeist α -SnO₂) die Bereiche mit niedriger Dichte eine geringere Ausdehnung haben, ist die effektive Diffusionsgeschwindigkeit langsamer.

Die in ungetemperten Schichten wegen des O-Defizits vorhandenen Defekte – O –Leerstellen oder interstitielles Zinn – wirken als Fangstellen für freie Ladungsträger, wodurch der hohe elektrische Widerstand der Schichten verursacht wird. Durch diese wird einerseits die Ladungsträgerbeweglichkeit stark herabgesetzt, andererseits die optische Transparenz über 2,5 eV deutlich vermindert. Der eindiffundierende Sauerstoff reduziert die Anzahl der Defekte, wodurch die Zahl der Fangstellen nach und nach verringert wird. Da das O-Defizit in α -SnO₂-u-Schichten anfänglich bis 20% betragen kann, ist zu erwarten, dass viele O-Leerstellen in Form von Clustern vorliegen, welche keinen Beitrag zur Ladungsträgergenerierung leisten. Bei der thermischen Nachbehandlung können auch aus O-Leerstellen-Clustern isolierte O-Leerstellen entstehen, welche freie Ladungsträger generieren, was ebenfalls zur Verminderung des Widerstandes während des Temperns beiträgt.

Obwohl die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff im kompakten SnO₂ äußerst niedrig ist, kann bei zu langem Tempern der eindiffundierende Sauerstoff O-Leerstellen in den oberflächennahen Schichten auffüllen. Aufgrund der daraus resultierenden Verringerung der freien Ladungsträgerkonzentration steigt der Schichtwiderstand wieder an; bei 325 °C recht langsam, bei 400 °C schon etwas schneller (vgl. Kapitel 7.3). An Proben, die absichtlich länger getempert wurden, wurde eine deutlich niedrigere Ladungsträgerkonzentration gemessen: Eine α -SnO₂ mit relativ geringer Dichte (Aufdampfen mit defokussiertem Elektronenstrahl) musste 5,5 min bis zum Erreichen des Widerstandsminimums getempert werden. Die freie Ladungsträgerkonzentration betrug $1,27 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Im Vergleich dazu führte 5-mal so langes Tempern zu einem Wert von $6,47 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, also zu einer Abnahme auf die Hälfte.

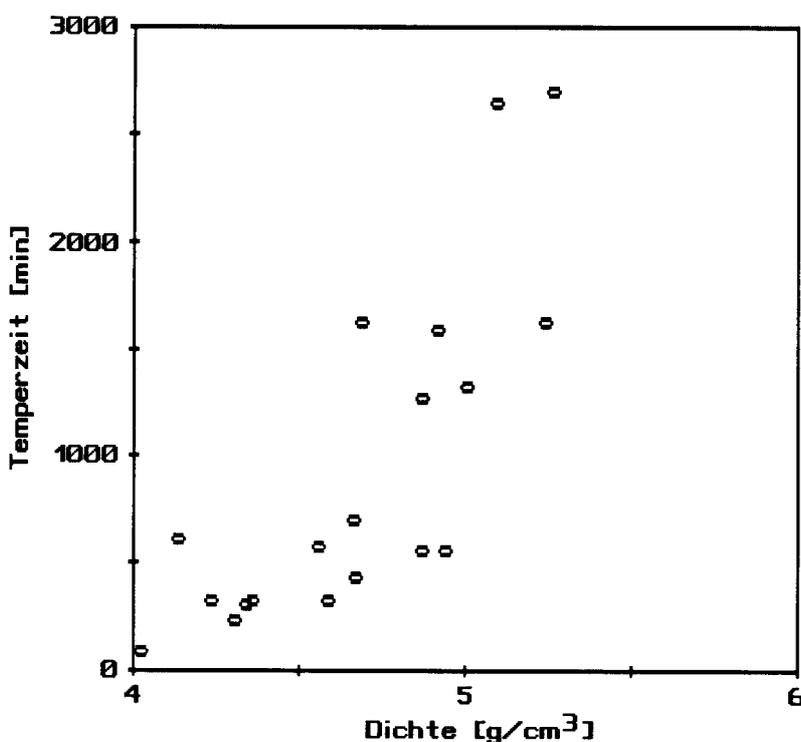


Abbildung 6-9: Die Abhängigkeit der Temperzeit t bis zum Erreichen des Minimums in 1000 Pa Sauerstoff bei einer Temperatur von 325°C als Funktion der Dichte ρ der Zinnoxidschichten.

Herstellungparameter der Proben:

$p_{o_2} = 0,17 \text{ Pa bis } 0,2 \text{ Pa}$, $T_s = 320^\circ\text{C bis } 355^\circ\text{C}$

7 Optische und elektrische Eigenschaften der SnO₂-Schichten

7.1 Einfluss der Herstellungsparameter auf die elektrischen Schichteigenschaften

Der Einfluss folgender Herstellungsparameter auf die Schichteigenschaften wird in diesem Kapitel untersucht:

1. Sauerstoffpartialdruck und Totaldruck während des Aufdampfens.
2. Substrattemperatur während des Aufdampfens.
3. Substrattemperatur während der thermischen Nachbehandlung in O₂.
4. Aufdampftrate.

Im Kap.6.1 wurde bereits die Notwendigkeit des Aufdampfens mit einem scharf fokussierten Elektronenstrahl im Zusammenhang mit der Vermeidung der Sn_xO_y-Clusterbildung diskutiert.

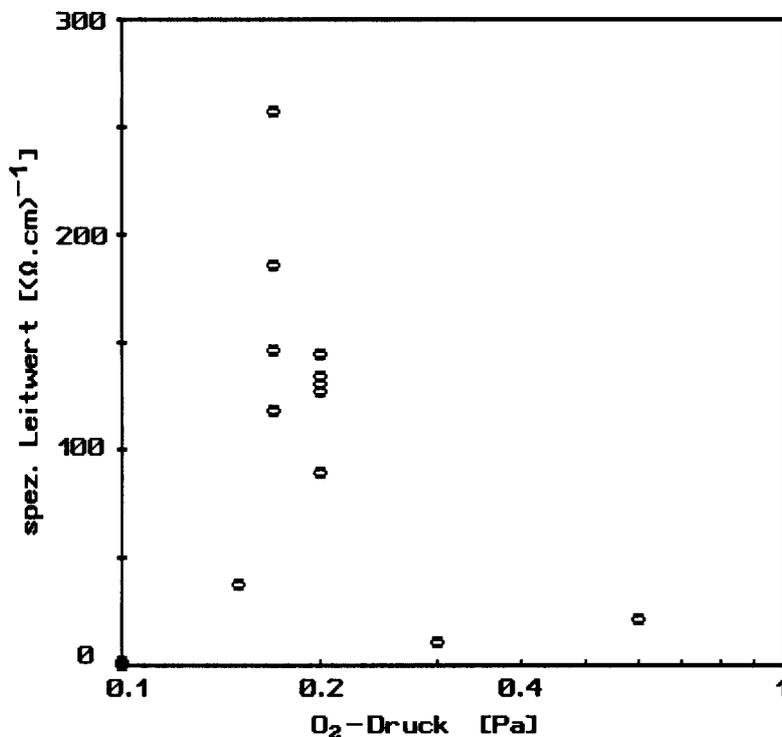


Abbildung 7-1 Die spezifische Leitfähigkeit von SnO₂-Schichten als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes während des Aufdampfens. Die Substrattemperatur während der Herstellung betrug 325 °C.

ad 1. Sauerstoffpartialdruck und Totaldruck während des Aufdampfens

In Abbildung 7-1 ist der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit der SnO₂-Schichten und dem Sauerstoffpartialdruck dargestellt. Es ist eine starke Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck zu beobachten. Diese Abnahme ist, wie 7.2a und b zeigen, sowohl auf eine Verringerung der freien Ladungsträgerkonzentration als auch auf eine Verkleinerung der Beweglichkeit zurückzuführen. Bei einem Sauerstoffpartialdruck unter 0,15 Pa entstanden SnO-Schichten (siehe Kap.5.2). Die höchste Leitfähigkeit der SnO₂-Schichten mit $292 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ wurde bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,17 Pa und einer Substrattemperatur von 325 °C erzielt.

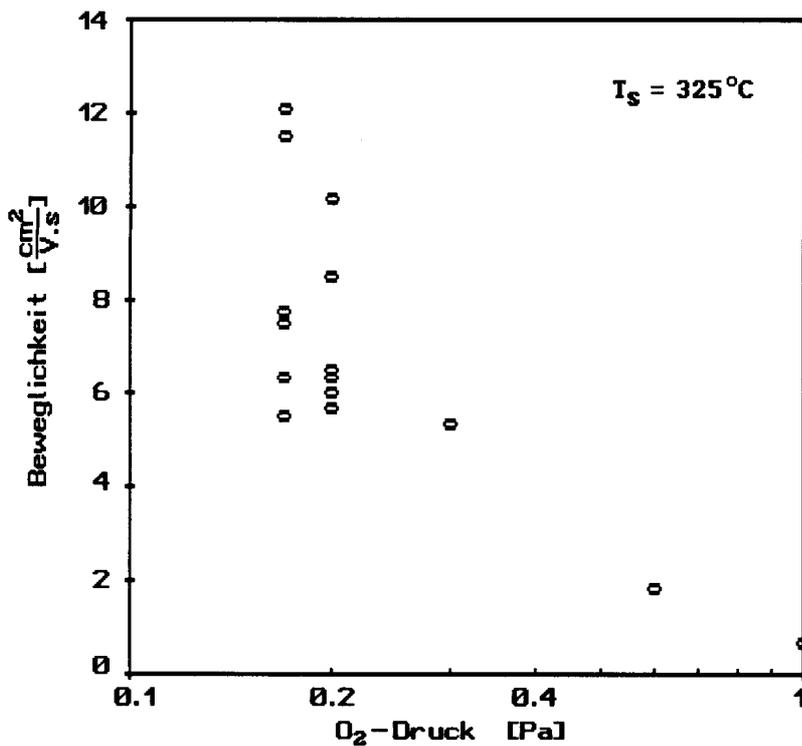


Abbildung 7-2a Die Ladungsträgerbeweglichkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes während des Aufdampfens. Die Substrattemperatur während der Herstellung betrug 325°C.

Die Proben, welche bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,3 Pa und darunter aufgedampft wurden, wurden durch Verdampfen von Sn mittels e-Kanone hergestellt. Die niedrigeren Beweglichkeitswerte bei konstantem Sauerstoffdruck sind auf einen schlecht fokussierten Elektronenstrahl zurückzuführen, wodurch die Sn_xO_y-Clusterbildung begünstigt wurde (siehe Kap.6.1).

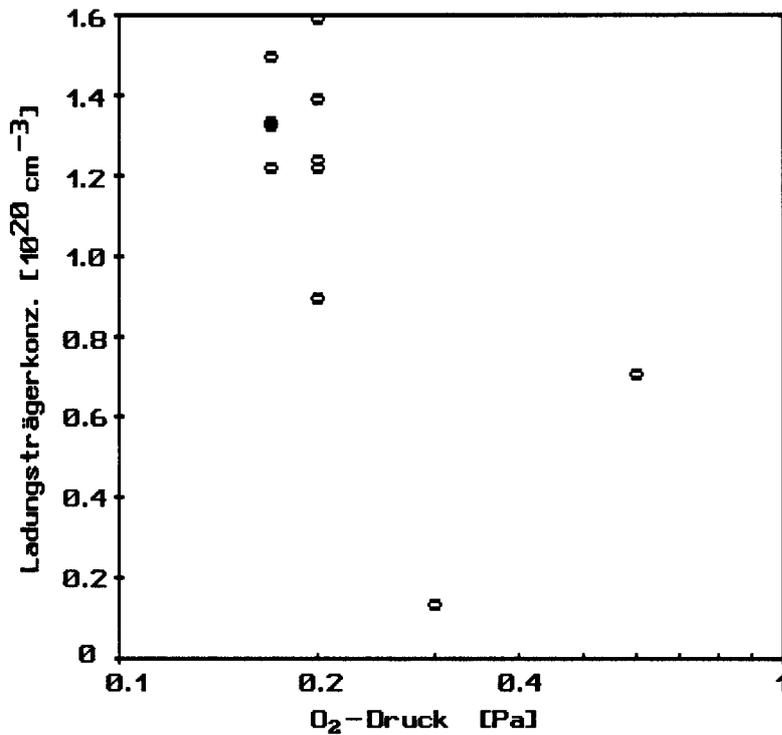


Abbildung 7-2 Die freie Ladungsträgerkonzentration als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes während des Aufdampfens. Die Substrattemperatur während der Herstellung betrug 325°C.

Die Proben, welche bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,3 Pa und darunter aufgedampft wurden, wurden durch Verdampfen von Sn mittels e-Kanone hergestellt.

Um den Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes und den Einfluss des Totaldruckes auf die Schichteigenschaften zu trennen, wurde eine Probenserie bei einem konstanten Sauerstoffpartialdruck von 0,17 Pa, aber variablen Totaldrücken hergestellt und untersucht. Für diesen Zweck wurde das Gaszuleitungssystem von Abbildung 3-1 umgebaut. Dabei wurde der Sauerstoffdurchfluss mit einem Dosierventil bei jedem Aufdampfvorgang gleich eingestellt. Durch Zufuhr von Argon über das automatische Regelventil in die Vakuumkammer wurde der Totaldruck erhöht und auf dem gewünschten Wert eingestellt. Wegen des Sauerstoffverbrauchs während des Aufdampfens muss jedes mal die Verdampfungsrate von Zinn gleich eingestellt werden, damit der Sauerstoffpartialdruck stets den gleichen Wert hat. Dies konnte durch eine konstante Heizleistung des thermischen Verdampfers recht gut eingehalten werden. Als Vergleichsproben dienten Proben, die ebenfalls mit dem thermischen Verdampfer bei höheren Sauerstoffpartialdrücken aufgedampft wurden.

Die in Tabelle 7-1 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass bei konstantem Sauerstoffdruck die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Dichte der Schichten mit zunehmendem Totaldruck abnehmen, während die freie Ladungsträgerkonzentration annähernd konstant bleibt. Die Abnahme der Beweglichkeit mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck erfolgt rascher als jene mit zunehmendem Totaldruck bei konstantem Sauerstoffpartialdruck.

Tabelle 7-1: Eigenschaften von SnO₂-Schichten, welche bei verschiedenen Total- und Sauerstoffpartialdrücken aufgedampft wurden.

(Substrattemperatur: T_s = 325 °C)

Die Herstellung der Schichten erfolgte durch Verdampfen von Sn aus dem widerstandsgeheizten Verdampfer.

| O ₂ /Totaldruck [Pa] | Beweglichkeit [cm ² /Vs] | Ladungsträgerkonz. [10 ²⁰ cm ⁻³] | Dichte [g/cm ³] |
|---------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------|
| 0,17/0,17 | 6,5 | 1,2 | 4,7 |
| 0,17/0,6 | 5,7 | 1,5 | 4,5 |
| 0,17/1,0 | 2,5 | 1,1 | 4,0 |
| 0,6/0,6 | 1,8 | 0,7 | 4,3 |
| 1,0/1,0 | < 1 ¹ | - | n.d. |

ad 2. Substrattemperatur während des Aufdampfens

Auf ungeheizten Substraten entstanden nur hochohmige amorphe SnO₂-Schichten mit $\sigma < 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Bei 250°C und darüber konnten mit deutlich höhere n Leitfähigkeiten hergestellt werden. Aus Tabelle 7-2 ist ersichtlich, dass zwischen 250°C und 325°C die Dichte und die Ladungsträgerbeweglichkeit der Schichten noch deutlich zunehmen, während die freie Ladungsträgerkonzentration ungefähr konstant bleibt. Letztere nimmt aber insbesondere über 350 °C stark ab. Die für die Erzielung hoher Leitfähigkeiten optimale Substrattemperatur liegt daher um 325 °C.

Tabelle 7-2: Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Konzentration der freien Elektronen und deren Beweglichkeit gemessen an a-SnO₂-Schichten, welche in 0,17 Pa Sauerstoff aufgedampft und in 1000 Pa Sauerstoff bei 325 °C bis zum Widerstand sminimum getempert wurden:

¹ wegen des hohen Widerstandes der Probe konnte keine Hallmessung durchgeführt werden; n.d. bedeutet keine Messung durchgeführt.

| Substrattemperatur [°C] | Temperaturzeit [min] | Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-3}$] | Ladungsträgerkonzentration [10^{20}cm^{-3}] | Beweglichkeit [cm^2/Vs] | Dichte [g/cm^3] |
|-------------------------|----------------------|---|--|---|-----------------------------------|
| 280 | 3,5 | 152 | 1,24 | 7,6 | 4,0 |
| 325 | 27 | 252 | 1,37 | 11,5 | 4,7 |
| 400 | 40 | 180 | 0,99 | 11,3 | 4,8 |
| 400 | 6,5 bei 400°C | 16,8 | 0,12 | 8,9 | n.d. ¹ |

ad 3. Substrattemperatur während der thermischen Nachbehandlung

Wie die letzte Zeile von Tabelle 7-2 zeigt, führt eine Temperatur von 400 °C während der thermischen Nachbehandlung zu einer noch deutlicheren Abnahme der freien Ladungsträgerkonzentration als ebenso hohe Temperaturen während der Schichtabscheidung.

ad 4. Aufwachsrate

Bei kleinen Raten von (10-30) nm/min wurde kein signifikanter Einfluss auf die Schichteigenschaften festgestellt. Erst bei einer Rate über 100 nm/min konnte, wie Tabelle 7-3 zeigt, ein Einfluss auf die Schichteigenschaften festgestellt werden.

Tabelle 7-3: Der Einfluss der Aufdampfrate auf die Schichteigenschaften
Herstellungparameter: $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ Pa}$, $T_s = 325^\circ\text{C}$

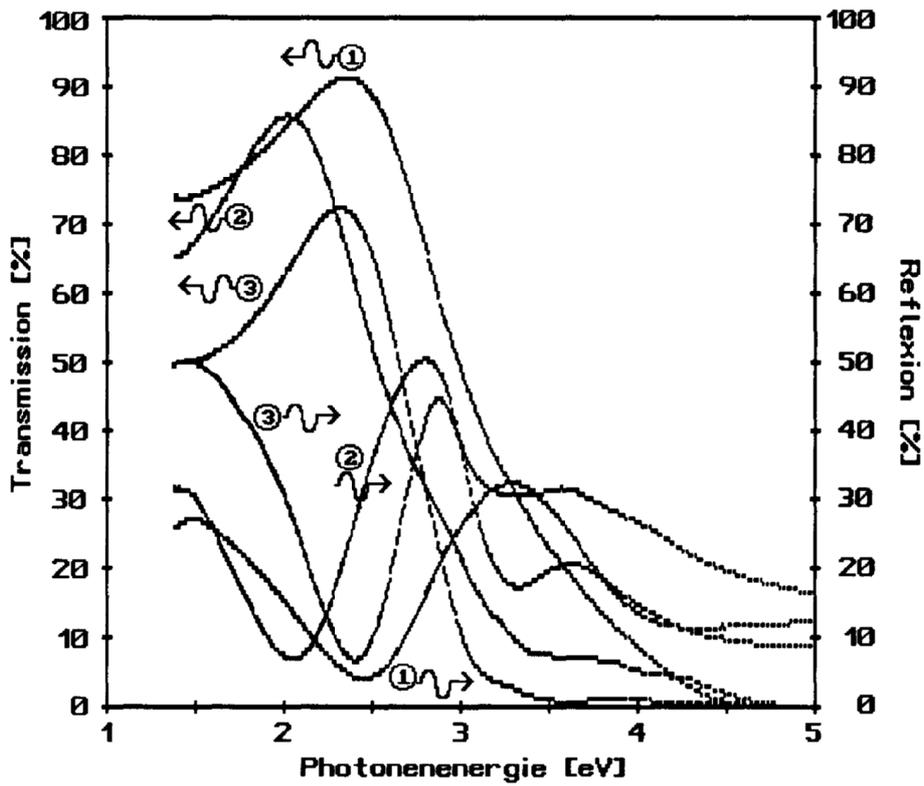
| Rate [nm/min] | Beweglichkeit [cm^2/Vs] | Ladungsträgerkonzentration [10^{20} cm^3] |
|---------------|---|---|
| 10 | 10 | 1 |
| 20 | 9 | 1,1 |
| 150 | 6 | 1,4 |

Bei so hohen Verdampfungsraten wird der Sauerstoffpartialdruck in der Nähe der Verdampferquelle durch die Oxidation von Sn merklich verringert. Der für das Schichtwachstum effektive Sauerstoffdruck ist daher niedriger als der am Rand der Vakuumkammer gemessene Wert. Hohe Raten wirken sich daher in dieser Hinsicht ähnlich wie eine Verringerung des Sauerstoffpartialdruckes bei kleinen Raten aus, was sich in einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration niederschlägt, da bei einem niedrigeren Sauerstoffdruck mehr O-Leerstellen entstehen, welche freie Ladungsträger generieren können (siehe Kap.7.3).

7.2 Diskussion der optischen Eigenschaften

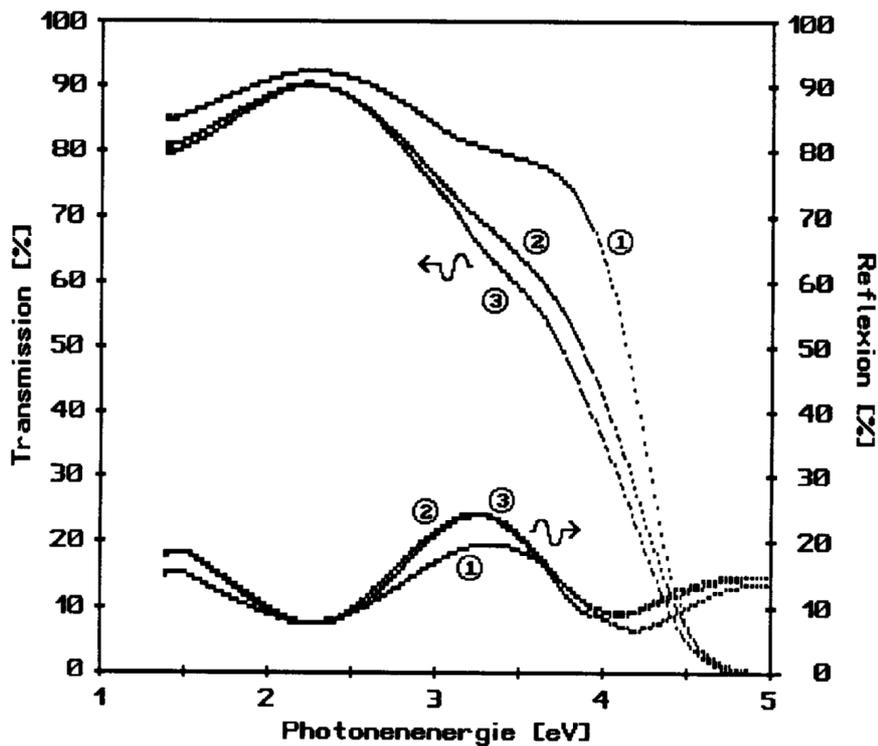
Der typische Verlauf der Transmission und der Reflexion von verschiedenen Zinnoxidschichten ist in den Abbildung 7-3a und b ersichtlich.

¹ n.d. bedeutet: keine Messung durchgeführt



- ① SnO:SnO₂: Sauerstoffdruck 0.15Pa
- ② a-SnO: Sauerstoffdruck 0.1Pa
- ③ c-SnO: Sauerstoffdruck 0.07Pa

Abbildung 7-3a Transmission und Reflexion von reaktiv aufgedampften Zinnoxidschichten, welche bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken aufgedampft wurden.



- ① c-SnO₂: Sauerstoffdruck 0.6Pa (P14)
- ② a-SnO₂: Sauerstoffdruck 0.2Pa (X31)
- ③ a-SnO₂: Sauerstoffdruck 0.17Pa (P32)

Abbildung 7-3b Transmission und Reflexion von reaktiv aufgedampften Zinnoxidschichten, welche bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken aufgedampft wurden.

Der optisch bestimmte direkte Bandabstand der c-SnO- und a-SnO-Schichten beträgt rund 2,9 eV, jener der a-SnO₂ zwischen 4eV und 4,3 eV, und bei den c-SnO₂ - Schichten bis 4,45 eV. Der indirekte Bandabstand der a-SnO₂ -Schichten liegt im Bereich von 2,7 eV bis 3 eV, der von c-SnO₂ um 3,2 eV. Bei 3,5 eV sind die typischen Werte des Absorptionskoeffizienten kleiner als $2 \mu \text{m}^{-1}$, daher ist die Absorption in 130 nm dicken a-SnO₂ Schichten noch kleiner als 25%. Erst über 4eV wird aufgrund der direkten Absorption der Absorptionskoeffizient größer als $5 \mu \text{m}^{-1}$, sodass mehr als die Hälfte des eindringenden Lichtes absorbiert wird.

Im Allgemeinen verläuft die spektrale Abhängigkeit der Absorption nahe der Energielücke in amorphen Schichten weniger steil als in kristallinen. Dies kommt daher, dass die Abstände zwischen den Teilchen in amorphen Strukturen statistisch schwanken. Je größer die Unordnung, umso verwaschener ist der Bandabstand und somit auch die Absorptionskante; dies ist in Abbildung 7-4 sowohl bei den SnO- als auch bei den SnO₂-Proben deutlich erkennbar.

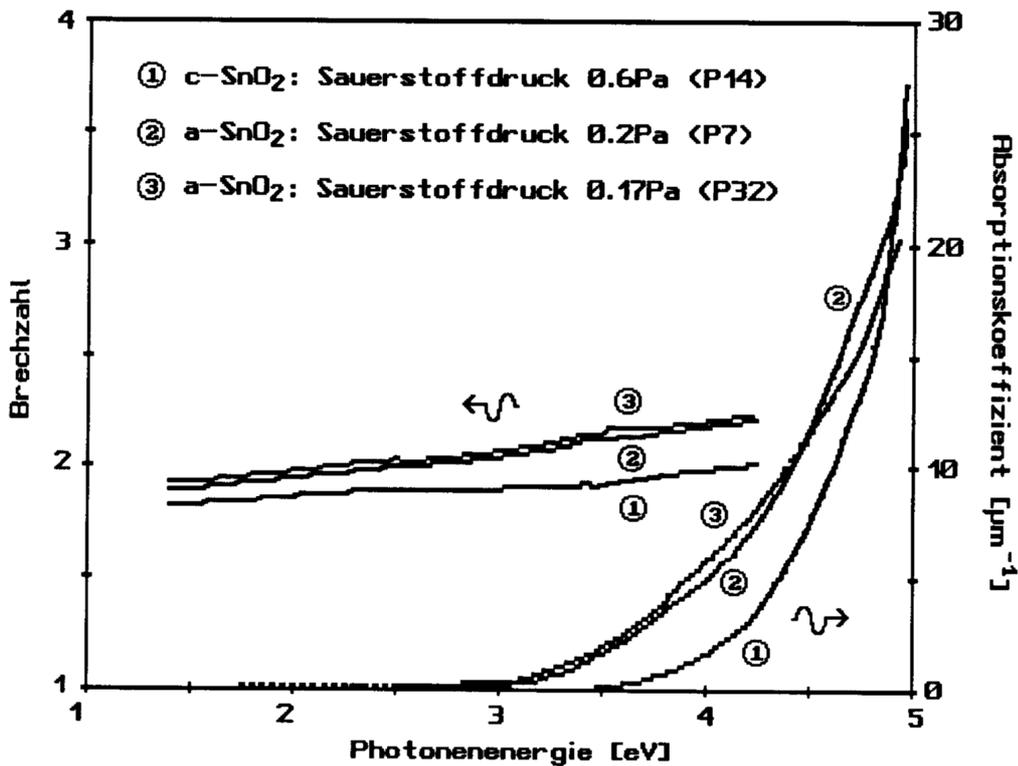


Abbildung 7-4 Spektraler Verlauf des Absorptionskoeffizienten und der Brechzahl diverser SnO₂-Schichten

Tabelle 7-4: Gegenüberstellung der reaktiv aufgedampften a-SnO₂-Schicht und einer gesprühten polykristallinen SnO₂-Schicht mit gleich großem Bandabstand von 4,15eV:

| Probe | Ladungsträgerkonz. [10 ²⁰] | spez. Leitw. | Absorptionskoeff [μ m ⁻¹] bei | |
|--------------------------------|---|--------------|---|---------------|
| a-SnO ₂ | 1,37 | 252 | 3,58 | 8,4 11,7 |
| SnO ₂ (gesprüht) | 0,99 | 402 | 1,34 | 8,3 16,9 |

In Abbildung 7-5 wird die Absorption einer typischen hochleitenden a-SnO₂-Probe mit anderen gesprühten TCO-Halbleiterschichten (TCO steht für transparent conductive oxides), welche von der Fa. Philips hergestellt und zur Verfügung gestellt wurden, verglichen. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die wichtigsten Eigenschaften der beiden Zinnoxidschichten in Tabelle 7-4 gegenübergestellt.

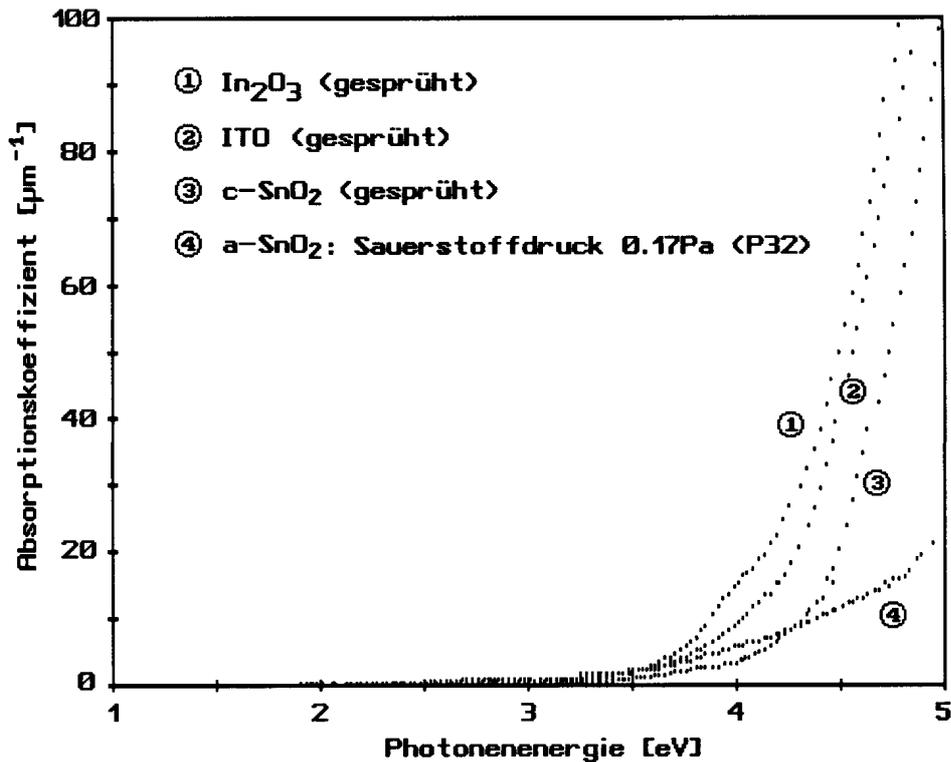


Abbildung 7-5 Vergleich der spektralen Verläufe des Absorptionskoeffizienten von verschiedenen TCO-Halbleitern. Die Absorption von a-SnO₂ setzt bereits früher ein als in c-SnO₂, aber wegen der flachen Absorptionskante ist die Absorption bei hohen Photonenergien kleiner.

Das von uns hergestellte a-SnO₂ absorbiert zwischen 3 eV und 4,25 eV stärker als das gesprühte polykristalline SnO₂, aber immer noch weniger als ITO und In₂O₃. Über 4,3 eV absorbiert die a-SnO₂-Schicht wegen des flachen Anstiegs der Absorption weniger als die gesprühte c-SnO₂-Schicht. Bei der 130nm dünnen a-SnO₂ werden bei 4,5 eV immerhin noch rund 20% des eindringenden Lichtes durchgelassen.

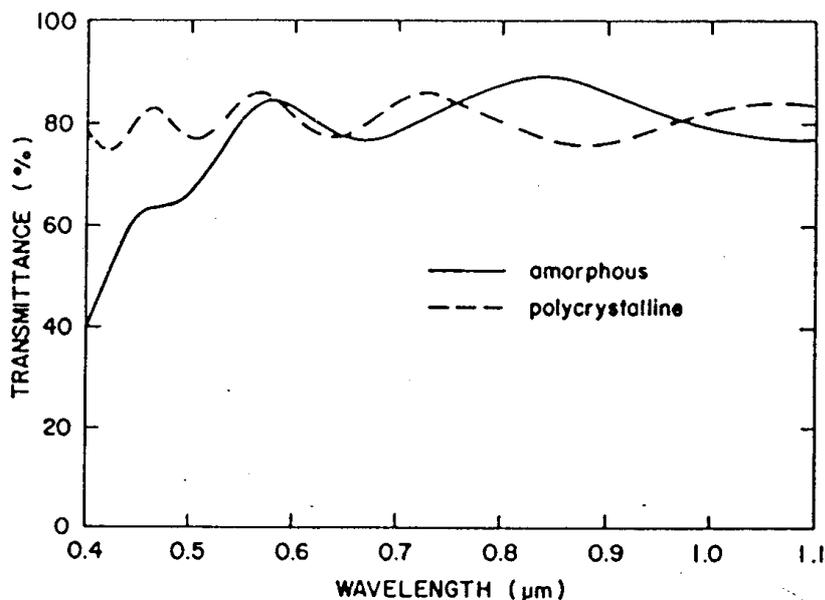


Abbildung 7-6 Verlauf der Transmission in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge einer 480nm dicken gesprühten a-SnO₂-Schicht (durchgezogene Kurve) und einer 670nm dicken c-SnO₂-Schicht (strichlierte Kurve) nach Jousse [68].

Nun ein Vergleich dieser reaktiv aufgedampften a-SnO₂-Schicht mit einer gesprühten a-SnO₂-Schicht hergestellt von Jouse et al. [68]: Aus dem in Abbildung 7-6 ersichtlichen Verlauf der Transmission einer gesprühten a-SnO₂-Schicht lässt sich der Absorptionskoeffizient bei 400 nm (entsprechender Wert der Photonenenergie: 3,1 eV) abschätzen. Bei einer Schichtdicke von 480 nm und einer Absorption A von 40% (20% Reflexion angenommen) ergibt sich aus

$A = \exp(-\alpha d)$ ein Absorptionskoeffizient von $\alpha = 1,91 \mu\text{m}^{-1}$. Jener vom aufgedampften a-SnO₂ ist mit $1,46 \mu\text{m}^{-1}$ deutlich niedriger. Der Unterschied könnte durch den hohen Gehalt an Cl und anderen Kontaminationen in der gesprühten SnO₂-Schicht entstehen. Der Nachweis dieser Verunreinigungen wird ebenfalls in dieser Arbeit beschrieben. Als Ursache werden die zur Herstellung amorpher Schichten notwendigen niedrigen Substrattemperaturen unter 250 °C genannt, da unter diesen Bedingungen die Hydrolyse von SnCl₄ unvollständig abläuft.

Die Tab.7.5 zeigt, dass in gesprühten SnO₂-Schichten wegen des Bursteinshifts der optische Bandabstand mit zunehmender Konzentration der freien Ladungsträger zunimmt [69].

| Tabelle 7-5: Änderung des optischen Bandabstandes mit der Ladungsträgerkonzentration n gemessen an dotierten c-SnO₂-Schichten, welche mittels Sprayverfahren hergestellt wurden. | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| n [10 ²⁰ cm ⁻³] | 0,01 | 0,6 | 1,8 | 2,5 | 2,7 | 3,5 | 4,6 | 7,9 |
| opt. Bandlücke [eV] | 3,97 | 4,04 | 4,26 | 4,35 | 4,37 | 4,38 | 4,40 | 4,63 |

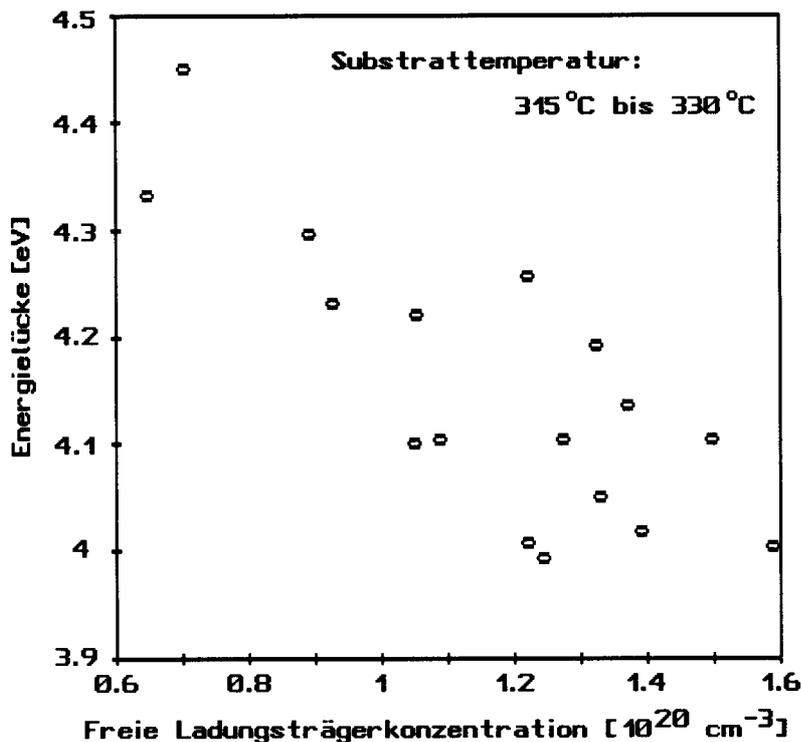


Abbildung 7-7 Abhängigkeit des optisch bestimmten direkten Bandabstandes von der freien Ladungsträgerkonzentration

Wie in Abbildung 7-7 ersichtlich, zeigen reaktiv aufgedampfte a-SnO₂-Schichten ein gegenteiliges Verhalten. Es müssen also andere Effekte dem Burstein-shift entgegenwirken: Wird eine a-SnO₂-Schicht nach dem Erreichen des Widerstandsminimums bei der thermischen Nachbehandlung absichtlich in O₂ weiter getempert, so vergrößert sich der direkte Bandabstand der SnO₂-Probe. Bis zum Widerstandsminimum getempert (Dauer: 5,5min), betrug der Bandabstand der Probe 4,1 eV. 5-mal längeres Tempern vergrößerte den Wert auf 4,3 eV. Gleichzeitig nahm die Ladungsträgerkonzentration von $1,27 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf $6,47 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ab, ebenso die Brechungszahl von 2,02 auf

1,92. Die Verringerung der Ladungsträgerkonzentration zeigt die Verkleinerung des O- Defizits in der SnO_{2-u} Schicht an. Schließlich kann man daraus folgern, dass eine zunehmende Abweichung von der Stöchiometrie den Bandabstand leicht verkleinert und die Brechzahl deutlich erhöht. Die Proben mit den höchsten Ladungsträgerkonzentrationen von Abbildung 7-7 wurden bei 0,17 Pa, die anderen bei höheren Sauerstoffdrücken aufgedampft. Daher haben diese Proben auch das größte Sauerstoffdefizit. Die Verschiebung der Bandlücke zu kleineren Energiewerten, bedingt durch das O-Defizit, überdeckt den Burstein-shift. Die Erhöhung der Brechzahl mit zunehmendem O-Defizit erscheint recht plausibel, wenn man bedenkt, dass sich die Zusammensetzung der Schichten mit abnehmendem Sauerstoffgehalt immer mehr in Richtung SnO verändert und SnO eine Brechzahl von fast 3 hat.

7.3 Diskussion der freien Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit

1. Leitungstyp der a-SnO₂-Schichten

An allen Proben wurde eine negative Hallspannung festgestellt. Daraus lässt sich ableiten, dass alle polykristallinen Proben n-leitend sind. Bei den amorphen Schichten ist der Schluss vom Vorzeichen der Hallspannung auf den Leitungstyp nicht immer korrekt. Daher wurde zur Bestimmung des Leitungstyps noch eine Thermokraftmessung durchgeführt, mit der sich der Leitungstyp amorpher Schichten zuverlässig bestimmen lässt. Da an der Seite der warmen Metall-a-SnO₂ Kontaktstelle die positive Pol der Thermospannung entstand, ist auch a-SnO₂ n-leitend.

2. Diskussion der Ladungsträgerkonzentration

Bei den in der Literatur beschriebenen Untersuchungen an undotiertem ein- und polykristallinem SnO₂ werden O-Leerstellen für die Ladungsträgergenerierung verantwortlich gemacht. Aufgrund der Regel von Joffe (Kap.6.2) soll nun dasselbe für undotierte amorphe Schichten angenommen werden. Im Kapitel 6.2 wurde ein herstellungsbedingtes O-Defizit in den noch nicht nachbehandelten a-SnO_{2-u}-Schichten auf etwa 20% geschätzt. Für eine Dichte von 5 g/cm³ ergibt sich eine Konzentration der fehlenden O-Atome von rund $4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Die höchst gemessene Zahl der freien Ladungsträger lag knapp unter $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, d.h. nur rund 5% des unmittelbar nach dem Abscheiden der Schichten vorhandenen O-Defizits basieren auf Punktdefekten in Form von O-Leerstellen, welche freie Ladungsträger erzeugen können. Anders ist die Situation bei höheren Sauerstoffpartialdrücken während des Aufdampfens: Nach Gleichung (3) von Kap.6.2 beträgt bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,6Pa das O-Defizit nur mehr 0,5%, folglich beträgt die Konzentration der fehlenden O-Atome rund $9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, der in Tab.7.1 enthaltene Messwert für die freie Ladungsträgerkonzentration beträgt $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Das O-Defizit nimmt zwar exponentiell mit zunehmendem Sauerstoffdruck während des Aufdampfens ab, die freie Ladungsträgerkonzentration nimmt aber deutlich langsamer ab. Die zuletzt geschätzten Zahlen würden eine fast 80%-ige Ausnützung des O-Defizits ergeben. Dieser Wert ist für ein polykristallines Material mit noch dazu porösem Aufbau sehr hoch, sodass nach einem weiteren Prozess zu suchen ist, der vor allem bei hohen Sauerstoffpartialdrücken ein Beitrag zum O-Defizit leistet: Es ist denkbar, dass O-Leerstellen durch den Einbau von SnO-Teilchen während des Aufwachsens der SnO₂-Schicht entstehen. Durch oberflächliche Oxidation des erhitzten Zinns in der Quelle, verdampft SnO (SnO₂ disproportioniert), welches in der Aufdampfatmosfera stabil ist (siehe Kap.3.3). Bei $P_{\text{O}_2} = 0,6 \text{ Pa}$ scheint dieser Prozess einen maßgeblichen Beitrag zur Entstehung des O-Defizits in den Schichten zu leisten. Bei geringeren Sauerstoffdrücken verliert dieser Prozess gegenüber dem Einbau von Sn-Atomen aus der Aufdampfatmosfera rasch an Bedeutung.

Die geringe Ausnützung des Sauerstoffdefizits zur Ladungsträgergenerierung in a-SnO_{2-u}-Schichten ist ein Anzeichen dafür, dass ein überwiegender Teil des O-Defizits in der Form ausgedehnter Fehlstellen (Cluster) vorliegt, welche als Fangstellen bzw. Streuzentren der freien Ladungsträger wirken und so die Beweglichkeit und die freie Ladungsträgerkonzentration verkleinern. Bei der thermischen Nachbehandlung diffundiert der Sauerstoff vor allem entlang dieser Fehlstellen ein, wodurch diese abgesättigt werden. Es ist dabei auch möglich, dass dabei

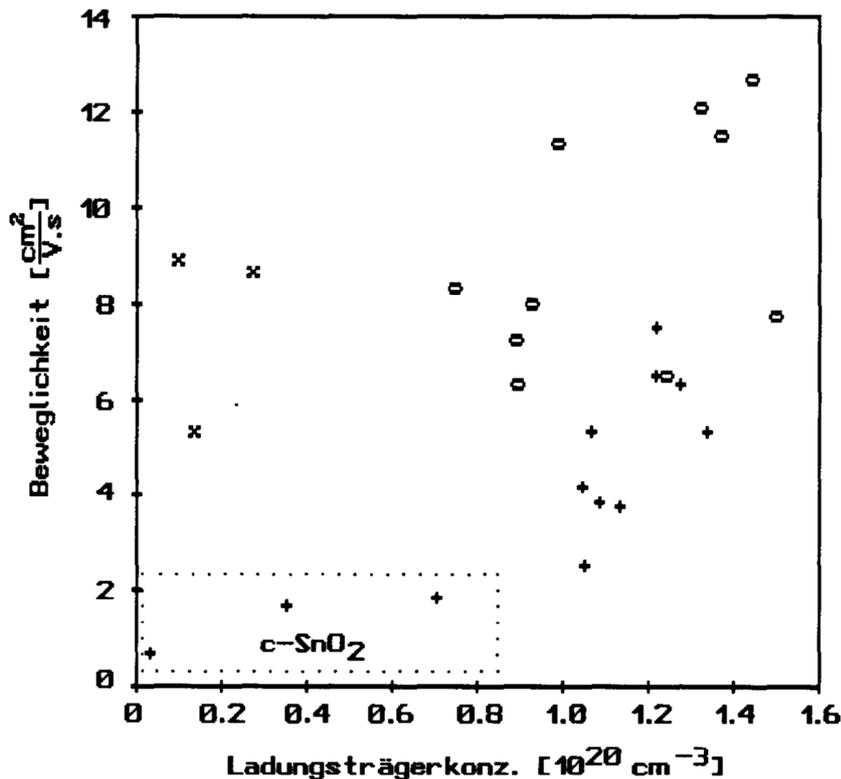
auch isolierte O-Leerstellen gebildet werden, welche einen Beitrag zur Ladungsträgergenerierung bilden.

Zur weiteren Diskussion der freien Ladungsträgerkonzentration wird Tabelle 7-2 herangezogen. Daraus ist erkenntlich, dass die O-Leerstellen bei höheren Temperaturen nicht stabil sind. Bei 280°C und 325 °C sind die Konzentrationen der freien Elektronen in etwa gleich. Wenn man die geringere Dichte der ersten Probe ($T_S = 280 \text{ °C}$) berücksichtigt, sodass die Konzentration der freien Elektronen pro kondensierter Masse nur ganz wenig höher als bei 325 °C wäre. Bei 400 °C sind die O-Leerstellen schon bei ihrer Entstehung während des Aufwachsens nicht mehr stabil, was sich in der deutlichen Abnahme der freien Ladungsträgerkonzentration zeigt. In Sauerstoff sind die O-Leerstellen noch empfindlicher: Die unterste Probe in Tabelle 7-2, welche bei 400 °C in Sauerstoff getempert wurde, weist eine Ladungsträgerkonzentration auf, die um eine Zehnerpotenz niedriger liegt als jene der ersten Proben. Selbst bei 325 °C erweisen sich die O-Leerstellen in Sauerstoff noch als instabil, da bei 5-mal längerem Tempern, als zum Erreichen des Widerstandsminimums notwendig wäre, die freie Ladungsträgerkonzentration ungefähr auf die Hälfte abnimmt (siehe Kap.6.3).

3. Diskussion der Ladungsträgerbeweglichkeit

An Sb-dotierten Einkristallen mit einer freien Ladungsträgerkonzentration von $8,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ wurde eine Beweglichkeit der freien Ladungsträger von $96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen [70]. Wie in dieser Arbeit beschrieben, ist die Anisotropie der Beweglichkeit aufgrund der tetragonalen Struktur nur etwa 1%. Daher kann in guter Näherung SnO_2 als ein in dieser Beziehung annähernd isotropes Material behandelt werden. Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit liegen etwa um einen Faktor 10 darunter. Die Ladungsträgerbeweglichkeit in Einkristallen ist schon in den 60-iger und 70-iger Jahren genau untersucht und auch gedeutet worden. Die herkömmlichen Modelle zur Diskussion der Ladungsträgerbeweglichkeit sind wegen der amorphen bzw. polykristallinen Struktur der SnO_2 -Schichten nur sehr bedingt anwendbar. Schmitte [71] berechnete die Beweglichkeit für SnO_2 unter Berücksichtigung der Streuung an neutralen und ionisierten Störstellen für Ladungsträgerkonzentrationen um 10^{19} cm^{-3} . Die Differenz zwischen den an gesprützten polykristallinen SnO_2 -Schichten gemessenen (um $25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) und den errechneten (um $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) wurde dem Einfluss der Korngrenzen zugeschrieben.

Bei der Diskussion der Ladungsträgerbeweglichkeit der reaktiv aufgedampften SnO_2 -Schichten soll nun zuerst der Einfluss der Dichteschwankungen (LDR, HDR) in den Schichten untersucht werden. Diese sind in den TEM-Hellfeldbildern in Abbildung 5-8 ersichtlich. Die gemessene Dichte einer Schicht ist der Mittelwert aus den Dichtewerten der LDR- und HDR-Bereiche. Die mittlere Dichte ist daher auch ein Indikator für den Anteil der Bereiche mit niedriger Dichte an der gesamten Schicht.



- o ... Dichte der Probe $> 4.7 \text{ g/cm}^3$
- + ... Dichte der Probe $< 4.7 \text{ g/cm}^3$
- x ... Temperatur $> 375 \text{ }^\circ\text{C}$

Abbildung 7-8 Der Zusammenhang zwischen Ladungsträgerbeweglichkeit und freier Ladungsträgerkonzentration der SnO_2 -Schichten

Abbildung 7-8 zeigt eine Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit mit der freien Ladungsträgerkonzentration. In diesem Diagramm kann man 4 Bereiche unterscheiden: Polykristalline Schichten haben niedrige Werte für die Dichte, für die freie Ladungsträgerkonzentration und für die Ladungsträgerbeweglichkeit. Amorphe Schichten, welche bei einer Substrattemperatur über $350 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, haben eine relativ hohe Ladungsträgerbeweglichkeit und - wie im vorigen Abschnitt begründet - eine niedrige freie Ladungsträgerkonzentration. Die gemessene Ladungsträgerbeweglichkeit ist ein Mittelwert aus einer hohen Beweglichkeit in den HDR-Bereichen und einer niedrigen in den LDR. Über die Art, wie diese unterschiedlichen Werte zu mitteln sind, um zum Messwert zu gelangen, kann nichts ausgesagt werden. Es soll aber aufgrund der ähnlichen Morphologie aller Schichten angenommen werden, dass in allen Fällen auf die gleiche Art gemittelt wird, sodass die Ergebnisse der Hallmessungen vergleichbar sind. Je weiter die Bereiche niedriger Dichte ausgedehnt sind, umso niedriger wird natürlich dann auch die gemessene Ladungsträgerbeweglichkeit sein. Bei den polykristallinen Schichten wirken die Korngrenzen zusätzlich als Streuzentren, wodurch diese eine besonders niedrige Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen. Die Korrelation der Ladungsträgerbeweglichkeit mit der mittleren Dichte der Schichten ist in Abbildung 7-9 dargestellt. Extrapoliert man in dieser Darstellung auf die Dichte des Volumenmaterials von 7 g/cm^3 , so kommt man auf eine Ladungsträgerbeweglichkeit von rund $25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dies ist ein Schätzwert für die Beweglichkeit der freien Elektronen in den Bereichen mit hoher Dichte.

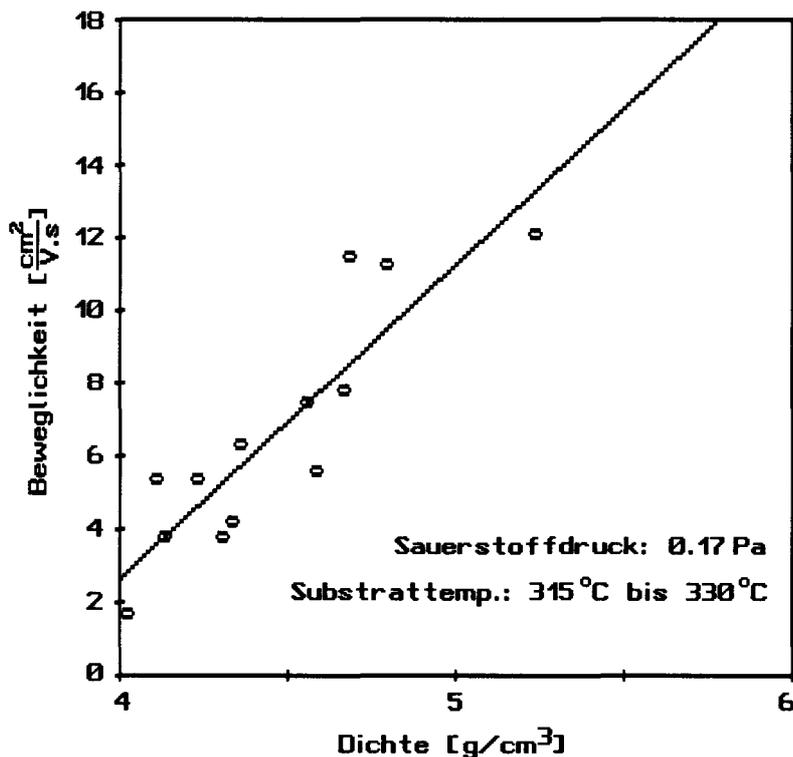


Abbildung 7-9 Korrelation zwischen mittlerer Dichte und der Ladungsträgerbeweglichkeit von SnO₂-Schichten

Dieser Wert stellt für reaktiv aufgedampfte a-SnO₂-Schichten gleichzeitig auch eine obere Grenze der Ladungsträgerbeweglichkeit dar, da bei einer Dichte von 7 g/cm³ der Wert für einkristallines Volumenmaterial erreicht ist und daher keine Bereiche niedriger Dichte vorhanden sein können. Komprimiert man eine Schicht mit einer Dichte von 5 g/cm³ und einer gemessenen freien Ladungsträgerkonzentration von $1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf die bulk-Dichte von 7 g/cm³, so steigt die freie Ladungsträgerkonzentration auf rund $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Daher kann man nun die obere Grenze der möglichen Leitfähigkeit von undotierten a-SnO₂-Schichten mit $\sigma = ne\mu = 800 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ vorhersagen.

Besonders auffallend ist die hohe Beweglichkeit der a-SnO₂-Proben von bis zu 25 cm²/Vs (in den HDR) im Vergleich zu anderen amorphen Halbleitern, bei denen die gemessenen Beweglichkeiten deutlich unter 1 cm²/Vs liegen. Die amorphe Struktur der klassischen amorphen Halbleiter wie a-Si und den Chalkogenidgläsern entsteht durch das Abscheiden der Schichten bei relativ niedrigen Temperaturen, sodass die niedrige Molekülbeweglichkeit der abgeschiedenen Teilchen am Substrat nicht mehr zum Aufbau einer kristallinen Ordnung ausreicht. Die Struktur dieser amorphen Schichten kann mit jener von unterkühlten Flüssigkeiten wie z.B. Glas verglichen werden. Bei den a-SnO₂-Schichten, welche bei Substrattemperaturen über 250 °C durch reaktives Aufdampfen hergestellt wurden, ist nicht mehr die niedrige Beweglichkeit der SnO₂-Teilchen am Substrat die Ursache für die amorphe Struktur, sondern die Konkurrenz der beiden kristallinen Phasen SnO₂ und SnO. Diese verhindert die Ausbildung einer kristallinen Phase. Diese Struktur unterscheidet sich deutlich von jener der unterkühlten Flüssigkeiten. Wie das Konkurrenzmodell von Kap.6.2 zeigte, kann die a-SnO_{2-u}-Struktur als eine amorphe Struktur mit einer kristallinen Restordnung interpretiert werden. Und eben diese Restordnung ermöglicht die relativ hohe Ladungsträgerbeweglichkeit unserer a-SnO_{2-u}-Proben.

7.4 Der Einfluss von Wasserdampf und anderer Stoffe auf die elektrische Leitfähigkeit von Zinndioxid

Beim Belüften der Aufdampfanlage wurde bei den fertigen, bereits auf Raumtemperatur abgekühlten SnO₂-Proben eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit festgestellt. Bei a-SnO₂-Schichten mit hoher Dichte verdoppelte sich dabei die Leitfähigkeit, an den porösen c-SnO₂-

Schichten wurde oft mehr als das Fünffache des anfangs recht niedrigen Wertes gemessen. Diese Widerstandsänderung ist dem Wasserdampf der Luft zuzuschreiben, da dasselbe Verhalten ebenfalls bei Zufuhr von feuchtem Argon, beobachtet werden konnte. Die Zunahme des Leitfähigkeit erfolgte innerhalb weniger Sekunden; dies zeigt wie schnell der Wasserdampf von SnO_2 adsorbiert wird. Die Zentren der Leitfähigkeitsänderungen sind die LDR-Bereiche (diese können als Oberflächenvergrößerung angenommen werden), in welche die Gasteilchen fast ungehindert eindiffundieren und anlagern können. Diese Folgerung wird durch die Tatsache bekräftigt, dass die Leitfähigkeitsänderungen bei den poröseren c- SnO_2 -Proben wesentlich stärker ausgeprägt sind. Der bereits adsorbierte Wasserdampf haftet recht gut an SnO_2 , sodass dieser auch im Hochvakuum, ohne die Probe zu erhitzen, kaum zu beseitigen ist.

Reversible Änderungen der Leitfähigkeit wurden in Sauerstoff, Stickstoff bzw. Hochvakuum und in Ethanol Dampf an etwa 300 °C heißen Proben gemessen. Die Adsorption von Sauerstoff verkleinerte die elektrische Leitfähigkeit, Ethanol Dampf vergrößerte diese. Auch hier zeigte sich, dass die Adsorption wesentlich rascher erfolgt als die Desorption. Letztere läuft auch bei erhöhten Temperaturen im Hochvakuum sehr langsam ab. Durch die Anwesenheit von Argon oder Stickstoff wird aber die Desorption beschleunigt, sodass sich die SnO_2 -Probe rascher von der durch Adsorption hervorgerufenen Leitfähigkeitsänderung erholt.

Auf eine genauere Untersuchung dieser Erscheinungen wurde in dieser Arbeit verzichtet, da dies nicht die vordringliche Aufgabenstellung dieser Arbeit war. Außerdem wäre zur guten Reproduzierbarkeit von Experimenten zur Untersuchung von Gasadsorptionsprozessen eine UHV-Anlage notwendig. Arbeiten auf diesem Gebiet werden seit etwa einem Jahrzehnt an kristallinem SnO_2 durchgeführt, um diese Prozesse zur Herstellung von Gasdetektoren auszunützen.

7.5 Anwendungsmöglichkeiten von a- SnO_2 -Schichten

Aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit und des hohen optischen Transmissionsvermögen von a- SnO_2 sind diese Schichten für den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen, wie z.B.: UV-sensible Photodioden und optische Positionsdetektoren geeignet. Wegen ihrer extrem glatten Oberflächen und niedrigen Herstellungstemperaturen eignen sich diese auch für den Einsatz in integrierten Schaltkreisen. Wegen ihrer hohen chemischen Resistenz eignen sie sich ferner als transparente Elektroden in aggressiven Elektrolyten¹.

Zur Herstellung von "Low-cost-Solarzellen" müssen derzeit den Materialien a-Si:H bzw. a-Si:C:H die größten Chancen eingeräumt werden. Bei diesen amorphen Dünnschichtzellen wurden schon Wirkungsgrade über 12% erreicht. Eine weitere Steigerung erhofft man sich durch eine kontinuierliche Variation des Bandabstandes in der Raumladungszone durch den Einbau von C in a-Si. Diese Vergrößerung des Bandabstandes zur Frontelektrode hin soll die Photonenenergie des Lichtes besser ausnützen. Diese amorphen Halbleitermaterialien werden auf einem mit ITO oder SnO_2 beschichteten Glas abgeschieden. Die ITO- oder SnO_2 -Schicht dient als Frontelektrode zur Ableitung des Photostromes. Y.Tawada et al. [19] zeigten, dass a-SiC:H/a-Si:H Heteroübergänge auf SnO_2 eine höhere Leerlaufspannung besitzen als jene, welche auf Indium-Zinn-Oxid (ITO) aufwachsen. Wie sich a- SnO_2 in Bezug auf die Leerlaufspannung einer solchen Solarzelle verhält, ist bis jetzt noch unbekannt. Aufgrund der amorphen Struktur lässt sich aber ein ungestörtes Aufwachsen der a-SiC:H-Schichten erwarten. Wegen der im Vergleich zu ITO geringen Leitfähigkeit von rund $300 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ist eine dünne a- SnO_2 als großflächige Frontelektrode in Solarzellen weniger gut geeignet.

¹ Am Institut für Festkörperphysik wurden solche Elektroden zur elektrolytischen Polymerisation von Anilin verwendet. In Gegensatz zu ITO war a SnO_2 resistent gegen die als Elektrolyt verwendete Schwefelsäure.

8 Zusammenfassung

Mit dem reaktiven Aufdampfverfahren konnten polykristalline oder amorphe Zinnmonoxid- und Zinndioxid-Schichten hergestellt werden. Es wurden der Herstellungsprozess und die Einflüsse der Herstellungsparameter auf die Schichteigenschaften untersucht und diskutiert. Besonders eingehend wurden die $a\text{-SnO}_2$ -Schichten untersucht, welche bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,15 Pa bis 0,25 Pa auf etwa 325 °C heißen Substraten aufgedampft wurden. Diese zeigten eine wesentlich bessere Leitfähigkeit als reaktiv aufgedampfte $c\text{-SnO}_2$ -Schichten.

Das amorphe Schichtwachstum in einem Sauerstoffpartialdruckbereich von 0,1 Pa bis 0,25 Pa und Substrattemperaturen über 250 °C wurde durch die Konkurrenz der beiden kristallinen Phasen $c\text{-SnO}_2$ und $c\text{-SnO}$ erklärt, welche bei einem Sauerstoffpartialdruck über 0,25 Pa bzw. um 0,07 Pa entstehen. Unter 0,15 Pa entstehen Schichten aus $a\text{-SnO}_{1+v}$ darüber $a\text{-SnO}_{2-u}$. In ihren optischen und elektrischen Eigenschaften sind diese amorphen Modifikationen den polykristallinen ähnlich. Die TEM-Beugungsbilder zeigen für $a\text{-SnO}_{2-u}$ eine amorphe Struktur mit einer kristallinen Restordnung, deren Zustandekommen sich ebenfalls durch die Konkurrenz der kristallinen Phasen erklärt.

Ein wichtiger Schritt zur Herstellung gut leitender und hoch transparenter SnO_2 -Schichten ist ihre thermische Nachbehandlung in Sauerstoff. Beim Abscheiden der SnO_2 -Schichten entstehen viele Störstellen, sodass die Schichten nur eine geringe Leitfähigkeit von weniger als $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ haben und für Photonenenergien über 2,5 eV wenig transparent sind. Bei der genau kontrollierten thermischen Nachbehandlung wurden die Schichten um mehrere Größenordnungen besser elektrisch leitend und bis über 4 eV transparent. Dabei diffundiert der Sauerstoff in die LDR (Bereiche mit niedriger Dichte in der Schicht) und entlang von Fehlstellenansammlungen in die Schicht ein. Durch das Absättigen dieser Störstellenansammlungen werden die Beweglichkeit und die Konzentration der freien Ladungsträger erhöht.

Die Generierung der freien Ladungsträger wurde ausschließlich durch O-Leerstellen erklärt, welche während der Herstellung in den Schichten zurückbleiben; d.h. die Schichten sind undotiert. Diese O-Leerstellen sind bei Temperaturen um 325 °C und darüber in Sauerstoff instabil. Da hohe Sauerstoffpartialdrücke während des Aufdampfens die freie Ladungsträgerkonzentration, mittlere Dichte und die Ladungsträgerbeweglichkeit der SnO_2 -Schichten herabsetzen, wurden die $a\text{-SnO}_{2-u}$ -Schichten mit den höchsten Leitfähigkeiten bis $292 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ auf 325 °C heißen BSG-Substraten bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,17 Pa aufgedampft; letzterer liegt sehr knapp über der Grenze zum Übergang zur $a\text{-SnO}_{1+v}$ -Phase.

An diesen Proben wurde eine für amorphe Halbleitermaterialien sehr hohe Beweglichkeit von mehr als $12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen. Da dieser Wert aufgrund des inhomogenen Schichtaufbaues begrenzt ist, wurde die Beweglichkeit in einer homogenen Schicht mit der Dichte eines SnO_2 -Einkristalls (7 g/cm^3) auf $25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ geschätzt. Diese hohen Beweglichkeiten wurden der besonderen Struktur, der Restordnung in der amorphen Matrix von $a\text{-SnO}_{2-u}$, zugeschrieben.

Der optisch bestimmte Bandabstand zwischen Leitungs- und Valenzband von $a\text{-SnO}_{2-u}$ liegt um 4,2 eV. Mit zunehmender Abweichung von der Stöchiometrie wird der Bandabstand geringfügig kleiner und die Brechzahl leicht höher. Bedingt durch die amorphe Struktur verläuft die durch die Energielücke verursachte Absorptionskante recht flach. Verglichen mit gesprühten Schichten gleicher Ladungsträgerkonzentration, absorbiert $a\text{-SnO}_2$ für Photonenenergiewerte E_{ph} kleiner als der Bandabstand etwas stärker; bei $E_{\text{ph}} = 4,3 \text{ eV}$ und darüber absorbiert $a\text{-SnO}_2$ weniger, sodass 130 nm dünne $a\text{-SnO}_2$ -Schichten bei $E_{\text{ph}} = 4,5 \text{ eV}$ immerhin noch 20% des eindringenden Lichtes durchlassen.

Verglichen mit gesprühten $a\text{-SnO}_2$ -Schichten, ist die elektrische Leitfähigkeit der reaktiv aufgedampften $a\text{-SnO}_{2-u}$ -Schichten etwa doppelt so hoch und die Transmission im UV-Bereich deutlich verbessert. Aufgrund der günstigen optischen und elektrischen Eigenschaften und der niedrigen Herstellungstemperatur ist $a\text{-SnO}_2$ interessant für optoelektronische Bauteile und bei photochemischen Verfahren. Außerdem eignen sich $a\text{-SnO}_{2-u}$ -Schichten wegen ihrer extrem glatten Oberfläche bestens für den Einsatz in integrierten Schaltkreisen.

LITERATUR

- [1]. Holland L., "Vacuum Deposition of Thin Films", Chapman and Hall Ltd. London (1970) p.493ff
- [2]. Hörster H., Kersten R., Madjuri F., Klima und Kälte Ingenieur, 13, p.113 (1976)
- [3]. Manifacier J. C., 5th Int. Conf. on Thin Films, Herzlia, Israel, Sept. 1981 p.21-25
- [4]. Köstlin H., Elektrizitätsverwertung, 49, p.458 (1974)
- [5]. Groth R., Kauer E., Philips Techn. Rundschau, 25, p.352 (1963/64)
- [6]. Frank G., Kauer E., Köstlin H., Thin Solid Films, 7, p.107 (1981)
- [7]. Ward J. C., Appl. Ind., 16, p.408 (1955)
- [8]. Pink H., Tischer P., Siemens Forsch.-u. Entwickl.- Ber. 10, Nr. 2, p.78 (1981)
- [9]. Hisahito Ogawa, Masahiro Nishikawa, Athushi Abe, J. Appl. Phys., 53, p.4448 (1982)
- [10]. V. Demarne, A Griesel, Sens. Actuators (Switzerland) vol 13, no 4, p.301-313 (1988)
- [11]. T. Oyabu, Y. Ohta, T. Kurobe, Sens. Actuators (Switzerland) vol 13, no 4, p.329- 337 (1988)
- [12]. A. Bhardwaj, K. 5. Kalonia, et al., Solar Cells, 5, p.305-311 (1982)
- [13]. A. K. Ghosh, Ch. Fishman, T. Feng, J. Appl. Phys., 50, p.3454 (1979)
- [14]. H. P. Maruska, A. K. Ghosh, et al., J. Appl. Phys., 54, p.2489 (1983)
- [15]. Swati Ray, R. Banerjee et al. J. Appl. Pys., 54, p.3497 (1983)
- [16]. F. 5. Sinencio, R. Williams, J. Appl. Phys., 54, p.2757 (1983)
- [17]. K. Itah, H. Matsumoto, T. Kobata, A. Fujishima, Appl. Phys. Letters (USA), 51, p.1685-6 (1987)
- [18]. Y. Hamaicawa, Amorphous Semiconductors - Technologies & Devices, vol. 22 in Japan. Annual Reviews in Electronics, Computers & Telecommunications, (1988)
- [19]. Y.Tawada, K.Nishimura, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto, Y. Hamakawa, N. Fukada, T. Imura and a. Hiraki, in W. Palz and F. Fittipaldi (eds.), Proc. 5th European Communities' Photovoltaic Solar Energy Conf.,Athens, 1983, Reidel, Dordrecht, 1984, p.774.
- [20]. Br. Patent 632 256 (1942) to H.A. McMasters, Libley-Owens-Ford Glass Co.
- [21]. Can. Patent 466 320 (1947/50) to J. McKinney Mochel, Corning Glass Works
- [22]. H. Köstlin, G. Frank, Philips Tech. Rev., 41, No 7/8, p.225 (1983/84)
- [23]. E. Shanti, A. Banerjee, et. al., Thin Solid Films, 88, p.93 (1982)
- [24]. Schmitte F.J., Eigenschaften von leitenden Zinnoxid-Schichten (Diss.) RWTH Aachen, 1982
- [25]. M. K. Karanjai, D. Gupta, J. Appl. Phys., 21, p.356 (1988)
- [26]. Vossen J.L., "Physics of thin Films", Vol. 9, p.1-64, Academic Press, New York
- [27]. Lehmann H.W., Widmer R., Thin Solid Films, 27, p.359 (1975)
- [28]. Schmitte F.J., Eigenschaften von leitenden Zinnoxid-Schichten (Diss.) RWTH Aachen, 1982, p.12-23
- [29]. R. Banerjee, D. Das, Thin Solid Films, 149 no 3, p.292-301, (1987)
- [30]. Z. M. Jarzebski, J. P. Marton, J. Electrochem. Soc., p.199C July(1976)
- [31]. Z. M. Jarzebski, J. P. Marton, J. Electrochem. Soc., p.299C Sept.(1976)

- [32]. Z. M. Jarzebski, J. P. Marton, J. Electrochem. Soc., p.333 Oct.(1976)
- [33]. R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", Interscience, New York (1951)
- [34]. W. H. Baur, Acta Cryst.,9, p.515 (1956)
- [35]. L. Pauling, "The Nature of th Chemical Bond", Cornell University Press New York, 1960
- [36]. J. Robertson, J. Phys. C, 12, p.4767 (1979)
- [37]. M. Nagasawa and S. Shionoya, Japan. J. Appl. Phys., 10, p.472 (1971)
- [38]. M. Nagasawa and S. Shionoya, Japan. J. Appl. Phys., 10, p.727 (1970)
- [39]. M. Nagasawa and S. Shionoya, J. Phys Soc. Japan, 30, p.158 (1971)
- [40]. R. Summitt and N. F. Borrelli, J. Appl. Phys., 37, p.2200 (1966)
- [41]. R. Summitt, J. A. Marley, N. F. Borrelli, J. Phys. Chem. Solids, 25 p.1465 (1964)
- [42]. S. F. Reddaway and D. A. Wright, Brit. J. Appl. Phys., 16, p.195 (1965)
- [43]. H. Köstlin, G. Frank, Philips Tech. Rev., 41, p.225 (1983/84), No 7/8,
- [44]. E. Shanti, A. Banerjee, et. al., J. Appl. Phys., 53, p.1615 (1982)
- [45]. G. Fonstad, R. H. Redniker, J. Appl. Phys., 42, p.2911 (1971)
- [46]. K. J. Button, G. Fonstad, W. Dreybrodt, Phys. Rev B4, p.4539 (1971)
- [47]. D. Jousse, C. Constantino, and I. Chambouleyron, J. Appl. Phys., 54, p.431 (1983)
- [48]. W. J. Moore, L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc., 63, p.1392 (1941)
- [49]. Geurts J., Rau S., Richter W., Schmitte F. J., Thin Solid Films, 121, p.217 (1984)
- [50]. H. Kaneko, K. Miyake, J. Appl. Phys., 53, p.3629 (1982)
- [51]. Duran-Schott Katalog, Laborglas
- [52]. A. Ya. Kuznetsov, Sov. Phys.- Solid State, 2, p.30 (1960)
- [53]. Grosse P., "Freie Elektronen in Festkörpern", Springer 1979
- [54]. Smith R. A., "Semiconductors", Cambridge University Press, Cambridge 1961
- [55]. Seeger Karl-Heinz, "Semiconductor Physics", Solid-State Sciencies 40, Springer, Berlin 1982, p.52-63
- [56]. L.J. van der Pauw: Philips Techn. Rdsch., 20, p.230 (1958/59); Philips Res. Repts., 16, p.187 (1961)
- [57]. N. Z. Lupu, N. M. Tallau, D. S. Taunhauser, Rev. Sci. Instr., 38, p.1658 (1967)
- [58]. Röss Wolfgang, Galvanomagnetische Effekte in Jod-dotiertem Polyazetylen, Diss. 1982, Univ. Wien, p.30-37
- [59]. H. L. McKinzie, D. S. Tannhauser, Journ. Appl. Phys., 40, p.4954 (1969)
- [60]. Gerthsen, Kneser, Vogel, "Physik", Springer Berlin 1977, p.462
- [61]. S. Muranaka, Y. Bando and T. Takada, Thin Solid Films, 86, p.11-19 (1981)
- [62]. A. G. Dirks, H. J. Leamy, Thin Solid Films, 47, p.219-233 (1977)
- [63]. G. Köhl, Z. Naturforschg., 9a, p.913-918 (1954)
- [64]. Gerthsen, Kneser, Vogel, "Physik", Springer Berlin 1977, p.165f
- [65]. W. Heywang, Amorphe und polykristalline Halbleiter, Halbleiter-Elektronik: 18 Springer Verlag, 1984, p.22
- [66]. I. Ruge, „Halbleitertechnologie“, Springer Verlag 1975, p.116
- [67]. R. Lindner, Z. Naturforsch., 10a, B.1027 (1955)

- [68]. D. Jousse, C. Constantino, and I. Chambouleyron, J. Appl. Phys., 54, p. 431 (1983)
- [69]. E. Shanti, A. Dutta, A. Banerjee, K.L. Chopra, Thin Solid Films, 88, p.93-100 (1982)
- [70]. D.F. Morgan, D.A. Wright, Brit. J. Appl. Phys., 17, p.337 (1966)
- [71]. Schmitte F.J., Eigenschaften von leitenden Zinnoxid-Schichten (Diss.) RWTH Aachen, 1982, p.90-99

Verwendete Abkürzungen, Variablen und Konstanten:

Abkürzungen:

- a-SnO.....amorphes Zinnmonoxid (exakte Stöchiometrie unberücksichtigt)
a-SnO_{1+v}.....amorphes Zinnmonoxid
a-SnO₂.....amorphes Zinndioxid (exakte Stöchiometrie unberücksichtigt)
a-SnO_{2-u}.....amorphes Zinndioxid
c-SnO.....polykristallines Zinnmonoxid (exakte Stöchiometrie unberücksichtigt)
c-SnO_{1+v}.....polykristallines Zinnmonoxid
c-SnO₂.....polykristallines Zinndioxid (exakte Stöchiometrie unberücksichtigt)
c-SnO_{2-u}.....polykristallines Zinndioxid
Zinnoxid.....Sammelname für Zinndioxid und Zinnmonoxid

Variablen:

- A.....Fläche des erhitzten Zinns
a.....Absorptionskoeffizient der Zinnoxidschicht bzw. allgemein
 $a_1 a_2 a_0^d, a_0^i$Absorptionskoeffizienten
 a_sAbsorptionskoeffizient des BSG-Substrates
B.....magnetischer Feldstärkenvektor
 B_0Scheitelwert des magnetischen Wechselfeldes
 B_zmagnetische Induktion normal zur Stromrichtung
D.....Diffusionskoeffizient
 D_∞Diffusionskonstante
d.....Dicke der Zinnoxidschicht
 $d(hkl)$Abstand zweier (hkl)-Gitterebenen
 d_sAbstand Verdampferquelle zum Substrat (Kap.6)
 d_sDicke des BSG-Substrates
E.....elektrischer Feldstärkenvektor
E.....elektrische Feldstärke
 ΔEAktivierungsenergie für Diffusion
 E_g^d, E_g^iGröße der direkten bzw. indirekten Energielücke
 E_i, E_r, E_teinfallende, reflektierte, transmittierte elektrische Feldstärke
 E_pPhononenenergie bei indirekter Absorption
 E_{ph}Photonenenergie
F.....Strukturfaktor
f.....1) Frequenz, 2) Platzhalter für n, k, d
 f_jAtomformfaktoren
(hkl).....Millersche Indizes
I.....Intensität, Stromstärke

iimaginäre Einheit
 I_0Scheitelwert der Stromstärke
 I_{AB}, I_{AG}, I_{BC}Messwerte für Stromstärke
 I_xStromstärke normal zur Magnetfeldrichtung
 KExtinktionskoeffizient der Zinnoxidschicht bzw. allgemein
 \underline{k}Wellenvektor des Lichtes im Vakuum
 kWellenzahl des Lichtes im Vakuum
 K_1, K_2, K_3Extinktionskoeffizienten
 K_H, K_m, K_1, K_2Konstanten im Kap.4.4
 K_sExtinktion des BSG-Substrates
 LKameralänge des Elektronenmikroskops
 lmittlere freie Weglänge
 m_AMassenbelegung des Schwingquarzes
 N 1) komplexe Brechzahl
 2) Windungszahl der Induktionsspule zur Messung des Effektivwertes des Magnetfeldes
 3) Anzahl der Teilchen, welche in der Aufdampf-atmosphäre keinen Stoß mit Sauerstoffteilchen erleiden
 n 1) reelle Brechzahl einer Zinnoxidschicht (Kap.4.1)
 2) freie Ladungsträgerkonzentration (Kap .4.4)
 N_0Anzahl der verdampfenden Atome
 N_1, N_2, N_3 komplexe Brechzahlen
 n_1, n_2, n_3 reelle Brechzahlen
 n_sreelle Brechzahl des BSG-Substrates
 p_{O_2}, p_{s_n} Partialdrücke der indizierten Stoffe
 P_q Dampfdruck des erhitzten Quellmaterials
 R1) reeller Reflexionskoeffizient, 2) Radius eines Beugungsringes (Kap.5)
 r1) komplexer Reflexionskoeffizient, 2) Entfernung vom Verdampfer (Kap.6)
 R_0elektrischer Widerstand
 R_1, R_2, R_r, R_vreelle Reflexionskoeffizienten
 $R_{AB,CD}, R_{BC,DA}$ Berechnete Widerstände bei van der Pauw Messung
 R_HHallkoeffizient
 R_sreeller Reflexionskoeffizient des BSG-Substrates
 r_{sn}, r_{O_2} Radien der indizierten Teilchen
 T1) reeller Transmissionskoeffizient (Kap.4), 2) Temperatur
 tZeit
 t, t_1, t_2 komplexer Transmissionskoeffizient
 T_qTemperatur des Quellmaterial im Verdampfer
 T_r, T_sreeller Transmissionskoeffizient

T_sSubstrattemperatur während einer Schichtabscheidung
 uStöchiometrieparameter
 U_{BD}, U_{CD}, U_{DA} Messwerte für elektrische Spannung
 U_gGeometriespannung
 U_HHallspannung
 U_{H0}wahre Hallspannung
 U_iInduktionsspannung
 xLage des Interferenzmaximums
 x_j, y_j, z_jkristallographische Koordinaten
 δ_1, δ_2Phasenwinkel
 Φmagnetischer Fluss
 λ_{min}Wellenlänge eines Interferenzminimums
 λ_{max}Wellenlänge eines Interferenzmaximums
 λWellenlänge
 λ_vmolare Verdampfungsenthalpie
 μLadungsträgerbeweglichkeit
 ρDichte
 σelektrische spezifische Leitfähigkeit
 τIntegrationskonstante des Lock-in-Verstärkers
 ΘBeugungswinkel
 w 1)Kreisfrequenz allgemein, 2) Kreisfrequenz der Stromstärke bei doppeltmodulierter Hallmessung
 w_0Kreisfrequenz des Magnetfeldes bei doppeltmodulierter Hallmessung

Konstanten:

| | |
|---|---|
| $c = 2,9976 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ | Vakuumlichtgeschwindigkeit (Definition) |
| $e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ | Elementarladung |
| $h = 6,62619 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^2$ | Planksches Wirkungsquantum |
| $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ Js/K}$ | Boltzmann-Konstante |
| $m_0 = 9,10956 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ | Ruhmasse des freien Elektrons |
| $\epsilon_0 = 8,85418 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ | Dielektrizitätskonstante des Vakuums |
| $\mu_0 = 1,25663 \cdot 10^{-6} \text{ Vs/Am}$ | Permeabilität des Vakuums |

LEBENS LAUF

Personalien:

Name: Günter Hans WIND
Geburtsdatum: 5. März 1961
Staatsbürgerschaft: Österreich
Vater: Hieronymus Wind
Mutter: Maria Wind
Zivilstand: verheiratet seit 27. Juni 1986 mit Eva Wind, geborene Hahnekamp
Kinder: Julia, geboren am 21. April 1988 Stefan, geboren am 22. März 1990

Schulbildung und berufliche Tätigkeiten:

1967—1971: Besuch der Volksschule St. Georgen/Eisenstadt
1971—1979: Besuch des Bundesgymnasium und Bundesrealgymnasium Eisenstadt
(naturwissenschaftlicher Zweig)
6. 6. 1979: Reifeprüfung mit ausgezeichnetem Erfolg
1979-1985: Studium Mathematik und Physik für das Lehramt an der Universität Wien
1984: Zivildienst beim Roten Kreuz
Vorlage der Hausarbeiten:
Mathematik: Anwendungen der Differential- und Integralrechnung in Physik
und Biologie
Physik: Solarzellen
16. 4. 1985: Sponsion zum Magister der Naturwissenschaften
1985: Beginn der Dissertation in Physik
1984—1986: Tätigkeit als Studien- bzw. Vertragsassistent am Institut für Festkörperphysik
seit 1986: Tätigkeit als AHS/BHS-Lehrer für die Fächer Mathematik, Physik, Chemie am ORG
und an der HLA Theresianum Eisenstadt
1990: Vorlage der Dissertation